

# Estudio de incertidumbre en la velocidad de corrosión atmosférica en acero de bajo carbono<sup>(\*)</sup>

V. Díaz\* y C. López\*

## Resumen

Rara vez, en la literatura de corrosión atmosférica se documenta el intervalo de confianza de las medidas de velocidad de corrosión, que depende del número de probetas y de la distribución de los datos. En este trabajo se realizaron experimentos específicos con muchas más probetas de las recomendadas, y se evaluó, para tiempos de exposición de 1, 2, 3 y 7 meses, el efecto de utilizar un mínimo de tres (como la norma sugiere para exposiciones de un año) y un máximo de once. Se ha podido confirmar así, la normativa vigente en relación a que estos valores se ajustan a una distribución normal. Se sugiere la determinación del número de probetas mínimo, en función de la atmósfera de estudio y del tiempo de exposición, dado que el número de réplicas actualmente empleado (para estudios con tiempos de exposición iguales o mayores a un año), puede resultar insuficiente para estudios de cinéticas asociadas a tiempos de exposición menores a un año.

## Palabras clave

Incertidumbre. Corrosión atmosférica. Acero de bajo carbono. Velocidad de corrosión. Réplicas.

## Study of uncertainty in atmospheric corrosion rate of low carbon steel

## Abstract

The confidence interval of measurements of corrosion rate has been barely reported in the literature. It is a function of both the number of probes and the underlying pdf. We have performed specific experiments with a lot more probes than the standards require, and we evaluated, for exposure times of 1, 2, 3 and 7 months, the effect of using only three (as it is mandatory by the standard for one year exposure time) up to eleven. With the new experimental data, we were able to confirm that the values fit a normal distribution. We also found evidence that the minimum number of probes might depend upon the atmospheric condition and exposure time. The number of probes presently required for studies with exposure times of one year, might not be enough in studies of initial kinetics (exposure times smaller than one year).

## Keywords

Uncertainty. Atmospheric corrosion. Low alloy steel. Corrosion rate. Number of probes.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los problemas derivados del deterioro de los materiales metálicos por corrosión se pueden considerar desde un punto de vista económico asociado a pérdidas directas e indirectas, de conservación de recursos naturales y, finalmente, desde un punto de vista asociado a la seguridad humana (fallos fatales).

La literatura científica aporta cifras realmente sorprendentes sobre las pérdidas económi-

cas ocasionadas por la corrosión. Algunos estudios sobre el impacto económico de los procesos de deterioro de los materiales, en particular la corrosión metálica, arrojan cifras de entre un 2 % y un 4 % del PIB en los países desarrollados<sup>(1)</sup>.

Se estima que, cada año, alrededor de un 10-20 % de la producción mundial de metal se pierde completamente a causa de la corrosión y que más de la mitad de estas cuantiosas pérdidas se deben a

(\*) Trabajo recibido el día xxx de xxx de xxx y aceptado en su forma final el día xxx de xxx de xxx.

(\*) Facultad de Ingeniería, Universidad de la República Oriental del Uruguay, J. Herrera y Reissig 565, C.P. 11300, Montevideo, Uruguay, e-mail: verodiaz@fing.edu.uy

la acción de la atmósfera sobre los materiales metálicos:

La cifra es aún más significativa teniendo en cuenta que se trata de recursos no renovables. Aunque mejoren con el tiempo los métodos de protección, las pérdidas no disminuyen drásticamente dado que, simultáneamente, aumenta la agresividad de las atmósferas y los progresos tecnológicos imponen a los materiales condiciones cada vez más severas.

Esto justifica la búsqueda de estimaciones precisas de la corrosión, dadas las condiciones atmosféricas y de contaminación. Resulta evidente la importancia del conocimiento de la incertidumbre en los valores de corrosión estimados, a la hora de validar los diferentes modelos propuestos y de planificar las medidas de diseño y protección.

A pesar de ser un tema que preocupa seriamente y de haber sido objeto de numerosas investigaciones, quedan, aún, numerosas cuestiones por aclarar. Entre ellas, cuál es la incertidumbre asociada a las velocidades medias anuales de corrosión, dato relevante a efectos de evaluar los resultados de los diferentes modelos matemáticos.

