



**EDUCACIÓN**

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

# Tecnológico Nacional de México

Centro Nacional de Investigación  
y Desarrollo Tecnológico

## Tesis de Doctorado

Análisis de Ruido Electroquímico en una Aleación de  
Aluminio Expuesta a la Mezcla Gasolina-Etanol

presentada por

**MC. José Hugo Arellano Pérez**

como requisito para la obtención del grado de

**Doctor en Ciencias en Ingeniería  
Electrónica**

Director de tesis

**Dr. Ricardo Fabricio Escobar Jiménez**

Codirector de tesis

**Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín**

Cuernavaca, Morelos, México. Julio de 2020.

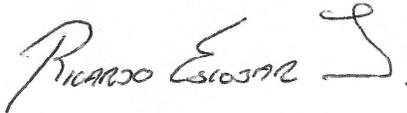
Cuernavaca, Mor., a 02 de junio de 2020.

**Dr. Gerardo Vicente Guerrero Ramírez**  
Subdirector Académico  
Presente

**At'n: Dr. Víctor Manuel Alvarado Martínez**  
Presidente del Claustro Doctoral  
del Departamento De Ingeniería Electrónica

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial del estudiante **José Hugo Arellano Pérez** manifiestan que después de haber revisado el documento de tesis titulado **Análisis de Ruido Electroquímico en una Aleación de Aluminio Expuesta a la Mezcla Gasolina-Etanol**, realizado bajo la dirección del **Dr. Ricardo Fabricio Escobar Jiménez** y codirección del **Jorge Uruchurtu Chavarín**, el trabajo se **ACEPTA** para proceder a su impresión.

ATENTAMENTE



Dr. Ricardo Fabricio Escobar Jiménez  
CENIDET



Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín  
CIICAP-UAEM



Dr. José Francisco Gómez Aguilar  
CENIDET



Dr. Víctor Manuel Alvarado Martínez  
CENIDET

Dr. Carlos Manuel Astorga Zaragoza  
CENIDET



Dr. Carlos Daniel García Beltrán  
CENIDET

Dr. David Juárez Romero  
CIICAP-UAEM

Reciba un cordial saludo.

c.c.p: M.E. Guadalupe Garrido Rivera / Jefa del Departamento de Servicios Escolares.  
c.c.p: Dr. Mario Ponce Silva / Jefe del Departamento de Ingeniería Electrónica.  
c.c.p: Expediente.



"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Cuernavaca, Morelos **12/junio/2020**

OFICIO No. SAC/ 190/2020

**Asunto:** Autorización de impresión de tesis

**JOSÉ HUGO ARELLANO PÉREZ**  
**CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS**  
**EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA**  
**P R E S E N T E**

Por este conducto tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial asignado a su trabajo de tesis titulado "Análisis de Ruido Electroquímico en una Aleación de Aluminio Expuesta a la Mezcla Gasolina-Etanol", ha informado a esta Subdirección Académica, que están de acuerdo con el trabajo presentado. Por lo anterior, se le autoriza a que proceda con la impresión definitiva de su trabajo de tesis.

Esperando que el logro del mismo sea acorde con sus aspiraciones profesionales, reciba un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica*  
*"Conocimiento y tecnología al servicio de México"*

**DR. GERARDO VICENTE GUERRERO RAMÍREZ**  
**SUBDIRECTOR ACADÉMICO**



**CENTRO NACIONAL  
DE INVESTIGACIÓN  
Y DESARROLLO  
TECNOLÓGICO  
SUBDIRECCIÓN  
ACADÉMICA**

C.c.p. M.E. Guadalupe Garrido Rivera. Jefa del Departamento de Servicios Escolares  
Expediente  
CVGR/CHG

# Resumen

El uso de etanol en vehículos que suelen funcionar con gasolina genera problemas de corrosión y desgaste tanto en las partes metálicas como en las de plástico y caucho. Estos problemas de corrosión se deben a la facilidad con la que el etanol absorbe agua del medio ambiente y a los componentes del etanol que pueden variar dependiendo de su fabricación como es el caso de algunos cloruros o el ácido acético.

Debido a que las aleaciones de aluminio son comúnmente utilizadas en autopartes, ya sea por su resistencia o su ligereza, esta investigación se enfocará en estudiar la corrosión en una aleación de aluminio 6061-T6. La aleación se expondrá a gasolina mezclada con etanol en porcentajes del 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 y 100 % de etanol. Para obtener la información sobre la corrosión (velocidad y tipo) se medirán las señales de ruido electroquímico (generadas por las reacciones de oxidación y reducción) y se analizarán con la transformada Synchronsqueezing y la energía de Shannon.

Se desarrollan las sondas de medición de ruido electroquímico a partir de electrodos de la aleación de aluminio y se utilizará equipo especializado para la obtención de las señales de potencial y de corriente.

Antes de realizar las pruebas con las mezclas gasolina-etanol se realizarán pruebas con soluciones de ácido sulfúrico, cloruro de sodio y agua para obtener distintos tipos de corrosión en el aluminio y poder relacionarlos con resultados que arroje el análisis con la transformada Synchronsqueezing y la energía de Shannon.

La principal contribución de esta investigación es la propuesta de un método para analizar las señales de ruido electroquímico usando la combinación de la transformada Synchronsqueezing y la energía de Shannon para determinar el tipo de corrosión y la velocidad de corrosión de una aleación de aluminio expuesta a diferentes electrolitos. Se trabajará con electrolitos de referencia (reportados en la literatura) y de manera específica con la mezcla gasolina-etanol, la cual representa un reto por su baja conductividad y las pequeñas variaciones que se realizarán en la concentración de etanol en la mezcla.

# Abstract

The use of ethanol in vehicles that usually run on gasoline generates corrosion and wear problems both in metal parts and in plastic and rubber parts. These corrosion problems are due to the ease with which ethanol absorbs water from the environment and to the components of ethanol that can vary depending on their method of obtaining, such as some chlorides or acetic acid.

Because aluminum alloys are commonly used in auto parts for either strength or lightness, this research will focus on studying the corrosion in a 6061-T6 aluminum alloy. The alloy will be exposed to gasoline blended with ethanol in percentages of 0, 10, 20, 30.40, 60, 80, and 100 % ethanol. To obtain the corrosion information (corrosion rate and corrosion type), the electrochemical noise signals (generated by the oxidation and reduction reactions) will be measured and analyzed with the Synchrosqueezing transform and the Shannon energy.

Electrochemical noise measurement probes will be developed from electrodes of the aluminum alloy and specialized equipment will be used to obtain the potential and current signals.

Before carrying out the tests with the gasoline-ethanol mixtures, tests will be carried out with solutions of sulfuric acid, sodium chloride, and water to obtain different types of corrosion in the aluminum and to be able to relate them to results that the analysis yields with the Synchrosqueezing transform and the Shannon energy.

The main contribution of this research is the proposal of a method to analyze electrochemical noise signals using the combination of Synchrosqueezing transform and Shannon energy to determine the type of corrosion and the corrosion rate of an aluminum alloy exposed to different electrolytes. We will work with reference electrolytes (reported in the literature) and specifically with the gasoline-ethanol blend, which represents a challenge due to its low conductivity and the small variations that will be made in the concentration of ethanol in the blend.

# Dedicatoria

## **A Dios**

*Por poner en mi camino a las personas correctas.*

## **A mi familia**

*Por apoyarme en mis decisiones y tenerme confianza.*

## **A mis compañeros de generación y de la institución**

*Por brindarme su apoyo y hacer más ameno el trayecto.*

# Agradecimientos

*Gracias al Tecnológico Nacional de México y al Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (Cenidet) que me permitió ingresar a su programa de doctorado y me ofreció desde unas cómodas instalaciones hasta el mejor apoyo por parte de sus catedráticos.*

*A mi comité formado por mi asesor de tesis el Dr. Ricardo Fabricio Escobar Jiménez, mi coasesor el Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín y mis revisores el Dr. José Francisco Gómez Aguilar, el Dr. Víctor Manuel Alvarado Martínez, el Dr. David Juárez Romero, el Dr. Carlos Manuel Astorga Zaragoza y el Dr. Carlos Daniel García Beltrán. Gracias por sus sabios y atinados comentarios, los cuales le fueron dando forma al producto final. Así como a los demás doctores del departamento de Ingeniería Electrónica, entre ellos al Dr. Manuel Adam Medina.*

*A mis compañeros de generación Susana Sainz, Sandra Ortiz, Jesús Reyes, César Márquez, Carlos Zúñiga, Emanuel Solís, Moisés Ramos, Pablo Castillo, Pedro Olivan y Manuel López. Con quienes pasé muy buenos momentos y experiencias.*

*A mis amigos de otras generaciones, dentro de los cuales algunos ya son doctores, Diana, Montserrat, Patricia, Edumis, Citlaly, Estela, Dulce, Isaura, Diego, Iván, Alfredo Gil y José Luis. Con los cuales pasé muy buenos momentos, tanto dentro como fuera de la institución.*

*A la Dra. Mónica Arely Lucio García y a los doctores David Granados Lieberman y Óscar Jaime Ramos Negrón que me apoyaron durante mis estancias y me brindaron su atención y conocimientos.*

*Al personal administrativo del Cenidet, en especial a la Lic. Lorena, la M.E. Guadalupe Garrido y al maestro José Luis.*

# Índice general

Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XV
Nomenclatura	XVII
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	2
1.2. Planteamiento del problema . . . . .	3
1.3. Objetivos . . . . .	3
1.3.1. General . . . . .	3
1.3.2. Específicos . . . . .	4
1.4. Metas . . . . .	4
1.5. Justificación . . . . .	4
1.6. Alcance . . . . .	5
1.7. Hipótesis . . . . .	5
1.8. Originalidad . . . . .	5
1.9. Organización del documento . . . . .	6
<b>2. Marco teórico</b>	<b>7</b>
2.1. Metales . . . . .	7
2.2. Corrosion . . . . .	7
2.2.1. Consecuencias de la corrosión . . . . .	8
2.3. Corrosión producida por combustibles . . . . .	9
2.3.1. Etanol . . . . .	10
2.4. Ruido Electroquímico . . . . .	11
2.4.1. Cálculo del tipo de corrosión usando el método estadístico . . . . .	13
2.4.2. Resistencia a la polarización . . . . .	14
2.4.3. Resistencia de ruido . . . . .	14

2.4.4. Medición de la velocidad de corrosión por ruido electroquímico . . .	15
2.5. Transformada Wavelet . . . . .	16
2.6. Transformada Synchrosqueezing . . . . .	17
2.7. Energía de Shannon . . . . .	18
2.8. Conclusiones . . . . .	19
<b>3. Estado del arte</b>	<b>21</b>
3.1. Transformada Wavelet . . . . .	24
3.2. Transformada Synchrosqueezing . . . . .	25
3.3. Corrosión en las mezclas gasolina-etanol . . . . .	26
3.4. Conclusiones . . . . .	28
<b>4. Caso de estudio y metodología de solución</b>	<b>29</b>
4.1. Caso de estudio . . . . .	29
4.2. Metodología de solución . . . . .	29
4.3. Conclusiones . . . . .	36
<b>5. Pruebas y resultados</b>	<b>37</b>
5.1. Pruebas con soluciones de $H_2SO_4$ , $NaCl$ y $diH_2O$ . . . . .	37
5.1.1. Resultados del análisis con la SST-SSE y WT . . . . .	39
5.2. Pruebas con las mezclas gasolina-etanol . . . . .	52
5.2.1. Análisis con el método estadístico . . . . .	52
5.2.2. Análisis con la transformada Synchrosqueezing y la energía de Shannon	53
5.2.3. Discusión . . . . .	59
5.3. Conclusión . . . . .	63
<b>6. Conclusiones</b>	<b>65</b>
6.1. Resultados principales . . . . .	66
6.2. Contribución . . . . .	67
6.3. Originalidad . . . . .	68
6.4. Trabajos futuros . . . . .	68
<b>Bibliografía</b>	<b>71</b>
<b>Anexos</b>	<b>82</b>
<b>A. Publicaciones</b>	<b>85</b>

# Índice de figuras

2.1. Accidentes causados por la corrosión. . . . .	9
2.2. Configuración de electrodos para medir EN. . . . .	13
2.3. Relación entre los temas del marco teórico. . . . .	20
4.1. Diagrama de Pourbaix del <i>Al</i> a 25 °C . . . . .	30
4.2. Elaboración de la sonda de EN. . . . .	32
4.3. Adquisición de las señales de EPN y ECN usando tres soluciones. . . . .	32
4.4. Análisis SST y SST-SSE. . . . .	33
4.5. Sistema de adquisición de datos en las pruebas con tres soluciones. . . . .	34
4.6. Adquisición de las señales de EPN y ECN con la mezcla gasolina-etanol. . . . .	34
4.7. Pruebas de EN en las mezclas gasolina-etanol. . . . .	35
4.8. Etapas de la obtención de ruido electroquímico. . . . .	36
5.1. Señales de EPN y ECN del Al6061T6 expuesto a las tres soluciones. . . . .	38
5.2. Señales de EPN y ECN sin tendencia del Al6061T6 expuesto a las tres soluciones. . . . .	38
5.3. LI de las señales de ECN de los tres diferentes registros de <i>NaCl</i> y <i>diH<sub>2</sub>O</i> usados en el análisis SST-SSE para determinar el tipo de corrosión. . . . .	39
5.4. LI de las señales de ECN de los tres diferentes registros del <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> usados en el análisis SST-SSE para determinar el tipo de corrosión. . . . .	40
5.5. Señales de EPN del Al6061T6 expuesto a la solución de <i>NaCl</i> . . . . .	40
5.6. Análisis SST-SSE del EPN, mostrando tres diferentes registros de <i>NaCl</i> y 40 registros. . . . .	41
5.7. Análisis de las señales de EPN con a) WT y b) SST-SSE. . . . .	44
5.8. Análisis SST en las señales de EPN del <i>diH<sub>2</sub>O</i> , <i>NaCl</i> y <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> . . . . .	45
5.9. Señales de ECN del Al6061T6 expuesto a la solución de <i>NaCl</i> . . . . .	46
5.10. Análisis SST-SSE del ECN, mostrando tres registros del <i>NaCl</i> y 40 registros. . . . .	46
5.11. Análisis de las señales de ECN con a) WT y b) SST-SSE. . . . .	49

5.12. Análisis SST de las señales de ECN del $diH_2O$ , $NaCl$ y $H_2SO_4$ de los tiempos 11.95 a 12.52 $h$ y 16.5 a 17.07 $h$ . . . . .	50
5.13. Superficie de los electrodos de Al6061T6 después de la exposición a las tres soluciones. . . . .	51
5.14. LI obtenido en las pruebas con las mezclas gasolina-etanol. . . . .	53
5.15. CR obtenida en las mezclas gasolina-etanol empleando la $Rn$ . . . . .	54
5.16. Análisis SST-SSE de las señales de ECN de las mezclas gasolina-etanol. . .	55
5.17. Valores máximos y mínimos obtenidos del análisis de SSE en las mezclas gasolina-etanol. . . . .	57
5.18. $CR$ obtenida usando $Z_n$ . . . . .	58

# Índice de tablas

2.1. Valores de los intervalos del LI. . . . .	13
2.2. Valores de $k$ para el cálculo de la velocidad de corrosión. . . . .	16
4.1. Composición química del <i>Al</i> 6061-T6 (wt. %) . . . . .	31
4.2. Rangos de frecuencia usados para evaluar la metodología SST-SSE. . . . .	33
5.1. Valores de energía del análisis SST-SSE de las señales de EPN de 3 registros de <i>NaCl</i> . . . . .	43
5.2. Valores de energía del análisis SST-SSE de las señales de ECN de 3 registros de <i>NaCl</i> . . . . .	48
5.3. Rangos de frecuencia utilizados para evaluar las señales de ECN. . . . .	54
5.4. Tipo de corrosión obtenido en la mezclas gasolina-etanol. . . . .	56
5.5. Valores de $CR$ obtenidos en las mezclas gasolina-etanol empleando $R_n$ y $Z_n$ . . . . .	58
5.6. Trabajos reportados sobre el tipo de corrosion y velocidad de corrosión causado por mezclas gasolina-etanol . . . . .	61

# Nomenclatura

## Materiales y sustancias

*diH<sub>2</sub>O* Agua desmineralizada

*Al* Aluminio

*C* Carbono

*Cu* Cobre

*H* Hidrógeno

*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* Ácido sulfúrico

*HCl* Ácido clorhídrico

*NaCl* Cloruro de sodio

*O* Oxígeno

*Pb* Plomo

*Si* Silicio

*Zn* Zinc

E0 Gasolina con 0 % de etanol

E10 Mezcla formada por 90 % gasolina y 10 % de etanol

E100 Etanol con 0 % de gasolina

E20 Mezcla formada por 80 % de gasolina y 20 % de etanol

E30 Mezcla formada por 70 % de gasolina y 30 % de etanol

E40 Mezcla formada por 60 % de gasolina y 40 % de etanol

E60 Mezcla formada por 40 % de gasolina y 60 % de etanol

E80 Mezcla formada por 20 % de gasolina y 80 % de etanol

### **Abreviaciones**

CWT Transformada Continua de Wavelet (Continuous Wavelet Transform)

DMM Multímetro digital (Digital Multimeter)

ECG Electrocardiograma

ECN Corriente de ruido electroquímico (Electrochemical Current Noise)

EDP Gráficos de distribución de energía (Energy Distribution Plots)

EIS Espectroscopía de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

EMD Descomposición Empírica en Modos (Empirical Mode Decomposition)

EN Ruido electroquímico (Electrochemical Noise)

EPN Potencial de ruido electroquímico (Electrochemical Potential Noise)

FFT Transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform)

FrFT Transformada de Fourier Fraccionaria (Fractional Fourier Transform)

FTIR Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

ICE Motores de combustión interna (Internal Combustion Engines)

OCP Potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential)

PIB Producto Interno Bruto

RE Electrodo de referencia (Reference Electrode)

SCC Corrosión bajo tensión (Stress Corrosion Cracking)

SEM Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)

SSE	Energía de Shannon (Shannon Energy)
SSRT	Prueba de tasa de deformación lenta (Slow Strain Rate Test)
SST	Transformada Synchrosqueezing (Synchrosqueezing Transform)
V <sub>c</sub>	Voltametría cíclica
WE	Electrodo de trabajo (Working Electrode)
WT	Transformada Wavelet (Wavelet Transform)
ZRA	Amperímetro de resistencia cero (Zero Resistance Ammeter)

**Parámetros**

$\beta_a$	Pendiente anódica
$\beta_c$	Pendiente catódica
$\rho$	Densidad del metal o aleación
$\sigma$	Desviación estándar
$\sigma_I$	Desviación estándar del ruido de corriente
$\sigma_V$	Desviación estándar del ruido de potencial
$CR$	Velocidad de corrosión (Corrosion Rate)
$i_{corr}$	Densidad de corriente de corrosión
$I_{RMS}$	Raíz cuadrática media de la señal de corriente
$R_n$	Resistencia de ruido
$R_p$	Resistencia de polarización
$W_{eq}$	Peso equivalente del metal o aleación
$Z_n$	Impedancia espectral de ruido
LI	Índice de localización (Localization Index)
RMS	Raíz cuadrática media (Root Mean Square)

# Capítulo 1

## Introducción

La corrosión es un proceso natural de desgaste de los materiales metálicos debido a las reacciones entre los metales y el medio ambiente, sobre todo al contacto con el agua y el oxígeno del aire. Dependiendo de la agresividad del medio ambiente, el desgaste en las piezas metálicas puede ser lento o acelerado y sobre todo, presentarse distintos tipos de corrosión. Los tipos de corrosión más comunes que podemos observar en los metales son la corrosión localizada y la corrosión uniforme. La corrosión uniforme será apreciable en toda la superficie del material por lo cual es común observar una capa de óxido y cambios en el color de las piezas metálicas. Mientras que la corrosión localizada aparece en zonas específicas afectando gravemente el material llegando a producir orificios y por consiguiente fugas si se trata de tubería o contenedores.

El uso del etanol como combustible comenzó hace algunas décadas, sin embargo, en los últimos años ha aumentado su uso como oxigenante de la gasolina para reducir los gases contaminantes resultantes de la combustión, siendo posible usarlo mezclado con gasolina en diferentes concentraciones o incluso en estado puro. Además, el etanol se puede producir a partir de biomasa (bioetanol) lo cual se ha considerado como una muy buena alternativa tanto por la obtención de combustibles renovables como para contribuir a la reducción de gases contaminantes.

Desde hace algunos años se han creado los vehículos de combustible flexible, los cuales pueden funcionar con gasolina y etanol en diferentes proporciones. Sin embargo los vehículos diseñados para funcionar exclusivamente con gasolina pueden tener problemas de corrosión si se adicionan altos contenidos de etanol. A pesar de tener beneficios significativos, el uso de etanol en vehículos (principalmente no adaptados para funcionar con etanol) genera problemas de corrosión y desgaste tanto en las partes metálicas como en las partes de plástico y caucho. Aunque algunas de las características propias del etanol pueden generar corrosión, los efectos son mínimos sin embargo, la capacidad de este para absorber agua del medio ambiente puede agravar el fenómeno de corrosión. Además, el

bioetanol puede tener distintos residuos derivados de su elaboración, los cuales pueden fomentar el desarrollo de la corrosión.

En vista de la problemática de la corrosión causada por el etanol en algunas de las piezas de los automóviles, esta investigación se enfocará en identificar la corrosión en una aleación de aluminio (*Al*) que será expuesta a la mezcla gasolina-etanol. El análisis consistirá en medir y registrar las señales de Ruido Electroquímico (EN) generadas cuando el metal está en contacto con la mezcla. El análisis de las señales de EN se llevará a cabo utilizando la transformada Synchrosqueezing (SST) combinada con la energía de Shannon (SSE).

Antes de evaluar las señales de EN de las mezclas gasolina-etanol con el método de análisis SST-SSE, se desarrollarán pruebas con soluciones que generen distintos tipos de corrosión en el *Al*. De tal forma que sea posible relacionar los resultados obtenidos con la SST-SSE y la información reportada en la literatura. Además, el método propuesto se comparará con el análisis con parámetros obtenidos de manera estadística y empleando la transformada Wavelet (WT), siendo posible evaluar las ventajas que puede ofrecer el método SST-SSE sobre los análisis ya propuestos.

Se consideró el uso de la técnica de EN para el análisis de la corrosión pues esta técnica no perturba los sistemas donde se desea aplicar y además se puede emplear como una técnica de monitoreo en línea de la corrosión. El estudio de la corrosión se realiza por lo general con técnicas electroquímicas que inyectan voltaje o corriente a las muestras (por lo general acelerando el proceso de corrosión), así como, con métodos de inspección visuales (analizando los daños en la superficie y los productos de corrosión) o mediante largas pruebas donde se exponen los materiales a las soluciones y se evalúa la pérdida de masa del material debido a la corrosión.

## 1.1. Antecedentes

Las bases de esta investigación son los trabajos de Malo *et al.* (2003), donde se evaluó el problema de corrosión en el fondo de los tanques de almacenamiento de petróleo crudo y el trabajo de Vásquez *et al.* (2003), donde se estudió la corrosión del acero API X52 en hidrocarburo crudo (aceite). En ambos trabajos, la medición y análisis de EN representó muy bien el fenómeno de corrosión sin tener que perturbar el sistema, además de ser posible trabajar con estos medios donde la baja conductividad eléctrica es un problema.

Después, se consideraron los trabajos de Albístur y Berlanga (2008) y Peña-Ballesteros *et al.* (2012) para desarrollo de esta investigación. En Albístur y Berlanga (2008) se estudió la corrosión bajo tensión del acero al carbono S 275 JR en mezclas de bioetanol y gasolina usando polarización potenciodinámica cíclica. En Peña-Ballesteros *et al.* (2012) se evaluó la corrosión de un pistón de duraluminio sometido a mezclas de gasolina y bioetanol mediante

espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), polarización de Tafel y gravimetría.

Como antecedentes directos de esta investigación en Cenidet, se consideraron los trabajos de Arellano-Pérez *et al.* (2018) y Ramos-Negrón *et al.* (2019). En Arellano-Pérez *et al.* (2018), el objetivo fue desarrollar un dispositivo para la adquisición de señales de EN y realizar el análisis de estas utilizando parámetros estadísticos y redes neuronales. Fue posible obtener un dispositivo portátil y de bajo costo para adquirir señales de EN. En el trabajo de Ramos-Negrón *et al.* (2019) se buscó identificar el tipo de corrosión en una aleación de aluminio mediante el análisis de señales de EN utilizando la transformada Stockwell y la SSE. Los resultados obtenidos se compararon con diferentes métodos para obtener una mejor identificación del tipo de corrosión presente en una aleación de aluminio 6061-T6 expuesta al ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), cloruro de sodio ( $NaCl$ ) y agua desmineralizada ( $diH_2O$ ).

## 1.2. Planteamiento del problema

A pesar del hecho de que muchos de los autos de nueva generación están adaptados para el uso de etanol, muchos de ellos no están diseñados para usar solo etanol o aún están destinados a usar gasolina, por lo que sufren daños por corrosión en las partes metálicas y desgaste en las partes plásticas. En ciertas condiciones, los daños no son a corto plazo e incluso pueden pasar desapercibidos para el usuario, sin embargo, ciertas condiciones (clima, calidad del etanol, entre otros) pueden aumentar el efecto corrosivo del combustible causando daños a los sistemas de almacenamiento o inyección e incluso, en las válvulas de admisión y escape, así como en los pistones.

Las investigaciones realizadas sobre la corrosión en los materiales de los motores de combustión interna (ICE), utilizando mezclas de gasolina y etanol, no se han establecido, especialmente cuando se utiliza la técnica de EN. Además, los métodos de análisis utilizados para las señales de EN no siempre reflejan partes importantes de la dinámica del proceso de corrosión, lo que dificulta la estimación de las velocidades de corrosión y los tipos de corrosión presentes en el material. Por lo tanto, se propone un método basado en SST-SSE para realizar este análisis.

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. General

Analizar las señales de ruido electroquímico generadas por la corrosión de una aleación de aluminio expuesta a la mezcla gasolina-etanol por medio de la transformada Synchron-

queezing y determinar si proporciona información relevante sobre el fenómeno de corrosión.

### 1.3.2. Específicos

- Desarrollar un análisis de la corrosión en una aleación de aluminio expuesta a soluciones de referencia utilizando la transformada Synchrosqueezing y la energía de Shannon para relacionar los valores de la energía con el tipo de corrosión.
- Aplicar el análisis con la transformada Synchrosqueezing y la energía de Shannon para identificar el tipo de corrosión en una aleación de aluminio expuesta a la mezcla gasolina-etanol.
- Calcular la velocidad de corrosión en la mezcla gasolina-etanol analizando las señales de ruido electroquímico con la transformada Synchrosqueezing.

## 1.4. Metas

- Establecer los valores de la energía de Shannon que corresponden al tipo de corrosión que generan las soluciones de ácido sulfúrico, cloruro de sodio y agua desmineralizada en la aleación de aluminio 6061-T6 a partir del análisis de las señales de ruido electroquímico empleando la transformada Synchrosqueezing.
- Obtener el tipo de corrosión en la aleación de aluminio 6061-T6 expuesta a la mezcla gasolina-etanol (con diferentes concentraciones de etanol) analizando las señales de ruido electroquímico con la transformada Synchrosqueezing y la energía de Shannon.
- Obtener la velocidad de corrosión causada en la aleación de aluminio 6061-T6 expuesta a la mezcla gasolina-etanol (con diferentes concentraciones de etanol) a partir de la impedancia espectral de ruido obtenida con el análisis de las señales de ruido electroquímico con la transformada Synchrosqueezing.

## 1.5. Justificación

La mezcla de gasolina y etanol se ha utilizado ampliamente en motores de combustión a base de gasolina (especialmente la mezcla E10, 10 % de etanol), incluso en aquellos automóviles que no están 100 % adaptados para funcionar con etanol. La adición de etanol a la gasolina proporciona una mayor oxigenación a la combustión al reducir los gases contaminantes. Sin embargo, algunas de las características del etanol (contenido de agua, ácido acético, entre otros) causan el fenómeno de corrosión en las partes metálicas.

Los estudios que se han desarrollado para evaluar la corrosión causada por las mezclas gasolina-etanol en los metales de elaboración de los ICE no han profundizado en el análisis de la corrosión utilizando la técnica de EN. Especialmente, en la interpretación de los datos para establecer qué método de análisis de las señales proporciona mejor información. La mayoría de las investigaciones realizadas obtienen sus resultados mediante pruebas de pérdida de masa y mediante inspecciones ópticas para evaluar los daños.

## 1.6. Alcance

Esta investigación se centrará en la evaluación del tipo de corrosión en una aleación de aluminio similar a las utilizadas en partes de los ICE y parte del sistema de inyección de combustible la cual se someterá a la mezcla gasolina-etanol. Las pruebas se llevarán a cabo sumergiendo una sonda para medir EN, elaborada a partir de la aleación de aluminio, en la mezcla de gasolina y etanol. La solución contemplará cambios en la concentración de etanol y la agitación de la mezcla. El análisis de las señales EN se realizará empleando la transformada Wavelet, el método estadístico y la transformada Synchronizing combinada con la energía de Shannon. La combinación de la SST y la SSE permitirá definir la información proporcionada por este análisis sobre el tipo de corrosión y la velocidad de corrosión.

## 1.7. Hipótesis

Mediante el uso de la técnica de ruido electroquímico y analizando las señales con la transformada Synchronizing y la energía de Shannon es posible evaluar el tipo de corrosión y velocidad de corrosión causada por la mezcla de gasolina y etanol en una aleación de aluminio empleada en la elaboración de partes de los motores de combustión interna.

## 1.8. Originalidad

La originalidad de esta investigación consiste en el uso de una transformada con una buena resolución tiempo-frecuencia e ideal para señales no estacionarias como es el caso de la transformada Synchronizing además de emplear de manera combinada la energía de Shannon para determinar el tipo de corrosión y velocidad de corrosión presentes en materiales metálicos expuestos a electrolitos. Anteriormente se había comenzado a analizar las señales de ruido electroquímico con parámetros estadísticos y posteriormente análisis en frecuencia y tiempo-frecuencia. Con el método de análisis propuesto, se puede visualizar

la corrosión en una representación tiempo-frecuencia y amplitud. Además de poder definir valores de energía de Shannon para los tipos de corrosión que se presentan en el material. El uso de esta metodología brinda ciertas ventajas, entre ellas el no requerir filtrar las señales, identificar los cambios en el tipo de corrosión en fases tempranas de las pruebas y poder diferenciar los cambios en el tipo de corrosión y velocidad de corrosión de acuerdo al electrolito empleado.

## 1.9. Organización del documento

La organización del documento se detalla a continuación.

En el primer capítulo, se describe el propósito de la investigación, describiendo los antecedentes que motivan la investigación, los objetivos, las metas, la justificación y la hipótesis del tema de investigación.

