



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA  
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN**

**“MODELACIÓN ESTOCÁSTICA DEL  
PROCESO DE CORROSIÓN POR  
PICADURA EN ACEROS GRADO TUBERÍA”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
CON ESPECIALIDAD EN METALURGIA Y MATERIALES**

**Presenta**

**M. en C. Diego Israel Rivas López**

**DIRECTORES:**

**Dr. FRANCISCO CALEYO CEREIJO  
Dr. JOSÉ M. HALLEN LÓPEZ**

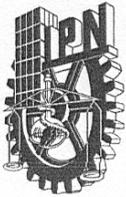


---

---

**MÉXICO, D.F.**

**NOVIEMBRE/2008**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 29 del mes de Septiembre del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis de titulada:

“MODELACIÓN ESTOCÁSTICA DEL PROCESO DE CORROSIÓN POR PICADURA EN ACEROS GRADO TUBERIA”

Presentada por el alumno:

RIVAS  
Apellido paterno

LÓPEZ  
Apellido materno

DIEGO ISRAEL  
Nombre(s)

Con registro: 

A	0	4	0	2	2	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGÍA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

EL DIRECTOR DE TESIS  
*[Signature]*  
DR. FRANCISCO CALEYO CEREJO

EL DIRECTOR DE TESIS  
*[Signature]*  
DR. JOSÉ MANUEL HALLEN LÓPEZ

*[Signature]*  
DR. MANUEL PALOMAR  
PARDAVÉ

*[Signature]*  
DRA. ELSA MIRIAM ARCE  
ESTRADA

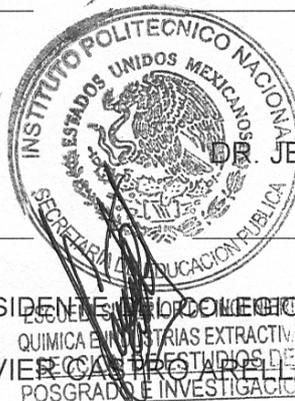
DR. HÉCTOR JAVIER  
DORANTES ROSALES

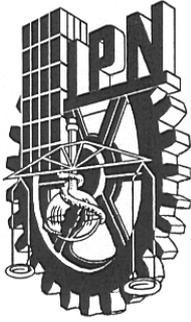
*[Signature]*

DR. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ  
SALCEDO

*[Signature]*

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO  
DE PROFESORES DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
DR. JOSÉ JAVIER CASAPROAPELLANO





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO  
CARTA DE CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México; D.F., el día 3 del mes de Noviembre del año 2008, el (la) que suscribe M en C DIEGO ISRAEL RIVAS LÓPEZ alumno (a) del Programa de DOCTORADO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN METALURGIA Y MATERIALES. Con número de registro A040228, adscrito (a) a la **Sección de Estudios de Posgrado de Investigación**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (a) Dr. Francisco Caleyó Cereijo y el Dr. José Manuel Hallen López y cede los derechos del trabajo intitulado **“MODELACIÓN ESTOCÁSTICA DEL PROCESO DE CORROSIÓN PICADURA EN ACEROS GRADO TUBERÍA”** Al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: [dirl.metalurgia@gmail.com](mailto:dirl.metalurgia@gmail.com)  
Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

M. en C. Diego Israel Rivas López

---



---

# Índice

<b>Acta de revisión de tesis.</b>	
<b>Carta cesión de derechos.</b>	
<b>Índice.</b>	<i>i</i>
<b>Lista de figuras.</b>	<i>iii</i>
<b>Lista de tablas.</b>	<i>xi</i>
<b>Resumen.</b>	<i>1</i>
<b>Abstract.</b>	<i>2</i>
<b>Capítulo I. Introducción.</b>	<i>3</i>
<b>Capítulo II. Fundamentos teóricos.</b>	<i>19</i>
<b>2.1. Importancia industrial de la corrosión por picadura.</b>	<i>19</i>
<b>2.2. Corrosión en estructuras enterradas y corrosividad del suelo.</b>	<i>21</i>
<b>2.3. Corrosión por picadura.</b>	<i>25</i>
2.3.1. Generación de picaduras.	<i>29</i>
2.3.2. Picaduras metaestables.	<i>33</i>
2.3.3. Crecimiento de picaduras estables.	<i>34</i>
<b>2.4 Evaluación estadística de la corrosión.</b>	<i>37</i>
2.4.1. Evaluación del daño por picadura.	<i>39</i>
<b>2.5. Análisis de extremos sobre el umbral de excedencias (POT).</b>	<i>44</i>
2.5.1. Distribución Generalizada de Pareto.	<i>44</i>
<b>2.6. Modelación del proceso de corrosión por picadura.</b>	<i>48</i>
<b>Capítulo III. Metodología experimental.</b>	<i>57</i>
<b>3.1. Materiales y Preparación.</b>	<i>57</i>
3.1.1. Determinación de condiciones de inmersión.	<i>59</i>
<b>3.2. Resultados Experimentales.</b>	<i>64</i>
3.2.1. Análisis microscópico de la corrosión por picadura.	<i>64</i>
3.2.2. Potencial a circuito abierto.	<i>73</i>

3.2.3.	<i>Profundidades de picadura obtenidas a distintos tiempos de inmersión.</i>	75
	<b>Capítulo IV. Análisis de valores extremos.</b>	83
4.1.	<b>Método del máximo del bloque (MB).</b>	84
4.1.1.	<i>Pruebas de hipótesis para el dominio de atracción.</i>	84
	4.1.1.1. <i>Estimador de máxima probabilidad (MLE).</i>	84
	4.1.1.2. <i>Método basado en la estimación de la curvatura (CT).</i>	86
4.2.	<b>Método del umbral de excedencias (POT).</b>	93
4.2.1.	<i>Selección del rango de umbral.</i>	93
4.2.2.	<i>Estimación de parámetros.</i>	96
4.3.	<b>Análisis de resultados de valores extremos.</b>	104
	<b>Capítulo V. Modelación de iniciación y crecimiento de picaduras.</b>	113
5.1.	<b>Iniciación de picaduras.</b>	113
5.2.	<b>Crecimiento de picaduras.</b>	114
5.3.	<b>Combinación de generación y crecimiento de picaduras.</b>	117
5.4.	<b>Evaluación del modelo propuesto.</b>	120
5.4.1.	<i>Bases de datos experimentales de validación.</i>	120
5.4.2.	<i>Evaluación de los resultados.</i>	123
5.4.3.	<i>Validación del modelo a partir de la base de datos generada.</i>	127
	5.4.3.1. <i>Número de picaduras generadas experimentalmente.</i>	128
5.5.	<b>Refinación del modelo propuesto.</b>	130
	<b>Capítulo VI. Conclusiones.</b>	135
6.1.	<b>Trabajo por desarrollar.</b>	138
	<i>Apéndice A</i>	139
	<b>Referencias.</b>	141

N° de Figura.	Descripción	Pag.
1.	Gráfico de los porcentajes de las diversas causas de incidentes en Región sur México durante el periodo de 1995 a 2004: CE; Corrosión Externa, CI; Corrosión Interna, DM; Daño Mecánico, PG; Peligro Geotécnico , MS; Material y Soldadura, y OT; Otras causas <sup>[20]</sup> .	19
2.	Gráfico de los porcentajes de las diversas causas de incidentes en: (a) Región Norte México y (b) E. U., durante el periodo de 1995 a 2004: CE; Corrosión Externa, CI; Corrosión Interna, DM; Daño Mecánico, PG; Peligro Geotécnico , MS; Material y Soldadura, y OT; Otras causas <sup>[20]</sup> .	20
3.	Gráfico del tipo de falla en Región sur México durante el periodo de 1995 a 2004: FP; Fuga Pequeña, FG; Fuga Grande, y RU; Rupturas <sup>[20]</sup> .	20
4.	Resistividad contra agresividad del medio.	22
5.	Agresividad del medio según la cantidad de iones Cl <sup>-</sup> .	24
6.	Apariencia de la Corrosión por picadura <sup>[22]</sup> .	25
7.	Variaciones de la forma de las picaduras; (a) Picadura profunda, (b) Picadura ocluida y (c) Picadura semiesférica <sup>[22]</sup> .	26
8.	Estados de penetración de la película pasiva que permiten la formación de una picadura. (a) Estado inicial de formación de la picadura, (b) Perforación parcial de la película pasiva, (c) Penetración de la película pasiva <sup>[25]</sup> .	28
9.	Mecanismos propuestos de despasivación en presencia de cloruro: (a) Penetración del anión en la capa pasiva por intercambio de O <sup>2-</sup> ; (b) Penetración del electrolito en la superficie metálica a través de defectos; (c) Disolución de la película causada por adsorción local de aniones <sup>[22]</sup> .	30

- 
- 
- |     |   |    |
|-----|---|----|
| 10. | Efecto de las inclusiones en la iniciación de las picaduras: (a) Inclusión inerte, (b) Formación de celda de aeración en el espacio entre la inclusión y el metal, (c) Disolución anódica de la inclusión y (d) Formación de celda de corrosión entre una inclusión catódica y el metal <sup>[22]</sup> . | 32 |
| 11. | Curvas de polarización potenciodinámica de un acero inoxidable 304 (0.003%S) en 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , medido a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s sobre: (a) Un electrodo de 10 mm de diámetro y (b) Un microelectrodo de 150 μm de diámetro <sup>[22]</sup> .                           | 34 |
| 12. | Diagrama de flujo para la selección de la distribución de probabilidades para datos de corrosión localizada <sup>[5]</sup> .  | 37 |
| 13. | Relación típica entre las profundidades de picaduras y el número de picaduras que aparecen sobre una superficie corroída <sup>[40]</sup> .  | 39 |
| 14. | Distribuciones fundamentales y distribuciones de valores extremos <sup>[5]</sup> .  | 40 |
| 15. | Gráfica de la distribución de probabilidades de la profundidad de picadura en un área pequeña sobre papel probabilístico de Gumbel, de la cual puede ser estimada la profundidad máxima para una superficie más grande <sup>[5]</sup> .   | 43 |
| 16. | Datos de máxima profundidad de picadura obtenidos a distintos periodos de inmersión en aluminio 2S, graficados mediante la frecuencia acumulativa relativa <sup>[11]</sup> .  | 50 |
| 17. | Variación de la distribución de frecuencia de profundidades durante el tiempo de inmersión. (a) Distribución completa de profundidades y (b) distribución de valores extremos <sup>[12]</sup> .   | 51 |
| 18. | Variación de la función de valor extremo con respecto al valor de profundidad máxima $x$ en los experimentos de Strutt <sup>[12]</sup> .  | 52 |

---

19.	Variación de la distribución de probabilidades de la profundidad de picadura con respecto al tiempo de exposición en los experimentos de Strutts <sup>[12]</sup> .	52
20.	Gráfica de la distribución real obtenida de ILLI y la de los procesos estocásticos, para los mejores valores supuestos <sup>[48]</sup> .	54
21.	Discretización del espesor del material en estados de Markov.	55
22.	(a) Sección de placa extraída del carrete de prueba de acero API-5LX52 (b) Corte longitudinal, (c) Desbaste de recubrimiento mediante rectificado y (d) Montaje del cupón final de prueba.	58
23.	Apariencia del las picaduras sobre superficies con distintos acabados superficiales: (a) lija # 600, (b) lija #2000 y (c) pulido 0. 3µm.	59
24.	Multicelda de inmersión (a) Válvulas de drenado, (b) Recipientes para la inmersión y (c) Electrodo de referencia Hg / HgSO <sub>4</sub> / sat. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	62
25.	Apariencia superficial obtenida de la corrosión del acero grado tubería en distintas soluciones de la matriz de prueba (a), (b), y (c) ataque uniforme y (d) ataque localizado en forma de picadura.	63
26.	Fotografías de superficies dañadas mediante corrosión por picadura a distintos tiempos de inmersión. (a) 1, (b) 3, (c) 7, (d) 15, (e) 21 y (f) 30 días.	64
27.	Micrografías ópticas de la apariencia de las picaduras a distintos tiempos de inmersión y del enfoque superficial y en el fondo de las picaduras necesario para la obtención de las profundidades (a) 1, (b) 3, (c) 7 y (d) 15 días.	66
28.	Micrografías ópticas de la evolución en la apariencia de las picaduras inducidas mediante inmersión; (a) 1, (b) 3, (c) 15, (d) 21 y (e) 30 días.	67

---

---

29.	Micrografías electrónicas de barrido de la apariencia superficial de un cupón inmerso por 30 días.	68
30.	Micrografías electrónicas de barrido de la coalescencia de las picaduras en un cupón inmerso por 30 días.	69
31.	Micrografías electrónicas de barrido de picaduras obtenidas mediante distintos cortes transversales realizados en un cupón sometido a inmersión durante 30 días.	70
32.	Micrografías electrónicas de barrido de la apariencia superficial del material API 5L-X52, a) Antes de la inmersión, b) Etapa de generación de picadura y c) Después de 7 días de inmersión.	71
33.	Histograma del tamaño de las inclusiones en la superficie del cupón de prueba y ajuste de los valores a la distribución generalizada de valores extremos (GEVD).	72
34.	Gráfica del comportamiento de la diferencia de potencial a circuito abierto vs MSE durante las pruebas de inmersión del acero API 5LX52 en la solución $K_{x1}$ .	75
35.	Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 1 día.	76
36.	Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 3 días.	76
37.	Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 7 días.	77
38.	Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 15 días.	77

---

---

39.	Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 21 días.	78
40.	Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 30 días.	78
41.	Gráfico del valor medio y la varianza obtenida de la distribución del total de picaduras.	79
42.	Gráfico del análisis bimodal de las distribuciones del total de las profundidades de picadura a: (A) 15, (B) 21 y (C) 30 días de inmersión.	80
43.	Apariencia de proximidad entre picaduras pertenecientes a la población 1 $\odot$ y la población 2 $\circ$ contenidas en la distribución pariente mostradas por el análisis bimodal.	81
44.	Gráfico de la evolución del valor medio de la población 2 del análisis bimodal de las distribuciones parientes.	82
45.	Gráficos de ajuste a Gumbel de los valores de máxima profundidad de picadura experimentales a) 1, b) 3, c) 7, d) 15, e) 21 y f) 30 días.	90
46.	Gráfico de los datos experimentales de máxima profundidad de picadura de cada periodo de inmersión y el ajuste correspondiente a la distribución de Gumbel.	91
47.	Distribuciones de probabilidad de la distribución de Gumbel ajustadas en cada uno de los tiempos de experimentación.	92
48.	Evolución de: (A) Valor medio de profundidad máxima de picadura y (B) Dispersión de profundidad máxima de picadura de los ajustes a la distribución de Gumbel con respecto al tiempo.	93

---

---

49.	Gráfico de vida residual del valor medio para determinación del valor del umbral ( $u = 53$ ), de excedencias obtenido a partir de los datos experimentales de 7 días.	95
50.	Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 1 día.	97
51.	Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 3 días.	97
52.	Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 7 días.	98
53.	Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 15 días.	98
54.	Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 21 días.	99
55.	Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 30 días.	99
56.	Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de ( $u_0$ ) para los datos experimentales de 1 día.	101

- 
- |     |   |     |
|-----|---|-----|
| 57. | Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de $(u_0)$ para los datos experimentales de 3 días.   | 101 |
| 58. | Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de $(u_0)$ para los datos experimentales de 7 días.   | 102 |
| 59. | Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de $(u_0)$ para los datos experimentales de 15 días.  | 102 |
| 60. | Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de $(u_0)$ para los datos experimentales de 21 días.  | 103 |
| 61. | Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de $(u_0)$ para los datos experimentales de 30 días.  | 103 |
| 62. | Ajustes a la cola de los datos experimentales de profundidad de picadura a las distribuciones probabilísticas Normal y exponencial. Así mismo, se muestra el ajuste de los valores extremos a las distribuciones de Gumbel obtenidas de los métodos <b>MB y POT</b> . | 106 |
| 63. | Comparación de los parámetros de: (a) Localización y (b) Escala, obtenidos mediante los métodos de análisis de extremos <b>MB y POT</b> .   | 107 |
| 64. | Comparación de las distribuciones de probabilidad de Gumbel obtenidas del método POT y MB (re-muestreo) para (a) 21 y (b) 30 días.  | 109 |

---

65.	Evolución en el tiempo del valor medio de la profundidad máxima (a) y de la varianza (b) de las distribuciones de máxima profundidad de picadura en el experimento publicado por Aziz <sup>[11]</sup> .	124
66.	Distribución de Gumbel obtenida del ajuste de los datos experimentales obtenidos por Aziz <sup>[11]</sup> y distribuciones predichas por los tres modelos analizados.	125
67.	Evolución en el tiempo del valor medio de la profundidad máxima (a) y de la varianza (b) de las distribuciones de máxima profundidad de picadura en el experimento publicado por Provan <sup>[13]</sup> .	125
68.	Distribución de Gumbel obtenida del ajuste de los datos experimentales obtenidos por Provan <sup>[13]</sup> y distribuciones predichas por los tres modelos analizados.	126
69.	Evolución en el tiempo del valor medio de la profundidad máxima (a) y de la varianza (b) de las distribuciones de máxima profundidad de picadura en el experimento publicado por Melchers <sup>[16]</sup> .	126
70.	Evolución en el tiempo del valor medio de la profundidad máxima (a) y de la varianza (b) de las distribuciones de máxima profundidad de picadura en el experimento publicado por Strutt <sup>[12]</sup> .	127
71.	Microcomposición obtenida por MEB de un cupón de acero API5L-X52 sometido a inmersión durante 30 días para la identificación de las picaduras presentes en la superficie.	129
72.	Ajuste del modelo propuesto a los datos experimentales para distintos tiempos de inmersión.	133
73.	Distribución de probabilidades de Gumbel experimentales y modeladas por el modelo desarrollado en el presente trabajo.	134

## ***Lista de tablas.***

N° de Tabla	Descripción	Pag.
1.	Resistividad contra agresividad del medio.	22
2.	Valor de pH y comportamiento del medio de acuerdo al mismo.	22
3.	Agresividad del medio según del valor de $E_{\text{redox}}$ .	23
4.	Aniones presentes en los suelos.	24
5.	Cationes presentes en los suelos.	24
6.	Ejemplos de aplicación de distribuciones parientes.	38
7.	Composición química del acero utilizado (% peso).	58
8.	Rango de Composición de los parámetros utilizados en la preparación de los electrolitos para la prueba de inmersión.	61
9.	Matriz de soluciones para la inmersión.	61
10.	Valores de los parámetros del ajuste a las distribuciones <i>GEVD</i> y Gumbel, y valores de <i>p-value</i> del ajuste de los datos experimentales a distintos tiempos de inmersión.	85
11.	Valores de los parámetros de la prueba de la estimación de la curvatura de la prueba de dominio de atracción.	87
12.	Resultado de estimación de máxima probabilidad y pruebas formales de hipótesis para la comprobación del dominio de atracción de las bases de datos de picadura consideradas	89

---

---

13.	Lista de valores del umbral de Pareto.	100
14.	Parámetros de las distribuciones de Gumbel obtenidas mediante el método de POT y MB.	105
15.	Valores estadísticos de las distribuciones de Gumbel (POT y MB <sub>re-muestreo</sub> ).	110
16.	Valores de los umbrales de excedencias obtenidos mediante <i>POT</i> y <i>MB</i> .	111
17.	Tiempos de exposición y Parámetros de las distribuciones de Gumbel de las pruebas utilizadas en la validación del modelo inicial.	122
18.	Parámetros del modelo producto del mejor ajuste entre los datos estimados y experimentales.	123
19.	Parámetros de ajuste del modelo para los datos experimentales del acero grado tubería API5L-X52.	132
20.	Parámetros estadísticos experimentales y ajustados de valor medio y desviación estándar.	133

## Abreviaturas

Prob. Pr.	Probabilidad.
Prof.	Profundidad.
C.E.	Corrosión Externa.
C.I.	Corrosión Interna.
D.M.	Daño Mecánico.
P.G.	Peligro Geotécnico.
M.S.	Material y Soldadura.
OT.	Otras causas.
GEVD	Distribución Generalizada de Valor Extremo.
GPD	Distribución Generalizada de Pareto.
POT	Análisis sobre el umbral de excedencias.
MB	Análisis del máximo del bloque.
MLE	Estimador de máxima probabilidad.
LR	Razón de probabilidad.
CT	Prueba de curvatura.
EI	Índice de error.

## Símbolos

$N$	Periodos de exposición.
$y_o$	Valor observado.
$y_p$	Valor predicho.
$n$	Número de excedencias predichas.
$t$	Tiempo de exposición.
$u$	Umbral de excedencias.
$T$	Periodo de retorno.
$\delta$	Parámetro de escala de la GEVD y de Gumbel.
$\lambda$	Parámetro de localización de la GEVD y de Gumbel.
$\xi$	Parámetro de forma de la GEVD.
$\mu$	Valor medio de la distribución de Gumbel.
$\sigma^2$	Varianza de la distribución de Gumbel.
$Y$	Variable normalizada de la distribución de Gumbel.
$\tilde{\delta}$	Parámetro de escala de la GPD.
$\psi$	Número de excedencias promedio por cupón.
$\psi^*$	Número de excedencias promedio por cupón modelada.

---



---

$\theta$	Número total de excedencias.
$\mu_e$	Valor medio de la distribución de extremos.
$\sigma_e$	Desviación estándar de la distribución de extremos.
$\mu_N$	Valor medio de la distribución pariente.
$\sigma_N$	Desviación estándar de la distribución pariente.
$d(t)$	Profundidad de picadura.
$\Delta d$	Intervalos de discretización.
$j$	Estados posibles de la cadena de Markov.
$n$	Número de intervalos.
$p_{ij}$	Probabilidad de transición del estado $i$ al estado $j$ .
$\lambda(t)$	Función de intensidad de transición.
$v_{corr}$	Velocidad de corrosión.
$\theta_S(i, t)$	Probabilidad de que el valor de profundidad de picadura se encuentre en un estado menor o igual a $i$ al tiempo $t$ cuando todas las picaduras son generadas al mismo tiempo.
$\theta_T(i, t)$	Probabilidad de que el valor de profundidad de picadura se encuentre en un estado menor o igual a $i$ al tiempo $t$ cuando todas las picaduras son generadas en distintos tiempos.
$\theta_{SR}(i, t)$	Probabilidad de que el valor de profundidad de picadura se encuentre en un estado menor o igual a $i$ al tiempo $t$ cuando todas las picaduras son generadas al mismo tiempo del modelo modificado.
$\theta_{TR}(i, t)$	Probabilidad de que el valor de profundidad de picadura se encuentre en un estado menor o igual a $i$ al tiempo $t$ cuando todas las picaduras son generadas en distintos tiempos del modelo modificado.

## **RESUMEN**

En este trabajo se presentan los resultados de la modelación estocástica del proceso de corrosión por picadura en un acero grado tubería API5L-X52. La modelación propuesta comprende las etapas de iniciación y crecimiento que conforman el proceso de picadura. La técnica experimental utilizada para la inducción de picaduras ha sido la inmersión de los cupones de prueba durante distintos tiempos (1, 3, 7, 15, 21 y 30 días). La composición química de la solución de prueba fue definida de manera previa, a través del análisis de los rangos de composición de suelos en la Región Sur de México, (Tabasco). La medición de profundidades de picaduras fue realizada a través de la microscopía óptica, basada en la diferencia de enfoque entre el fondo y la superficie de las picaduras. Mientras que, la caracterización del proceso de picadura fue realizada mediante la microscopía electrónica de barrido y la medición de la diferencia de potencial a circuito abierto de los cupones de prueba. Los métodos de análisis de valores extremos de máximo del bloque y del umbral de excedencias son aplicados de manera simultánea por primera vez en el estudio del proceso de corrosión por picadura durante este trabajo. El análisis de las profundidades de picadura evidencia la presencia de un efecto de dependencia asociado a la proximidad entre picaduras, el cual ejerce influencia en el crecimiento de las picaduras. En este trabajo se demuestra que el método del umbral de excedencias realiza el análisis más adecuado de los valores máximos de profundidad de picadura. Se propone una metodología para el análisis de los valores extremos, mediante el método del umbral de excedencias. El modelo propuesto en este trabajo demuestra que es posible simular el proceso de corrosión por picadura a través de las cadenas de Markov. El análisis de valores extremos permite obtener la distribución de extremos de Gumbel a partir de la solución generada por Markov. El modelo propuesto logra simular el proceso de picadura sin tomar en cuenta las particularidades fisicoquímicas del sistema de corrosión. En consecuencia, se postula que el modelo es capaz de simular el proceso de corrosión por picadura en diferentes materiales y ambientes.

## **ABSTRACT**

This work presents the results of the stochastic modeling of the pitting corrosion process of API5L grade X52 pipeline steel. The proposed model includes both the initiation and growth stages of the pitting corrosion process.

Pitting corrosion was induced using immersion of coupons of the investigated steel for different time periods 1, 3, 7, 15, 21 and 30 days. The chemical composition of the test solution was determined based on a previous analysis of the chemistry of soils in southern Mexico (Tabasco). The depth of the pits observed in the test coupons was measured through optical microscopy, based in the difference in focus between the bottom of the pits and the surrounding surface. Further characterization of the pitting processes was done using scanning electronic microscopy and measuring the open circuit potential of the test coupons.

The block maxima and peak over threshold approaches to extremes were applied to the collected pitting corrosion data. Both approaches have been useful for gaining a better understanding of pitting in low carbon steel. It is shown that the parent distribution of the extreme depths is the right tail of the observed pit depth distribution. The threshold approach proved more robust to maximum depth reduction, which result from the dependency between pit depths. A simplified sampling method is proposed for applying the threshold approach without the need for measuring the entire pit depth distribution. According to the results of this work, it's possible the modeling the pitting corrosion as the combination of two stochastic processes: pit initiation and pit growth. Pit generation is modeled as nonhomogeneous Poisson processes, in which induction time for pit initiation is simulated as the realization of a Weibull process. Pit growth is simulated using a nonhomogeneous Markov process. The results of the extreme value analysis can be used to find the distribution of the maximum pit depths resulting from the combination of the initiation and growth processes for multiple pits. The proposed model is capable of simulating the pitting corrosion without any consideration of the particular characteristics of the tested material and environmental factors. As a consequence, it is postulated that the proposed model can be applied to the modeling of pitting corrosion of different materials in a range of environments.

## Capítulo I. Introducción.

Una de las mayores preocupaciones para la industria petrolera se presenta en las fugas de producto y/o pérdidas de las estructuras metálicas que los contienen (tanques, tuberías, etc.). Un problema especialmente preocupante lo representan las perforaciones por corrosión localizada en tuberías metálicas enterradas <sup>[1, 2]</sup>. La corrosión por picadura es bien reconocida como una de las principales causas de falla de sistemas industriales <sup>[3]</sup>. Si se analizan redes de tuberías y otras estructuras metálicas enterradas, se observará fácilmente que existen diversos factores que pueden inducir y acelerar los procesos de corrosión, los cuales no siempre son tomados en cuenta, tanto en el diseño como en la implantación de estos elementos constructivos. Si bien es cierto que actualmente se intenta proteger efectivamente cualquier estructura, sea mediante encintados anticorrosivos, pinturas especiales, etc., también es cierto que en cualquiera de estas estructuras se han producido golpes y deterioros constructivos, o deterioros del revestimiento por actos posteriores. Muchas veces, incluso, se producen actos de terceros que no son controlables. Los defectos en los recubrimientos provocan que la superficie metálica de la estructura entre en contacto con el terreno circundante, dándose, en consecuencia, las condiciones necesarias para que el proceso de corrosión comience <sup>[1]</sup>.

Los ingenieros y científicos han tratado de estimar la velocidad de corrosión en diferentes materiales y distintos ambientes para predecir el tiempo de vida de estructuras industriales. Para poder realizar esta tarea, se debe contar con una base de datos e información que permita llevarla a cabo. Dichas estimaciones generalmente predicen el tiempo de vida con propósitos de diseño, asumiendo casi siempre que se tiene una corrosión uniforme durante el servicio <sup>[4]</sup>.

Generalmente, los datos de corrosión localizada son limitados y solo son usados para tomar decisiones de uso o no de un material en cierto ambiente. En sistemas que sufren corrosión localizada, no se emplean los valores de velocidad de corrosión obtenidos mediante técnicas de evaluación electroquímica para la predicción del tiempo de vida de la estructura. Para este tipo de sistemas se debe utilizar el concepto de máxima profundidad de picadura en la evaluación de la

velocidad del daño. Esto es, al ser la corrosión por picadura una forma de corrosión localizada, las pruebas convencionales de pérdida de peso no pueden ser utilizadas con propósitos de evaluación y comparación, aunado a que la pérdida de metal es muy pequeña y no indica la profundidad de picadura. Las mediciones de profundidad de picadura son complicadas por el hecho de que hay una variación estadística en la profundidad dentro del espécimen expuesto. Hay que notar que el promedio de profundidad de picadura en una muestra es una forma pobre de estimar el daño por picadura, puesto que invariablemente la picadura más profunda es la que causa la falla [4, 5].

La tecnología de inspección en línea ILI (*In Line Inspection*) ha proveído de medios para la identificación, localización y dimensionamiento de los defectos contenidos en los ductos. Mediante la correlación y el análisis de las anomalías de corrosión de grupos de datos de la ILI, las velocidades de corrosión y predicciones de severidad pueden ser estimadas, pero no de una manera confiable [6].

Es difícil tratar con la corrosión por picadura ya que ésta es de una naturaleza compleja. Existen muchas variables del sistema metal-ambiente como la composición de la aleación, microestructura, composición del medio y temperatura que se relacionan con el proceso de picadura [7-10]. Dicha complejidad ha conducido al desarrollo de modelos teóricos y herramientas de simulación para el mejor entendimiento de los resultados del proceso de corrosión [8, 9, 11-19], que permitan predecir la evolución de las profundidades máximas de picadura a través de tiempo, como factor clave en la evaluación de la confiabilidad estructural.

### **Relevancia del trabajo.**

En general las tuberías representan el medio de transporte más económico y seguro utilizado por la industria petrolera. PEMEX cuenta con más de 30,000 Km de sistemas de tubería de transporte, algunos de los cuales, tienen más de 20 años operando. La mayoría de los incidentes reportados en este tipo de sistemas se deben a la pérdida de hermeticidad del sistema a través de fugas pequeñas, cuyo proceso de ocurrencia está relacionado comúnmente con la presencia de la corrosión por picadura [20].

Dado el contexto anterior, es importante mencionar que hasta la fecha no se cuenta con una metodología satisfactoria que prediga el comportamiento de la corrosión por picadura a través del tiempo en los sistemas de ductos de transporte de hidrocarburos. Por lo tanto, es de interés práctico el desarrollo de la simulación del proceso de corrosión por picadura, que permita evaluar el estado de deterioro atribuible a la picadura en los sistemas de ductos.

### **Naturaleza del proceso.**

A pesar de que el proceso de corrosión en suelos debería ser explicado en el contexto de reacciones electroquímicas, se deben observar suficientes muestras para determinar una tendencia estadística que describa este fenómeno debido a las condiciones complejas del suelo <sup>[8]</sup>. Un caso particularmente complejo lo representa la corrosión externa localizada, en forma de corrosión por picadura, fenómeno que surge de manera directa sobre una superficie expuesta, y que comprende dos etapas principales: la iniciación y el crecimiento de la picadura.

Distintos autores <sup>[7, 21-26]</sup>, han sugerido que la iniciación es la consecuencia del ataque de los denominados iones agresivos (haluros) que son muy efectivos al dañar y propiciar el rompimiento de la capa pasiva de óxido. En aleaciones reales, la iniciación se asocia con las inclusiones, partículas de segunda fase y defectos superficiales. También es conocido que puede presentarse un periodo de inducción antes de que se presente el rompimiento de la capa <sup>[23]</sup>. La picadura en aleaciones industriales como los aceros bajo carbono casi siempre comienza en las inclusiones no metálicas, comúnmente de sulfuros o precipitados intermetálicos que pueden facilitar la iniciación de diferentes maneras; actuando de manera catódica, anódica o inerte con respecto al metal base <sup>[24, 25]</sup>. Las inclusiones inertes no interactúan electroquímicamente con la aleación base, pero aún así, juegan un papel importante en la iniciación de la picadura: Por ejemplo, si el coeficiente térmico de la inclusión difiere del coeficiente del metal base, durante el enfriamiento del material se puede tener una ruptura entre la inclusión y la matriz que puede crear una celda de aeración, la cual puede conducir a la formación de una picadura socavada por el mecanismo de corrosión en

hendiduras. Si la inclusión es menos noble que el metal base, esta actúa como ánodo y se disuelve creando un núcleo de picadura. De manera opuesta, la inclusión catódica disuelve el metal base de su inmediata vecindad. En todos los casos las inclusiones eventualmente se desprenden, dejando un núcleo pequeño de picadura en la superficie [22].

Los sulfuros son impurezas que se presenta en todos los aceros y metales comerciales debido a su baja solubilidad en hierro y aleaciones base hierro. El azufre precipita en forma de partículas de sulfuro, partículas complejas de óxido-sulfuros o segregado de azufre atómico favoreciendo los sitios de corrosión localizada. Ha sido bien establecido que si el metal contiene inclusiones de azufre en conjunto con otras heterogeneidades, las inclusiones actuarán principalmente como sitios de nucleación [23, 24, 26].

Después de que ocurre la nucleación, las picaduras pueden crecer de forma limitada principalmente por la variación de los parámetros fisicoquímicos (temperatura, concentración de iones agresivos, tamaño de picadura) involucrados en el proceso y posteriormente entrar en un proceso de pasivación. Este proceso es denominado metaestabilidad [22, 23, 27, 28]. Por ejemplo, para el caso de los aceros inoxidable donde la disolución de las inclusiones de MnS actúa como precursor del proceso de picadura [24, 27], la velocidad de crecimiento individual de las picaduras es controlada por la difusión de los cationes metálicos disueltos en el interior de la picadura. Esto es, a través del análisis de difusión se establecen valores críticos (producto del radio de las picaduras y la densidad de corriente de disolución), que indican si una picadura es metaestable y repasivará o crecerá de una manera estable [28]. Por otro lado, se entiende que una picadura estable es aquella que puede crecer hasta un tamaño tal que representa la causa de falla de un sistema. Algunos autores consideran que el tamaño de radio crítico al cual una picadura crece de manera estable se encuentra aproximadamente entre 10 - 20  $\mu\text{m}$  [23]. En todo caso, los procesos que determinan la repasivación o propagación de las picaduras están asociados particularmente a las características del material-ambiente, por lo que no es posible la designación de un mecanismo general de propagación [25].

La gran variabilidad presente en la medición de los parámetros del proceso de corrosión por picadura (velocidad de corrosión, máxima profundidad de picadura y tiempo de perforación, por mencionar algunos), evidencian la inherente e inevitable aleatoriedad del proceso a través del tiempo. Por consiguiente, el uso de modelos estocásticos representa la mejor alternativa para la descripción de la corrosión por picadura. Esto es especialmente importante si los resultados de la modelación de la corrosión por picadura son usados para análisis de confiabilidad [29, 30].

### **Análisis de valores extremos.**

Existen muchas situaciones prácticas en donde lo primordial es el conocimiento de las situaciones extremas. Estas incluyen: máxima velocidad del viento, esfuerzo mínimo en el cual un componente falla, nivel máximo de la marea, máxima profundidad de picadura, y muchos más. El principal interés de estos análisis se encuentra en la ocurrencia y frecuencia de dichos eventos. Se requiere de un análisis estadístico cuidadoso sobre los datos disponibles de extremos (preferentemente numerosos), para realizar predicciones precisas, así, como un modelo estadístico apropiado para dichos valores extremos que permita hacer predicciones correctas [31]. La teoría de valores extremos ha emergido como una de las más importantes disciplinas estadísticas para la aplicación de la ciencia en los últimos 50 años. La característica distintiva del análisis de valores extremos es que cuantifica el comportamiento estocástico de los valores de un proceso en sus niveles inusualmente grandes o pequeños. Comúnmente, el análisis de valores extremos realiza estimaciones de la probabilidad de eventos extremos que se encuentran más allá de los límites observados [32].

Dentro del análisis de confiabilidad, uno de los principales objetivos es la estimación del riesgo de perforación de componentes en servicio. Por consiguiente, resulta de interés la estimación del valor máximo de profundidad del daño dentro de una estructura corroída a partir de pequeñas muestras obtenidas de la población a estudiar. La estadística de valores extremos es comúnmente usada junto con la modelación del crecimiento del valor máximo de corrosión por picaduras, en la predicción del riesgo de falla de componentes y estructuras en

servicio. El método de análisis estadístico de valores extremos tiene un gran sentido pragmático al proponer ecuaciones cuantitativas de la predicción de vida de diferentes mecanismos de corrosión Ej. picadura, corrosión en hendiduras y agrietamiento por corrosión asistido por esfuerzos, SCC [5, 31, 32].

Un procedimiento común en la adquisición de datos ante la presencia de corrosión localizada comprende la obtención del valor máximo de profundidad dentro de un área delimitada, procedimiento denominado como “máximo del bloque” (**MB**). Estos valores son analizados de acuerdo al método estadístico de valores extremos dando comúnmente paso a la obtención de la distribución de los valores máximos de tipo Gumbel [5, 29, 32]. Es decir, la distribución de Gumbel aparece muy frecuentemente en problemas prácticos cuando los datos observados representan los valores máximos de la variable aleatoria, en particular los valores de máxima profundidad de picadura convergen a una distribución de Gumbel [5, 9, 11-16, 29]. De hecho, durante el desarrollo de este trabajo se presentó una discusión, [33] donde se demostró formalmente a través de diferentes bases de datos publicadas con anterioridad, que los valores máximos de picadura obtenidos en distintos materiales y ambientes se encuentran en el dominio de atracción de la distribución de extremos de Gumbel [11, 12, 18, 19, 34].

La función de densidad de probabilidad y la función de distribución acumulativa de Gumbel están representadas por las ecuaciones (1 y 2), respectivamente.

$$f(x) = \frac{1}{\delta} \exp\left[\frac{\lambda - x}{\delta} - \exp\left(\frac{\lambda - x}{\delta}\right)\right], \quad -\infty < x < \infty \dots \dots \dots (1)$$

$$F(x) = \exp\left[-\exp\left(\frac{\lambda - x}{\delta}\right)\right], \quad -\infty < x < \infty \dots \dots \dots (2)$$

Donde  $\lambda$  es el parámetro de localización y  $\delta$  es el parámetro de escala de la distribución de Gumbel. El valor medio y la varianza se determinan mediante las expresiones [31]:

$$\mu = \lambda + 0.57772\delta \quad y \quad \sigma^2 = \frac{(\pi / \delta)^2}{6}$$

Se ha planteado que la máxima profundidad de corrosión por picadura obedece a una ley de potencias expresada como  $d(t) = \gamma t^\eta$ , donde  $t$  representa el tiempo de exposición y  $\gamma$  y  $\eta$  son parámetros relacionados con el proceso de corrosión [8, 35]. Se ha encontrado que la corrosión por picadura de materiales como aceros inoxidables, aceros al carbono y aleaciones de aluminio obedece esta ley [4, 6, 8, 35]. En la mayoría de los casos prácticos, la estimación del valor máximo utilizando la distribución de probabilidad de Gumbel corresponde adecuadamente con la profundidad máxima de picadura encontrada en la estructura [4, 6, 8, 11-13, 36].

En algunos casos la modelación a través del máximo de bloque puede realizar aproximaciones inadecuadas de los valores extremos analizados ya que esta técnica de recolección de datos no considera información adicional relativa a los extremos (en caso de que se encuentre disponible). Por lo tanto, en algunos casos resulta más conveniente analizar los valores extremos de una variable aleatoria mediante el método de análisis sobre el umbral de excedencias, (*POT*). Este método toma en cuenta la mayor cantidad de datos disponibles que pueden ser considerados como parte de la población de extremos. Sin embargo, es inusual contar con información acerca de un proceso de esta manera. El fundamento de este análisis se basa en que es mejor contar con datos representativos de las excedencias, que contar solamente con un dato de valor máximo del mismo proceso [32]. Esto es, si consideramos a  $X_1, X_2, \dots, X_i$  como una secuencia de variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas, que pertenecen a la función de distribución  $F$ , entonces sería natural considerar como eventos extremos  $X_i$ , a aquellos que excedieran el valor de un umbral  $u$  lo suficientemente elevado. Al distinguir los eventos  $X_i \geq u$ , en la secuencia de  $X$ , estos datos seguirán la descripción de un comportamiento estocástico de valores extremos que se encuentra dado por la probabilidad condicional de la ecuación (3) [32].

$$\text{Prob}\{X > u + x \mid X > u\} = \frac{1 - F(u + x)}{1 - F(u)}, \quad x > 0 \quad \dots \quad (3)$$

Esto es, si la distribución pariente  $F$  fuera conocida, la distribución de excedencias a partir del valor  $u$ , puede ser también determinada [31, 32]. Lo anteriormente expuesto permite dilucidar que de la aplicación del método **POT** en el campo de la corrosión localizada y en particular al proceso de corrosión por picadura permitirá realizar predicciones más adecuadas sobre la población de valores extremos (profundidades máximas de picadura), en comparación con las obtenidas a través del método **MB**.

Durante este trabajo se muestra por primera vez la aplicación del método **POT** a los datos de profundidad generados por el proceso de corrosión por picadura en conjunto con el análisis proveído por el método de **MB**. La aplicación simultánea de los dos métodos permitió realizar comparaciones y establecer relaciones entre los dos métodos de análisis de extremos. Esto permitió hacer inferencias acerca de la naturaleza del proceso de corrosión por picadura.

### **Cadenas de Markov.**

Para ciertos sistemas físicos que obedecen a las leyes probabilísticas más que a las leyes deterministas se tiene que: la probabilidad de que el sistema físico se encuentre en un estado dado al tiempo  $t_2$  puede ser deducido a partir del conocimiento de su estado al tiempo menor  $t_1$ , donde dicha probabilidad no dependerá de la historia del sistema antes del tiempo  $t_1$ . El proceso estocástico que representa y que satisface la condición antes mencionada es llamado proceso de Markov [13, 37, 38].

Un proceso de Markov cuyos estados son del tipo discreto es llamado cadena de Markov. Estas, pueden ser definidas como procesos estocásticos que se desarrollan a través de la transición entre ciertos valores (llamados “estados” del proceso), los cuales determinan la probabilidad del desarrollo futuro. Una vez que un estado es definido, la probabilidad de transición depende únicamente del estado del sistema y no de cómo el proceso físico llegó al estado actual. El número de posibles estados es finito o contablemente infinito [38]. La utilización de cadenas de Markov no-homogéneas [13] para la modelación del crecimiento de la profundidad  $d(t)$  de picadura a través del tiempo, parece una suposición adecuada,

al tratarse de un proceso determinado en un espacio (espesor de material) en función de tiempo (tiempo de exposición). Esto es, en la aplicación del proceso de Markov al proceso de corrosión por picadura, el espacio que es discretizado en intervalos independientes  $\Delta d$ , los cuales representan el espesor de material. Los intervalos corresponden a  $n$  posibles estados  $j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, n$ ) de la cadena de Markov, y el cambio de la probabilidad de transición entre estados, queda en función de la ecuación de transición de avance de Kolmogorov <sup>[38]</sup>.

### **¿Qué se ha hecho?**

Se han realizado numerosos estudios bajo los fundamentos físico-químicos de los mecanismos de corrosión por picadura desde un punto de vista determinístico. Frankel <sup>[7]</sup> ha revisado varios de estos, los cuales están basados principalmente en la termodinámica y cinética de la reacción de corrosión. A pesar de la gran importancia para el entendimiento básico de la corrosión por picadura a nivel microscópico, las aproximaciones deterministas son bastante limitadas debido a la complejidad y aleatoriedad del proceso de corrosión. Por otra parte, es bien conocido el hecho de que los resultados de laboratorio, aún si son obtenidos bajo estrictas condiciones de control experimental, son difíciles de usar en el análisis dinámico de objetos reales bajo la influencia de factores pobremente controlados a través de largos periodos de tiempo.

Aziz <sup>[11]</sup>, realizó el estudio de la presencia de corrosión por picadura en aleaciones de aluminio, aplicando la teoría de valores extremos al análisis de los datos de máxima profundidad de picadura. Los resultados experimentales indicaron que la mayoría de las picaduras son generadas al inicio del experimento y no de manera uniforme a través del tiempo a una velocidad constante. Adicionalmente, Aziz observó que la velocidad de crecimiento no es la misma para todas las picaduras generadas mostrando que después de cierto periodo de exposición (2 meses en su caso), la mayoría de las picaduras se “sofocan” dejando de crecer, dando paso a que solamente un pequeño número de picaduras, en este caso las más profundas, continúen con la propagación.

El trabajo de Aziz demuestra por primera vez que se obtiene un ajuste adecuado mediante la distribución de extremos tipo Gumbel de los valores máximos de profundidad de picadura obtenidos en distintos puntos de tiempo del proceso de corrosión. Aziz observa que conforme el tiempo de exposición aumenta en la secuencia experimental, se presenta la traslación y la rotación de las líneas rectas del ajuste de las profundidades máximas de picadura en un papel probabilístico de Gumbel. Este autor, relaciona el comportamiento anterior con la naturaleza del proceso de propagación de picadura, interpretando la traslación de los ajustes, como el aumento en la profundidad de picadura respecto al tiempo de exposición, y la rotación de los ajustes en sentido de las manecillas del reloj como el aumento de la varianza o una mayor dispersión de los valores de profundidad conforme el tiempo de exposición incrementa. Aziz señaló que cualquier desviación de esta conducta es indicativo de una falta de control en las condiciones experimentales.

Strutt <sup>[12]</sup> realizó un estudio en aceros bajo carbono-manganeso, tratando de predecir la corrosión mediante el análisis estadístico de perfiles de corrosión. En esta investigación se obtuvieron lecturas de profundidades de corrosión de los cupones experimentales en forma de perfiles de profundidad obtenidos mediante un calibrador de profundidades automático (*Talymin tipo 410*). Se perseguía obtener de esta manera suficientes datos de profundidad de picadura a partir de los cuales se pudiera determinar la distribución pariente (*Parent Distribution*). De esta forma, se pensaba hacer inferencias sobre la población de extremos basados en la relación establecida a través de las ecuaciones (4 y 5):

$$\mu_e = \mu_N + A'\sigma_N . . . . . (4)$$

$$\sigma_e = B'\mu_N . . . . . (5)$$

Donde  $\mu_N$  y  $\sigma_N$  son la media y la desviación estándar de la distribución pariente y  $\mu_e$  y  $\sigma_e$  son los parámetros de localización y escala de la distribución de extremos correspondiente a la distribución pariente.