En los estudios de corrosión atmosférica realizados dentro del marco del grupo MICAT, donde se reportan valores de velocidades de corrosión calculados de acuerdo a la norma ISO 9226, se exponen cuatro especímenes, de los cuales, sólo, tres se destinan a la determinación de la velocidad de corrosión atmosférica y el cuarto se reserva para estudios de superficie. Sin embargo, es práctica común que las velocidades así obtenidas sean presentadas sin su correspondiente incertidumbre. En este trabajo, con el fin de determinar dicha incertidumbre, se emplearon herramientas estadísticas capaces de ajustar una "distribución normal" en las medidas, de manera de poder usar los estimadores de dicha distribución como los correctos para nuestras determinaciones. La hipótesis de normalidad no tiene porqué, en general, darse por supuesta, y este experimento da elementos para confirmarla.

La norma ISO 9226, seguramente, ha sido el resultado de experimentos cuidadosos en variadas condiciones de exposición. Ella asume, explícitamente, que los valores siguen una distribución normal y que, implícitamente, las condiciones locales no afectan al número de especímenes requeridos. Validar ambos supuestos ha sido el objeto de este trabajo.

## 2. MATERIALES

### 2.1. Cuerpos de prueba

#### 2.1.1. Forma de los cuerpos de prueba

Se emplearon probetas de chapa de acero de forma rectangular (probetas planas), de dimensiones (75×100×1) mm.

#### 2.1.2. Composición de los cuerpos de prueba

La composición química de las probetas usadas en esta investigación se corresponde con la información que se indica en la *Tabla I*.

En el análisis metalográfico se observa una estructura casi completamente ferrítica, indicando la presencia de un acero de muy bajo contenido de carbono.

### 2.2. Bastidores de exposición

Se emplearon bastidores para ensayos de larga duración aplicados al estudio de la corrosión atmosférica, de acuerdo a las especificaciones contenidas en la norma ISO/DIS 8565<sup>[2]</sup>, correspondientes a las estaciones de ensayo del proyecto MICAT<sup>[3 y 4]</sup> de Prado. (Ver *Tabla II*).

En este trabajo se fijó el ángulo de inclinación del panel frontal donde se ubican los cuerpos de prueba a 45°.

Esta estación se sitúa en el área clasificada como "Templada Húmeda sin Estación Seca", de acuerdo a la escala Köppen. (Cf)

**Tabla I.** Composición química de los cuerpos de prueba

*Table I. Chemical composition of steel samples*

Elemento	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Ti	As	Fe
Composición(%)	0,05	0,37	0,07	0,011	0,01	0,012	0,012	0,021	0,020	0,01	99,414

**Tabla II.** Parámetros meteorológicos y coordenadas geográficas de la estación de ensayo

*Table II. Some climatological parameters and geographical coordinates for the test site*

Parámetros	Estación: Prado
tm <sup>(1)</sup> (°C)	10,9
tM <sup>(2)</sup> (°C)	23,0
t <sup>(3)</sup> (°C)	16,7
Pm <sup>(4)</sup> (mm/mes)	81,1
PM <sup>(5)</sup> (mm/mes)	115,3
R <sup>(6)</sup> (mm/año)	1088,9
Latitud	34° 51 07 S
Longitud	56° 12 04 W
Elevación (m SNM) <sup>(7)</sup>	16,3

- (1) temperatura media del mes más frío.  
 (2) temperatura media del mes más cálido.  
 (3) temperatura media anual.  
 (4) precipitación mensual mínima.  
 (5) precipitación mensual máxima.  
 (6) precipitación media anual.  
 (7)SNM: sobre el nivel del mar.

### 2.3. Métodos

#### 2.3.1. Caracterización y preparación de los cuerpos de prueba

##### 2.3.1.1. Caracterización química de las probetas

A este respecto, se siguió el método normalizado ASTM E-350 para la determinación de carbono y azufre en aceros, utilizando un analizador automático de carbono LECO WR12 y un titulador automático de azufre LECO 632-000, ambos con horno de inducción.

