

Multivariate rescaled range analysis applied to electrochemical noise time series

Víctor Hugo Mendoza-Vejar*, Eliseo Hernández Martínez**, Eliceo Sosa***,
Hector Puebla*

*Posgrado en Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128, México (vhmy90@gmail.com, hpuebla@azc.uam.mx)

**Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Región Xalapa Veracruz, 91000, México (eliseohernandez@uv.mx)

***Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, 07730, México (esosa@imp.mx)

Abstract: Corrosion is a complex process involving many nonlinear corrosion mechanisms, such as birth, growth, and passivation of corrosion sites, leading to complex multiscale structures. Electrochemical noise (EN) methodologies have been used to characterize corrosion parameters and mechanisms. Measurements of EN consist of spontaneous fluctuations of corrosion potential and/or current generated by corrosion reaction. The resulting time series of current and potential fluctuations from base or nominal experimental parameters (e.g., concentration, pH, and temperature) have been studied using conventional and non-conventional tools. Fractal analysis has been applied for mechanism identification purposes. This work explores the effect of the corrosion agent concentration in the corrosion mechanism using the multivariate rescaled range fractal analysis in a case study of sodium chloride salt in construction steel AISI1018.

Keywords: Monitoring; Performance assessment; Multivariate statistics; Signal-based methods; Electrochemical noise; Corrosion.

1. INTRODUCCION

La corrosión es una problemática en la industria química, que provoca el desgaste de los materiales utilizados para el diseño de los equipos industriales, como tuberías, tanques, etc. (Roberge y Eng, 2008). Como consecuencia de este problema, se encuentran el paro de proceso para cambiar piezas corroídas, fugas de fluidos corrosivos por tuberías dañadas, posible contaminación de productos de la corrosión, entre otros (Koch, 2017; Thompson et al., 2007).

La corrosión es un proceso electroquímico, el cual se desarrolla por la presencia de un medio corrosivo, un material que actúa como ánodo y otra parte de este como cátodo. Existen distintas técnicas de evaluar la corrosión que se basan en medir propiedades que son influidas por el proceso de corrosión, tales como la resistencia de polarización lineal (LP), la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y el ruido electroquímico (EN) (Kelly et al., 2002; Roberge y Eng, 2008).

El EN se basa en la captura de fluctuaciones espontáneas (denominadas ruido) en sistemas que experimentan corrosión, pudiendo ser de potencial o de corriente (Bertocci et al., 1997; Xia et al., 2016). Estas fluctuaciones a simple vista son aleatorias, representan la complejidad de la corrosión y mediante técnicas multiescala como el análisis fractal, se puede obtener información valiosa de los mecanismos de corrosión, como la discriminación del tipo de corrosión o el grado de corrosión (Cottis, 2001; Roberge y Eng, 2008).

El análisis de EN para estudiar la corrosión ha recibido una atención considerable desde los primeros trabajos de Iverson (1968) y Tyagai (1971). Diferentes revisiones presentan un panorama de la aplicación del EN a problemas de corrosión (Obot et al., 2019; Smulko, 2006; Tan, 2009).

Los primeros trabajos de aplicar análisis fractal para la caracterización de la corrosión fueron reportados por Legat y Govekar (1994), Moon y Skerry (1995) y Roberge y Trethewey (1995). Algunos trabajos relevantes más recientes son los siguientes. Greisiger et al. (2000) estableció una relación directa entre el exponente de Hurst y la resistencia a la corrosión de diferentes recubrimientos. Zhang et al. (2001) estudiaron la corrosión en aleaciones de magnesio y establecieron una relación entre el grado de corrosión y la dimensión fractal. Horváth y Schiller (2003) revelaron correlaciones a largo plazo, en muestras de aluminio puro que se corroen libremente en varios electrolitos diferentes usando análisis fractal de Hurst. Amaya et al. (2004) estudiaron las propiedades de multifractaldad en series temporales del EN de potencial en el agua de mar y del acero para tuberías API X52 en un medio que contiene bacterias sulfato reductoras. Wang et al. (2013) estudiaron la relación entre las técnicas de pérdida de peso, electroquímicas y la dimensión fractal mediante micrografías en alambres de acero con soluciones ácidas, neutras y alcalinas. Sanchez-Ortiz et al. (2015) aplicaron análisis multifractal de Hurst para la caracterización de micrografías ópticas de placas en acero inoxidable AISI 304 expuesto en soluciones corrosivas de FeCl_3 y NaOH. Ramírez-Platas et al. (2021) estudiaron la corrosión del acero A36 e inoxidable AISI-304 expuestos en soluciones de

monoetanolamina con dióxido de carbono (CO₂), aplicando una técnica electroquímica y un análisis multiescala de series de tiempo. Los autores implementan un diseño experimental donde se evaluó el efecto de concentración y temperatura del electrolito.