Es importante señalar que el establecimiento de la relación entre la distribución pariente y la distribución de extremos fue descartado, al no obtenerse un ajuste

adecuado, ya que no se obtuvieron los valores necesarios de la distribución considerada como pariente. Sin embargo, al analizar la forma de la cola de los máximos de todas las distribuciones obtenidas, se encontró que la teoría de valores extremos modelaba exitosamente el valor de profundidad máxima. Al igual que en el trabajo de Aziz <sup>[8]</sup>, se observa la correspondencia con la distribución de extremos de Gumbel de los valores máximos. De igual forma se nota el incremento del parámetro de localización, así como el aumento de la dispersión de las distribuciones conforme avanza el tiempo de exposición.

Melchers <sup>[16, 17]</sup> realizó un estudio de la inducción del proceso de picadura en cupones de aceros al carbono XS1006 expuestos a condiciones de inmersión en agua de mar, lo que denominó condiciones de campo. En particular, este trabajo muestra tiempos de exposición muy largos que abarcaron desde los 6 meses hasta los 4.2 años. El autor concluye que a pesar de la inestabilidad que existe en el crecimiento de la máxima profundidad de picadura en el tiempo, estas pueden representarse de forma consistente por la distribución de extremos de Gumbel.

Durante 2005 Melchers <sup>[18, 19]</sup> realiza un nuevo análisis de los datos publicados en 2004 de máxima profundidad de picadura, exponiendo que existe una alta divergencia en las gráficas de los ajustes con la distribución de extremos de Gumbel, tanto de sus datos experimentales como de otros estudios anteriormente publicados (Aziz <sup>[11]</sup>, Strutt <sup>[12]</sup>, Provan <sup>[13]</sup>). Melchers argumenta que los datos analizados pueden ser igualmente (o mejor) ajustados mediante una distribución normal, realizando este ajuste solo sobre los valores de mayor magnitud dentro de los datos de máxima profundidad de picadura. Sin embargo, no demuestra de una manera formal su proposición. Es importante señalar que como parte del presente trabajo durante 2007 se presentó una discusión al respecto <sup>[33]</sup>, demostrando de manera formal que la mayoría de los datos experimentales publicados están dentro del dominio de atracción de Gumbel.

Dentro de las investigaciones previas se encuentran dos trabajos publicados <sup>[13,14]</sup>, que por su planteamiento fundamental, representan un punto de referencia para el desarrollo de este trabajo. Ambos trabajos abordan la corrosión por picadura desde el punto de vista estocástico e intentan plantear un modelo que

permita el ajuste del fenómeno de picadura independientemente del material y la naturaleza particular del proceso.

Provan y Rodríguez <sup>[13]</sup> usaron por primera vez un proceso de Markov para modelar el crecimiento de la picadura <sup>[38]</sup>. Ellos compararon los resultados estimados con los datos reportados en aluminio por Aziz <sup>[11]</sup> y con sus propios datos obtenidos en acero inoxidable. En este trabajo, se describe el crecimiento de picadura en función del tiempo de exposición, representado al crecimiento a través de una transición de estados-discretos, cada uno de los cuales representan un valor de profundidad posible y mayor conforme el estado aumenta. El número de estados  $j$  ( $j=1,2,\dots,n$ ) es discretizado con respecto al espesor total de la muestra analizada. El proceso de crecimiento descrito por la probabilidad de transición  $p_{ij}$  del estado  $i$  al estado  $j$ , es obtenido mediante la solución del sistema de ecuaciones de transición de avance de Kolmogorov <sup>[38]</sup>, ecuación (6):

$$\frac{dp_{ij}(t)}{dt} = -\lambda(t)p_{ij}(t) + \lambda_{j-1}(t)p_{ij-1}(t). \dots \dots \dots (6)$$

donde las probabilidades  $p_{ij}$  son los elementos de transición de la matriz del proceso de Markov. Los autores proponen una función de intensidad de transición  $\lambda(t)$ , ecuación (7), que determina el crecimiento de la picadura conforme al tiempo de exposición.

$$\lambda_j(t) = j\lambda \frac{1 + \lambda t}{1 + \lambda t^k} \dots \dots \dots (7)$$

El ajuste de los parámetros del modelo ( $\lambda$  y  $k$ ) se propuso mediante un método de iteración numérica. Los resultados estimados del modelo propuesto son razonablemente adecuados. Sin embargo, es importante señalar que el proceso de generación de picaduras no es tomado en cuenta por el modelo propuesto y que entre las principales deficiencias del trabajo está la ausencia de la explicación del método de iteración que realiza los ajustes el modelo. Un inconveniente adicional es encontrado en el planteamiento de la función de transición propuesta ya que carece de sentido físico. Provan y Rodríguez <sup>[13]</sup> no explican cómo usan la ecuación (6), que describe el proceso de crecimiento de una sola picadura, para

derivar una distribución de máxima profundidad cuando múltiples picaduras son iniciadas de forma instantánea o a diferentes tiempos.

Por otro lado en un intento de unir la iniciación y el crecimiento de picaduras, Hong <sup>[14]</sup> desarrolló un modelo que describe tanto la etapa de iniciación de picaduras como la de crecimiento usando la combinación de un proceso de Poisson homogéneo y uno de Markov homogéneo para la generación y el crecimiento, respectivamente. El autor obtuvo como solución una función de probabilidad analítica de dos procesos homogéneos que después es convertida a una función no homogénea al someter la solución un método llamado de transformación condensación <sup>[39]</sup>. Finalmente, los parámetros del modelo son derivados mediante la minimización de la suma del cuadrado de las diferencias entre los valores de las medias estimadas y observadas de las distribuciones de profundidades máximas. La principal deficiencia de este modelo se encuentra en que la distribución de probabilidades encontrada para la determinación del valor máximo de profundidad de picadura no corresponde con ninguna de las tres funciones de distribución de probabilidades de extremos que pueden ser derivadas de la distribución de Von-Mises <sup>[40]</sup>. En este trabajo, se concluye que la probabilidad de que la máxima profundidad de picadura sea menor o igual al estado  $i$  al tiempo  $t$  puede ser estimada mediante:

$$\theta_H(i, t) = \exp\left(-vt^\beta \left(1 - \frac{1}{\lambda t^\beta} \sum_{j=1}^i \frac{\gamma(j, \lambda t^\beta)}{(j-1)!}\right)\right), i = 1, \dots, n-1. \quad (8)$$

donde  $v$  es la velocidad de generación de picadura, y  $\lambda$  y  $\beta$  determinan su velocidad de crecimiento. Todos estos son parámetros del modelo que deben ajustarse.

Se puede demostrar, utilizando simulación numérica, que la ecuación (8) no es una distribución de extremos como se esperaría que fuera de acuerdo a los resultados experimentales publicados en la literatura de la distribución estadística del valor máximo de profundidad de picadura <sup>[11-13, 33]</sup>. Adicionalmente, los resultados del crecimiento del valor esperado de la máxima profundidad de picadura del modelo dependen del número total de estados de discretización

propuesto ( $n$ ) y no queda claro cómo es que este valor puede ser determinado de una manera óptima.

### ***Hipótesis fundamental.***

La corrosión por picadura se presenta en un amplio rango de materiales y ambientes, lo que permite pensar en el fenómeno de una manera universal. Así, se puede dilucidar que, independientemente de los detalles del mecanismo de corrosión, es posible crear una metodología que, mediante el análisis adecuado de los valores extremos, permita modelar y simular estocásticamente el proceso de picadura de una forma correcta. La modelación de la iniciación y el crecimiento de las picaduras a través de cadenas de Markov, en el contexto de la teoría de valores extremos, debe de proveer una herramienta capaz de simular el proceso de corrosión por picadura a través del tiempo. Para demostrar la certeza de dicha hipótesis se plantearon los siguientes objetivos.

### ***Objetivo General.***

***Generar una base de datos a partir de la inducción del fenómeno de corrosión por picadura a distintos tiempos de exposición en un acero grado tubería, (acero API5L-X52), la cual permita realizar el análisis de los valores extremos, a través de los métodos de máximo del bloque y del análisis sobre el umbral de excedencias. En base a los resultados obtenidos, desarrollar un modelo estocástico en términos de la teoría de valores extremos capaz de simular la iniciación y el crecimiento de la corrosión por picadura.***

Para dar cumplimiento al objetivo central se desarrollaron los objetivos específicos resumidos a continuación.

- Generación del proceso de corrosión por picadura a nivel laboratorio durante distintos tiempos de exposición en un material de interés (en este caso un acero API5L-X52), buscando generar dicho fenómeno bajo condiciones fisicoquímicas similares a las que lo propician de forma común bajo condiciones de operación de este material.
- Obtención de la distribución de profundidades de todas las picaduras contenidas en los cupones de prueba a los distintos tiempos de exposición.

- Análisis de los valores extremos mediante los métodos de máximo del bloque y del análisis sobre el umbral de excedencias. Realización de la comparación de los resultados de ambos métodos.
- Desarrollo de un modelo de estocástico capaz de simular la corrosión por picadura, tomando en cuenta tanto la etapa de iniciación como la de crecimiento en términos del análisis de valores extremos.
- Comparación de los ajustes realizados por el modelo propuesto con datos anteriormente publicados con el propósito de corroborar la hipótesis planteada.
- Aplicación del modelo propuesto a los datos generados de picadura obtenidos en laboratorio, así como el análisis de la simulación realizada por dicho modelo buscando dar significado físico a los parámetros incluidos en el modelo.

### ***Organización de la Tesis.***

**Capítulo I:** Se revisan las principales teorías acerca de la naturaleza de la corrosión por picadura en aceros y otras aleaciones, así como los principios del análisis y modelado del proceso de corrosión por picadura. También se explica la relevancia del trabajo desarrollado y se mencionan brevemente algunos trabajos publicados con anterioridad relacionados con la concepción del trabajo.

**Capítulo II:** Se describe la importancia e impacto de la corrosión por picadura en los sistemas de ductos para la transportación de hidrocarburos en México. Se mencionan factores que influyen y determinan la presencia de la corrosión por picadura. Adicionalmente se muestran los fundamentos teóricos de la teoría de valores extremos que provee de las herramientas necesarias para el análisis de los datos experimentales y la modelación del proceso de picadura. Finalmente, se describen algunos trabajos publicados sobre el proceso de corrosión por picadura.

**Capítulo III:** Se describen los materiales, métodos de preparación de muestras, implementación de equipo, técnica de inducción del proceso de corrosión por picadura y métodos de medición de las variables del proceso de picadura (profundidad y potencial). Adicionalmente, se presenta la caracterización microscópica del proceso de corrosión por picadura, obtenida a través de las

técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido en el acero grado tubería API5L-X52, así como la descripción del comportamiento electroquímico a circuito abierto de los cupones sometidos a inmersión. Finalmente, se analizan las distribuciones de profundidades de defectos obtenidas a los distintos tiempos de inmersión.

**Capítulo IV:** Se presentan los resultados provistos por el análisis del proceso de corrosión por picadura mediante la aplicación de los métodos de análisis de valores extremos de máximo del bloque y del análisis sobre el umbral de excedencias. Se evidencian las relaciones, diferencias y ventajas entre la aplicación de ambos métodos en el análisis del proceso de corrosión por picadura. Posteriormente, se realizan inferencias acerca del proceso de corrosión por picadura. Se propone una metodología simplificada para el análisis de los valores máximos de profundidad de picadura, en base al método de análisis sobre el umbral de excedencias.

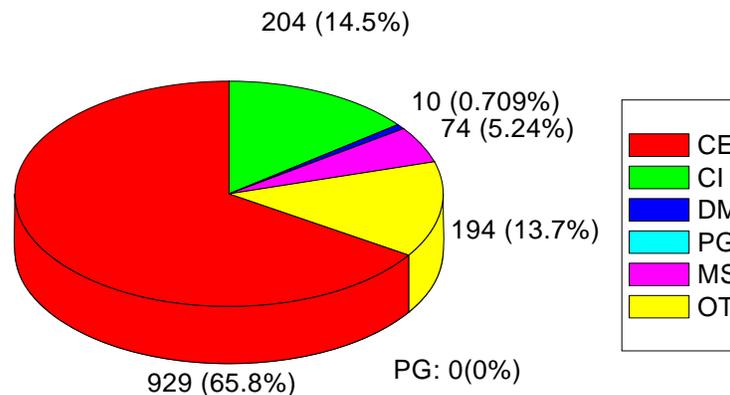
**Capítulo V:** Se presenta el modelo de simulación del proceso de corrosión por picadura, cuyo desarrollo fue sustentado en distintas bases de datos experimentales publicadas con anterioridad, mostrando los resultados de los ajustes del proceso de picadura obtenidos en distintos materiales y ambientes. Adicionalmente, se presenta la refinación del modelo propuesto inicialmente a partir de los resultados experimentales generados del proceso de corrosión por picadura en el acero grado tubería API5L-X52.

**Capítulo VI:** Se presentan las principales conclusiones del trabajo así, como algunas recomendaciones para su continuación.

## Capítulo II. Fundamentos teóricos.

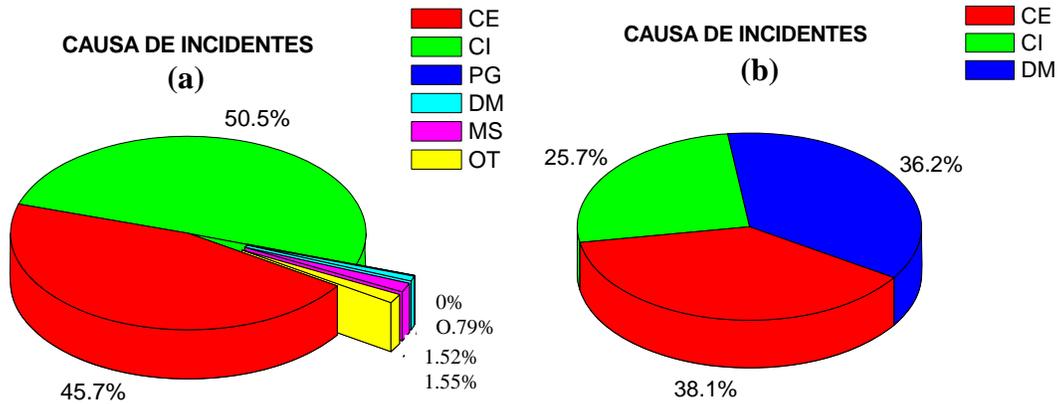
### 2.1. Importancia industrial de la corrosión por picadura.

México cuenta con más de 30,000 kilómetros de ductos empleados básicamente para en el transporte de hidrocarburos. El análisis histórico de los índices de falla indica que la corrosión externa representa una de las principales causas de falla en este tipo de sistema. La Figura (1) muestra las causas de incidentes obtenidas del estudio de los datos históricos registrados en los ductos a cargo de PEP (PEMEX Exploración y Producción) de la Región Sur de México de 1995 a 2004. Se observa que, de manera conjunta, la corrosión externa (66% de los incidentes), y la corrosión interna (14% de incidentes), han provocado aproximadamente el 80% de los incidentes en los ductos operados por PEP [20].



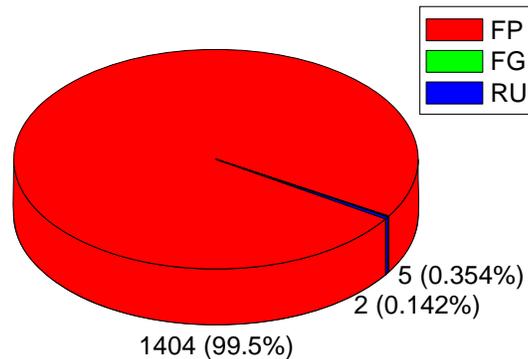
**Figura 1.** Gráfico de los porcentajes de las diversas causas de incidentes en Región Sur durante el periodo de 1995 a 2004: CE; Corrosión Externa, CI; Corrosión Interna, DM; Daño Mecánico, PG; Peligro Geotécnico, MS; Material y Soldadura, y OT; Otras causas [20].

A diferencia de la tendencia que se reportada en el estudio de la Región Sur de México, la corrosión externa en otros sistemas analizados (México Región Norte y Estados Unidos), no representa la mayor causa de incidentes. Sin embargo, esta tiene una presencia relevante, Figura (2(a) y (b)), respectivamente [20].



**Figura 2.** Gráfico de los porcentajes de las diversas causas de incidentes en: (a) Región Norte México y (b) E. U., durante el periodo de 1995 a 2004: CE; Corrosión Externa, CI; Corrosión Interna, DM; Daño Mecánico, PG; Peligro Geotécnico, MS; Material y Soldadura, y OT; Otras causas [20].

Con respecto al tipo de incidentes reportados en la Región Sur de México de 1995 a 2004, las fugas pequeñas dominan en más del 99% el espectro de todos los incidentes reportados, mientras que las fugas grandes y las rupturas representan menos del 0.5% del total de los incidentes reportados, Figura (3) [20].



**Figura 3.** Gráfico del tipo de falla en Región Sur durante el periodo de 1995 a 2004: FP; Fuga Pequeña, FG; Fuga Grande, y RU; Rupturas [20].

Los gráficos anteriores indican que es de gran importancia el entendimiento y control que pueda ejercerse en este tipo de sistemas sobre el proceso de corrosión por picadura, ya que este proceso se encuentra asociado directamente

con la presencia de corrosión externa y el tipo de falla por fuga pequeña. Así, resulta de gran interés investigar y crear una metodología capaz de proveer el conocimiento del proceso de corrosión por picaduras, mediante el cual se realicen predicciones acerca de su comportamiento futuro.

## **2.2. Corrosión en estructuras enterradas y corrosividad del suelo.**

Los aceros al carbono de baja aleación son empleados comúnmente para la fabricación de tuberías para la transmisión de hidrocarburos, muchas de las cuales se encuentran enterradas. La mayor cantidad de fugas presentes en los sistemas de ductos están relacionadas con la corrosión (interna o externa) <sup>[41]</sup>. La corrosión depende del metal y la corrosividad del suelo <sup>[2, 8, 10, 35, 42-44]</sup>. Existen una gran cantidad de referencias en cuanto al comportamiento corrosivo de los materiales en suelos, principalmente por su significado económico <sup>[8]</sup>. Los medios en los cuales se encuentran enterrados los materiales son extremadamente variados y complejos, por lo que el grado de corrosividad de los mismos es difícil de cuantificar. Aunque las sales, la humedad y la resistividad en general le dan el carácter corrosivo a los suelos, algunas de las características que se deben de tomar en cuenta se mencionan a continuación:

### *Porosidad del terreno.*

Esta se encuentra altamente influenciada por la distribución del tamaño de partícula del suelo y juega un papel importante en los eventos electroquímicos que ocurren en la superficie, porque la porosidad controla la velocidad con la que los fluidos pasan a través del suelo, teniendo influencia sobre la cantidad de oxígeno que alcanza la estructura y la cantidad de agua retenida por el medio <sup>[35]</sup>.

### *Cantidad de agua.*

Los mecanismos y la agresividad de la corrosión relacionada a la presencia del agua en un componente estructural variarán de acuerdo a la posición del área susceptible expuesta. Generalmente, en un componente enterrado la cantidad y características del agua varían con respecto a la profundidad en la que se encuentre la estructura enterrada. <sup>[35]</sup>.

*Resistividad del terreno.*

La resistividad es un factor importante, aunque para evaluar la corrosividad del suelo debe ser analizado en conjunto con otros factores tales como: aireación, humedad, salinidad y estructura del suelo. La Figura (4) y la Tabla (1) muestran los criterios de agresividad con respecto a la resistividad [45].

Tabla 1. Agresividad del medio contra resistividad.

Resistividad	Corrosividad del suelo
<900 Ω - cm.	Muy corrosivos
900-2300 Ω - cm.	Bastante corrosivos
2300-5000Ω - cm.	Moderadamente corrosivos
5000-10000Ω - cm.	Ligeramente corrosivos
>10000Ω - cm.	Poco corrosivos

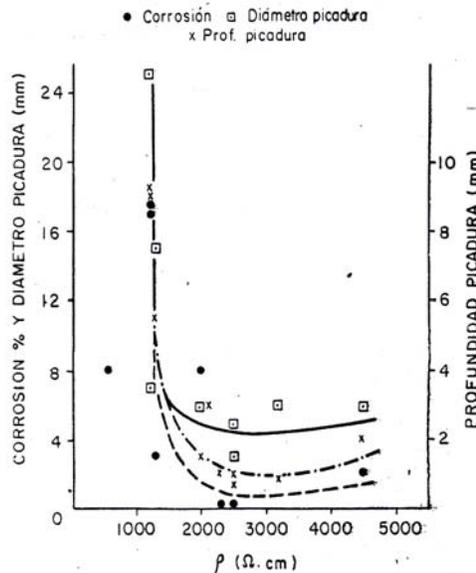


Figura 4. Agresividad del suelo contra resistividad [45].

*Efecto del pH.*

El valor de *pH* característico de la mayoría de los suelos se encuentra entre 5 y 8. En algunos casos, los suelos llegan a ser muy alcalinos, es decir  $pH > 8.5$ , lo que favorece en gran escala el ataque de metales anfóteros: Zn, Al, Pb [44]. La Tabla (2) muestra el criterio de agresividad de los suelos en base al *pH*.

Tabla 2. Valor de pH y comportamiento del medio de acuerdo al mismo.

pH	Medio	Comportamiento
<4	Ácido muy fuerte	Muy Agresivo
4.0-4.5	Muy Ácido	
4.5-5.0	Ácido	
5.0-6.0	Moderadamente Ácido	
6.0-6.5	Poco Ácido	Agresivo
6.5-7.5	Neutro	No Agresivo
7.5-8.5	Poco Alcalino	
>8.5	Muy Alcalino	Condicionado

### Potencial de oxidación/reducción ( $E_{redox}$ ).

El  $E_{redox}$  es registrado con respecto a un electrodo inerte y aunque no se mide la cantidad de oxígeno contenida en el suelo. Su valor cambia si un suelo es aireado o está desprovisto de oxígeno. El  $E_{redox}$  cambia poco con el  $pH$ , pero si es sensible a los cambios de temperatura y humedad [35]. La Tabla (3) muestra la clasificación de agresividad de los suelos, con respecto al potencial de oxidación/reducción registrado.

Tabla 3. Agresividad del medio según del valor de  $E_{redox}$ .

$E_{redox}$	Agresividad del Suelo
<100 mV	Muy Agresivo
100-200mV	Moderadamente Agresivo
200-400mV	Débilmente Agresivo
>400mV	No agresivo

### Especies iónicas presentes.

Los suelos están constituidos por: silicio, silicatos simples, silicatos complejos (Ca, Mg, óxidos de Al, Fe,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ), sales de  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , Cr,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , etc. La agresividad de un suelo puede determinarse cualitativa y cuantitativamente mediante el análisis del tipo y la concentración de las especies que contiene. Cada especie contribuye en la modificación del carácter agresivo de los suelos de distinta forma, por ejemplo:

- El  $SO_4^{2-}$  es indispensable para que ocurra la corrosión por bacterias Sulfatoredutoras. 200 ppm de  $SO_4^{2-}$  activan la corrosión del acero.

- En suelos anaeróbicos con 500 ppm de  $\text{SO}_4^{2-}$ , en presencia de 5% de carbonatos no muestran efectos corrosivos.
- Un suelo con NaCl es más corrosivo que otros con carbonatos y sulfatos.
- El  $\text{Cl}^-$  rompe la pasividad del acero.

La Figura (5), muestra el incremento de la corrosión generalizada y de la corrosión por picadura con respecto al incremento de iones  $\text{Cl}^-$ . El efecto en la agresividad de los suelos con respecto a las especies presentes es observado en las Tablas (4) y (5). En estas, se establece el carácter agresivo de las especies presentes en un suelo con un valor de resistividad constante de  $500 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Tabla 4. Aniones presentes en los suelos.

Anión Principal	Agresividad Media
$\text{HCO}_3^- > 1/2 \text{ NE}$	0.25 mm en 10 años
$\text{SO}_4^{2-} > 1/2 \text{ NE}$	0.75 mm en 10 años
$\text{Cl}^- > 1/2 \text{ NE}$	0.90 mm en 10 años

Tabla 5. Cationes presentes en los suelos.

Catión Principal	Agresividad Media
$\text{Na}^+ > 1/2 \text{ NE}$	0.84 mm en 10 años
$\text{Ca}^{++} > 1/2 \text{ NE}$	0.55 mm en 10 años

NE: Es el total de los equivalente de los aniones. Del mismo modo para cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$ .

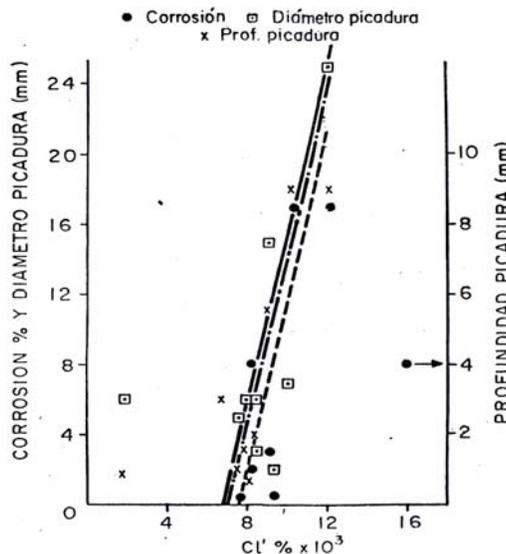


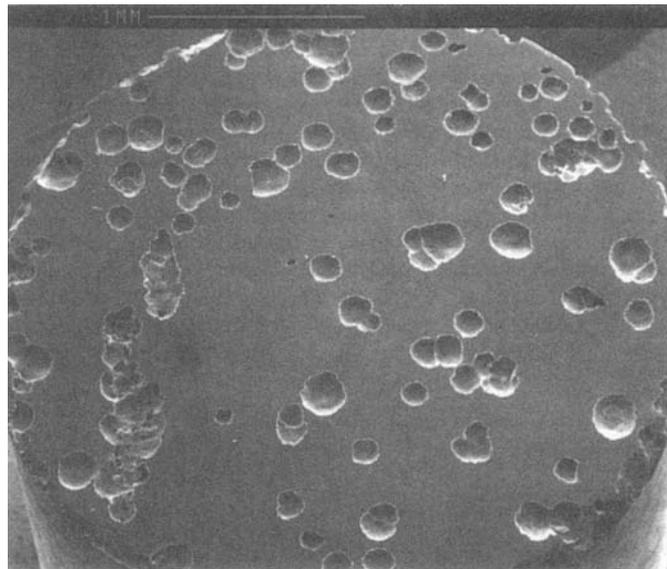
Figura 5. Agresividad del medio según la cantidad de iones  $\text{Cl}^-$  [45].

### *Materia Orgánica.*

Los suelos contienen materia orgánica proveniente de abonos, restos vegetales o animales, filtraciones de redes de alcantarillado, etc. Este tipo de materiales favorecen la corrosión bacteriana. Las bacterias sulfatoredutoras en un medio anaeróbico utilizan el hidrógeno presente en la reducción del ión sulfato, formando ácido sulfhídrico <sup>[35]</sup>.

### **2.3. Corrosión por picadura.**

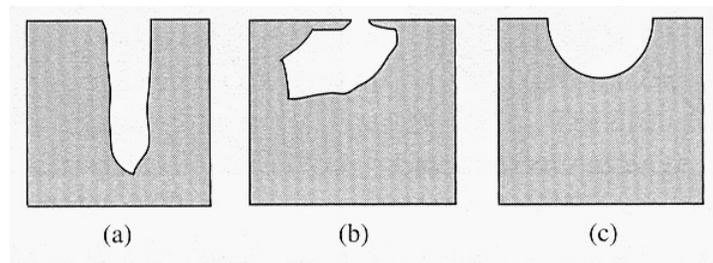
La corrosión localizada que surge de manera directa sobre una superficie expuesta se denomina corrosión por picadura, ej. Figura (6). El diámetro de estos huecos puede ser pequeño o grande, aunque en la mayoría de los casos son relativamente pequeños con respecto a su profundidad. Las picaduras pueden encontrarse de manera aislada o en grupos que provocan una apariencia superficial de rugosidad. <sup>[22-25, 35, 44]</sup>.



**Figura 6.** Apariencia de la corrosión por picadura <sup>[22]</sup>.

La picadura es una de las más destructivas e insidiosas formas de corrosión. Esta causa la falla de los componentes y estructuras mediante la perforación de los espesores y paredes de los ductos, con tan solo un pequeño porcentaje de

pérdida de peso de la estructura entera. A menudo es difícil detectar las picaduras, debido a su tamaño tan pequeño y porque frecuentemente se encuentran cubiertas con productos de corrosión. Adicionalmente a esto, es difícil medir cuantitativamente y comparar la extensión de las picaduras, ya que existe variación en las profundidades y en el número de picaduras que pueden ocurrir en condiciones idénticas. También es difícil hacer predicciones de las picaduras en pruebas de laboratorio. Algunas veces para llegar a tener picaduras se requieren largos periodos de tiempo (algunos meses o años). La Figura (7), muestra algunos ejemplos de la morfología que pueden presentar las picaduras <sup>[22]</sup>.



**Figura 7.** Variaciones de la forma de las picaduras; (a) Picadura profunda, (b) Picadura ocluida y (c) Picadura semiesférica <sup>[22]</sup>.

La corrosión por picadura puede ser definida como una celda ocluida de corrosión, donde una de sus características principales es la relación de tamaño entre el área catódica (área grande en contacto con el medio ambiente) y el área anódica (pequeña región ocluida). Como consecuencia de lo anterior, la densidad de corriente y por lo tanto la velocidad de corrosión en el área ocluida es muy grande. La excepción a esta generalización la forman aquellos metales y aleaciones que forman óxidos que son pobres conductores eléctricos y por consiguiente, proveen de un soporte pobre para la realización de la reacción catódica (reducción) (ej. Óxidos de aluminio, titanio y tantalio) <sup>[23, 25]</sup>.

En general se presentan dos tipos de regiones ocluidas en el caso de la corrosión por picadura. La primera se encuentra asociada con aleaciones que forman películas pasivas muy protectoras, por lo tanto la penetración local se presenta por rompimiento de la película protectora. En este caso, el daño resulta en una aguda y definida discontinuidad en la superficie que permite la penetración

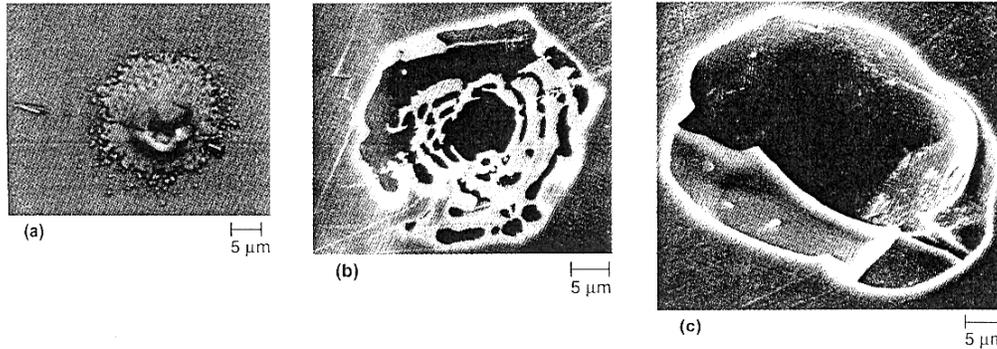
del metal. Estas picaduras pueden ser iniciadas en una superficie macroscópicamente libre de depósitos, bajo depósitos de material inerte que inhiben la reacción catódica o bajo depósitos que contienen especies microbianas que generan la acidificación del entorno. El segundo tipo, generalmente está asociado con aleaciones que forman capas pasivas menos protectoras, que se caracterizan por ser poco definidas, poco profundas y rugosas. Este tipo de oclusiones se desarrolla bajo depósitos inertes o material biológico, raramente se inicia el ataque sin la presencia de un depósito. La formación no uniforme de los productos de corrosión frecuentemente forma una superficie rugosa que permite la generación de las picaduras por diferencias morfológicas de la película protectora [23, 25].

#### *Proceso de picadura en aleaciones típicas.*

La corrosión por picadura se asocia con aleaciones del tipo activas-pasivas y ocurre bajo condiciones específicas para cada aleación y ambiente. Las aleaciones susceptibles incluyen a los aceros inoxidable, aleaciones base hierro, aluminio, aleaciones base aluminio y aleaciones de titanio. En todas estas aleaciones, las curvas de polarización muestran que existe una amplia zona de transición entre la parte activa de disolución y la pasiva, lo que implica la presencia de una densidad de corriente baja y por consiguiente una baja velocidad de corrosión. Sin embargo, es inherente a estos materiales que cualquier pérdida local sostenida de la película protectora puede permitir un ataque localizado y la posible falla del material [25].

Las picaduras son iniciadas bajo condiciones preexistentes en la superficie de pasivación o como consecuencia de eventos (físicos o químicos) que resultan en el daño de la superficie. La picadura generalmente es precedida por un tiempo de inducción de activación del área local que posteriormente da paso a la propagación de la picadura en una celda ocluida. El rompimiento de la capa pasiva que cubre la picadura influye en la propagación de la picadura, así como los cambios en medio ambiente. Rara vez, las picaduras permanecen cubiertas cuando estas tienen más de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro, las picaduras que resultan visibles aun a bajos aumentos, generalmente se encuentran abiertas al ambiente y

continúan su propagación hasta formar cavidades más grandes como se muestra en la Figura (8) [25].

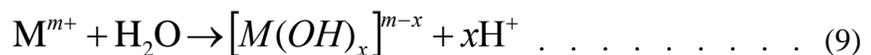


**Figura 8.** Estados de penetración de la película pasiva que permiten la formación de una picadura. (a) Estado inicial de formación de la picadura. (b) Perforación parcial de la película pasiva. (c) Penetración de la película pasiva [25].

*Naturaleza electroquímica del proceso de picadura.*

Los procesos electroquímicos, químicos y físicos asociados con la corriente anódica determinan las condiciones principales para la repasivación o la propagación de picaduras. Por lo tanto, son particulares para cada metal y ambiente. No es posible proponer un mecanismo que pueda ser aplicado de manera general a la propagación de picaduras. Sin embargo, se puede obtener una idea de los procesos más relevantes.

El incremento de la corriente anódica aumenta la concentración local de los cationes ( $M^{m+}$ ) productos de la corrosión dentro de la picadura, los cuales tienden a hidrolizarse de acuerdo a la ecuación (9). Dependiendo de la concentración particular de ( $M^{m+}$ ), el pH observado puede ser de  $< 1$  a  $\sim 5$ . Por lo tanto, se presenta la acidificación de la picadura al poseer un valor de pH menor en comparación al resto de solución producto de la hidrólisis [25].



Existen dos efectos relacionados con el valor bajo de pH: (a) Dependiendo del metal, el óxido se vuelve soluble, por tanto la repasivación es imposible; y (b)

Dependiendo del potencial de la picadura, es posible la reducción del ión hidrógeno, resultando en la formación de burbujas de hidrógeno [25].

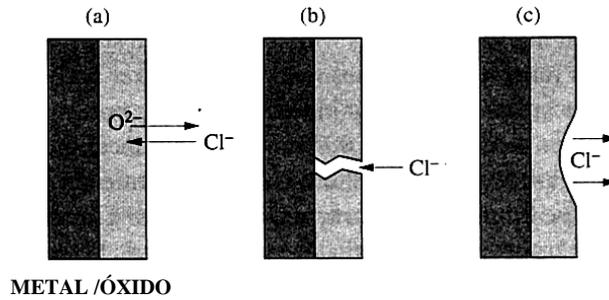
Las condiciones necesarias para la presencia de una disolución rápida dentro de las picaduras se encuentran asociadas a una alta concentración de iones cloruro y a la disminución del valor de pH. Esto es, la disolución de los cationes metálicos, requiere de la presencia de un ión contrario para entrar en solución. Para que se establezca el control de crecimiento por difusión dentro de la picadura se deben presentar las condiciones de saturación del coluro metálico, lo que permite que la picadura se propague indefinidamente [25, 28].

### 2.3.1. Generación de las picaduras.

#### *Rompimiento de la capa pasiva e iniciación de picadura.*

El mecanismo de rompimiento de la capa pasiva ha sido ampliamente estudiado debido a la importancia en el desarrollo de aleaciones resistentes a la picadura. Desafortunadamente, a pesar una cantidad de investigaciones, no se ha llegado a entender completamente el mecanismo involucrado con el rompimiento de la capa pasiva y la iniciación de la picadura. De hecho, existe un considerable número de causas de la pérdida local de la pasividad.

En aleaciones industriales, la disolución de inclusiones puede ser inducida a cierto valor de potencial lo que permite la formación de picaduras. En metales sometidos a deformación elástica o plástica, la ruptura de la película pasiva puede ser motivo de ataque localizado. Sin embargo, la despasivación local y picadura ocurren aún en metales que no están sujetos a fuerzas mecánicas. La Figura (9), esquematiza tres posibles mecanismos que han sido propuestos para la explicación de este comportamiento [22].



**Figura 9.** Mecanismos propuestos de despasivación en presencia de cloruro: (a) Penetración del anión en la capa pasiva por intercambio de  $O^{2-}$ ; (b) Penetración del electrolito en la superficie metálica a través de defectos; (c) Disolución de la película causada por adsorción local de aniones <sup>[22]</sup>.

#### *Despasivación por penetración de aniones.*

De acuerdo a esta teoría, los iones agresivos como el cloro penetran dentro de la capa pasiva, bajo la influencia del campo eléctrico, donde intercambian posiciones en la red cristalina con iones  $O^{2-}$ , Figura (9(a)). Se cree que este proceso modifica las propiedades de la película, tal como el incremento de su conductividad, facilitando su disolución. Para explicar la no uniformidad del rompimiento de la capa se ha propuesto que el intercambio de los iones oxígeno divalentes con el ión cloro monovalente crea vacancias en la red de la película las cuales migran a la interfase metal-película donde coalescen <sup>[22]</sup>.

#### *Despasivación a través de defectos.*

Un número de autores han atribuido la despasivación anódica en presencia de iones agresivos a defectos pre-existentes en la capa pasiva, tal como poros o grietas formadas durante su crecimiento, Figura (9(b)), o imperfecciones relacionadas con la estructura del sustrato. Estos defectos permiten que el electrolito entre directamente en contacto con la superficie del metal, permitiendo una disolución localizada y la formación de una picadura. La experiencia muestra que metales de alta pureza con una estructura superficial continua tienden a presentar la picadura de forma más tardía. Las películas pasivas formadas sobre sustratos que contienen pocas imperfecciones también muestran un retraso en la formación de picaduras <sup>[22]</sup>.

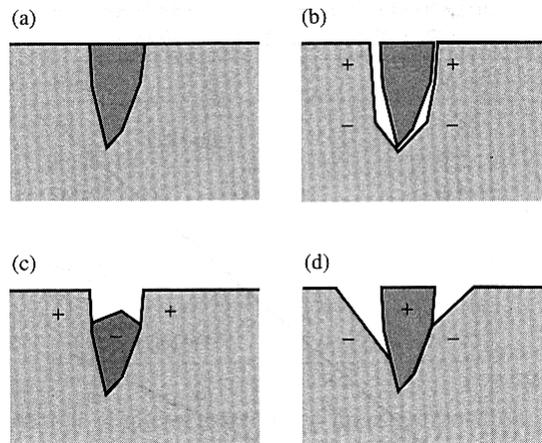
*Disolución de la capa pasiva promovida por la adsorción de aniones.*

El esquema de la Figura (9(c)) postula que la despasivación anódica es causada por la disolución acelerada de la película pasiva como resultado de la adsorción de iones agresivos sobre la superficie externa, que remplazan a los grupos hidroxil. Se ha encontrado evidencia experimental de tal comportamiento en el caso del hierro, mediante el uso del electrodo disco anillo rotatorio [22].

*Influencia de las inclusiones.*

La presencia de las picaduras en metales y aleaciones de grado industrial, comúnmente está asociada a inclusiones no-metálicas (en su mayoría sulfuros), o precipitados intermetálicos [22].

Las inclusiones o precipitados intermetálicos pueden facilitar la iniciación de picaduras y su crecimiento de diferentes maneras; Las inclusiones inertes Figura (10(a)), no interactúan electroquímicamente con la aleación base, pero aun así juegan un papel importante en la iniciación de la picadura: Si el coeficiente térmico de la inclusión y del metal base difieren, durante el enfriamiento del material se puede tener una ruptura entre la inclusión y la matriz que puede crear una celda de aeración que pueden conducir a la formación de una picadura socavada por el mecanismo de corrosión en hendiduras, Figura (10(b)). Si la inclusión es menos noble que el metal base, esta actúa como ánodo y se disuelve creando un núcleo de picadura, Figura (10(c)). De manera opuesta, la inclusión catódica disuelve el metal base de su inmediata vecindad, Figura (10(d)). En todos los casos éstas eventualmente se disuelven y pueden desprenderse, dejando un núcleo pequeño de picadura en la superficie [22, 23, 28].



**Figura 10.** Efecto de las inclusiones en la iniciación de las picaduras: (a) Inclusión inerte, (b) Formación de celda de aeración en el espacio entre la inclusión y el metal, (c) Disolución anódica de la inclusión y (d) Formación de una celda de corrosión entre una inclusión catódica y el metal <sup>[22]</sup>.

Las inclusiones de sulfuro juegan un papel primario en la iniciación de picadura en aleaciones de hierro, así como para los aceros inoxidable. En el caso de los sulfuros de manganeso MnS, se ha propuesto que su disolución provoca la formación de una superficie metálica libre, donde la microárea es expuesta a la acidificación y a los productos de disolución de los sulfuros que evitan su pasivación. Esto es, existe evidencia experimental de que los iones  $\text{Cl}^-$  se agrupan alrededor de las inclusiones metálicas o en sus fronteras alrededor de la matriz metálica, donde la adsorción es seguida de una formación de  $\text{MnCl}$ , la cual se disuelve de acuerdo a  $\text{MnCl}_{\text{ads}} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ . Por lo tanto, la disolución de MnS provoca la formación de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  lo que enriquece el electrolito de manera local. Antes de que la concentración se encuentre en un nivel crítico para la repasivación, se forma sobre la picadura una película salina de  $\text{MnCl}_2$  que previene la repasivación <sup>[24]</sup>.

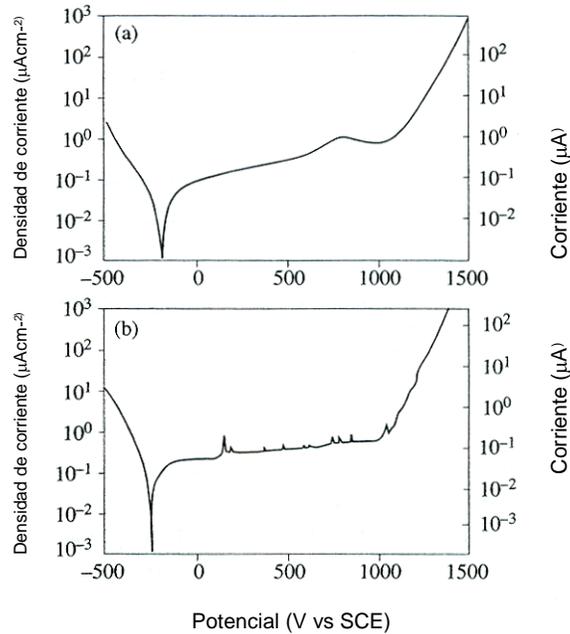
### 2.3.2. Picaduras metaestables.

El estudio de la corrosión por picadura en aleaciones y metales aplicados en ingeniería involucra tres aspectos:

- Nucleación de picaduras.
- Repasivación de picaduras metaestables.
- Crecimiento de picaduras estable.

La primera etapa ya fue analizada en secciones anteriores donde se consideraron las teorías de rompimiento de la capa pasiva, y se mostró la evidencia de la influencia de los precipitados e inclusiones no metálicas en la iniciación de las picaduras. Debido a que el número y distribución de inclusiones o precipitados intermetálicos sobre una superficie expuesta es difícilmente controlable, el proceso de iniciación de picadura en un cupón de investigación no es un fenómeno reproducible. Esto es, para cada experimento potenciodinámico, el potencial anódico variará con respecto al número de inclusiones o precipitados presentes; Por ejemplo, el potencial aumentará si un número mayor de inclusiones y precipitados entran en actividad. De igual forma la magnitud del incremento se ve condicionado por las tres distintas formas en que los defectos pueden actuar: pasivación inmediata (repasivación); crecimiento limitado (formación de picadura metaestable); o desarrollo continuo con el tiempo (crecimiento de picadura estable) <sup>[22, 28]</sup>.

Una picadura **metaestable** puede considerarse como precursora de una picadura estable. La carga asociada con la formación de la picadura metaestable puede ser calculada por la integración de los picos de corriente registrados durante su formación, Figura (11(b)). Los registros individuales de corriente también permiten estimar la extensión de la profundidad de la picadura antes de la repasivación. En principio a través de las lecturas de corriente se puede diferenciar entre la nucleación de una picadura y la reactivación de una picadura metaestable. Sin embargo, no hay un límite claro entre las dos <sup>[11]</sup>.



**Figura 11.** Curvas de polarización potenciodinámica de un acero inoxidable 304 (0.003% S) en 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , medido a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s sobre: (a) Un electrodo de 10 mm de diámetro y (b) Un microelectrodo de 150  $\mu\text{m}$  de diámetro [22].