Para la cuantificación de los demás elementos se recurrió al método normalizado por espectrometría de rayos X, utilizando un espectrómetro de rayos X Philips PW 1410, secuencial, dispersivo en longitud de onda, equipado con tubo de rayos X de cromo.

##### 2.3.1.2. Preparación previa de los cuerpos de prueba

Para poder identificar las probetas expuestas al ambiente, se marcaron siguiendo ciertas codificaciones especiales<sup>[5]</sup>.

Para el acero ensayado, una vez identificados los cuerpos de prueba y previo a su montaje en los

bastidores de ensayo, se procedió a la limpieza y decapado químico. Los cuerpos de prueba, debido a su manipulación, suelen presentar productos de oxidación, grasas, aceites y diversas suciedades. Por tanto, se realizó una limpieza de las probetas previa exposición a la atmósfera. Existen diferentes métodos de preparación en función del metal que se trate. En este caso, se utilizó tricloroetileno para el desengrase seguido, en cada caso, del siguiente proceso de decapado químico consistente en inmersión, durante cinco minutos en baño de ácido clorhídrico (17 % aprox.) con 2g de urotropina (hexametileno-tetramino), lavado con agua abundante, neutralizado con solución de carbonato sódico saturado, lavado con agua abundante, inmersión posterior en etanol 98 % y secado con aire.

Una vez limpios, decapados químicamente y secos, se procedió a pesar los cuerpos de prueba en balanza analítica de precisión (décima de miligramo); marca Mettler AE200, 205g / 0,1mg.

##### 2.3.1.3. Estrategia de exposición y retiro de los cuerpos de prueba

En lugar de las cuatro que especifica el estándar MICAT (tres, para estudios de velocidad según Norma ISO 9226 y, uno, para estudios de superficie), para este estudio se emplearon once réplicas para tiempos de exposición de 1, 2, 3 y 7 meses. El cronograma de exposición y retiro de estos cuerpos de prueba se presenta en la tabla III.

##### 2.3.2. Determinación de la velocidad de corrosión

Existen muchos métodos para medir la velocidad de corrosión entre los cuales, el más directo y quizás más confiable es la medición de la pérdida de peso del metal por corrosión después de un período de exposición.

**Tabla III.** Cronograma de exposición y retiro de los cuerpos de prueba

*Table III. Exposure schedule for steel samples*

Serie	Inicio (fecha)	Retiro (fecha)	Exposición (meses)
01	04/10/99	04/11/99	1
02	04/10/99	06/12/99	2
03	04/10/99	04/01/00	3
07	04/10/99	04/05/00	7

En todos los casos, las superficies a exponer se preparan de acuerdo a lo establecido en la norma ISO 8407:1991 y según las directrices establecidas en el documento MICAT A-22 [6]. Finalizado cada ciclo de exposición, se retiraron los grupos de once probetas del bastidor; diez de ellos se emplearon para determinar la velocidad de corrosión según lo estipula la norma ISO 9226 [7] y, la undécima probeta de cada serie se reservó para la realización de estudios de superficie.

El cálculo de la velocidad de corrosión por pérdida de masa se realiza de acuerdo a lo estipulado en la norma ISO 9226 [7], donde la velocidad de corrosión expresada en gramos por metro cuadrado por año está dada por la siguiente ecuación:

// \* (punto centrado)

$$C' = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad (1)$$

siendo  $\Delta m$  la pérdida de masa en gramos,  $A$  es el área expuesta en metros cuadrados y  $t$  el tiempo de exposición del espécimen en años.

Según la misma norma, también se puede expresar la velocidad de corrosión en micrómetros por año; para ello define la siguiente ecuación:

// \* (punto centrado)

$$C = \frac{\Delta m}{A \cdot \rho \cdot t} \quad (2)$$

donde,  $\rho$  es la densidad del metal en gramos por centímetro cúbico. Para el caso de sustratos de hierro  $\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$ .

### 2.3.3. Estudio de incertidumbre en los valores de velocidad de corrosión

Cuando se brinda el resultado de la medida de una cantidad física, debería ser obligatorio dar una indicación de la calidad de dicha medida, de manera de dar un intervalo de confianza. Extrañamente, este aspecto no ha sido abordado en la literatura considerada por lo que se realizaron estudios específicos. Es, también, necesario que la indicación sea de rápida implementación, formalmente entendible y de aceptación general. En el presente estudio, dicha pauta de calidad será la incertidumbre.