Uno de los aspectos de interés en procesos industriales es entender como algunas variables, por ejemplo, la temperatura y concentración de solutos o solventes influye en la corrosión de estructuras y materiales de construcción y operación (Harsimran et al., 2021). Comprender esto puede permitir reducir costos, evitar paro de proceso y posibles accidentes (Yang, 2020). La temperatura es una variable que afecta ya sea a la velocidad de corrosión, la estabilidad de la capa de pasivación e incluso el tipo de corrosión (Parangusan et al., 2021). Una manera de analizar esto es a través de las modificaciones superficiales, midiendo la corriente o potencial a una temperatura constante para obtener una serie de tiempo a dicha temperatura, posteriormente se realiza el mismo experimento variando la temperatura. Otra variable que puede influir es la concentración del medio corrosivo. Influyendo en el tipo de corrosión o el control de difusión a diferentes escalas de tiempo.

Recientemente, el análisis fractal usando la técnica de rango rescalado o de Hurst se extendió para analizar en forma simultánea varias series de tiempo e identificar posibles correlaciones entre las señales analizadas (Meraz et al., 2022). En este trabajo se explora la aplicación del análisis multivariable de rango rescalado a un caso de estudio de corrosión considerando series de tiempo del potencial del EN con variaciones en la concentración del medio corrosivo, con la finalidad de evaluar su efecto sobre las tendencias de los parámetros fractales y su posible interpretación, y determinar si es posible establecer rangos característicos de los parámetros fractales para diferentes tipos de corrosión y no valores puntuales.

Las ventajas del análisis fractal respecto a otras técnicas más recientes de análisis de datos, tales como las redes convolucionales profundas es el uso de una sola serie de datos, no se requiere preprocesamiento, la selección de una arquitectura para su modelado, y la asignación de los hiperparámetros. Por otro lado, la selección del rango rescalado de Hurst sobre técnicas equivalentes como el DFA, es su simplicidad y versatilidad.

El caso de estudio consiste en un arreglo de una solución cloruro de sal como agente corrosivo y un material de acero al carbón AISI 1018. Para fines de comparación y de interpretación se aplicó además la técnica convencional de LP. Los resultados permiten establecer escalas de tiempo características y efectos de memoria a corto o largo alcance al variar la concentración del agente corrosivo en tres valores, así como la disminución o aumento de susceptibilidad a la corrosión.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Arreglo experimental

Una celda de dos electrodos de trabajo que consta de discos de acero AISI 1018 y un electrodo de referencia saturado de Ag/AgCl. Los discos de acero AISI 1018 se colocaron en una base de Nailamin, incrustados con poliéster, y se pulieron mecánicamente. Se llevaron a cabo experimentos de EN para NaCl al 1%, 3%, 5% y a temperatura ambiente, la cual se mantiene constante usando una parrilla de calentamiento. La celda electroquímica se montó siguiendo la norma ASTM G199 (2009). Las fluctuaciones potenciales y actuales se registran cada segundo.

2.2 LP

En la LP se polariza el sistema mediante corriente continua, aplicándose al electrodo sensor de interés y la corriente resultante se mide (ASTM G59-97, 2014). La relación entre el potencial y las perturbaciones de corriente se conoce como resistencia de polarización (Roberge y Eng, 2008),

$$R_p = B / i_{corr} = \Delta E / \Delta i$$

donde R_p es la resistencia de polarización; i_{corr} es la corriente de corrosión uniforme; y B es una constante de resistencia de polarización empírica que se puede relacionar con las pendientes de Tafel. Se observa que R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión uniforme.