El segundo capítulo cubre el marco teórico, donde se exponen los temas que apoyan el desarrollo de la investigación y en el tercer capítulo se presenta el estado del arte sobre los trabajos reportados relacionados con los temas de la investigación.

En el capítulo cuarto se aborda el caso de estudio y se presenta su metodología de solución, en el capítulo quinto se muestran las pruebas y sus resultados.

Y finalmente, en el capítulo sexto, se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos, posteriormente se muestra la bibliografía.

# Capítulo 2

## Marco teórico

En este capítulo se muestra el marco teórico en el cual se describen los principales temas que involucra esta investigación.

### 2.1. Metales

Los metales son sustancias inorgánicas compuestas por uno o más elementos metálicos y pueden contener algunos elementos no metálicos. Ejemplos de metales son el cobre, el hierro, el aluminio, níquel y titanio. Los metales tienen una estructura cristalina en la que los átomos están dispuestos de manera ordenada, lo cual les confiere la propiedad de ser dúctiles y resistentes tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. Los metales tienen una gran aplicación en la industria principalmente en la aeronáutica, biomédica, automotriz, de los semiconductores, electrónica, energética, de estructuras civiles y del transporte (Smith y Hashemi (2006)).

### 2.2. Corrosion

La oxidación es la reacción de los metales con el oxígeno dando lugar a un óxido, a pesar del deterioro del metal, la capa de óxido actúa como un recubrimiento e incluso, se aumenta el espesor del material. Cuando la oxidación ocurre en un ambiente húmedo o en presencia de agentes agresivos (temperatura, aire, vapores, etc.) se llama corrosión. La corrosión se caracteriza por la destrucción del metal, causando la pérdida de espesor o grietas en la superficie del material. Una clasificación preliminar divide el efecto de la corrosión en corrosión generalizada o uniforme y corrosión localizada (Milella (2012)).

La corrosión **general**, **generalizada** o **uniforme** ocurre sin un ataque apreciable en un área localizada en particular y se favorece en circunstancias en las que los productos

formados por la reacción del metal con su entorno no lo protegen, permitiendo que el proceso continúe en toda la superficie del metal. Es el tipo de corrosión que genera más pérdidas de material, sin embargo, al ser de tipo superficial es la más fácil de controlar (aplicando una capa protectora a la superficie como pintura o barnizado) y por lo tanto la que menos accidentes provoca (Cortés y Hortiz (2004)).

La **corrosión localizada** ocurre en áreas o superficies perfectamente ubicadas donde el efecto de corrosión tiene su mayor concentración. Es la más peligrosa, pues da lugar a fugas en tuberías o contenedores en cualquier punto de la superficie (Perry y Green (2004)).

En ciertas condiciones se puede tener la presencia de ambos tipos de corrosión conocida como **corrosión mixta**, es decir, se tiene la presencia de corrosión uniforme y corrosión localizada de manera simultánea.

### 2.2.1. Consecuencias de la corrosión

Dentro de las principales consecuencias de la corrosión podemos encontrar las siguientes (Roberge (2000)):

- Paros de planta.
- Desperdicio de recursos valiosos: petróleo, gasolina, químicos, etc.
- Pérdida o contaminación de los productos almacenados o transportados.
- Reducción en la eficiencia.
- Aumento en los costos de mantenimiento.
- Altos costos debido a la elaboración de proyectos sobredimensionados.
- Riesgos a la seguridad de los equipos y del personal.

El costo causado por la corrosión es uno de los aspectos más alarmantes. De 1999 a 2001, Estados Unidos tuvo un total anual de costos directos por corrosión de aproximadamente 276 mil millones de dólares, aproximadamente un 3.1 % del PIB (Producto Interno Bruto) de ese país. De igual manera en Perú, de acuerdo con la empresa Teknoquímica, en el año 2000 las pérdidas por corrosión representaron 8 % del PIB, es decir, aproximadamente 1 200 millones de dólares (Orozco *et al.* (2007)). En algunas industrias como la electrónica es necesario utilizar recubrimientos especiales e incluso reemplazar algunos de los materiales por metales como el oro o la plata (los cuales tienen una mayor resistencia a la corrosión) incrementando en gran medida los costos de producción y el precio de venta

del artículo terminado (López *et al.* (2007)). Los costos por proyectos sobredimensionados son realmente grandes, dependiendo de la instalación. Por ejemplo, en el campo geotérmico Miravalles, ubicado en Costa Rica, el costo por sobre espesor de 1 mm para 30.5 km de tuberías ascendió a más de un millón de dólares (Tres *et al.* (2008)).

En cuanto a la seguridad de las personas se suelen presentar eventos aislados sin embargo, se han registrado eventos donde personas resultaron heridas e incluso se han llegado a suscitar decesos. Tal y como sucedió en Guadalajara, Jalisco, en abril de 1992 (Figura 2.1 a), donde fugas en tuberías de gasolina de Pemex originadas a partir del efecto de corrosión ocasionaron 200 víctimas mortales, más de 1 500 heridos y alrededor de 1 600 construcciones dañadas (Roberge (2000)). En la industria aeronáutica la corrosión es uno de los aspectos más importantes a considerar al revisar las aeronaves, pues los materiales empleados son propensos a la corrosión aunado a las condiciones de operación. Además de gastar miles de millones de dólares en reparaciones y recubrimientos se han presentado accidentes como el registrado el 28 de abril de 1988 (Figura 2.1b)), cuando un Boeing 737 operado por Aloha Airlines, con 19 años de servicio, perdió una parte importante del fuselaje superior a 24 000 pies de altura, el avión logró aterrizar, sin embargo, una de las azafatas perdió la vida (Valdez Salas y Schorr Wiener (2013)).



(a) Explosiones en Guadalajara 22/04/92.



(b) Vuelo 243 Honolulu 4/28/88.

Figura 2.1: Accidentes causados por la corrosión.

### 2.3. Corrosión producida por combustibles

La presencia de sales y agua en los derivados del petróleo es la causa principal de la corrosión, especialmente durante su transporte y almacenamiento. La gasolina, el combustible principal de los ICE, contiene 80 ppm de agua, lo que no la hace corrosiva. Sin

embargo, a la gasolina se le puede agregar vapor de agua durante el transporte, almacenamiento u otras operaciones (Groysman y Erdman (2000)).

En Groysman y Erdman (2000) se estudió el efecto de la corrosión causado por mezclas de agua y gasolina, a partir de las pruebas que realizaron pudieron observar que la velocidad de corrosión aumentó de 0.001 mm/año en gasolina “pura” a 0.414 mm/año con la adición de 200 ppm (partes por millón) de agua y a 0.66 mm/año con la adición de 4% de agua.

### 2.3.1. Etanol

Por mucho tiempo los combustibles derivados del petróleo han sido, y seguirán siendo por algunos años más, las principales fuentes de energía en el mundo. No obstante, las reservas de combustible se agotan, pues unos pocos países controlan la producción tales como Estados Unidos, Rusia, Irán, Venezuela y Arabia Saudita, además, las emisiones de gases de efecto invernadero que generan son un serio problema. Es por ello que se ha recurrido a utilizar combustibles que tengan un menor impacto en la contaminación como es el caso del etanol. El uso del etanol como combustible para automóviles pudo haber iniciado desde el siglo XX cuando Henry Ford diseñó el modelo Ford T (1908-1927) a base de etanol. Sin embargo, dado los bajos precios de los derivados del petróleo en esa época, se prefirió usar gasolina (Santiago Ortega *et al.* (2016)).

El etanol se usa principalmente en mezclas con gasolina, tiene un nivel de octano más alto que la gasolina y es un muy buen agente oxigenante, con el cual puede reemplazar a otros agentes oxigenantes que tienen impactos negativos en la salud y el medio ambiente como el metil terc-butil éter (MTBE), además, es posible producirlo a partir de biomasa (residuos forestales y agrícolas, como bagazo de caña de azúcar, olote y rastrojo de maíz, paja de trigo y arroz, entre otros (García-Bustamante y Masera-Cerutti (2016)), conocido como bioetanol.

El mercado de biocombustibles ha aumentado en los últimos años su demanda debido a las continuas exigencias de organismos internacionales para la disminución de sus emisiones de gases de efecto invernadero, con lo cual países como Estados Unidos, Brasil, China, Canadá y países de la Unión Europea incrementaron la producción de etanol en más de un 90% en el periodo de 2007 a 2014 (Pérez-Fernández y Venegas-Venegas (2017)).

El bioetanol o el etanol obtenido del petróleo contiene hasta un 0.003% (vol.) de ácido acético ( $CH_3COOH$ ). En estado puro los ácidos orgánicos como el  $CH_3COOH$  no tienen un carácter corrosivo sino hasta que existe la presencia de humedad. En presencia de humedad las moléculas que forman al ácido reaccionan con moléculas de agua para crear iones de hidrógeno, que se unen a los electrones disponibles en el átomo de oxígeno del

agua (ecuación (2.1)).



Debido a que el ácido acético es monoprótico (contiene un átomo de hidrógeno ionizable por molécula), sólo uno de los átomos de hidrógeno que está unido al átomo de  $O$  se desprende del  $CH_3COOH$  como un ion hidronio. El resto de los átomos de  $H$  permanecen unidos con los átomos de  $C$ . La reacción es similar a la descrita en la ecuación (2.2).



Ya que la humedad y otras impurezas están presentes en el etanol, el ácido acético no es puro, aunado a que es prótico, tiende a reaccionar con la mayoría de los metales (dona los iones de hidrógeno al material en contacto)(Singh (2009)). Por lo tanto, la corrosión causada por el etanol (incluso en mezclas con otro combustible como la gasolina) dependerá principalmente de la cantidad de agua azeotrópica, ácido acético y iones cloruro (Agarwal (2007)).

Una de los principales daños que causa el etanol es el agrietamiento por corrosión bajo tensión (Stress Corrosion Cracking, SCC), sobre todo en contenedores para su almacenamiento y transporte. Esto debido a que el contenido de humedad del etanol puede aumentar de manera considerable (a causa de su alta higroscopicidad) después de su exposición a ambientes húmedos. En algunos de los casos se han reportado fallas derivadas de la corrosión en menos de un año en contenedores de bioetanol (Kane y Maldonado (2004)).

En las mezclas de gasolina y etanol, donde el etanol representa el 10% (E10), no hay problemas de corrosión graves. Sin embargo, para concentraciones más altas de etanol existen efectos corrosivos graves en las partes metálicas (especialmente en el acero) y las aleaciones ligeras, por lo que es necesario aplicar procesos de recubrimiento y protección metálicos, como el niquelado, en los tanques de combustible (Agarwal (2007); Aguilar-Rivera (2007); Horta Nogueira (2004)).

## 2.4. Ruido Electroquímico

El fenómeno de corrosión ocurre cuando el metal está en contacto con un medio líquido conductor (electrolito) que contiene agentes oxidantes (Vázquez y Damborenza (2001)). Durante este fenómeno, el metal corroído se comporta como un polielectrodo (Vaamonde *et al.* (2000)), es decir, en diferentes puntos de la superficie del metal se presentan las dos

semirreacciones en las que se puede dividir la reacción redox global: el proceso anódico, para la oxidación del metal, y el proceso catódico, para la reducción del agente oxidante presente en el medio corrosivo.

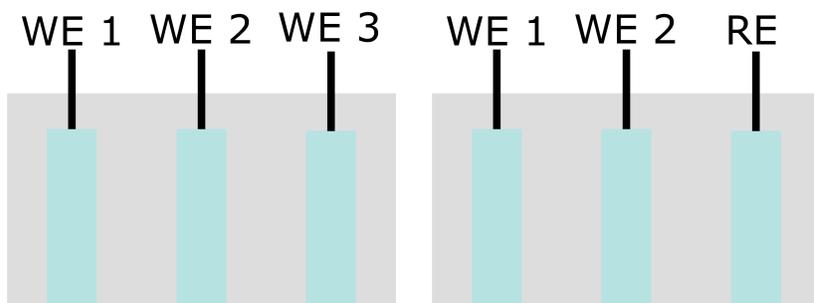
Como los fenómenos de corrosión implican reacciones redox que se verifican en la interfase metal/electrolito, este tipo de procesos conlleva un movimiento de cargas eléctricas. De esta manera, el estudio de los fenómenos de corrosión puede abordarse mediante distintas técnicas electroquímicas que permitan evaluar los parámetros eléctricos asociados a esos procesos de transporte de cargas.

La mayor parte de los métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión están basados en la perturbación controlada de una de las dos variables eléctricas fundamentales, voltaje o corriente, y la medición de la otra variable como consecuencia de la alteración introducida al sistema. Haciendo uso de estos métodos es posible estimar la velocidad de corrosión, el tipo de corrosión e información adicional sobre las características del sistema difíciles de obtener mediante otras técnicas experimentales (Martínez *et al.* (2012)).

Dentro de estas técnicas las más empleadas son la de polarización lineal, la resistencia a la polarización, voltametría cíclica (Vc) y la espectroscopía de impedancia electroquímica (Botana y Marcos (2002)).

El ruido electroquímico es el estudio de las fluctuaciones espontáneas de corriente y voltaje en un electrodo corrosivo. Funciona en condiciones de potencial de circuito abierto sin necesidad de una polarización externa que pueda influir en las reacciones electroquímicas (sobre todo acelerarlas o ralentizarlas). Por lo tanto, se considera una técnica en línea y no perturbadora utilizada para monitorear la corrosión en diferentes campos (Cappeln *et al.* (2005); Guadalupe *et al.* (2001), Iannuzzi *et al.* (2010), Martínez *et al.* (2012); Montesperelli y Gusmano (2011)).

Debido a que el EN es una técnica muy sensible, puede usarse en entornos de dos fases (fase orgánica y acuosa) (Gusmano *et al.* (1998)). La medición del potencial de ruido electroquímico (Electrochemical Potential Noise, EPN) y de la corriente de ruido electroquímico (Electrochemical Current Noise, ECN) se puede realizar de manera simultánea mediante tres electrodos. Estos electrodos pueden ser nominalmente idénticos, elaborados del material que se va a estudiar, denominados electrodos de trabajo (Working electrode, WE), ver Figura 2.2 a). Una segunda opción utiliza dos electrodos de trabajo y un electrodo de referencia (Reference electrode, RE) elaborado de un material distinto al material a analizar, ver Figura 2.2 b). El primer par de electrodos medirá el EPN y el segundo par mide el ECN, teniendo ambos pares un electrodo en común (Edgemon (2004); Garity (2014)). La medición o registro de EN es simple (en apariencia), pero analizarlo es el trabajo realmente importante y, en muchos casos, la tarea más problemática (Genescá (2002)).



(a) Tres electrodos de trabajo. (b) Dos electrodos de trabajo y uno de referencia.

Figura 2.2: Configuración de electrodos para medir EN.

### 2.4.1. Cálculo del tipo de corrosión usando el método estadístico

El análisis estadístico de series de tiempo es un método simple y rápido para la interpretación de las señales de EN. Los parámetros estadísticos más comunes son: media, varianza, desviación estándar ( $\sigma$ ), raíz cuadrática media (Root Mean Square, RMS), Índice de localización (Localization Index, LI), asimetría y curtosis (Botana y Marcos (2002); Hernández *et al.* (2009)). El LI es un parámetro importante pues nos da información sobre qué tipo de corrosión genera un electrolito en un metal. Este índice es el cociente de la desviación estándar de la señal de ECN ( $\sigma_I$ ) y la RMS de la señal de ECN ( $I_{rms}$ ). El LI clasifica a la corrosión en localizada, uniforme o generalizada y corrosión mixta (la presencia de localizada y uniforme) de acuerdo a los valores de la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Valores de los intervalos del LI.

Tipo de corrosión	Valores del LI	
	Máx.	Mín.
Localizada	1.0	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.01	0.001

El uso del LI en la evaluación del tipo de corrosión ha causado controversia ya que algunos investigadores respaldan su uso (Esparza-Zúñiga *et al.* (2011); García-Ochoa y Corvo (2015); Rodríguez-Díaz *et al.* (2015); Suresh y Kamachi-Mudali (2014)) mientras que otros investigadores no están de acuerdo con el uso de este índice (Cottis (2001); Cottis

*et al.* (2001); Mansfeld y Sun (1999); Nagiub y Mansfeld (2002)). En este sentido, se han obtenido otros parámetros para identificar el tipo de corrosión utilizando la transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) y la transformada Wavelet (Aballe *et al.* (2001, 1999b,c); Moshrefi *et al.* (2014)).

### 2.4.2. Resistencia a la polarización

Esta técnica electroquímica está basada en la medida de la relación existente entre el potencial y la densidad de corriente en estado estacionario, excitando el sistema mediante señales de corriente continua. El objetivo de esta técnica es determinar las curvas de Tafel del sistema, ya que sus pendientes están relacionadas con la velocidad de corrosión (Hernández *et al.* (2009)).

Desde que en 1957 Stern y Geary (Genescá (2002)) dieron forma a la técnica, la medida de la resistencia de polarización ha sido la técnica que más ha contribuido al avance de la ciencia de la corrosión. Estos autores propusieron la denominada ecuación de Stern-Geary, en la que se establece una correlación entre la resistencia de polarización ( $R_p$ ) y la velocidad de corrosión, ecuación (2.3).

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}}, \quad (2.3)$$

donde  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión y  $B$  está relacionada con las pendientes anódica ( $\beta_a$ ) y catódica ( $\beta_c$ ) de Tafel del sistema, a través de la expresión:

$$B = \frac{B_a B_c}{2,303(B_a + B_c)}. \quad (2.4)$$

### 2.4.3. Resistencia de ruido

El término de resistencia de ruido ( $R_n$ ), fue definido en la década de los ochenta con la idea de complementar la información proporcionada por los registros de EPN y ECN de manera separada. La resistencia de ruido se define como:

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I}, \quad (2.5)$$

donde:

$\sigma_V$  = es la desviación estándar del ruido de potencial.

$\sigma_I$  = es la desviación estándar del ruido de corriente.

La idea de relacionar dichas magnitudes surgió de la observación de que existe una buena correlación entre los registros de ruido de potencial y corriente. Por lo tanto, las

variaciones en potencial se pueden considerar como una respuesta del sistema a las variaciones de corriente o viceversa. Así, en el caso más simple, existirá una constante que relacione dichas variables y que puede utilizarse para evaluar la dificultad o facilidad con que se da la transferencia de carga a través de la superficie de los electrodos de trabajo (Botana y Marcos (2002)).

Esta magnitud está relacionada con las pendientes de Tafel anódicas y catódicas según la ecuación de Stern-Geary (ecuaciones (2.3) y (2.4)).

La diferencia entre  $R_p$  y  $R_n$  es que para calcular  $R_n$  el sistema se desplaza del equilibrio de forma espontánea (ruido electroquímico), mientras que para calcular  $R_p$  es necesario polarizar la muestra imponiendo una señal externa.

Diversos autores han analizado la relación entre  $R_n$  y  $R_p$ , algunos han demostrado que son equivalentes (Botana y Marcos (2002)), por esto mismo proponen utilizar el valor de  $R_n$  para la determinación de la velocidad de corrosión, reemplazando  $R_p$  por  $R_n$  en la ecuación (2.3), ya que presenta la ventaja de que puede calcularse sin necesidad de polarizar la muestra, según la siguiente relación:

$$R_n = \frac{B}{i_{corr}}, \quad (2.6)$$

donde  $B$  es la constante que relaciona el metal-medio ambiente específico en V e  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión en  $A/m^2$ . El cálculo de la  $R_n$  y otros parámetros se realiza utilizando cantidades con base 2 siendo comunes los registros de 512, 1024 y 2048 datos. Actualmente diversos autores reducen el número de datos adquiridos realizando el cálculo de los parámetros cada cierto número de datos adquiridos, ya sea cada 5, 10, 30, 60, etcétera. Con este método se puede abordar el análisis matemático de manera más sencilla y con ello el cálculo de  $R_n$  con una menor cantidad de datos.

#### 2.4.4. Medición de la velocidad de corrosión por ruido electroquímico

La densidad de corriente de corrosión se puede medir por cualquier técnica electroquímica por lo cual, a partir de la resistencia de ruido, es posible determinar la densidad de corriente de corrosión mediante la siguiente ecuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_n}, \quad (2.7)$$

y con ello evaluar la velocidad de corrosión de la misma forma que se haría mediante la resistencia de polarización obtenida mediante métodos de corriente continua.

La determinación de la Velocidad de Corrosión (Corrosion Rate,  $CR$ ) se realiza mediante la siguiente ecuación (ASTM (1999)):

$$CR = k \left( i_{corr} \left( \frac{Weq}{\rho} \right) \right), \quad (2.8)$$

donde:

$k$ : es una constante expresada en diferentes sistemas de unidades (Tabla 2.2).

$\rho$ : es la densidad del metal o aleación empleado en las pruebas.

$Weq$ : es el peso equivalente del metal o aleación empleado en las pruebas.

Tabla 2.2: Valores de  $k$  para el cálculo de la velocidad de corrosión.

Unidades				Valores de $k$
$CR$	$i_{corr}$	$\rho$	$k$	
mpy	$\mu A/cm^2$	$g/cm^3$	mpy $g/\mu A$ cm	0.1288
mm/año	$A/m^2$	$kg/m^3$	mm $kg/ A$ m año	327.20
mm/año	$\mu A/cm^2$	$g/cm^3$	mm $g/\mu A$ cm año	$3.27 \times 10^{-3}$

## 2.5. Transformada Wavelet

De acuerdo a Aballe *et al.* (1999c), considerando a  $x_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) como un registro de tiempo, el enfoque de Wavelets consiste en representar el término  $x_n$ , mediante una combinación de funciones lineales  $\phi_{j,n}$  y  $\psi_{j,n}$  que representan las funciones Wavelet padre ( $\phi$ ) y madre ( $\psi$ ), respectivamente, Ecs. (2.9) y (2.10).

$$\phi_{j,n}(t) = 2^{-j/2} \phi(2^{-j}t - n) = 2^{-j/2} \phi\left(\frac{t - 2^j n}{2^j}\right), \quad (2.9)$$

$$\psi_{j,n}(t) = 2^{-j/2} \psi(2^{-j}t - n) = 2^{-j/2} \psi\left(\frac{t - 2^j n}{2^j}\right), \quad (2.10)$$

donde  $n = 1, 2, \dots, \frac{N}{2^j}$  y  $j = 1, 2, \dots, J$ ;  $J$  es a menudo un número natural pequeño que depende principalmente de  $\phi, \psi$  y  $N$ , siendo  $N$  la cantidad de datos. Mientras que  $2^j$  es el factor de escala y  $2^j n$  es el factor de traslación. Por lo tanto, de cada función base, la señal  $x(t)$  se transforma en coeficientes Wavelet  $S_{j,n}, d_{j,n}, \dots, d_{1,n}$  que se obtienen de las

Ecuaciones (2.11) y (2.12). Según Aballe *et al.* (1999c), estos coeficientes se calculan de la siguiente manera:

$$S_{J,n} \approx \int x(t) \phi_{J,n}^*(t) dt, \quad (2.11)$$

$$d_{j,n} \approx \int x(t) \psi_{j,n}^*(t) dt, \quad (2.12)$$

donde  $\phi_{J,n}^*$  y  $\psi_{j,n}^*$  son el complejo conjugado de  $\phi_{J,n}$  y  $\psi_{j,n}$ , respectivamente. Una forma alternativa de mostrar los resultados de la WT es mediante los diagramas de distribución de energía, que muestran la energía de cada cristal. La ecuación (2.13) describe la energía de cada cristal.

$$E = \sum_{d=1}^N x_d^2 \quad d = 1, 2, \dots, N. \quad (2.13)$$

Y las ecuaciones (2.14) y (2.15) corresponden a la fracción de los coeficientes para cada cristal:

$$E_j^d = \frac{1}{E} \sum_{n=1}^{N/2^j} x_{j,n}^2 \quad j = 1, \dots, J. \quad (2.14)$$

$$E_J^s = \frac{1}{E} \sum_{n=1}^{N/2^J} x_{J,n}^2. \quad (2.15)$$

## 2.6. Transformada Synchrosqueezing

La transformada Synchrosqueezing es un algoritmo de tiempo-frecuencia propuesto por Daubechies y Maes (Daubechies y Maes (1996)). Esta se introdujo en el contexto del análisis de señales porque reasigna los coeficientes resultantes de una transformación de onda continua basada en información de frecuencia para obtener una imagen concentrada en el plano de tiempo-frecuencia para extraer las frecuencias instantáneas (Wu *et al.* (2011)). Por lo tanto, es capaz de descomponer una señal variante en el tiempo  $h(t)$  en sus componentes fundamentales, con ventajas en la estabilidad bajo perturbaciones limitadas, deterministas y de ruido, con una buena resolución de tiempo-frecuencia y un buen análisis de descomposición (Daubechies *et al.* (2011)).

La SST descompondrá una señal variante en el tiempo  $h(t)$  en sus componentes fundamentales teniendo en cuenta que tenga la forma:

$$h(t) = \sum_{j=1}^N A_j \cos \omega_j(t) + e(t), \quad (2.16)$$

donde  $A_j(t)$  es la amplitud variante en el tiempo,  $\omega_j(t)$  es la frecuencia instantánea y  $e(t)$  es el error de medición.

La SST recupera la amplitud y la frecuencia instantánea para  $j = 1, \dots, N$  (Camarena-Martínez *et al.* (2016)). Primero se calculan los coeficientes de la Transformada Continua de Wavelet (Continuous Wavelet Transform, CWT)  $W_h(\alpha, \beta)$  de la señal  $h(t)$  para estimar las frecuencias instantáneas. La CWT de una señal  $h(t)$  se define como:

$$W_h(\alpha, \beta) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int h(t) \psi^* \left( \frac{t - \beta}{\alpha} \right) dt, \quad (2.17)$$

donde  $\alpha$  es la escala y  $\beta$  el desplazamiento de tiempo aplicado a la Wavelet madre  $\psi$  y  $*$  indica el complejo conjugado.

De acuerdo con Daubechies *et al.* (2011), la frecuencia instantánea  $\omega_h(\alpha, \beta)$  se obtiene al diferenciar  $W_h(\alpha, \beta)$  en cada punto  $(\alpha, \beta)$ :

$$\omega_h(\alpha, \beta) = \begin{cases} \frac{-j}{W_h(\alpha, \beta)} \frac{\delta}{\delta \beta} [W_h(\alpha, \beta)], & |W_h(\alpha, \beta)| < 0 \\ \infty, & |W_h(\alpha, \beta)| = 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

Luego, los coeficientes de la CWT se reasignan al dominio tiempo-frecuencia mediante el procedimiento conocido como “sinchrosqueezing”. Esta operación consiste en transferir la CWT desde la escala de tiempo al plano tiempo-frecuencia, es decir, cada punto  $(\beta, \alpha)$  se convierte en otro punto  $(\beta, \omega_h(\alpha, \beta))$  (Daubechies *et al.* (2011)).

$$T_h(\omega_l, \beta) = \frac{1}{\Delta \omega} \sum_{\alpha_k: |\omega(\alpha_k, \beta) - \omega_l| \leq \Delta \omega / 2} W_h(\alpha_k, \beta) \alpha_k^{-3/2} \Delta \alpha_k, \quad (2.19)$$

donde  $\Delta \omega = \omega_l - \omega_{l-1}$  y  $\Delta \alpha_k = \alpha_{k-1} - \alpha_k$ , esto con el objetivo de mejorar la localización en frecuencia. Y finalmente, la SST se invierte para obtener la señal original  $h(t)$ . Una descripción completa de los pasos, incluida la inversa de la SST se describe en Amezquita-Sánchez y Adeli (2015).

## 2.7. Energía de Shannon

La SSE estima la energía del espectro local para cada muestra, enfatizando la energía ubicada en amplitudes medias (Beyramienanlou y Lotfivand (2017)). Una de las principales

áreas de aplicación de la SSE es el análisis de las señales del corazón (Moukadem *et al.* (2013); Sharma *et al.* (2014)). Sin embargo, se ha aplicado en el análisis de corrosión con buenos resultados (Ramos-Negrón *et al.* (2019)). Para calcular la SSE se aplica la ecuación (2.20) (Amirou *et al.* (2014)).

$$SSE(i) = - \sum_{j=1}^N \sum_{n=f_{min_i}}^{f_{max_i}} [|S(j, n)|]^2 \log [|S(j, n)|]^2, \quad (2.20)$$

donde  $i$  es el número de cada rango de frecuencia,  $f_{min}$  representa el valor inicial de cada rango de frecuencia y  $f_{max}$  representa el valor final de cada rango de frecuencia.

## 2.8. Conclusiones

De acuerdo a los temas que se abordaron en este capítulo, se concluye que se analizará la corrosión causada por la mezcla gasolina-etanol en una aleación de aluminio mediante la adquisición y análisis de señales de ruido electroquímico. Este ruido se genera a partir de las reacciones de oxidación y reducción que ocurren sobre la superficie del material metálico a causa de la interacción con el electrolito al que está expuesto. El método de análisis consiste en utilizar la transformada Synchrosqueezing para analizar las señales de ruido electroquímico y posteriormente obtener la energía de Shannon de los resultados obtenidos por rangos de frecuencia. En un primer análisis, los valores de SSE se compararán con los cristales de energía obtenidos con la transformada de Wavelet y el tipo de corrosión obtenido de manera estadística se comparará con las representaciones tiempo-frecuencia y amplitud así como con los valores de energía de Shannon. En un segundo análisis se compararán solo los valores de SSE con los parámetros estadísticos en la obtención del tipo de corrosión y se calculará la velocidad de corrosión analizando los datos de manera estadística y con la SST. En la Figura 2.3 se describe la relación de cada unos de los conceptos presentados en este capítulo en el método propuesto para el análisis de la corrosión.