Los resultados de polarización muestran claramente que la transición de una picadura metaestable a una estable no depende únicamente del potencial prevaleciente, sino también de las condiciones químicas dentro del núcleo de la picadura que difieren del resto del ambiente. Más allá de esto, la naturaleza química de las inclusiones, así como su tamaño y forma, afectan la repasivación. Por ejemplo, las inclusiones de sulfuro que representan sitios de nucleación, pueden disolverse anódicamente a potenciales por debajo del potencial de picadura de muchas aleaciones y sus productos de disolución pueden inhibir la pasivación por la absorción de la superficie metálica [22, 24, 28].

### 2.3.3. Crecimiento estable de picaduras.

La velocidad de crecimiento depende de la composición del material, la actividad de los componentes del electrolito dentro de la picadura, y del potencial en el fondo de la picadura. Las características de transporte de masa influyen la cinética de crecimiento a través de la concentración del electrolito. La estabilidad de la picadura depende de que los parámetros de concentración y de que el potencial en el fondo de la picadura permanezcan en niveles, (particular para cada

sistema), que prevengan la repasivación de la picadura [7, 22]. Se ha encontrado para el caso del acero inoxidable 304, que el electrolito agresivo capaz de conservar la propagación de la picadura posee una gran concentración de iones cloruro y es altamente ácido. Estas condiciones son proporcionales a la cantidad de cationes dentro de la picadura. Se ha mostrado que la concentración de cationes debe mantener el nivel de saturación salino entre 75-80% para prevenir la repasivación de la picadura [28].

La concentración del catión metálico en la superficie de crecimiento es determinado entre el balance de producción de cationes por disolución del metal y el transporte de los cationes fuera de la superficie de disolución. Se considera que el fenómeno que determina la transición de una picadura metaestable a una estable es el proceso de difusión, ya que tanto el efecto de la convección y migración son ignoradas en esta etapa [28].

Velocidad de crecimiento de picaduras.

La velocidad de crecimiento en las picaduras es proporcional a la velocidad de disolución local anódica. Diferentes fenómenos que pueden limitar la disolución son: la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, la cinética de transferencia de carga de la reacción de disolución, la velocidad de la reducción catódica del oxidante y el transporte de masa dentro de la picadura. Tomar en consideración todos los aspectos relacionados con el crecimiento de una picadura real es extremadamente complicado. Sin embargo, dos aspectos principales son:

- Crecimiento controlado por la resistencia óhmica del electrolito.
- Crecimiento controlado por difusión de productos.

*Crecimiento bajo control óhmico.*

Cuando la corriente anódica está bajo control óhmico y no existen gradientes de concentración, la ecuación (10) describe la velocidad de disolución en el fondo de la picadura.

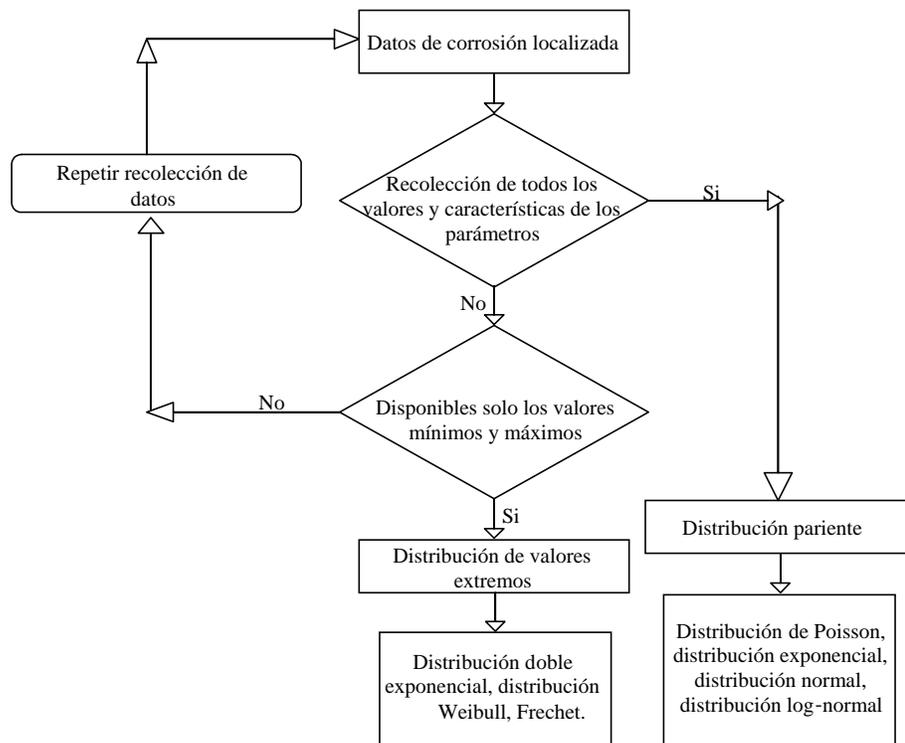
$$i_a = \mathcal{G} \frac{\Delta\Phi}{L(t)} \cdot \dots \dots \dots (10)$$



cloruro; orientación cristalina y temperatura. Las picaduras no son siempre semiesféricas y el radio de las picaduras no siempre crece linealmente con el tiempo [23].

#### 2.4. Evaluación estadística de la corrosión.

La corrosión puede ser clasificada de acuerdo a su morfología en dos categorías, corrosión uniforme y corrosión localizada. Para el caso de corrosión uniforme, las predicciones de vida de estructuras, pueden ser calculadas sin utilizar un procesamiento estadístico de los datos especializado, definiendo la vida del material en base al tiempo que toma a un material en desgastarse uniformemente antes de que se llegue a un espesor mínimo permitido. En contraste con lo anterior, en sistemas que presentan corrosión localizada la predicción confiable del tiempo de vida es más complicada de realizar. La causa posible de esta situación se encuentra en la falta de desarrollo de una metodología que tome el factor tiempo y la naturaleza probabilística del fenómeno de corrosión localizada [5].



**Figura 12.** Diagrama de flujo para la selección de la distribución de probabilidades para datos de corrosión localizada [5].

Cuando se realiza un procesamiento de datos de corrosión localizada, las distribuciones de probabilidades resultantes, pueden ser clasificadas dentro de distribuciones “parientes” y de “valor extremo”. La Figura (12), muestra el diagrama de flujo del proceso de clasificación de datos de corrosión localizada. Si se cuenta con todas las características de los valores del daño por corrosión bajo consideración, se cuenta con una distribución pariente. Por ejemplo, el número total de picaduras o la distribución de profundidades de picadura permite obtener la distribución pariente. Sin embargo, este modo de adquisición de datos requiere un trabajo experimental considerable que en algunos casos es imposible de practicar <sup>[5]</sup>.

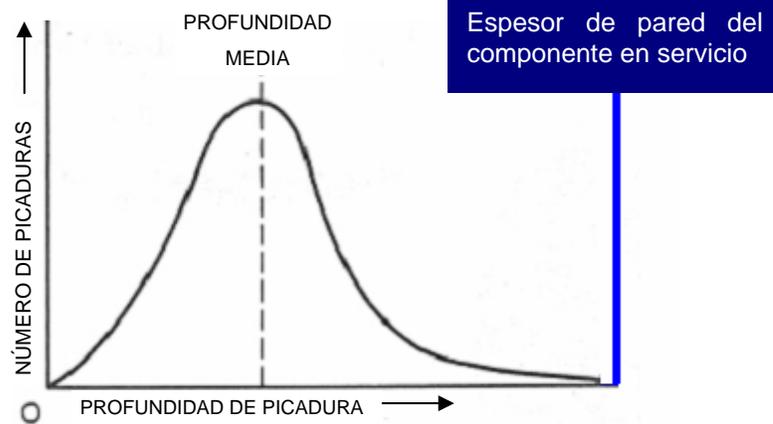
Hasta el momento no está claro el criterio para juzgar qué tipo de distribución pariente ajusta a qué tipo de proceso de corrosión. Conocimientos recientes de clasificación del fenómeno de picadura son resumidos en la Tabla (6) <sup>[5]</sup>. Algunos casos enlistados de esta tabla podrían ajustarse mejor a distribuciones de valores extremos. Sin embargo, en las primeras etapas de análisis, el criterio para juzgar que tipo de distribución concierne a un fenómeno de corrosión es bastante empírico. Así que, cuando se obtienen datos de corrosión, es aconsejable verificar primero que tipo de distribución pariente ajusta mejor a los datos <sup>[5]</sup>.

Tabla 6. Ejemplos de aplicación de distribuciones parientes.

Distribución de Poisson.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Número de Picaduras</li> </ul>
Distribución Exponencial.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempo de falla de cargado con-H- 0.9% C acero bajo carga constante.</li> <li>• Periodo de incubación para iniciación de corrosión por picaduras de S.S. tipo 304 en solución de NaCl al 3.5%.</li> <li>• Periodo de incubación para iniciación de corrosión en hendiduras en S.S. tipo 304 y 444 en solución de NaCl al 3%.</li> </ul>
Distribución Normal.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Potencial de picadura de S.S. tipo 304 en solución de NaCl al 3.5%.</li> <li>• Profundidad de picadura de Acero al carbono de ductos abastecedores de agua fresca.</li> </ul>
Distribución Log-Normal.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempo de falla en SCC de aleaciones de Al en solución de NaCl al 3.5%.</li> <li>• Tiempo de falla en SCC de S.S. tipo 304 en agua pura a alta temperatura.</li> <li>• Tiempo de falla en SCC de S.S. tipo 310 en solución de MgCl.</li> <li>• Tiempo de falla en SCC de la aleación 7457 base Al en solución de NaCl al 3%.</li> <li>• Distribución de picaduras en tubos de hierro enterrados <sup>[8]</sup></li> </ul>

### 2.4.1. Evaluación del daño por picadura.

Debido a que la picadura es una forma de corrosión localizada, la prueba convencional de pérdida de peso no puede ser usada para evaluarla o con propósitos de comparación. La pérdida de metal es muy pequeña y no indica la profundidad de penetración. La medición de la profundidad de picadura es complicada por el hecho de que existe una variación en las profundidades del espécimen expuesto como se muestra en la Figura (13). Se debe notar que el promedio de la profundidad es una pobre manera de estimar el daño por picadura, ya que la picadura más profunda es la que causa la falla del sistema o estructura [44].



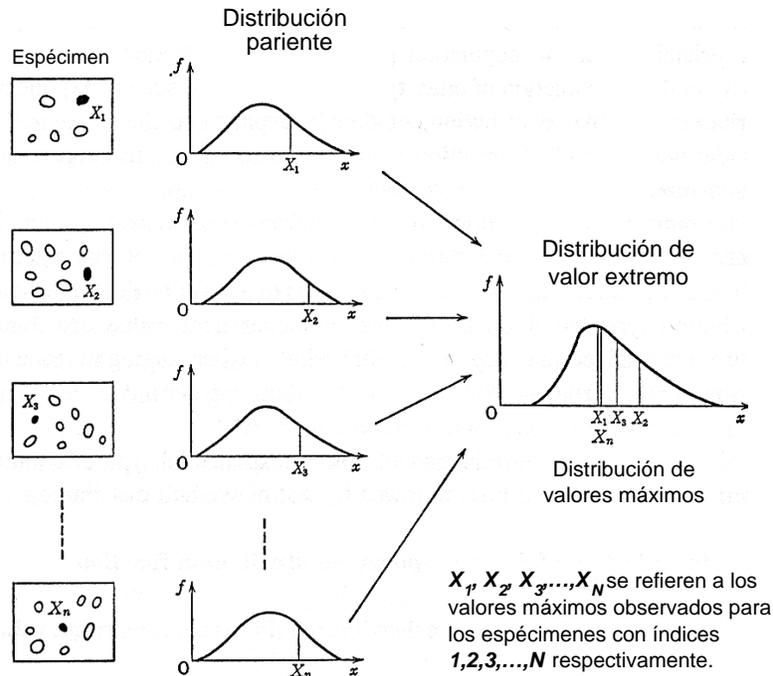
**Figura 13.** Relación típica entre la profundidad de picaduras y el número de picaduras que aparecen sobre una superficie corroída [40].

La Figura (13) muestra que la medición de la máxima profundidad de picadura podría ser una forma más confiable de determinar el daño por picadura [44] de un componente en servicio, ya que estas picaduras son las que provocan la falla de los componentes.

#### *Distribución de valores extremos del fenómeno de corrosión.*

La distribución de la totalidad de los datos de un área puede ser descrita por una distribución pariente como la descrita esquemáticamente en la Figura (14). En la adquisición de datos de corrosión localizada, un procedimiento común es la

obtención de la máxima profundidad de picadura en cada área analizada (máximo del bloque), **MB**. Estos datos de valores máximos deben ser analizados de acuerdo a la estadística de valores extremos, donde el análisis (por ejemplo, máxima profundidad de picadura), es realizado a través de una distribución de valores extremos (Weibull, Frechet y Gumbel) [5].



**Figura 14.** Distribuciones fundamentales y distribuciones de valores extremos [5].

*Valores estadísticos extremos en corrosión (efecto del tamaño de muestras y del tiempo en las pruebas de corrosión).*

Cuando los datos de corrosión no están disponibles, generalmente se diseñan pruebas en laboratorio que simulen las condiciones de operación. El tamaño de las pruebas y la duración de las mismas se encuentran en un amplio rango dependiendo del propósito de las pruebas y del cliente. En general existen tres categorías. El primero se lleva a cabo en el laboratorio y puede durar unos días. El segundo se realiza en una planta piloto cuya duración es de hasta de unos cuantos meses y es generalmente para el diseño y fabricación de aparatos. El

tercero proviene de las inspecciones de planta, las cuales tienen que ver con el mantenimiento de la planta y dura incluso años. En estos generalmente se busca estimar la vida residual o la evaluación de la operación segura [5, 26].

*Tres tipos de distribuciones para valores extremos.*

Afortunadamente, existe un método para relacionar las diferencias en espacio y tiempo mediante la teoría estadística de los valores extremos. Gumbel realizó un tratamiento comprensible de la teoría estadística de los valores extremos, mostrando ejemplos de aplicación en distintos campos, los cuales incluyen el análisis de la máxima profundidad de picadura de tubos de acero corroídos [4]. De acuerdo a Gumbel, la distribución de valores extremos puede ser reducida a tres tipos de distribuciones asintóticas que son aplicables a un gran número de ejemplos:

$$\text{Tipo I : } F(x) \sim \exp[-\exp(-x)] \quad \text{Distribución de Gumbel} \dots (12)$$

$$\text{Tipo II : } F(x) \sim \exp(-x^{-\xi}) \quad \text{Distribución de Frechet} \dots (13)$$

$$\text{Tipo III : } F(x) \sim \exp[-(\omega - x)^{\xi}] \quad \text{Distribución de Weibull} \dots (14)$$

Cada una de las distribuciones posee dos variaciones, una para máximos y otra para mínimos; por lo que existen seis distribuciones de valores extremos. El Tipo I se utiliza generalmente para los valores máximos y el Tipo III para los valores mínimos (espesor remanente) cuando ocurre el fenómeno de corrosión [4, 5].

*Distribución generalizada de valores extremos.*

Cuando los datos de corrosión para los valores mínimos y máximos son recolectados, se debe decidir a qué tipo de distribución de valores extremos deben de ser ajustado los datos para su posterior análisis. Con respecto a este propósito, se cuenta con distintos métodos de prueba para el análisis de la cercanía de los ajustes propuestos, incluyendo la prueba chi-cuadrada, la prueba de Komologorov, los estadísticos de relación de probabilidad (LR) y otras [4].

La distribución generalizada de valores extremos (**GEVD**) ha sido introducida en la determinación de la certeza de los ajustes. Esta función de probabilidad esta dada por:

$$F(x) = \exp\left\{-\left[-\xi(x - \lambda)/\delta\right]^{1/\xi}\right\}, \quad \xi x \leq \delta + \lambda\xi \dots \dots \dots (15)$$

donde  $\lambda$  y  $\delta$  son los parámetros de localización y escala respectivamente, y  $\xi$  es el parámetro de forma. Este parámetro posee la propiedad única de determinar el tipo de distribución a la cual obedecen los datos analizados a través de la definición de su valor absoluto y su signo [4]:

$$\xi = 0 \quad \text{Tipo I}, \quad \xi < 0 \quad \text{Tipo II} \quad \text{y} \quad \xi > 0 \quad \text{Tipo III}$$

*Estimación de máxima profundidad de picadura mediante la estadística de valores extremos.*

La estadística de valores extremos mediante el uso de la distribución de Gumbel es comúnmente utilizada en la estimación de la máxima profundidad de picadura y en su dependencia con el área analizada [5, 9, 11, 12, 17, 33 45]. Se ha propuesto un procedimiento estandarizado para el análisis de la máxima profundidad de picadura, usando la distribución de Gumbel en conjunto con el concepto de periodo de retorno. El método estima la máxima profundidad de picadura sobre una gran área, a partir de la inspección de especímenes de área reducida [5].

La distribución de Gumbel es expresada como:

$$G(x) = \exp\{-\exp[-(x - \lambda) / \delta]\} \dots \dots \dots (16)$$

donde  $G(x)$  es la probabilidad acumulativa de la profundidad de picadura,  $x$ , y  $\lambda$  y  $\delta$  son los parámetros de localización y escala, respectivamente. La función de densidad de probabilidades  $g(x)$ , esta dada por:

$$g(x) = \left(\frac{1}{\delta}\right) \exp\left\{-\frac{(x - \lambda)}{\delta} - \exp\left[\frac{(x - \lambda)}{\delta}\right]\right\} \dots \dots \dots (17)$$

La variable normalizada  $Y$  para la distribución de Gumbel se define por:

$$Y = (x - \lambda) / \delta \dots \dots \dots (18)$$

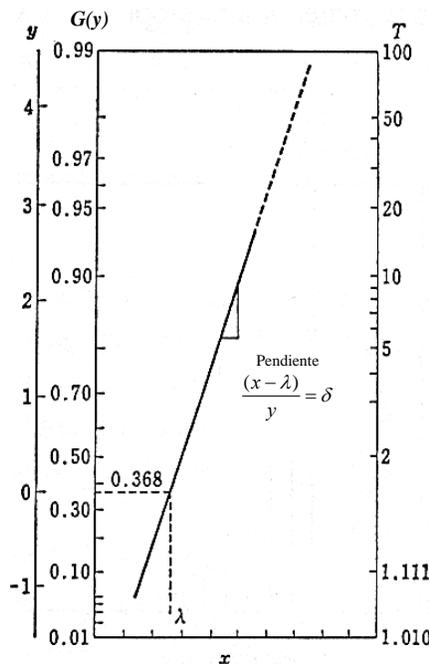
Así, la distribución de Gumbel queda como

$$\begin{aligned} G(y) &= \exp(-\exp^{-Y}) \quad \text{entonces} \\ y &= -\ln(-\ln(Y)) \quad \dots \dots \dots (19) \end{aligned}$$

La ecuación anterior, es utilizada para la construcción de gráficos en el papel probabilístico de Gumbel. La Figura (15), es construida con valores de  $y$  en el eje de las ordenadas, asociados con valores de probabilidad acumulativa  $G(y)$  calculada de la ecuación (19) en el mismo eje. Los valores máximos de la variable  $x$  son representados en el eje horizontal usando una escala lineal. Entonces, la probabilidad acumulativa  $G(y)$  de la variable  $x$  obedece a la distribución de extremos del tipo Gumbel si es posible trazar una línea recta en este tipo de gráfico [4, 5].

El valor de la coordenada  $x$  para  $y = 0$  (en el caso de la Figura (15),  $G(y) = e^{-1} = 0.368$ ) corresponde al parámetro de localización  $\lambda$  y la pendiente  $(x-\lambda)/y$  al parámetro de escala  $\delta$  de la distribución de Gumbel.

El periodo de retorno  $T$  indicado en el eje vertical del lado derecho de la Figura (15), representa el número de observaciones necesarias para encontrar un valor de  $x$  dado. En otras palabras,  $T$  representa el número de observaciones que deben de ser realizadas, para que uno de los valores observados pueda ser igual o menor a un valor  $x$  definido.



**Figura 15.** Gráfica de la distribución de probabilidades de la profundidad de picadura en un área pequeña sobre papel probabilístico de Gumbel, de la cual puede ser estimada la profundidad máxima para una superficie más grande [5].

**2.5. Análisis de extremos sobre el umbral de excedencias (POT).**

Si una serie entera de observaciones periódicas de un fenómeno se encuentra disponible, el análisis sobre el umbral de excedencias **POT (Peak Over Threshold)** representa una mejor alternativa en el análisis de los valores extremos del proceso, con respecto al análisis realizado solamente a partir de los datos recabados del máximo del bloque. Esto es, si  $X_1, X_2, \dots$ , representan una secuencia de variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas, que poseen una función de distribución  $F$ , es natural considerar que los eventos extremos de  $X_i$ , los cuales exceden el valor un umbral ( $u$ ) suficientemente elevado, seguirán una descripción de comportamiento estocástico de eventos extremos que está definido por la probabilidad condicional:

$$Prob\{X > u + x \mid X > u\} = \frac{1 - F(u + x)}{1 - F(u)}, \quad x > 0. \dots \dots \dots (3)$$

Esto es, si la distribución pariente  $F$  fuera conocida, la distribución de excedencias, ecuación (3), a partir del valor  $u$ , puede ser determinada. Este tipo de análisis es equivalente al uso de **GEVD** (General Extreme Value), en la cual se realiza la aproximación de la distribución de los valores máximos a través del método de recolección de datos de **MB**. En este último método, sin embargo, se desconocen los valores de los datos de la distribución pariente de la población del proceso analizado [32].

**2.5.1. Distribución generalizada de Pareto.**

Sea  $X_1, X_2, \dots$ , una secuencia de variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas con una función en común  $F$ , que corresponden a:

$$M_N = \max \{ X_1, X_2, \dots, X_N \} \dots \dots \dots (20)$$

Denotando un término arbitrario en la secuencia  $X_i$  de  $X$ , y suponiendo que la función  $F$  pertenece a la familia de **GEV**, entonces para un valor de  $N$  adecuado se obtiene:

$$Pr\{M_N \leq x\} \approx G(x) \dots \dots \dots (21)$$

Donde:

$$GEVD = \exp \left\{ - \left[ 1 + \xi \left( \frac{z - \lambda}{\delta} \right) \right]^{-1/\xi} \right\} . . . . . (22)$$

Representa la distribución generalizada de extremos **GEVD**,  $\lambda$  es el parámetro de localización ( $-\infty < \lambda < \infty$ ),  $\delta$  es el parámetro de escala ( $\delta > 0$ ), y  $\xi$  es el parámetro de forma. Entonces, para un valor adecuado de  $u$ , la función de distribución de excedencias ( $X - u$ ), Condicionada a  $X > u$ , es aproximadamente:

$$H(z) = 1 - \left( 1 + \frac{\xi z}{\tilde{\delta}} \right)^{-1/\xi} \text{ donde } \left( 1 + \frac{\xi z}{\tilde{\delta}} \right) > 0 . . . . . (23)$$

Función que representa la distribución generalizada de Pareto **GPD**, donde,  $z = x - u$  son las excedencias, condicionadas por  $X > u$ , siendo  $X$  la variable aleatoria. El parámetro de forma de esta distribución,  $\xi$  es el mismo parámetro de la distribución GEV, y  $\tilde{\delta}$  es el parámetro de escala de la distribución **GPD**. El parámetro de escala de **GPD** se relaciona con el parámetro de escala  $\delta$  de la distribución **GEV** a través de la expresión (24) [32]:

$$\tilde{\delta} = \delta + \xi(u - \lambda) . . . . . (24)$$

El planteamiento anterior implica que, si para el método de medición del máximo del bloque **MB** se tiene una distribución aproximada a **GEVD**, entonces el umbral de excedencias posee una distribución que es descrita por la distribución generalizada de Pareto  $H(z)$ . Aún más, los parámetros de **GPD**, pueden ser inequívocamente determinados por su asociación con la distribución **GEVD** obtenidas a través del **MB**. Particularmente, el parámetro  $\xi$  de la ecuación (23), es igual al de su correspondiente distribución **GEVD**, ecuación (22).

La dualidad entre las distribuciones **GEV** y **GPD** señala que el parámetro de forma es dominante en la determinación cualitativa de las dos distribuciones.

En este trabajo en particular, se asume que la distribución de las profundidades de picadura del análisis sobre el umbral de excedencias **POT**, responde a una distribución exponencial con el parámetro de forma  $\xi = 0$  para la **GPD** [32], dando paso a:

$$H(z) = P(X \leq x | X > u) = 1 - \exp\left(-\frac{x-u}{\tilde{\delta}}\right) \dots \dots \dots (25)$$

Del mismo modo, al considerar que el parámetro de forma es  $\xi = 0$ , la distribución **GEVD** corresponde a una distribución de Gumbel, con una función de distribución definida como:

$$G(x) = \exp\left\{-\exp\left[-\left(\frac{x-\lambda}{\delta}\right)\right]\right\} \quad -\infty < x < \infty \dots \dots \dots (26)$$

Se ha encontrado que si se puede asumir que el número total de excedencias  $\theta$  sobre el umbral  $u$  sigue a una distribución de Poisson con parámetro  $\psi$  [46]:

$$p(\theta) = e^{-\psi} \frac{\psi^\theta}{\theta!}, \quad \theta \in N \dots \dots \dots (27)$$

siendo  $\psi$  el número promedio de excedencias por cupón, entonces la distribución de excedencias **GPD** posee una forma exponencial, con su correspondiente parámetro de escala  $\tilde{\delta}$ , ecuación (25). Entonces los máximos de los excesos poseen una distribución de Gumbel, ecuación (23), con sus parámetros definidos como:

$$\delta = \tilde{\delta} \quad y \quad \lambda = u + \tilde{\delta} \ln \psi \dots \dots \dots (28)$$

Por otro lado, tomando en cuenta que una de las aplicaciones principales de la teoría de valores extremos se encuentra en la predicción del riesgo de perforación de áreas extensas, a partir del análisis de pequeñas áreas, es común la utilización de periodo de retorno, para dar cumplimiento a esta tarea. Como se ya se ha mencionado, el periodo de retorno  $T$  corresponde al número de observaciones que en promedio deben realizarse para obtener un valor menor o igual a  $x$ , el cual es previamente definido. Haciendo referencia en particular para este estudio, el periodo de retorno  $T$  es el número de observaciones que deben realizarse para obtener un valor de profundidad de picadura  $x$  dado. El periodo de retorno para una distribución de Gumbel esta dado por:

$$G(x_m) = 1 - \frac{I}{N} \dots \dots \dots (28)$$

donde  $N$  es el número de cupones necesarios para observar el valor de picadura,  $X_m$ .

El valor de  $X_m$  es calculado como:

$$X_m = \lambda - \delta \ln \left( -\ln \left[ 1 - \frac{I}{N} \right] \right) \dots \dots \dots (29)$$

Por otro lado, el periodo de retorno para la distribución **GPD** con el parámetro de forma  $\xi = 0$ , da el valor de profundidad de picadura  $\tilde{X}_m$  en base al número total de excedencias  $\theta$ . Por lo tanto,  $\tilde{X}_m$  queda definido como:

$$\tilde{X}_m = u + \tilde{\delta} \ln \theta \dots \dots \dots (30)$$

Los métodos del análisis **MB** y **POT**, fueron aplicados en el análisis de los valores extremos generados experimentalmente en este trabajo. Demostrando formalmente que los valores máximos de profundidad de picadura se encuentran dentro del dominio de atracción de la distribución Gumbel [33]. Adicionalmente, se muestra que el análisis sobre el umbral de excedencias, conduce a una distribución de tipo exponencial, la cual corresponde a la distribución pariente de los valores extremos.

**2.6. Modelación del proceso de corrosión por picadura.**

Existen investigaciones donde la predicción del crecimiento de las picaduras toma como base fundamental las relaciones de los parámetros del modelo con las variables fisicoquímicas que intervienen directamente en el proceso de corrosión [8, 9, 35]. La ley de crecimiento bajo la cual se plantean estos modelos es:

$$y_{max} = At^\alpha \dots \dots \dots (31)$$

donde  $y_{max}$  es la profundidad máxima de picadura,  $t$  es el tiempo de exposición y  $\alpha$  y  $A$  son constantes.

Dentro de los trabajos más recientes desarrollados se encuentra el de J. Velásquez <sup>[9]</sup>, donde se obtienen ajustes adecuados de la evolución de la profundidad máxima de picaduras. En este trabajo se toman en cuenta las propiedades fisicoquímicas del sistema, en este caso, de ductos enterrados. En la investigación de Velásquez <sup>[9]</sup> se presenta un análisis estadístico del proceso de corrosión por picadura externa en suelos relacionada con la cantidad de fugas pequeñas presentes en los sistemas de ductos de transmisión de hidrocarburos. Las variables analizadas en la investigación fueron: el potencial Redox,  $pH$ , potencial tubo-suelo, resistividad, humedad, densidad aparente y contenido de iones cloruro, bicarbonato y sulfatos. En el estudio se determinó que, tanto la concentración de iones cloruro como el  $pH$  son las variables presentes en el sistema que tienen la mayor influencia al favorecer la presencia corrosión por picadura. También se demostró que los datos de valores extremos de profundidad obtenidos de tuberías enterradas ajustan a una distribución de Gumbel y finalmente que los modelos no lineales presentan un mejor ajuste del fenómeno de crecimiento de picaduras.

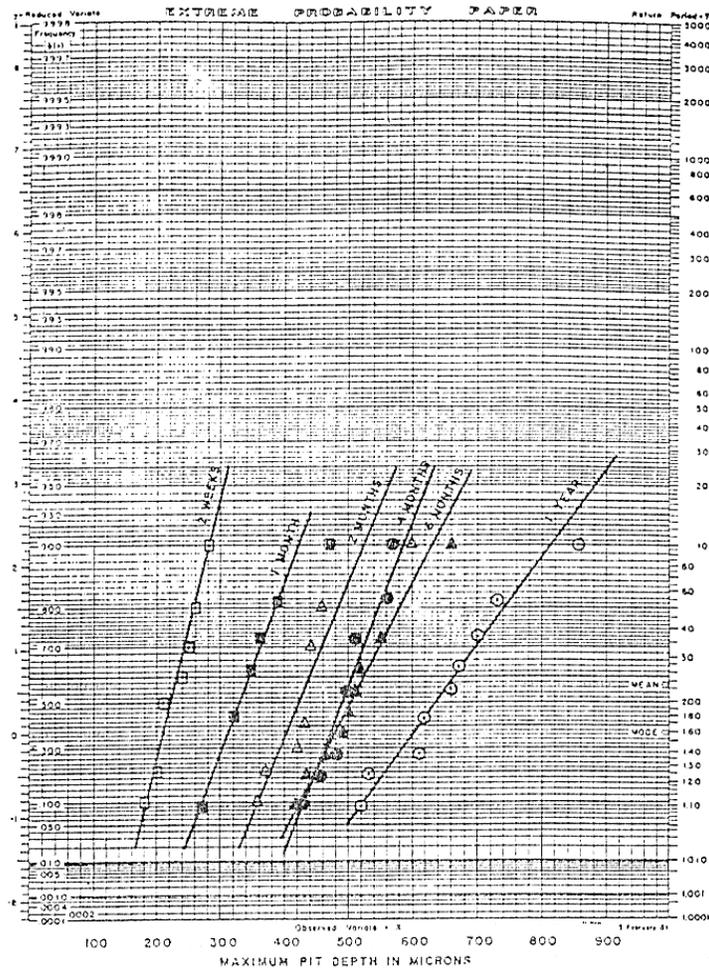
A continuación se mencionarán algunos de los trabajos desarrollados que han analizado el fenómeno de corrosión por picadura en distintos medios y materiales. Por su concepción, estos trabajos han servido como puntos de referencia para el desarrollo de la investigación plasmada en esta tesis.

Aziz <sup>[11]</sup>, realizó el estudio en aleaciones de aluminio, aplicando la teoría de valores extremos en el análisis de los datos de máxima profundidad de picadura, demostrando por primera vez que se obtiene un ajuste adecuado mediante la distribución de extremos tipo Gumbel. La Figura (16), muestra las líneas rectas obtenidas de los distintos tiempos de experimentación obtenidos por Aziz al graficar la máxima profundidad de picadura y su correspondiente frecuencia relativa acumulativa en papel probabilístico de extremos, hecho que fue confirmado posteriormente por Eldredge <sup>[47]</sup>

Adicionalmente Aziz <sup>[11]</sup>, realizó el análisis sobre las curvas obtenidas de la medición en rangos de todas las profundidades de picaduras presentes en 20 superficies expuestas, (10 cupones con dos caras expuestas), de la aleación de

aluminio. Demostró que el movimiento en conjunto de la curva de frecuencia de profundidades hacia valores mayores de profundidad de picadura, se presenta hasta los dos meses de exposición ya que posteriormente la curva entra en un estado estacionario donde el valor medio de la distribución permanece en 500  $\mu\text{m}$  desde los dos meses a un año de exposición, tiempo que duró el estudio. Con esto, Aziz terminó con las especulaciones acerca de que la curva obtenida de la medición de todos los defectos corresponde a una distribución Normal que se desplaza en conjunto a valores de mayor profundidad conforme incrementa el tiempo de exposición.

Aziz determinó que el comportamiento de la curva de profundidades se debe a que las picaduras en diferentes partes de la curva se propagan a diferentes velocidades. En particular, solo las picaduras más profundas continúan propagándose después de los dos primeros meses de exposición, aunque se presenta una disminución constante de su velocidad de crecimiento, atribuyendo el comportamiento anterior a que los productos de corrosión sofocan la propagación de las picaduras. Los resultados mostrados por Aziz auxiliaron en el análisis e interpretación de la relación entre las poblaciones de máximos y las distribuciones parientes obtenidas experimentalmente en el presente trabajo. Adicionalmente, la base de datos experimentales de Aziz fue empleada en el desarrollo del modelo de iniciación y crecimiento de múltiples picaduras propuesto y publicado como parte de este trabajo <sup>[15]</sup>. También, se utilizaron los resultados de Aziz en la discusión presentada durante el desarrollo de este trabajo, acerca de la caracterización estadística de la corrosión por picadura <sup>[33]</sup>.

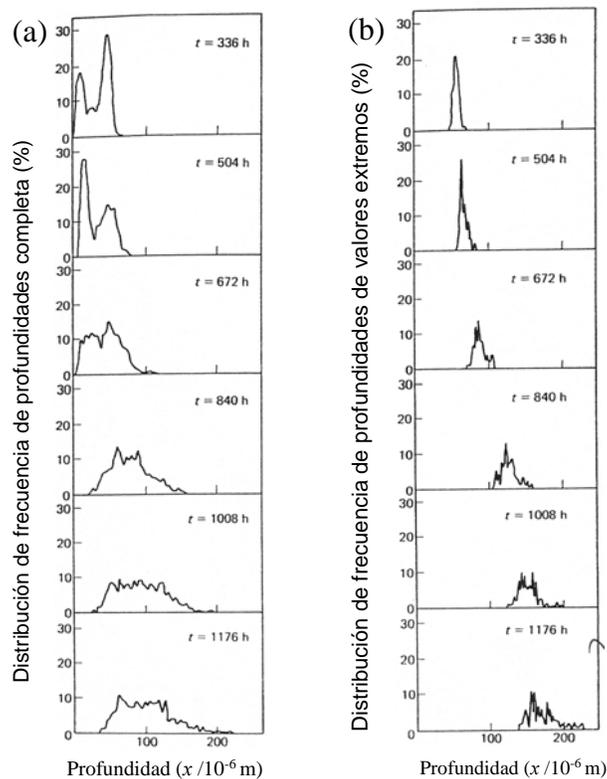


**Figura 16.** Datos de máxima profundidad de picadura obtenidos a distintos periodos de inmersión en aluminio 2S, graficados mediante la frecuencia acumulativa relativa <sup>[11]</sup>.

Strutt <sup>[12]</sup> realizó el estudio del proceso de picadura en acero bajo carbono manganeso BS 4360 50D. Durante la investigación se sometieron los cupones de prueba a inmersión dentro de una solución cuya composición simuló el agua de mar. El experimento fue realizado por siete semanas, obteniendo un espécimen de 10 × 38 × 48 mm para cada tiempo de prueba. El primer espécimen fue extraído después de dos semanas de inmersión y posteriormente, los especímenes restantes fueron extraídos a intervalos de una semana. La medición de la profundidad de picadura fue realizada en un equipo Talymin 410, del cual se obtuvieron cinco perfiles de profundidad por cupón, las cuales fueron clasificadas

en rangos de 200  $\mu\text{m}$  de profundidad, obteniendo de esta manera 225 lecturas de profundidad de picaduras por espécimen.

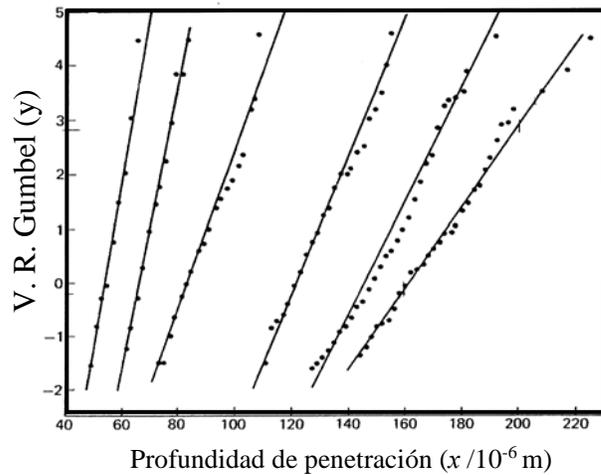
A partir, de los resultados de los perfiles se produjeron los histogramas de frecuencia de cada espécimen, Figura (17 (a)), encontrando que ninguno ajustó a los modelos estadísticos ya conocidos (normal, log-normal etc.). Sin embargo, se encontró que algunos de los histogramas obtenidos contenían una distribución bimodal. A pesar de lo anterior, Strutt encontró que las colas de todas las distribuciones sugieren que los modelos de valor extremo pueden ser utilizados exitosamente en el modelado de las picaduras más profundas, Figura (17(b)).



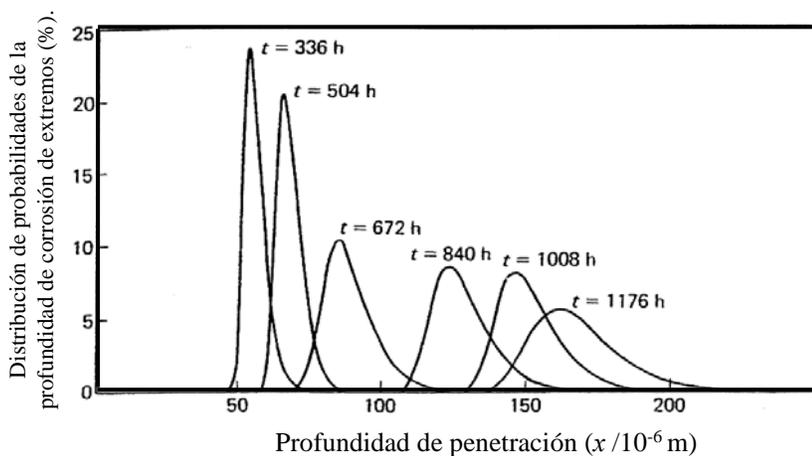
**Figura 17.** Variación de la distribución de frecuencia de profundidades durante el tiempo de inmersión. (a) Distribución completa de profundidades y (b) distribución de valores extremos <sup>[12]</sup>.

En el trabajo de Strutt <sup>[12]</sup> se trataron de hacer por primera vez inferencias de la máxima profundidad de picadura a través de la totalidad de las profundidades correspondientes a los cupones de prueba, es decir, usando la distribución

pariente. A pesar de no haber establecido esta relación con éxito, el autor concuerda que la mejor alternativa de análisis del fenómeno de picaduras se encuentra en la estadística de valores extremos. La Figura (18), muestra el ajuste a la distribución de valores extremos de los resultados experimentales, mientras que la Figura (19), muestra la distribución de probabilidades proveniente de los ajustes experimentales a través del tiempo.



**Figura 18.** Variación de la función de valor extremo con respecto al valor de profundidad máxima  $x$  en los experimentos de Strutts [12].



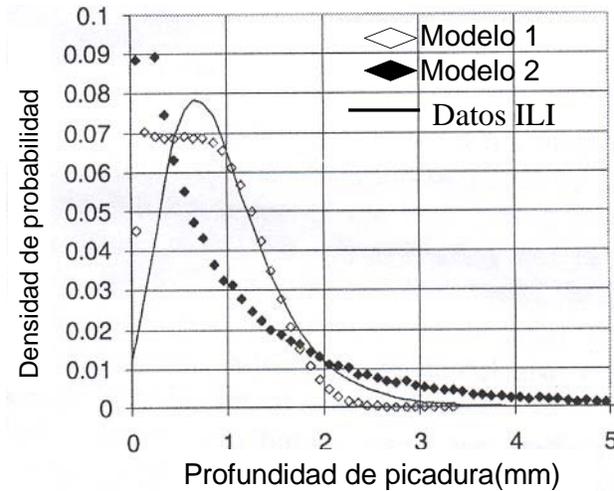
**Figura 19.** Variación de la distribución de probabilidades de la profundidad de picadura con respecto al tiempo de exposición en los experimentos de Strutts [12].

A pesar de que en el trabajo de Strutt no se realiza el análisis de las distribuciones obtenidas mediante los perfiles de profundidad, los resultados mostrados por su investigación complementaron el análisis realizado, acerca de las distribuciones obtenidas de todas las profundidades de picadura contenidas en los cupones de prueba durante el desarrollo experimental del presente trabajo. Esto permitió afirmar que la población total de picaduras contenida en un cupón exhibe velocidades de crecimiento distintas, donde la mayor velocidad de crecimiento la poseen las picaduras más profundas. Adicionalmente, los datos generados por Strutt, al igual que los datos de Aziz <sup>[11]</sup>, fueron empleados como base de datos para el desarrollo inicial del modelo de iniciación y crecimiento de múltiples picaduras, generado durante el presente trabajo <sup>[15]</sup>, así como en la discusión de la caracterización estadística de la corrosión por picadura <sup>[33]</sup>.

L. Fenyesi <sup>[48]</sup> propuso dos modelos estocásticos para predecir el crecimiento de los defectos de corrosión obtenido durante la inspección de ductos de transporte de hidrocarburos. El primer modelo es una aproximación tradicional ya que el comportamiento pasado del defecto es usado para predecir la velocidad futura, considerando que cada defecto está en un ambiente único donde el rango de velocidades de crecimiento es limitado. El segundo modelo es desarrollado bajo la suposición de que los defectos presentes pueden tomar cualquier valor de velocidad (de acuerdo al rango de velocidades de la población), en cualquier intervalo de tiempo, por lo que se realiza una selección arbitraria de velocidades observadas con anterioridad y las mismas son asignadas a los defectos. A partir de estos criterios se realizan simulaciones del inicio y el crecimiento de los defectos de lo cual se obtienen distribuciones de probabilidad, que son comparadas con las distribuciones de probabilidad de los datos de ILI de una línea en operación.

Un aspecto importante de este trabajo es que confirma que la mejor alternativa de análisis de los defectos de picadura es a través de la estadística de extremos y en particular de la distribución de Gumbel, en el caso de lidiar con datos de máxima profundidad. La principal desventaja del modelo propuesto se encuentra en que la calidad del ajuste obtenido con respecto a la distribución de los datos de

ILI, depende de la realización de las correctas “suposiciones” de velocidad de crecimiento mínimo y máximo así como del número de defectos que se activen o detengan en el crecimiento en un intervalo de tiempo. Ambos modelos sobreestiman a la distribución real por lo cual se incrementa la importancia de las suposiciones hechas. La Figura (20) muestra el resultado de los dos ajustes propuestos en el trabajo mencionado.



**Figura 20.** Gráfica de la distribución real obtenida de ILI y la de los procesos estocásticos, para los mejores valores supuestos <sup>[48]</sup>.

Provan y Rodríguez <sup>[13]</sup> usaron por primera vez el proceso de cadenas de Markov para modelar el crecimiento de las picaduras <sup>[38]</sup>. En el trabajo de Provan se describe al crecimiento de picadura como una función del tiempo y se propone que el crecimiento se da a través de estados, donde cada estado representan un valor de profundidad mayor conforme el estado aumenta ( $j = 1, 2, \dots, n$ ), es decir,  $j$  es la representación de todas las posibles profundidades, Figura (21), que satisfacen la ecuación de avance de Kolmogorov. Es decir, a través de la solución de la ecuación (6), se determina la probabilidad de que la picadura se encuentre a cierta profundidad o menor (estado) después de un cierto tiempo. Dicha probabilidad depende únicamente de los valores del estado inmediato anterior, del tiempo transcurrido ente estados y de la función de transición propuesta  $\lambda(t)$ .

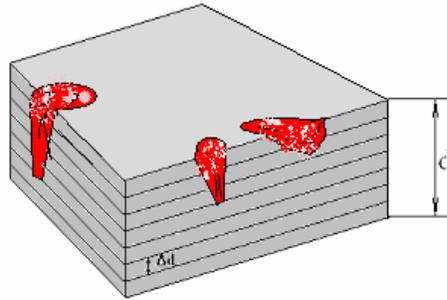


Figura 21. Discretización del espesor del material en estados de Markov.

$$\frac{dp_{ij}(t)}{dt} = -\lambda(t)p_{ij}(t) + \lambda_{j-1}(t)p_{ij-1}(t) \dots \dots \dots (6)$$

Las probabilidades de la ecuación son llamadas probabilidades de transición y definen la transición de pasar de un estado  $i$  al estado  $j$  durante un intervalo de tiempo  $\tau$  a  $t$ , que satisfacen las siguientes condiciones:

$$0 \leq p_{ij}(\tau, t) \leq 1 \quad y \quad i, j \quad y \quad \tau, t \geq 0$$

$$\sum_j p_{ij}(\tau, t) = 1 \quad y \quad i \quad y \quad \tau, t \geq 0$$

$$p_{ij}(0, 0) = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

Los autores proponen una función de intensidad de transición  $\lambda(t)$ , ecuación (7), que determina la intensidad del crecimiento de la picadura conforme aumenta el tiempo de exposición. Finalmente, el ajuste de los parámetros del modelo ( $\lambda$  y  $k$ ) se realiza mediante un método de iteración numérica no especificado en el trabajo.

$$\lambda_j(t) = j\lambda \frac{1 + \lambda t}{1 + \lambda t^k} \dots \dots \dots (7)$$

Desafortunadamente, los autores no discuten el significado físico de la expresión (7). Más importante aún es que  $\lambda_j(t)$  no tiene un significado físico, desde el punto de vista de unidades. Provan da solución a la ecuación (6) y menciona el uso de un método iterativo para el ajuste a los distintos casos de picadura (acero inoxidable y aluminio). El método de solución no es descrito en el trabajo.