La palabra incertidumbre significa duda y en este contexto puede definirse como: "un parámetro asociado con el resultado, que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente se pueden atribuir a lo medido" [8].

Bajo ciertas hipótesis, este parámetro puede ser la desviación estándar (o un múltiplo de ella), o la longitud de un intervalo de confianza. La incertidumbre en el resultado de una medida, generalmente, es debida a distintos componentes. Algunos de ellos pueden evaluarse a partir de la distribución estadística de los resultados de una serie de medidas y pueden caracterizarse por las desviaciones estándares experimentales. Otros componentes, que también pueden ser caracterizados por las desviaciones estándares, se evalúan a partir de distribuciones de probabilidad asumidas en base a la experiencia e información variada adicional. Se emplea entonces la siguiente clasificación:

- Tipo A.- aquellos que se evalúan aplicando métodos estadísticos a una serie de determinaciones repetidas.
- Tipo B.- aquellos que se evalúan por otros métodos. Aquí los miembros son caracterizados por cantidades,  $u^2$ , que pueden considerarse como aproximaciones a las correspondientes varianzas y su determinación depende de las magnitudes que se quieren calcular.

La "incertidumbre combinada estándar" es la incertidumbre del resultado de una medida cuando el mismo se obtiene a partir de valores de varias cantidades. Asumiendo errores independientes, la incertidumbre total de  $y$  (estimación del resultado  $Y$  de una medida), se puede estimar a partir de:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (3)$$

donde,  $u(x_i)$  es la incertidumbre estándar y  $u_c(y)$  se denomina "incertidumbre combinada estándar" de la estimación y [8].

Para el caso de datos interdependientes o cuyas estimaciones están correlacionadas, la expresión apropiada de la varianza combinada  $u_c^2(y)$  del resultado de una medida es:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j) \quad (4)$$

En este caso,  $u(x_i, x_j)$  es la covarianza estimada de  $x_i$  y  $x_j$ .

Para satisfacer las necesidades de varias aplicaciones industriales y comerciales así como requerimientos en áreas de salud y seguridad, se obtiene la

"incertidumbre expandida", multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura. La "incertidumbre expandida" [8], es la cantidad que define el intervalo de una serie de medidas, en el cual los valores pueden, razonablemente, atribuirse al parámetro medido con un alto nivel de confianza. Se calcula según:

*\* punto cubierto*

$$U = K \cdot u_c \quad (5)$$

donde,  $U$  es la incertidumbre expandida y  $K$  es un factor de cobertura.

El valor del factor de cobertura se elige basándose en el nivel de confianza deseado. En general,  $K$  varía en un rango de 2 a 3. En el presente trabajo, se toma para  $K$  un valor de 2, de manera de tener un nivel de confianza del 95% asumiendo como hipótesis una distribución multinormal.

El intervalo de confianza de la medida queda entonces expresado como:

$$[y-U, y+U] \quad (6)$$

En este caso, se está asumiendo, implícitamente, una simetría en relación a la media.

El resultado de la medida es, entonces, convenientemente expresado según:

$$Y = y \pm U \quad (7)$$

donde,  $Y$  es el resultado de la medida e  $y$  es el estimador usado para el valor de  $Y$ .

Con el fin de comprobar la hipótesis de normalidad, y poder emplear así los estimadores de esta distribución en la determinación de la incertidumbre, se emplearon cuatro diferentes tests, a saber: de Lilliefors, Shapiro-Wilk, D'Agostino y Kolmogorov [9 y 10]. Los resultados se exponen en términos de "valores  $P$ " [11 y 12].

En la literatura estadística anglosajona, se habla corrientemente del "p-value"  $\alpha^*$ , que se define como el valor tal que, dados los datos  $X_1, \dots, X_n$  iid ~  $F$  (independientes e idénticamente distribuidos) y un cierto test de hipótesis, se rechaza la hipótesis nula  $H_0$  si  $\alpha > \alpha^*$  y se acepta si  $\alpha < \alpha^*$ .