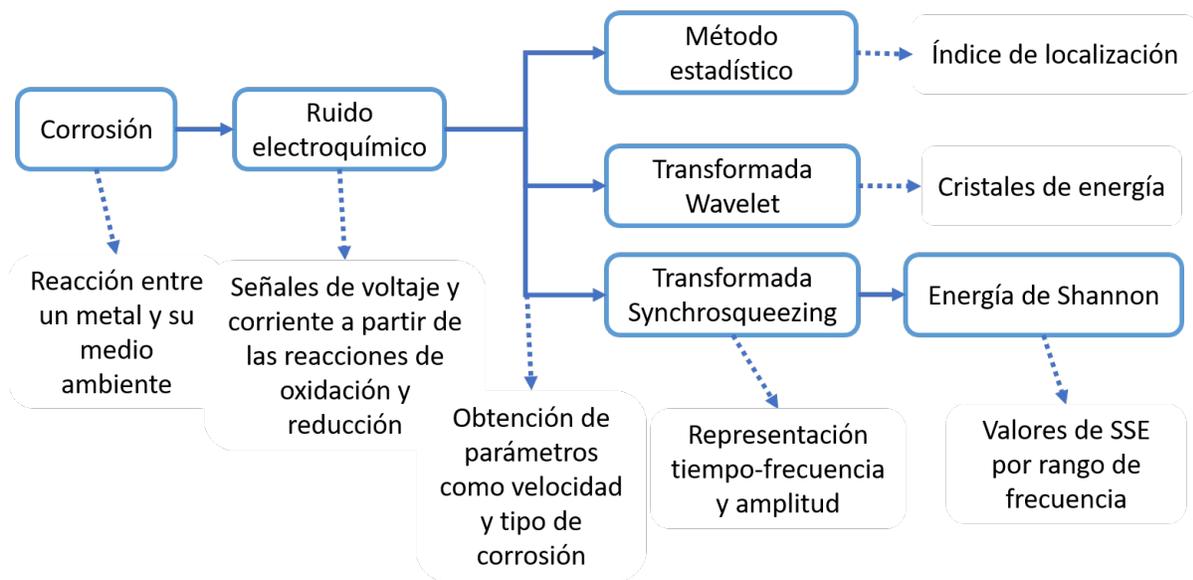


Figura 2.3: Relación entre los temas del marco teórico.

## Capítulo 3

# Estado del arte

En los inicios del análisis de EN, las señales se analizaron con parámetros estadísticos, por ejemplo: media, desviación estándar, asimetría, curtosis y parámetros específicos como el LI y la  $Rn$  (Botana y Marcos (2002); Hernández *et al.* (2009); Mansfeld y Xiao (1993)).

Posteriormente, se realizaron análisis en el dominio de la frecuencia utilizando la FFT para obtener la densidad de potencia espectral de las señales de EN. Sin embargo, para realizar este análisis, es necesario eliminar la tendencia DC de las señales de EN porque la FFT funciona mejor con señales estacionarias (Bahrami *et al.* (2014); Bertocci *et al.* (2002); Chen *et al.* (2013); Cheng *et al.* (2000); Homborg *et al.* (2012); Markhali *et al.* (2014); Ramezanzadeh *et al.* (2014); Uruchurtu y Dawson (1987); Xia *et al.* (2016)). Para analizar las señales EN sin utilizar un método de preprocesamiento, la WT es una buena opción ya que esta se adecua para el análisis de señales no estacionarias (Aballe *et al.* (1999a, 2001); Homborg *et al.* (2016, 2013); Ma *et al.* (2017); Moshrefi *et al.* (2014); Smith y Macdonald (2009)).

Los primeros trabajos sobre corrosión y la técnica de EN se comenzaron a publicar desde la década de los 60's, empleándose como un método de ensayo no destructivo para el estudio in situ del proceso de corrosión de los metales. Sin embargo, las mejoras en el análisis de datos se produjo hasta la década de los 90's, a partir de esta década se ha establecido y ampliado su uso, sobre todo para aplicaciones de baja temperatura, materiales de construcción, barriles de residuos nucleares, monitoreo de procesos industriales, etc. La técnica de medida del EN se basa en el análisis de las fluctuaciones de potencial y corriente producidas cuando un metal se corroe libremente teniendo la ventaja, sobre los demás métodos electroquímicos, de no necesitar perturbar el sistema para obtener la información deseada (Cappeln *et al.* (2005)).

Buscando otras alternativas para medir o identificar la corrosión, se han llevado a cabo investigaciones para desarrollar nuevos sensores o dispositivos utilizando diferentes técnicas o parámetros. Algunos de ellos incluyen usar la luz como indicador, tintes fluorescentes,

señales magnéticas, entre otras.

Utilizando la luz como indicador de la corrosión Dong *et al.* (2006) presentó dos formas de monitorizar la corrosión en el acero (casco de un barco), la primera fue la deposición al vacío de una lámina sensible directamente sobre el núcleo de una fibra para alcanzar un espesor definido, y el otro fue la galvanoplastia de una película de aleación de hierro-cobre (*Cu*) en el núcleo de una fibra a través de una capa intermedia de oro. El metal agregado en la fibra óptica redujo la cantidad de luz transmitida por la fibra, de esta manera el aumento en la cantidad de luz transmitida indicó un aumento en la corrosión del metal.

Incluso se ha utilizado el cálculo fraccionario para analizar las señales de EN, sobre todo en los periodos transitorios como en Chen *et al.* (2008) donde se analizaron las señales de EN obtenidas de la inmersión (30 min) de electrodos de acero inoxidable en tres soluciones artificiales de saliva (Jenkin's, Tomasi's y una saliva con contenido de *NaCl*). Se realizó una comparación cualitativa del espectro de frecuencia de la FFT y el espectro de frecuencia de la FrFT (Transformada de Fourier Fraccionaria, Fractional Fourier Transform) del ruido de potencial. Las diferencias del ruido generado por cada solución no tuvieron diferencias aparentes mediante el análisis con FFT sin embargo, mediante la FrFT, las diferencias se pudieron percibir de una manera más clara, sobre todo en los cambios en la velocidad de corrosión.

En Gallo y Popovics (2012) se monitoreó el campo magnético producido por la interacción entre un electrolito y un metal para relacionarlo con la velocidad de corrosión obtenida por la pérdida de masa del metal. Se utilizaron sensores Magneto-Resistivos gigantes para monitorear la corrosión del *Al 2024* en una solución de hidróxido de sodio y acero *A36* en una solución de ácido clorhídrico (*HCl*). Las variaciones en el campo magnético fueron relacionadas con la pérdida de masa generada por la corrosión.

Mientras que Liu *et al.* (2014) demostró que es posible detectar in situ las primeras etapas de corrosión por hierro mediante el uso de un tinte fluorescente sensible al pH. Fue así que la corrosión pudo detectarse localizando áreas con menos fluorescencia, esta disminución fue causada por la actividad de los iones de hidrógeno en la picadura causada por la corrosión. El acero se sometió a una solución de *NaCl* mezclado con el tinte fluorescente y se le suministró corriente para acelerar la corrosión.

En Bardin *et al.* (2016) se utilizó un magnetómetro de magneto-impedancia gigante para medir pequeños campos magnéticos causados por la corrosión en celdas de zinc (*Zn*)-*Cu*. Se obtuvieron imágenes magnéticas in situ de las placas de *Cu* con una o dos pequeñas inclusiones de ánodo (*Zn*) de distintos tamaños ubicados a diferentes distancias en la superficie de la muestra. Como electrolito, se utilizó una solución 1% (p/p) de *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, las imágenes se procesaron mediante un sistema de simulación numérica.

A pesar de la creación de nuevas técnicas para monitorear la corrosión, estas aún tienen ciertas limitaciones, por lo que la técnica de EN, así como otras técnicas electroquímicas,

es muy utilizada y se busca su mejora a través de investigaciones, a continuación se encuentran trabajos recientes que han utilizado la técnica de EN.

- En Aung y Liu (2012) se demostró la aplicación de un nuevo sensor electroquímico de alta temperatura con un electrodo de referencia confiable. Las pruebas se realizaron sobre el comportamiento de corrosión en caliente de una super aleación a base de níquel (inconel 740) en presencia de una ceniza de carbono sintética y un gas de combustión sintético. Se utilizaron mediciones de EN, EIS y polarización potenciodinámica.
- La investigación de Yang *et al.* (2016) propuso una nueva técnica electroquímica, la cual consistió en medir el EN mediante un electrodo de trabajo multicanal y un electrodo de referencia con el fin de investigar los efectos del estrés elástico no homogéneo sobre el comportamiento en la corrosión de una placa de acero Q235 en una solución de  $NaCl$  al 3,5 %.
- Por su parte Wang *et al.* (2018) propuso una estrategia in situ que combinó el EN y la técnica del electrodo de referencia de exploración (Scanning Reference Electrode Technique, SRET) asistida por microscopía de túnel de exploración electroquímica para realizar mediciones simultáneas en una muestra de acero inoxidable 304 en una solución de cloruro de hierro. La tendencia DC de las señales de EN fue removida con la WT y posteriormente se analizaron las señales con la transformada de Hilbert Huang. La medición simultánea de EN y SRET permitió monitorear in situ la nucleación de picadura rápida, observándose la transformación del estado de picadura de micropicadura metaestable a macropicadura y también la repasivación de la superficie del material.
- dos R de Faria Neto *et al.* (2019) evaluó la capacidad de los depósitos de *Paullinia Cupana* como inhibidor verde para la corrosión del acero al carbono expuesto a soluciones de  $HCl$  y  $H_2SO_4$ . Se utilizaron técnicas gravimétricas, la técnica de EN y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR). Se analizaron las señales de EPN y ECN, se calculó la  $Rn$  y se obtuvieron los cristales de energía de las señales de ECN usando la WT. Se observó una reducción en la señal de ECN y un pequeño cambio en el tipo predominante de corrosión, disminuyendo la corrosión localizada.
- Monrrabal *et al.* (2019) presentó un estudio sobre el uso de la técnica de EN en el modo de amperímetro de resistencia cero (Zero Resistance Ammeter, ZRA), galvanostático y potencioestático para investigar procesos electroquímicos en una celda electroquímica con electrolito en gel. Los resultados de EN se compararon con los

obtenidos en un electrolito líquido convencional, ambos con un contenido idéntico de  $NaCl$ . Se demostró que la técnica de EN se puede usar con electrolitos gelificados para detectar corrosión localizada y estudiar la pasividad del acero inoxidable.

### 3.1. Transformada Wavelet

Otro análisis que ha tenido buenos resultados es mediante la WT, su principal ventaja es la detección de transitorios que se encuentran tanto en el dominio del tiempo como en el dominio de la frecuencia, así como la discriminación tanto por la velocidad como por el tipo de corrosión (Olkkonen (2011)). A continuación se mencionan algunos trabajos donde se utilizó esta transformada.

En Safizadeh y Ghali (2013) se midieron datos de EN durante la disolución y pasivación de un ánodo de  $Cu$ -plomo ( $Pb$ ) a  $65\text{ }^{\circ}C$  en 1 l de electrolito industrial que contenía 2 mg de gelatina y 4 mg de tiourea. Los datos de EN, correspondientes a tres etapas o regiones de activo, pre-pasivo y pasivo en la curva de cronopotenciograma se analizaron utilizando la WT. Los resultados revelaron el tipo de picadura de la forma de corrosión localizada durante las etapas activas y pre-pasivas bajo una densidad de corriente constante de  $215\text{ mA/cm}^2$ .

El trabajo de Wang *et al.* (2013) tuvo como objetivo distinguir los tipos de corrosión del acero inoxidable 304 por medio de la técnica de EN: corrosión general, pasivación, corrosión intergranular, corrosión por picadura y SCC. Se investigaron los EDP (Gráficos de distribución de energía) y la dimensión fractal  $D$  calculada por la WT discreta. Se discutió la relación entre la dimensión fractal  $D$  basada en la WT, los mecanismos de corrosión y la morfología de la superficie corroída. Se concluyó que la dimensión fractal  $D$  se puede seleccionar para distinguir los tipos de corrosión y evaluar el grado localizado de la corrosión.

La investigación de Rios *et al.* (2014) estudió los procesos de corrosión del acero AISI 1020 sumergido en agua de mar utilizó el EN junto con las micrografías ópticas in situ. Los datos de EN se analizaron usando la WT y se representaron gráficamente en EDP que mostraron cambios considerables en el mecanismo de corrosión durante la etapa inicial del experimento (hasta 7200 s). Durante esta etapa inicial, se observó que la corrosión se localizaba predominantemente por picaduras y corrosión intergranular. Las conclusiones obtenidas con la WT fueron confirmadas por la micrografía óptica.

En Moshrefi *et al.* (2014) se utilizó la entropía como medida de la incertidumbre y la complejidad de la señal en la interpretación de los resultados del análisis de señales de EN utilizando la WT. Después de la descomposición de las señales de EN en 8 cristales, la entropía de cada cristal se obtuvo utilizando un estimador de densidad central y la ecuación de Shannon. La entropía de los cristales de alta frecuencia en la picadura fue

menor que la de la situación pasiva, lo que pudo explicarse por las reacciones dominantes con transitorios cortos en la corrosión por picaduras.

El trabajo de Ma *et al.* (2017) estudió la corrosión atmosférica en sus primeras etapas de los aceros T91 y Q235B expuestos a la atmósfera urbana de la ciudad de Tianjin durante 20 días utilizando dos sondas electroquímicas a través de la medición de EN. Para identificar el proceso de corrosión y el patrón de corrosión de los dos tipos de acero, los datos de EN se analizaron utilizando el método estadístico y la WT. Los resultados revelaron que la energía Wavelet del EN descompuesto se encuentra principalmente en el nivel de alta frecuencia para el acero Q235B y en el nivel de baja frecuencia para el acero T91. El análisis de las imágenes de la superficie confirmó que el acero Q235B sufrió corrosión uniforme mientras que el acero T91 sufrió corrosión localizada.

## 3.2. Transformada Synchrosqueezing

Debido a sus cualidades para analizar señales tiempo-frecuencia y especialmente que descompone la señal en muestras que proporcionan características importantes del proceso a analizar, se ha utilizado en el análisis de señales sísmicas y vibraciones de estructuras civiles. Durante la investigación, no se encontraron artículos sobre el uso de SST en el análisis de señales de EN generadas por la corrosión de un metal en un electrolito por lo cual optamos por usarla (debido a su robustez) y determinar si podría brindar información importante sobre el fenómeno de corrosión, en especial el tipo y velocidad de corrosión.

En cuanto a las señales vibratorias en máquinas Li y Liang (2012) utilizaron una SST generalizada para realizar el análisis de la señal tiempo-frecuencia y de esta manera obtener el diagnóstico de fallas de la caja de cambios en una plataforma de prueba de una turbina eólica bajo diferentes tipos de ejes. Se analizaron las señales de inicio y degradación de las cajas de engranajes.

Con respecto al análisis de señales sísmicas, Herrera *et al.* (2014) obtuvo mejores resultados con la SST que el trabajo de Han y van der Baan (2013) donde se analizaron ondas similares con la descomposición empírica en modo (EMD). Dentro de la misma investigación, la SST se comparó con la WT y con el EMD de ensamble completo, la SST proporcionó un mejor análisis de las señales en su representación tiempo-frecuencia.

Con respecto a las señales vibratorias en estructuras, Amezcuita-Sánchez y Adeli (2015) desarrollaron un modelo fractal basado en la WT-SST para localizar, detectar y cuantificar daños en estructuras inteligentes de edificios de gran altura. La SST se utilizó para eliminar el ruido de las señales y posteriormente pudo detectar el daño en la estructura mediante el cálculo de la dimensión fractal.

En Feng *et al.* (2015) se desarrolló una SST iterativa generalizada para el diagnóstico de fallas de la caja de engranajes planetarios de una turbina eólica en condiciones no

estacionarias. Los componentes tiempo-frecuencia de las señales de vibración planetaria de la caja de engranajes se identificaron durante las operaciones con velocidad variable y la falla del engranaje solar se diagnosticó de acuerdo con las frecuencias características reveladas para la falla del engranaje.

Por otro lado, Pérez-Ramírez *et al.* (2016) presentó una nueva metodología basada en la SST para la identificación de las frecuencias naturales y las relaciones de amortiguamiento de grandes estructuras civiles utilizando señales de vibración ambiental. Como ejemplo de la vida real, se utilizaron datos de un puente de carretera de hormigón armado.

Aplicando la SST en máquinas, Camarena-Martínez *et al.* (2016) analizaron los transitorios de arranque de los motores de inducción para detectar daños por barras de rotor rotas. Los datos del componente de frecuencia de banda lateral de la barra del rotor se usaron para analizar el transitorio de inicio (señal de corriente) empleando la SST.

En otros campos, la SST se ha utilizado para el análisis de señales de electrocardiogramas (ECG), en Herry *et al.* (2017) se caracterizó la señal de los ECG como un modelo adaptativo no armónico que utilizó la SST para derivar características de la señal de ECG, en particular, la fase instantánea. Los resultados obtenidos se utilizaron para clasificar las arritmias que no amenazan la vida y proporcionar un índice adicional de calidad de la señal del ECG subyacente.

### 3.3. Corrosión en las mezclas gasolina-etanol

Desde el siglo XIX, la gasolina y el diésel comenzaron a usarse como combustibles en los motores de combustión interna. Estos combustibles no son corrosivos porque tienen un bajo contenido de agua o no son miscibles con ella. Los problemas de corrosión aparecen debido a la adición de agua y otras sustancias a los combustibles o su existencia en el petróleo crudo antes de la refinación (Groysman y Erdman (2000); Ossai (2012); Peabody *et al.* (2001)).

Hoy en día, debido al uso de diferentes combustibles en los ICE, como etanol, gas natural (Beck *et al.* (1997)), ya sea mezclado con gasolina o en estado puro, se han realizado ciertas modificaciones en los ICE debido a los problemas de corrosión que los combustibles pueden causar, especialmente sus versiones ecológicas (bioetanol y biodiesel) (Kaul *et al.* (2007); Ramadhas *et al.* (2004); Reddy *et al.* (2016)). Para alimentar un motor de combustión interna con etanol, generalmente, se mezcla con gasolina debido al alto nivel de octano del etanol, además de que es un buen agente oxigenante y que se puede producir partir de biomasa, como ya se había mencionado anteriormente en el marco teórico (Dahman *et al.* (2019)).

Las mezclas de etanol y gasolina utilizadas sin la necesidad de realizar ajustes en los motores se han estudiado en diversas condiciones de uso, como aumentar el contenido de

etanol, agregar agua o determinar cuáles de sus componentes pueden agravar la corrosión del metal (Berlanga *et al.* (2011)). El estudio de la corrosión en soluciones alcohólicas, como el etanol, es una tarea difícil debido a la alta resistencia de las soluciones. Algunas veces es necesario un electrolito de soporte, pero en el análisis, las consecuencias de la adición de este electrolito deben considerarse (Jafari *et al.* (2011)).

Trabajando con etanol en Lou *et al.* (2009), los autores llevaron a cabo un estudio para comprender el efecto de la composición química de este combustible (cloruro, agua, pH e y nivel de oxígeno), así como otros parámetros de control sobre el comportamiento de la SCC de una tubería de acero al carbono X-65 en combustible de etanol simulado. El estudio se llevó a cabo utilizando la prueba de tasa de deformación lenta (SSRT) y mediciones de potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP), la superficie y las grietas se evaluaron con un microscopio óptico y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los autores de Bhola *et al.* (2011) estudiaron el comportamiento a la corrosión del acero A36 en soluciones con un contenido de 1, 3, 5, 7 y 10 % (en volumen) de agua. Se desarrollaron pruebas electroquímicas que incluyeron OCP, EIS y polarización potenciodinámica. Para evaluar las picaduras en el metal, se desarrolló el análisis SEM, concluyendo que la presencia de agua en el etanol con valores de 3 a 10 % promovió la corrosión y se aumentó el tamaño de las picaduras.

En Jafari *et al.* (2011), la corrosión causada por la gasolina libre de agua y gasolina contaminada con agua con un contenido de etanol (0, 5, 10 y 15 %) en componentes metálicos (acero con bajo contenido de carbono, acero con contenido medio de carbono, *Cu*, Al 6061, acero inoxidable 304 y aleación de soldadura fuerte) de un sistema de suministro de combustible fue realizado empleando EIS sin la adición de ningún electrolito de soporte. La superficie de las muestras examinadas en E10 se analizó mediante SEM observando corrosión uniforme. Los resultados de la EIS revelaron que la adición de etanol a la gasolina disminuyó los valores de la  $R_n$  y la  $R_p$  aumentando la velocidad de corrosión.

Como trabajos relacionados con la exposición del aluminio a las mezclas de etanol y gasolina se han presentado las aportaciones de Peña-Ballesteros *et al.* (2012) y Baena *et al.* (2012). En Peña-Ballesteros *et al.* (2012) se evaluó la corrosión del duraluminio sometido a mezclas de gasolina y bioetanol. Las pruebas realizadas fueron EIS, polarización de Tafel y gravimetría (durante 28 días). Por su parte, Baena *et al.* (2012) evaluó la agresividad de una mezcla gasolina-etanol (E20) en materiales metálicos comúnmente utilizados en autopartes: Al de silicio 4032, acero cromado DIN 93 X 45 CRSI, acero inoxidable DIN X 50 *CrNiNiN* 229, acero al carbono 1005, cobre electrolítico (99 %), Al y estaño puro (99 %). Según la pérdida de masa, solo se descubrió que el acero al carbono era propenso a la corrosión de la mezcla E20. De las pruebas de EIS se determinó que solo el acero al carbono y el *Cu* sufrieron corrosión.

De manera similar a la investigación de Lou *et al.* (2009) en Ferreira *et al.* (2013) se estudió la influencia del etanol,  $H_2SO_4$  y cloruros en la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 316L. Las técnicas utilizadas fueron la polarización potenciodinámica y la EIS.

### 3.4. Conclusiones

Como puede apreciarse, a pesar de que se han desarrollado nuevas formas de estimar los índices de corrosión (principalmente velocidad y tipo), la técnica de EN continua siendo una técnica confiable y bien establecida, sin embargo, es el análisis de las señales lo que proporcionará la información relevante.

Como fue posible ver en las investigaciones realizadas sobre el empleo de la transformada de Wavelet en el análisis de la corrosión, las características de la WT permiten analizar señales que cambian con el tiempo. Lo que la convierte en una buena opción para analizar señales de EN ya que estas señales, causadas por la corrosión, son no estacionarias. Siendo entonces posible, identificar los cambios en el tipo de corrosión que actúa sobre el material. Una de las mejores cualidades que tiene esta transformada es permitir el uso de intervalos de frecuencia de tal manera que sea posible revelar aspectos globales o locales de la señal.

La SST representa una buena opción para el análisis de señales de EN, especialmente para los transitorios del fenómeno de corrosión, así como para las perturbaciones que afectan el comportamiento de la corrosión (velocidad y tipo de corrosión). Entre estas alteraciones se encuentra la agitación de la solución, los cambios de temperatura, los cambios en la concentración de la solución y la adición de sustancias que promueven o inhiben la corrosión. Los métodos clásicos como el estadístico e incluso Fourier y la WT tienen ciertas limitaciones cuando se intenta identificar cambios en el comportamiento de la corrosión.

A pesar de existir investigaciones sobre la corrosión que causan las mezclas gasolina-etanol existe poco interés por obtener una metodología de análisis de la corrosión mediante el análisis de las señales de EN. En vista de tal situación esta investigación buscó establecer una metodología para determinar el tipo de corrosión y velocidad de corrosión causada por la adición del etanol a la gasolina en distintas concentraciones, además de realizar pruebas con otras soluciones de las cuales se tiene pleno conocimiento del comportamiento de la corrosión que causan en cierto material. Esta metodología se basará en emplear la transformada Synchrosqueezing y la energía de Shannon. Se realizará la comparación entre los resultados obtenidos con la metodología propuesta con el análisis realizado usando el método estadístico y la transformada Wavelet (cristales de energía) con el fin de determinar cuál de ellos refleja mejor la dinámica del proceso de corrosión.

## Capítulo 4

# Caso de estudio y metodología de solución

En este capítulo, se describirá la problemática que abordó esta investigación y se explicará la metodología de solución de manera detallada.

### 4.1. Caso de estudio

En esta investigación, se propuso una metodología basada en el análisis de las señales de ruido electroquímico (tanto las señales de potencial como las señales de corriente) usando la transformada Synchrosqueezing y la energía de Shannon para identificar el tipo de corrosión y la velocidad de corrosión. El objetivo principal es analizar las señales de EN al exponer una aleación de aluminio, utilizada comúnmente en los motores de combustión interna o componentes del sistema de inyección de combustible, a la mezcla de gasolina y etanol para saber si la combinación SST-SSE puede obtener información relevante sobre el tipo de corrosión y también si la combinación es capaz de distinguir el comportamiento de la corrosión tras la variación en la concentración del etanol, es decir, cambios en la velocidad o en el tipo de corrosión.

### 4.2. Metodología de solución

Antes de analizar las señales de EN de las pruebas con la mezcla de gasolina-etanol, se decidió obtener señales de EN de diferentes soluciones corrosivas sobre la misma aleación de Al. El Al tiene una buena resistencia a la corrosión atmosférica y se pasiva en condiciones simples como la exposición al agua o al aire. La pasivación ocurre cuando el óxido generado

cubre la superficie metálica y la protege del ataque de la corrosión. Por lo tanto, en el agua desionizada, desmineralizada o destilada no debe producirse gran efecto de corrosión mas que para formar la capa pasiva, pero en el agua que contiene cloruros ( $Cl^-$ ), la superficie pasivada se deteriora, lo que crea condiciones ácidas localizadas, que conducen a la corrosión del metal subyacente (Graham *et al.* (2011)). Este proceso luego se acelera (autocatalítico) ya que el proceso de disolución del *Al* causa un aumento adicional en la concentración de  $Cl^-$  en el sitio de corrosión. Por lo tanto, las soluciones salinas dañan el *Al* sin protección y generan zonas de corrosión localizadas. Como el diagrama de Pourbaix del *Al* indica (Cramer y Covino (2005); Totten y MacKenzie (2003)), el *Al* se disolverá rápidamente tanto en soluciones de pH alto (alcalinas o cáusticas) como en soluciones de bajo pH (ácidos) debido a la inestabilidad del óxido de aluminio y películas de hidróxido, Figura (4.1).

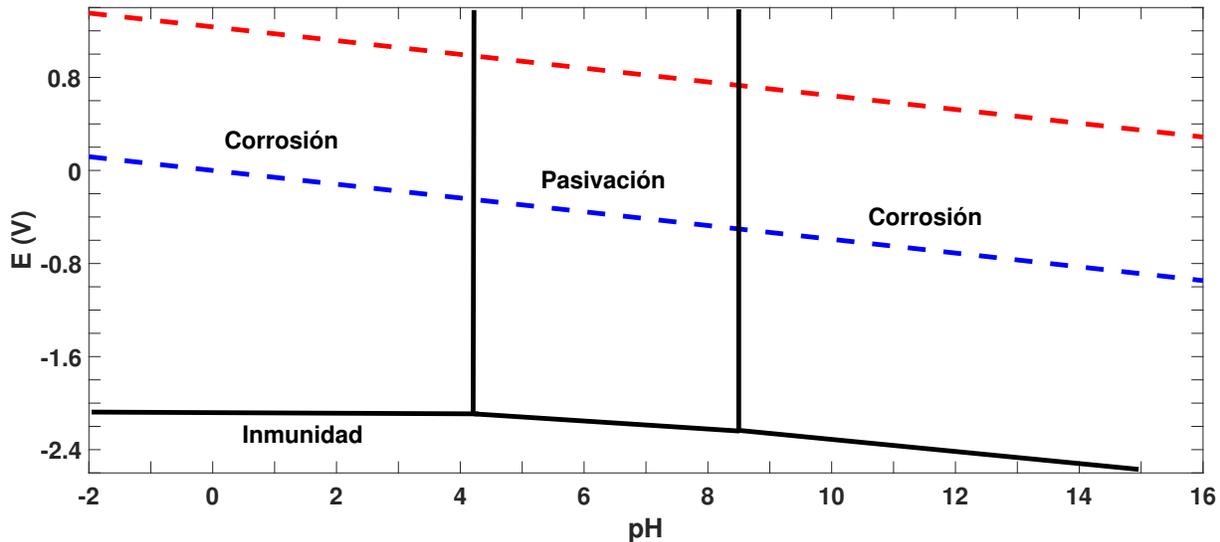


Figura 4.1: Diagrama de Pourbaix del *Al* a 25 °C (Totten y MacKenzie (2003)).

Teniendo en cuenta los tipos de corrosión que podemos generar en el *Al* se decidió elegir tres soluciones. Las soluciones elegidas fueron ácido sulfúrico al 15%, cloruro de sodio al 3.5% y agua desmineralizada ( $diH_2O$ ). Las tres soluciones se usaron a temperatura ambiente entre 20-25 °C y se aplicó agitación al momento de las pruebas. La aleación de aluminio elegida fue el *Al* 6061-T6 (Al6061T6), este material fue seleccionado porque se usa en piezas de los ICE y piezas del sistema de inyección de combustible (Jafari *et al.* (2010, 2011); Nie *et al.* (2007)). En este sentido, es importante establecer los efectos de la gasolina así como la adición de etanol en este material. La composición química de la aleación de Al6061T6 se describe en la Tabla 4.1.

En las pruebas con las tres soluciones las señales de EN se midieron utilizando la configuración de tres electrodos nominalmente idénticos elaborados de la aleación Al6061T6.

Tabla 4.1: Composición química del Al 6061-T6 (wt. %)

<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>	<i>Ti</i>
0.40- 0.80	0.70 máx.	0.15- 0.40	0.15 máx.	0.80- 1.20	0.04- 0.35	0.25 máx.	0.15 máx.

La Figura (4.2) describe la elaboración de la sonda de medición de EN formada por tres electrodos. La Figura (4.2) a) muestra los tres electrodos con una de sus caras perforadas para conectar un caimán o soldar cable de cobre, la Figura (4.2) b) corresponde a una pieza de policloruro de vinilo donde se embebieron los tres electrodos con resina epóxica, Figura (4.2) c), y finalmente en la Figura (4.2) d) se observan los electrodos embebidos en la resina mientras que en la Figura (4.2) e) se visualizan las caras lijadas de los electrodos antes de usarse para desarrollar las pruebas de medición de ruido electroquímico.

Los electrodos tuvieron una forma cilíndrica con un diámetro de 6,34 mm, se encapsularon en resina epóxica con ayuda de una pieza de policloruro de vinilo y se lijaron con lijas de carburo de silicio (granos 400, 600, 1200, 1500 y 2000). Los orificios que se pueden apreciar en una de las caras de los electrodos, la Figuras (4.2) a) y d) se utilizaron para conectar caimanes y en algunas de las sondas se conectó un alambre de cobre.

Para la medición de la señal de EPN, se usó un multímetro digital (Digital Multimeter, DMM) Agilent 34410A con un rango de 1 V y para la medición de la señal de ECN, se usó un DMM modelo 34461A de Keysight Technologies con un rango de 100  $\mu$ A. Además, se desarrolló una interfaz visual programada en LabVIEW 2012 para adquirir y visualizar las señales de EN. La adquisición de datos se realizó con una frecuencia de muestreo de 1 muestra/s para obtener registros de 2048 muestras cada uno. La Figura (4.3) describe la adquisición de las señales de EN.

Después de la adquisición de las señales de EN a partir de las pruebas realizadas, se analizaron las señales de ECN con el método estadístico para obtener el LI y determinar el tipo de corrosión de acuerdo a este índice. Usando los análisis SST y SST-SSE se determinó el tipo de corrosión (se graficaron los resultados del análisis SST ) y su comportamiento (niveles de SSE). Los resultados obtenidos del análisis con la SST se evaluaron con la SSE en escalas de frecuencia específicas, equivalentes a las escalas de frecuencia que resultan del análisis con la WT (cristales de energía).