Sin embargo, la publicación de Provan ayudó en el planteamiento y posterior desarrollo del modelo propuesto en este trabajo [15]. Adicionalmente, los resultados experimentales de valor medio y varianza de máxima profundidad de picadura obtenidos por el modelo de Provan permitieron realizar la comparación del ajuste obtenido con respecto al modelo propuesto y la realización del cálculo de la calidad del ajuste.

Por otro lado, en un intento de unir la iniciación y el crecimiento, Hong [14] desarrolló un modelo que describe tanto la etapa de iniciación de picaduras como la de crecimiento usando la combinación de un proceso de Poisson y uno de Markov para la generación y el crecimiento respectivamente. Hong tomó los resultados experimentales de Provan [13] y Aziz [11] para el ajuste de los parámetros de su trabajo.

La principal deficiencia de este modelo se encuentra en que la distribución de probabilidades encontrada para la determinación del valor máximo profundidad de picadura no concuerda con ninguna de las tres funciones de distribución de probabilidades de extremos. En el trabajo de Hong se concluye que la probabilidad de que la máxima profundidad de picadura sea menor o igual al estado  $i$  al tiempo  $t$  puede ser estimado por:

$$\theta_H(i, t) = \exp\left(-\nu t^\beta \left(1 - \frac{1}{\lambda t^\beta} \sum_{j=1}^i \frac{\gamma(j, \lambda t^\beta)}{(j-1)!}\right)\right), i = 1, \dots, n-1. \quad (8)$$

donde  $\nu$  es la velocidad de generación de picadura,  $\lambda$  es la velocidad de crecimiento y  $\gamma$  y  $\beta$  son parámetros del modelo que deben ajustarse.

Mediante los resultados de los valores medios reportados en el trabajo de Hong y el cálculo numérico de los valores de varianza obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo de la expresión (8). Fue posible realizar la comparación de los resultados del modelo de Hong con los resultados mostrados por el modelo propuesto durante el desarrollo del presente trabajo.

---

## **Capítulo III. Metodología experimental.**

El objetivo central de la experimentación fue realizar un estudio estadístico del proceso de corrosión por picadura, por lo que fue necesaria la inducción del fenómeno a nivel laboratorio.

La inducción de picaduras se realizó mediante la técnica de inmersión. El material de prueba fue un acero grado tubería API5L-X52 y la composición de la solución empleada fue definida a partir de resultados del análisis de las características fisicoquímicas de los suelos de la Región Sur, México <sup>[9]</sup>. Esto es, aunque se posee el conocimiento previo de los factores que favorecen la generación del proceso de picadura. El proceso de corrosión por picadura fue inducido a partir de las condiciones encontradas durante el análisis de campo, ya que, no obstante que la inmersión de los cupones representan una prueba acelerada de inducción de picaduras, se buscó reproducir el fenómeno bajo condiciones cercanas a como ésta se presenta naturalmente en los ductos enterrados.

En este trabajo, se realizaron pruebas a distintos tiempos de inmersión (1, 3, 7, 15, 21 y 30 días). De estos experimentos, se obtuvieron los datos correspondientes a las profundidades de picadura presentes en los cupones. Esto permitió realizar un estudio estadístico acerca de la naturaleza de la corrosión por picadura. De manera conjunta, durante la inmersión, fueron recopilados los potenciales a circuito abierto de los cupones en los distintos tiempos de exposición.

### **3.1. Materiales y preparación.**

La primera parte experimental constó en la selección y la preparación metalográfica de las muestras del acero de prueba.

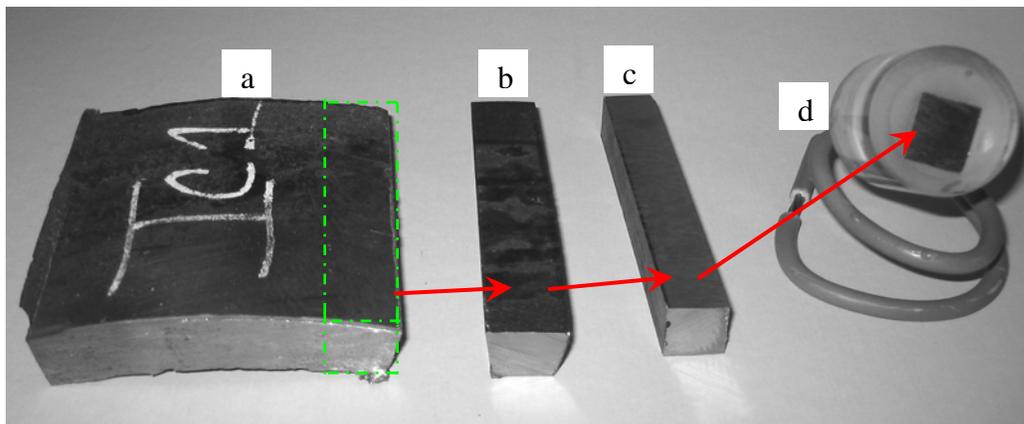
El acero empleado fue un acero grado tubería API5L-X52, este material es comúnmente utilizado en la fabricación de tubería para el transporte de hidrocarburos. La composición química de este acero se especifica en la Tabla (7). A partir de las secciones de placa extraídas del tubo, se obtuvieron superficies planas que en orden de exposición correspondiesen a la primera capa de metal en

contacto con el medio ambiente después del recubrimiento. La Figura (22) muestra las etapas de preparación para la obtención de la superficie experimental sometida a inmersión [49, 50].

El proceso de conservación de la superficie expuesta fue considerado importante, debido a las características particulares (inclusiones y microestructura) del ducto en su parte superficial, ya que estas características se encuentran directamente relacionadas con el proceso de iniciación de las picaduras.

Tabla 7. Composición química del acero utilizado (% peso).

C	Mn	Si	Cr	Mo	S	P	Ni	V
0.09	0.9	0.30	0.06	0.05	0.0013	0.0065	0.050	0.030
Cu	Al	Sn	As	Ti	Ca	N	CE	
0.130	0.024	0.007	0.004	0.017	0.0021	0.0045	0.28	



**Figura 22.** (a) Sección de placa extraída del carrete de prueba de acero API-5LX52 (b) Corte longitudinal, (c) Desbaste de recubrimiento mediante rectificado y (d) Montaje del cupón final de prueba.

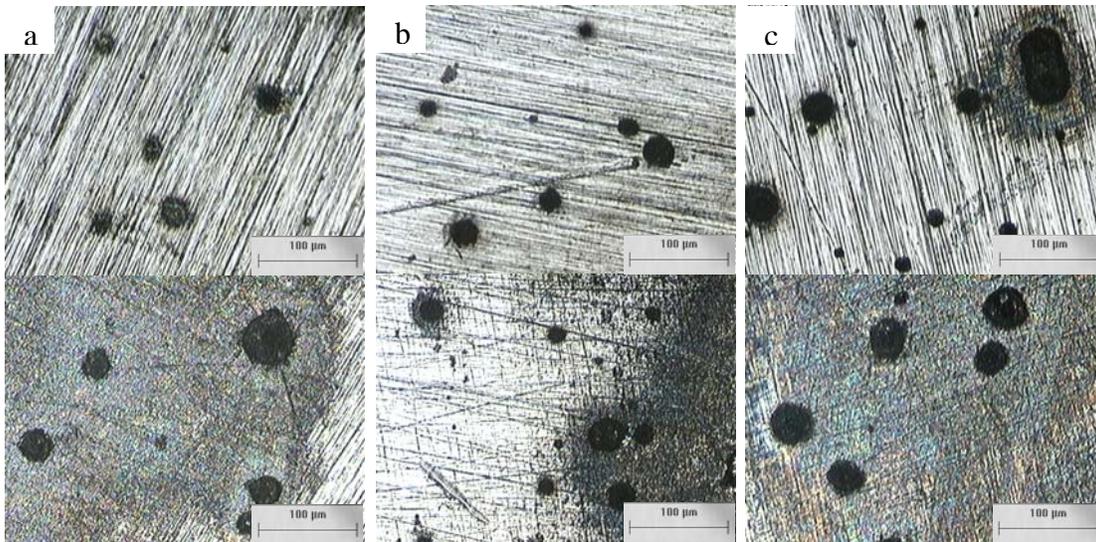
La superficie de la cara expuesta en cada una de las probetas fue de un centímetro cuadrado. El resto de la superficie expuesta del cupón fue aislada mediante el montaje del cupón en resina EPOXICA MPT-XV de la marca

EPOLYGLAS. Previo al montaje en resina, se soldó un cable de cobre en la superficie contraria a la expuesta, con la finalidad de obtener la lectura de los potenciales a circuito abierto de cada una de las muestras durante el proceso de inmersión. La Figura (22 (d)) muestra un cupón típico utilizado durante las pruebas de inmersión.

### 3.1.1. Determinación de las condiciones de inmersión.

En esta etapa se determinaron dos características importantes del sistema experimental: 1) La elección del acabado superficial del espécimen de prueba y 2) La determinación de la composición de la solución para la inducción de picaduras.

La primera parte consistió en realizar pruebas de corrosión para distintos acabados superficiales. Los acabados fueron obtenidos mediante preparación metalográfica de las muestras. Dos de las superficies utilizadas fueron empleadas con un acabado superficial proporcionado por dos distintos grados de lija de carburo de silicio (600 y 2000). El tercer acabado superficial fue obtenido mediante del pulido con alúmina de  $0.3\ \mu\text{m}$  marca Struers. La Figura (23) muestra los resultados de la apariencia de las picaduras en las distintas superficies de prueba.



**Figura 23.** Apariencia del las picaduras sobre superficies con distintos acabados superficiales: (a) lija # 600, (b) lija #2000 y (c) pulido  $0.3\ \mu\text{m}$ .

Las picaduras en esta etapa fueron inducidas mediante una solución de NaCl 0.1M <sup>[51]</sup>, la cual está asociada con la inducción de picadura en suelos tropicales. Los resultados de las pruebas realizadas mostraron que no existe gran variación cualitativa en el número de picaduras presentes en las diferentes superficies. Sin embargo, la superficie pulida, Figura (23(c)), permitió distinguir con mayor facilidad la diferencia de enfoque entre la superficie y el fondo de las picaduras en el análisis mediante microscopía óptica. Por lo tanto, se optó por este acabado superficial como el más indicado para la realización de las pruebas de inmersión, ya que la medición de las profundidades se basó en esta diferencia de enfoque.

La siguiente etapa consistió en determinar la composición de la solución utilizada para la inducción del proceso de picadura mediante la inmersión de los cupones de prueba.

Para realizar la inducción del proceso de picadura en aceros grado tubería bajo condiciones similares a las de operación, se optó por la definición de una matriz de soluciones cuyos rango de composición fueran determinados a partir de los tres distintos tipos de suelos encontrados en la Región sur, México <sup>[9]</sup> (*Arcilloso, Franco-Arcilloso y Areno- Franco-Arcilloso*).

Es importante señalar que durante el análisis de la sensibilidad del crecimiento de las picaduras con respecto a las variables fisicoquímicas encontrada durante el desarrollo del modelo propuesto por Velázquez <sup>[9]</sup>, se observó que el valor de pH y el contenido de iones cloruro, son las variables que tienen mayor influencia en la propagación de las picaduras en ductos enterrados. Así, en base a los resultados anteriores se decidió por la preparación de las soluciones de prueba tomando solamente tres parámetros (iones sulfato, iones cloruro y el valor de pH). La Tabla 8, muestra el rango máximo, medio y mínimo de los parámetros utilizados para el diseño de la matriz de soluciones, Tabla 9.

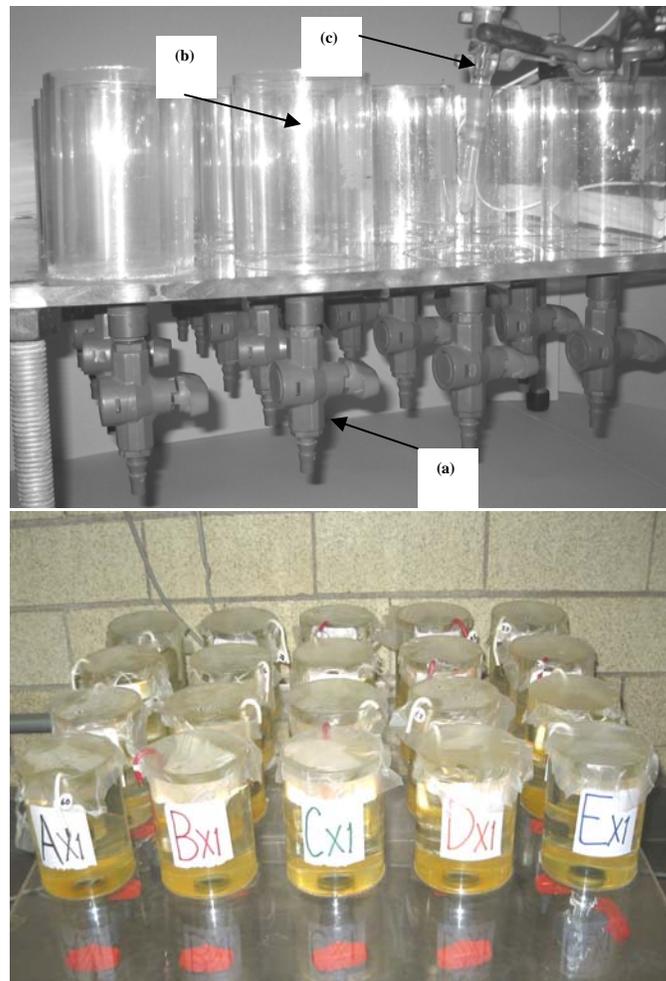
Tabla 8. Rango de Composición de los parámetros utilizados en la preparación de los electrolitos para la prueba de inmersión.

	SO <sub>4</sub> (ppm)	Cl (ppm)	pH
MÁXIMO	1370.15	289.50	9.36
MEDIA	156.98	21.34	6.17
MÍNIMO	16.84	6.61	4.35

Tabla 9. Matriz de soluciones para la inmersión.

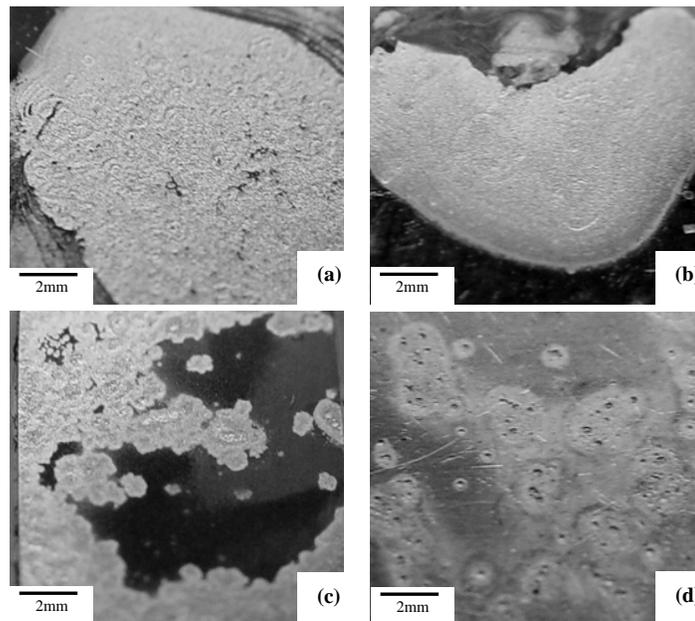
Solución	SO <sub>4</sub> (ppm)	Cl (ppm)	pH
A <sub>x1</sub>	MEDIA	MEDIA	MÁXIMO
B <sub>x1</sub>	MÁXIMO	MÁXIMO	MÁXIMO
C <sub>x1</sub>	MÍNIMO	MÍNIMO	MÁXIMO
D <sub>x1</sub>	MEDIA	MEDIA	MÍNIMO
E <sub>x1</sub>	MÁXIMO	MÁXIMO	MÍNIMO
F <sub>x1</sub>	MÍNIMO	MÍNIMO	MÍNIMO
G <sub>x1</sub>	MÁXIMO	MEDIA	MÁXIMO
H <sub>x1</sub>	MÍNIMO	MÁXIMO	MÁXIMO
I <sub>x1</sub>	MEDIA	MÍNIMO	MÁXIMO
J <sub>x1</sub>	MÁXIMO	MEDIA	MÍNIMO
K <sub>x1</sub>	MÍNIMO	MÁXIMO	MÍNIMO
L <sub>x1</sub>	MEDIA	MÍNIMO	MÍNIMO
M <sub>x1</sub>	MÍNIMO	MEDIA	MÁXIMO
N <sub>x1</sub>	MEDIA	MÁXIMO	MÁXIMO
O <sub>x1</sub>	MÁXIMO	MÍNIMO	MÁXIMO
P <sub>x1</sub>	MÍNIMO	MEDIA	MÍNIMO
Q <sub>x1</sub>	MEDIA	MÁXIMO	MÍNIMO
R <sub>x1</sub>	MÁXIMO	MÍNIMO	MÍNIMO
S <sub>x1</sub>	MÁXIMO	MÁXIMO	MEDIA
T <sub>x1</sub>	MEDIA	MEDIA	MEDIA

La matriz estuvo compuesta por 20 soluciones. Con la finalidad de observar el comportamiento del acero grado tubería a distintos tiempos de inmersión, se prepararon inicialmente sesenta cupones, permitiendo, introducir tres cupones por solución, los cuales fueron extraídos después de 1, 7 y 15 días de exposición. La Figura (24), muestra la multicelda de inmersión construida para las pruebas de inmersión, la cual constó de veinte recipientes de acrílico con una capacidad de 400 ml. de solución, con válvulas independientes de PVC, las cuales sirvieron para llevar a cabo la renovación de las soluciones.



**Figura 24.** Multicelda de inmersión (a) Válvulas de drenado, (b) Recipientes para la inmersión y (c) Electrodo de referencia Hg /  $\text{HgSO}_4$  / sat.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

La Figura (25) muestra cuatro ejemplos de las superficies de corrosión obtenidas durante las pruebas de inmersión, después de quince días sin renovación de solución. Las Figuras (25 (a)-(c)), muestran un ataque preferentemente uniforme sobre la superficie del cupón. Esta apariencia fue la más común ya que apareció en 18 de las 20 soluciones de prueba. La Figura (25(d)) muestra la superficie obtenida del cupón correspondiente a la solución  $K_{x1}$  de la matriz de soluciones. En esta solución se obtuvo de manera más clara el ataque localizado en forma de corrosión por picadura, por lo fue designada como la solución de prueba. Es importante mencionar que la solución de prueba contiene la cantidad máxima de iones cloruro, la mínima cantidad de iones sulfato y el valor de pH más ácido [9].



**Figura 25.** Apariencia superficial obtenida de la corrosión del acero grado tubería en distintas soluciones de la matriz de prueba (a), (b), y (c) ataque uniforme y (d) ataque localizado en forma de picadura.

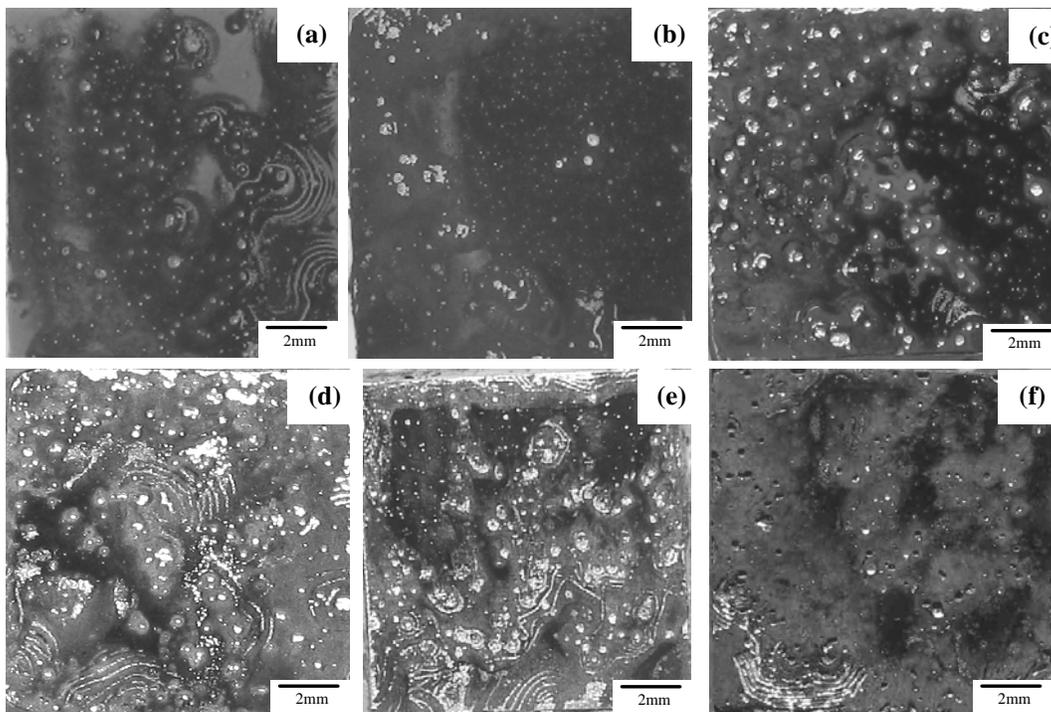
Otro aspecto importante de mencionar fue la posición de la superficie expuesta, la cual se colocó “cara abajo” con respecto a la horizontal. En relación a la influencia de dicha posición, se ha encontrado, por ejemplo, que para el caso de un espécimen de un acero 18Cr12Ni2MoTi sometido a picadura, donde la cara expuesta se mantuvo hacia arriba con respecto a la horizontal; que el crecimiento

de las picaduras fue menor a pesar de que la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  dentro de las picaduras fue mayor, en comparación con las superficies expuestas cara abajo. Esto resultó del hecho de que en el primer caso, la capa salina depositada en el fondo de la picadura resultó ser más protectora que en el segundo caso [23].

### 3.2. Resultados experimentales.

#### 3.2.1. Análisis microscópico de la corrosión por picadura.

Al determinar las condiciones para la inducción del proceso de corrosión por picadura mediante la inmersión (acabado con alúmina del  $0.3 \mu\text{m}$  y la solución  $\text{K}_{x1}$ ), se procedió a preparar un total de veinte cupones por cada uno de los tiempos experimentales. Esto implicó la preparación de un total de ciento veinte probetas individuales. Los tiempos de prueba fueron 1, 3, 7, 15, 21 y 30 días. La Figura (26) muestra las fotografías de la apariencia superficial de los cupones a los distintos tiempos de inmersión. Se observa que el mecanismo de corrosión predominante es el de picadura, ya que la mayor parte de la superficie expuesta permanece sin ataque.

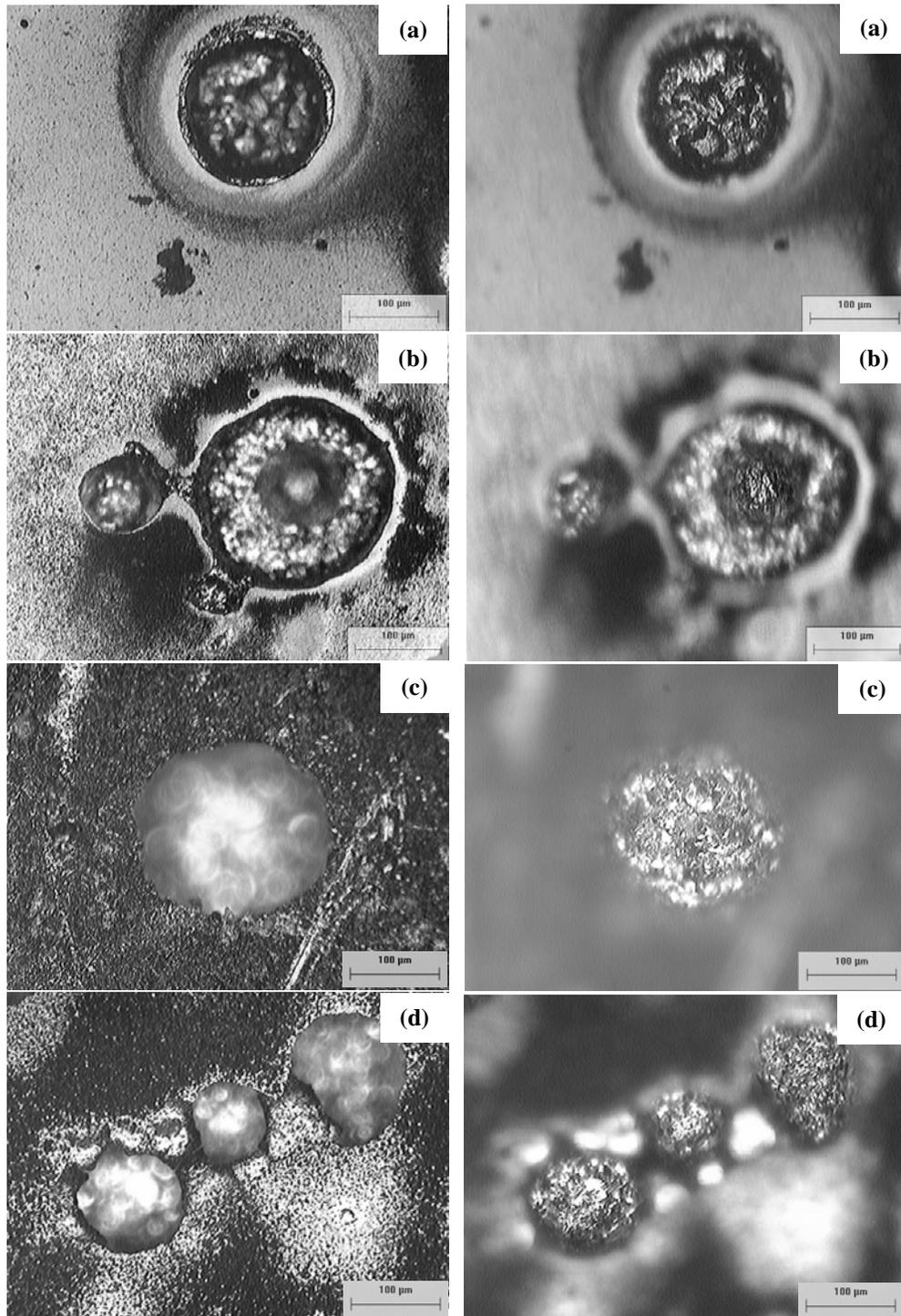


**Figura 26.** Fotografías de superficies dañadas mediante corrosión por picadura a distintos tiempos de inmersión. (a) 1, (b) 3, (c) 7, (d) 15, (e) 21 y (f) 30 días.

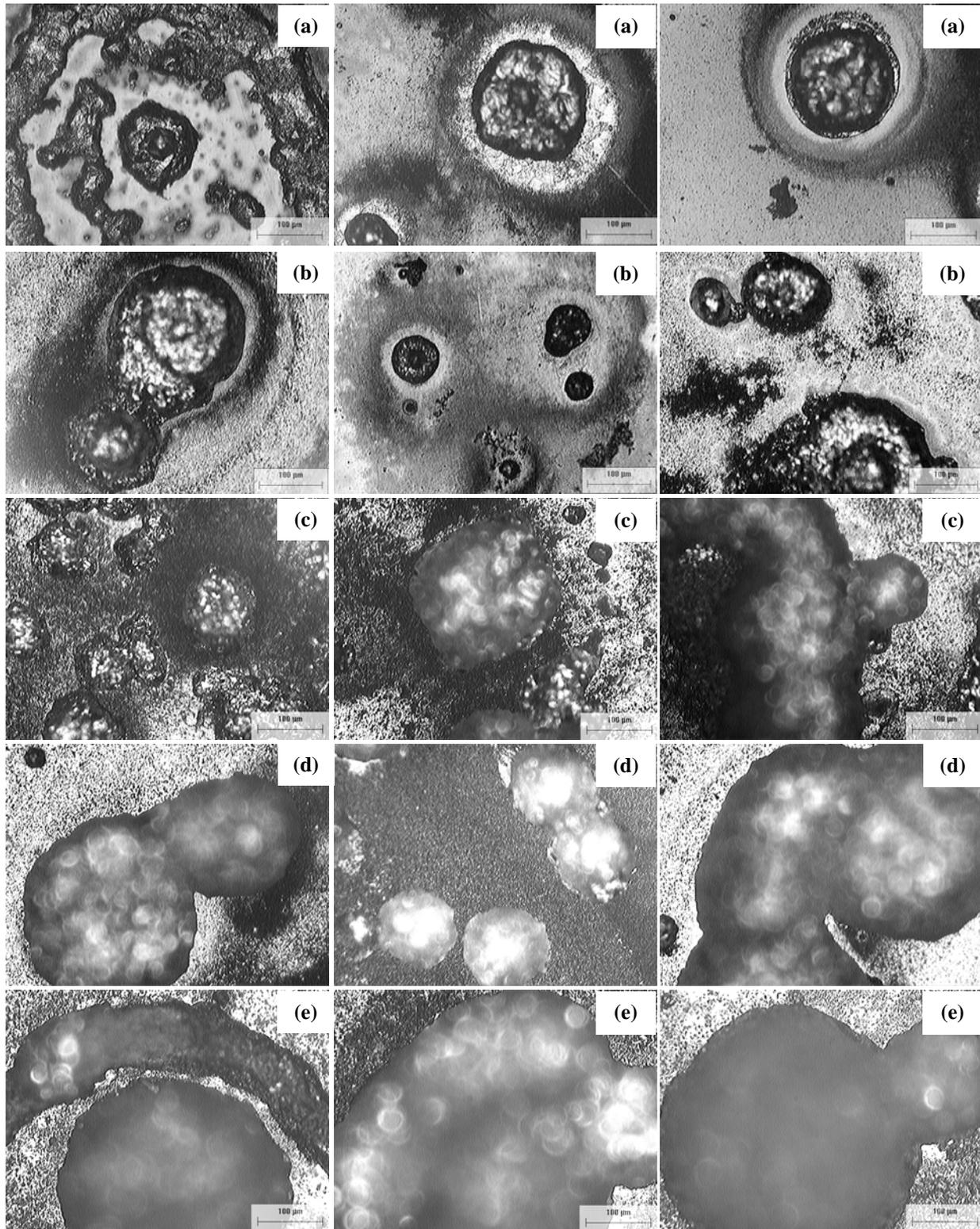
Con la finalidad de obtener la distribución de profundidades de las picaduras contenidas en cada uno de los cupones experimentales, a los distintos tiempos de inmersión, se analizó el área expuesta de los cupones mediante microscopía óptica (MO). El análisis de los cupones fue realizado a un aumento de 100X, ya que a este valor de aumento fue posible el distinguir de manera clara profundidades de picadura mayores a 10  $\mu\text{m}$  y el campo de visualización permitió hacer distinciones entre picaduras cercanas. La Figura (27) muestra micrográficas típicas de la diferencia de enfoque entre picaduras (superficie y fondo), de donde se obtuvieron las lecturas de profundidades.

El equipo utilizado en la determinación de las profundidades, fue un microscopio NIKON EPIPHOT M156 y el software analizador de imágenes IMAGE-PRO PLUS, versión 4.0.

La MO permitió observar cambios en forma y extensión de las picaduras a distintos tiempos de inmersión. La Figura (28) muestra la propagación en profundidad de las picaduras, en conjunto con la formación de agrupamientos debido a la proximidad entre picaduras.

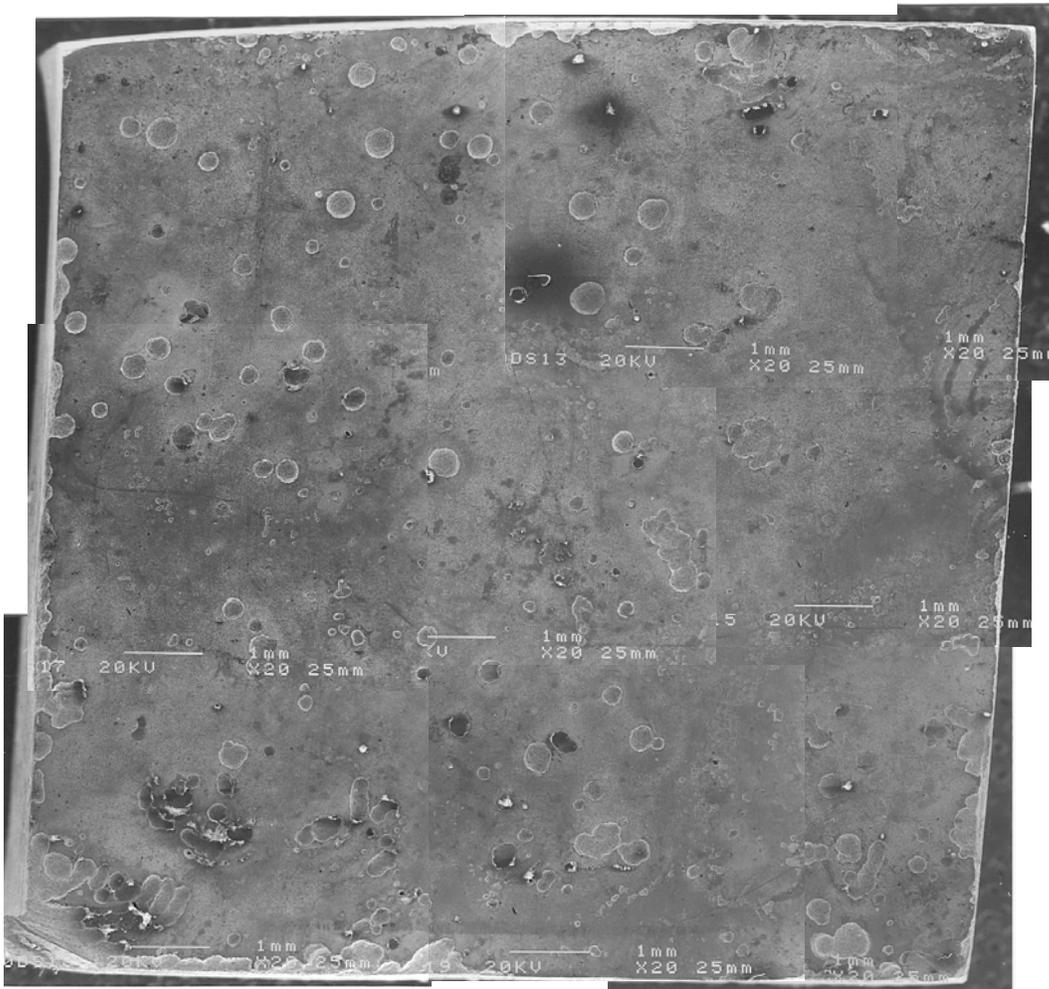


**Figura 27.** Micrografías ópticas de la apariencia de las picaduras a distintos tiempos de inmersión y del enfoque superficial y en el fondo de las picaduras necesario para la obtención de las profundidades (a) 1, (b) 3, (c) 7 y (d) 15 días.

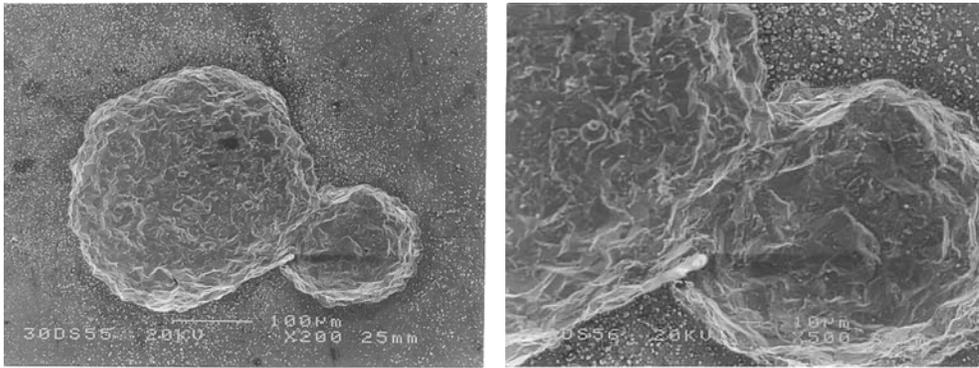


**Figura 28.** Micrografías ópticas de la evolución en la apariencia de las picaduras inducidas mediante inmersión; (a) 1, (b) 3, (c) 15, (d) 21 y (e) 30 días.

De manera complementaria, se realizó un análisis de las picaduras mediante Microscopía Electrónica de Barrido (**MEB**), utilizando un equipo JEOL modelo 6300. El análisis permitió observar la totalidad del área de un cupón inmerso por 30 días. La Figura (29), muestra que la corrosión por picadura no se presenta de forma homogénea en la totalidad de la superficie y tiene una apariencia semiesférica. Adicionalmente, se puede observar de manera clara la presencia de la coalescencia de picaduras. La Figura (30) muestra un acercamiento del fenómeno antes mencionado.

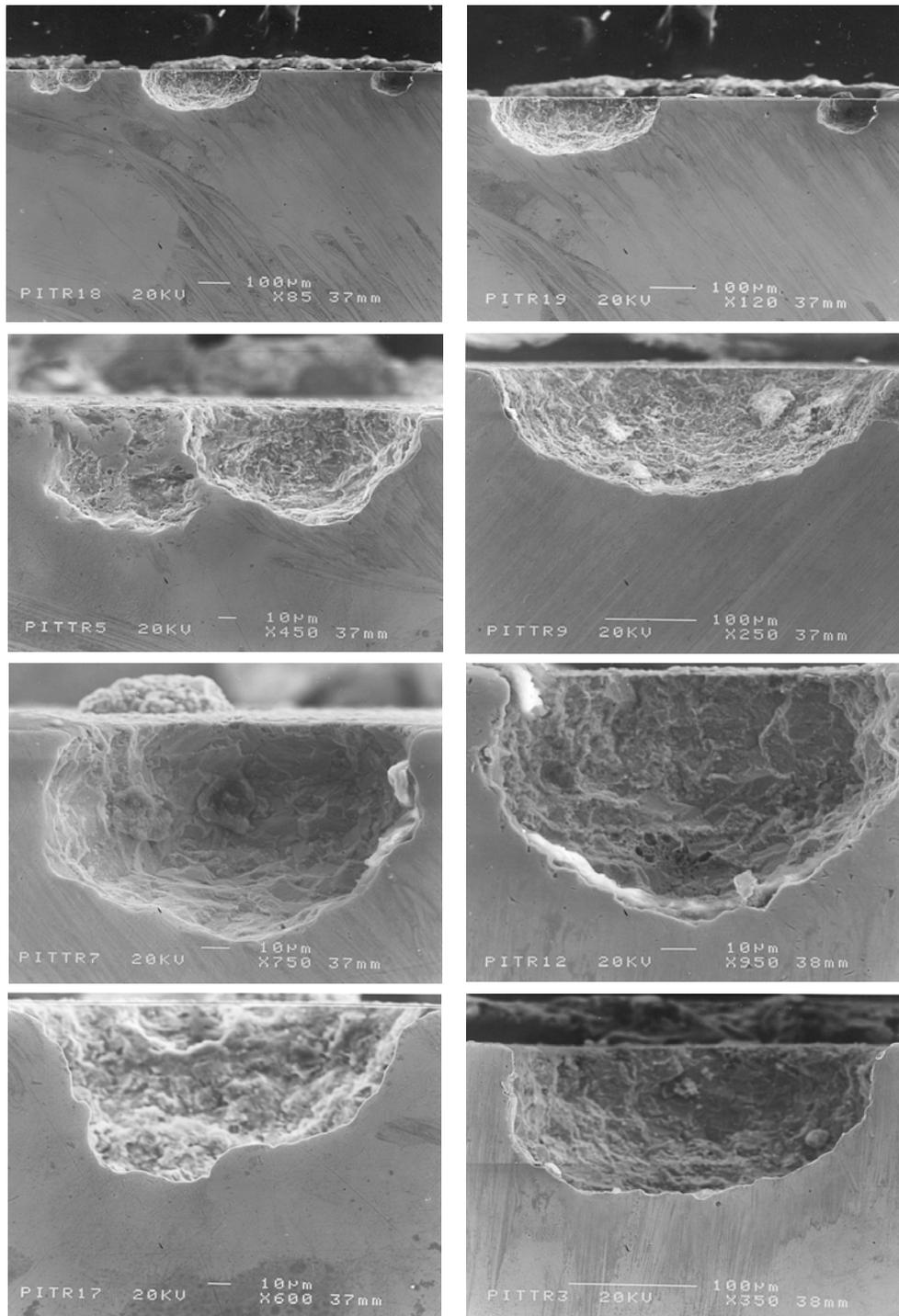


**Figura 29.** Micrografías electrónicas de barrido de la apariencia superficial de un cupón inmerso por 30 días.



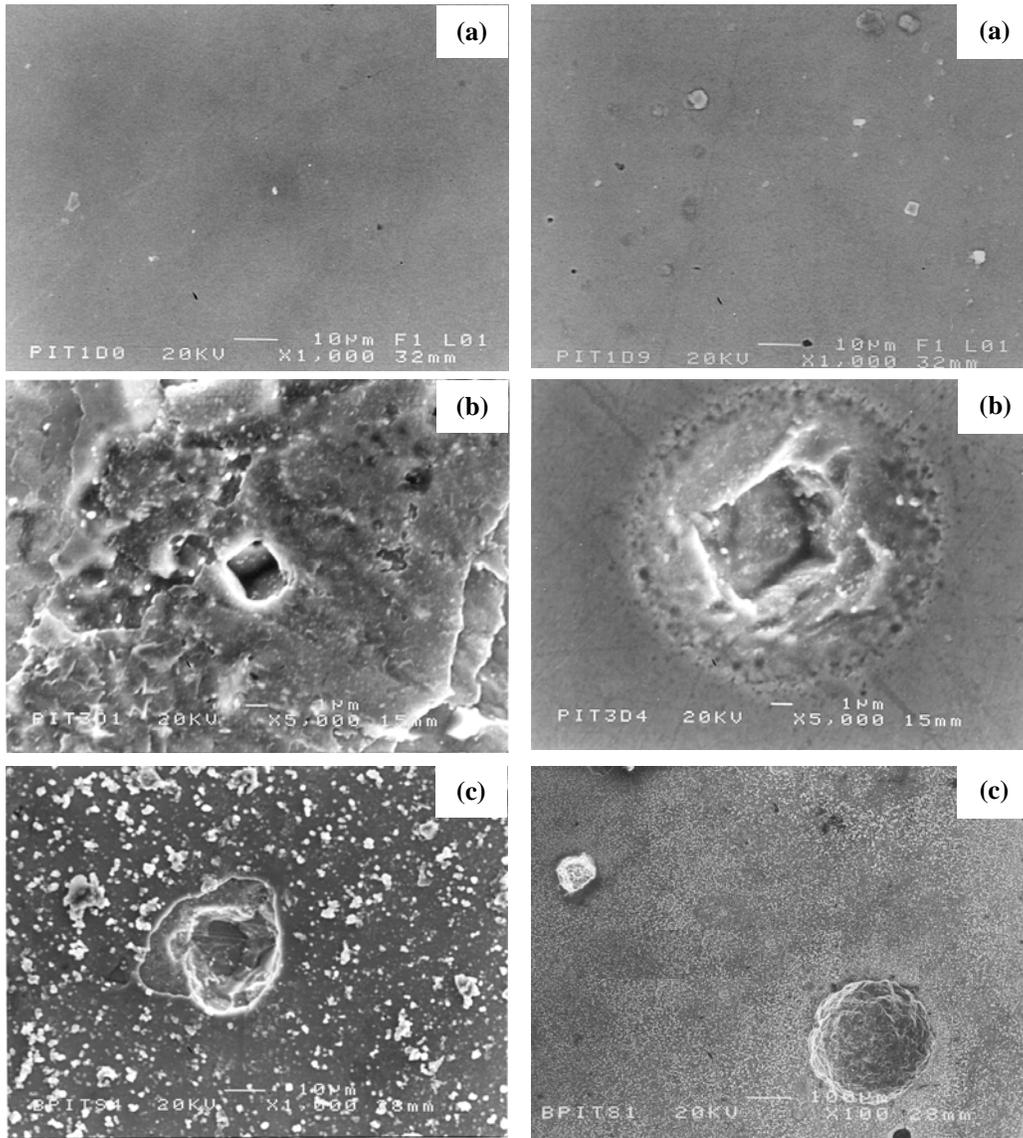
**Figura 30.** Micrografías electrónicas de barrido de la coalescencia de las picaduras en un cupón inmerso por 30 días.

La Figura (31) muestra distintos cortes transversales correspondientes a un cupón inmerso durante 30 días. Dicha figura, confirma la morfología semiesférica de las picaduras, como fue señalado por el análisis desde la vista superior. Las micrografías correspondientes a dicha figura también permiten apreciar el fenómeno de coalescencia entre las picaduras.



**Figura 31.** Micrografías electrónicas de barrido de picaduras obtenidas mediante distintos cortes transversales realizados en un cupón sometido a inmersión durante 30 días.