La práctica corriente es resolver aceptar  $H_0$ , si  $\alpha^*$  es significativamente grande, mayor que un cierto  $\alpha_0$ , que es el "tolerable". En la rutina estadística  $\alpha_0$  suele ser 5 %, 1 %, o bien 1 %, pero puede variar con el problema que se desee resolver.

Para el cálculo de la incertidumbre, en esta investigación se emplean tests de ajustes para un nivel de confianza del 95 %. Conociendo la forma

de la distribución muestral de la media se utiliza una muestra para definir el intervalo dentro del cual se puede suponer de manera razonable que se encuentra el valor verdadero. Este intervalo se conoce como el "intervalo de confianza" y los valores extremos de dicho intervalo se llaman "límites de confianza". El término "confianza" implica que se puede afirmar, con una probabilidad de acierto dada, que el intervalo de confianza sí incluye al valor verdadero.

El intervalo de confianza para la media  $\mu$  con varianza  $\sigma^2$  desconocida y para la distribución normal con nivel de confianza  $(1-\alpha) \cdot 100\%$  se define [9]:

$$\left[ \bar{x} - k \frac{s}{\sqrt{n}}, \bar{x} + k \frac{s}{\sqrt{n}} \right] \quad (8)$$

donde,  $k = t_{1-\frac{\alpha}{2}}(n-1)$  es el valor de la Distribución de Student, con  $n-1$  grados de libertad para un área igual a  $1-\frac{\alpha}{2}$ , y el término  $s$  se define como:

$$s = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2 \quad (9)$$

El valor del parámetro  $k$  depende tanto de  $n-1$  (que se conoce como número de grados de libertad) como del grado de confianza  $(1-\alpha)$  requerido. En este artículo se trabaja con un valor de  $k$  de 2,26, para un 95 % de grado de confianza ( $\alpha=0.05$ ) y una población máxima  $n$  de 10 valores [13]. Se analizará el efecto en la incertidumbre de variar  $n$  desde 10 hasta 2, valor inferior al mínimo que indica la norma, esto es, 3.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los nuevos datos experimentales generados se pudo estudiar la incertidumbre en los valores de corrosión, así como la variación de la amplitud del intervalo de confianza con el número de réplicas y con el tiempo de exposición.

#### 3.1. Valores experimentales de corrosión

En la tabla IV se presentan los valores experimentales de corrosión correspondientes a las 10 réplicas ensayadas para tiempos de exposición de 1, 2, 3 y 7 meses, respectivamente.

**Tabla IV.** Valores experimentales de corrosión correspondientes a 1, 2, 3 y 7 meses de exposición, para la Estación Prado

Table IV. Experimental corrosion data for 1,2,3 and 7 months. Prado test site

	Valores experimentales de corrosión ( $\mu\text{m}$ )			
	1 mes	2 meses	3 meses	7 meses
3,3392	10,5248	12,5742	24,9983	
3,4271	10,7903	12,8277	25,9063	
3,5273	11,2440	12,8296	25,9237	
3,5293	11,4609	13,0289	25,9759	
3,5731	11,6046	13,1358	26,1189	
3,5898	11,6133	13,1497	26,8819	
3,6229	12,5062	13,3789	27,3866	
3,7523	12,8889	13,4427	27,6837	
3,7744	13,3525	13,6764	27,7297	
3,8456	13,3708	13,8391	29,5413	
Promedio	3,5981	11,9356	13,1883	26,8146
Estimador muestral s	0,157565	1,0285	0,39837	1,3108

### 3.2. Tests de ajuste de "Distribución Normal" correspondientes a los valores de corrosión

En la tabla V se presentan los resultados en términos de valores P para los diferentes tests de ajuste de normalidad ensayados

A efecto de facilitar la interpretación de los resultados presentados en la tabla anterior se recuerda al lector la definición del valor P, según la cual se rechaza la hipótesis nula (en este caso la normalidad) para valores de  $\alpha$  superiores al valor P reportado.