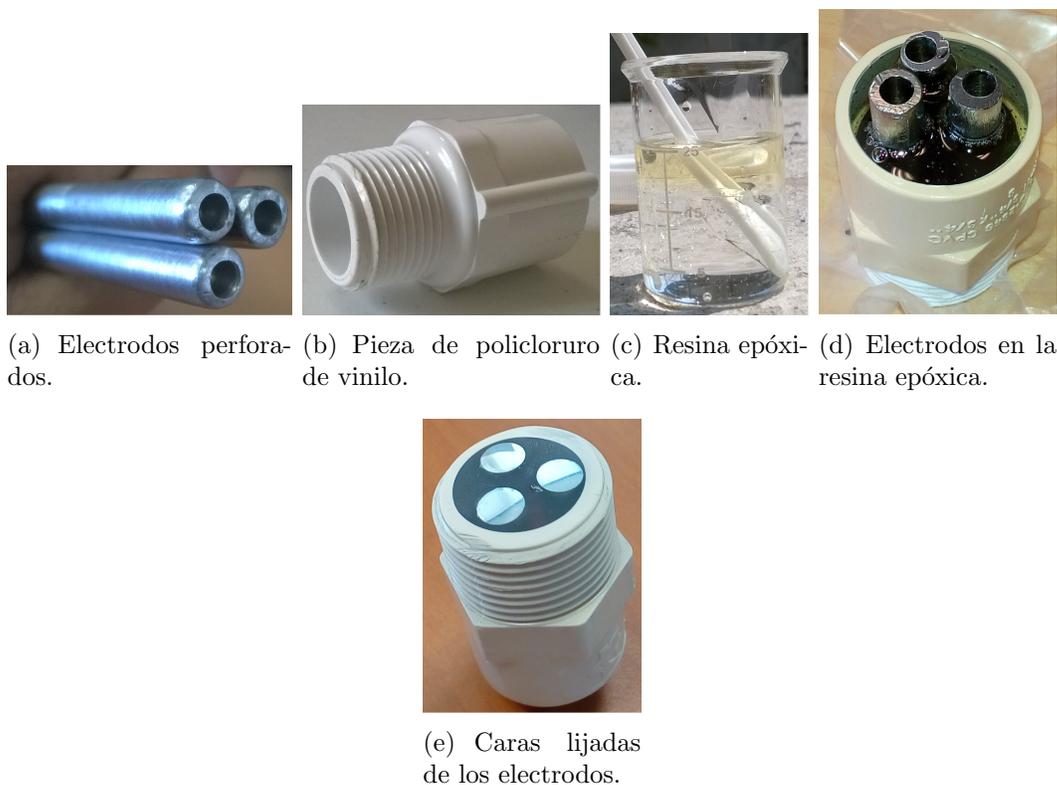


Figura 4.2: Elaboración de la sonda de EN.

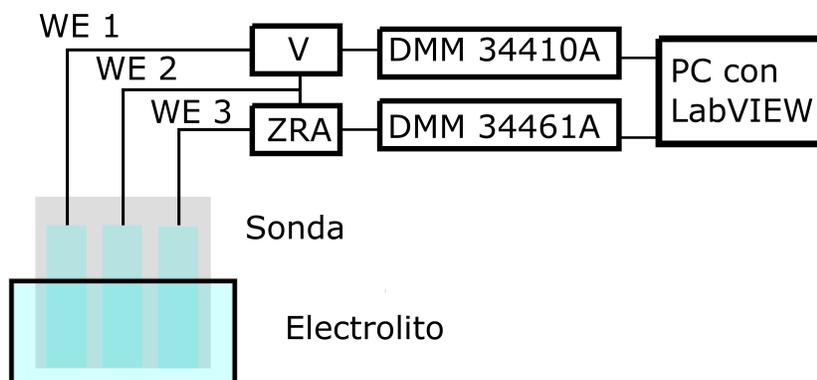


Figura 4.3: Adquisición de las señales de EPN y ECN usando tres soluciones.

Debido a que el análisis con la transformada Wavelet se realizó con una onda “sym8” se obtuvieron 9 cristales (d1 a d9 y s9) por lo cual la SSE se calcula en diez escalas de

frecuencia partiendo de la frecuencia máxima (ecuación (4.2), donde  $t_m$  es el tiempo de muestreo) hasta la frecuencia mínima (ecuación (4.2, donde  $N$  es la cantidad de datos por registro)), ver Tabla (4.2).

El análisis a las señales de EN empleando la SST y la combinación SST-SSE se describe en la Figura (4.4).

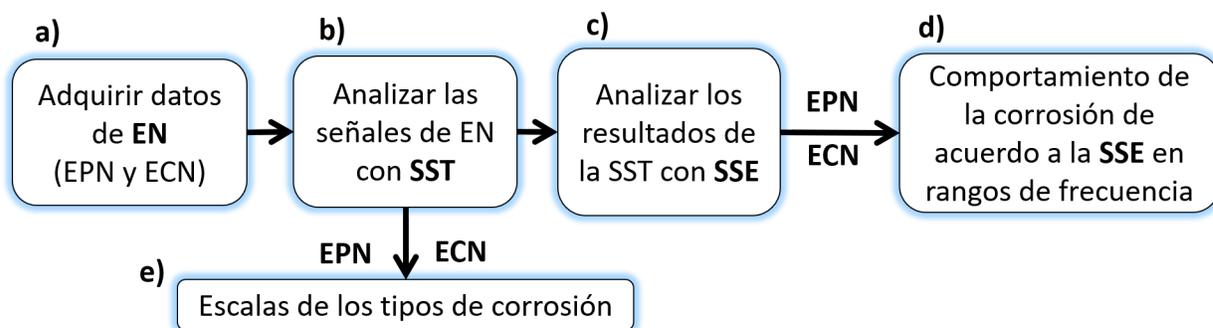


Figura 4.4: Análisis SST y SST-SSE.

$$f_{max} = \frac{1}{2t_m} \tag{4.1}$$

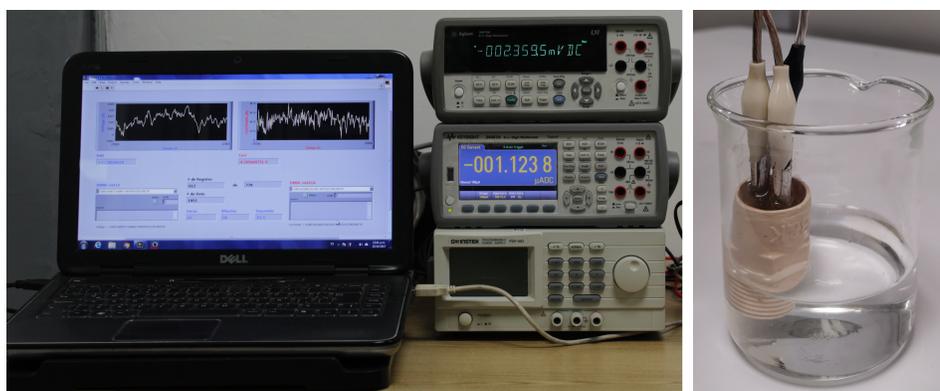
$$f_{min} = \frac{1}{N \cdot t_m} \tag{4.2}$$

Tabla 4.2: Rangos de frecuencia usados para evaluar la metodología SST-SSE.

Número de rango ( $i$ )	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$f_{min}$ y $f_{max}$ (mHz)	250 a 500	125 a 250	62.5 a 125	31.3 a 62.5	15.6 a 31.3	7.8 a 15.6	3.9 a 7.8	1.9 a 3.9	0.9 a 1.9	0.5 a 0.9

Las pruebas con las tres soluciones se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Procesos del Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (Cenidet), en la Figura (4.5) se visualiza el equipo utilizado.

Mientras que para realizar las pruebas con las mezclas de gasolina y etanol se realizó una estancia en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán a cargo de la Dra. Mónica Arely Lucio García. Para llevar a cabo los análisis, las mezclas gasolina-etanol consideradas fueron E0, E10, E20, E30, E40, E60, E80 y E100. Los combustibles mezclados fueron gasolina Magna y etanol anhidro. En estas pruebas se utilizó la configuración de dos electrodos de trabajo y uno de referencia. Los WE fueron dos electrodos de Al6061T6 y el RE fue un electrodo de plata/cloruro de plata ( $Ag/AgCl$ ) en una solución de cloruro de potasio ( $KCl$ ) 3.5M. La Figura (4.6) muestra la adquisición de los datos de EN con la mezcla gasolina-etanol.



(a) DMM's y aplicación en LabVIEW.

(b) Sonda de EN en contacto con una de las soluciones.

Figura 4.5: Sistema de adquisición de datos en las pruebas con tres soluciones.

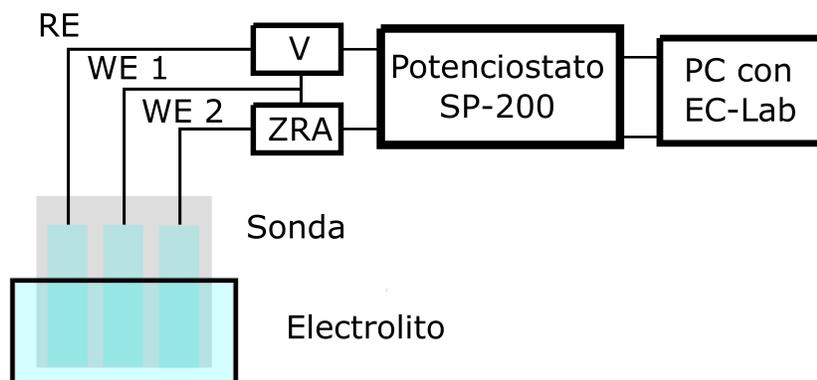
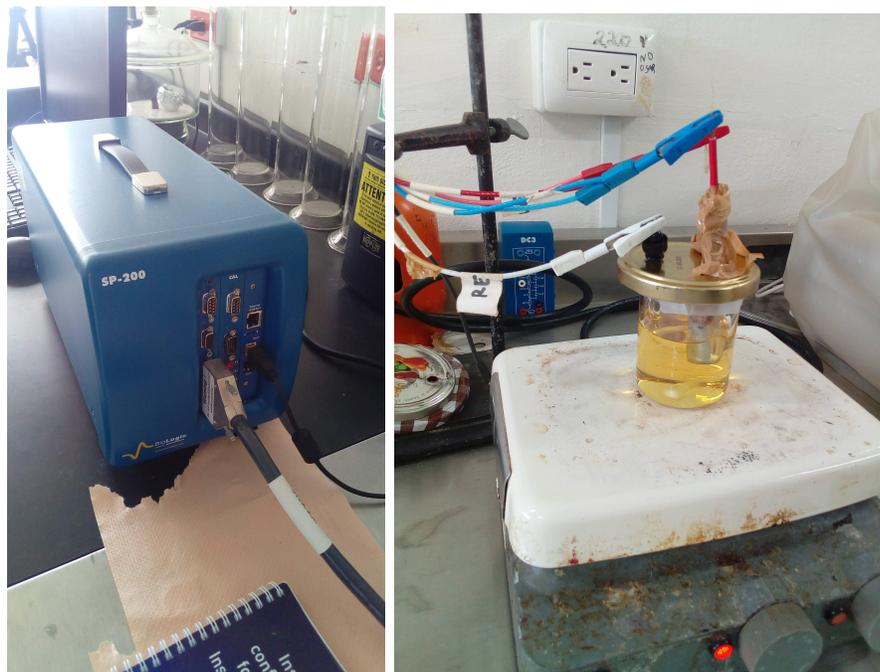


Figura 4.6: Adquisición de las señales de EPN y ECN con la mezcla gasolina-etanol.

Para medir las señales EN, la frecuencia de muestreo fue de un dato por segundo midiendo las primeras 1024 muestras de cada hora (17.0667 minutos) durante 24 horas. Las soluciones se agitaron continuamente para evitar la separación de fases y se cubrieron con una película de laboratorio para disminuir la volatilización de la gasolina y el etanol. Las pruebas se llevaron a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Biologic SP-200 con el software EC-Lab V11.10. Cada prueba se realizó tres veces para asegurar la repetitibilidad. En la Figura (4.7) a) se muestra el potenciostato Biologic SP-200 y en la Figura (4.7) b) se muestran los electrodos en contacto con una de las mezclas gasolina-etanol.

El análisis con la SST se desarrolló usando el toolbox de Matlab de la SST desarrollado por Eugene Brevdo (Daubechies *et al.* (2011); Thakur *et al.* (2013)) con un tipo de Wavelet morlet y 64 voces. Las distintas operaciones y manipulaciones de los datos se realizaron en Matlab.



(a) Potenciostato SP-200.

(b) Electrodo en contacto con la mezcla gasolina etanol.

Figura 4.7: Pruebas de EN en las mezclas gasolina-etanol.

### 4.3. Conclusiones

Tras definir las características de las pruebas se concluye que con las configuraciones adecuadas se pueden obtener registros de ruido electroquímico dentro de los mismos rangos tanto empleando multímetros digitales como empleando equipos más especializados como lo son los potenciostatos. Se deben de tener cuidado en el tratamiento de la superficie de los electrodos previo a la inmersión, sobre todo el lijado y limpieza de los mismos, pues las hendiduras en la superficie pueden crear zonas localizadas de corrosión y las impurezas (restos de la limpieza como el papel, parte del material de las lijas o grasa de las manos al no utilizar guantes o pinzas al manipular los electrodos) pueden generar productos de corrosión distintos a los generados con el electrolito y el material.

En la Figura 4.8 se simplifican las etapas para la obtención de las señales de ruido electroquímico.

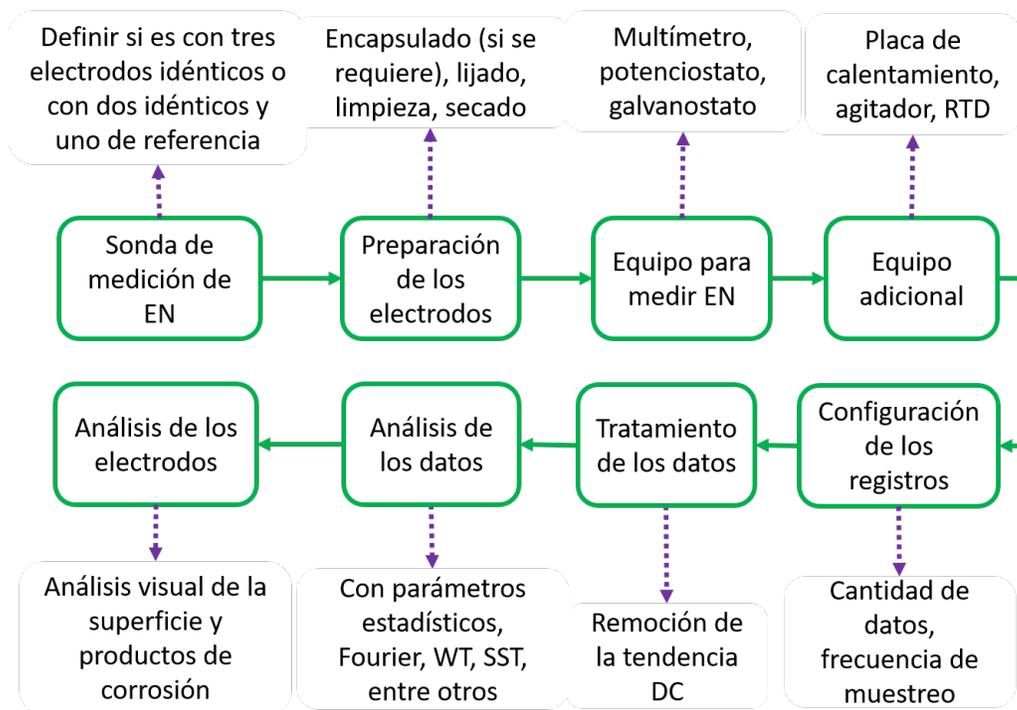


Figura 4.8: Etapas de la obtención de ruido electroquímico.

## Capítulo 5

# Pruebas y resultados

Este capítulo presenta los resultados del análisis de EN utilizando la SST y el SST-SSE para identificar el tipo de corrosión en la aleación Al6061T6 expuesta a tres soluciones diferentes y las pruebas con las mezclas de gasolina y etanol en la misma aleación. También se presenta la comparación entre el método propuesto, el método estadístico y el análisis usando la WT.

### 5.1. Pruebas con soluciones de $H_2SO_4$ , $NaCl$ y $diH_2O$

Para las pruebas de corrosión usando  $NaCl$  y  $diH_2O$ , se obtuvieron 50 registros (28.44 h) y para la prueba de corrosión usando  $H_2SO_4$ , se obtuvieron 1024 registros (582.54 h). La Figura (5.1), muestra las señales de EPN y ECN medidas con diferentes sondas de EN obtenidas tras la exposición a las soluciones de  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ .

En la parte superior de la Figura (5.1), de izquierda a derecha, se muestran las señales de EPN del  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ , respectivamente, y en la parte inferior de la Figura (5.1), de izquierda a derecha, se muestran las señales de ECN. La prueba realizada en la aleación Al6061T6 expuesta a  $H_2SO_4$  tuvo una duración de 582.54 h, debido a que el propósito de la prueba era generar la mayor corrosión posible en la aleación. Por otro lado, las pruebas con las soluciones  $NaCl$  y  $diH_2O$  tuvieron una duración de 28.44 h porque en este tiempo transcurrido se logró alcanzar el mismo comportamiento de corrosión reportado en la literatura (Cramer y Covino (2005); Davis (1999); Espada *et al.* (2003); Roberge (2000); Totten y MacKenzie (2003)).

La Figura (5.2) muestra las señales de EPN y ECN de la Figura (5.1) trala remoción de la tendencia utilizando mínimos cuadrados. En la parte superior de la Figura (5.2), de izquierda a derecha, se muestran las señales de EPN del  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ , respectivamente, y en la parte inferior de la Figura (5.1), de izquierda a derecha, se muestran las

señales de ECN.

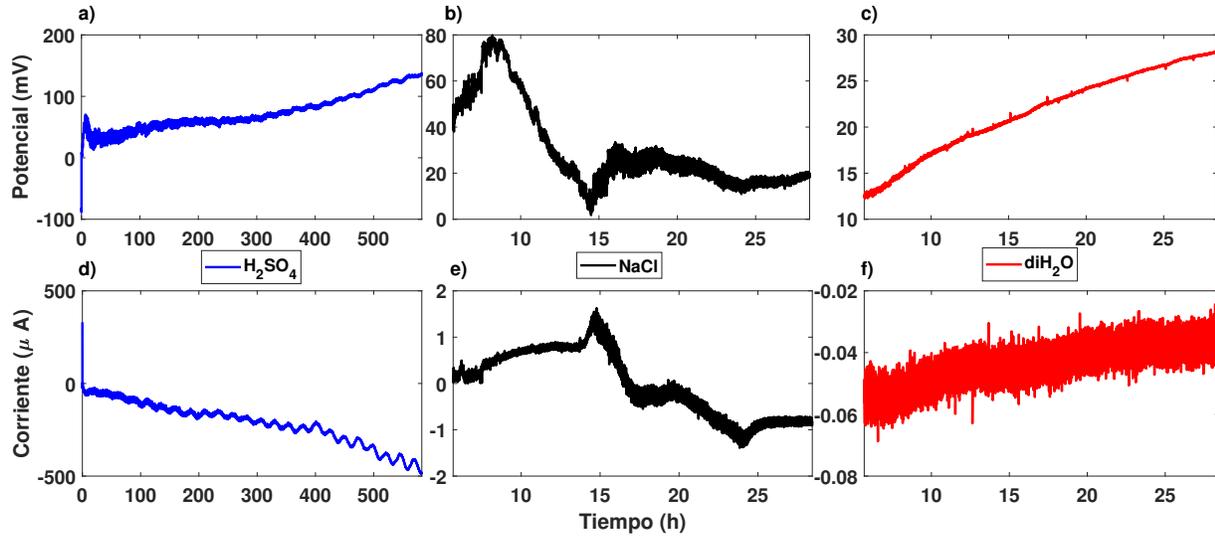


Figura 5.1: Señales de EPN y ECN del Al6061T6 expuesto a las tres soluciones.

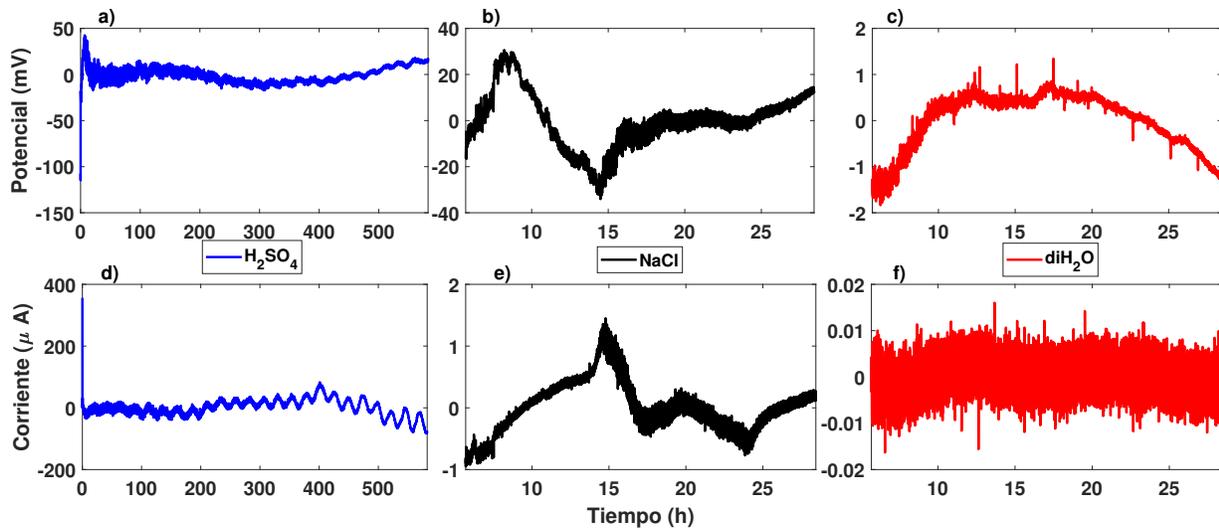


Figura 5.2: Señales de EPN y ECN sin tendencia del Al6061T6 expuesto a las tres soluciones.

La Figura (5.3) muestra el LI calculado a partir de las señales de ECN del *NaCl* y del *diH<sub>2</sub>O*. Para realizar el análisis SST y SST-SSE, se tomaron tres registros específicos de

las señales de EPN y ECN del  $NaCl$ : de 7.96 a 8.53 h, de 11.95 a 12.52 h y de 16.5 a 17.07 h. Estos registros, según el LI, corresponden al límite entre la corrosión mixta y localizada, respectivamente. Se consideró que los dos últimos registros desarrollaron el análisis SST del  $diH_2O$ .

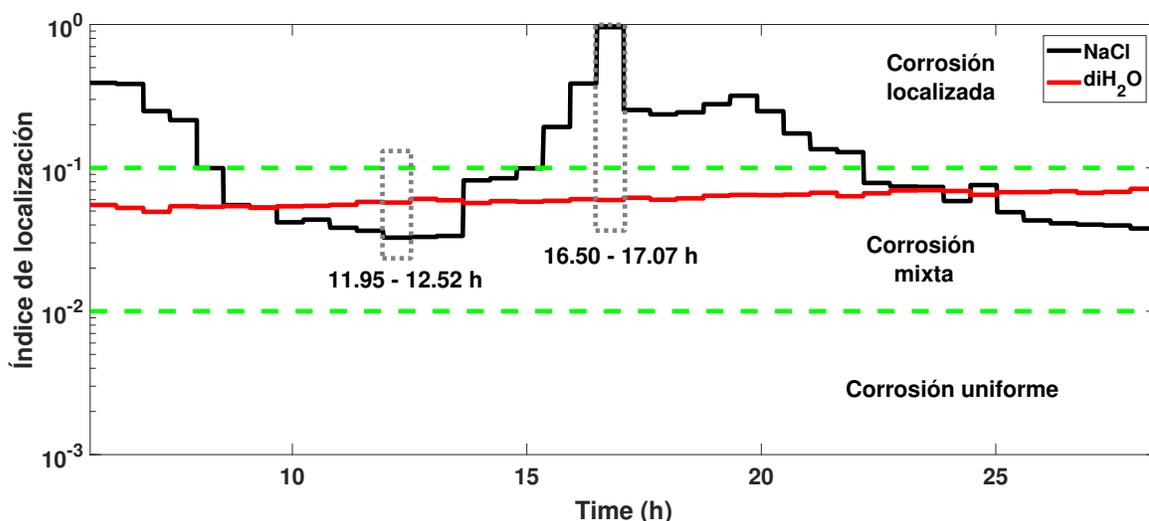


Figura 5.3: LI de las señales de ECN de los tres diferentes registros de  $NaCl$  y  $diH_2O$  usados en el análisis SST-SSE para determinar el tipo de corrosión.

La Figura (5.4) muestra el análisis LI de la señal de ECN del  $H_2SO_4$  de la cual, para los propósitos de análisis SST y SST-SSE, se aislaron los mismos dos registros elegidos para  $diH_2O$  (tiempos de 11.95 a 12.52 h y 16.5 a 17.07 h).

### 5.1.1. Resultados del análisis con la SST-SSE y WT

Esta sección presenta cómo se clasificó el tipo de corrosión por los métodos SST-SSE y SST. Analizando los registros aislados de EPN y ECN, se estableció el comportamiento de la corrosión de acuerdo con cada una de las soluciones aplicando el método SST-SSE. Para comparar el método SST-SSE versus la WT, se utilizaron todos los registros (40) para mostrar que era posible distinguir el tipo de corrosión en el Al6061T6 de acuerdo con las soluciones empleadas, obteniendo resultados satisfactorios. Luego, considerando los registros aislados, se realizó el análisis SST. En primer lugar, en la solución de  $NaCl$  y posteriormente junto con las otras dos soluciones.

#### Análisis del tipo de corrosión usando las señales de EPN

Para determinar el tipo de corrosión del  $NaCl$  mediante el método SST-SSE, se realizó un análisis utilizando tres registros diferentes de la señal de EPN (ver Figura (5.5)). El

primer registro (1R, línea verde) corresponde del tiempo 7.96 a 8.53 *h*, el segundo registro (2R, línea azul) se obtuvo del tiempo 11.95 a 12.52 *h* y el tercer registro (3R, línea roja) corresponde desde el tiempo 16.50 a 17.07 *h*. Estos tres registros se tomaron porque cada uno corresponde a un tipo diferente de corrosión según los criterios del LI mostrados en la Figura (5.3).

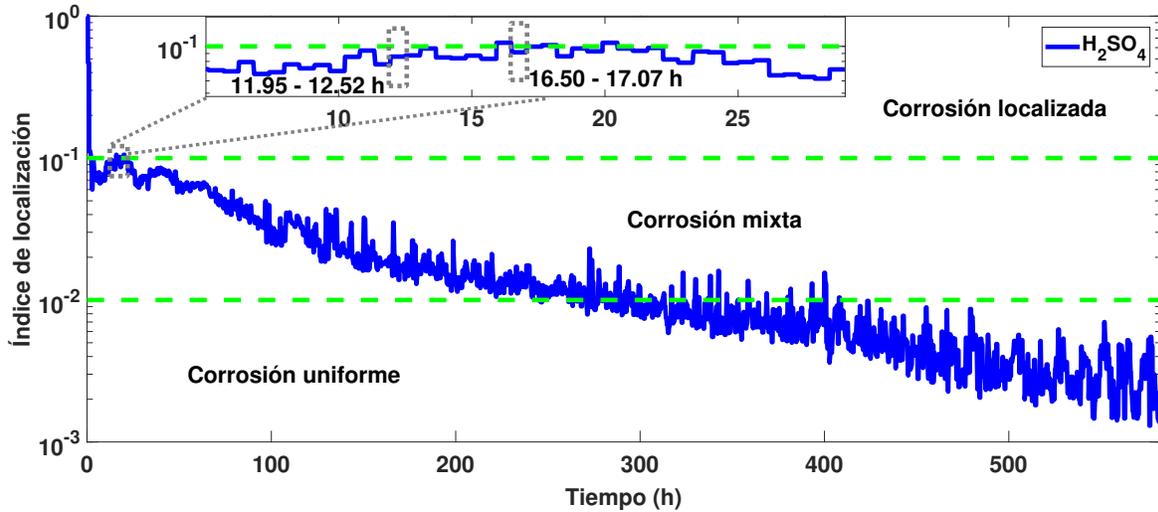


Figura 5.4: LI de las señales de ECN de los tres diferentes registros del  $H_2SO_4$  usados en el análisis SST-SSE para determinar el tipo de corrosión.

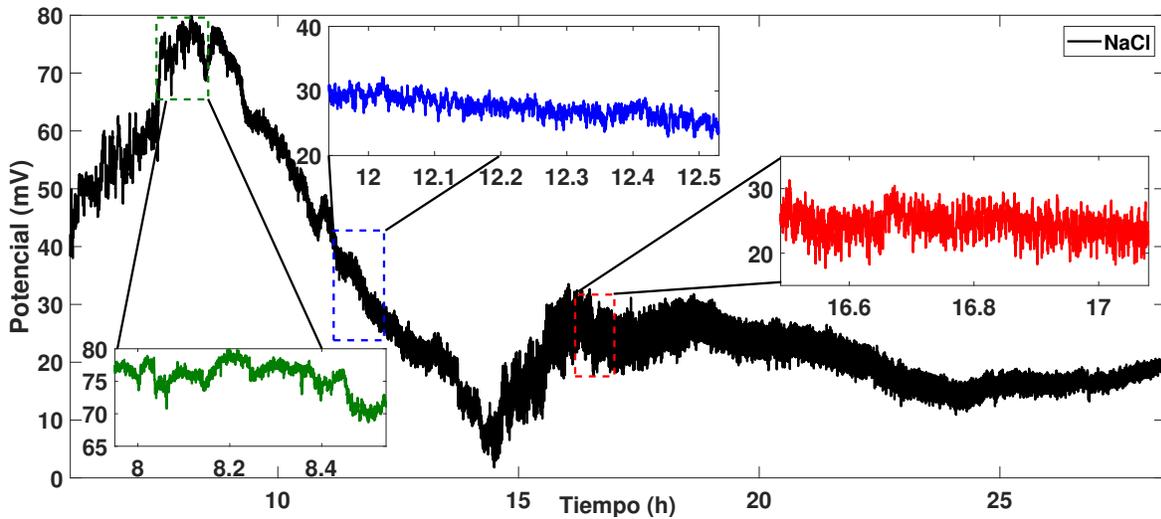


Figura 5.5: Señales de EPN del Al6061T6 expuesto a la solución de  $NaCl$ .