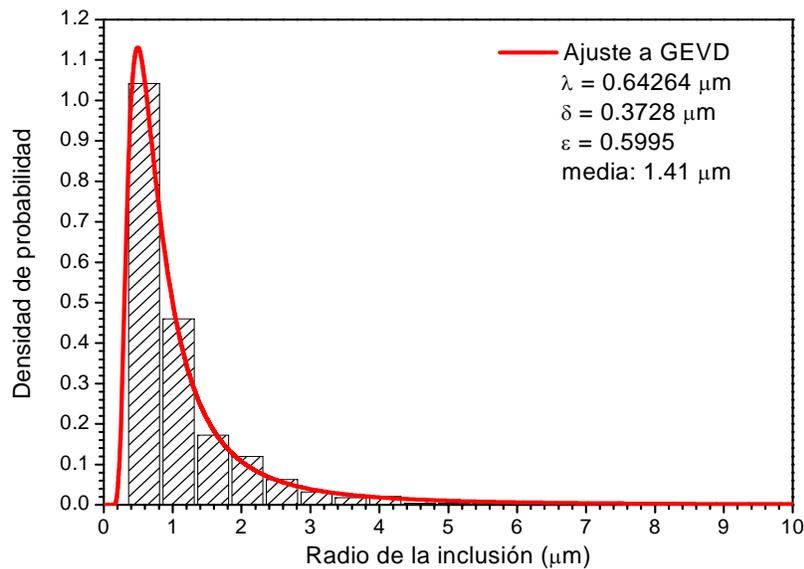
La Figura (32) muestra las micrografías de MEB obtenidas de la superficie empleada al inicio de las pruebas de inmersión, la apariencia de la generación de picaduras y la apariencia de las picaduras después de un periodo de inmersión de siete días.



**Figura 32.** Micrografías electrónicas de barrido de la apariencia superficial del material API 5L-X52, a) Antes de la inmersión, b) Etapa de generación de picadura y c) Después de 7 días de inmersión.

La evidencia micrográfica anteriormente mostrada en conjunto con las características del acero empleado, permite determinar que el proceso de iniciación de picadura se lleva a cabo alrededor de las inclusiones (principalmente de sulfuro de manganeso), las cuales, en presencia de iones cloruro actúan como sitios de disolución preferente [24]. La evaluación de las inclusiones fue realizada siguiendo la norma ASTM-E45 [52].

La Figura (33) muestra el histograma obtenido de la medición del tamaño de las inclusiones presentes en los cupones sometidos al proceso de inmersión. La distribución generalizada de valores extremos ajusta los datos experimentales con un valor medio de  $1.4 \mu\text{m}$  y una varianza de  $6.6 \mu\text{m}^2$ .



**Figura 33.** Histograma del tamaño de las inclusiones en la superficie del cupón de prueba y ajuste de los valores a la distribución generalizada de valores extremos (GEVD).

En este trabajo, se encontró que aún a tiempos de inmersión cortos (1 hora), se presenta el proceso de picadura en los cupones, esto indica que la solución experimental empleada promueve la disolución de las inclusiones en tiempos cortos con respecto a los tiempos de experimentación. También, se encontró y puede ser apreciado con claridad en la micrografía compuesta de la Figura (29), que existe una variación de tamaño y forma (proveniente de la coalescencia de las

picaduras) de las picaduras sobre la superficie de los cupones de prueba. Los dos factores anteriormente descritos evidencian que el tamaño de las picaduras en este sistema experimental se encuentra determinado por: (a) Las características de la inclusión disuelta (forma, tamaño y composición) que determinarán la generación y el posible crecimiento estable de la picadura; y (b) La etapa de propagación, que se determina por las características físico-químicas dentro de la picadura (concentración de iones cloruro y acidez), y el mecanismo de difusión de los iones metálicos a través de la capa salina. Adicionalmente, se tiene que considerar que la profundidad de picadura también se verá influenciada por la proximidad de otras picaduras (con las que posteriormente se da la coalescencia, Figura (30)), ya que la presencia de este fenómeno indica que se establecerá la competencia por la conservación de las condiciones necesarias para la propagación de las picaduras, evidenciando la presencia de un factor de dependencia que influencia el valor de las profundidades de picadura medidas.

### 3.2.2. Potencial a circuito abierto.

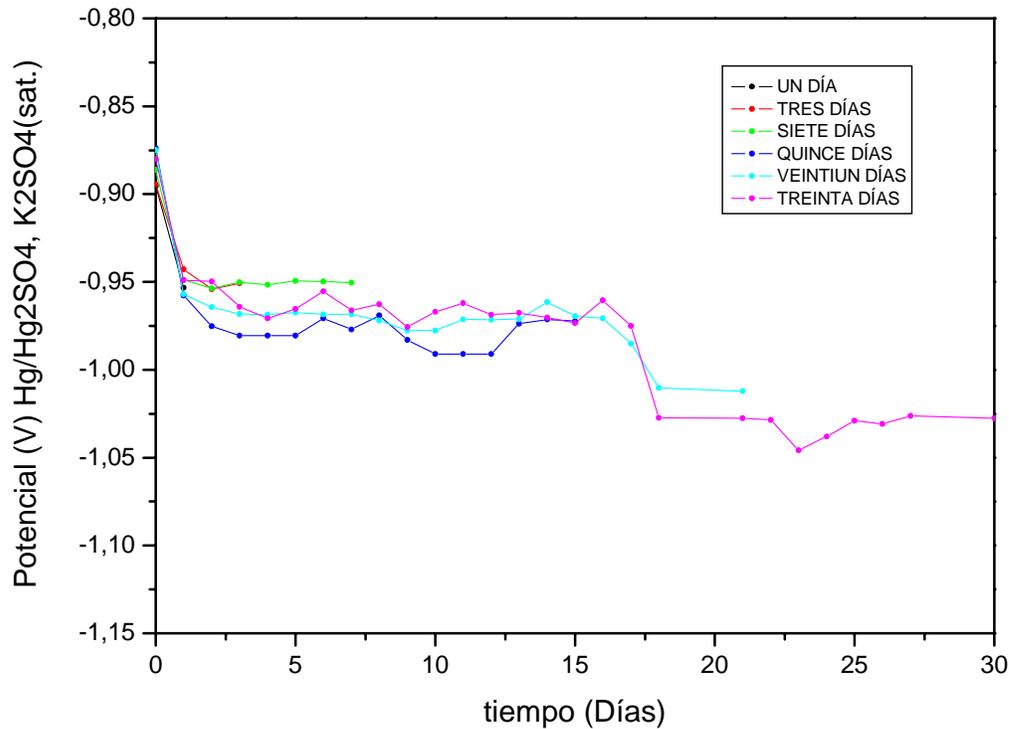
Durante las pruebas de inmersión se realizó el seguimiento de la diferencia de potencial registrado entre la superficie de los cupones y la solución de prueba  $K_{x1}$ . El equipo empleado para este efecto fue un electrodo de referencia de mercurio/sulfato de mercurio  $Hg/Hg_2SO_4$ ,  $K_2SO_{4(sat.)}$  (MSE), con un potencial de referencia de 0.64 V con respecto al ENH, de la marca Radiometer Analytical, el cual fue introducido en la solución para realizar las mediciones y un multímetro digital MUL-270 de la marca STEREN de alta impedancia de entrada.

La lectura de potencial fue tomada entre el electrodo de referencia y el cable de cobre soldado sobre la cara opuesta a la superficie expuesta a inmersión en cada uno de los cupones. Esto permitió obtener la diferencia de potencial a circuito abierto, entre la superficie del cupón y la solución, con respecto al electrodo de referencia de sulfato de mercurio. La Figura (34) muestra la tendencia del comportamiento de la diferencia de potencial a través de los distintos periodos de exposición. Es importante señalar que los puntos graficados en la Figura (34),

representan la media aritmética de un total de 20 lecturas de potencial, tomadas en cada tiempo de prueba.

A pesar de que lecturas de potencial no se encuentran directamente relacionadas con la diferencia de potencial establecida entre el fondo de la picadura y la superficie. Las lecturas de potencial son el reflejo del comportamiento total de la interfase metal-ambiente (equilibrio de óxido-reducción presente de la superficie).

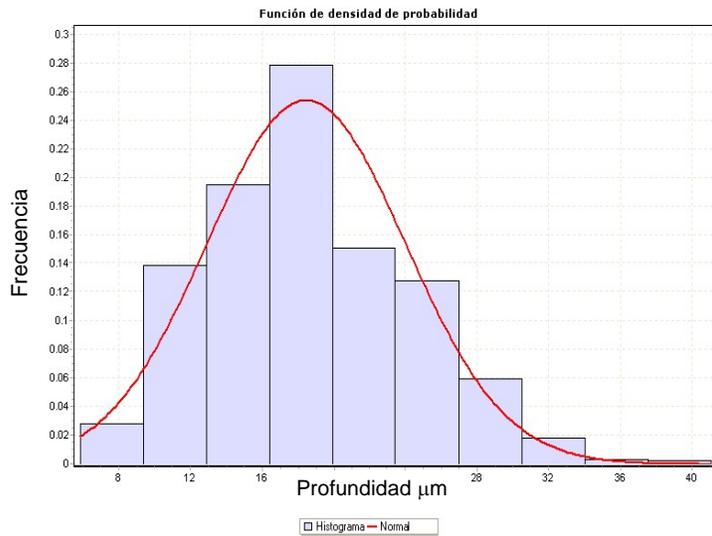
El análisis de las variaciones exhibidas por las lecturas de diferencia de potencial a lo largo de las pruebas de inmersión y su comparación con la evidencia fotográfica superficial de los cupones, indican la presencia de relaciones entre el potencial y la morfología de los cupones. Esto es, la primera parte de la Figura (34) muestra una disminución súbita del potencial, dicha variación está relacionada con la oxidación de la superficie y el establecimiento del potencial de equilibrio, etapa donde también se presenta la disolución de las inclusiones y por lo tanto la generación de las picaduras. Posteriormente, el potencial muestra una etapa de estabilización, relacionada con la presencia del equilibrio de las reacciones de oxidación y reducción en la superficie expuesta, así como con el crecimiento de las picaduras, controlado por la difusión de los iones metálicos a través de la capa salina depositada en el fondo de la picadura. El potencial permanece estable hasta aproximadamente el decimosexto día de inmersión donde existe un aumento en el valor absoluto del potencial seguido de una nueva etapa de estabilización del potencial, lo anterior está relacionado con el rompimiento de la capa de óxido superficial, proceso que simultáneamente permite la expansión en área de las picaduras estables mediante la coalescencia entre picaduras. Lo anterior indicaría un cambio de régimen debido a la coalescencia proceso que induciría la variación del potencial. Más investigación sobre estos resultados se encuentra en progreso [51, 53, 54]. La Figura (28) permite apreciar los cambios sobre la forma y tamaño de picadura a los distintos tiempos de inmersión.



**Figura 34.** Gráfica del comportamiento de la diferencia de potencial a circuito abierto vs MSE durante las pruebas de inmersión del acero API 5LX52 en la solución  $K_{x1}$ .

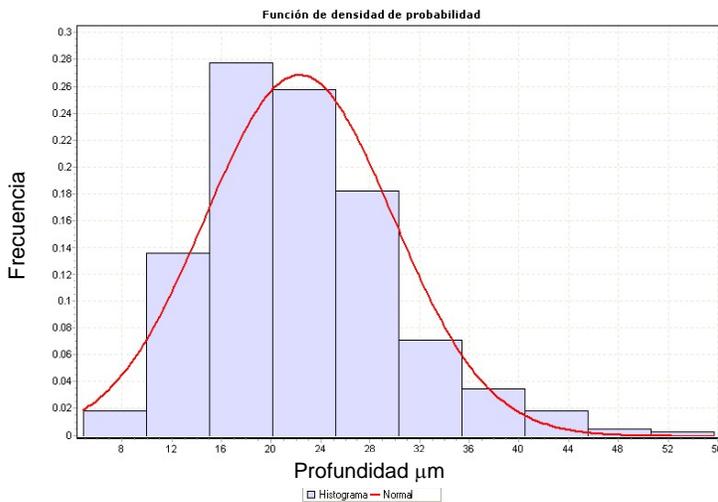
### 3.2.3. Profundidades de picadura obtenidas a distintos tiempos de inmersión.

En este estudio se crearon distintas bases de datos a partir de la recolección de las profundidades de picadura de los cupones expuestos a inmersión durante los diferentes tiempos de prueba. Los datos fueron introducidos al software **EasyFit 3.2**, mediante el cual se obtiene la distribución de probabilidades que mejor ajusta a la base de datos analizada. Las Figuras (35) a (40) muestran las distribuciones ajustadas a la totalidad de las profundidades medidas en los cupones de prueba, a los tiempos de inmersión. Cada gráfico muestra la tabla correspondiente a valores estadísticos obtenidos del ajuste a la distribución normal.



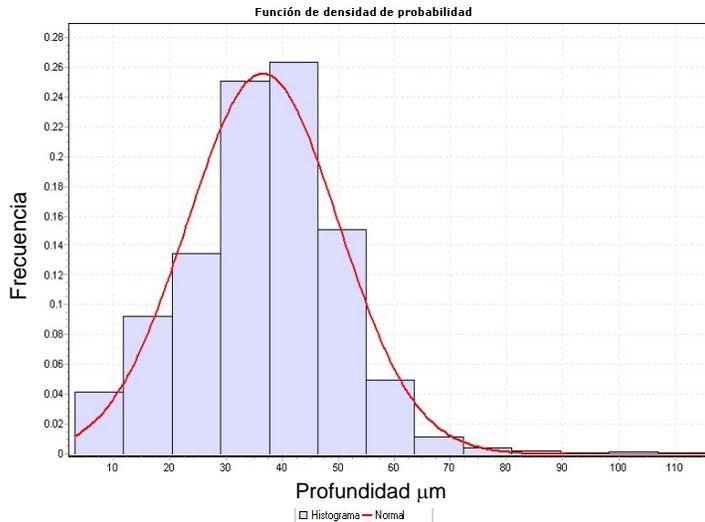
Un día de inmersión	
Estadística	Valor
Número de cupones	8
Tamaño de la muestra	1019
Rango	35.1 μm
Media	18.4 μm
Varianza	30.5 μm <sup>2</sup>
Desviación estándar	5.5 μm
Valor Mínimo	5.8 μm
Valor Máximo	41 μm

**Figura 35.** Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 1 día.



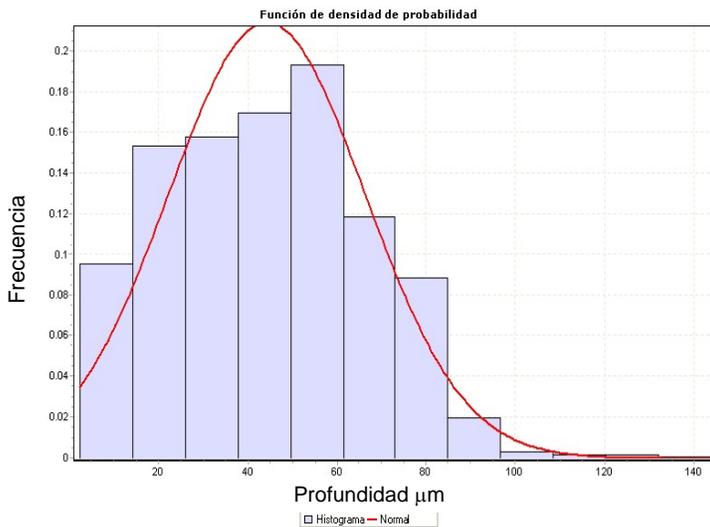
Tres días de inmersión	
Estadística	Valor
Número de cupones	8
Tamaño de la muestra	894
Rango	50.8 μm
Media	22.2 μm
Varianza	57 μm <sup>2</sup>
Desviación estándar	7.5 μm
Valor Mínimo	4.8 μm
Valor Máximo	55.7 μm

**Figura 36.** Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 3 días.



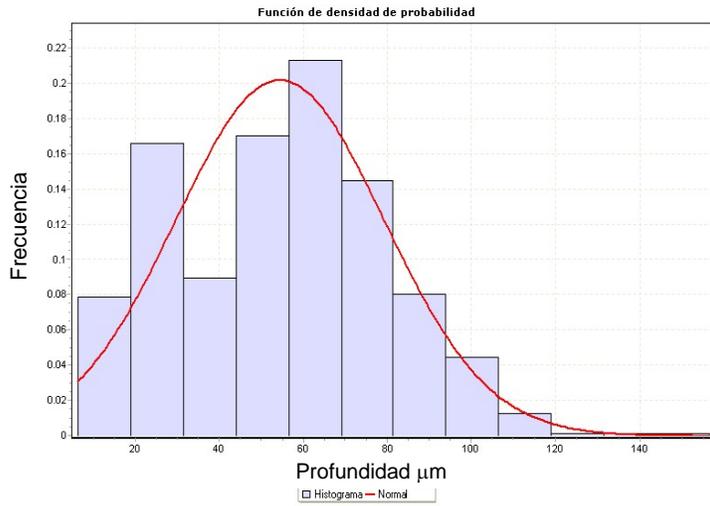
Siete días de inmersión	
Estadística	Valor
Número de cupones	30
Tamaño de la muestra	5238
Rango	112.2 μm
Media	36.6 μm
Varianza	181.4 μm <sup>2</sup>
Desviación estándar	13.47 μm
Valor Mínimo	3.2 μm
Valor Máximo	115.4 μm

**Figura 37.** Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 7 días.



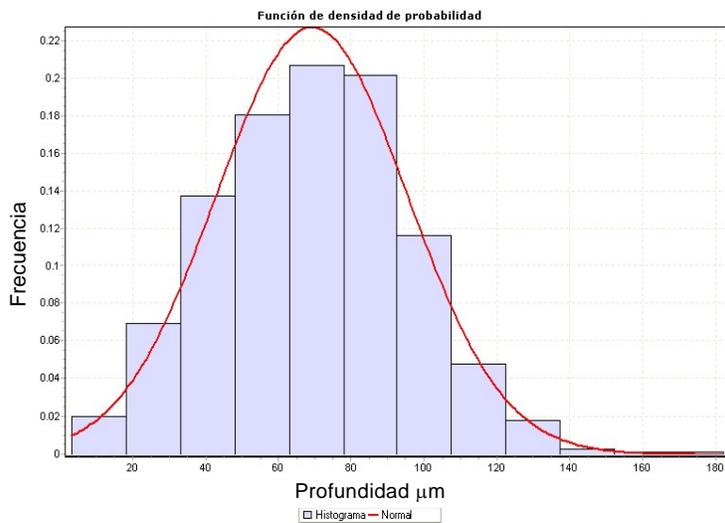
Quince días de inmersión	
Estadística	Valor
Número de cupones	20
Tamaño de la muestra	3193
Rango	141.4 μm
Media	44.3 μm
Varianza	483.3 μm <sup>2</sup>
Desviación estándar	21.9 μm
Valor Mínimo	2.4 μm
Valor Máximo	143.9 μm

**Figura 38.** Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 15 días.



Veintiún días de inmersión	
Estadística	Valor
Número de cupones	20
Tamaño de la muestra	2410
Rango	150 μm
Media	54.4 μm
Varianza	610.8 μm <sup>2</sup>
Desviación estándar	24.7 μm
Valor Mínimo	6.4 μm
Valor Máximo	156.4 μm

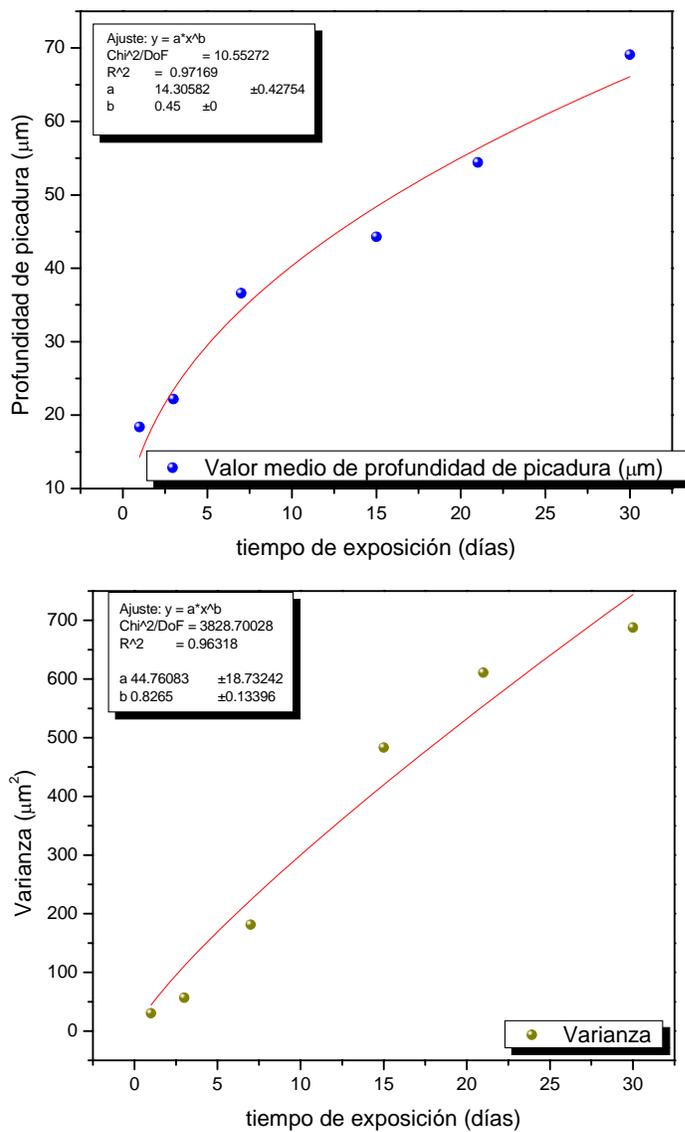
**Figura 39.** Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 21 días.



Treinta días de inmersión	
Estadística	Valor
Número de cupones	18
Tamaño de la muestra	2451
Rango	178.8 μm
Media	69.1 μm
Varianza	687.9 μm <sup>2</sup>
Desviación estándar	26.2 μm
Valor Mínimo	3.2 μm
Valor Máximo	182.1 μm

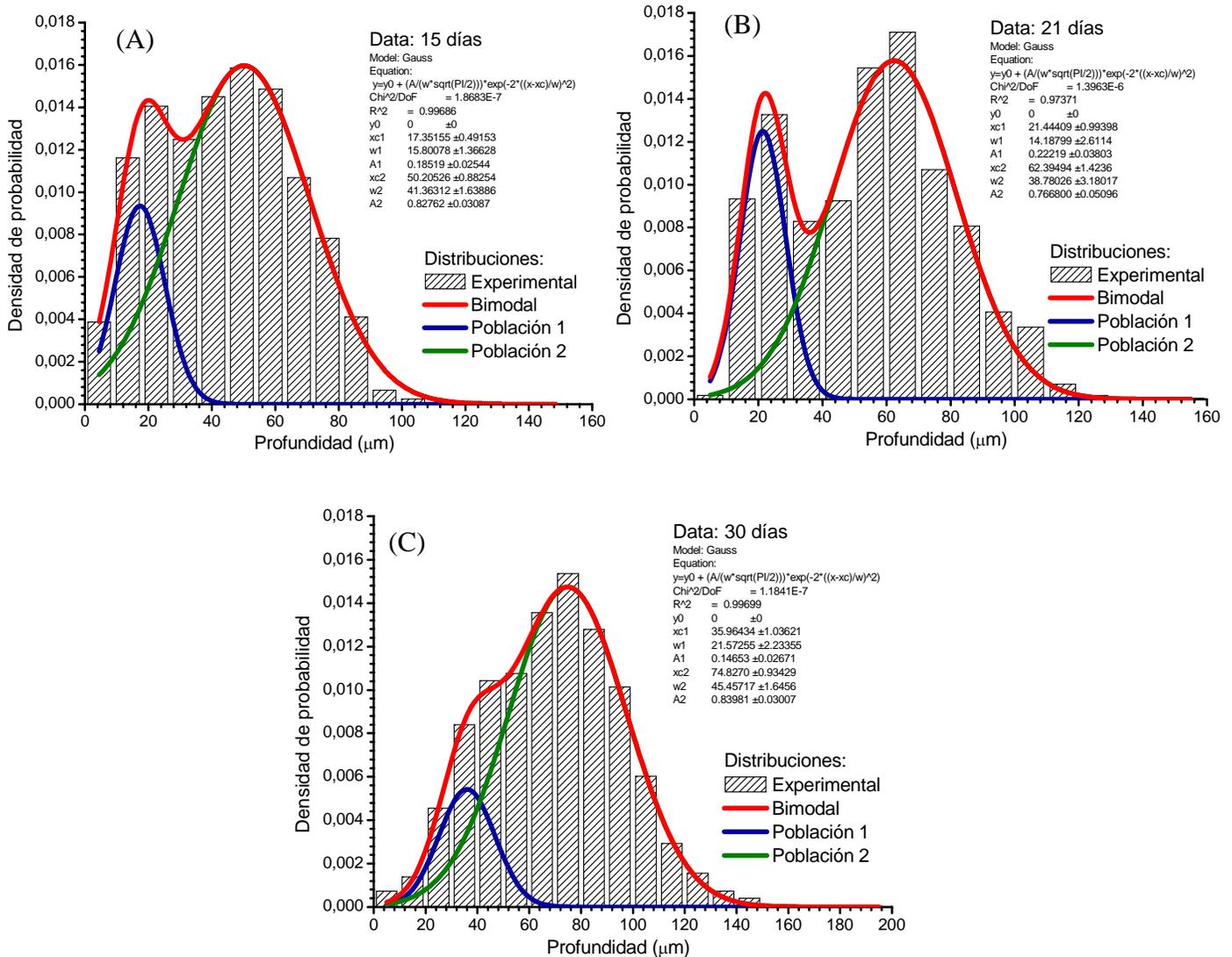
**Figura 40.** Gráfico del ajuste a la distribución normal del total de datos de la población de profundidades de picadura perteneciente al tiempo de inmersión de 30 días.

La Figura (41), muestran la evolución del valor medio y la varianza de las distribuciones de picadura, con respecto al tiempo de exposición. Como se aprecia en la Figura (41), los valores medios de profundidad y la varianza pueden ser ajustados a una ley de potencias, lo que indica que la distribución total de profundidades se desplaza a valores de mayor profundidad conforme aumenta el tiempo de exposición y que existe un aumento en la dispersión de las profundidades conforme la prueba de inmersión transcurre.



**Figura 41.** Gráfico del valor medio y la varianza obtenida de la distribución del total de picaduras.

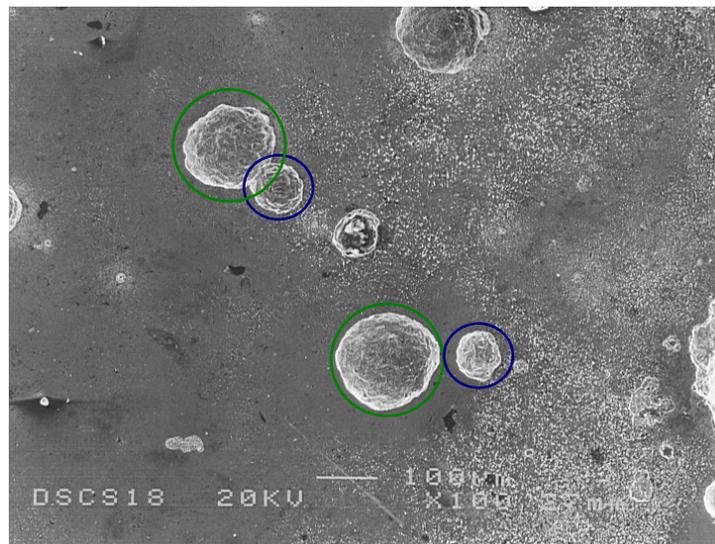
El análisis bimodal de las distribuciones del total de las profundidades de picadura obtenidas a 15, 21 y 30 días de inmersión, permite apreciar que las distribuciones del total de profundidades, exhiben de la mezcla de dos distintas poblaciones, mostradas en la Figura (42).



**Figura 42.** Gráfico del análisis bimodal de las distribuciones del total de las profundidades de picadura a: (A) 15, (B) 21 y (C) 30 días de inmersión.

El análisis anterior muestra que la velocidad propagación es mayor en la población que corresponde a las picaduras más profundas. De esta manera se puede inferir que las distribuciones del conteo total de las profundidades de

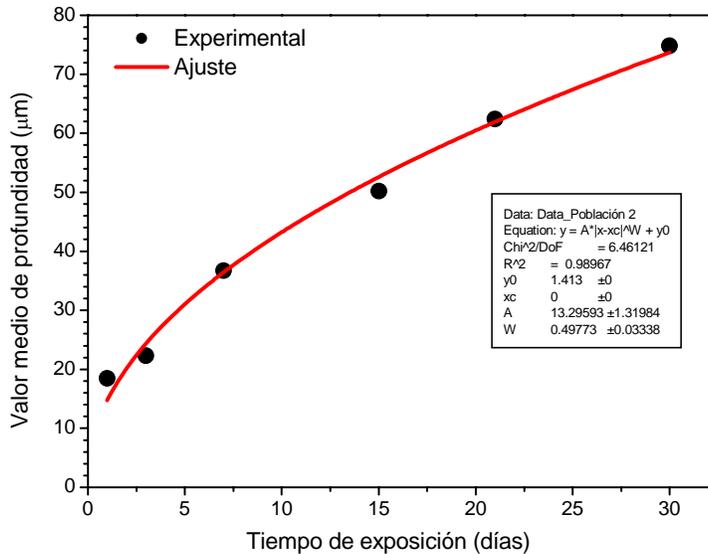
picadura, generadas sobre el cupón, no representan las distribuciones parientes de los valores máximos de profundidad de picadura. Los dos análisis anteriores, concuerdan con los resultados presentados por Aziz con respecto al proceso de picadura en aleaciones de aluminio <sup>[11]</sup> y los datos obtenidos de las distribuciones parientes de la experimentación de Strutt <sup>[12]</sup>. Sin embargo, a diferencia de lo concluido por Aziz, en este trabajo se atribuyen las diferencias de velocidad de crecimiento a la generación de una población de defectos cuyo crecimiento se ve limitado por la proximidad de picaduras más estables. Debido a la proximidad se establece una competencia por los iones cloruro modificando de esta manera las condiciones de propagación dentro de las picaduras. La Figura (43), muestra la apariencia de una picadura (pequeña, perteneciente a la población 1) cuyo crecimiento es limitado por la proximidad de una picadura de mayor tamaño (picadura de la población 2).



**Figura 43.** Apariencia de proximidad entre picaduras pertenecientes a la población 1  y la población 2  contenidas en la distribución pariente mostradas por el análisis bimodal.

La Figura (44), muestra la evolución del valor medio de la población 2 obtenidos a partir del análisis bimodal, el cual permite apreciar una tendencia que se ajusta a una ley de potencias cuyo exponente tiene un valor de  $W = 0.497$ . Al comparar el valor de dicho exponente con lo anteriormente reportado, durante las

mediciones estadísticas realizadas del proceso de picadura en aluminio [23], cuyo radio de la picadura,  $r$ , posee una función descrita por  $r = \kappa t^{0.49}$ , se puede postular en conjunto con la evidencia fotográfica, que las picaduras generadas en este estudio se propagan siguiendo una morfología semiesférica.



**Figura 44.** Gráfico de la evolución del valor medio de la población 2 obtenido a partir del análisis bimodal de las distribuciones de todas las picaduras.

Finalmente, el gráfico permite observar que existe una disminución en la velocidad de crecimiento conforme aumenta el tiempo de exposición. Esta disminución en la velocidad de propagación está asociada con el establecimiento del mecanismo de difusión en el transporte de los iones metálicos al exterior de la picadura a través de la capa salina que cubre el fondo de la picadura.

## Capítulo IV. Análisis de valores extremos.

Los datos de profundidad de picadura generados a distintos tiempos experimentales en el acero grado tubería API5L-X52 fueron analizados a través de los métodos de máximo del bloque y del umbral de excedencias <sup>[32]</sup>. Es importante mencionar que la implementación simultánea de ambos métodos en análisis del proceso de corrosión por picadura no había sido empleada con anterioridad.

El presente análisis contribuyó al entendimiento del proceso de corrosión por picadura en acero al bajo carbono, demostrando que existe un factor de dependencia asociado a la inhibición del crecimiento entre picaduras vecinas, cuya influencia se ve reflejada en los valores medidos de profundidad máxima. Así mismo, mediante los métodos de análisis de valores extremos, fue posible obtener el valor de los parámetros del modelo que simula el proceso de iniciación y crecimiento de picaduras propuesto durante este trabajo. Adicionalmente, se demostró que el análisis a partir del umbral de excedencias provee un análisis más robusto de las profundidades máximas de picadura, dada la presencia del factor de dependencia. Finalmente, se propone un método simplificado para la aplicación del método del umbral de excedencias, sin tener la necesidad de contar con la distribución de la totalidad de profundidades de picadura contenidas en los cupones de prueba.

El primer método de análisis se realizó en el contexto del valor máximo del bloque. Esto es, para cada grupo de especímenes sometidos a los distintos tiempos de inmersión se obtuvo el valor de profundidad máximo contenido en cada uno de los cupones. Posteriormente, estos valores fueron ajustados a la distribución de extremos de Gumbel. El segundo método empleado se basó en el análisis sobre del umbral de excedencias. En este análisis, se realizaron pruebas de estabilidad del un umbral de excedencias  $u$ , necesarias para el modelado de la población de las profundidades de picadura pertenecientes a las excedencias.

#### 4.1. Método del máximo del bloque (MB).

##### 4.1.1. Pruebas de hipótesis para el dominio de atracción.

En el análisis de valores extremos obtenidos de la profundidad máxima de picadura se emplearon dos pruebas formales para la determinación del dominio de atracción de los datos.

A través de las pruebas de dominio de atracción, se evaluó el parámetro de forma ( $\xi$ ), con un intervalo de confianza del 95%, de la distribución generalizada de valores extremos, **GEVD**, el cual determina el tipo de distribución de extremos a la que pertenecen los datos [31, 33].

Los dos métodos utilizados para la determinación del dominio de atracción se basaron en: (a) La razón de probabilidad (LR) y (b) La estimación de la curvatura.

##### 4.1.1.1. Estimador de máxima probabilidad (MLE).

En este método se plantea el uso de la razón de probabilidad LR entre dos diferentes hipótesis. Esto es, mediante una prueba estadística se establece cual de las dos hipótesis planteadas es verdadera, situación que depende del valor obtenido de LR. Si el valor de LR es muy pequeño, la hipótesis nula ( $H_0$ ) es rechazada, considerando el valor de LR como pequeño, dependiendo del nivel de significación de la prueba.

En este caso, a partir del planteamiento de una función **GEVD** para la base de datos de  $x$  (profundidades máximas de picadura), con un nivel de significación de 0.05, se planteó que:

$$H_0 : \xi = 0 \text{ (Gumbel)} \quad \text{contra} \quad H_1 : \xi \neq 0 \text{ (Fréchet o Weibull)}$$

Así, basados en los grupos de datos  $x = \{x_1, \dots, x_N\}$  correspondientes a las profundidades máximas de picadura, se define la función de probabilidad como  $f_\theta(x) = p(x | \theta) = L(\theta | x) = L(\theta)$ , basada en los parámetros de  $\theta = (\lambda, \delta, \text{ y } \xi)$ . Permitiendo que  $\hat{\theta}_0 = (\hat{\lambda}_0, \hat{\delta}_0, 0)$  y  $\hat{\theta}_1 = (\hat{\lambda}_1, \hat{\delta}_1, \hat{\xi}_1)$  sean los estimadores de máxima probabilidad de  $\theta$  bajo  $H_0$  y  $H_1$ , respectivamente. Es importante notar que bajo  $H_0$  el valor de  $\xi$  es forzado a cero [31].

El estadístico de razón de probabilidad (LR) compara las probabilidades evaluadas en  $\hat{\theta}_0 = (\hat{\lambda}_0, \hat{\delta}_0, 0)$  y  $\hat{\theta}_1 = (\hat{\lambda}_1, \hat{\delta}_1, \hat{\xi}_1)$ , utilizando la razón de probabilidad que esta determinada por:

$$LR = \frac{L(\hat{\theta}_0 | x)}{L(\hat{\theta}_1 | x)} \dots \dots \dots (33)$$

El numerador corresponde a la máxima probabilidad del resultado observado bajo la hipótesis nula y el denominador corresponde a la máxima probabilidad del resultado observado bajo la hipótesis alternativa. La razón de probabilidad posee un valor entre 0 y 1. Así, para valores bajos de LR es menos probable que se cumpla la hipótesis nula. Mientras que valores altos de LR indican la falta de elementos para rechazar la hipótesis nula. Bajo  $H_0$ , LR es corresponde a una distribución  $\chi^2$  con un grado de libertad.

La Tabla (10), muestra el valor de los parámetros de ajuste a la distribución generalizada de extremos y la distribución de Gumbel, de los datos experimentales generados. También se muestran los valores de *p-value*, asociados a la probabilidad de equivocarse al rechazar la hipótesis nula.

Tabla 10. Valores de los parámetros del ajuste a las distribuciones **GEVD** y Gumbel, y valores de *p-value* del ajuste de los datos experimentales.

<b>Tiempo de inmersión (días)</b>	<b>GEVD</b>			<b>Gumbel</b>		<b>p-value</b>	<b>Dominio de atracción</b>
	$\lambda$ (localización) ( $\mu\text{m}$ )	$\delta$ (escala) ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\xi$ (forma)	$\lambda$ (localización) ( $\mu\text{m}$ )	$\delta$ (escala) ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	LR	
1	32.7	5.13	0.0085	32.8	5.14	0.9572	Gumbel
3	47.0	7.58	0.0010	47.0	7.58	0.9937	Gumbel
7	73.0	9.38	0.0311	72.9	9.28	0.8527	Gumbel
15	94.0	11.97	0.137	94.9	12.75	0.5174	Gumbel
21	105.5	13.27	0.048	105.8	13.52	0.8041	Gumbel
30	128.3	14.75	0.059	127.9	14.54	0.7237	Gumbel

La Tabla anterior indica que los datos de máxima profundidad de picadura obtenidos a los distintos tiempos de inmersión, se encuentran dentro del dominio

de atracción de de la distribución de extremos de Gumbel, por lo que la hipótesis nula  $H_0$  anteriormente planteada no puede ser rechazada en todos los casos. Es decir, existe una gran probabilidad (*p-value*) de equivocarse al rechazar la hipótesis nula.

4.1.1.2. *Método basado en la estimación de la curvatura (CT).*

El método de estimación de curvatura recurre a la misma idea básica de propiedad geométrica usada en el método del graficado en papel probabilístico de los valores extremos. La curvatura puede ser medida de diferentes maneras. Por ejemplo, mediante la diferencia o el cociente de las pendientes en dos zonas de la curva. De cualquier modo las pendientes trazadas pueden ser medidas mediante la utilización de dos o más puntos dependiendo de la base de datos con la que se cuente, siendo esto último una mejor opción ya que reduce la varianza de la estimación.

En este método, se trazan dos segmentos distintos entre dos o más puntos, de los datos analizados. Posteriormente, mediante el ajuste de mínimos cuadrados se obtienen los valores de las pendientes y se establece la medición de la curvatura a partir del resultado del cociente de las pendientes, es decir <sup>[40]</sup>:

$$S = \frac{S_{n_1, n_2}}{S_{n_3, n_4}} \dots \dots \dots (40)$$

El estadístico  $S$  evalúa la curvatura, donde  $S_{ij}$  representa el ajuste lineal entre dos puntos por mínimos cuadrados, para el orden estadístico  $r$ th con  $i \leq r \leq j$ . De acuerdo a lo anterior, si los valores de  $S$  están por encima de 1, se decide que el dominio de atracción de los datos es del tipo Weibull. Si el valor está por debajo de 1 se toma la decisión a favor del tipo Fréchet. Sin embargo, para tomar una decisión de acuerdo a los niveles de significación de la prueba, es necesario conocer la distribución del estadístico  $S$ . Esto se ve resuelto por la aproximación mediante técnicas de simulación de Monte Carlo a la distribución de  $S$  asumiendo que se distribuye como Gumbel <sup>[31]</sup>. La Tabla (11) muestra los valores del estadístico experimental  $S$ , **CDF**, *p-value* y el dominio de atracción de los datos analizados mediante el método de estimación de la curvatura.

Tabla 11. Valores de los parámetros de la prueba de la estimación de la curvatura de la prueba de dominio de atracción.

<b>Tiempo de inmersión (días)</b>	<b>Estadístico S</b>	<b>CDF</b>	<b>p-value</b>	<b>Dominio de atracción</b>
1	0.4844	0.1546	0.1546	Gumbel
3	0.2857	0.0435	0.0435	*
7	0.5025	0.1701	0.1701	Gumbel
15	2.1182	0.7892	0.2107	Gumbel
21	1.3219	0.5980	0.40192	Gumbel
30	0.2440	0.0274	0.0274	*

\*No ajusta a Gumbel.

Los resultados muestran, exceptuando en dos casos (3 días y 30 días únicamente en la prueba de curvatura), que la mayoría de los datos experimentales caen dentro del dominio de atracción de la distribución de extremos de Gumbel. Los resultados de las Tablas (10) y (11) indican que no debe de ser rechazada la hipótesis nula. Por consiguiente se concluye que todos los datos caen dentro del dominio de atracción de la distribución de Gumbel.

Es importante resaltar que durante el desarrollo del presente trabajo, en base a las dos pruebas de hipótesis anteriormente descritas, se presentó el análisis de la aplicabilidad de la estadística de valor extremo de Gumbel en el análisis de picaduras <sup>[33]</sup>. Demostrando de manera formal que la distribución de Gumbel describe de manera adecuada la distribución de picaduras de profundidad máxima en diferentes ambientes y materiales. Adicionalmente, se demuestra que invariablemente las picaduras se encuentran dentro del dominio de atracción de Gumbel, tanto en el caso de ser consideradas variables dependientes o independientes <sup>[33]</sup>.

La Tabla (12) muestra los resultados de la evaluación del dominio de atracción de los datos de corrosión por picadura considerados para la demostración del dominio de atracción. Los resultados muestran que el dominio de atracción de los datos es Gumbel en 35 de los 38 casos considerados, con un intervalo de

---

confianza del 95% de la estimación de  $\xi$  incluyendo el valor de cero, en el análisis de la estimación de máxima probabilidad. Por otro lado, la evaluación de los datos mediante el método de la curvatura indica que la modelación a través de Gumbel es adecuada en 34 de 38 casos. Solamente, los datos publicados por Aziz<sup>[11]</sup> para el caso de la aleación de aluminio 2SO, inmerso por un mes, ajustan a la distribución de Weibull. Nosotros creemos que dicho resultado puede relacionarse con un mal procedimiento de muestreo.

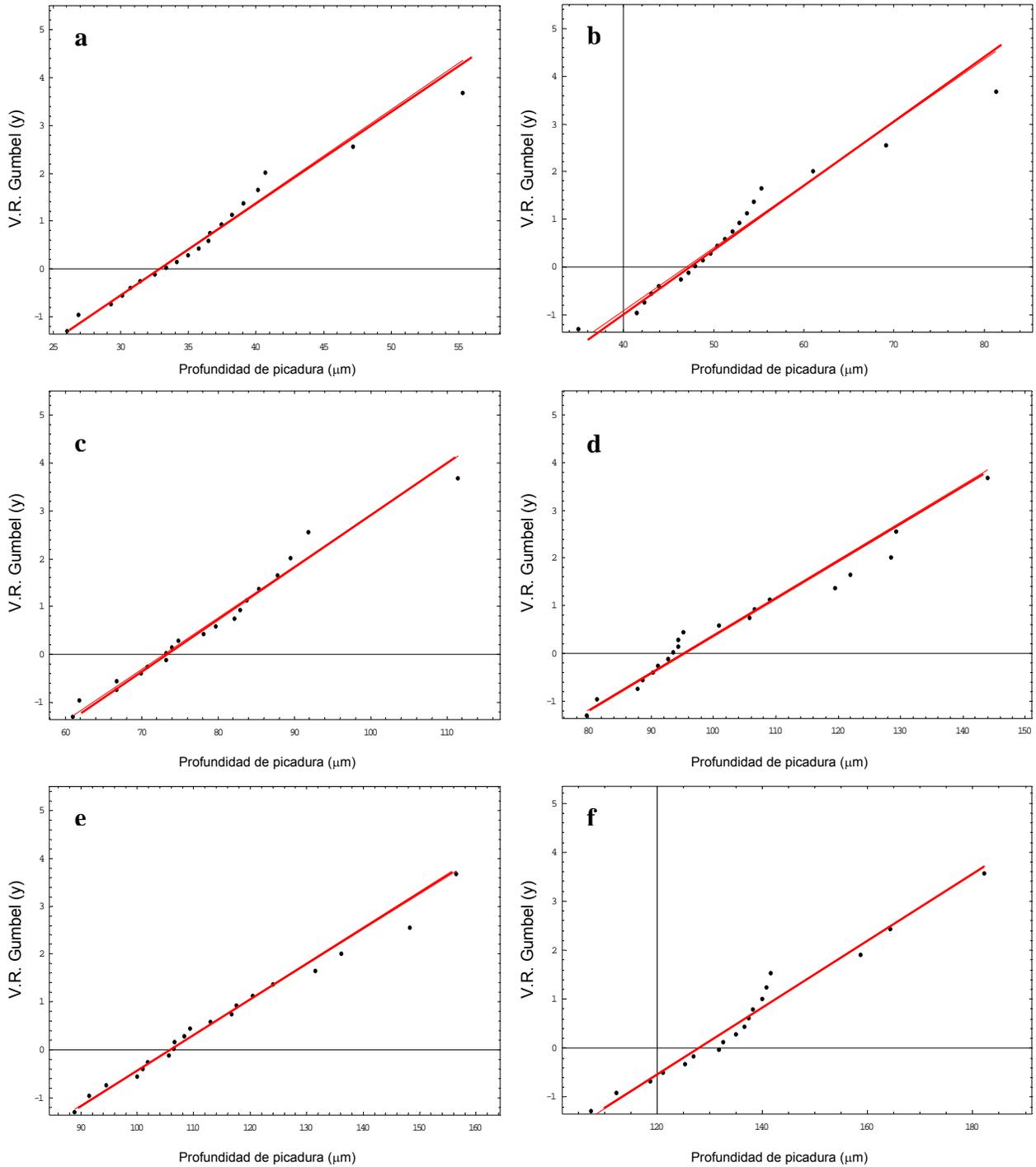
Las bases de datos analizadas fueron publicadas por Aziz<sup>[11]</sup>, Provan y Rodríguez<sup>[13]</sup>, Strutt<sup>[12]</sup>, Daniels (publicada por Scarf y Laycock)<sup>[45]</sup>, Marsh y Taylor, y Melchers<sup>[18]</sup>. La Tabla (12), muestra el acrónimo que indica el nombre del autor, el intervalo de tiempo evaluado y las unidades de tiempo consideradas (Horas, Días, Semanas, Meses, Años).