Los tests estadísticos empleados permiten concluir que para niveles de confianza de 95 % ( $\alpha=0,05$ ) e, incluso, 90 % ( $\alpha=0,10$ ) (menor Valor P reportado) los valores de corrosión ajustan una "distribución normal". De esta manera, se valida el uso de los estimadores de dicha distribución como los correctos, a la hora de expresar los resultados con sus correspondientes incertidumbres mediante el empleo de intervalos de confianza, y, también, se confirma en este aspecto lo indicado por la norma.

A partir de los resultados expuestos anteriormente es posible expresar los obtenidos, con sus correspondientes intervalos de incertidumbre, tal como se señala en la tabla VI.

**Tabla V.** Valores P para los Test de Lilliefors, Shapiro-Wilk, D'Agostino y Kolmogorov

Table V. P-values corresponding to Lilliefors, Shapiro-Wilk, D'Agostino and Kolmogorov Tests

Test	Lilliefors	Shapiro-Wilk	D'Agostino	Kolmogorov
Serie	(Valor P)			
01 (1 mes)	> 0,20	< 0,8789	> 0,20	> 0,20
02 (2 meses)	< 0,20	< 0,3635	> 0,20	> 0,20
03 (3 meses)	> 0,20	< 0,9375	> 0,10	> 0,20
04 (7 meses)	> 0,20	< 0,3998	> 0,20	> 0,20

**Tabla VI.** Expresión de los resultados con sus correspondientes intervalos de incertidumbre

Table VI. Expression of the results with its corresponding uncertainty

Tiempo de exposición (meses)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )
1	3,6 $\pm$ 0,1
2	11,9 $\pm$ 0,7
3	13,2 $\pm$ 0,3
7	26,8 $\pm$ 0,9

La amplitud de los intervalos de confianza no presenta una tendencia clara (creciente o decreciente) en función del tiempo de exposición para el total de réplicas analizadas. Esta observación es consistente con la hipótesis de inestabilidad del perfil de crecimiento de los óxidos (debido, por ejemplo, a eventuales desprendimientos, etc.).

Se concluye que, para las probetas expuestas en la Estación de Prado, bajo las condiciones meteorológicas y de contaminación correspondientes al periodo de ensayo considerado y durante los tiempos de exposición antes detallados, el error puro<sup>(14)</sup> oscila en el intervalo de valores comprendido entre 2 % y 6 %, valor que se considera muy aceptable.

### 3.3. Estudio de la variación de la amplitud del intervalo de confianza con el número de réplicas empleadas

En las figuras siguientes se presenta el efecto de variar el número de réplicas sobre la amplitud del intervalo de confianza. Se analizó este comportamiento para las series correspondientes a 1, 2, 3 y 7 meses de exposición en la estación Prado. De

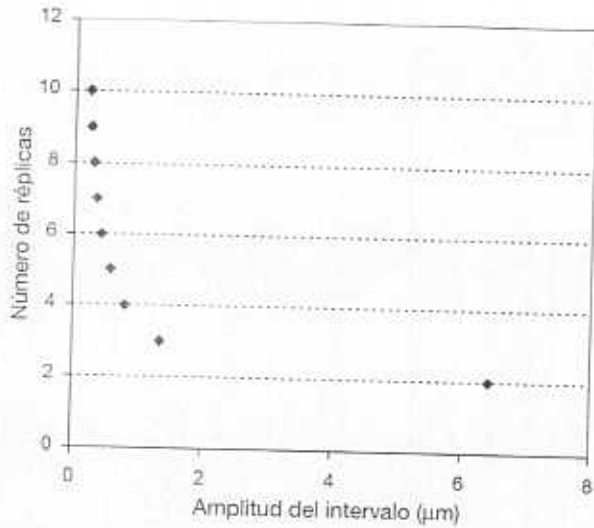


Figura 1. Variación de la amplitud del intervalo de confianza para la serie correspondiente a 1 mes de exposición en relación al número de réplicas.

Figure 1. Change on the confidential interval length for the 1 month series as a function of the number of probes.