Por lo tanto, estos tres registros aislados se analizaron utilizando el método SST-SSE, determinando los niveles de energía que corresponden a cada tipo de corrosión como se muestra en la Figura (5.6).

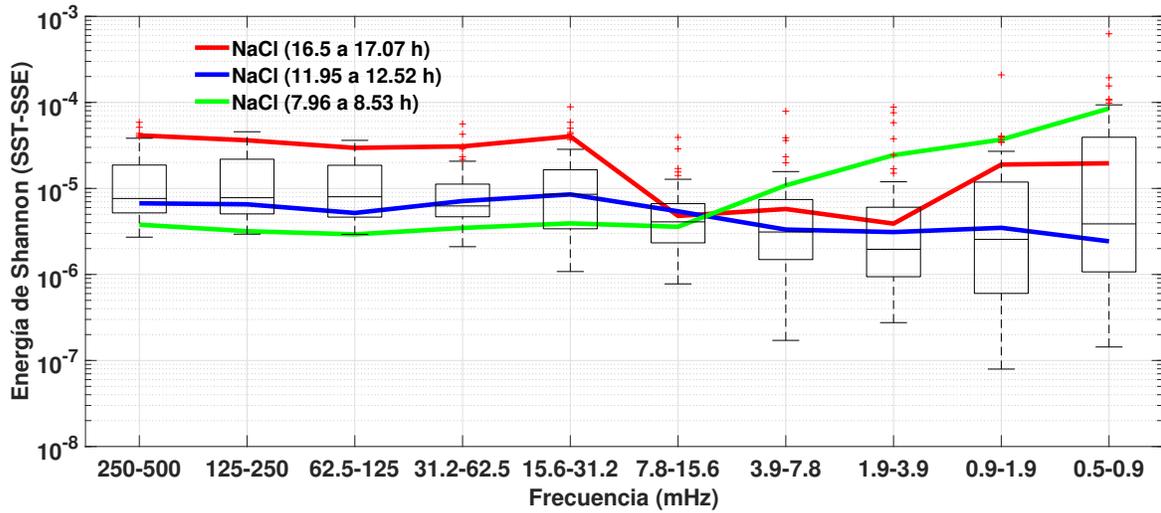


Figura 5.6: Análisis SST-SSE del EPN, mostrando tres diferentes registros de  $NaCl$  (líneas verde, azul y roja) y 40 registros (diagrama de caja).

La línea verde corresponde al análisis SST-SSE realizado en el registro 1R (el límite entre la corrosión mixta y localizada), la línea azul para el registro 2R (corrosión mixta) y la línea roja representa el análisis del registro 3R (corrosión localizada).

Una vez que el tipo de corrosión se correlacionó de acuerdo con los criterios del nivel de energía y se denotó por las líneas verde, azul y roja, el análisis ST-SSE se llevó a cabo de los registros 11 al 50 (desde el tiempo 5.68 a 28.44  $h$ ), este análisis está representado por los diagramas de caja negros de la Figura (5.6). Es posible apreciar en la figura que en casi todas las frecuencias prevalece la corrosión mixta. Sin embargo, algunos eventos de corrosión localizada ocurren en todas las frecuencias.

La Tabla (5.1) contiene los resultados obtenidos del análisis ST-SSE realizado en los registros 1R, 2R y 3R para cada rango de frecuencia, los resultados corresponden a los que se muestran en la Figura (5.6). Los registros 1R, 2R y 3R corresponden a los registros aislados mencionados anteriormente en la Figura (5.3).

La primera, segunda y tercer fila de la Tabla (5.1) muestran el comportamiento energético de los registros 1R, 2R y 3R, respectivamente. La barra amarilla en la tabla significa la contribución de energía de cada registro en cada rango de frecuencia. Los valores de energía en 1R a frecuencias altas y medias son muy similares al comportamiento en 2R,

esto es congruente porque 1R y 2R contienen corrosión mixta. Sin embargo, desde los rangos de frecuencias de 3.9-7.8 a 0.4-0.9 mHz, 1R tiene un nivel de energía más alto que 2R y 3R, que también es congruente, ya que el registro 1R se tomó del umbral entre la corrosión mixta y localizada, por lo que 1R también contiene corrosión localizada.

Los niveles de energía del registro 2R tienen niveles un poco más altos que 1R en las frecuencias de 250-500 a 7.8-15.6 mHz pero más bajos que los niveles del registro 3R, y de 3.9-7.8 a 0.5-0.9 mHz el registro 2R tiene niveles de energía más bajos que los registros 1R y 2R. Solo en el rango de frecuencia 7.8-15.16 mHz, el registro 2R tiene una energía ligeramente mayor que el registro 3R, esto significa que incluso cuando el registro corresponde a corrosión mixta, existe una clara presencia de la corrosión localizada.

El registro 3R tiene un nivel de energía más alto que los registros 1R y 2R en casi todos los rangos de frecuencia, excepto en el rango de 7.8-15.6 mHz, lo que significa que el registro 3R corresponde a corrosión localizada.

En la Figura (5.7), se establece el comportamiento del tipo de corrosión en el Al6061T6 debido a la exposición a las tres soluciones ( $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ ) usando el método SST-SSE. Además, se presenta la comparación entre el análisis con la WT y el análisis con SST-SSE.

Los diagramas de caja azules, negros y rojos en la Figuras (5.7) a) y b) representan los conjuntos de datos correspondientes a los análisis desarrollados con la WT y SST-SSE realizados en los registros de EPN (desde el tiempo 5.68 a 28.44 h) del Al6061T6 expuesto a  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ , respectivamente.

Tabla 5.1: Valores de energía del análisis SST-SSE de las señales de EPN de los registros 1R, 2R y 3R del  $NaCl$ .

Registro	Rango de frecuencia (mHz)									
	250 a 500	125 a 250	62.5 a 125	31.3 a 62.5	15.6 a 31.3	7.8 a 15.6	3.9 a 7.8	1.9 a 3.9	0.9 a 1.9	0.5 a 0.9
1R, SSE (EPN)	$3.79 \times 10^{-6}$	$3.18 \times 10^{-6}$	$2.93 \times 10^{-6}$	$3.48 \times 10^{-6}$	$3.93 \times 10^{-6}$	$3.58 \times 10^{-6}$	$1.09 \times 10^{-5}$	$2.44 \times 10^{-5}$	$3.69 \times 10^{-5}$	$8.50 \times 10^{-5}$
2R, SSE (EPN)	$6.72 \times 10^{-6}$	$6.54 \times 10^{-6}$	$5.19 \times 10^{-6}$	$7.14 \times 10^{-6}$	$8.52 \times 10^{-6}$	$5.42 \times 10^{-6}$	$3.33 \times 10^{-6}$	$3.11 \times 10^{-6}$	$3.49 \times 10^{-6}$	$2.43 \times 10^{-6}$
3R, SSE (EPN)	$4.14 \times 10^{-5}$	$3.63 \times 10^{-5}$	$2.96 \times 10^{-5}$	$3.08 \times 10^{-5}$	$4.03 \times 10^{-5}$	$4.79 \times 10^{-6}$	$5.77 \times 10^{-6}$	$3.90 \times 10^{-6}$	$1.90 \times 10^{-5}$	$1.96 \times 10^{-5}$

Al comparar ambos resultados de la Figura (5.7) a) y b), se puede ver que usando el análisis con la WT no fue posible separar los conjuntos de datos que corresponden a  $H_2SO_4$  y  $NaCl$ , solo el  $diH_2O$  está separado. Al aplicar el método SST-SSE, los comportamientos del  $H_2SO_4$  y el  $NaCl$  se pueden separar en ciertos rangos de frecuencia mientras que el comportamiento del  $diH_2O$  es más diferenciable que el comportamiento obtenido usando la WT. Teniendo en cuenta los criterios previamente definidos utilizando el análisis SST-SSE que se muestra en la Figura (5.6), se correlacionó el tipo de corrosión en el Al6061T6 expuesto a las tres soluciones de la siguiente manera, la exposición al  $H_2SO_4$  causó corrosión generalizada, la exposición al  $NaCl$  causó corrosión mixta y localizada y la exposición al  $diH_2O$  generó la situación de pasivación.

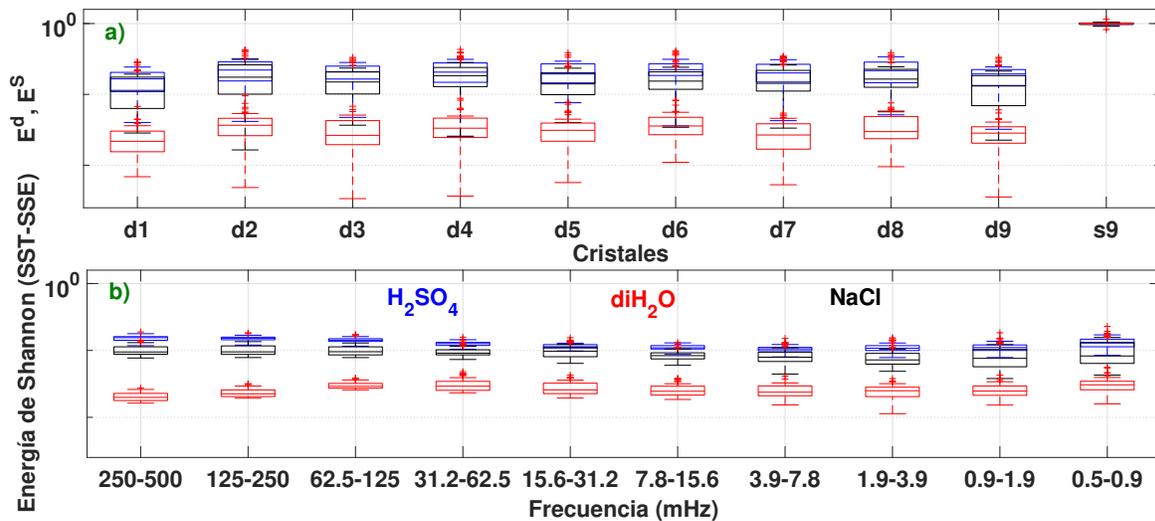


Figura 5.7: Análisis de las señales de EPN con a) WT y b) SST-SSE.

La Figura (5.8) muestra los resultados del análisis SST realizado en dos registros diferentes (2R y 3R) de señales de EPN del Al6061T6 expuesto a  $diH_2O$ ,  $NaCl$  y  $H_2SO_4$ , cada registro tiene 2048 muestras de EPN. El registro 2R (casos a), c) y e)) corresponde desde el tiempo 11.95 a 12.52  $h$  y el registro 3R (casos b), d) y f)) corresponde desde el tiempo 16.5 a 17.07  $h$ .

Con la SST, se propuso clasificar el tipo de corrosión de acuerdo con la amplitud de frecuencia del análisis, por lo tanto, los valores de la Figura (5.8) permiten establecer el tipo de corrosión.

A partir de la Figura (5.8), se han propuesto tres escalas de amplitud para determinar el tipo de corrosión, desde  $1 \times 10^{-10}$  a  $1 \times 10^{-8}$  se considera la pasivación del material, de  $1 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-6}$  se considera que hay corrosión mixta, y de  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-4}$

se considera corrosión localizada cuando ocurren eventos aislados y de altas amplitudes, y corrosión generalizada cuando los eventos son uniformes y continuos.

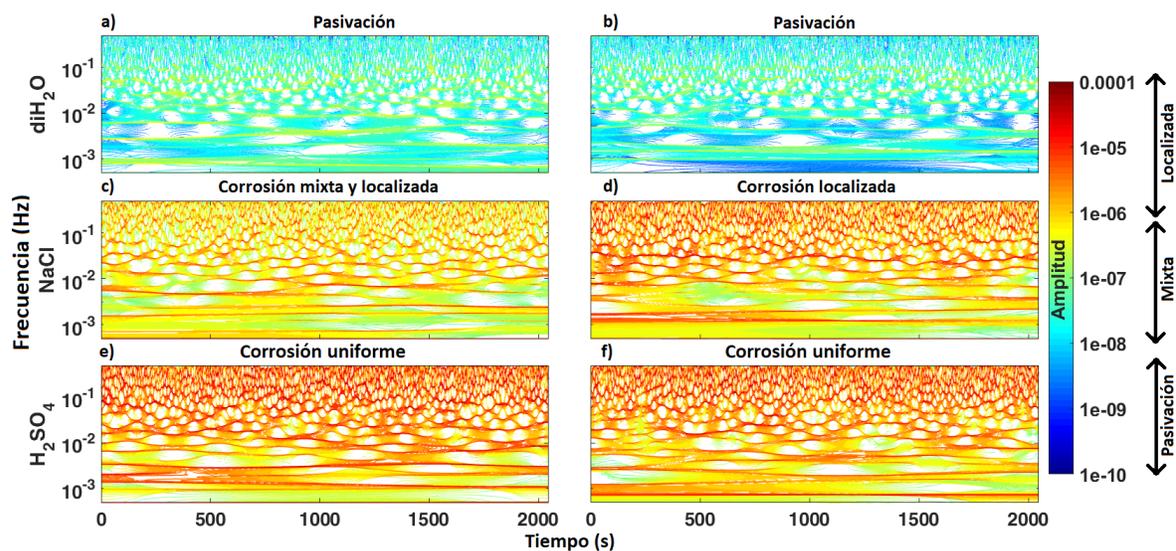


Figura 5.8: Análisis SST en las señales de EPN del  $diH_2O$  (sup.),  $NaCl$  (med.) y  $H_2SO_4$  (inf.) de los tiempos 11.95 to 12.52 h y 16.5 to 17.07 h.

De esta manera, los casos a) y b) de la Figura (5.8) presentan el efecto de la pasivación del material a bajas y altas frecuencias. Ahora, con respecto al caso c), los resultados muestran que a altas frecuencias, eventualmente hay corrosión localizada, sin embargo, en frecuencias medias y bajas prevalece la corrosión mixta y localizada. Por su parte, en el caso d), los resultados muestran que a altas y medias frecuencias se produce corrosión localizada y en las bajas frecuencias se produce corrosión mixta y localizada. Finalmente, los casos e) y f) muestran que a altas y bajas frecuencias se produce corrosión generalizada.

#### Análisis del tipo de corrosión usando las señales de ECN

En esta sección se presenta el análisis de corrosión utilizando los registros de ECN. La sección está estructurada como la sección (5.1.1). Primero, el análisis se desarrolla utilizando el método SST-SSE aplicado a los registros de ECN y es evaluado frente al análisis de las señales de ECN empleando la WT. Posteriormente, los registros de ECN se analizan utilizando la SST.

Para determinar el tipo de corrosión del  $NaCl$  basándose en la SSE, se realizó un análisis utilizando tres registros diferentes de la señal de ECN de la solución de  $NaCl$  (Figura (5.9)) porque cada uno de estos registros representa un tipo diferente de corrosión según los criterios del LI mostrados en la Figura (5.3).

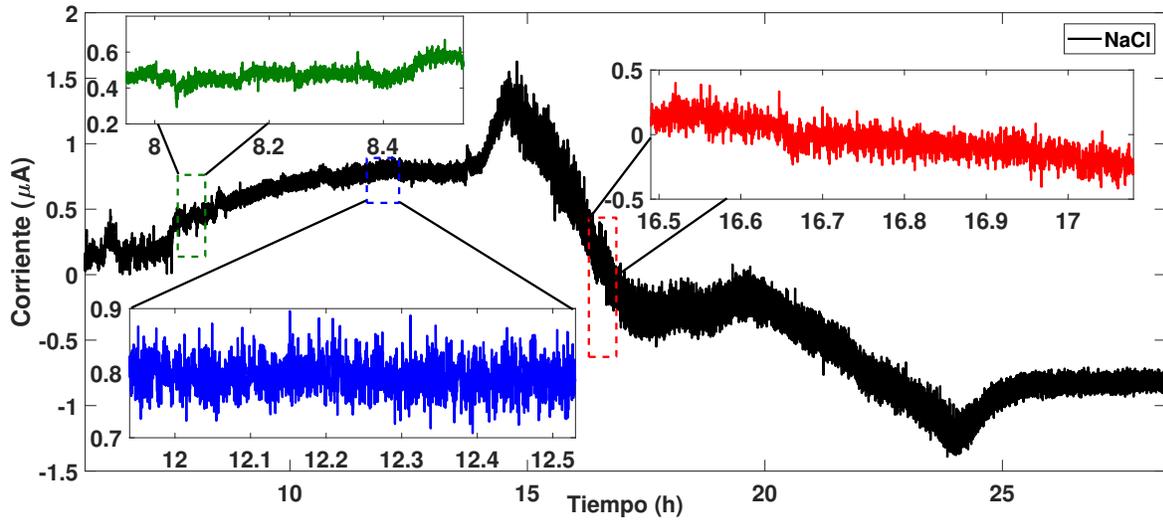


Figura 5.9: Señales de ECN del Al6061T6 expuesto a la solución de  $NaCl$ .

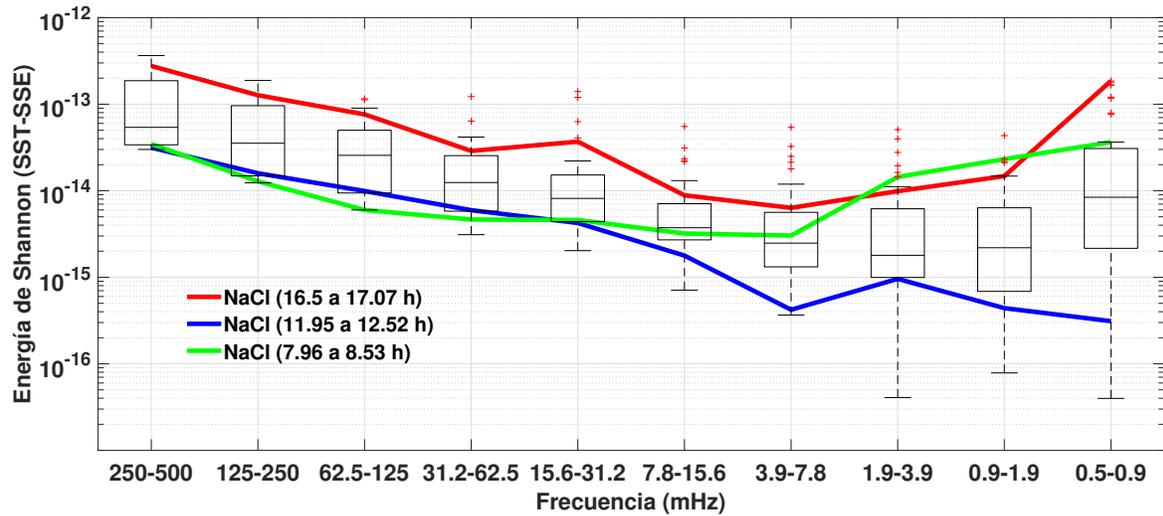


Figura 5.10: Análisis SST-SSE del ECN, mostrando tres registros del  $NaCl$  (líneas verde, azul y roja) y 40 registros (diagrama de caja).

Como se muestra en la Figura (5.9), el registro 1RC está en el umbral entre corrosión mixta y localizada. El segundo registro (2RC) corresponde a la corrosión mixta, y finalmente, el tercer registro (3RC) corresponde a la corrosión localizada, de acuerdo con los criterios del LI. El primer registro abarca del tiempo 7.96 a 8.53  $h$  (línea verde), el segundo

del tiempo 11.95 a 12.52  $h$  (línea azul) y el tercer registro corresponde desde el tiempo 16.50 a 17.07  $h$  (línea roja). Estos tres registros se analizaron utilizando el método SST-SSE, determinando los niveles de energía que corresponden a cada tipo de corrosión como se muestra en la Figura (5.10). La línea verde representa el análisis SST-SSE desarrollado en el registro 1RC, la línea azul el análisis desarrollado en el registro 2RC para corrosión mixta y finalmente, el análisis del registro 3RC para corrosión localizada se muestra con la línea roja.

La Tabla (5.2) contiene los resultados numéricos mostrados en la Figura (5.10), tanto la tabla como la figura muestran los resultados obtenidos del análisis SST-SSE realizado en los registros 1RC, 2RC y 3RC. La primera, segunda y tercer filas de la Tabla (5.2) muestran el comportamiento energético de los registros 1RC, 2RC y 3RC, respectivamente. La barra amarilla en la tabla significa la contribución de energía de cada registro en cada rango de frecuencia.

Los resultados que se muestran en la Tabla 5.2 se explican a continuación:

- El comportamiento energético del registro 1RC muestra que a frecuencias altas y medias es muy similar al registro 2RC, esto es congruente ya que 1RC y 2RC corresponden a corrosión mixta sin embargo, desde los rangos de frecuencia 7.8-15.6 mHz a 0.5-0.9 mHz, 1RC tiene un nivel de energía más alto que 2RC y también en ciertos rangos de frecuencia que 3RC, lo que también es congruente porque el registro 1RC se obtuvo del umbral entre corrosión mixta y localizada. Por lo tanto, 1RC contiene corrosión localizada, tal como ocurre en la región verde de la Figura (5.13), que corresponde a la corrosión localizada presente en bajas frecuencias, 1RC de la Tabla 5.2. La Figura (5.13) muestra que el tamaño de las picaduras en la región verde es de aproximadamente 50  $\mu$  m.
- Por otro lado, el comportamiento energético de 2RC se mantiene con niveles de energía un poco más altos que 1RC en los primeros rangos de frecuencia, sin embargo, en los rangos de frecuencias 15.6-31.3 a 0.5-0.9 mHz son niveles de energía ligeramente más altos que 1RC, pero sus niveles de energía nunca son más altos que el nivel de energía 3RC, indicando que hay corrosión mixta y corrosión localizada.
- Finalmente, el registro 3RC tiene niveles de energía más altos que el 1RC y también que el 2RC, excepto en los rangos de frecuencia de 1.9-3.9 mHz y 0.9-1.9 mHz, confirmando la presencia la corrosión localizada (ver la línea roja de la Figura (5.10)).

Tabla 5.2: Valores de energía del análisis SST-SSE de las señales de ECN de los registros 1RC, 2RC y 3RC del *NaCl*.

Registro	Rango de frecuencia (mHz)									
	250 a 500	125 a 250	62.5 a 125	31.3 a 62.5	15.6 a 31.3	7.8 a 15.6	3.9 a 7.8	1.9 a 3.9	0.9 a 1.9	0.5 a 0.9
1RC, SSE (ECN)	$3.47 \times 10^{-14}$	$1.28 \times 10^{-14}$	$5.99 \times 10^{-15}$	$4.65 \times 10^{-15}$	$4.60 \times 10^{-15}$	$3.21 \times 10^{-15}$	$3.04 \times 10^{-15}$	$1.44 \times 10^{-14}$	$2.32 \times 10^{-14}$	$3.65 \times 10^{-14}$
2RC, SSE (ECN)	$3.15 \times 10^{-14}$	$1.59 \times 10^{-14}$	$9.93 \times 10^{-15}$	$5.96 \times 10^{-15}$	$4.24 \times 10^{-15}$	$1.78 \times 10^{-15}$	$4.22 \times 10^{-16}$	$9.59 \times 10^{-16}$	$4.40 \times 10^{-16}$	$3.11 \times 10^{-16}$
3RC, SSE (ECN)	$2.77 \times 10^{-13}$	$1.27 \times 10^{-13}$	$7.63 \times 10^{-14}$	$2.89 \times 10^{-14}$	$3.69 \times 10^{-14}$	$8.86 \times 10^{-15}$	$6.34 \times 10^{-15}$	$9.88 \times 10^{-15}$	$1.48 \times 10^{-14}$	$1.86 \times 10^{-13}$

En la Figura (5.11), se establece el comportamiento del tipo de corrosión del Al6061T6 debido a la exposición a las tres soluciones ( $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ ) utilizando el análisis WT y el método SST-SSE. Además, se presenta una comparación entre los cristales de energía de la WT y el análisis por rangos de frecuencia con la ST-SSE.

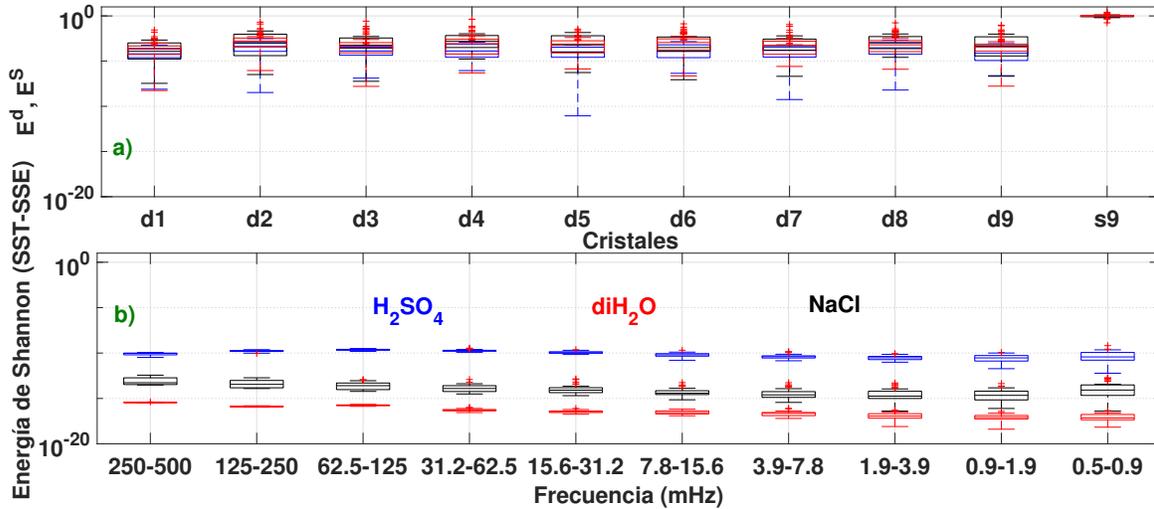


Figura 5.11: Análisis de las señales de ECN con a) WT y b) SST-SSE.

En la Figura (5.11) a) y b) los diagramas de caja azules, negros y rojos representan los conjuntos de datos correspondientes a los análisis con la WT y SST-SSE realizados en los registros de ECN (desde el tiempo 5.68 a 28.44 h) del Al6061T6 expuesto a  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ , respectivamente.

Al comparar ambos resultados de la Figura (5.11) a) y b), es posible ver que al aplicar el análisis empleando la WT no fue posible separar los conjuntos de datos entre sí mientras que usando el método SST-SSE se obtiene un comportamiento definido de la energía de Shannon para cada solución. Teniendo en cuenta los criterios previamente definidos, utilizando el análisis SST-SSE que se muestra en la Figura (5.10), se correlacionó el tipo de corrosión en el Al6061T6 expuesto a las tres soluciones de la siguiente manera, la exposición a  $H_2SO_4$  causa corrosión generalizada, la exposición a  $NaCl$  causa corrosión mixta y localizada y la exposición a  $diH_2O$  genera pasivación en el material.

La Figura (5.12) muestra los resultados del análisis de corrosión realizado en las tres soluciones diferentes ( $diH_2O$ ,  $NaCl$  y  $H_2SO_4$ ) utilizando dos registros de ECN diferentes, el registro 2RC (casos a), c) y e)) y el registro 3RC (casos b), d) y f)), cada uno de los registros tiene 2048 muestras de ECN.

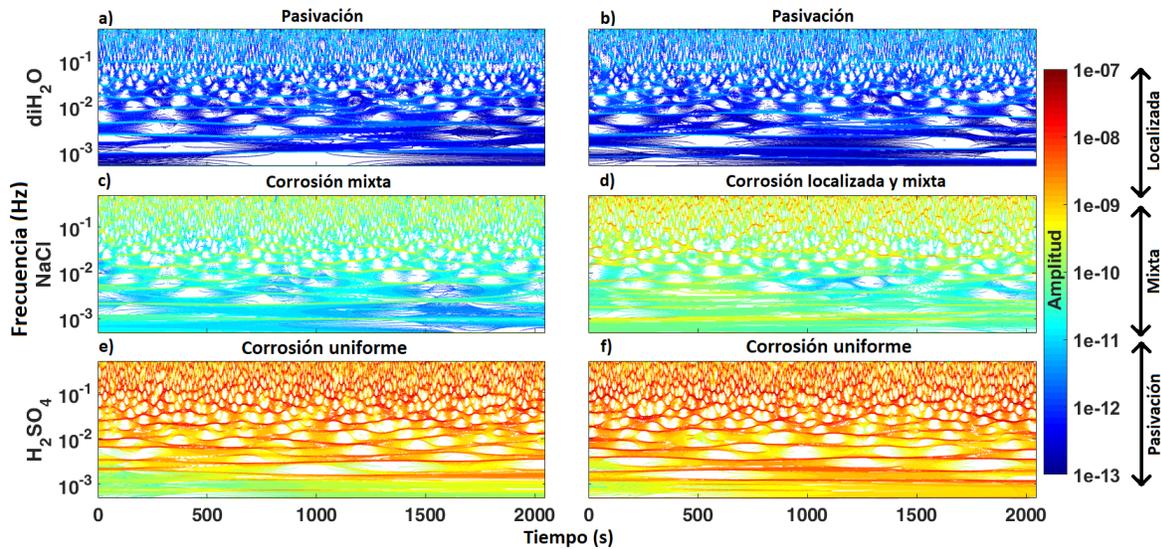


Figura 5.12: Análisis SST de las señales de ECN del  $diH_2O$  (sup.),  $NaCl$  (med.) y  $H_2SO_4$  (inf.) de los tiempos 11.95 a 12.52 h y 16.5 a 17.07 h.

El método propuesto clasifica el tipo de corrosión de acuerdo con la amplitud de frecuencia del análisis, por lo que se propusieron tres escalas de amplitud, desde  $1 \times 10^{-13}$  a  $1 \times 10^{-11}$  se considera la pasivación del material, de  $1 \times 10^{-11}$  a  $1 \times 10^{-9}$  se considera la existencia de corrosión mixta y de  $1 \times 10^{-9}$  a  $1 \times 10^{-7}$  se considera corrosión localizada cuando ocurren eventos aislados de altas amplitudes y corrosión generalizada cuando los eventos son uniformes y continuos.

Teniendo en cuenta lo descrito en el párrafo anterior, se concluyó que para los casos a) y b) de la Figura (5.12) existe pasivación del material, sobre todo en las bajas frecuencias. Con respecto al caso c), el análisis muestra que a altas frecuencias, eventualmente hay corrosión localizada, sin embargo, la corrosión mixta prevalece en frecuencias medias y bajas. Por otro lado, el caso d), el análisis muestra que a altas y bajas frecuencias ocurre corrosión localizada y en bajas frecuencias prevalece la corrosión mixta. Con respecto al caso e), se aprecia la existencia de corrosión generalizada y la presencia de corrosión mixta en las bajas frecuencias. Finalmente, en el caso f), se aprecia corrosión generalizada en su mayoría.