Con respecto al análisis realizado a la base de datos experimental generada, la Figura (45) muestra de manera individual los gráficos del ajuste con respecto a la distribución de Gumbel provenientes de las pruebas formales de dominio de atracción **CT** y **MLE**. Para los casos de 3 y 30 días, se pueden apreciar los puntos experimentales alejados del ajuste a la distribución de Gumbel, que causan la discrepancia en la prueba de estimación de curvatura con respecto al dominio de atracción.

Tabla (12) Resultado de estimación de máxima probabilidad y pruebas formales de hipótesis para la comprobación del dominio de atracción de las bases de datos de picadura consideradas.

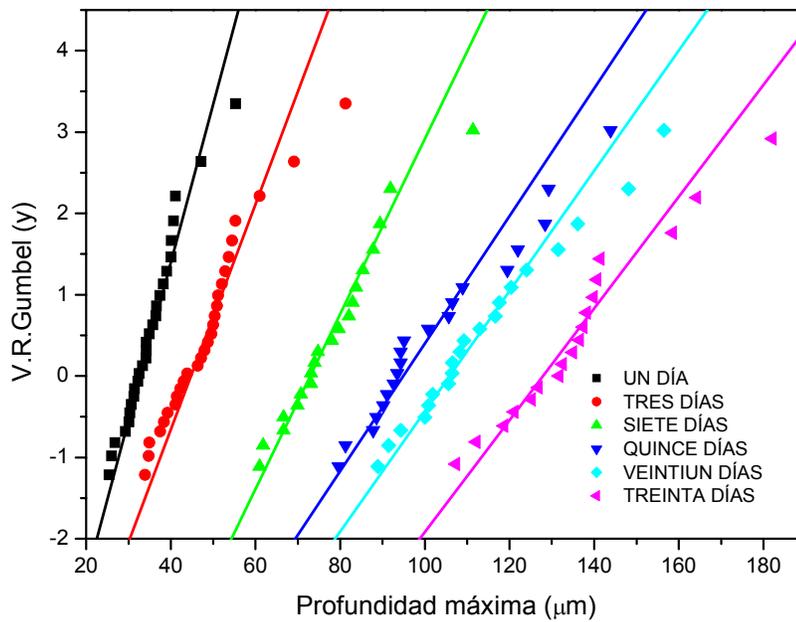
Base de datos	Estimación MLE		P-value		Dominio de atracción
	$\xi$	95% IC para $\xi$	Prueba de Curvatura	Prueba LR	
Strutt-1S	-0.3920	(-1.2208, 0.6804)	0.122	0.396	Gumbel
Strutt-21S	-0.4705	(-1.1417, 0.3884)	0.241	0.226	Gumbel
Strutt-3S	-0.5010	(-1.0723, 0.1602)	0.112	0.123	Gumbel
Strutt-5S	-0.4629	(-0.9497, 0.1035)	0.076	0.099	Gumbel
Strutt-6S	-0.2679	(-0.5479, 0.1651)	0.289	0.190	Gumbel
Strutt-7S	0.0193	(-0.3251, 0.5454)	0.275	0.925	Gumbel
Melchers-0.5 A		No converge	0.306	—	Gumbel <sup>(A)</sup>
Melchers-1 A	0.0124	(-0.8311, 1.2149)	0.040	0.982	Gumbel
Melchers-1.5 A	-0.1895	(-0.7025, 0.4890)	0.381	0.523	Gumbel
Melchers-2 A	-0.1844	(-0.5510, 0.4108)	0.395	0.450	Gumbel
Melchers-3 A	0.1513	(-0.1242, 0.7238)	0.195	0.352	Gumbel
Melchers-4 A	0.0952	(-0.2471, 0.6088)	0.333	0.627	Gumbel
Aziz 65ST-2S	-0.1877	(-0.9631, 0.7200)	0.191	0.639	Gumbel
Aziz 65ST-1M	-0.0150	(-0.4093, 0.5871)	0.300	0.943	Gumbel
Aziz 65ST-2M	0.0824	(-0.3326, 0.0541)	0.013	0.729	Gumbel
Aziz 65ST-4M	-0.3045	(-0.8291, 0.3070)	0.096	0.268	Gumbel
Aziz 65ST-6M	-0.0143	(-0.4856, 0.8188)	0.297	0.958	Gumbel
Aziz 65ST-1 A	-0.0800	(-0.5532, 0.7445)	0.328	0.762	Gumbel
Aziz 2SO-1S	-0.1555	(-0.6082, 0.4079)	0.444	0.486	Gumbel
Aziz 2SO-1M		No converge	0.028	—	Weibull <sup>(A)</sup>
Aziz 2SO-3M	-0.4187	(-0.9912, 0.2046)	0.247	0.161	Gumbel
Aziz 2SO-6M		No converge	0.108	—	Gumbel <sup>(A)</sup>
Aziz 2SO-1 A	-0.5406	(-0.5406, 0.1238)	0.416	0.088	Gumbel
Provan-2D	0.0062	(-0.1737, 0.2840)	0.174	0.956	Gumbel
Provan-4D	0.1605	(-0.0418, 0.4708)	0.227	0.142	Gumbel
Provan-8D	-0.0236	(-0.2944, 0.2853)	0.384	0.873	Gumbel
Provan-16D	-0.2224	(-0.4009, 0.0174)	0.468	0.067	Gumbel
Provan-32D	-0.1922	(-0.3808, 0.0361)	0.101	0.093	Gumbel
Provan-64D	-0.3056	(-0.4537, -0.0918)	0.265	0.009	Gumbel <sup>(A)</sup>
Marsh-200H	0.1890	(-0.7367, 1.0568)	0.046	0.571	Gumbel
Marsh-1000H	-0.2441	(-1.5544, 1.0662)	0.189	0.785	Gumbel
Marsh-2000H	0.6644	(-0.3396, 2.4623)	0.088	0.192	Gumbel
Marsh-3000H	0.0222	(-0.7785, 1.6612)	0.221	0.963	Gumbel
Marsh-10 <sup>4</sup> H	0.1288	(-0.5412, 0.9462)	0.483	0.669	Gumbel
Daniels-1000H	-0.0796	(-0.7287, 0.7127)	0.499	0.805	Gumbel
Daniels-3000H	-0.3954	(-0.9878, 0.2192)	0.060	0.187	Gumbel
Daniels-5000H	0.1316	(-0.3767, 0.7797)	0.329	0.635	Gumbel
Daniels-8000H	-0.2534	(-0.6446, 0.2240)	0.471	0.253	Gumbel

(A)De acuerdo a los resultados de la prueba de curvatura



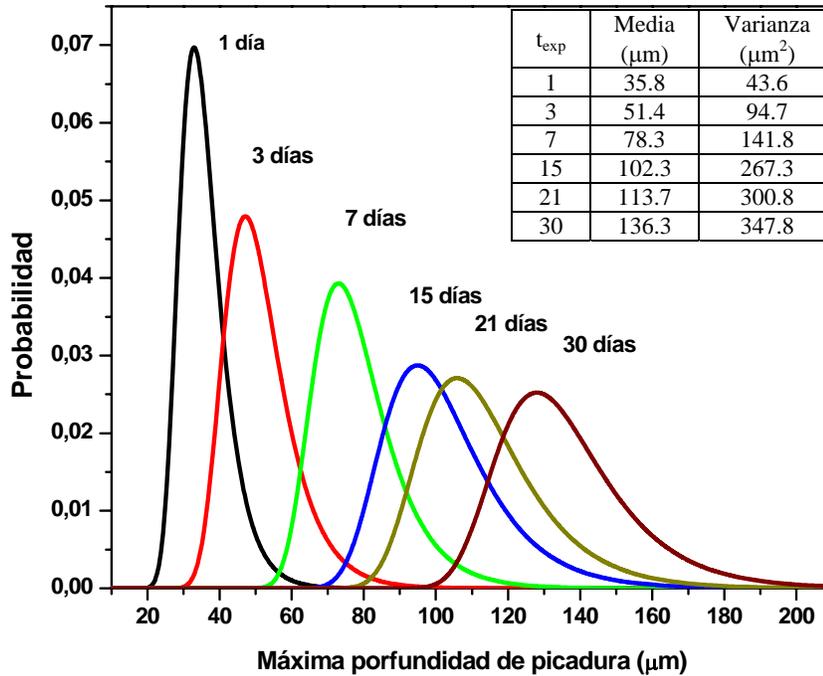
**Figura 45.** Gráficos de ajuste a Gumbel de los valores de máxima profundidad de picadura experimentales a) 1, b) 3, c) 7, d) 15, e) 21 y f) 30 días.

La Figura (46), muestra los ajustes obtenidos con respecto a la distribución de Gumbel para los valores de máxima profundidad de picadura en todos los tiempos experimentales. Como se puede apreciar, los ajustes evidencian un desplazamiento hacia valores de mayor profundidad (translación) y un aumento en la variabilidad de los datos, asociado con el comportamiento estocástico del proceso de picadura, conforme aumenta el tiempo de inmersión (rotación). Lo anterior indica que el proceso de picadura inducido en el acero grado tubería API5L-X52 fue realizado bajo un buen control de las condiciones experimentales.



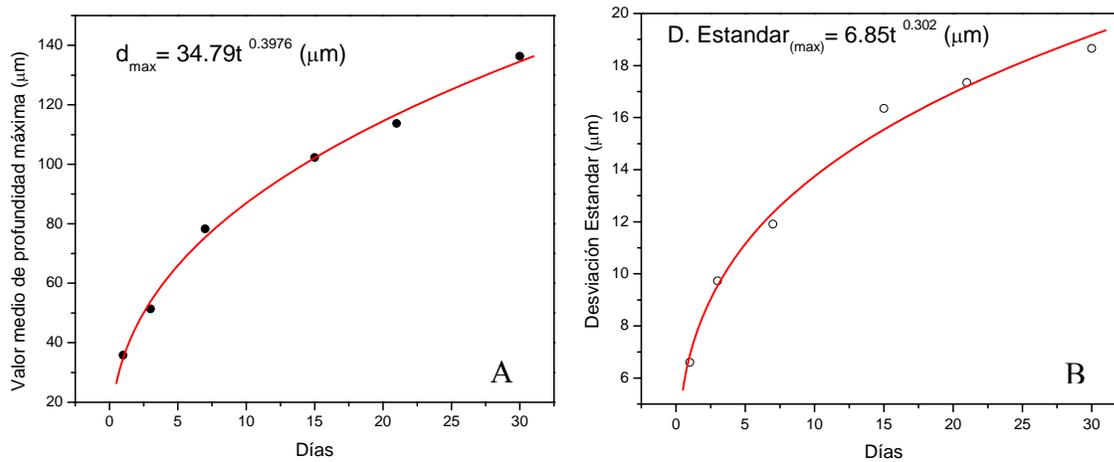
**Figura 46.** Gráfico de los datos experimentales de máxima profundidad de picadura de cada periodo de inmersión y el ajuste correspondiente a la distribución de Gumbel.

De manera complementaria, la Figura (47) muestra la evolución de la función de distribución de probabilidades, producto del ajuste a Gumbel, de cada uno de los tiempos experimentales analizados en conjunto con sus respectivo valor medio y de varianza.



**Figura 47.** Distribuciones de probabilidad de Gumbel ajustadas en cada uno de los tiempos de experimentación.

La Figura (48) muestra los gráficos de: (A) el valor medio de máxima profundidad de picadura y (B) la desviación estándar de los ajustes obtenidos a la distribución de Gumbel a partir de los datos experimentales. Este gráfico indica que el incremento tanto en profundidad como en la dispersión del valor de profundidad máxima de picadura no asume una forma lineal, ya que el ajuste de los datos es realizado a través de una ley de potencias. El comportamiento anteriormente descrito, indica que la velocidad de corrosión de las picaduras más profundas disminuye conforme pasa el tiempo y que el proceso de difusión controla la propagación de la picadura [23].



**Figura 48.** Evolución de: (A) Valor medio de profundidad máxima de picadura y (B) Dispersión de profundidad máxima de picadura de los ajustes a la distribución de Gumbel con respecto al tiempo.

#### 4.2. Método del umbral de excedencias (POT).

Posterior al análisis de máximo del bloque, se realizó el análisis de excedencias. Este análisis fue posible debido a que se contó con la distribución total de las profundidades de las picaduras inducidas por inmersión de cada uno de los periodos de prueba (1, 3, 7, 15, 21 y 30 días). Es importante recordar que fue necesario contar con dichas distribuciones, ya que el método está basado en la determinación de la distribución de excedencias a partir de la estabilización del valor del umbral de excedencias.

##### 4.2.1. Selección del rango de umbral.

Cuando el grueso de los datos analizados consiste en una secuencia de mediciones independientes e idénticamente distribuidas  $x_1, \dots, x_n$ , los eventos extremos pueden ser identificados mediante la definición de un umbral  $u$ , para el cual las excedencias son  $\{x_i : x_i > u\}$ .

A partir de estos valores se obtiene una secuencia de valores  $x_{(1)}, \dots, x_{(k)}$  que permiten definir el umbral de excedencias a través de  $y_j = x_j - u$ , para  $j = 1, \dots, k$ . Los valores de  $y_j$  pueden ser considerados como la realización independiente de la variable aleatoria cuya distribución puede ser aproximada mediante uno de los

miembros de la distribución generalizada de Pareto a partir del umbral de excedencias [32].

La tarea de seleccionar un umbral de excedencias es similar al de elegir el tamaño del bloque en la aproximación del método de máximo del bloque, lo que implica un balance entre el sesgo y varianza. Esto es, la elección de un valor de umbral muy bajo viola la base del modelo asintótico, afectando el sesgo de la estimación de los parámetros de la distribución. Por otra parte, un umbral demasiado alto generará pocos excesos con los cuales estimar el modelo, produciendo una varianza significativa en la estimación.

La práctica común asumida es la de tomar el valor del umbral más bajo posible para evitar el sesgo. Existen dos métodos disponibles para la selección del umbral de excedencias. El primero es una técnica exploratoria llevada a acabo antes de la estimación del modelo. El segundo es una evaluación de la estabilidad de los parámetros estimados, basados en el ajuste del modelo a través de un rango de diferentes umbrales [32].

El primer método utilizado se basa en el valor de la media (valor esperado) de la distribución generalizada de Pareto. Esto es, si  $Y$  es una distribución de Pareto Generalizada con parámetros  $\delta$  y  $\xi$ , entonces el valor medio se define como:

$$E(Y) = \frac{\delta}{1-\xi} \text{ Previendo que } \xi < 1. \dots \dots \dots (35)$$

Esto es, si la distribución generalizada de Pareto es válida para la modelación de las excedencias a partir del valor del umbral  $u_0$ , entonces se generará una serie  $X_1, \dots, X_n$ , en la que el término arbitrario  $X$  se determina mediante.

$$E(X - u_0 | X > u_0) = \frac{\delta_{u_0}}{1-\xi} \text{ Previendo que } \xi < 1. \dots \dots \dots (36)$$

Se adopta la convención de usar  $\delta_{u_0}$  para denotar el parámetro de escala estimado para el umbral de excesos  $u_0$ . Si la distribución generalizada de Pareto es válida para los excesos del umbral  $u_0$ , esta debe ser igualmente valida para todos los umbrales  $u > u_0$ , sujeta al apropiado cambio del parámetro de escala  $\sigma_u$ . Así para  $u > u_0$ :

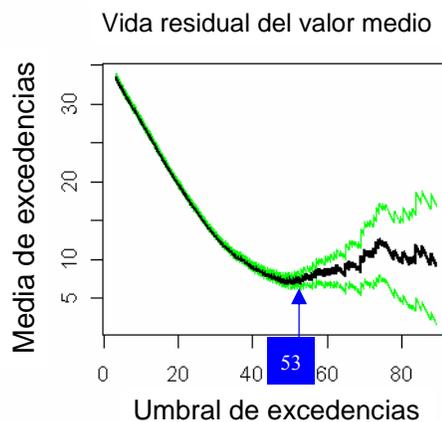
$$\begin{aligned}
 E(x-u \mid X > u) &= \frac{\delta_u}{1-\xi} \\
 &= \frac{\delta_{u_0} + \xi u}{1-\xi} \dots \dots \dots (37)
 \end{aligned}$$

En virtud de que  $\hat{\delta} = \delta + \xi(u - \lambda)$

Por lo tanto para  $u > u_0$ ,  $E(X-u \mid X > u)$  es una función lineal de  $u$ . Más allá de esto,  $E(X-u \mid X > u)$  es simplemente la media de las excedencias a partir del umbral  $u$ , cuyo valor medio de la muestra provee de una estimación empírica de  $u$ . De acuerdo a la ecuación (37), se espera que los estimados cambien de manera lineal con  $u$ , para valores en los cuales  $u$  modela apropiadamente las excedencias a través de la distribución generalizada de Pareto. Lo anterior, permite realizar el gráfico de:

$$\left\{ \left( u, \frac{1}{n_u} \sum_{i=1}^{n_u} (x_{(i)} - u) \right) \right\} : u < x_{\max}$$

donde  $x_{(1)}, \dots, x_{(n_u)}$  consiste de  $n_u$  observaciones que exceden  $u$ , y  $x_{\max}$  es el valor máximo de  $X_i$ . Se obtiene de esta manera el gráfico de la vida residual del valor medio Figura (49):



**Figura 49.** Gráfico de vida residual del valor medio para determinación del valor del umbral ( $u = 53$ ), de excedencias obtenido a partir de los datos experimentales de 7 días.

Este tipo de gráficos se obtuvo en este trabajo, mediante la utilización del software **R**,<sup>[55]</sup> mediante el cual se determinan los valores por encima de  $u_0$  para los cuales la distribución generalizada de Pareto provee una distribución válida de los excesos. Las gráficas de la vida residual de la media deben mostrar un comportamiento aproximadamente lineal en  $u$ .

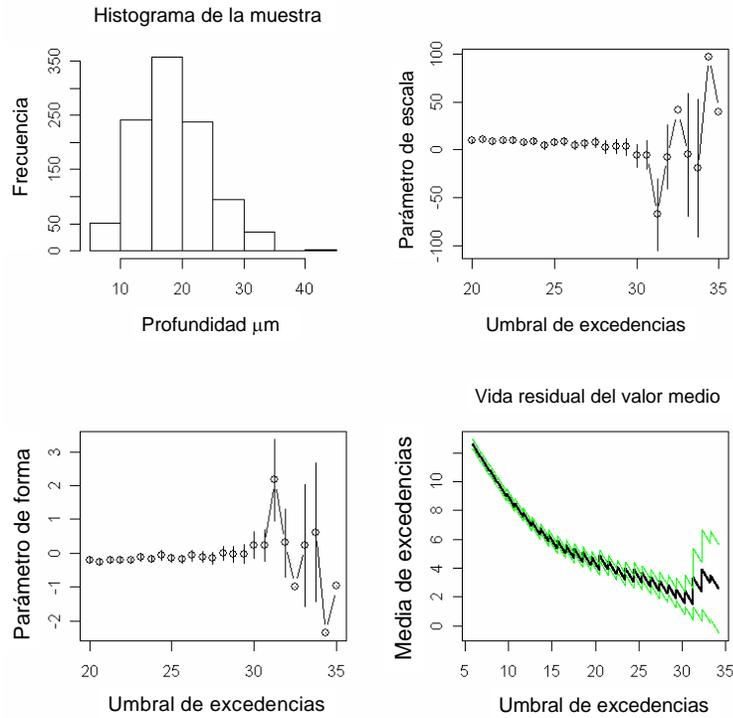
#### 4.2.2. Estimación de parámetros.

El segundo método para la selección de umbral, se basa en la estabilidad de los parámetros estimados a través de un rango de umbrales.

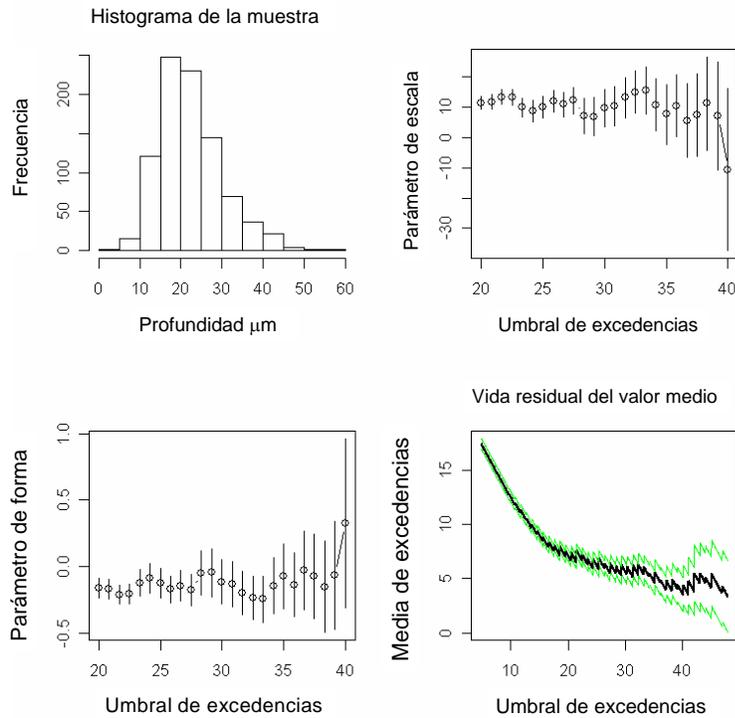
Esto es, si la distribución generalizada de Pareto modela razonablemente los excesos a partir del umbral  $u_0$ . Entonces, los excesos a partir de un valor de umbral mayor  $u$  también deberían ser modelados razonablemente por la distribución generalizada de Pareto. En este caso, los parámetros de forma de las distribuciones de Pareto resultan idénticos. De igual forma, el parámetro de escala para los umbrales  $u > u_0$  se determina por:

$$\delta^* = \delta_u - \xi u \quad \text{Cuando } \xi = 0.$$

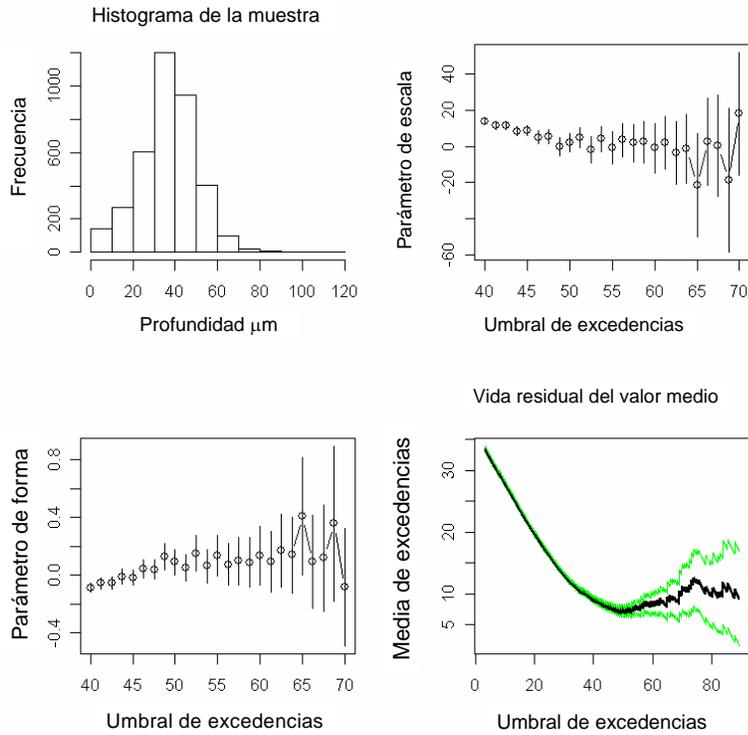
Este estimador es constante con respecto a  $u$ . Consecuentemente  $\delta^*$  y  $\xi$  deben ser constantes por encima de  $u_0$ , si  $u_0$  es un umbral válido para los excesos que siguen la distribución generalizada de Pareto. Debido a la variabilidad del muestreo los parámetros no son precisamente constantes, pero deben de permanecer relativamente estables dentro del rango de los errores de muestreo. Las Figuras (50-55) muestran los resultados obtenidos de la evaluación de la vida residual de valor medio para los seis tiempos de inmersión experimentales, gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de parámetros. El análisis de estos resultados permitió obtener los rangos de evaluación de umbrales para el ajuste de la distribución generalizada de Pareto y finalmente el análisis de la estabilidad de los parámetros<sup>[32]</sup>.



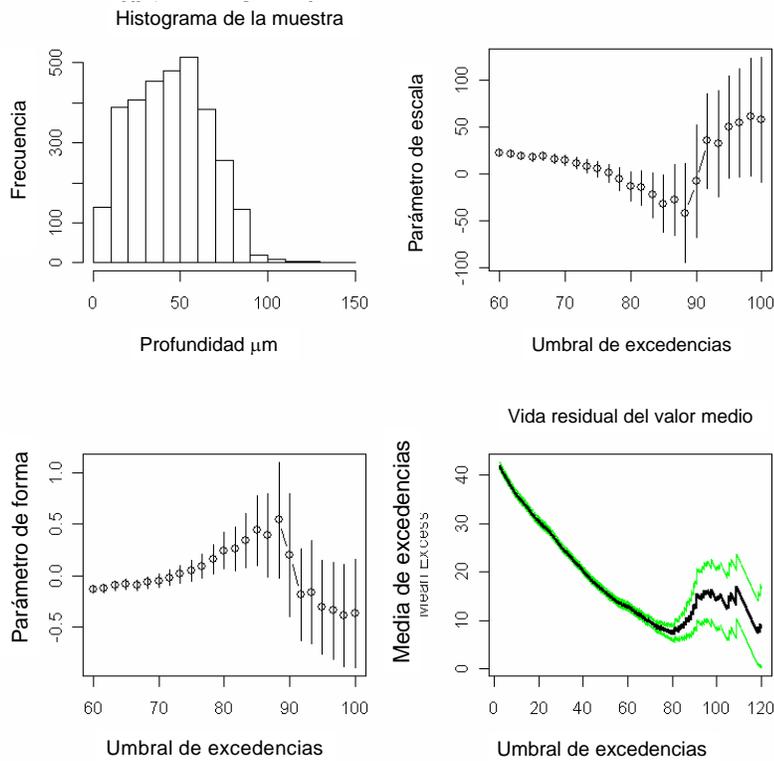
**Figura 50.** Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 1 día.



**Figura 51.** Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 3 días.



**Figura 52.** Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 7 días.



**Figura 53.** Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 15 días.

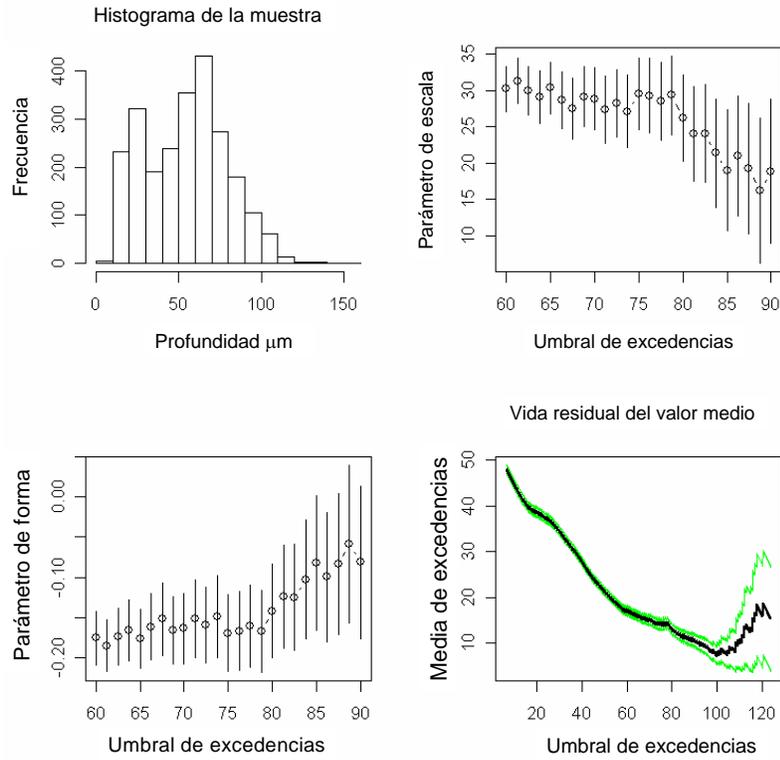


Figura 54. Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 21 días.

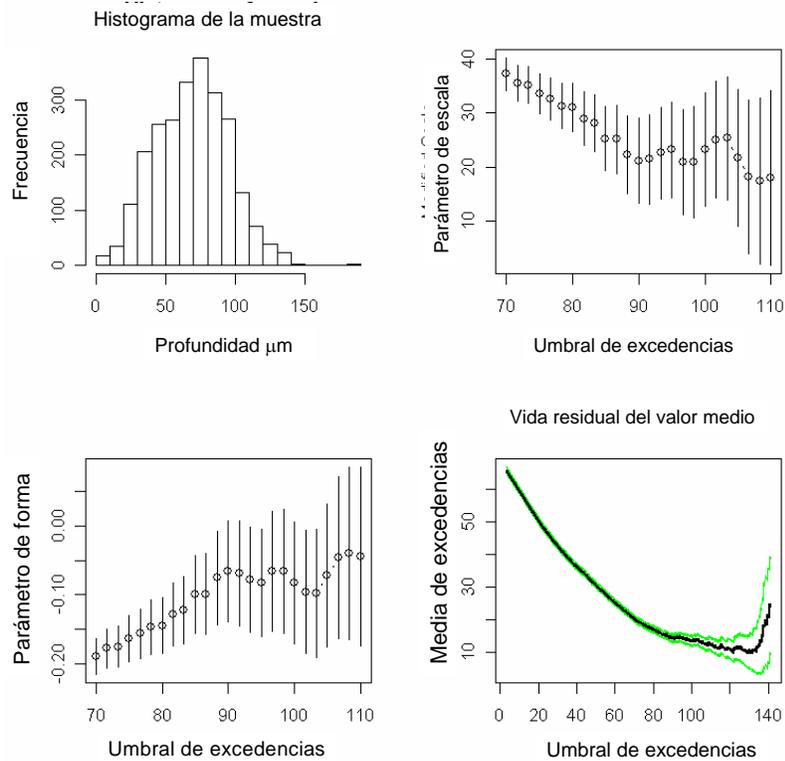


Figura 55. Gráficos de la vida residual del valor medio y estabilidad de los parámetros, para la determinación del valor del umbral ( $u_0$ ), obtenidos a partir de los datos experimentales de 30 días.

Los resultados de la elección del valor de los umbrales correspondientes a los distintos tiempos de experimentación de este trabajo, se muestran en la Tabla (13).

Tabla 13. Lista de valores del umbral de la distribución de Pareto.

Tiempo de inmersión	1 Día	3 Días	7 Días	15 Días	21 Días	30 Días
$u_0$ ( $\mu\text{m}$ )	<b>23</b>	<b>29</b>	<b>53</b>	<b>72</b>	<b>85</b>	<b>104</b>

Complementariamente a los criterios de elección de umbral de excedencias, se utilizaron los gráficos de probabilidad (Probability Plot), gráficos de cuantiles (Quantile Plots), y los gráficos de densidad (Density Plots), en la valoración de la calidad del ajuste del modelado a través de la distribución generalizada de Pareto.

Esto es, a partir de los valores de  $u_0$ , y sus respectivos excesos  $y_{(1)} \leq \dots \leq y_{(k)}$ , se realiza la estimación de la distribución de Pareto  $\hat{H}$ . Así, el gráfico de probabilidad consistió en la comparación de las probabilidades obtenidas de la distribución teórica y la distribución obtenida de los datos experimentales mediante

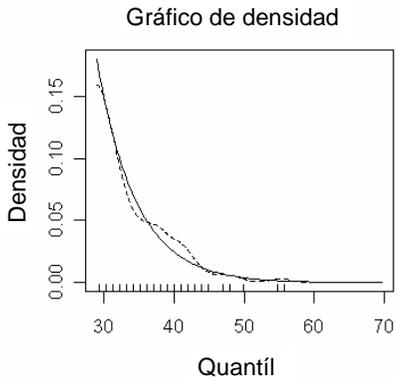
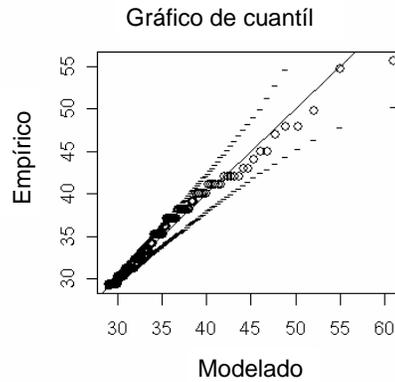
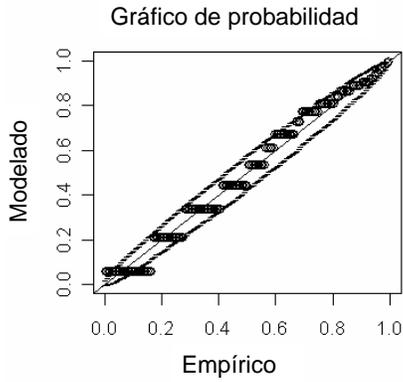
$$\{(i/(k+1), \hat{H}(y_{(i)})); \quad i = 1, \dots, k\} \dots \dots \dots (38)$$

Mientras que el gráfico de cuantiles se realiza con el emparejamiento de los cuantiles teóricos estimados y de los datos experimentales.

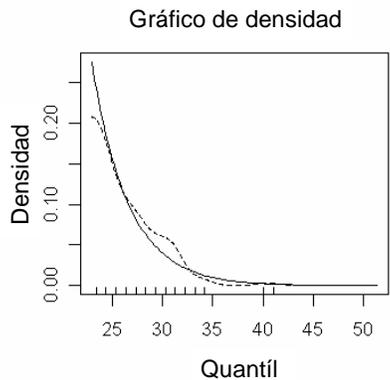
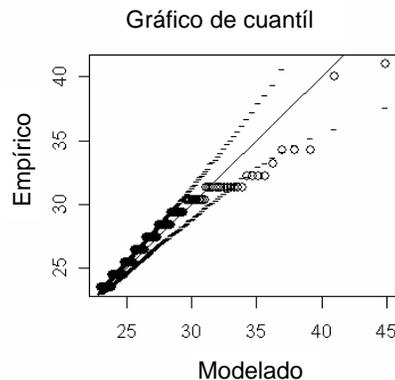
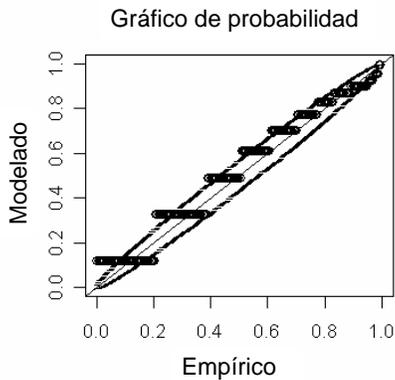
$$\{(\hat{H}(i/(k+1)), y_{(i)}); \quad i = 1, \dots, k\} \dots \dots \dots (39)$$

Si el modelo generalizado de Pareto es razonable para la selección de  $u_0$ , entonces tanto el gráfico de probabilidades como el de cuantiles deben de mostrar una tendencia lineal.

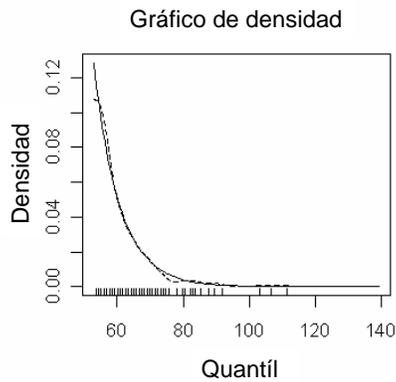
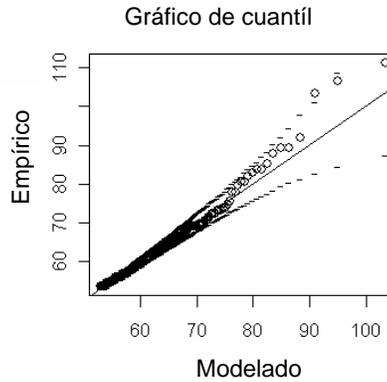
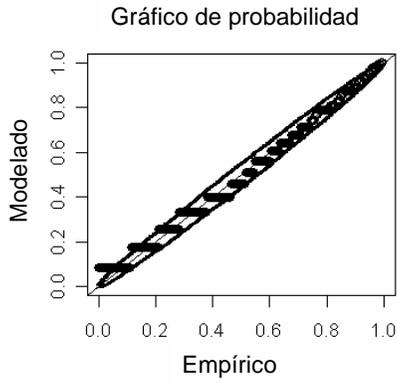
Finalmente, los gráficos de densidad del ajuste modelado pueden ser comparados con el histograma del umbral de excedencias. Las graficas de cada una de las pruebas de comprobación anteriormente mencionadas para cada uno de los tiempos de inmersión experimental son mostradas en las Figuras (56-61). Los gráficos fueron igualmente generados en el programa estadístico **R** [55].



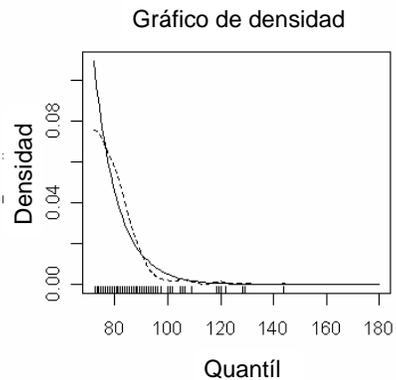
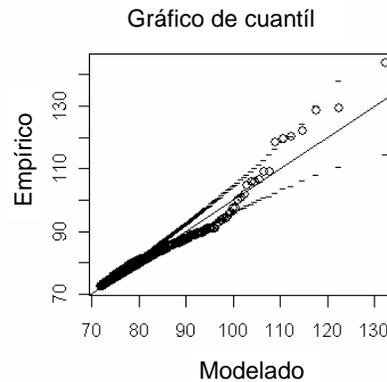
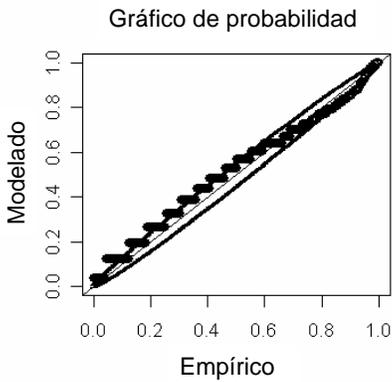
**Figura 56.** Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantíl y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de  $(u_0)$  para los datos experimentales de 1 día.



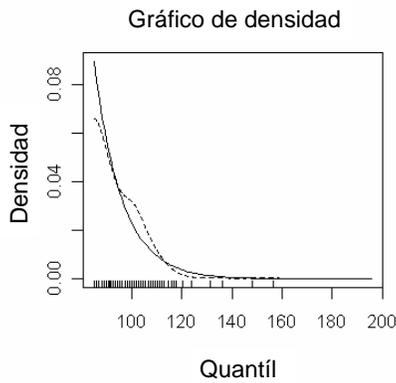
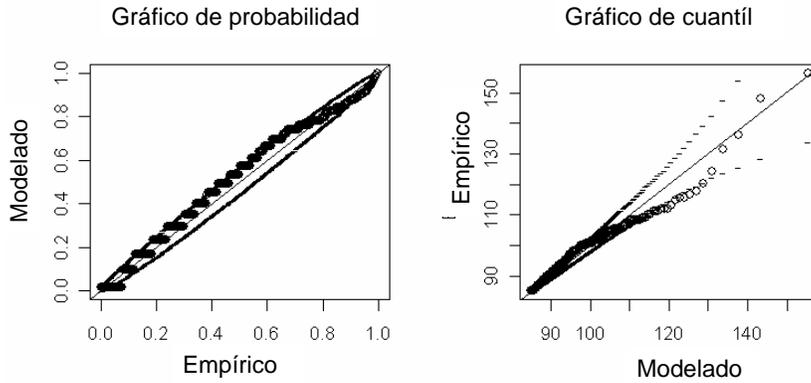
**Figura 57.** Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantíl y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de  $(u_0)$  para los datos experimentales de 3 días.



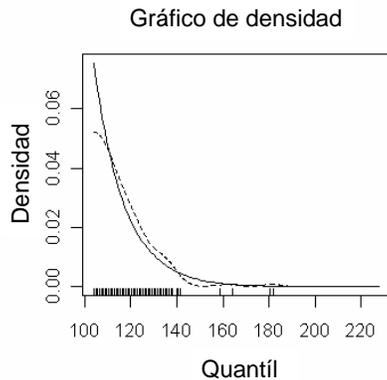
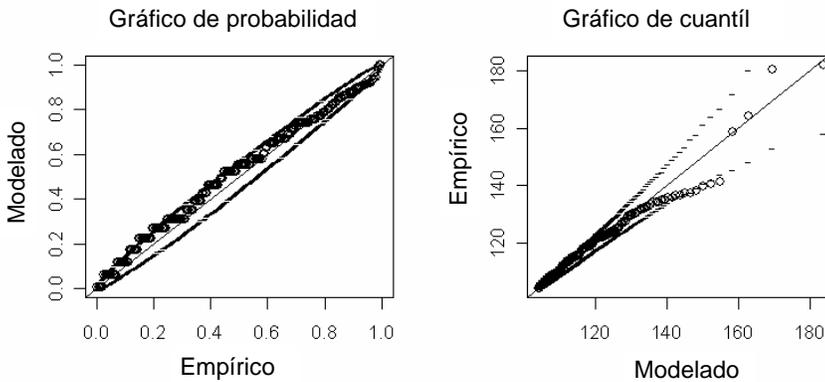
**Figura 58.** Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de  $(u_0)$  para los datos experimentales de 7 días.



**Figura 59.** Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de  $(u_0)$  para los datos experimentales de 15 días.



**Figura 60.** Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de  $(u_0)$  para los datos experimentales de 21 días.



**Figura 61** Gráficos del ajuste de probabilidad, de cuantil y de densidad para la evaluación del ajuste a la distribución generalizada de Pareto, para un valor determinado de  $(u_0)$  para los datos experimentales de 30 días.

### 4.3. Análisis de resultados de valores extremos.

Es importante recordar que existe una relación formal entre los métodos de análisis de extremos del umbral de excedencias **POT** y del máximo del bloque **MB** [32].

Por lo tanto, se procedió a estimar las distribuciones de Gumbel a partir de los parámetros de **GPD-exponencial**, con motivo de comparar las distribuciones de los valores máximos obtenidas mediante los dos métodos de análisis de extremos. Dichas distribuciones fueron estimadas usando:

$$\xi = 0, \delta = \tilde{\delta} \quad \text{y} \quad \lambda = u + \tilde{\delta} \ln \psi$$

Lo anterior fue plateado en base al siguiente análisis: Si es posible asumir que para la distribución generalizada de Pareto, el número total de excedencias  $\theta$  se distribuyen siguiendo como Poisson, entonces [46]:

$$M_N = \max(X_1, \dots, X_n)$$

$$P(M_N \leq x) = \exp\left(-e^{-(x-\tilde{\delta} \ln \lambda)/\tilde{\delta}}\right) \quad \text{cuando} \quad \xi = 0$$

Esta propiedad indica que cuando el número de excedencias se distribuye como Poisson, dada la naturaleza aleatoria en la generación de excedencias, y los excesos de la distribución **GPD** se distribuyen como una distribución exponencial, entonces los valores máximos de esos excesos tienen una distribución correspondiente del tipo **GEVD**. Dicha distribución en este caso, corresponde a una distribución de extremos de Gumbel ya que el parámetro de forma es  $\xi = 0$ .