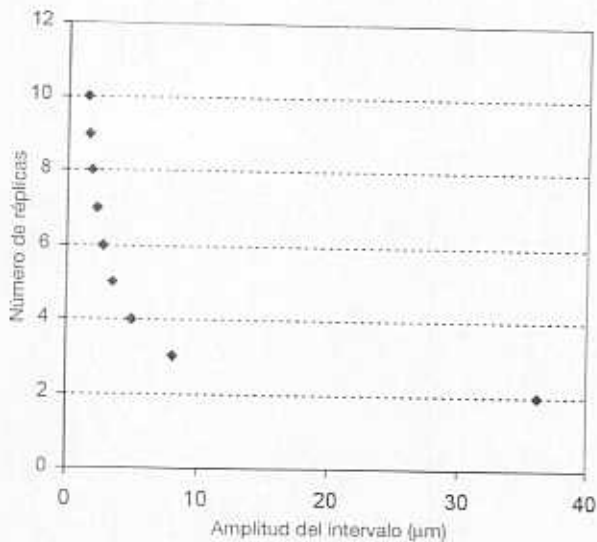


Figura 2. Variación de la amplitud del intervalo de confianza para la serie correspondiente a 2 meses de exposición en relación al número de réplicas.

Figure 2. Change on the confidential interval length for the 2 month series as a function of the number of probes.

esto, es posible extraer elementos para analizar el número de réplicas mínimo requerido, que permitan sugerir eventuales modificaciones y o complementar las normativas MICAT [6] e ISO [7]. En ellas, se establece el empleo de tres cuerpos de prueba para todas las atmósferas de estudio y en forma "independiente del tiempo de exposición".

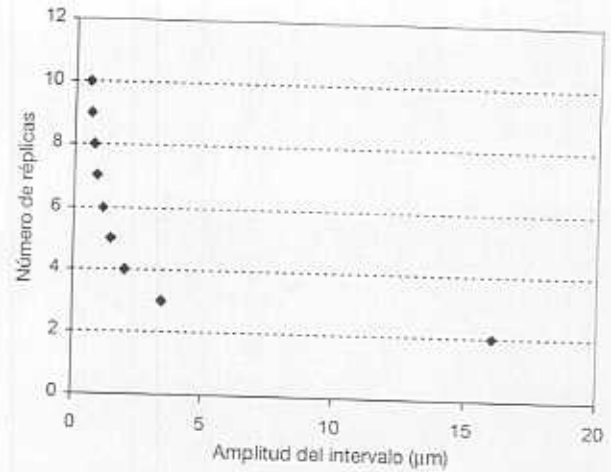


Figura 3. Variación de la amplitud del intervalo de confianza para la serie correspondiente a 3 meses de exposición en relación al número de réplicas.

Figure 3. Change on the confidential interval length for the 3 month series as a function of the number of probes.

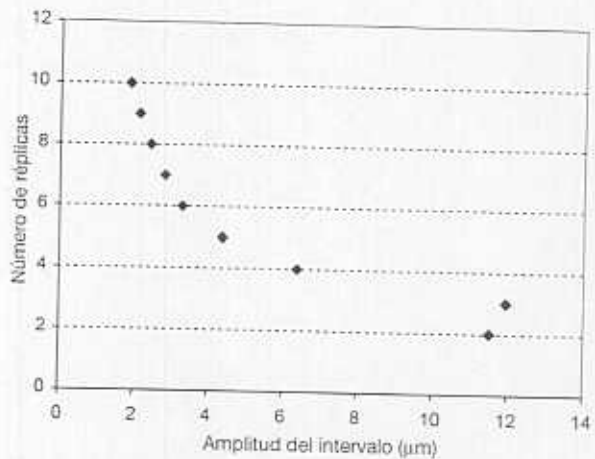


Figura 4. Variación de la amplitud del intervalo de confianza para la serie correspondiente a 7 meses de exposición en relación al número de réplicas.

Figure 4. Change on the confidential interval length for the 7 month series as a function of the number of probes.

La normativa no especifica el número de réplicas a emplear para exposiciones menores a un año. Los ejemplos representados gráficamente constituyen los casos más comprometidos (mayores amplitudes de los intervalos de confianza).

Para todos los tiempos de exposición ensayados se observa una tendencia decreciente de la amplitud del intervalo de confianza con el aumento del número de réplicas. Los mayores cambios se observan en las transiciones de 4 a 3 réplicas y de 3 a 2 réplicas.