Finalmente, la Figura 5.13 muestra el efecto (de izquierda a derecha) que causan las soluciones de  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$  en los electrodos de Al6061T6. Estas imágenes se obtuvieron con una cámara réflex empleando un lente macro, para determinar el tamaño de las picaduras se utilizó una regla de calibración. Como se puede observar en la figura, los electrodos expuestos a la solución de  $H_2SO_4$  presentaron corrosión generalizada en toda la superficie, sin embargo, en algunas zonas la corrosión se concentró formando una cuantas

picaduras de hasta  $130 \mu m$ . Los electrodos expuestos a la solución de  $NaCl$  exhibieron corrosión mixta y localizada debido a la existencia de múltiples picaduras. El área delimitada con el círculo rojo alberga picaduras con un tamaño de alrededor de  $23 \mu m$  mientras que en el área delimitada por la línea verde se pueden apreciar picaduras más grandes con un tamaño de alrededor de  $50 \mu m$ . Por su parte, en los electrodos expuestos a la solución de  $diH_2O$ , se puede observar como se formó una capa pasiva sobre el material y de esta forma se disminuyó el efecto de la corrosión además de que no se aprecian picaduras.

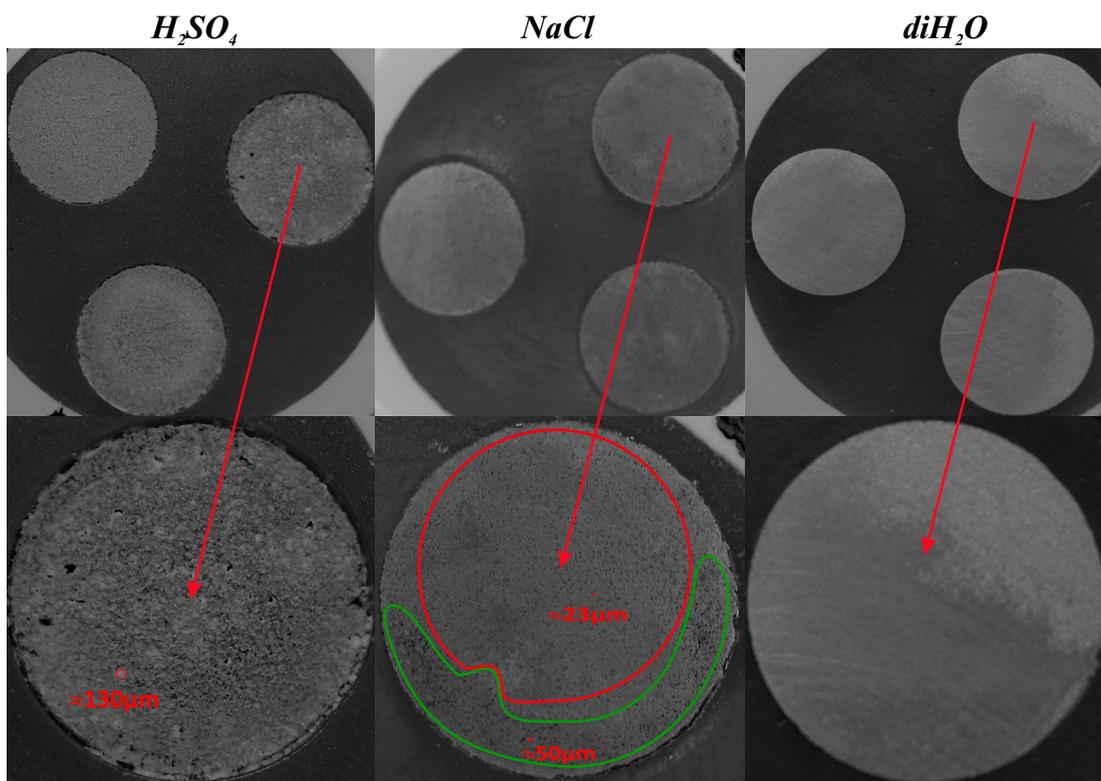


Figura 5.13: Superficie de los electrodos de Al6061T6 antes y después de la exposición a las tres soluciones ( $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ ).

Los resultados del análisis exponiendo la aleación de  $Al$  a las tres soluciones permitieron encontrar una correlación entre el tipo de corrosión y la SSE, así como con la amplitud de la frecuencia de las gráficas de SST. El análisis SSE mostró que la pasivación del material está relacionada con bajos valores de SSE así como que los niveles de energía varían según la frecuencia analizada. En el análisis SST, la pasivación corresponde a amplitudes bajas. Además, se demostró que la corrosión localizada está relacionada con altos valores de SSE y grandes amplitudes. Por lo tanto, fue posible identificar la pasivación del material, la

corrosión mixta, la corrosión localizada y la corrosión generalizada.

Tras el análisis de las señales de ruido electroquímico se pudo apreciar que la señal de corriente permite una mejor identificación del tipo de corrosión con las gráficas de las SST y con la obtención de la SSE por rangos de frecuencia. La Figura (5.11) b) muestra como los valores de la SSE de cada uno de los medios ( $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ ) se pueden diferenciar sin entrelazarse como se pudo observar en la Figura (5.7) b) donde los valores de SSE del  $H_2SO_4$  están en los mismos rangos que los valores del  $NaCl$ , incluso los valores mínimos de los diagramas de caja del  $H_2SO_4$  y  $NaCl$  están dentro de los diagramas de caja del  $diH_2O$ . En cuanto a las gráficas del análisis SST, en las Figuras (5.8) y (5.12) se pudo apreciar que con las señales de corriente la diferencia entre la amplitud generada por cada solución se aprecia mejor en la gráfica de la señal de corriente. De manera similar a los valores de SSE presentados en la señal de voltaje, en la gráfica de SST los valores de amplitud para el  $H_2SO_4$  y el  $NaCl$  llegaron a ser muy similares, sobre todo en el registro correspondiente al tiempo 16.5 a 17.07 h, Figura (5.12) d), donde los valores de amplitud son muy similares en ambas soluciones.

## 5.2. Pruebas con las mezclas gasolina-etanol

El análisis de las señales de ruido electroquímico obtenidas se realizó con el método estadístico y posteriormente con el método basado en la transformada Synchrosqueezing y la energía de Shannon. En ambas metodologías se determinó el tipo de corrosión y la velocidad de corrosión.

### 5.2.1. Análisis con el método estadístico

La Figura (5.14) muestra el LI obtenido de los registros de EN medidos en las pruebas con las mezclas gasolina-etanol y la aleación de  $Al$  6061-T6. Las pruebas con cada mezcla se desarrollaron tres veces para garantizar la repetibilidad de los resultados experimentales. Entonces, los resultados de LI se promediaron por hora para mostrar su comportamiento. El LI indicó que casi todas las mezclas produjeron corrosión localizada en el material. El E30, E60 y E80 exhibieron corrosión mixta en las primeras cuatro horas, pero solo el E80 permanece en la zona de corrosión mixta por más horas. Como se pudo observar en la figura, bajo estas circunstancias (mezcla y aleación) el LI no resulta confiable para determinar el tipo de corrosión y es difícil discernir como el aumento de la concentración de etanol afecta al tipo de corrosión.

La velocidad de corrosión se calculó aplicando la ecuación 2.8 utilizando los valores de  $Rn$  obtenidos a partir de los registros de EPN y ECN. Las señales de EPN y ECN se filtraron previamente utilizando la aproximación por mínimos cuadrados para eliminar

la tendencia DC debido a que los parámetros del método estadístico consideran que las señales son estacionarias Ma *et al.* (2019); Xia *et al.* (2016). Para calcular el valor de  $i_{corr}$ , el valor de  $B$  utilizado fue 0.026 V. La Figura (5.15) muestra los valores de  $CR$  obtenidos. Se puede apreciar que los valores de  $CR$  del E0 son los más bajos en el orden de  $10^{-6}$  mm/año, pero al aumentar el contenido de etanol, los valores de  $CR$  cambiaron en dos décadas alcanzando valores entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  mm/año. Se pudo apreciar cómo la adición de etanol cambió los valores de  $CR$ , estos aumentaron sin embargo, las variaciones del contenido de etanol solo son significativas a concentraciones más altas (E80 y E100). Los valores de  $CR$  del E0 disminuyen a medida que aumenta el tiempo, mientras que las otras mezclas con contenido de etanol aumentan sus valores de  $CR$  a medida que aumenta el tiempo. Fue muy claro como la mezcla E100 alcanzó los valores más altos de  $CR$ .

### 5.2.2. Análisis con la transformada Synchronizing y la energía de Shannon

Como se pudo observar en la sección 5.1, las señales del ruido electroquímico de corriente están más relacionadas con el tipo de corrosión que las señales de ruido electroquímico de potencial. Teniendo conocimiento de lo anterior se analizaron las señales de ECN utilizando el método SST-SSE y se presentaron los resultados por rango de frecuencia, ver Figura (5.16). Los rangos de frecuencia se muestran en la Tabla 4.2.

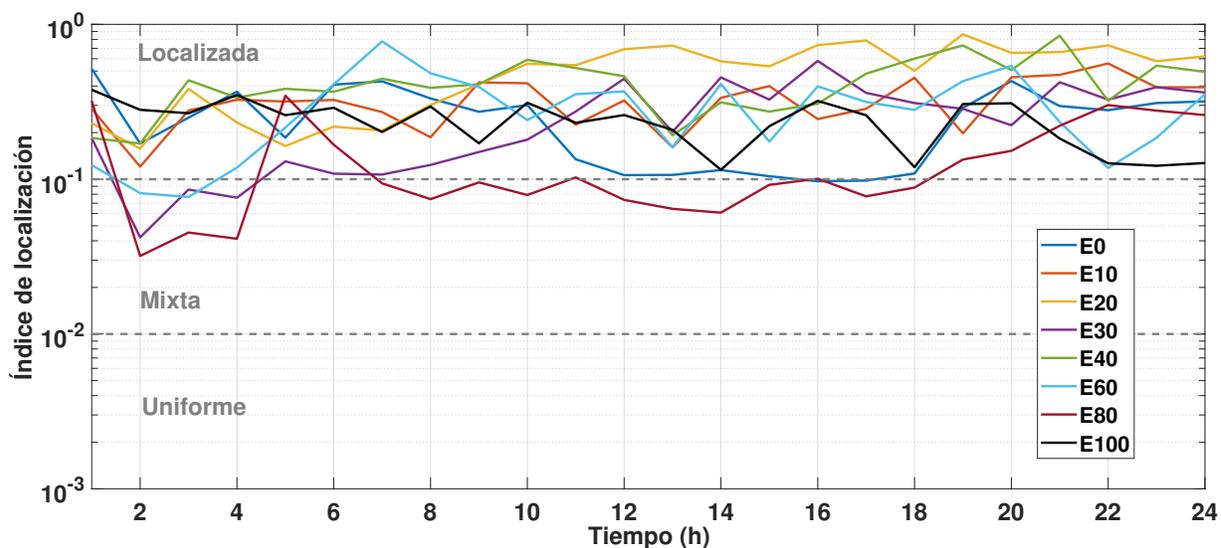


Figura 5.14: LI obtenido en las pruebas con las mezclas gasolina-etanol.

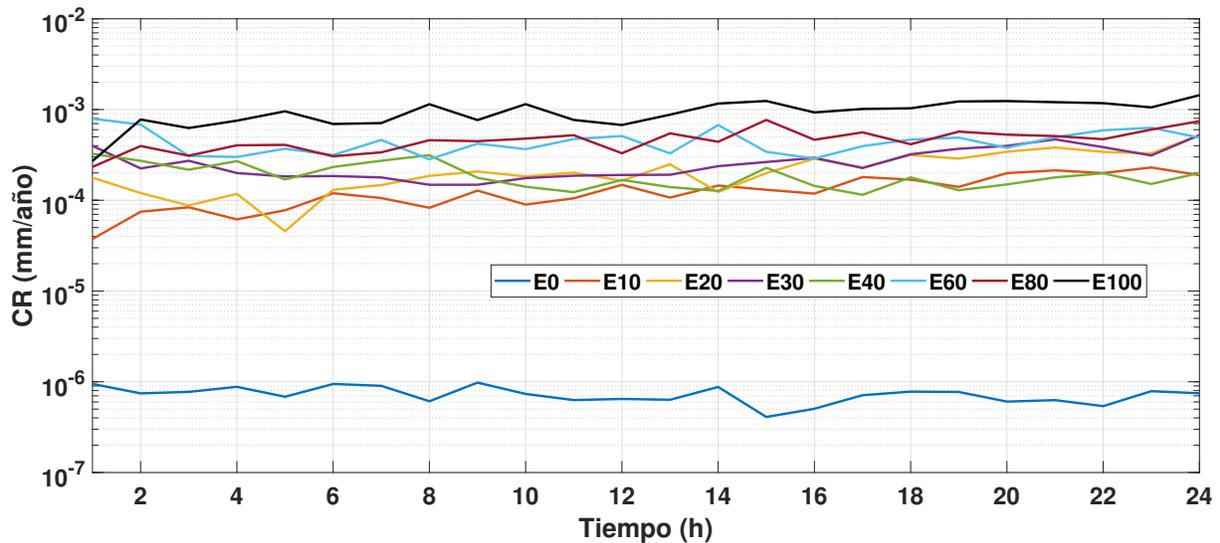


Figura 5.15: CR obtenida en las mezclas gasolina-etanol empleando la  $Rn$ .

En la Figura (5.16), cada diagrama de caja representa 72 registros de cada mezcla. Como se puede ver, el contenido de etanol aumenta los valores de SSE ya que el E0 presentó los valores más bajos y el E100 los valores más altos, lo que está asociado con el cambio en el tipo de corrosión y con la velocidad de corrosión. Los valores mínimos y máximos de cada combinación tuvieron un comportamiento diferente en los rangos de frecuencia de 3.9-7.8, 1.9-3.9 y 0.9-1.9 mHz. Este cambio indica principalmente una variación del tipo de corrosión.

Tabla 5.3: Rangos de frecuencia utilizados para evaluar las señales de ECN.

Número de rango ( $i$ )	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$f_{min}$ y $f_{max}$ (mHz)	250	125	62.5	31.3	15.6	7.8	3.9	1.9	0.9
	a	a	a	a	a	a	a	a	a
	500	250	125	62.5	31.3	15.6	7.8	3.9	1.9

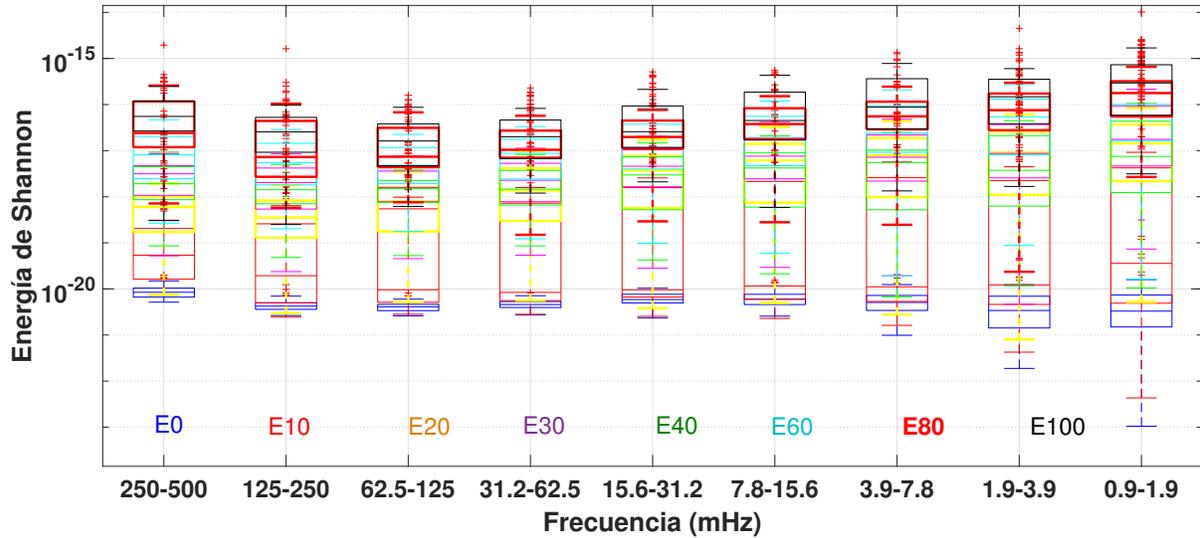


Figura 5.16: Análisis SST-SSE de las señales de ECN de las mezclas gasolina-etanol.

En la sección 5.1 se establecieron los umbrales para definir cada tipo de corrosión mediante el análisis SST pero fue a partir del análisis SST-SSE (Figura (5.12) b)) que se tomaron los valores máximos y mínimos (para formar áreas) de la SSE que registraron cada una de las soluciones y se asociaron al tipo de corrosión. Siendo entonces así que los valores del ácido sulfúrico representan la corrosión uniforme, los valores del cloruro de sodio corresponden a la corrosión localizada y los valores del agua desmineralizada a la pasivación del material. En la Figura (5.17), se muestra el comportamiento de la SSE obtenido del análisis de las señales de ECN de las mezclas de etanol y gasolina, y se comparó con los valores obtenidos en la Figura (5.12) b). La figura muestra los valores mínimos y máximos de SSE correspondientes a las mezclas de etanol y gasolina por cada uno de los rangos de frecuencia. Casi todos los valores mínimos y máximos de todas las mezclas de etanol y gasolina se encuentran debajo del área que indica la pasivación del material. Sin embargo, en los intervalos de frecuencia 3.9-7.8, 1.9-3.9 y 0.9-1.9 mHz, las mezclas E10 a E100 están dentro del rango de la corrosión localizada.

En la Tabla 5.4 se presenta la comparativa entre los resultados obtenidos con el Índice de localización y con la metodología SST-SSE para identificar el tipo de corrosión.

Usando la SST, se analizaron las señales EPN y ECN obteniendo una equivalencia entre la  $R_n$  e impedancia espectral de ruido cuando la frecuencia tiende a cero  $Z_n^0$ . La impedancia espectral de ruido  $Z_n$  se define en la ecuación (5.1), donde  $\Psi_V$  y  $\Psi_I$  son la densidad de potencia espectral de las señales de EPN y ECN, respectivamente (Botana y Marcos (2002)). Las señales de EN se analizaron directamente con la SST sin filtrar las señales porque la SST puede trabajar con señales no estacionarias (Homborg *et al.* (2016);

Tabla 5.4: Tipo de corrosión obtenido en la mezclas gasolina-etanol.

Mezcla	Tipo de corrosión	
	LI	SST-SSE
E0	Localizada	Pasivación
E10	Localizada	Pasivación
E20	Localizada	Pasivación
E30	Localizada y mixta	Pasivación
E40	Localizada	Pasivación
E60	Localizada y mixta	Localizada
E80	Localizada y mixta	Localizada
E100	Localizada	Localizada

Ma *et al.* (2017); Moshrefi *et al.* (2014)).

$$Z_n(f) = \sqrt{\frac{\Psi_{V(f)}}{\Psi_{V(f)}}} \quad (5.1)$$

La  $Z_n^0$  se define como la  $Z_n(f)$  cuando la frecuencia tiende a cero, ecuación (5.2).

$$Z_n^0 = \lim_{f \rightarrow 0} Z_n(f) \quad (5.2)$$

Como resultado del análisis de una señal con la SST se obtiene una matriz que representa los valores de acuerdo al tiempo (columnas) y la frecuencia (filas) se seleccionaron los valores en la última columna y se determinó la desviación estándar de estos. Estos datos corresponden al instante de tiempo más alto (1024 s) y teniendo el conocimiento de que  $f = 1/t_m$ , donde  $t_m$  es el tiempo de muestreo, el valor de la frecuencia será el mínimo. Por lo tanto, se calculó  $Z_n$  obteniendo la desviación estándar de la última columna de resultados de la SST en la señal de EPN, y dividiendo el resultado entre la misma operación en la señal de ECN. Luego se sustituyó  $Z_n$  en lugar de  $Rn$  en la ecuación (2.7) para obtener la densidad de corriente de corrosión y posteriormente obtener la velocidad de corrosión.

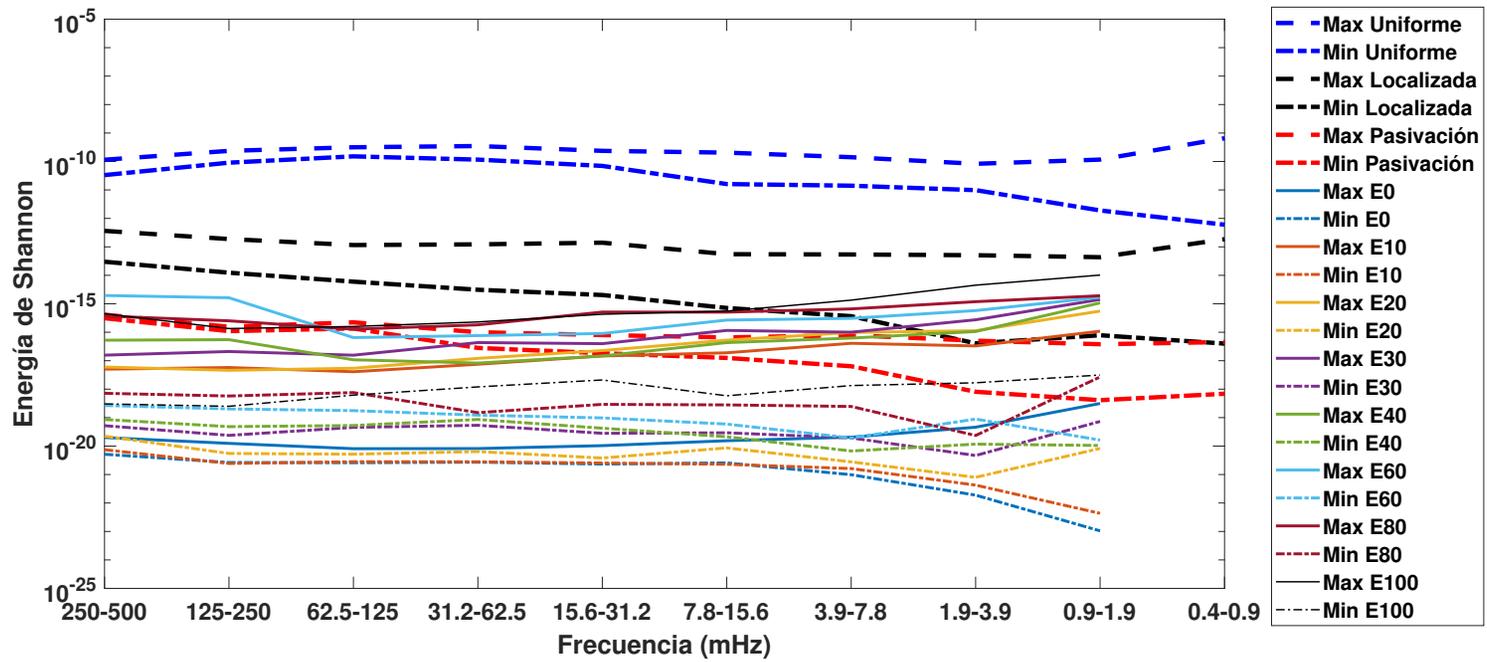


Figura 5.17: Valores máximos y mínimos obtenidos del análisis de SSE en las mezclas gasolina-etanol.

La Figura (5.18) muestra los resultados de  $CR$  obtenidos en las mezclas gasolina-etanol y se presentan de forma similar a la Figura (5.15).

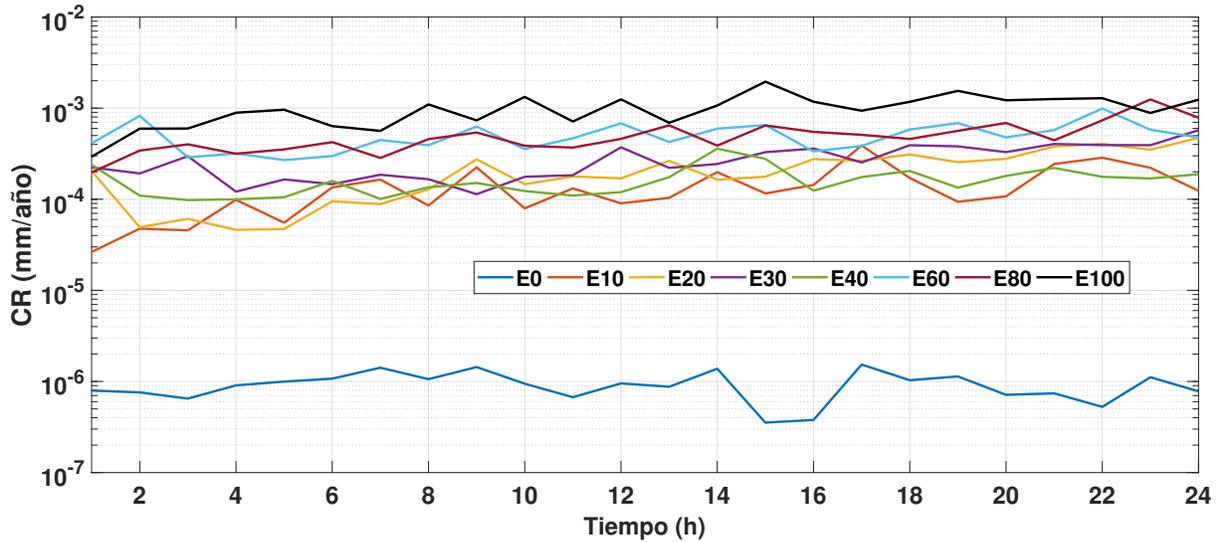


Figura 5.18:  $CR$  obtenida usando  $Z_n$ .

Tabla 5.5: Valores de  $CR$  obtenidos en las mezclas gasolina-etanol empleando  $R_n$  y  $Z_n$ .

Mezcla/parámetro	CR en mm/año	
	Usando $R_n$	Usando $Z_n$
E0	$7.278 \times 10^{-7}$	$9.257 \times 10^{-7}$
E10	$1.307 \times 10^{-4}$	$1.409 \times 10^{-4}$
E20	$2.241 \times 10^{-4}$	$2.117 \times 10^{-4}$
E30	$2.701 \times 10^{-4}$	$2.755 \times 10^{-4}$
E40	$1.926 \times 10^{-4}$	$1.639 \times 10^{-4}$
E60	$4.525 \times 10^{-4}$	$5.057 \times 10^{-4}$
E80	$4.690 \times 10^{-4}$	$5.079 \times 10^{-4}$
E100	$9.541 \times 10^{-4}$	$1.004 \times 10^{-3}$

De los resultados obtenidos, se puede apreciar que los valores de  $CR$  están en el mismo orden utilizando  $R_n$  y  $Z_n$ . El E0 tuvo los valores más bajos de  $CR$ , agregando bajos

contenidos de etanol (E10 y E20), los incrementos de  $CR$  fueron en dos décadas, pero a mayores contenidos de etanol (E80 y E100) los valores de  $CR$  aumentaron tres décadas.

Finalmente, se promediaron todos los valores de  $CR$  de cada combinación para obtener un solo valor y comparar ambos resultados, utilizando los resultados obtenidos con el método estadístico ( $Rn$ ) y los resultados obtenidos con la SST ( $Z_n$ ). El comparativo se presenta en la Tabla 5.5, se puede observar cómo la adición de etanol a la gasolina incrementó los valores de  $CR$  en tres décadas. Se aprecian cambios considerables en los valores de  $CR$  cuando el contenido de etanol es alto, especialmente en etanol puro (E100).

### 5.2.3. Discusión

Los vehículos de combustible flexible están diseñados para funcionar con más de un combustible, generalmente, gasolina mezclada con etanol o combustible de metanol, y ambos combustibles almacenados en un tanque común (Vicentini y Kronberger (2005)). En vehículos normales (diseñados para funcionar con gasolina), el etanol se puede usar a bajas concentraciones sin ninguna modificación, mejorando el rendimiento del motor y disminuyendo las emisiones contaminantes de escape (Bayraktar (2005)).

Aunque el alcohol es completamente miscible con agua en todas las proporciones, la gasolina y el agua son inmiscibles. Esto puede causar que el combustible mezclado contenga agua y provocar problemas de corrosión en los componentes mecánicos, especialmente en los componentes hechos de  $Cu$ , latón o  $Al$  (Hsieh *et al.* (2002); Yüksel y Yüksel (2004)). El alcohol puede reaccionar con la mayoría del caucho y causar atascos en la tubería de combustible.

Debido a que el  $Al$  y sus aleaciones se han utilizado ampliamente en las piezas de los ICE como pistones, cabezales y partes del sistema de inyección de combustible para vehículos de bajo consumo de combustible, principalmente porque es de baja densidad, se han desarrollado publicaciones que se han centrado en investigar la corrosión causada por el uso de etanol o mezclas gasolina-etanol. Cuando el  $Al$  metálico entra en contacto con el oxígeno o el agua este se pasivará rápidamente formando una capa protectora de óxido en la superficie del metal. En condiciones de etanol anhidro, cuando el  $Al$  metálico subyacente queda expuesto (por medios mecánicos, químicos u otros), el metal no puede reformar una capa pasiva debido a la ausencia de oxígeno y agua, por lo que el metal será atacado continuamente (Berlanga *et al.* (2011); Thomson *et al.* (2013); Yoo *et al.* (2011)).

El trabajo de Kane y Maldonado (2004) explicó que el agua y el etanol son todos medios próticos capaces de sostener la transferencia de electrones y la ionización del átomo de hidrógeno, por lo tanto, en la mayoría de los casos, los procesos de corrosión y las interacciones galvánicas serían termodinámicamente similares en ambos, agua y etanol. A pesar de esto, la conductividad del etanol es de un orden de magnitud menor, lo que favorece la disminución de la velocidad de las reacciones de corrosión (Berlanga *et al.*

(2011)).

El etanol puede generar corrosión uniforme (causada por impurezas iónicas, iones cloruro y ácido acético), corrosión localizada (las aleaciones *Al* con fases ricas en silicio, *Si*, actúan como zonas catódicas, favoreciendo la formación de celdas de corrosión), corrosión seca (atribuida a la molécula de etanol y su polaridad) y corrosión húmeda (causada por agua azeotrópica) (Agarwal (2007); Nie *et al.* (2007)). Por lo tanto, se espera que las mezclas de etanol anhidro recientemente formuladas tengan un efecto corrosivo relativamente pequeño, es decir, la corrosión uniforme que pasiva el material y en áreas localizadas de pequeñas concentraciones, la reacción de corrosión podría ser esporádica, causando corrosión por picadura (Baena *et al.* (2012); Singh (2009)).

En trabajos sobre la corrosión usando *Al*, gasolina y etanol Nie *et al.* (2007) expuso las aleaciones *Al* 319 y *Al* 6061 a las mezclas E30, E85 y E100. Descubrieron que las picaduras generadas por la corrosión en la superficie de la aleación Al319 se ubicaban principalmente en las partículas de *Si*, pero las picaduras pequeñas en la superficie de la aleación de *Al* 6061 se distribuyeron uniformemente.