Posteriormente, se superpusieron los ajustes a la distribución de Gumbel obtenidos mediante los métodos de **MB** y **POT** para cada uno de los tiempos experimentales. En un primer momento se esperaba que dichas distribuciones coincidieran, ya que ambas proceden de la misma base de datos experimental, esto es:

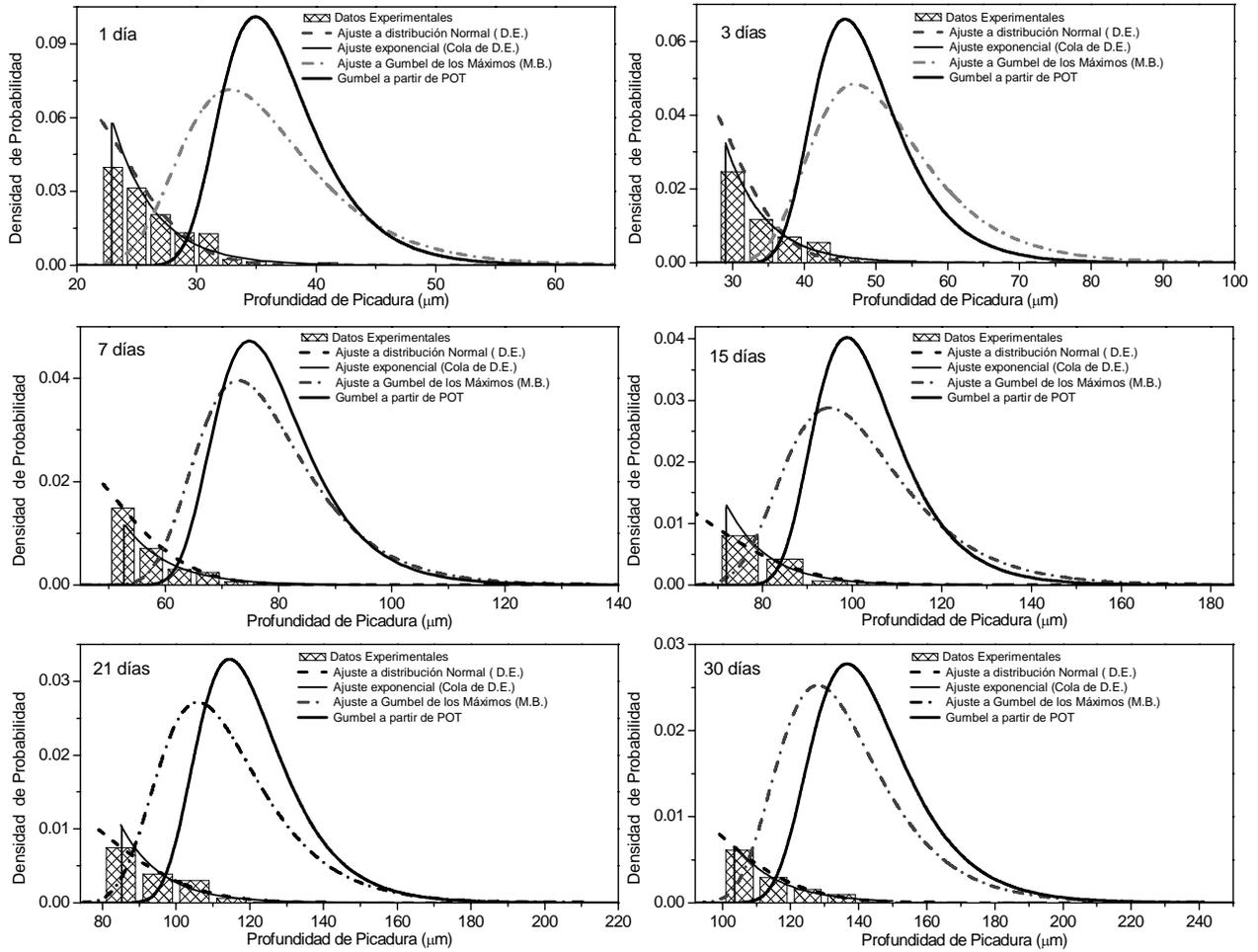
$$GPD(x/\xi, \tilde{\delta}, u) \rightarrow GEV_{Pareto}(x/\xi, \tilde{\delta}, \lambda)$$

$$GEV_{MB}(x/\xi, \tilde{\delta}, \lambda) = GEV_{Pareto}(x/\xi, \tilde{\delta}, \lambda)$$

La Figura (62) muestra el resultado de la superposición de las distribuciones de probabilidad de los ajustes obtenidos a partir de los datos experimentales. Se puede observar que existe un desplazamiento hacia valores de picadura más profundas en el caso de la distribución de Gumbel obtenida a partir del análisis de **POT** ( $\text{Gumbel}_{\text{POT}}$ ) con respecto a la distribución de extremos de **MB** ( $\text{Gumbel}_{\text{MB}}$ ). Es decir, hay una sobre estimación de los valores de profundidad máxima de picadura durante la evaluación del método de excedencias **POT** [46]. Desde otro punto de vista, se puede señalar que el método del umbral es menos sensible a la interacción de las picaduras durante el crecimiento, que el método del **MB**. La Tabla (14) muestra el valor de los parámetros derivados de la distribución de Gumbel a partir de los métodos **MB** y **POT**. Adicionalmente, se muestra el número de excedencias promedio por cupón  $\psi$ .

Tabla 14. Parámetros de las distribuciones de Gumbel obtenidas mediante el método de POT y MB.

Tiempo de inmersión (días)	Gumbel de MB		Gumbel POT		
	$\lambda$ (localización) ( $\mu\text{m}$ )	$\delta$ (escala) ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\lambda$ (localización) ( $\mu\text{m}$ )	$\delta$ (escala) ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\psi$
1	32.8	5.1	34.9	3.6	26.6
3	47.0	7.5	45.6	5.5	20.1
7	72.9	9.2	74.8	7.7	16.5
15	94.9	12.7	98.8	9.1	18.9
21	105.8	13.5	114.4	11.1	14.1
30	127.9	14.5	136.5	13.2	11.7

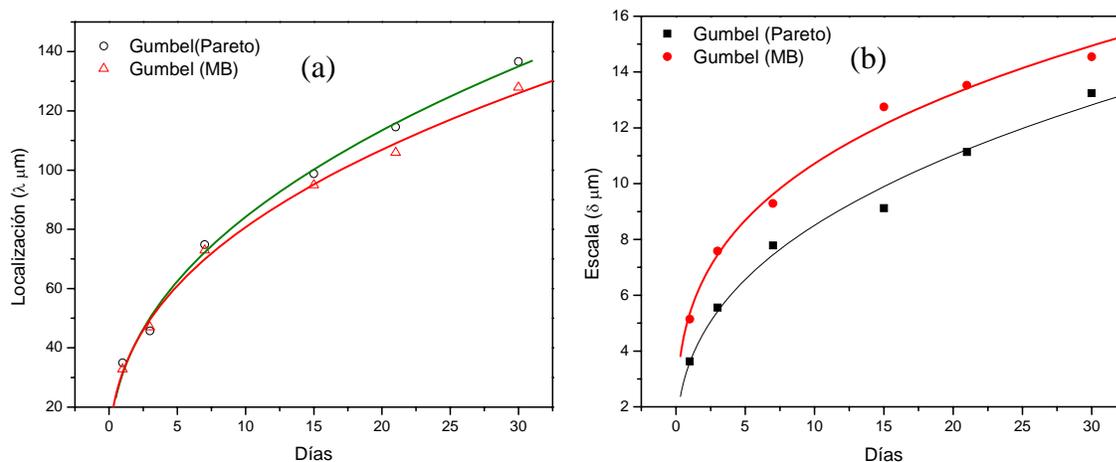


**Figura 62.** Ajustes a la cola de los datos experimentales de profundidad de picadura a las distribuciones probabilísticas Normal y exponencial. Así mismo, se muestra el ajuste de los valores extremos a las distribuciones de Gumbel obtenidas de los métodos **MB** y **POT**.

El análisis de los resultados de **MB** y **POT**, en conjunto con la evidencia fotográfica y electroquímica, permitieron establecer que existe un fenómeno de dependencia asociada a la propagación de las picaduras. Este efecto se ve reflejado en la diferencia de los ajustes obtenidos con respecto a las distribuciones de extremos de Gumbel obtenidas por los dos métodos.

Existen dos razones que explican esta dependencia. Primero, es importante mencionar que durante la aplicación del método del **MB** se observa que al tomar únicamente el valor máximo del cupón, se ignoran valores dentro del mismo cupón que en magnitud resultan ser mayores en comparación a algunos valores máximos extraídos de otros cupones. Segundo, para condiciones experimentales idénticas, que el mecanismo de competencia por los iones agresivos y en general por las condiciones para la propagación de las picaduras (debido a la cercanía entre picaduras), limita el crecimiento de las mismas, lo que finalmente afecta el resultado de profundidad máxima estimada a través del método **MB**. En este mismo sentido, en el caso del método **POT**, al tomar en cuenta todos los valores correspondientes a las excedencias, es menos sensible al efecto de dependencia sobre el crecimiento debido a la proximidad entre picaduras.

La Figura (63) muestra los ajustes de los parámetros de las distribuciones de Gumbel obtenidas por los dos métodos de análisis de extremos, donde la mayor discrepancia se encuentra en la magnitud del parámetro de escala. Esto indica que existe una mayor dispersión de los datos al obtener la distribución de Gumbel mediante el método **MB**. También se observa que a pesar de que los valores de los parámetros de localización son muy cercanos, conforme aumenta el tiempo de exposición se incrementa la diferencia de los dos métodos.



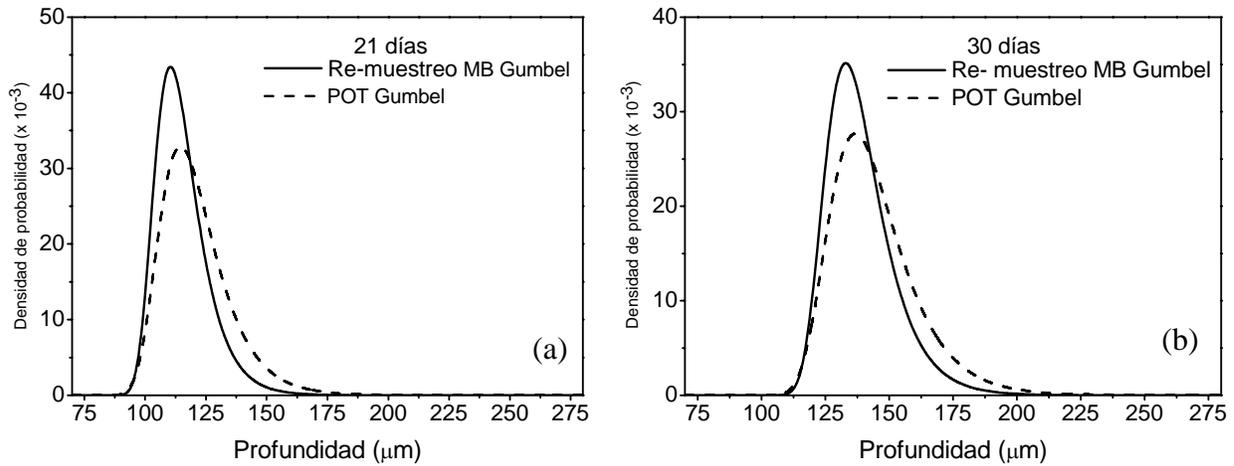
**Figura 63.** Comparación de los parámetros de: (a) Localización y (b) Escala, obtenidos mediante los métodos de análisis de extremos **MB** y **POT**.

Los resultados anteriores permiten determinar que el análisis sobre el umbral de excedencias **POT** ofrece una mejor aproximación del comportamiento de los valores extremos del proceso de picadura, cuando se considera que las picaduras crecen de manera independiente e igualmente distribuidas. Esto se explica porque el método **POT** es desarrollado en base a la población de las excedencias, el cual toma en cuenta un mayor número de datos para la realización del análisis. Aunado a que la distribución de extremos de Gumbel obtenida a través de **POT** es generada en base a la distribución pariente de los valores extremos que es representada por la distribución **GPD-exponencial**.

Para demostrar que la dependencia es la causa real de las diferencias entre las distribuciones obtenidas de **MB** y **POT** fue necesario aplicar un método que evitara el uso de datos dependientes. Por lo que se planteó de acuerdo a la literatura <sup>[32]</sup> que mediante un proceso de des-agrupamiento sería posible contar con una base de datos experimentales independientes. Sin embargo, al no contar con los datos necesarios (en nuestro caso, conocer la distancia entre picaduras), para el establecimiento de un criterio de agrupamiento, se optó por la generación de un muestreo aleatorio. De esta forma se dio oportunidad a la consideración de valores de máxima profundidad, anteriormente ignorados durante el procedimiento del máximo del bloque inicial. Es decir, se simuló un muestreo de máximo del bloque, con el cual el efecto de dependencia fuera minorizado.

A partir de la base de datos experimental total de profundidad de picadura, se realizó una simulación de Monte Carlo donde se reasignaron de manera aleatoria los datos de profundidades sobre el número de cupones empleados. Este proceso fue repetido 5000 veces para cada uno de los tiempos experimentales. De esta manera una base de datos simulada que permite extraer los datos de máxima profundidad de picadura **MB** que generan a su vez una distribución de extremos de Gumbel.

La Figura (64) muestra la superposición del ajuste a la distribución de Gumbel del re-muestreo de los datos experimentales y el ajuste de Gumbel obtenido de Pareto, de los datos correspondientes a 21 y 30 días. Se observa un mayor grado de coincidencia entre ambos ajustes con respecto a lo observado en la Figura (62). Lo anterior indica que el efecto de dependencia afecta en una mayor proporción el resultado obtenido a través del máximo del bloque **MB**, y que el análisis de Pareto da una mejor aproximación a los resultados de máxima profundidad.



**Figura 64.** Comparación de las distribuciones de probabilidad de Gumbel obtenidas del método POT y MB (re-muestreo) para (a) 21 y (b) 30 días.

La Tabla (15) muestra el valor medio y la desviación estándar de las distribuciones de extremos de Gumbel. Se aprecia una menor diferencia de ambas distribuciones de extremos, con respecto a lo observado en la Tabla (14).

Tabla 15. Valores estadísticos de las distribuciones de Gumbel (POT y MB<sub>re-muestreo</sub>).

tiempo de exposición (Días)	Gumbel POT		Gumbel MB Re-muestreo	
	$\mu_{POT}$ (Valor Medio) ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{POT}$ (Desviación estándar) ( $\mu\text{m}$ )	$\mu_{RM}$ (Valor Medio) ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{RM}$ (Desviación estándar) ( $\mu\text{m}$ )
1	29.560171	3.408562	29.450789	2.440682
3	42.574163	5.212186	42.179547	3.989248
7	71.095528	8.516783	71.105017	8.437615
15	88.639537	8.803613	88.04545	8.37727
21	102.37294	11.71319	101.7311	8.529901
30	125.60169	13.07921	125.04244	10.39252

Los análisis anteriores demuestran formalmente que la distribución de la totalidad de las picaduras contenidas en los cupones de prueba no representa la distribución pariente de los valores de máxima profundidad. Por lo tanto, esto indica que la implementación del gran trabajo que implica la recolección de la totalidad de las profundidades de picadura, no es necesario para la obtención de la distribución de probabilidades de los valores extremos de picadura.

En este mismo sentido, se demuestra que la distribución de excedencias de las profundidades corresponde a la distribución pariente de los valores máximos de profundidad. Lo que reafirma la ventaja del uso del método **POT** sobre el de **MB** para la determinación del comportamiento de los valores máximos de profundidad de picadura.

Finalmente, se establece una metodología para la aplicación del método de **POT**, en el cual los resultados del método de bloque máximo permiten estimar el valor de profundidad de picadura que corresponde al umbral de excedencias de la población de picaduras. Esto es, a partir del análisis de los resultados provistos por los métodos **MB** y **POT** de manera conjunta, se evidencian la presencia de

una relación entre el inicio de la distribución de extremos de Gumbel y la distribución de excedencias de Pareto, Figura (62). Esto es, la superposición de las gráficas de los ajuste Gumbel y **GPD-exponencial**, obtenidas en cada uno de los tiempos experimentales, mostraron que los valores de los umbrales de excedencias  $u$ , y el cuantil  $X_{0.005}$  de la distribución de extremos de Gumbel (**MB**), para cada uno de los tiempos experimentales analizados, se encuentran muy cercanos entre si. Esto indica que el umbral de excedencias marca el inicio de la distribución de Gumbel. La Tabla (16), muestra los valores del umbral de excedencias obtenido mediante la estabilización del umbral en conjunto con el valor del cuantil  $X_{0.005}$  de la distribución de extremos de Gumbel.

Tabla (16). Valores de los umbrales de excedencias obtenidos mediante *POT* y *MB*.

Tiempo de exposición (Días)	<i>POT</i> $u$ ( $\mu m$ )	<i>MB</i> $u_{0.005}$ ( $\mu m$ )
1	23	24
3	29	34
7	53	57
15	72	74
21	85	83
30	104	104

Por lo tanto se propone como punto de partida el cuantíl  $X_{0.005}$  de la distribución de extremos de Gumbel experimental para la determinación del umbral de excedencias, Tabla (16). De esta manera, el valor del umbral de excedencias de **POT**, estimado a partir de la distribución de extremos de Gumbel se puede es aproximado mediante:

$$x = \lambda - \delta \ln(-\ln p) . . . . . (40)$$

Entonces:

$$u = \lambda - \delta \ln(-\ln p^*) \quad \text{donde} \quad p^* = 0.005$$

De este modo, al determinar el umbral de excedencias  $u_{0.005}$ , tenemos el valor de profundidad a partir del cual deben de ser realizadas las mediciones de profundidad, proceso que permite obtener la distribución pariente de las picaduras la cual corresponde a una distribución **GPD-exponencial**. Adicionalmente a partir de la expresión (28) es posible establecer la expresión (41), de la cual se puede establecer la existencia del fenómeno de dependencia dentro del proceso analizado:

$$n = e^{\frac{(\lambda_{Gumbel} - u_{0.005})}{\delta_{Gumbel}}} \dots \dots \dots (41)$$

evaluando si el valor de  $n$ , el cual equivale al número de excedencias predichas, es mayor o igual al número de excedencias observado experimentalmente, por encima del umbral propuesto a partir del **MB**.

---

## **Capítulo V. Modelación de iniciación y crecimiento de picaduras.**

En este capítulo se realizó la modelación del proceso de corrosión por picadura tomando en cuenta tanto la etapa de iniciación como la de crecimiento. Inicialmente el desarrollo y comprobación del modelo se basó en la información disponible de trabajos anteriormente publicados [11-13, 16]. La última etapa de evaluación del modelo propuesto consistió en la obtención de los parámetros de modelación a partir del análisis de los datos experimentales del proceso de picadura generado en el acero grado tubería API5L-X52 a diferentes tiempos de inmersión. Los resultados del análisis de valores extremos permitieron refinar el modelo de simulación inicialmente propuesto del proceso de corrosión por picadura.

### **5.1. Iniciación de picaduras.**

Se ha observado experimentalmente que la velocidad de generación de picaduras es una función que decrece conforme transcurre el tiempo de prueba [47]. Esta disminución ha sido relacionada con la modificación de la superficie de picadura y su sensibilidad a la corrosión por picadura.

Algunos trabajos, han considerado la generación de picaduras como un proceso instantáneo con respecto al tiempo de observación [12], en otros trabajos se ha propuesto que la generación de picaduras obedece a un proceso de Poisson homogéneo que ocurre aleatoriamente en el tiempo con una velocidad de generación constante [29].

En el presente trabajo, el tiempo de iniciación de cada una de las  $m$  picaduras producidas en un cupón se interpreta como el tiempo en que se presenta la primera falla dentro de un sistema [56]. Otra posible interpretación sería denominarla como el tiempo de falla de cada uno de los  $m$  procesos de Poisson no-homogéneos que tienen lugar y se superponen en un mismo cupón. En cualquier caso, el tiempo de iniciación de picadura va a seguir la forma de un

proceso de Weibull [56] cuando se considera al tiempo de supervivencia [57] como el tiempo necesario para establecer el crecimiento estable.

Siguiendo el razonamiento anterior, el modelo planteado en este trabajo asume que los tiempos de iniciación siguen una distribución de Weibull. Esto permite el cálculo de los tiempos de iniciación  $t_k$  como la realización de una distribución de probabilidades de Weibull. La función de densidad de probabilidades y la función distribución acumulativa de una distribución de Weibull con sus respectivos parámetros de forma  $\nu$  y escala  $\varepsilon$  se describen como [56]:

$$f(t) = (\nu / \varepsilon) \exp[-(t / \varepsilon)^\nu] (t / \varepsilon)^{\nu-1} \dots \dots \dots (42)$$

$$F(t) = 1 - \exp[-(t / \varepsilon)^\nu] \dots \dots \dots (43)$$

La ecuación (43) puede reducirse a una ecuación exponencial cuando  $\nu = 1$ . Este comportamiento de iniciación de picaduras ha sido reportado en el caso de acero inoxidable [58]. De igual manera, Shibata [29] confirmó que la distribución exponencial ajusta como la distribución de los tiempos de iniciación de la generación de las picaduras.

**5.2. Crecimiento de picaduras.**

Después de que una picadura es generada al tiempo  $t_k$ , se asume que esta empieza a crecer. Siguiendo la línea de aproximación de Provan [13], en este trabajo se usó un proceso de Markov para la modelación de la evolución de la profundidad de picadura con respecto al tiempo  $d(t)$ .

Inicialmente, el espesor del material analizado es dividido en intervalos individuales  $\Delta d$  los cuales corresponden a  $n$  posibles estados en la cadena de Markov  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ). La transición de probabilidades de un estado a otro se determina mediante la solución de la ecuación de Kolmogorov (7) [38]. En nuestro caso, la ecuación representa un proceso de nacimiento puro, ya que el avance del proceso siempre es hacia estados de mayor magnitud y la transición entre estados nunca termina. La función de transición fue planteada como:

$$\lambda_j(t) = j\lambda(t) \dots \dots \dots (44)$$

donde,  $\lambda_j(t)\delta t + O(\delta t)$  representa la probabilidad, condicionada por el estado  $j$  para un tiempo  $t$ , del incremento en profundidad desde cierto estado en un intervalo de tiempo  $\delta t$  muy pequeño [38]. De manera similar,  $\lambda(t)\delta t + O(\delta t)$  representa la probabilidad de que se presente el incremento, condicionada únicamente por el tiempo. Por consiguiente, en un esquema infinitesimal de transición,  $\lambda(t)$  puede ser interpretado como la frecuencia de salto entre el estado  $j$  al estado  $(j + 1)$  durante el intervalo de tiempo  $[t, t + \delta t]$ . Esto significa el crecimiento de profundidad infinitesimal de una picadura provocada por corrosión en un intervalo corto de tiempo  $(0, t]$  puede ser escrita como:

$$\rho(t) = \int_0^t \lambda(t') dt' . . . . . (45)$$

La profundidad de picadura  $d(t)$  y la velocidad de corrosión  $v_{corr}$  pueden ser relacionadas con  $\rho(t)$  y  $\lambda(t)$  respectivamente, de la siguiente manera:

$$d(t) \propto \rho(t)\Delta d . . . . . (46)$$

$$v_{corr}(t) \propto \lambda(t)\Delta d . . . . . (47)$$

Por lo tanto, si tenemos que  $\lambda(t)$  se relaciona directamente con la velocidad de corrosión del material, entonces, la dependencia del tiempo de la profundidad de picadura  $d(t)$  y la velocidad  $v(t)$  puede ser derivada directamente de la profundidad de picadura por corrosión medidas de manera experimental a través del tiempo. Esto permite proponer una forma funcional de  $\rho(t)$  y  $\lambda(t)$  para su posterior modelación.

En este trabajo como en otros previamente publicados [4, 8, 9], la dependencia de la profundidad de picadura es planteada como una función de potencias del tiempo.

$$d(t) = \gamma(t - t_k)^\eta . . . . . (48)$$

donde  $t_k$  indica el tiempo de generación o iniciación,  $\gamma$  tiene dimensiones de distancia sobre tiempo potenciado a  $\eta$  y el valor del exponente  $\eta$  ha sido reportado en un rango de 0.3 - 0.5 [58-60]. Así, en este trabajo se propuso la dependencia funcional de  $\rho$  y  $\lambda$  a partir de las ecuaciones (46 y 47) como:

$$\rho(t) = \chi(t - t_k)^\omega \dots \dots \dots (49)$$

$$\lambda(t) = \chi\omega(t - t_k)^{\omega-1} \dots \dots \dots (50)$$

Donde  $\chi$  tiene dimensiones de distancia sobre el tiempo potenciado a  $\omega$  y  $\omega$  es menor que la unidad.

Bajo la suposición de que la picadura se encuentra en el estado 1 al tiempo  $\tau = 0$ . La solución de la cadena de Markov se encuentra a partir de la matriz de probabilidades, que define la probabilidad de transición del estado 1 a cualquier estado  $j$  en el intervalo  $(0, t)$ . Ya que el proceso de corrosión por picadura considera únicamente el avance hacia valores de mayor profundidad, y al considerarlo como un proceso no-homogéneo, la solución analítica es <sup>[38]</sup>:

$$p_{1j}(t) = \exp[-\rho(t)]\{1 - \exp[-\rho(t)]\}^{j-1} \dots \dots \dots (51)$$

Esto es, la expresión (51) representa la solución analítica de la ecuación de Kolmogorov (7), la cual representa la transición de estados (profundidades) en función únicamente del tiempo, considerando que se presenta la transición hacia estados mayores. Así, inicialmente en este trabajo se propuso que la probabilidad de que la profundidad de una picadura fuese menor o igual al estado  $i$  después de un incremento de tiempo  $(t - t_k)$  está determinada por:

$$F(i, t - t_k) = \sum_{j=1}^i p_{1j}(t - t_k) = \frac{e^{-\rho(t-t_k)}}{1 - e^{-\rho(t-t_k)}} \sum_{j=1}^i (1 - e^{-\rho(t-t_k)})^j \quad i = 1, \dots, n. \quad (52)$$

donde  $n$  es el número total de estados de la cadena de Markov. Se puede demostrar que la ecuación (52) puede escribirse como:

$$F(i, t - t_k) = 1 - \{1 - \exp[-\rho(t - t_k)]\}^i \dots \dots \dots (53)$$

Es importante notar que la expresión (53) corresponde a una función exponencial que expresa la probabilidad de encontrar una picadura en un estado menor o igual a  $i$  después de un incremento en el tiempo  $(t - t_k)$ . En este trabajo se demostró, que dicha función corresponde a la distribución de excedencias de las picaduras descrita por la cola derecha de la distribución de la totalidad de

profundidades contenidas en los cupones de prueba de cada tiempo experimental. Esta distribución exponencial a su vez representa la distribución pariente de los valores de profundidad máxima.

Sin embargo, durante la proposición inicial del modelo, la distribución de valores extremos de Gumbel fue determinada a partir de la ecuación (53). Considerando que la solución obtenida correspondía a la evolución a través del tiempo de la distribución de valores máximos de profundidad, donde son considerados los procesos de nucleación y el crecimiento de múltiples picaduras.

**5.3. Combinación de generación y crecimiento de picaduras.**

Los procesos de generación y crecimiento de picaduras, se fundamenta en el uso de la estadística de valores extremos [32]. Inicialmente, para la combinación de las etapas de generación y crecimiento se consideró la situación más simple, en la cual se asume que todas las picaduras son generadas al mismo tiempo  $t_k = t_0$ . Por lo tanto, la potenciación de la ecuación (53) al valor  $m$  representó la función de distribución acumulativa de la población generada por  $m$  picaduras.

En este trabajo se demuestra por primera vez que esta distribución se encuentra dentro del dominio de atracción de máximos de la distribución de tipo Gumbel (Apéndice A). Esto significa que, bajo una apropiada transformación de variables, la ecuación (53) esta puede ser escrita como:

$$[F(i,t)]^m \xrightarrow{m \rightarrow \infty} G(i,t) . . . . . (54)$$

Donde  $G(i,t)$  representa una distribución de Gumbel de una variable  $i$  a un tiempo  $t$ , con los parámetros.

$$\delta = -\ln(1 - \exp(-\rho(t))) . . . . . (55)$$

$$\lambda = -\ln(m) / \ln(1 - \exp(-\rho(t))) . . . . . (56)$$

Por consiguiente, para una observación dada en el tiempo, el parámetro de escala  $\alpha$  va a depender únicamente del valor de la función  $\rho(t)$ , obtenida de la expresión (49). La variación del parámetro  $\delta$  se refleja como una rotación en sentido de las manecillas del reloj de los ajustes lineales de Gumbel relacionado con el aumento de la dispersión de los datos. Por otro lado, el parámetro de

localización,  $\lambda$ , y por lo tanto el intercepto con el eje de las abcisas de los gráficos de Gumbel, se incrementa con respecto al tiempo de exposición. Los dos comportamientos anteriores son esperados en un experimento realizado bajo condiciones bien controladas [11, 13].

La potenciación de la función para la generación de la distribución de Gumbel, fue relacionada con el número de picaduras  $m$  contenidas por cupón, parámetro que fue relacionado con los parámetros  $\delta$  y  $\lambda$  mediante:

$$\delta\lambda = \ln(m) \dots \dots \dots (57)$$

$$\min(m) = \exp(\delta\lambda) \dots \dots \dots (58)$$

La expresión (59) permitió inicialmente obtener un modelo relacionado con el número total de picaduras nucleadas. Aunque no es común, algunos trabajos experimentales reportan el número total de picaduras producidas en distintos tiempos de exposición. Estos datos fueron usados para corroborar la expresión (58) cuando se asume que las picaduras nuclean instantáneamente.

Lo anterior fue postulado en el sentido de que si se cuenta con resultados de una experimentación bajo control, se obtiene que los gráficos de Gumbel roten en sentido de las manecillas del reloj y se trasladan en dirección de mayores profundidades a mayores tiempos de exposición. Por lo tanto, si el producto de  $\delta\lambda$  permanece constante a diferentes periodos de exposición, se podría afirmar que todas las picaduras se han nucleado al mismo tiempo o que la generación de picaduras produce una distribución acumulativa que tiende rápidamente a la unidad, comparada con los tiempos de observación. Consecuentemente, el número de picaduras de cada exposición es estadísticamente el mismo.

De acuerdo a lo anterior, se estableció que en la situación simple donde todas las picaduras  $m$  son generadas de manera simultánea en el tiempo  $t_k = t_0$ , la probabilidad de que la picadura más profunda se encuentre en un estado menor o igual al estado  $i$  en el tiempo  $t$  puede ser estimada mediante:

$$\theta_s(i, t) = \{1 - [1 - \exp(-\rho(t - t_0))]\}^i \dots \dots \dots (59)$$

Esta función se aproxima asintóticamente a distribución acumulativa de Gumbel cuyos parámetros están dados por las expresiones (55) y (56). Los parámetros del modelo en este caso son  $m$ ,  $\lambda$  y  $\delta$  los cuales determinan la forma de  $\rho(t)$ .

Por otro lado, se planteó que en el caso de que las picaduras  $m$  se generen a distintos tiempos  $t_k$ , la expresión (53) debe de ser aplicada a cada una de las picaduras. Así, las  $m$  distribuciones acumulativas,  $F_k(i, t - t_k)$ ,  $k = 1, \dots, m$  fueron combinadas para la estimación de la distribución de la picadura más profunda bajo la suposición de que las picaduras se generan y crecen independientemente. En tal caso, se propuso que la probabilidad de que la picadura más profunda se encuentre en un estado menor o igual al estado  $i$ , al tiempo  $t$ , puede ser estimada usando la expresión:

$$\theta_T(i, t) = \prod_{k=1}^m \{1 - [1 - \exp(-\rho(t - t_k))]^i\} \dots \dots \dots (60)$$

Nuevamente se demuestra (Apéndice A), que esta función acumulativa es asintóticamente una distribución de Gumbel para un valor suficientemente grande de  $m$ .

Como se estableció anteriormente, una distribución de Weibull proporciona los tiempos de iniciación de las  $m$  picaduras. Por lo tanto, la expresión (60) incluye en el modelo a los parámetros  $\varepsilon$  y  $\nu$  los cuales describen la iniciación de las picaduras y los parámetros  $\chi$ ,  $\omega$  y  $m$  para modelar el crecimiento de las picaduras a través de  $\rho(t)$ . Como en el modelo simple, en el cual las picaduras nuclea simultáneamente, en este último caso  $\min(m)$  representa el límite inferior para el número de picaduras usado para describir el efecto combinado de iniciación y crecimiento de las picaduras. Sin embargo, si las picaduras son generadas a diferentes tiempos, una dependencia del tiempo más compleja que la estimada en la ecuación (58) debe de ser planteada como ha sido recientemente señalado por Engelhardt y Macdonal [57].

La obtención del mejor ajuste proporcionado por el modelo propuesto, fue realizado en base al ajuste de los cinco parámetros que describen tanto a el proceso de iniciación como al de crecimiento ( $\chi$ ,  $\omega$ ,  $\nu$ ,  $\varepsilon$  y  $m$ ). Esto es, para cada exposición de tiempo ( $t$ ), se realiza el cálculo de la función  $\theta_T(i,t)$ , calculada usando la expresión (60), mediante la proposición de distintos valores de los parámetros involucrados. Posteriormente, se calculan los valores de media ( $\mu$ ) y varianza ( $\sigma$ ) de la distribución de Gumbel modelada y son comparados con los valores de la distribución de Gumbel obtenida del ajuste de los datos experimentales.

Los tiempos de iniciación son obtenidos comenzando con la generación aleatoria de un grupo de  $m$  números con una distribución uniforme entre 0 y 1. Posteriormente, se realiza un proceso de inversión de la función acumulativa de la distribución de Weibull, para obtener los tiempos de iniciación. Por lo tanto, los tiempos de iniciación  $t_k$ , utilizados para el cálculo de  $\theta_T(i,t)$ , son derivados numéricamente a partir de una distribución de Weibull utilizando un proceso de Monte Carlo ( $N_{MC}$  500-1000), que produce los tiempos de iniciación necesarios determinados por el valor  $m$ .

#### **5.4. Evaluación del modelo propuesto.**

##### **5.4.1. Bases de datos experimentales de validación.**

En la primera etapa, se usaron cuatro diferentes bases de datos, provenientes de la inducción de la corrosión por picadura presente en distintos materiales y ambientes, para la validación del modelo propuesto.

Aziz <sup>[11]</sup> utilizó diez cupones de 12.7 cm. de largo  $\times$  5.08 cm. de ancho  $\times$  3 mm de espesor de una aleación endurecida de aluminio Alcan 65ST. Los cupones fueron inmersos en agua corriente a temperatura ambiente durante distintos periodos de tiempo (Tabla (17)). Antes de la inmersión los cupones fueron desengrasados, atacados por dos minutos en ácido fosfórico al 85%, a 70 °C y lavados con agua corriente por treinta minutos. La máxima profundidad de picadura fue medida mediante microscopía óptica. Aziz utilizó por primera vez se

utilizó la distribución de Gumbel para ajustar los resultados de las máximas profundidades de picadura.

Provan <sup>[13]</sup> extrajo los cupones de acero inoxidable CA15 de una tubería con medidas de 5.08 cm de largo  $\times$  2.54 cm de ancho  $\times$  0.159 cm de espesor con un terminado superficial fino. Los especímenes fueron inmersos en agua blanca (100 ppm  $(S_2O_3)^{-2}$ , 20 ppm  $Cl^-$  y 100 ppm de  $(SO_4)^{-2}$  en un litro de solución) a distintos tiempos de exposición descritos en la Tabla (17). La medición de las picaduras fue realizada en áreas fundamentales de 3  $\times$  3 mm con un método radiográfico. La distribución de Gumbel fue usada para describir la distribución de las picaduras más profundas para cada tiempo de observación.

Melchers <sup>[16]</sup> utilizó cupones de 10 cm de largo  $\times$  5 cm de ancho  $\times$  3 mm de espesor de acero al carbono XS 1006, formando grupos de nueve cupones. Los cupones fueron guillotizados en forma de láminas y fueron preparados conforme a las normas G1 y G52 de ASTM <sup>[57, 58]</sup>. La corrosión por picadura fue inducida mediante la inmersión de los cupones en agua de mar de tipo estuarina. Los tiempos de exposición se dan en la Tabla (17). La determinación de la máxima profundidad de picadura fue realizada sobre las 18 caras expuestas de los nueve cupones mediante un calibrador digital de profundidades y corregida por la pérdida de corrosión uniforme registrada en el cupón. Las mediciones fueron graficadas en escala de Gumbel determinando para cada tiempo de exposición sus correspondientes parámetros de escala y localización.

Strutt <sup>[12]</sup> empleó un acero bajo carbono al manganeso BS 4360 50D en su experimentación. Las dimensiones de los cupones fueron de 3.8 cm de largo  $\times$  1.0 cm de espesor  $\times$  4.8 cm de ancho, la superficie de los cupones fue simplemente desbastada mecánicamente y no se añadió ninguna preparación adicional. Los especímenes fueron inmersos a una celda donde se mantuvo un flujo constante de agua de mar a diferentes periodos de tiempo (Tabla (17)). En cada uno de los periodos de inmersión, se midieron las profundidades de 225 picaduras usando un calibrador de profundidades automático Talymin 410 y posteriormente las 100 mediciones de las picaduras más profundas fueron ajustadas a una distribución de Gumbel.

Tabla 17. Tiempos de exposición y Parámetros de las distribuciones de Gumbel de las pruebas utilizadas en la validación del modelo inicial.

Prueba	$t_e$ (días)	$\lambda$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )
Aziz <sup>[11]</sup>	15	29.78	0.2102
	30	17.67	0.3190
	60	13.04	0.4013
	120	23.01	0.4805
	180	14.25	0.4763
	365	9.88	0.6019
Provan <sup>[13]</sup>	2	65.19	0.1737
	4	54.24	0.1779
	8	46.93	0.1832
	16	34.36	0.2066
	32	31.00	0.2301
	64	29.47	0.2497
Melchers <sup>[16]</sup>	182.5	25.00	0.15
	365	5.00	0.40
	547.5	4.545	0.72
	730	2.857	0.85
	1095	2.381	0.90
	1533	2.083	1.15
Strutt <sup>[12]</sup>	14	337	0.054
	21	278	0.066
	28	139	0.085
	35	116	0.122
	42	111	0.147
	49	75.2	0.164

#### 5.4.2. Evaluación de los resultados.

Inicialmente se dividieron los cupones analizados en intervalos independientes de profundidades, representando cada uno de ellos un estado de Markov. La Tabla (18) muestra las características de discretización y el valor de los parámetros del mejor ajuste a los datos experimentales obtenidos del modelo propuesto.

Tabla 18. Parámetros del modelo producto del mejor ajuste entre los datos estimados y experimentales.

Prueba	$\Delta d$ (mm)*	$\varepsilon$ (días)	$\nu$	$\chi$ (estados/días <sup>ω</sup> )	$\omega$	$m$
Aziz <sup>[8]</sup>	0.0200	17.27	4.79	0.9448	0.1069	305
Provan <sup>[10]</sup>	0.0159	.....	.....	0.6111	0.1144	1,590
Melchers <sup>[12,13]</sup>	0.0300	234	5.39	0.9152	0.1578	10
Strutt <sup>[9]</sup>	0.0030	0.007352	0.998	0.09619	0.7226	222,650

\* Profundidad de los intervalos usados en la discretización de los espesores de las muestras en 100 estados de Markov.

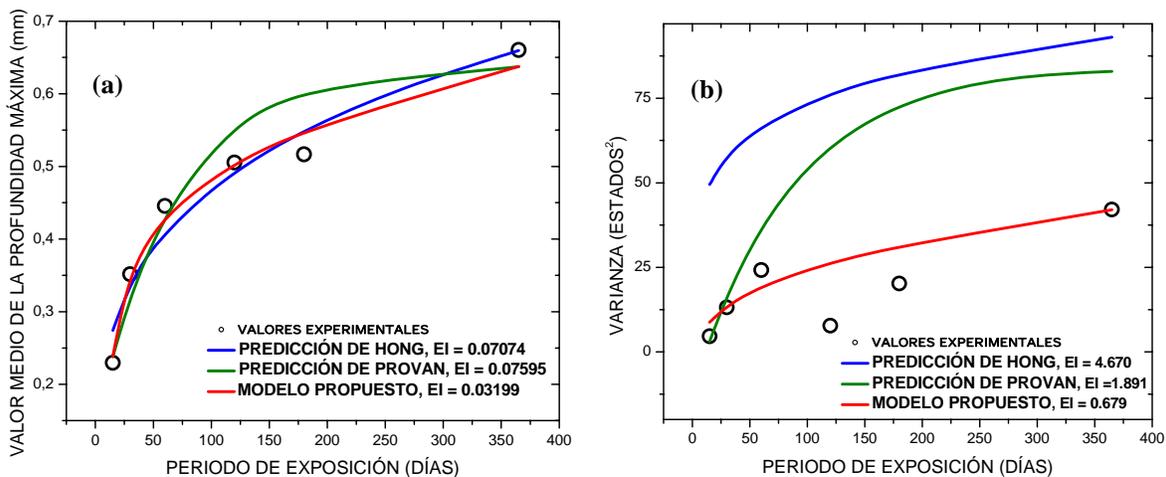
La evolución en el tiempo del valor medio y la varianza en la prueba de Aziz<sup>[11]</sup> son graficadas las Figuras (65 a y b), respectivamente. Con motivos de comparación, los valores medios y la varianza estimados por el modelo propuesto son mostrados junto con los de los valores estimados por los modelos de Provan<sup>[13]</sup> y Hong<sup>[14]</sup>. Para este último, se calculan las varianzas numéricamente usando una simulación de Monte Carlo<sup>[15]</sup>, ya que no son reportadas en el artículo original. La varianza fue producida por 2000 distribuciones de 2000 profundidades de picadura (generadas a partir de la expresión (8)). Este método fue igualmente utilizado en el análisis de los resultados de Provan<sup>[13]</sup> presentado en la Figura (67 (b)).

La manera de evaluación de la calidad del ajuste proporcionado por cada modelo se calculó mediante el índice de error, **EI**, el cual fue calculado como:

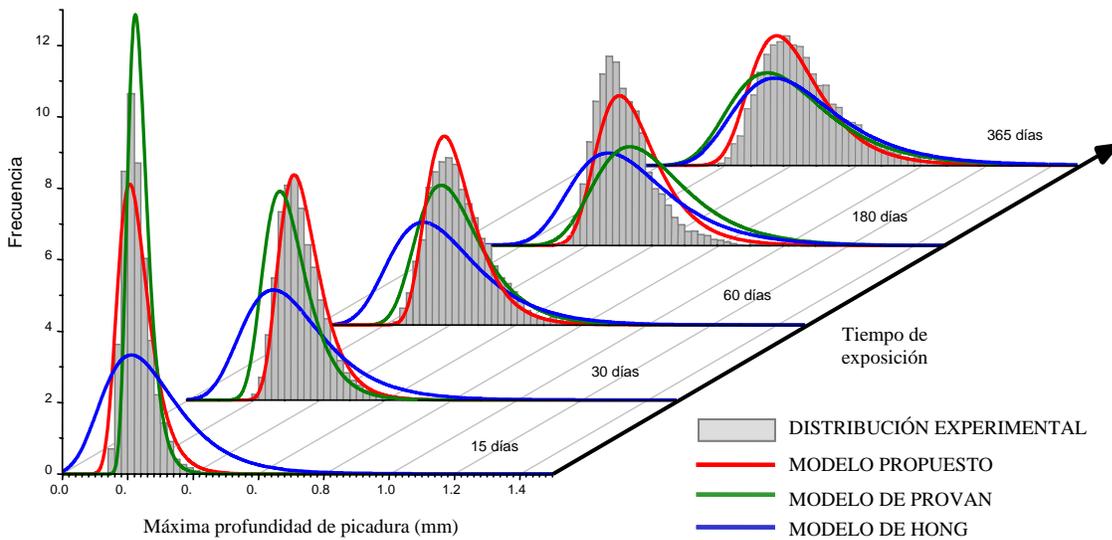
$$EI = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{\left( \frac{y_o^i - y_p^i}{y_o^i} \right)^2} \dots \dots \dots (61)$$

Donde  $y_o$  y  $y_p$  son los valores observados y predichos de los valores medio y las varianzas para los  $N$  periodos de exposición.

De acuerdo a la expresión (61), el mejor ajuste entre los valores observados y los predichos se obtiene para el menor valor **EI** obtenido para cada uno de los modelos. Las Figuras (65 a y b), muestran los resultados de la evaluación de los tres modelos analizados para el caso de la prueba de aluminio Alcan 65ST de Aziz [11]. La mejor correspondencia entre las distribuciones de máxima profundidad de picadura estimada y experimental es obtenida por el modelo propuesto en el presente trabajo. La estimación realizada por el modelo de Hong [14] produce los peores resultados, especialmente en la predicción de los valores de varianza [15]. La Figura (66), muestra los gráficos de las distribuciones de probabilidades de Gumbel que permiten hacer una comparación cualitativa de los modelos examinados con respecto a los datos experimentales de Aziz [11].

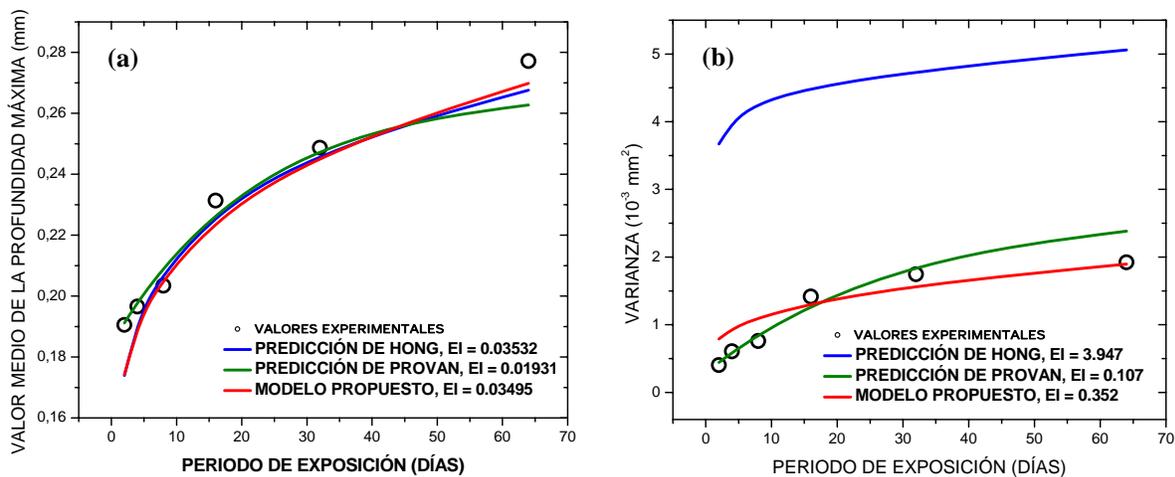


**Figura 65.** Evolución en el tiempo del valor medio de la profundidad máxima (a) y de la varianza (b) de las distribuciones de máxima profundidad de picadura en el experimento publicado por Aziz [11].

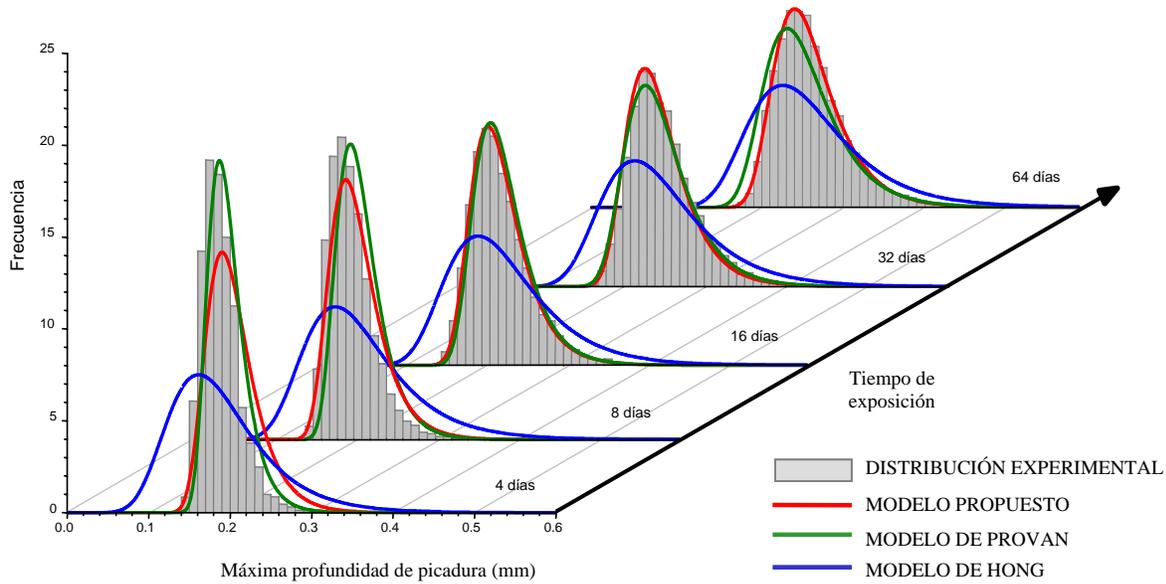


**Figura 66.** Distribución de Gumbel obtenida del ajuste de los datos experimentales obtenidos por Aziz [11] y distribuciones predichas por los tres modelos analizados.