El empleo de 2 réplicas arroja valores de amplitudes de los intervalos de confianza superiores al valor informado en tres de los cuatro casos analizados. Se concluye, por lo tanto y en acuerdo con la norma que no se recomienda para esos casos el empleo de sólo 2 réplicas.

Si bien para el empleo de tres réplicas no se observan valores de amplitudes inconsistentes, todas ellas son claramente inferiores al valor promedio informado; se observa que, con el empleo de 4 réplicas, se disminuye en gran porcentaje la incertidumbre en la expresión de los resultados informados.

#### 4. CONCLUSIONES

Las herramientas estadísticas empleadas (Tests de Lilliefors, Shapiro-Wilk, D'Agostino y Kolmogorov) permiten concluir que los valores de corrosión efectivamente se ajustan a una "distribución Normal".

La amplitud de los intervalos de confianza no presenta una tendencia clara en función del tiempo de exposición para el total de réplicas analizadas. Esta observación es consistente con la hipótesis de inestabilidad del perfil de crecimiento de los óxidos (debido, por ejemplo, a eventuales desprendimientos, etc.).

Los mayores cambios en la amplitud del intervalo de confianza se observan en las transiciones de 4 a 3 réplicas y de 3 a 2 réplicas.

En acuerdo con la norma ISO 9226, no se recomienda el empleo de sólo 2 réplicas.

Con el empleo de 4 réplicas se disminuye en gran porcentaje (60 %-90 %) la incertidumbre en la expresión de los resultados informados.

La normativa existente refiere el número de probetas necesario para estudios de corrosión para tiempos de exposición de un año. Este trabajo aporta datos complementarios para disponer y complementar una base de datos que posibilite la determinación del número de réplicas a emplear, en función de las atmósferas de estudio y del tiempo de exposición, dado que tres probetas pueden ser insuficientes para estudios de corrosión para tiempos de exposición menores a un año.

Cabe señalar que estas conclusiones no son automáticamente extrapolables a otras atmósferas o a condiciones climatológicas diferentes durante los distintos tiempos de exposición, así como no permiten inferir conclusiones sobre los resultados en sustratos diferentes al ensayado. Sin embargo, en la medida que los estándares aplicados sí incluyen a las condiciones meteorológicas consideradas, las conclusiones ponen en duda la validez general de los mismos.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] G.H. KOSCH, *Report FHWA-RD-01-156*, NACE, September 2001.
- [2] *International Standard ISO 8565:1992*, pp. 1-6.
- [3] M. MORCILLO, *Atmospheric Corrosion*, ASTM STP 1239, W.W. Kirk y H. H. Lawson, Eds., ASTM, Philadelphia, 1995, pp.257-276.
- [4] V. DÍAZ, C. LÓPEZ Y S. RIVERO, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2003) 188-193.
- [5] S. RIVERO, Tesis de Maestría, SeCorr, FI, UDELAR, 1996, pp. 1-200.
- [6] M. MORCILLO, *Documento MICAT A-22*, CENIM, 1990, pp. 1-13.
- [7] *International Standard ISO 9226*, 1992, 1-5.
- [8] *International Standard ISO/TAG 4/WG 3*, 1992, 1-91.
- [9] G. PERERA, *Probabilidad y Estadística Matemática: Un Primer Encuentro*, Oficina de Publicaciones, Centro de Estudiantes de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, 2001, pp. 332-341.
- [10] *Prophet Statguide: Normal Distribution Test* [www.basic.northwestern.edu/statguide/files/n-dist.html](http://www.basic.northwestern.edu/statguide/files/n-dist.html). Accedido Octubre 2005.
- [11] *Interpreting P-values*, [www.graphpad.com/articles/interpret\\_principles/p-values.htm](http://www.graphpad.com/articles/interpret_principles/p-values.htm). Accedido Octubre 2005.
- [12] W.G. HOPKINS, [www.sportsci.org/resource/stats/pvalues.html](http://www.sportsci.org/resource/stats/pvalues.html). Accedido Octubre 2005.
- [13] J.C. MILLER, *Estadística para Química Analítica*, Ed. Addison- Wesley, 1993, pp. 1-211.
- [14] V. DÍAZ, V. MARTÍNEZ-LUACES Y G. GUINEO-COBS, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 243-251.