Los trabajos de Jafari *et al.* (2010) y Jafari *et al.* (2011) expusieron *Al* y otros materiales metálicos de un sistema de inyección de combustible a mezclas de etanol y gasolina. Entre los materiales metálicos investigados, la aleación de soldadura fuerte exhibió el menor ataque de corrosión y la aleación *Al* 6061 mostró los incrementos más bajos en la *CR* tanto en gasolina mezclada con etanol libre de agua como contaminada con agua. Se produjo corrosión uniforme en la superficie de las muestras tanto en gasolina mezclada con etanol libre de agua como contaminada con agua, pero no se observó ningún ataque localizado.

En Peña-Ballesteros *et al.* (2012) se desarrollaron pruebas con duraluminio y soluciones de E15 y E20 en tiempos de inmersión de 21 y 14 días observando una baja pérdida de masa debido a la capa pasiva formada. Sin embargo, para las mezclas E20 y E100, aparecieron signos de corrosión, causados por la presencia de varias fases, de las cuales el  $MgZn_2$  se comportó como una zona anódica que hizo que el material fuera susceptible a la corrosión. El aluminio presentó susceptibilidad a la corrosión intergranular y la máxima *CR* calculada fue  $2.28 \times 10^{-2}$  mpy, lo que permitió clasificar las mezclas como un medio corrosivo bastante bajo.

Usando aluminio, Baena *et al.* (2012) lo expuso a la gasolina obteniendo una *CR* de 0.0014 mm/año después de 30 días de inmersión, que luego disminuyó a un valor de 0.0006 mm/año después de 90 días, probablemente debido a la pasivación de la superficie. Mientras tanto, el *Al* en E20 reveló una *CR* de 0.0013 y 0.0008 mm/año después de 30 y 90 días de inmersión, respectivamente. Los valores de *CR* obtenidos en gasolina y E20 fueron muy similares, lo que implicó que el *Al* en presencia de E20 tiende a la pasivación y, en consecuencia, su *CR* disminuye con el tiempo.

Según los trabajos anteriores, la gasolina produce un bajo efecto corrosivo y este se ve claramente representado en la Figura (5.17) donde el comportamiento de la SSE del E0 tuvo valores más bajos que el comportamiento de la SSE del  $diH_2O$ . El etanol puede exhibir un comportamiento corrosivo similar al del agua, por esta razón, el comportamiento de la SSE de las mezclas con contenido de etanol tenía valores en el rango del comportamiento del agua. Algunos valores de SSE de las mezclas de etanol y gasolina alcanzaron los valores de SSE del  $NaCl$  indicando la presencia de corrosión localizada, pero solo en los rangos de frecuencia más baja. La corrosión localizada se ha asociado con el contenido de  $Si$  en las aleaciones de  $Al$ .

El comportamiento de la SSE de las mezclas de etanol y gasolina fue mejor que los resultados del Índice de localización, porque este índice indicó que todas las mezclas produjeron corrosión localizada, incluida la gasolina pura (E0), y solo el E80 y E30 exhibieron corrosión mixta. Aunque las mezclas de etanol y gasolina causan corrosión localizada en el  $Al$ , los valores en el LI indicaron una corrosión localizada alta que solo puede ser causada por un alto contenido de cloruros como es el caso del  $NaCl$ . Esto corrobora cómo, en ciertas condiciones, el LI obtiene resultados erróneos y por qué algunos autores no están de acuerdo con su uso y concluyen que el LI debe considerarse como una medida de la desviación del comportamiento idéntico supuesto de los dos electrodos de trabajo y no como un indicador de los mecanismos de corrosión Cottis (2001); Cottis *et al.* (2001); Mansfeld y Sun (1999); Nagiub y Mansfeld (2002).

En el caso de la velocidad de corrosión, los resultados esperados fueron favorables utilizando el método estadístico y la SST. Con ambos parámetros,  $Rn$  y  $Z_n$ , los valores de la velocidad de corrosión incrementaron a medida que aumenta el contenido de etanol y los valores de CR son similares a los obtenidos en trabajos previos (Baena *et al.* (2012); Peña-Ballesteros *et al.* (2012)), ver Tabla 5.6.

Un aspecto importante es que el comportamiento de la energía de Shannon de las señales de corriente, después de su análisis con la transformada de Synchronosqueezing, ayudó a identificar el tipo de corrosión y podría tener una relación muy estrecha con la velocidad de corrosión.

Tabla 5.6: Trabajos reportados sobre sobre el tipo de corrosión y velocidad de corrosión causado por mezclas gasolina-etanol.

Trabajo	Material	Mezcla	Tipo de corrosión	$Rn$ o $CR$
Nie <i>et al.</i> (2007)	$Al$ 319	E85	localizada	$0.430 \times 10^6$ $\Omega/cm^2$
Continúa en la siguiente página				

Trabajo	Material	Mezcla	Tipo de corrosión	$Rn$ o $CR$
Nie <i>et al.</i> (2007)	Al 6061	E85	uniforme	$0.286 \times 10^6$ $\Omega/cm^2$
Jafari <i>et al.</i> (2010)	Al 6061	E0	uniforme	$8.20 \times 10^{-6}$ mpy
Jafari <i>et al.</i> (2010)	Al 6061	E5	uniforme	$1.40 \times 10^{-5}$ mpy
Jafari <i>et al.</i> (2010)	Al 6061	E10	uniforme	$1.57 \times 10^{-5}$ mpy
Jafari <i>et al.</i> (2010)	Al 6061	E15	uniforme	$1.80 \times 10^{-5}$ mpy
Jafari <i>et al.</i> (2011)	Al 6061	E0 (agua contaminada, 1%)	uniforme	$7.92 \times 10^{-6}$ mm/año
Jafari <i>et al.</i> (2011)	Al 6061	E0 + agua	uniforme	$8.20 \times 10^{-6}$ mm/año
Jafari <i>et al.</i> (2011)	Al 6061	E5 + agua contaminada (1%)	uniforme	$1.24 \times 10^{-5}$ mm/año
Jafari <i>et al.</i> (2011)	Al 6061	E5 + agua	uniforme	$1.40 \times 10^{-5}$ mm/año
Jafari <i>et al.</i> (2011)	Al 6061	E10 + agua contaminada (1%)	uniforme	$2.04 \times 10^{-5}$ mm/año
Jafari <i>et al.</i> (2011)	Al 6061	E10 + agua	uniforme	$1.57 \times 10^{-5}$ mm/año
Jafari <i>et al.</i> (2011)	Al 6061	E15 + agua contaminada (1%)	uniforme	$2.11 \times 10^{-5}$ mm/año
Jafari <i>et al.</i> (2011)	Al 6061	E15 + agua	uniforme	$1.80 \times 10^{-5}$ mm/año
Peña-Ballesteros <i>et al.</i> (2012)	duraluminio	E15	pasivación	$3.5564 \times 10^{-4}$ mpy
Peña-Ballesteros <i>et al.</i> (2012)	duraluminio	E20	localizada	$1.0614 \times 10^{-3}$ mpy

Continúa en la siguiente página

Trabajo	Material	Mezcla	Tipo de corrosión	$Rn$ o $CR$
Peña-Ballesteros <i>et al.</i> (2012)	duraluminio	E100	localizada	$2.2806 \times 10^{-2}$ mpy
Baena <i>et al.</i> (2012)	Al 4032	E0	pasivación	$6.00 \times 10^{-4}$ mm/año
Baena <i>et al.</i> (2012)	Al 4032	E20	pasivación	$8.00 \times 10^{-4}$ mm/año
Baena <i>et al.</i> (2012)	Al 4032	E20 + etanolamina	pasivacion	$7.00 \times 10^{-4}$ mm/año
Baena <i>et al.</i> (2012)	Al 4032	E20 + dietanolamina	pasivación	$8.00 \times 10^{-4}$ mm/año
Método propuesto en esta investigación	Al 6061-T6	E0	pasivación	$9.257 \times 10^{-07}$ mm/año
Método propuesto en esta investigación	Al 6061-T6	E10	pasivación	$1.409 \times 10^{-04}$ mm/año
Método propuesto en esta investigación	Al 6061-T6	E20	pasivación	$2.117 \times 10^{-04}$ mm/año
Método propuesto en esta investigación	Al 6061-T6	E30	pasivación	$2.755 \times 10^{-04}$ mm/año
Método propuesto en esta investigación	Al 6061-T6	E40	pasivación	$1.639 \times 10^{-04}$ mm/año
Método propuesto en esta investigación	Al 6061-T6	E60	localizada	$5.057 \times 10^{-04}$ mm/año
Método propuesto en esta investigación	Al 6061-T6	E80	localizada	$5.079 \times 10^{-04}$ mm/año
Método propuesto en esta investigación	Al 6061-T6	E100	localizada	$1.004 \times 10^{-03}$ mm/año

### 5.3. Conclusión

Una vez realizada la aplicación de la metodología propuesta, basada en el uso de la transformada Synchronsqueezing y la energía de Shannon, en el análisis de las señales de ruido electroquímico para la medición de la velocidad de corrosión e identificación del tipo de corrosión se pudo corroborar que existieron ventajas en comparación con el método estadístico y la transformada Wavelet.

El análisis del tipo de corrosión empleando soluciones que generan distintos tipos de corrosión en el aluminio ( $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ ) permitió definir como interpretar las gráficas con representación en tiempo-frecuencia y amplitud obtenidas tras el análisis con la transformada Synchronsqueezing para relacionarlos con el tipo de corrosión. Mientras que la obtención de los valores de la energía de Shannon por rangos de frecuencia permitió tener una mejor apreciación del tipo de corrosión o comportamiento de la corrosión, sobre todo en la mezcla gasolina-etanol donde las gráficas de la SST resultaban difíciles de interpretar. Sobre todo por la casi imperceptible actividad sobre la superficie del material.

No se presentaron las gráficas del análisis SST de las señales de EN de las mezclas gasolina-etanol ya que de acuerdo a los valores de la amplitud obtenidos con las tres soluciones de referencia ( $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ ) las gráficas de las mezclas gasolina-etanol presentarían solamente pasivación. No obstante, mediante el análisis SST-SSE se obtuvieron valores de SSE inferiores a los valores correspondientes a la pasivación ( $diH_2O$ ) pero en ciertos rangos de frecuencia los valores de SSE llegaron a estar dentro del rango de los valores pertenecientes al  $NaCl$ , el cual genera corrosión localizada sobre el aluminio.

Para corroborar los resultados encontrados con las mezclas gasolina-etanol se recurrió a la literatura, revisando trabajos donde se involucrara la mezcla gasolina-etanol y aleaciones de aluminio. La comparativa realizada arrojó una gran similitud entre el tipo de corrosión y la velocidad de corrosión obtenida con la metodología propuesta. Se prepararon muestras del aluminio 6061-T6 para su análisis en el microscopio electrónico de barrido, tras la exposición a las mezclas gasolina-etanol, pero debido a la contingencia registrada se ha pospuesto su análisis quedando como trabajo futuro.

## Capítulo 6

### Conclusiones

En esta investigación se desarrolló una metodología para el análisis de la corrosión en una aleación de aluminio 6061-T6 expuesta a mezclas gasolina-etanol. Siendo evaluadas las mezclas de gasolina con 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 y 100 % de etanol. Para estudiar la corrosión, tipo y velocidad de corrosión, se midieron las señales de ruido electroquímico empleando la transformada Synchrosqueezing y la energía de Shannon. Para realizar las pruebas se tuvieron que elaborar las sondas de medición con electrodos de la aleación de aluminio y registrar las señales de ruido electroquímico, de potencial y de corriente, usando equipo especializado.

Antes de estudiar las señales de EN generadas por las mezclas gasolina-etanol se identificó el tipo de corrosión en soluciones de ácido sulfúrico al 15 %, cloruro de sodio al 3.5 % y agua desmineralizada pues se tiene conocimiento en la literatura que estas soluciones generan distintos tipos de corrosión en el aluminio. El análisis en las tres soluciones incluyó la comparativa de los resultados obtenidos con la SST y SST-SSE contra los resultados obtenidos por el índice de localización del método estadístico y los cristales de energía obtenidos con la transformada Wavelet. Los resultados del análisis permitieron encontrar una correlación entre el tipo de corrosión y los valores de la SSE, así como con la amplitud de la frecuencia en las gráficas de los resultados del análisis con la SST.

El análisis SSE mostró que la pasivación del material está relacionada con bajos valores de SSE (del orden entre  $10^{-19}$  y  $10^{-16}$ ), los niveles de energía varían según la frecuencia analizada. En el análisis SST, la pasivación corresponde a amplitudes bajas, en especial los valores obtenidos con las señales de corriente donde las amplitudes abarcan del orden de  $10^{-13}$  a  $10^{-11}$ . Además, se demostró que la corrosión uniforme está relacionada con altos valores de SSE (del orden de  $10^{-13}$  a  $10^{-10}$ ) y grandes amplitudes en la SST (del orden de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  en los resultados de la señal de corriente).

Por lo tanto, fue posible identificar la pasivación del material, la corrosión mixta, la corrosión localizada y la corrosión generalizada. El análisis con la WT no proporcionó

información relevante sobre el tipo de corrosión pues el comportamiento de los cristales de energía no se pudo definir de manera clara para cada una de las soluciones. Luego, el análisis con las mezclas de gasolina y etanol ayudó a corroborar que el SST-SSE puede identificar el tipo de corrosión y es capaz de diferenciar el comportamiento de la corrosión causada por la adición de etanol a la gasolina. El índice de localización pudo identificar el tipo de corrosión en el cloruro de sodio (corrosión localizada) y en el agua (corrosión mixta, indicando la pasivación), pues a pesar de que si logra identificar el tipo de corrosión que genera el ácido sulfúrico sobre el aluminio (corrosión uniforme) solo cuando la corrosión está muy avanzada es cuando presenta este comportamiento mientras que con la SST y SST-SSE desde los primeros instantes de las pruebas se pudo hacer la identificación del tipo de corrosión.

Por su parte, en las pruebas con las mezclas gasolina-etanol, el uso de la SST-SSE permitió identificar los cambios en el tipo de corrosión de manera más clara que con el índice de localización. Esto debido a que los resultados del LI indicaban que todas las mezclas presentaban corrosión localizada y solo las mezclas E30 y E80 indicaban un poco de corrosión mixta. Con los valores de SSE fue posible observar como con bajos contenidos de etanol el aluminio se pasiva y conforme aumenta el contenido de etanol la corrosión tiende a ser localizada aunque se observó que no se logran los mismos valores de SSE que genera la corrosión localizada debida al cloruro de sodio.

En cuanto a la velocidad de corrosión, los cálculos realizados con la  $R_n$  y con la  $Z_n$  fueron muy similares pero ambos dentro de los rangos de las velocidades de corrosión obtenidas en trabajos reportados en la literatura. Además, los valores de SSE podrían ayudar a identificar los cambios en la velocidad de corrosión. La adición de etanol a la gasolina produjo un incremento de los valores de la  $CR$  del orden de  $10^{-7}$  mm/año a  $10^{-4}$  mm/año e incluso, con el 100 % de etanol valores cercanos al orden de  $10^{-3}$  mm/año. Aunque se presentó el aumento en la velocidad de corrosión a causa de la adición de etanol a la gasolina los valores aún son muy pequeños para considerarse un riesgo grande para las piezas metálicas .

## 6.1. Resultados principales

- El análisis SST permitió identificar el tipo de corrosión (localizada, mixta, uniforme y también la situación de pasivación) tanto en el tiempo como en frecuencia en la aleación de aluminio expuesta a soluciones de  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$ .
- El SST-SSE es capaz de obtener un comportamiento de corrosión definido según el tipo de corrosión y según la velocidad de la corrosión.
- A diferencia del LI el método SST-SSE permite identificar el tipo de corrosión en

los fases iniciales de la corrosión. Pues en las pruebas con ácido sulfúrico la prueba tuvo que extenderse más de 245 horas (la propagación de la corrosión es lenta) para alcanzar valores de LI que indican corrosión uniforme en el metal, Figura (5.4). Pero, aplicando el análisis SST-SSE, se determinó la presencia de corrosión uniforme en las primeras 28 horas de la prueba.

- El análisis WT obtuvo comportamientos de corrosión que solo podrían ser diferenciables en algunos cristales, pero con el análisis SST-SSE es fácil diferenciar cada uno de los comportamientos de corrosión que las soluciones de  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$  produjeron en la aleación de aluminio.
- El método SST-SSE no necesita un método de preprocesamiento para eliminar la tendencia DC de las señales de ruido electroquímico. Esta es una tarea que tiene que realizarse de manera adecuada pues se puede perder información importante o la señal puede contener información poco útil.
- El método SST-SSE además de poder identificar los grandes cambios en el tipo de corrosión en el *Al* debido a las soluciones de  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$  y  $diH_2O$  pudo identificar las pequeñas variaciones en el tipo de corrosión que causó la adición de etanol a la gasolina.
- La combinación de la técnica de ruido electroquímico y el método SST-SSE resultó ser una buena combinación para el análisis de la corrosión en las mezclas gasolina-etanol pues debido a la baja conductividad de esta mezcla resulta complicado realizar ensayos electroquímicos donde se polariza la muestra como la resistencia a la polarización o la espectroscopía de impedancia electroquímica donde se suele agregar un electrolito auxiliar para aumentar la conductividad.

## 6.2. Contribución

La principal contribución por parte de esta investigación fue que se propuso un método para analizar las señales de ruido electroquímico usando la combinación de la transformada Synchrosqueezing y la energía de Shannon para determinar el tipo de corrosión y la velocidad de corrosión de una aleación de aluminio expuesta a diferentes electrolitos, en especial, la mezcla gasolina-etanol la cual representó un reto por su baja conductividad y las pequeñas variaciones en la concentración de etanol.

### 6.3. Originalidad

La originalidad de esta investigación consistió en la aplicación de una transformada con una buena resolución tiempo-frecuencia e ideal para señales no estacionarias como es el caso de la transformada Synchrosqueezing además de emplear de manera combinada la energía de Shannon para determinar el tipo de corrosión y velocidad de corrosión presentes en materiales metálicos expuestos a electrolitos. Anteriormente se había comenzado a analizar las señales de ruido electroquímico con parámetros estadísticos y posteriormente análisis en frecuencia y tiempo-frecuencia pero no se ha establecido una metodología concreta. Con el método de análisis propuesto, se puede visualizar la corrosión en una representación tiempo-frecuencia y amplitud. Además, se definieron valores de energía de Shannon para los tipos de corrosión que se presentan en el material.

El uso de la metodología propuesta brindó ciertas ventajas, entre ellas el no requerir filtrar las señales, identificar los cambios en el tipo de corrosión en fases tempranas de las pruebas y poder diferenciar los cambios en el tipo de corrosión y velocidad de corrosión de acuerdo al electrolito empleado. Como desventajas de esta metodología una de las principales es el costo computacional ya que en ciertos casos, dependiendo de la aleación y electrolito involucrado, los resultados obtenidos con otras metodologías requieren de menores recursos computacionales, sobre todo los parámetros obtenidos de manera estadística. Al utilizar la mezcla gasolina-etanol, los resultados obtenidos solamente podrían estar ofreciendo información sobre el aumento de la conductividad de la mezcla debido a la adición del etanol y no información relacionada con los procesos de corrosión.

### 6.4. Trabajos futuros

A partir de las posibilidades que se observaron con el método SST-SSE y las pruebas realizadas durante la investigación se contemplan los siguientes trabajos futuros.

- Realizar pruebas utilizando electrodos con un recubrimiento previo y una picadura creada mecánicamente y que se conozcan sus dimensiones para medir las señales de EN y analizarlas con la SST para tratar de determinar el tamaño de la picadura mediante las gráficas tiempo-frecuencia-amplitud.
- Realizar pruebas de corrosión acelerada para establecer la relación entre la velocidad de corrosión y los valores de la energía de Shannon.
- Evaluar señales de corrosión bajo tensión con la SST y SST-SSE para determinar si es posible identificar este tipo de corrosión.

- Analizar las señales de EN utilizando transformadas fraccionarias.

## Bibliografía

- Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F., y Marcos, M. (1999a). Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data. *Electrochimica Acta*, 44:4805–4816.
- Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F., Marcos, M., y Sanchez-Amaya, J. (2001). Use of wavelets to study electrochemical noise transients. *Electrochimica Acta*, 46(15):2353–2361.
- Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F. J., y Marcos, M. (1999b). Seguimiento de diferentes tipos de corrosión mediante la aplicación de la transformada de wavelets a registros de ruido en corriente. *Revista de Metalurgia*, 35(6):384–391.
- Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F. J., y Marcos, M. (1999c). Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data. *Electrochimica Acta*, 44:4805–4816.
- Agarwal, A. K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in energy and combustion science*, 33(3):233–271.
- Aguilar-Rivera, N. (2007). Bioetanol de la caña de azúcar. *Avances en investigación Agropecuaria*, 11(3).
- Albístur, G. y Berlanga, L. (2008). Corrosión bajo tensión de un acero al carbono en mezclas de bioetanol y gasolina. En *Anales de la Mecánica de la Fractura*, volumen 1, pp. 34–35.
- Amezquita-Sánchez, J. P. y Adeli, H. (2015). Synchrosqueezed wavelet transform-fractality model for locating, detecting, and quantifying damage in smart highrise building structures. *Smart Materials and Structures*, 24(6):065034.
- Amirou, A., Ould-Abdeslam, D., Zidelmal, Z., Aidene, M., y Merckle, J. (2014). Using S-Transform and Shannon energy for electrical disturbances detection. En *IECON 2014 - 40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, pp. 2452–2457.

- Arellano-Pérez, J. H., Ramos-Negrón, O. J., Escobar-Jiménez, R. F., Gómez-Aguilar, J. F., y Uruchurtu-Chavarín, J. (2018). Development of a portable device for measuring the corrosion rates of metals based on electrochemical noise signals. *Measurement*, (122):73–81.
- ASTM (1999). Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements: G 102-89. *American Society for Testing and Materials*.
- Aung, N. N. y Liu, X. (2012). High temperature electrochemical sensor for in situ monitoring of hot corrosion. *Corrosion Science*, 65:1–4.
- Baena, L., Gómez, M., y Calderón, J. (2012). Aggressiveness of a 20 % bioethanol–80 % gasoline mixture on autoparts: I behavior of metallic materials and evaluation of their electrochemical properties. *Fuel*, 95:320–328.
- Bahrami, M., Shahidi, M., y Hosseini, S. (2014). Comparison of electrochemical current noise signals arising from symmetrical and asymmetrical electrodes made of Al alloys at different pH values using statistical and wavelet analysis. Part I: neutral and acidic solutions. *Electrochimica Acta*, 148:127–144.
- Bardin, I. V., Bautin, V. A., Gudoshnikov, S. A., Seferyan, A. G., Ljubimov, B. Y., y Usov, N. A. (2016). Investigation of quasi-stationary magnetic fields of corrosion currents of zinc-copper cells using giant magneto-impedance magnetometer. *Corrosion Science*, 109:257–262.
- Bayraktar, H. (2005). Experimental and theoretical investigation of using gasoline–ethanol blends in spark-ignition engines. *Renewable energy*, 30(11):1733–1747.
- Beck, P. J., Hamilton, B. A., Shepherd, R., Cemenska, R. A., y Lautman, L. A. (1997). Performance, engine durability and oil life analysis of pilot ignition natural gas engines. Technical report, SAE Technical Paper.
- Berlanga, L. C., Biezma, M., y Fernández, Carrasquilla, J. (2011). Revisión y estado del arte de la corrosividad del etanol y sus mezclas con gasolina. *Revista de Metalurgia*, 2011, 47 (6). Págs. 507-518.
- Bertocci, U., Huet, F., Nogueira, R., y Rousseau, P. (2002). Drift removal procedures in the analysis of electrochemical noise. *Corrosion*, 58(4):337–347.
- Beyramienanlou, H. y Lotfivand, N. (2017). Shannon’s energy based algorithm in ECG signal processing. *Computational and mathematical methods in medicine*, 2017:1–16.

- Bhola, S. M., Bhola, R., Jain, L., Mishra, B., y Olson, D. L. (2011). Corrosion behavior of mild carbon steel in ethanolic solutions. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20(3):409–416.
- Botana, J. y Marcos, M. (2002). Ruido electroquímico, métodos de análisis. *Universidad de Cadiz, Septem Ediciones, España*.
- Camarena-Martínez, D., Pérez-Ramírez, C. A., Valtierra-Rodríguez, M., Amezquita-Sánchez, J. P., y Romero-Troncoso, R. J. (2016). Synchrosqueezing transform-based methodology for broken rotor bars detection in induction motors. *Measurement*, (90):519–525.
- Cappeln, F., Bjerrum, N., y Petrushina, I. (2005). Electrochemical Noise Measurements of Steel Corrosion in the Molten NaCl- $K_2SO_4$  System. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(7):B228–B235.
- Chen, A., Cao, F., Liao, X., Liu, W., Zheng, L., Zhang, J., y Cao, C. (2013). Study of pitting corrosion on mild steel during wet–dry cycles by electrochemical noise analysis based on chaos theory. *Corrosion Science*, 66:183–195.
- Chen, Y., Sun, R., Zhou, A., y Zaveri, N. (2008). Fractional order signal processing of electrochemical noises. *Journal of Vibration and Control*, 14(9-10):1443–1456.
- Cheng, Y., Luo, J., y Wilmott, M. (2000). Spectral analysis of electrochemical noise with different transient shapes. *Electrochimica Acta*, 45(11):1763–1771.
- Cortés, M. M. T. y Hortiz, H. P. (2004). Corrosión. *Hipótesis: Apuntes científicos unian-dinos*, (4):13–18.
- Cottis, R. A. (2001). Interpretation of electrochemical noise data. *CORROSION*, 57(3):265–285.
- Cottis, R. A., Al-Awadhi, M. A. A., Al-Mazeedi, H., y Turgoose, S. (2001). Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise. *Electrochimica Acta*, 46(24):3665–3674.
- Cramer, S. D. y Covino, Bernard S., J. (2005). *Corrosion: Materials*. ASM International.
- Dahman, Y., Dignan, C., Fiayaz, A., y Chaudhry, A. (2019). An introduction to biofuels, foods, livestock, and the environment. En *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*, pp. 241–276. Elsevier.

- Daubechies, I., Lu, J., y Wu, H.-T. (2011). Synchrosqueezed wavelet transforms: An empirical mode decomposition-like tool. *Applied and computational harmonic analysis*, 30(2):243–261.
- Daubechies, I. y Maes, S. (1996). A nonlinear squeezing of the continuous wavelet transform based on auditory nerve models. *Wavelets in medicine and biology*, pp. 527–546.
- Davis, J. R. (1999). *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. ASM International.
- Dong, S., Liao, Y., Tian, Q., Luo, Y., Qiu, Z., y Song, S. (2006). Optical and electrochemical measurements for optical fibre corrosion sensing techniques. *Corrosion science*, 48(7):1746–1756.
- dos R de Faria Neto, A., de Souza, A. P. N., Passos, R. R., dos S Pereira, M., Pocrifka, L. A., de Souza, R. F. B., y da C Rios, E. (2019). Evaluation of paullinia cupana as a green corrosion inhibitor for carbon steel utilizing gravimetric and electrochemical noise techniques. *Materials Research Express*, 6(7):076522.
- Edgemon, G. L. (2004). Design and performance of electrochemical noise corrosion monitoring systems at the hanford site. Technical report, CH2M (US).
- Espada, L., Sanjurjo, M., Urréjola, S., Bouzada, F., Rey, G., y Sánchez, A. (2003). Ventajas del análisis Wavelet sobre el análisis de Fourier para la interpretación del ruido electroquímico. *Revista de Metalurgia*, 39(Extra):72–79.
- Esparza-Zúñiga, E., Veloz-Rodríguez, M., Chavarín, J. U., y Cruz, V. R. (2011). Corrosion of carbon steel in sour water from the oil industry: the effect of temperature. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6:5016–5030.
- Feng, Z., Chen, X., y Liang, M. (2015). Iterative generalized synchrosqueezing transform for fault diagnosis of wind turbine planetary gearbox under nonstationary conditions. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 52:360–375.
- Ferreira, E. A., Della Noce, R., Fugivara, C. S., y Benedetti, A. V. (2013). Influence of ethanol, acidity and chloride concentration on the corrosion resistance of AISI 316L stainless steel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(3):397–405.
- Gallo, G. E. y Popovics, J. S. (2012). Monitoring active corrosion of metals in natural environments with magnetometry. *Corrosion Science*, 63:1–4.
- García-Bustamante, C. A. y Masera-Cerutti, O. (2016). Estado del arte de la bioenergía en México. *Red Temática de Bioenergía (RTB) del Conacyt*.

- García-Ochoa, E. y Corvo, F. (2015). Using recurrence plot to study the dynamics of reinforcement steel corrosion. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 51(4):716–724.
- Garita, A. L. (2014). Evaluación de monitores electroquímicos para estudios de corrosión atmosférica del acero al carbono. *TECNOLOGÍA en marcha*, 27(2):3–13.
- Genescá, J. (2002). Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. *Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México*.
- Graham, A. H., Robbins, J., Bowen, C. R., y Taylor, J. (2011). Commercialisation of cmos integrated circuit technology in multi-electrode arrays for neuroscience and cell-based biosensors. *Sensors*, 11(5):4943–4971.
- Groysman, A. y Erdman, N. (2000). A study of corrosion of mild steel in mixtures of petroleum distillates and electrolytes. *Corrosion*, 56(12):1266–1271.
- Guadalupe, TRES and Arriaga, Roberto and URUCHURTU, Jorge and others (2001). Monitoreo por ruido electroquímico de la corrosión del acero en una atmósfera contaminada. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 17(4):171–178.
- Gusmano, G., Montesperelli, G., y De Grandis, A. (1998). Corrosion detection of carbon steel in water/oil two phases environment by electrochemical noise analysis. En *Materials science forum*, volumen 289, pp. 763–770. Trans Tech Publ.
- Han, J. y van der Baan, M. (2013). Empirical mode decomposition for seismic time-frequency analysis. *Geophysics*, 78(2):O9–O19.
- Hernández, J., Romero, R., Juárez, D., Escobar, R., y Siqueiros, J. (2009). A neural network approach and thermodynamic model of waste energy recovery in a heat transformer in a water purification process. *Desalination*, 243(1):273–285.
- Herrera, R. H., Han, J., y van der Baan, M. (2014). Applications of the synchrosqueezing transform in seismic time-frequency analysis. *Geophysics*, 79(3):V55–V64.
- Herry, C. L., Frasch, M., Seely, A. J., y tieng Wu, H. (2017). Heart beat classification from single-lead ECG using the synchrosqueezing transform. *Physiological Measurement*, 38(2):171–187.
- Homborg, A., Cottis, R., y Mol, J. (2016). An integrated approach in the time, frequency and time-frequency domain for the identification of corrosion using electrochemical noise. *Electrochimica Acta*, 222:627–640.