De manera análoga, la Figura (67 a y b), muestra la aplicación de los tres modelos a los datos obtenidos por Provan y Rodríguez en el acero inoxidable CA15 [13]. En este caso, los tres modelos realizan una predicción similar del valor medio. Sin embargo, en el caso de la varianza, el modelo de Provan ajusta ligeramente mejor que el modelo propuesto, mientras que el modelo de Hong obtiene la peor calidad de ajuste. La Figura (68), permite apreciar cualitativamente las ligeras diferencias entre el modelo propuesto y el de Provan [13]. Es importante mencionar que el modelo de Provan no fue aplicado a otras bases de datos, debido a que no fue descrito su método de aplicación.

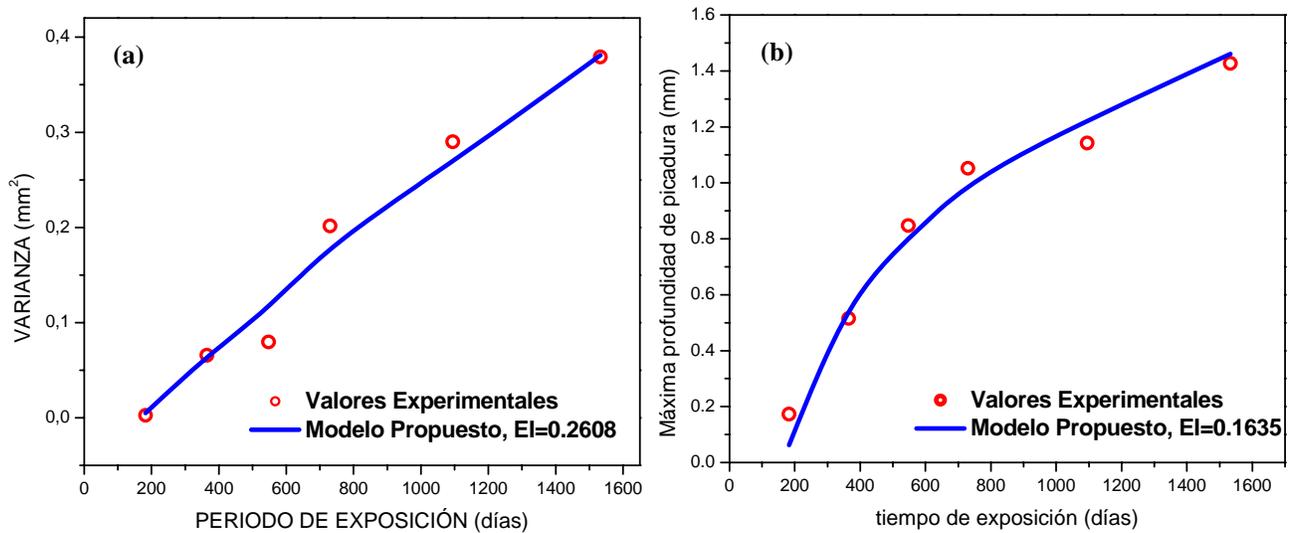


**Figura 67.** Evolución en el tiempo del valor medio de la profundidad máxima (a) y de la varianza (b) de las distribuciones de máxima profundidad de picadura en el experimento publicado por Provan [13].

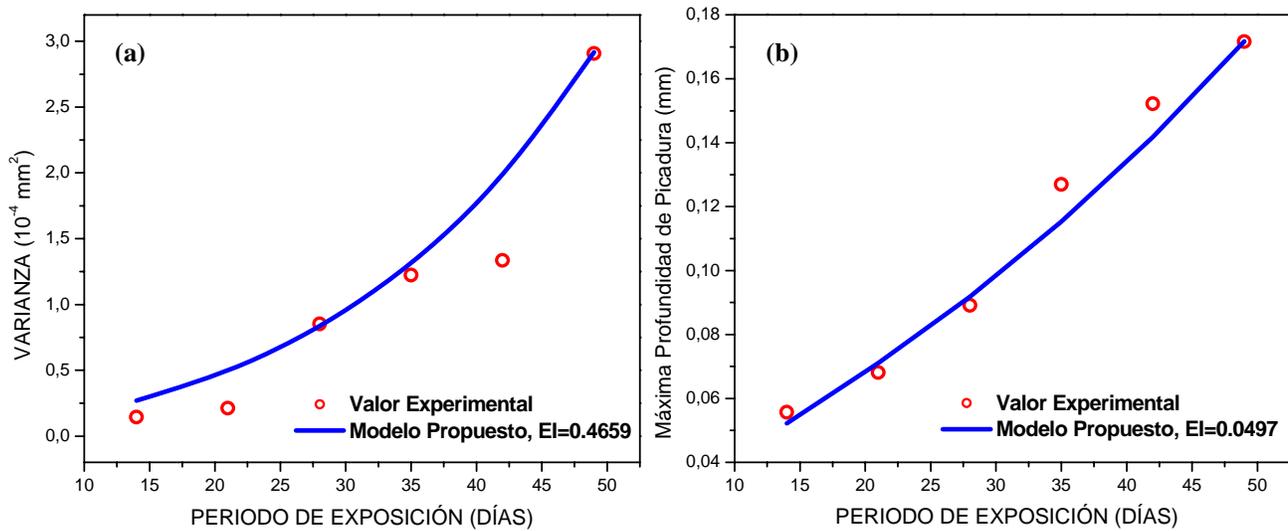


**Figura 68.** Distribución de Gumbel obtenida del ajuste de los datos experimentales obtenidos por Provan [13] y distribuciones predichas por los tres modelos analizados.

De manera complementaria, las Figura (69 y 70 (a y b)) muestran el ajuste obtenido del modelo propuesto con respecto a los resultados experimentales de Melchers [16] y Strutt [12].



**Figura 69.** Evolución en el tiempo del valor medio de la profundidad máxima (a) y de la varianza (b) de las distribuciones de máxima profundidad de picadura en el experimento publicado por Melchers [16].



**Figura 70.** Evolución en el tiempo del valor medio de la profundidad máxima (a) y de la varianza (b) de las distribuciones de máxima profundidad de picadura en el experimento publicado por Strutt <sup>[12]</sup>.

Los gráficos anteriores demuestran que es posible la modelación del proceso de picadura, como la combinación de dos procesos independientes no-homogéneos, donde uno de ellos representa la generación de las picaduras, y el otro la propagación de las mismas. Adicionalmente, se demuestra que la modelación a través de las cadenas de Markov, permite proponer una función de transición  $\lambda(t)$ , cuya forma está directamente relacionada con la velocidad de propagación de las picaduras en el material. El modelo propuesto demuestra ser capaz de simular el proceso de picadura de diferentes materiales en distintos ambientes a través del modelo de cinco parámetros, donde dos parámetros ( $\varepsilon$  y  $\nu$ ) son requeridos para simular la iniciación como un proceso de Weibull, otros dos parámetros ( $\lambda$  y  $\delta$ ) para simular el crecimiento a través de un proceso de Markov no-homogéneo y finalmente ( $m$ ) que es necesario para combinar los dos procesos.

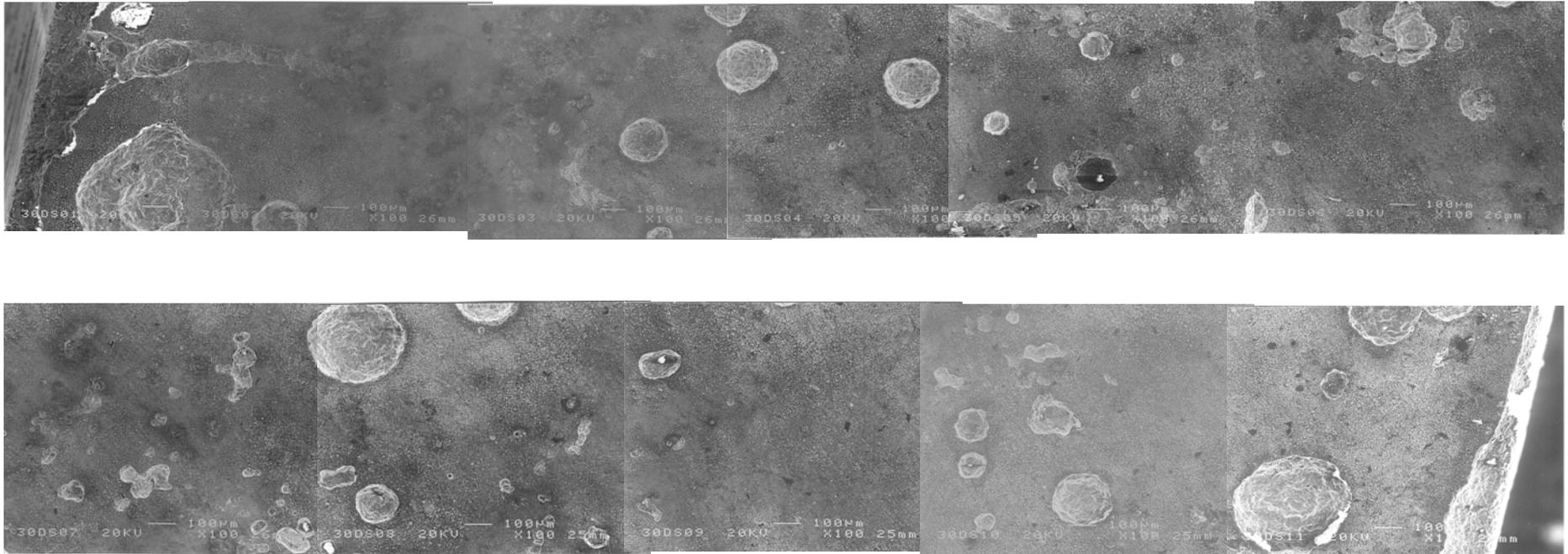
#### 5.4.3. Validación del modelo a partir de la base de datos generada.

Finalmente, se procedió a realizar la validación del modelo propuesto con los resultados generados del proceso de corrosión por picadura en el acero API5L-X52. Durante el modelado de los datos experimentales se observó que el

parámetro  $m$ , necesario para la obtención de la distribución de Gumbel para el ajuste de los datos experimentales, muestra una gran discrepancia con respecto al número de picaduras contabilizadas (experimental de  $m_{exp}$ ), ya que en promedio el número de picaduras medidas realmente durante la recolección de datos a los distintos tiempos de inmersión (7, 15, 21 y 30 días) fue de 150 picaduras por cupón. Lo anterior propició el análisis de los datos experimentales y finalmente la utilización del método de análisis de valores extremos a partir del umbral de excedencias **POT (Capítulo IV)**, permitiendo el refinamiento del modelo propuesto.

#### 5.4.3.1. Número de picaduras generadas experimentalmente.

Al realizar la simulación del proceso de picadura a partir de los datos generados en el acero API5L-X52, se detectó que el valor al cual la solución tenía que ser potenciada y por lo tanto el número de picaduras que el modelo consideró contenidas por cupón, fue de  $m = 3007$  cuando se tomaba en cuenta que todas las picaduras son generadas al mismo tiempo, y a un valor de  $m = 2999$  cuando se consideraba la generación de las picaduras se realizaba a distintos tiempos. Estos valores, carecieron de sentido al ser comparados con los resultados obtenidos de manera experimental ya que, en promedio, el número de picaduras medidas y por lo tanto contenidas en cada cupón fue de  $m = 150$ . Debido a esto, se realizó el análisis superficial de un cupón inmerso por treinta días mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con la finalidad de comprobar que la diferencia entre el número de picaduras detectadas en los cupones no se relacionara con el rango de detección del microscopio óptico. La Figura (71), muestra la microcomposición de la superficie observada mediante SEM a un aumento de 100X, obtenida de un cupón inmerso por 30 días. El análisis y conteo de los defectos observados por SEM, indica que las mediciones obtenidas mediante MO produjeron un conteo adecuado de las picaduras contenidas dentro de los cupones. Por lo tanto, fue necesario replantear la concepción del exponente al cual se eleva la solución de Markov, ecuación (59).



**Figura 71.** Microcomposición obtenida por MEB de un cupón de acero API5L-X52 sometido a inmersión durante 30 días para la identificación de las picaduras presentes en la superficie.

### 5.5. Refinación del modelo propuesto.

Como se mencionó en el **Capítulo IV**, el análisis de los valores extremos puede ser realizado por dos distintos métodos **MB** y **POT**. En este trabajo se evidencian diferencias entre las distribuciones de Gumbel obtenidas por los dos métodos. Sin embargo, los análisis antes mencionados permitieron el replanteamiento del modelo propuesto.

El análisis final encontró que la solución de Markov, o la solución analítica de Kolmogorov se debe de definir como:

$$F(i, t - t_k) = 1 - \{1 - \exp[-(\rho(t) - \rho(t_k))]\}^i \dots \dots (62)$$

Ya que la solución expresada por la ecuación,  $F(i, t - t_k) = 1 - \{1 - \exp[-\rho(t - t_k)]\}^i$  del modelo inicialmente propuesto limita el crecimiento ya que la picadura solo crece después de un tiempo ( $t_k$ ) y crece solo en el intervalo ( $t - t_k$ ) mientras que la expresión (62)  $\rho(t) - \rho(t_k)$ , permite que la picadura crezca en todo el intervalo de tiempo.

Adicionalmente, se encuentra que durante el modelado de los distintos tiempos de exposición, el modelo no debe considerar el crecimiento desde el estado inicial  $i = 1$ , ya que este criterio obliga a elevar la solución a un valor muy alto  $m$  (valor que no poseen significado físico) para la obtención de una distribución de Gumbel, distribución que permite realizar la comparación con las distribuciones de Gumbel experimentales <sup>[38]</sup>. Esto se encuentra relacionado, con el hecho de que en realidad la solución, ecuación (62), es una distribución exponencial que ajusta a la cola de la distribución de los valores más profundos. Así, conforme avanza el tiempo de exposición esta función representa a las excedencias de las picaduras. Se encontró que la solución debe ser considerada a partir de un estado  $i$  que esta determinado por el valor del umbral de excedencias  $u_0$  para cada uno de los tiempos de exposición.

Finalmente, se encontró que para la obtención de la distribución de Gumbel es necesario elevar la expresión (62) a un número  $m^*$ , que en nuestro caso deberá

ser cercano al número de excedencias promedio por cupón a partir de la definición del umbral, esto es:

$$[GPD_{exp}(i,t)]^{m^*} \xrightarrow{m^* \rightarrow \infty} G(i,t) \dots \dots \dots (63)$$

De acuerdo a lo anterior, la probabilidad de que la picadura más profunda se encuentre en un estado menor o igual al estado  $i$  al tiempo  $t$  donde las excedencias de picaduras  $m^*$  son generadas de manera simultánea al tiempo  $t_0$ , puede ser estimada mediante:

$$\theta_{SR}(i,t) = (1 - \{1 - \exp[-(\rho(t) - \rho(t_0))]\})^i)^{m^*}; \theta_{SR}(i,t) = \begin{cases} (64) & i \geq u \\ 0 & i < u \end{cases} \quad (64)$$

Así, el modelo refinado ( $\theta_{SR}$ ) considera únicamente a la población de excedencias, que responde a una distribución de Pareto de tipo exponencial, como la distribución pariente de la cual se deriva la distribución de valores extremos de Gumbel y no a la distribución Normal proporcionada por el total de las profundidades de picadura medidas como se planteó inicialmente. La consideración anterior se basa en el análisis de la población total de picaduras (Capítulo III), donde se muestra la diferencia en propagación de las picaduras más profundas y el resto de la población.

De la misma manera, la expresión (65) determina la solución cuando se considera que las picaduras son generadas a distintos tiempos  $t_k$  ( $k = 1, 2, \dots, \psi$ ).

$$\theta_{TR}(i,t) = \prod_{k=1}^{m^*} 1 - \{1 - \exp[-(\rho(t) - \rho(t_k))]\}^i; \theta_{TR}(i,t) = \begin{cases} (65) & i \geq u \\ 0 & i < u \end{cases} \quad (65)$$

A partir de este punto se realizó el ajuste de los datos experimentales generados en el acero API5L-X52 con el modelo refinado. Se aplicó el método propuesto en este trabajo para la determinación del umbral de excedencias, tomando el cuantil 0.005 del ajuste a la distribución de Gumbel de los datos experimentales. Se definió de esta manera el parámetro  $\psi^*$  (número promedio de excedencias por cupón) utilizado como parámetro de potenciación del modelo.

El ajuste del modelo entre las distribuciones experimentales y las estimadas del modelo propuesto es el mismo que el planteado en el modelo inicial. Donde el valor de los parámetros del proceso crecimiento ( $\chi$  y  $\omega$ ) es modificado hasta la

obtención del mejor ajuste de los estadísticos de valor medio ( $\mu$ ) y varianza ( $\sigma$ ) de la distribución de Gumbel obtenida mediante el modelo  $\theta_{SR}(i,t)$ , ecuación (64). La Tabla (19) muestra el valor de los parámetros de ajuste de modelo. Indicando que las condiciones del medio y la superficie expuesta, favorecen la inmediata disolución de inclusiones (MnS) que permiten la generación de la picadura.

Tabla 19. Parámetros de ajuste del modelo para los datos experimentales del acero grado tubería API5L-X52.

Prueba	$\chi$ (estados/días <sup>(ω)</sup> )	$\omega$	$\psi^*$
API5L- X52	1.82	0.13	6.3

La Figura (72), muestra los resultados de la modelación y simulación del proceso de picadura. Se compara el valor medio y la varianza de los ajustes del modelo y los ajustes a Gumbel de los datos experimentales. La calidad del ajuste mostrado en al Figura (72) obtenida mediante la expresión (60) EI, indica que el razonamiento de que la distribución de extremos de Gumbel debe de ser determinada a través de la población de excedencias es adecuado. Lo que confirma el hecho de que la población de excedencias representa a la distribución pariente de los valores extremos.

Es importante mencionar que la diferencia entre el número de excedencias  $\psi^*$  calculado para la modelación Tabla (19) y el exhibido en la Tabla (14), se relaciona con la presencia del fenómeno de dependencia en la distribución de Gumbel. Esto es, el número de potenciación es menor ya que la distribución de Gumbel experimental esta menos desplazada a valores de mayor profundidad que la distribución de Gumbel obtenida formalmente por Pareto.

La Tabla (20) muestra los valores experimentales y ajustados de los parámetros de valor medio y desviación estándar obtenidos a través del modelo propuesto.

Tabla 20. Parámetros estadísticos experimentales y ajustados de valor medio y desviación estándar.

Tiempo de exposición días	Media experimental ( $\mu\text{m}$ )	Media ajustada ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar experimental ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ajustada ( $\mu\text{m}$ )
1	35.7	36.0	6.6	6.8
3	51.3	50.9	9.7	9.2
7	78.2	78.5	11.9	11.9
15	102.2	100.6	16.3	15.3
21	113.6	113.6	17.3	17.3
30	136.6	138.6	18.6	19.7

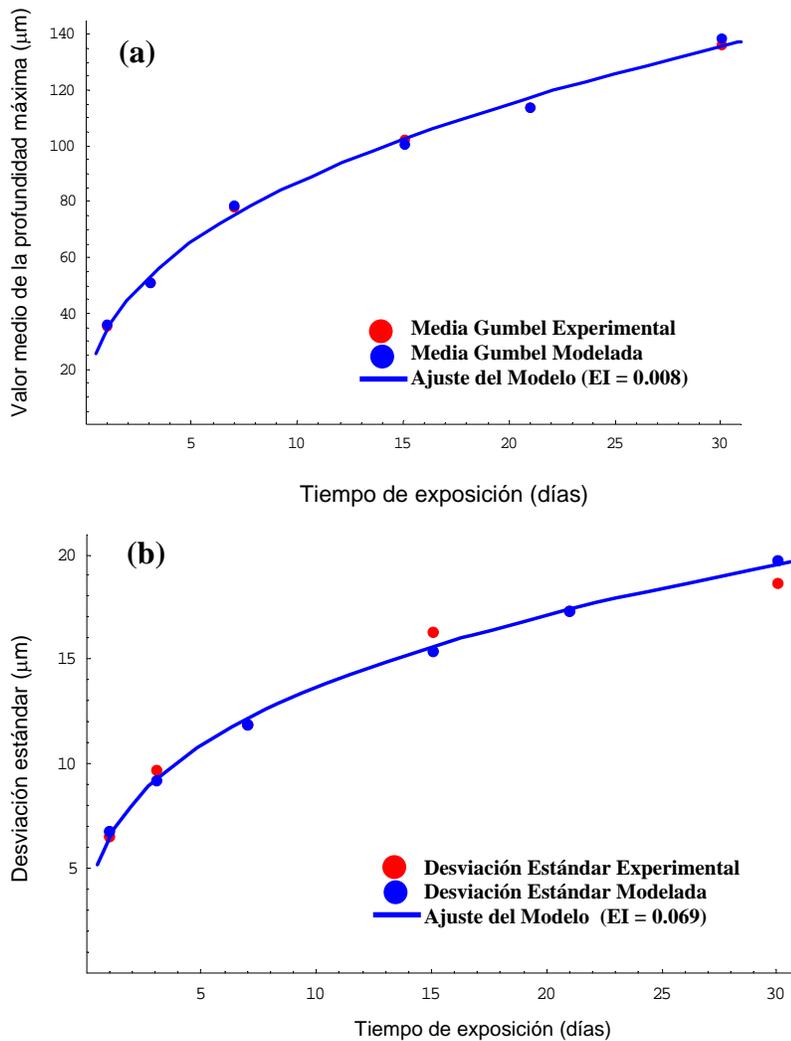
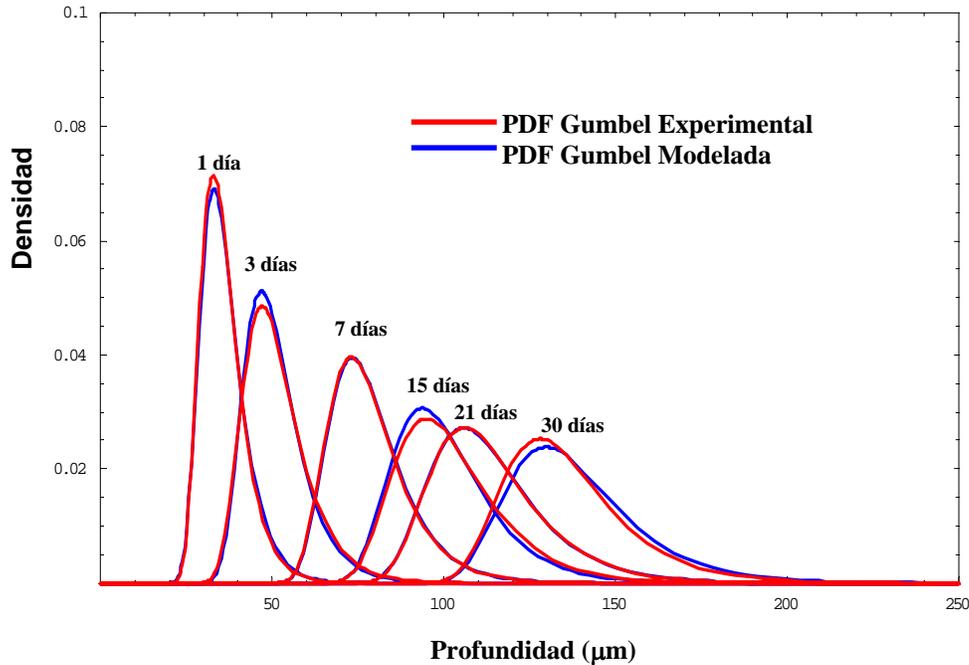


Figura 72. Ajuste del modelo propuesto a los datos experimentales para distintos tiempos de inmersión.

De la misma forma, la Figura (73), permite observar el ajuste adecuado, obtenido entre las distribuciones modeladas y experimentales de Gumbel, para cada uno de los seis tiempos experimentales (1, 3, 7, 15, 21, y 30 días).



**Figura 73.** Distribución de probabilidades de Gumbel experimentales y modeladas por el modelo desarrollado en el presente trabajo. Distribución de probabilidades de Gumbel experimentales y modeladas.

Finalmente, se puede señalar, que a pesar de que el modelo toma en cuenta únicamente la variable experimental de profundidad de picadura, el ajuste proporcionado por el modelo es capaz de simular el control por difusión que se establece en la disolución de los iones metálicos del fondo de la picadura, ya que en conjunto con el incremento en profundidad señala una disminución de la velocidad de propagación.

---

## Capítulo VI. Conclusiones.

En este trabajo se presenta el desarrollo de un modelo capaz de realizar la simulación estocástica del proceso de corrosión por picadura. El modelo propuesto, toma en cuenta la etapa de iniciación y de crecimiento, combinando ambos procesos a través de la estadística de valores extremos, para simular la propagación de las picaduras. La distribución de los tiempos de iniciación es modelada por un proceso de Weibull, mientras que el crecimiento de las picaduras es modelada mediante el uso de un proceso de Markov no-homogéneo. El análisis de los valores extremos de las profundidades de picadura generadas experimentalmente, mediante los métodos de máximo del bloque y del umbral de excedencias, permitió obtener los parámetros para la realización de una modelación exitosa del proceso de corrosión por picadura. Adicionalmente, los métodos de análisis de extremos evidenciaron la presencia del fenómeno de dependencia en la propagación de picaduras vecinas, el cual influencia el resultado de profundidad máxima.

En este trabajo se demuestra que:

1. Es posible modelar el proceso de corrosión por picadura como la combinación de dos procesos físicos independientes y no-homogéneos, uno para la iniciación de las picaduras y el segundo para el crecimiento de las picaduras.
2. La simulación del proceso de corrosión por picadura a través del modelo propuesto requiere el ajuste de cinco parámetros. Dos parámetros ( $\varepsilon$  y  $\nu$ ) que determinan el tiempo de iniciación como un proceso de Weibull, otros dos parámetros ( $\chi$  y  $\omega$ ) para la simulación de el crecimiento de las picaduras a través de una cadena de Markov, y el número de excedencias promedio por cupón ( $\psi$ ) determinado a partir del umbral de excedencias ( $u$ ). Si se considera que la nucleación de las picaduras es instantánea solo son necesarios los parámetros ( $\chi$ ,  $\omega$  y  $\psi$ ) para el ajuste del modelo a los datos experimentales.

3. Se encontró que la distribución de los valores máximos de picadura analizados a través del método del máximo de bloque se encuentra dentro del dominio de atracción de Gumbel. Mientras que la distribución de la población de excedencias, determinada mediante el método del umbral de excedencias, ajusta a una distribución de tipo exponencial. De acuerdo a la teoría de valores extremos, el comportamiento de los valores máximos de profundidad es determinado por la población de picaduras correspondientes a las excedencias y no en base a la totalidad de las picaduras generadas. Es decir la distribución pariente de los valores de profundidad máximos está constituida por la población de excedencias, y no por la totalidad de las profundidades generadas.
4. El análisis de los datos de profundidad de picadura mediante el método de máximo del bloque **MB** y el análisis sobre el umbral de excedencias **POT** permitió realizar un análisis sobre algunos detalles del mecanismo de crecimiento de las picaduras, tales como:
  - La existencia de un efecto de dependencia asociado con la distancia entre picaduras, el cual afecta el crecimiento de las picaduras vecinas y consecuentemente las profundidades máximas de picadura medidas.
  - Para estas condiciones experimentales y tipo de material, se estableció que las picaduras inician en las inclusiones, donde la generación de las picaduras estables exhibe notoriamente un carácter estocástico.
  - El crecimiento de las picaduras estables se lleva a acabo mediante la difusión de los iones metálicos a través de la película salina depositada en el fondo de las picaduras.
  - Las picaduras más profundas exhiben una velocidad de crecimiento más alta que el resto de las picaduras generadas.
5. Se ha establecido una metodología para la determinación del comportamiento de las profundidades máximas de picadura en el contexto de **POT**. Esto es, mediante la distribución de Gumbel obtenida a través de **MB** es posible estimar el valor del umbral de excedencias para el subsecuente análisis simplificado de **POT**. De esta forma, se reduce considerablemente el

trabajo referente a la recolección de profundidades, ya que solo las profundidades a partir de la definición del umbral empírico deben de ser medidas. Este análisis, permite obtener los parámetros del modelo propuesto para la correcta simulación del proceso de corrosión por picadura.

6. Los resultados presentados en este trabajo demuestran la conveniencia del análisis de los valores de profundidad de picadura mediante la técnica de **POT**, debido a la presencia del factor de dependencia, sobre el la técnica de **MB**. La relación inherente entre la distribución de extremos de Gumbel y la distribución de Pareto permitió corroborar lo anterior, a través del análisis de los datos experimentales de profundidad de picadura obtenidos en un acero grado tubería.
7. Los resultados experimentales muestran que debido a la interacción entre picaduras, el método de **MB** produciría estimados de probabilidad de falla inferiores a los obtenidos mediante **POT**, los cuales resultan ser más conservadores.

### **6.1. Trabajo por desarrollar.**

De los resultados presentados en esta tesis se desprende que la distribución de excedencias representa la distribución principal mediante la cual se puede determinar el comportamiento de la profundidad máxima de picadura. Por lo tanto, es de interés práctico aplicar el modelo propuesto al análisis de datos reales de daños asociados a la corrosión por picadura. En particular, es importante comparar las estimaciones proporcionadas por el modelo propuesto con los registros históricos de falla asociados a la corrosión por picadura externa presente en los sistemas de ductos para transporte de hidrocarburos.

Adicionalmente, debido a la evidencia fotográfica, el comportamiento electroquímico y los datos de profundidad de picadura, con respecto a la influencia del factor de dependencia en el crecimiento de las picaduras, es importante continuar con el análisis de dicho factor y ahondar más acerca de su influencia sobre el resultado de la máxima profundidad de picadura.

## Apéndice A.

Una función de distribución acumulativa  $F(x)$  se encuentra dentro del dominio de atracción de la distribución de máximos de Gumbel, cuando esta satisface, para al menos un par de constantes de la secuencia  $\{a_m\}$  y  $\{b_m > 0\}$ , la siguiente ecuación [40].

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \{F(a_m + b_m x)\}^m = \exp(-\exp(-x)). \dots \dots \dots (A-1)$$

La sustitución por  $\xi(t) = 1 - \exp(-\rho(t - t_k))$  y  $x = i$  puede ser realizada sobre la ecuación (52).

Entonces, para una sola picadura, la probabilidad de que la máxima profundidad sea menor o igual a un estado  $x$  puede escribirse como:

$$F(x, t) = 1 - \xi(t)^x \dots \dots \dots (A-2)$$

Para una exposición de tiempo dada  $t$ , la secuencia de constantes  $\{a_m\}$  y  $\{b_m > 0\}$  puede ser escogida como [40]:

$$a_m = -\frac{\ln(m)}{\ln(\xi(t))} \quad y \quad b_m = -\frac{1}{\ln(1 - \rho(t))} \dots \dots \dots (A-3)$$

Para esta secuencia, se puede mostrar fácilmente que:

$$F(a_m + b_m x) = 1 - \exp(-(\ln(m) + x)) \dots \dots \dots (A-4)$$

Dado que  $\lim_{n \rightarrow \infty} [1 - (\exp(-x))/n]^n = \exp[-\exp(-x)]$ , esta ecuación puede expresarse como:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \{1 - \exp[-(\ln m + x)]\}^m = \exp[-\exp(-x)] \dots \dots \dots (A-5)$$

Por lo tanto, la función de distribución (52) potenciada al valor  $m$ , es una distribución de Gumbel para grandes  $m$ . En particular, inicialmente en el presente trabajo,  $m$  representó el número total de picaduras en un cupón.

Por otra parte, el teorema provisto por Resnick (Teorema 2) [61], puede ser usado para demostrar que el producto de las  $m$  funciones de distribución  $F(x, t)$  asociadas con las  $m$  picaduras generadas en un cupón (expresión (59))

pertencen al dominio de atracción de la distribución de extremos de Gumbel. Para hacer esto, algunas definiciones deben de dadas primeramente. Suponiendo que la función  $F(x)$ , está asociada a la función-A de la forma:

$$A_F(z) = \frac{\int_{z_0}^z [1 - F(t)] dt}{z[1 - F(z)]} \dots \dots \dots (A-6)$$

Tal que:  $A_F(z) \rightarrow 0$  así como,  $z \rightarrow x_0$ , siendo  $x_0$  el lado derecho de la distribución  $F(x)$ , definida como  $x_0 = \inf\{x / F(x) = 1\} \leq \infty$ .

En el presente trabajo, la función-A asociada con cada  $F_k = F(x, t-t_k)$ , siendo  $t_k$  el tiempo de iniciación, tiene la forma:

$$A_{F_k}(z) = \frac{1}{z \ln\{1 - \exp[-\rho(t - t_k)]\}} \left[ \frac{\{1 - \exp[-\rho(t - t_k)]\}^{x_0}}{\{1 - \exp[-\rho(t - t_k)]\}^z} - 1 \right] \dots (A-7)$$

En este trabajo, Resnick <sup>[61]</sup> demuestra que las distribuciones  $F(t)$  y  $G(t)$  son A-equivalentes si las distribuciones tiene un final derecho en común  $x_0 \leq \infty$ , y  $A_F(z) \sim A_G(z)$  tal que  $z \rightarrow x_0$ . Esto puede ser usado para demostrar que las funciones de distribución  $F_k$  son A-equivalentes. De hecho, para todos los valores posibles de  $t_k$ , las funciones tendrán un final común  $x_0 \leq \infty$ , mientras la función-A, dada por la ecuación (A-7), satisfaga:

$$A_{F_k} \xrightarrow{z \rightarrow x_0} 0 \dots \dots \dots (A-8)$$

lo cual indica que las A-funciones son equivalentes.

Finalmente, el Teorema 2 de Resnick <sup>[61]</sup> declara que el producto  $\prod_{k=1}^m F_k(x)$  de la función de distribución A-equivalente  $F_k(x)$ , se encuentra dentro del dominio de atracción de la misma distribución de extremos, que la función potenciada a  $m$   $F(x)$ .

En consecuencia, el producto  $\theta_T(i, t) = \prod_{k=1}^m [1 - \exp(-\rho(t - t_k))]^i$  de la ecuación (59), de la función de distribución  $F_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, m$ , es una distribución de Gumbel, donde inicialmente  $m$  fue asociado al número de picaduras contenidas en un cupón y finalmente relacionada con el número de excedencias por cupón.

---

---

## Referencias

1. **Soldevila J.** La corrosión en tuberías metálicas enterradas: “Intentar evitar lo inevitable” PROCAISA, S.A. (1999).
2. **Soldevila J.** ¿Qué técnicas externas de inspección detectan posibles zonas de pérdida de metal en redes complejas de pipelines o conductos enterrados? PROCAISA, S.A. (1999).
3. **G.T. Burstein**, C. Liu, R.M. Souto, S.P. Vines, Corrosion. Engineering. Science and Technology. Vol. 39, N°1, pg 25-30, (2004).
4. **T. Shibata.** “Corrosion Probability and Statistical Evaluation of Corrosion Data” Uhlig’s Corrosion Handbook. Cap. 22 pg. 367–390, (2000).
5. **M. Kowaka** (Ed.), “Introduction to Life Prediction of Industrial Plant Materials”: Application of the Extreme Value Statistical Method for Corrosion Analysis, Allerton Press, New York, pg. 30, (1994).
6. **Morrison T.**, Dessjardins G. “Determination of Corrosion Rates from a Single In-Line Inspection of a Pipeline” Calgary, Alberta, NACE, Seminar (1998).
7. **G.S. Frankel**, “Localized Corrosion of Metals; A review of the rate-controlling factors in initiation and growth”. J. Electrochemical. Soc, (1998).
8. **Katano Y.** , Miyata K., Shimizu H., Isogai T. “ Predictive Model for Pit Growth on Underground Pipes” Corrosion vol. 59 No 2, pg155–161 (2003).
9. **J.C.Velázquez Altamirano**, TESIS, ESIQIE-IPN, “Modelación estadística de crecimiento de picaduras en tuberías enterradas” Diciembre, (2006).
10. **M.J. Wilmott M. J.**, Jack T. R. “Corrosion by Soils” Uhlig’s Corrosion Handbook. Cap 20, pg. 329-365, (2000).
11. **P.M. Aziz**, “Application of the Statistical Theory of Extreme Values to the Analysis of Maximum Pit Depth Data for Aluminum” Corrosion, Vol. 12, pg. 495t-506t, (1956).
12. **J.E. Strutts**, J.R. Nicols, B. Barbier, “The Prediction of Corrosion by Statistical Analysis of Corrosion Profiles”. Corrosion Science, Vol. 25, N° 5, pg. 305-315, (1985).

13. **J.W. Provan**, E.S. Rodríguez, "Development of Markov Description of Pitting Corrosion" *Corrosion* 45, pg. 178-192, (1989).
14. **H.P Hong** "Application of the Stochastic Process to Pitting Corrosion". *Corrosion*, Vol. 55, pg. 10–16, (1999).
15. **A. Valor**, F. Caleyó, L. Alfonso, D. Rivas, J. M. Hallen, "Stochastic modeling of Pitting Corrosion: A new model for initiation and growth of multiple corrosion pits", *Corrosion Science* 49, pg. 559-579, (2007).
16. **R.E. Melchers**. "Pitting Corrosion of Mild Steel in Marine Immersion Environment" Part 1: Maximum Pit Depth. *Corrosion*, Vol. 60 No. 9 September, pg. 824-836. (2004).
17. **R.E. Melchers**. "Pitting Corrosion of Mild Steel in Marine Immersion Environment" Part 2: Variability of Maximum Pit Depth. *Corrosion*, Vol. 60 No. 10 October, pg. 937-944. (2004).
18. **R.E. Melchers**. "Statistical Characterization of Pitting Corrosion" Part 1: Data Analysis. *Corrosion* Vol. 61 No. 7, July, pg. 655-664. (2005).
19. **R.E. Melchers**. "Statistical Characterization of Pitting Corrosion" Part 2: Probabilistic Modeling for Maximum Pit Depth. *Corrosion* Vol. 61 No. 8, August, pg. 766-777. (2005).
20. **F. Caleyó**, L. Alfonso, J. A. Alcántara, J.M. Hallen, F. Fernández, H. Chow, "On estimation of failure rates of multiple pipeline systems" IPC2006-10526, Calgary-Canada, pg. 25-29, (2006).
21. **T. Shibata**, T. Takeyama, "Stochastic Theory of Pitting Corrosion". *Corrosion*, Vol. 33, N°. 7, pg. 243-251, (1977).
22. **Dieter Landolt**, "Corrosion and Surface Chemistry of Metals", CRC Press, pg. 312, (2003).
23. **Z. Szklarska-Smialowska**, "Pitting and Crevice Corrosion", NACE Press, pg. 129, (2005).
24. **P. Marcus**, "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", Marcel Dekker, Inc. Press, (2002).
25. **E.E. Stanbury**, R.A. Buchanan, "Fundamentals of Electrochemical Corrosion" ASM International, pg. 272-328, (2004).

26. **J.R. Davis**, "CORROSION Understanding the Basics" ASM International, pg. 102-106, **(2003)**.
27. **H. Böhni**, "Metaestable Pitting-Occurrence and Significance for passive Metals", Swiss Federal Institute of Technology Zürich (2004).
28. **P.C. Pistorius** and G.T. Burstein, "Metaestable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability", Phil. Trans. R, Soc. Lond. A, pg. 531-559. The Royal Society **(1992)**.
29. **T. Shibata**, Corrosion, 1996 W.R. Whitney Award Lecture: "Statistical and Stochastic Approaches to localized Corrosion".NACE Internacional. Vol. 52, N°. 11, pg. 813-830 **(1996)**.
30. **Y. Tsukaue**, G. Nakao, Y. Takimoto, K. Yoshida, "Initiation Behavior of pitting in Stainless Steels by accumulation of Triiodide Ions in Water Droplets", Corrosion, Vol. 50, pg. 755 **(1994)**.
31. **E. Castillo**, "Extreme Value and Related Models with Applications in Engineering and Science", Wiley-Interscience Inc., Publication, New Jersey, **(2005)**.
32. **S. Coles**. "An Introduction to Statistical Modeling of Extreme Values", Springer. UK, pg. 294, **(2003)**.
33. **A. Valor**, D. Rivas, F. Caleyó, and J. M. Hallen, "**Discussion**: Statistical Characterization of Pitting Corrosion-Part 1: Data Analysis and Part 2: Probabilistic Modeling for Maximum Pit Depth", Corrosion, NACE international, Vol. 63, N°2, pg. 107-113 **(2007)**.
34. **G.P. Marsh**, K.J. Taylor, "An assessment of carbon steel containers for radioactive waste disposal", Corrosion Science. Vol. 2, Issue 3, pg. 289-320 **(1988)**.
35. **S.F. Mughabghab** and T.M. Sullivan "Evaluation Of The Pitting Corrosion Of Carbon Steels And Other Ferrous Metals In Soil Systems" WASTE MANAGEMENT. Vol. 9, pg. 239-251, **(1989)**.
36. **D. Najjar**, M. Bigerelle, C, Lefebvre, A. Lost, "A New Approach to Predict the Pit Depth Extreme Value of a Localized Corrosion", ISIJ International, Vol. 43, N° 5, pg. 720-725, **(2003)**.

37. **Olle Häggström**, "Finite Markov Chains and Algorithmic Applications", Cambridge University Press, (2003)
38. **E. Parzen**, "Stochastic Processes", SIAM, Philadelphia, (1999).
39. **J.L. Bondanoff**, Probabilistic Models of Cumulative Damage, John Willey and Sons, New York, (1985).
40. **E. Castillo**, "Extreme Value Theory in Engineering", Academic Press, Inc. San Diego, pg. 186, (1988).
41. **Anwar Khalil Sheikh**, "Economics of pipeline maintenance and replacement", International Journal of Production Economics, Vol. 24, Pg. 273-284, (1992).
42. **M.C. Li**, Z. Han, H.C. Lin, and C. N. Cao, "A New Probe for Investigation of Soils", Corrosion, NACE International, Vol. 57, N° 10. pg. 913-917, (2001).
43. **A.W. Peabody**. "Control of Pipeline Corrosion", NACE International, pg. 367-392 (2001).
44. **Mars G. Fontana**, "Corrosion Engineering", 3th edition, McGraw-Hill, pg. 63 (1987).
45. **P. J. Laycock**. R. A. Cottis, and P. A. Scarf. "Extrapolation of extreme pit depths in space and time", J. Electrochem. Soc., Vol. 137, N° 1, January, pg. 64-69 (1990).
46. **P. Embrechts**, C. Klüppelberg, T. Mikosch, "Modelling Extremal Events for Insurance and finance", Springer, pg. 294, (2003).
47. **G.G. Eldredge**, "Analysis of corrosion pitting by Extreme Value Statistics and its Application to oil Well Tubing caliper Surveys", Corrosion, Vol. 13, pg. 59t-60t, (1957).
48. **Fenyvesi L.**, Lu H., Jack T. R. "Prediction of Corrosion Defect Growth on Operating Pipelines" International Pipeline Conference IPC04-0268, Calgary, Alberta, Canada, (2004).
49. **ASTM G1 - 03** Standard Practices for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens (2006).
50. **ASTM G52 - 00(2006)** Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater (2006).

51. **L.F.P. Dick** and L.M. Rodriguez. "Influence of Humic Substances on the Corrosion of API 5LX65". CORROSION. Vol. 62 No. 1. pg 35-43. **(2006)**.
52. Standard Test Methods for determining the inclusions content of Steel, ASTM, Standard E 45-97, West Conshohoken. PA (2000).
53. **D. Rivas**, F. Caleyó, A. Valor, J.M. Hallen, "Extreme value analysis applied to pitting corrosion experiments in low carbon steel: Comparison of block maxima and peak over threshold approaches", Corrosion Science (2008).
54. **J.M. Malo Tamayo**, J. Uruchurtu, "La técnica del ruido electroquímico para el estudio de la corrosión". Departamento de investigaciones eléctricas UNAM. <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/RuidoElectroquimico.PDF>.
55. R 2.3.1–A Language and Environment, Available at: [www.r-project.org](http://www.r-project.org), **(2006)**.
56. **H. Ascher**, Repairable System Reliability. Modeling Inference, Misconceptions and their causes. Marcel Dekker, New York, **(1984)**.
57. **George Engelhardt**, Digby D. Macdonald, Corrosion Science, "Unification of the deterministic and statistical approaches for predicting localized corrosion damage", Vol. 46, pg. 2755-2780, **(2004)**.
58. **G. Berthomé**, B. Malki and B. Baroux, "Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential", Institute National Polytechnique de Grenoble, LTPCM/ENSEEG, 1130, rue de la Piscine St. Martin d'Hères 38402, France, 27 December **(2005)**.
59. **F. Hunkeler**, H. Bohni, Corrosion vol.40, pg. 534, **(1984)**.
60. **W. Zhang**, G.S. Frankel, J. Electrochem. Soc. 149 B510 **(2002)**.
61. **S. I, Resnick**, "Products of Distribution Functions Attracted to Extreme Value Laws" Journal of Applied Probability. Vol. 8, pg. 781-793, **(1972)**.