- Homborg, A., Tinga, T., Zhang, X., Van Westing, E., Oonincx, P., Ferrari, G., De Wit, J., y Mol, J. (2013). Transient analysis through Hilbert spectra of electrochemical noise signals for the identification of localized corrosion of stainless steel. *Electrochimica acta*, 104:84–93.
- Homborg, A. M., Tinga, T., Zhang, X., Van Westing, E. P. M., Oonincx, P. J., De Wit, J. H. W., y Mol, J. M. C. (2012). Time-frequency methods for trend removal in electrochemical noise data. *Electrochimica Acta*, 70:199–209.
- Horta Nogueira, L. A. (2004). Aspectos complementarios para la definición de un programa de bioetanol en américa central: Proyecto uso sustentable de hidrocarburos (convenio cepal).
- Hsieh, W.-D., Chen, R.-H., Wu, T.-L., y Lin, T.-H. (2002). Engine performance and pollutant emission of an si engine using ethanol–gasoline blended fuels. *Atmospheric Environment*, 36(3):403–410.
- Iannuzzi, M., Mendez, C., Avila-Gray, L., Maio, G., y Rincón, H. (2010). Determination of the critical pitting temperature of martensitic and supermartensitic stainless steels in simulated sour environments using electrochemical noise analysis. *Corrosion*, 66(4):045003–045003.
- Jafari, H., Idris, M., Ourdjini, A., Rahimi, H., y Ghobadian, B. (2010). Effect of ethanol as gasoline additive on vehicle fuel delivery system corrosion. *Materials and corrosion*, 61(5):432–440.
- Jafari, H., Idris, M. H., Ourdjini, A., Rahimi, H., y Ghobadian, B. (2011). EIS study of corrosion behavior of metallic materials in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. *Fuel*, 90(3):1181–1187.
- Kane, R. y Maldonado, J. (2004). Stress corrosion cracking in fuel ethanol: A newly recognized phenomenon. *CORROSION*, (04543).
- Kaul, S., Saxena, R., Kumar, A., Negi, M., Bhatnagar, A., Goyal, H., y Gupta, A. (2007). Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of indian origin on diesel engine parts. *Fuel processing technology*, 88(3):303–307.
- Li, C. y Liang, M. (2012). Time–frequency signal analysis for gearbox fault diagnosis using a generalized synchrosqueezing transform. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 26:205–217.

- Liu, X., Spikes, H., y Wong, J. S. (2014). In situ pH responsive fluorescent probing of localized iron corrosion. *Corrosion Science*, 87:118–126.
- Lou, X., Yang, D., y Singh, P. (2009). Effect of ethanol chemistry on stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol. *Corrosion*, 65(12):785–797.
- López, B. G., Acosta, G. M. M., Montoya, G. H., Castillo, M. J. C., de la Rocha, L. A. P., y Soto, R. S. A. (2007). Evaluación de gastos generados por corrosión en la industria electrónica de mexicali. *Revista conexión*, 20(2).
- Ma, C., Song, S., Gao, Z., Wang, J., Hu, W., Behnamian, Y., y Xia, D.-H. (2017). Electrochemical noise monitoring of the atmospheric corrosion of steels: identifying corrosion form using wavelet analysis. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, pp. 1–9.
- Ma, C., Wang, Z., Behnamian, Y., Gao, Z., Wu, Z., Qin, Z., y Xia, D.-H. (2019). Measuring atmospheric corrosion with electrochemical noise: A review of contemporary methods. *Measurement*.
- Malo, J. M., Uruchurtu-Chavarín, J., Meza, B., y López, L. F. (2003). Evaluación de la problemática de corrosión en fondos de tanques de almacenamiento de petróleo crudo. *Boletín IIE*, 27:11–18.
- Mansfeld, F. y Sun, Z. (1999). Technical note: Localization index obtained from electrochemical noise analysis. *CORROSION*, 55(10):915–918.
- Mansfeld, F. y Xiao, H. (1993). Electrochemical noise analysis of iron exposed to NaCl solutions of different corrosivity. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(8):2205–2209.
- Markhali, B., Naderi, R., y Mahdavian, M. (2014). Characterization of corrosion inhibition performance ofazole compounds through power spectral density of electrochemical noise. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 714:56–62.
- Martínez, I., Castillo, A., y Andrade, C. (2012). Evaluación de la corrosión en estructuras de contención nuclear mediante el uso de técnicas electroquímicas no destructivas. *Informes de la Construcción*, 64(528):519–528.
- Milella, P. P. (2012). *Fatigue and corrosion in metals*. Springer Science & Business Media.
- Monrrabal, G., Huet, F., y Bautista, A. (2019). Electrochemical noise measurements on stainless steel using a gelled electrolyte. *Corrosion Science*, 148:48 – 56.

- Montesperelli, G. y Gusmano, G. (2011). Electrochemical noise for corrosion detection. *Corrosion Reviews*, 29(5-6):247–252.
- Moshrefi, R., Mahjani, M. G., y Jafarian, M. (2014). Application of wavelet entropy in analysis of electrochemical noise for corrosion type identification. *Electrochemistry Communications*, 48:49–51.
- Moukadem, A., Dieterlen, A., Hueber, N., y Brandt, C. (2013). A robust heart sounds segmentation module based on S-transform. *Biomedical Signal Processing and Control*, 8(3):273–281.
- Nagiub, A. y Mansfeld, F. (2002). Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) with EIS and ENA. *Electrochimica Acta*, 47(13):2319–2333.
- Nie, X., Li, X., y Northwood, D. O. (2007). Corrosion behavior of metallic materials in ethanol-gasoline alternative fuels. En *Materials science forum*, volumen 546, pp. 1093–1100. Trans Tech Publ.
- Olkkonen, H. (2011). *Discrete Wavelet Transforms – Biomedical Applications*. InTech.
- Orozco, R., Martínez, E., Galván, R., Ramírez, J., y Fernández, I. (2007). Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico. *La Ciencia y el Hombre, Universidad Veracruzana*, (7).
- Ossai, C. I. (2012). Advances in asset management techniques: An overview of corrosion mechanisms and mitigation strategies for oil and gas pipelines. *ISRN Corrosion*, 2012.
- Peabody, Arland Wentworth and Bianchetti, Ronald L and others (2001). *Peabody's control of pipeline corrosion*. NACE International, The Corrosion Society Houston.
- Peña-Ballesteros, D. Y., Estupiñán-Durán, H. A., y Vásquez-Quintero, C. (2012). Evaluación de la corrosión de un duraluminio en mezclas de gasolina y bioetanol. *Ingeniería y Universidad*, 16:9–25.
- Pérez-Fernández, A. y Venegas-Venegas, J. A. (2017). Producción De Bioetanol En México: Implicaciones Socio-Económicas (Bioethanol Production in Mexico: Socio-Economic Implications). *Revista Internacional Administración & Finanzas*, 10(1):13–24.
- Pérez-Ramírez, C. A., Amezcua-Sánchez, J. P., Adeli, H., Valtierra-Rodríguez, M., Camarena-Martínez, D., y Romero-Troncoso, R. J. (2016). New methodology for modal parameters identification of smart civil structures using ambient vibrations and synchrosqueezed wavelet transform. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 48:1–12.

- Perry, R. H. y Green, D. W. (2004). *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. McGraw-Hill: New York.
- Ramadhas, A., Jayaraj, S., y Muraleedharan, C. (2004). Use of vegetable oils as IC engine fuels—a review. *Renewable energy*, 29(5):727–742.
- Ramezanzadeh, B., Arman, S., Mehdipour, M., y Markhali, B. (2014). Analysis of electrochemical noise (ECN) data in time and frequency domain for comparison corrosion inhibition of some azole compounds on *Cu* in 1.0 M  $H_2SO_4$  solution. *Applied Surface Science*, 289:129–140.
- Ramos-Negrón, O. J., Arellano-Pérez, J. H., Escobar-Jiménez, R. F., Gómez-Aguilar, J. F., y Granados-Lieberman, D. (2019). Electrochemical noise analysis to identify the corrosion type using the Stockwell transform and the Shannon energy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 836:50–61.
- Reddy, M. S., Sharma, N., y Agarwal, A. K. (2016). Effect of straight vegetable oil blends and biodiesel blends on wear of mechanical fuel injection equipment of a constant speed diesel engine. *Renewable Energy*, 99:1008–1018.
- Rios, E. C., Zimer, A. M., Pereira, E. C., y Mascaro, L. H. (2014). Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy. *Electrochimica Acta*, 124:211–217.
- Roberge, P. R. (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, New York, NY.
- Rodríguez-Díaz, R., Uruchurtu-Chavarrín, J., Coteró-Villegas, A., Valdez, S., y Juárez-Islas, J. (2015). Corrosion Behavior of *AlMgSi* Alloy in Aqueous Saline Solution. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10:1792–1808.
- Safizadeh, F. y Ghali, E. (2013). Electrochemical noise of copper anode behaviour in industrial electrolyte using wavelet analysis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(6):1854–1862.
- Santiago Ortega, M. A., Honorato Salazar, J. A., Quero Carrillo, A. R., Hernández Garay, A., López Castañeda, C., y López Guerrero, I. (2016). Biomasa de *Urochloa brizantha* cv. Toledo como materia prima para la producción de bioetanol. *Agrociencia*, 50(6):711–726.
- Sharma, P. K., Saha, S., y Kumari, S. (2014). Study and design of a shannon-energy-envelope based phonocardiogram peak spacing analysis for estimating arrhythmic heart-beat. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4(9):1–5.

- Singh, R. (2009). Ethanol corrosion in pipelines. *Materials performance*, 48(5):53–55.
- Smith, M. T. y Macdonald, D. D. (2009). Wavelet analysis of electrochemical noise data. *Corrosion*, 65(7):438–448.
- Smith, W. F. y Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw–Hill: México.
- Suresh, G. y Kamachi-Mudali, U. (2014). Electrochemical Noise Analysis of Pitting Corrosion of Type 304L Stainless Steel. *Corrosion*, 70(3):283–293.
- Thakur, G., Brevdo, E., Fučkar, N. S., y Wu, H.-T. (2013). The synchrosqueezing algorithm for time-varying spectral analysis: Robustness properties and new paleoclimate applications. *Signal Processing*, 93(5):1079–1094.
- Thomson, J. K., Pawel, S. J., y Wilson, D. F. (2013). Susceptibility of aluminum alloys to corrosion in simulated fuel blends containing ethanol. *Fuel*, 111:592–597.
- Totten, G. y MacKenzie, D. (2003). *Handbook of Aluminum: Volume 2: Alloy Production and Materials Manufacturing*. Handbook of aluminum. CRC Press.
- Tres, G., Saborío, E., Ajún, L., Arias, A., Rodríguez, A., Bravo, O., y Malo, J. (2008). Online monitoring of corrosion in a liquid-steam line pipe of the miravalles geothermal field. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 26(1):101.
- Uruchurtu, J. y Dawson, J. (1987). Noise analysis of pure aluminum under different pitting conditions. *Corrosion*, 43(1):19–26.
- Vaamonde, A. J. V., de Damborenea, J., y González, J. J. D. (2000). *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*, volumen 31. Editorial CSIC-CSIC Press.
- Valdez Salas, B. y Schorr Wiener, M. (2013). Corrosión y preservación de la infraestructura industrial. *OmniaScience Monographs*.
- Vásquez, R., Hazan, L., Uruchurtu, J., Malo, J., y Genescá, J. (2003). Corrosión y protección de un acero API-X52 en crudo de petróleo. *Afinidad*, 60(504):136–143.
- Vázquez, A. y Damborena, J. (2001). Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. *Consejo Superior de la Investigación Científica-CENIM (Eds.). Textos Universitarios*, 2001(31).
- Vicentini, P. C. y Kronberger, S. (2005). Rating the performance of brazilian flex fuel vehicles. Technical report, SAE Technical Paper.

- Wang, C., Cai, Y., Ye, C., Dong, S., Cai, X., Cao, Y., y Lin, C. (2018). In situ monitoring of the localized corrosion of 304 stainless steel in  $\text{FeCl}_3$  solution using a joint electrochemical noise and scanning reference electrode technique. *Electrochemistry Communications*, 90:11 – 15.
- Wang, X., Wang, J., Fu, C., y Gao, Y. (2013). Determination of corrosion type by wavelet-based fractal dimension from electrochemical noise. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8(5):7211–7222.
- Wu, H.-T., Flandrin, P., y Daubechies, I. (2011). One or two frequencies? the synchrosqueezing answers. *Advances in Adaptive Data Analysis*, 3(01n02):29–39.
- Xia, D. H., Song, S. Z., y Behnamian, Y. (2016). Detection of corrosion degradation using electrochemical noise (EN): review of signal processing methods for identifying corrosion forms. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 51(7):527–544.
- Yang, H.-Q., Zhang, Q., Tu, S.-S., Wang, Y., Li, Y.-M., y Huang, Y. (2016). Effects of inhomogeneous elastic stress on corrosion behaviour of Q235 steel in 3.5%  $\text{NaCl}$  solution using a novel multi-channel electrode technique. *Corrosion Science*, 110:1–14.
- Yoo, Y., Park, I., Kim, J., Kwak, D., y Ji, W. (2011). Corrosion characteristics of aluminum alloy in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. the corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels. *Fuel*, 90(3):1208–1214.
- Yüksel, F. y Yüksel, B. (2004). The use of ethanol–gasoline blend as a fuel in an SI engine. *Renewable energy*, 29(7):1181–1191.

# ANEXOS

# Anexo A

## Publicaciones

Measurement 122 (2018) 73–81



### Development of a portable device for measuring the corrosion rates of metals based on electrochemical noise signals



J.H. Arellano-Pérez<sup>a</sup>, O.J. Ramos Negrón<sup>a</sup>, R.F. Escobar-Jiménez<sup>b,\*</sup>, J.F. Gómez-Aguilar<sup>c</sup>,  
J. Uruchurtu-Chavarín<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Posgrado del Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Int. Internado Palmira S/N, Palmira C.P. 62490, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>b</sup> Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Int. Internado Palmira S/N, Palmira C.P. 62490, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>c</sup> Conacyt-Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Int. Internado Palmira S/N, Palmira C.P. 62490, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>d</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209 Cuernavaca, Morelos, Mexico

#### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Electrochemical noise  
Localization index  
Corrosion rate  
Neural network  
Extreme learning machine

#### ABSTRACT

This work deals with the design of a portable device for measuring and monitoring corrosion variables. The measured variables are the electrochemical potential (EP) and electrochemical current (EC). Using these signals the localization index (LI) and the corrosion rate (CR) can be estimated. Since electrochemical potential (EP) and electrochemical current (EC) are weak signals, an electronic circuit was designed and developed for measuring these two variables. The electronic circuit includes a signal amplifier, a physical filter, and an Analog to Digital Converter (ADC). To estimate the LI and CR the statistical method and Neural Network method were used and compared. The device advantages are its low-cost of construction, its portability and the possibility to analyze the corrosion variables in different materials. Experimental tests carried out using 6061-T6 aluminum shown the effectiveness of the proposed device and methods and the versatility of the portable device.

#### 1. Introduction

Metals are materials with different characteristics and properties, such as hardness, malleability, ductility, among others. Because of their properties metals are widely used in the industry. The metals most commonly used are steel, zinc, aluminum, and copper, any of this metals can suffer corrosion. The corrosion is characterized by the metal destruction, due to the metal exposure to different environmental aggressive agents. These agents include humidity, temperature, air, vapor, pollutants, etc.

Corrosion is present in most of the metal parts of machinery and industrial equipment, as well as in pipes and containers of industrial processes. The corrosion consequences are diverse, some of them are a reduction of the pipe surfaces thickness, leakage, the presence of pollution substances, or an equipment damage as a result of a leak. Furthermore, the expenditure of additional costs to repair or replace the corroded surface must be considered. Corrosion has been the cause of accidents such as the flight 243 of Aloha Airlines in 1988 ([1]) or the accident caused by a gas pipe explosion in Guadalajara, Mexico in 1992 ([2]).

There are different corrosion types (uniform, general or localized)

some of them are more destructive than others. To identify the corrosion type is necessary to estimate the localization index (LI). Knowing the LI will allow to take preventive actions and prevent any damage caused by an aggressive corrosion. The corrosion rate must be calculated to determine the lifetime of metals. The CR can be calculated using physical or electrochemical methods. In literature, important works have been reported on the corrosion analysis using the EN technique [3–5]. Authors in [3] mention that the EN is one of the most promising in situ electrochemical methods in corrosion and electrochemical science.

Nowadays, exists different devices to estimate the corrosion rate however they are usually expensive for example the PT-6000 corrosometer with a price of \$1 572.45 USD, the Gill AC potentiostat with a price of \$7 618.72 USD, the Checkmate-1 corrosometer with a price of \$4 649.65 USD, Aquamate corrotar with a price of \$2 925.24 USD. To deal with the devices cost different research works have been developed to propose lower cost devices as an alternative. The authors in [6–8] presented the development of devices for measuring the EN to estimate corrosion variables.

The authors in [6] developed a method and apparatus for the identification of corrosion in metal objects. The method consisted in

\* Corresponding author.  
E-mail address: esjir@cenedet.edu.mx (R.F. Escobar-Jiménez).



Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.



UNIVERSIDAD DE  
GUANAJUATO

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)  
Otorga el presente

# RECONOCIMIENTO

A:

José Hugo Arellano Pérez, Oscar Jaime Ramos Negrón, Ricardo Fabricio Escobar Jiménez, José Francisco Gómez Aguilar, Jorge Uruchurtu Chavarín, René Guardián Tapia

**Por la presentación del trabajo:**

ANÁLISIS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO MEDIANTE DENSIDAD DE POTENCIA ESPECTRAL PARA  
DETECCIÓN DE CORROSIÓN EN LA MEZCLA GASOLINA-ETANOL

ID: 104

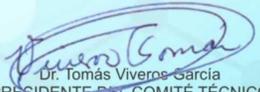
“La Ingeniería Química como motor de la innovación”



XXXIX ENCUENTRO NACIONAL  
DE LA AMIDIQ

  
Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

  
Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera  
PRESIDENTE NACIONAL AMIDIQ

  
Dr. Tomás Viveros García  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

San José del Cabo, B.C.S., México 1 al 4 de Mayo de 2018



División de Ciencias  
Naturales y Exactas



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jelechem](http://www.elsevier.com/locate/jelechem)



## Electrochemical noise analysis to identify the corrosion type using the Stockwell transform and the Shannon energy

O.J. Ramos-Negrón<sup>a</sup>, J.H. Arellano-Pérez<sup>a</sup>, R.F. Escobar-Jiménez<sup>b,\*</sup>, J.F. Gómez-Aguilar<sup>c</sup>,  
D. Granados-Lieberman<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Posgrado del Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Int. Internado Palmira S/N, Cuernavaca Palmira C.P. 62490, Morelos, Mexico

<sup>b</sup> Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Int. Internado Palmira S/N, Cuernavaca Palmira C.P. 62490, Morelos, Mexico

<sup>c</sup> CONACYT-Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Int. Internado Palmira S/N, Cuernavaca Palmira C.P. 62490, Morelos, Mexico

<sup>d</sup> Departamento de Ingeniería Electromecánica, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Calle 43 No. 613 x C. 90, Irapuato Inalámbrica 97069, Guanajuato, Mexico



### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Corrosion  
Electrochemical noise  
Stockwell transform  
Shannon energy  
Wavelet transform.

### ABSTRACT

In this research, a new method to identify the corrosion types (generalized, mixed, localized, and the passivation situation) is proposed. The proposed method is based on the electrochemical noise analysis using the Stockwell transform and Shannon energy. To develop the experimental analysis, the 6061-T6 aluminum was exposed to three different corrosive media: 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3.5% NaCl and diH<sub>2</sub>O. The experimental results using the Stockwell transform presented a better classification than the performed by Wavelet transform.

### 1. Introduction

The electrochemical noise (EN) technique is one of the best options for the in situ corrosion monitoring, especially because, it is a non-invasive technique. The EN measures the fluctuations of the electrochemical current noise (ECN) and the electrochemical potential noise (EPN) generated by the oxidation and reduction reactions when a metal is immersed in an electrolyte [1–3]. The EN analysis was usually carried out by visual inspections, statistical methods or using fast Fourier transform (FFT) for frequency domain analysis [4,5], and even chaos theory [6,7]. However, in the last years, applying methods based on the time-frequency domain, a better analysis has been obtained due to the non-stationary nature of the EN signals [8, 9], one of them is the Wavelet transform (WT) [10–14]. In this work, we propose a method based on the Stockwell transform (ST) and the Shannon energy (SSE) to identify the corrosion type by analyzing the EN signals. The EN signals considered for the analysis were taken from tests developed on the 6061-T6 aluminum (Al6061T6) exposed to three solutions (sulfuric acid, sodium chloride, and demineralized water) which generate different types of corrosion in the metal. A comparison between the proposed method and the WT analysis was developed to demonstrate that the ST-SSE offers better results for the identification of the type of corrosion from the EN signals analysis.

### 2. Materials

To measure the EN signals, three nominally identical Al6061T6 electrodes (see Fig. 1) in a cylindrical shape with a diameter of 6.34 mm and a length of 60 mm were developed. The electrodes were encapsulated in epoxy resin and sanding with sandpaper with a grain size of 6 μm until achieving a mirror finish. The chemical composition of the Al6061T6 is Si 0.40–0.80, Fe 0.70 max., Cu 0.15–0.40, Mn 0.15 max., Mg 0.80–1.20, Cr 0.04–0.35, Zn 0.25 max. and Ti 0.15 max. wt.%. The solutions used to develop this work were 3.5% sodium chloride (NaCl), 15% sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and demineralized water (diH<sub>2</sub>O), the tests were carried out at a temperature between 20 and 25 °C. Fig. 1 shows the Al6061T6 electrodes before being used to develop the corrosion analysis.

For the EPN signal measurement, a digital multimeter (DMM) Agilent 34410A was used, the instrument range is 1 V. On the other hand, for the ECN signal measurement, a DMM Keysight Technologies model 34461A was used, the instrument range is 100 μA. Furthermore, a visual interface programmed in Labview 2012 for visualizing the electrochemical signals was developed. The data acquisition was carried out at a sampling frequency of 2 samples/s to develop records of 4096 samples each one. For the corrosion tests using NaCl and diH<sub>2</sub>O, 50 records were developed, equivalent to 28.44 h. And for the corrosion test using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1024 records were developed equivalent to 582.54 h.

\* Corresponding author.

E-mail address: [esjiri@cenidet.edu.mx](mailto:esjiri@cenidet.edu.mx) (R.F. Escobar-Jiménez).

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.020>

Received 23 October 2018; Received in revised form 19 December 2018; Accepted 9 January 2019

Available online 18 January 2019

1572-6657/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jelechem](http://www.elsevier.com/locate/jelechem)



### Electrochemical noise signals evaluation to classify the type of corrosion using Synchrosqueezing transform

J.H. Arellano-Pérez<sup>a</sup>, R.F. Escobar-Jiménez<sup>b,\*</sup>, D. Granados-Lieberman<sup>c</sup>, J.F. Gómez-Aguilar<sup>d</sup>, J. Uruchurtu-Chavarín<sup>e</sup>, V.M. Alvarado-Martínez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Posgrado del Tecnológico Nacional de México, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Int. Internado Palmira S/N, Palmira C.P.62490, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>b</sup> Tecnológico Nacional de México, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Int. Internado Palmira S/N, Palmira C.P.62490, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>c</sup> Departamento de Ingeniería Electromecánica, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carretera Irapuato - Silao km 12.5 Colonia El Copal, C.P. 36821, Irapuato, Guanajuato, Mexico

<sup>d</sup> CONACyT-Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Interior Internado Palmira S/N, Col. Palmira, C.P. 62490, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>e</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, Mexico



#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Corrosion type  
Electrochemical noise  
Synchrosqueezing transform  
Shannon energy  
Wavelet transform

#### ABSTRACT

In this research, the corrosion type evaluation on the 6061-T6 aluminum alloy exposed to three different solutions using the Electrochemical Noise (EN) technique evaluated by the Synchrosqueezing Transform (SST), and the Shannon energy (SSE) methods is presented. The solutions used for the tests were Sulfuric Acid (15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Sodium Chloride (3.5% NaCl), and demineralized Water (diH<sub>2</sub>O), these solutions were chosen to evaluate the type of corrosion because of each one of them produces a different corrosion type on the Aluminum alloy. To carry out the evaluation, firstly, the EN signals (Electrochemical Potential Noise (EPN) and Electrochemical Current Noise (ECN)) are obtained from probes. After, these signals are evaluated by the SST-SSE method without removing the DC drift. Finally, the EPN and ECN are evaluated using only the SST method. To show the effectiveness of the SST-SSE and SST methods, a comparison with the Wavelet Transform and the Localization Index is carried out.

#### 1. Introduction

The metals interaction with environmental agents such as humidity, temperature, air, vapor, pollutants, among others, results in the corrosion of metals. The corrosion is an electrochemical process attack that affects machinery, pipes, and storage tanks, etc. in the industry. The effects include the localized attack in pipes that ensue the leakage of liquids affecting the processes or the machinery and pose extra expenses (repairs or replacements), and accidents [1–3].

The corrosion phenomenon generates fluctuations in both voltage and current which are produced by electrochemical processes such as oxidation-reduction. These fluctuations in potential and current are known as electrochemical noise (the EPN and ECN signals). It is possible to analyze EN signals which can greatly help in providing information about the corrosion process such as corrosion rate and its type [4–6]. Therefore the EN is good in situ technique, non-intrusive and non-destructive, for corrosion detection because it does not disturb

the system to a large extent [6,7], it can even be used to measure atmospheric corrosion [8].

In the beginnings of EN analysis, the analysis were carried out using statistical tools such as mean, standard deviation, skewness, kurtosis, Localization Index (LI), and Noise Resistance (Rn) [9,10]. Then, the analysis were performed in frequency domain using Fast Fourier Transform (FFT) to obtain the Power Spectral Density (PSD) of the EN signals.

When analyzing EN signals with statistical or the FFT one should consider the existence of the DC drift, formed by low-frequency fluctuations, and needs to be removed because statistical parameters or the FFT works better with stationary signals [11–13]. A special parameter is the LI because this is calculated without removing the DC drift in the EN signals, if it is removed the LI results always will indicate a localized corrosion type. Other statistical parameters (such as standard deviation, skewness, kurtosis) and also the PSD (obtained by FFT) can obtain erroneous results if the DC drift is not removed. Using identical electrodes

\* Corresponding author.

E-mail address: [esjiri@cenidet.edu.mx](mailto:esjiri@cenidet.edu.mx) (R.F. Escobar-Jiménez).

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113249>

Received 3 June 2019; Received in revised form 17 June 2019; Accepted 19 June 2019

Available online 25 June 2019

1572-6657 / © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jelechem](http://www.elsevier.com/locate/jelechem)



## Electrochemical noise analysis to identify the corrosion type using the stockwell transform and the shannon energy: Part II



O.J. Ramos-Negrón<sup>a,b</sup>, R.F. Escobar-Jiménez<sup>b,\*</sup>, J.H. Arellano-Pérez<sup>b</sup>, J. Uruchurtu-Chavarrín<sup>c</sup>, J.F. Gómez-Aguilar<sup>d</sup>, M.A. Lucio-García<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Tecnológico Nacional de México/ITSCH, Carretera Las Choapas-Cerro de Nanchital Km. 6.0 Col J. Mario Rosado, C.P.96980, Las Choapas, Veracruz, Mexico

<sup>b</sup> Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Int. Internado Palmira S/N, Palmira, C.P.62490, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>c</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-Universidad Autónoma Del Estado Del Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P.62209, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>d</sup> CONACyT-Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Int. Internado Palmira S/N, Palmira, C.P.62490, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>e</sup> Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Calle 43 No. 613 x C. 90, Inalámbrica, 97069, Mérida, Yucatán, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Corrosion  
Electrochemical noise  
Stockwell transform  
Shannon energy  
Fast fourier transform  
Maximum entropy method  
Wavelet transform

### ABSTRACT

In a previous manuscript, the Stockwell transform (ST) and Shannon energy (SSE) methods were presented as a new proposal to identify the corrosion type at room temperature. The present manuscript aim is demonstrating the effectiveness of the ST and SSE methods for evaluating the corrosion type and rate through Electrochemical Noise technique at different temperatures. The study is carried out using 6061-T6 aluminum exposed to 3.5% NaCl solution at two different temperatures 22°C and 75°C. The ST performance is evaluated and compared with other methods as the statistical method (SM), the Power Spectral Density (PSD) (computed by the Fast Fourier Transform (FFT) and the Maximum Entropy Method (MEM)), and the Wavelet Transform (WT). The experimental results showed that the ST is the most robust of the methods analyzed. The main contribution of the manuscript is to demonstrate that the ST and Shannon Energy methods are robust for the corrosion evaluation no matter the medium temperature.

### 1. Introduction

The corrosion is described as the slow and progressive destruction of metal. It is a chemical effect caused by environmental agents like water, oxygen, among others. The corrosion effects limit the useful lifetime of the metals [1,2]. Because of corrosion different inhibitor materials and new metal alloys have been developed, as well as different corrosion evaluation methods have been proposed; the most common corrosion analysis are mass loss analysis [3], image analysis [4,5], and electrochemical analysis. The corrosion evaluation techniques involved in these analyses can be destructive or non-destructive. Among destructive methods are linear polarization resistance (RPL) [6], and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [7–9].

A common non-invasive technique used for estimating the corrosion rate, as well as the type of corrosion, is the electrochemical noise (EN). This technique is based on measuring the voltage (electrochemical potential noise EPN) and current (electrochemical current noise ECN) fluctuations [10] and analyzing these measurements applying different

analytical methods, like statistical, Wavelet transform, among others. To measure precisely the corrosion effects, several authors have worked on the design of the electrodes [11–14].

Recently in Ref. [15], the authors have presented a review of the contemporary methods to evaluate the corrosion applying the electrochemical noise. In these works, several important issues are addressed like the electrode system, the EN data acquisition, data preprocessing, corrosion rate analysis, and the type of corrosion analysis. Another interesting work was presented in Ref. [16]. In this work, the authors investigated the signal processing methods to identify the corrosion forms.

In Ref. [17], the author presented the interpretation of the statistical analysis, from the electrochemical noise data. On the other hand, in Ref. [18], the authors showed different definitions of statistical parameters and their descriptions associated with electrochemical noise. In Ref. [19], the authors developed corrosion analysis using EN technique and the statistical method. This analysis was carried out on-line in a corrosive process. The results were satisfactory since they could establish

\* Corresponding author.

E-mail address: [esjiri@cenidet.edu.mx](mailto:esjiri@cenidet.edu.mx) (R.F. Escobar-Jiménez).

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113597>

Received 2 September 2019; Received in revised form 25 September 2019; Accepted 21 October 2019

Available online 12 November 2019

1572-6657/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.