2.2 Análisis multivariable de rango rescalado

El análisis R/S calcula una función de ley de potencia auto afín estándar de un solo valor con un exponente fraccionario llamado exponente de Hurst (Korvin, 2023). Básicamente, el exponente de Hurst es una medida de la rugosidad de la señal EN. La metodología básica R/S implica un rango formado por sumas parciales de las desviaciones entre las series de tiempo y su promedio calculado en ventanas fijas de todo el conjunto de datos. En el análisis R/S multifractal, las series temporales se caracterizan por muchos exponentes de Hurst en lugar de un solo valor (Kantelhardt, 2015). En la versión dinámica del análisis R/S, se utiliza una ventana móvil para obtener el comportamiento dinámico de los parámetros fractales (Alvarez-Ramirez et al., 2008). Por último, el análisis R/S multivariable considera el uso simultáneo de más de una variable de datos de series temporales para revelar correlaciones ocultas (Meraz et al., 2022).

Los valores del exponente de Hurst oscilan entre 0 y 1. El valor de 0.5 se refiere a un comportamiento completamente aleatorio. Bajo estas circunstancias, no hay correlación entre el presente y el elemento futuro. Cuando el valor de la componente de Hurst se encuentra en el intervalo $0.5 < H < 1$, esto indica persistencia del fenómeno o, en otras palabras, autocorrelación positiva. El intervalo $0 < H < 0.5$ indica anti-persistencia o autocorrelación negativa (Korvin, 2023).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los resultados del análisis fractal multivariable R/S. Se puede notar que existen dos pendientes utilizando un arreglo matricial para las series de potencial en función de la concentración de NaCl (1%, 3%, 5%).

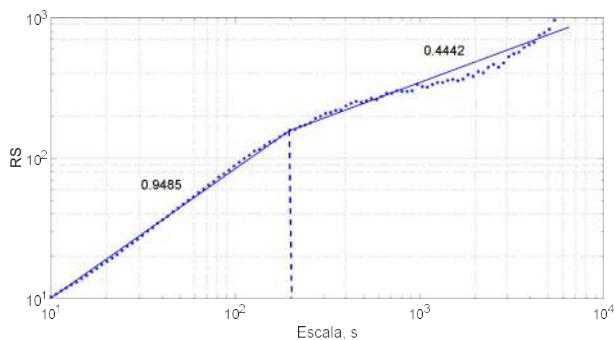


Figura 1. Análisis fractal multivariable R/S del acero AISI 1018 en NaCl a 1%, 3%, y 5% en peso.

Para el primer exponente de Hurst, se obtuvo 0.9485, correspondiendo a un valor determinísticos o una alta persistencia. Fenomenológicamente a esta escala, el efecto de la concentración de NaCl sigue una tendencia en relación con el aumento o disminución de este soluto con respecto a la corrosión. Mientras que el segundo exponente, exhibe una menor persistencia. Esto último se interpreta que el efecto de la concentración deja de depender sobre el proceso de corrosión, comenzando a depender de otros factores como la resistencia a la difusión, por la formación de productos generados sobre la superficie.

Aunque se puede entender que la primera pendiente, se relaciona con el efecto de la concentración NaCl, aun no queda claro cómo puede afectar el aumento o disminución de este soluto. Para ello se realizó el R/S correlacionando por separado cada concentración con respecto a una referencia. Esta referencia es la medición del ruido electroquímico sin fluidos, aislando los electrodos para evitar el efecto de oxidación por la humedad del medio.

Tabla 1. Análisis simple fractal de Hurst para las tres concentraciones de NaCl.

Concentración	H_1	Escala	H_2
1% NaCl	0.9149	309	0.3565
3% NaCl	0.8908	290	0.4407
5% NaCl	0.8769	198	0.3280

En la Tabla 1 se observa una tendencia en la disminución del primer exponente de Hurst al aumentar la concentración de NaCl. Ibrahim et al. (2009) concluyó que un aumento en la concentración de NaCl tenía a una disminución en la resistencia a la corrosión para algunos aceros inoxidables.

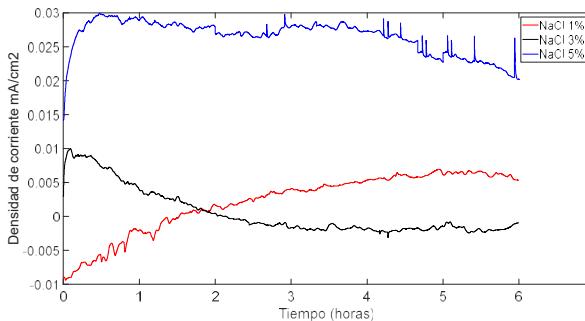


Figura 2. Densidad de corriente del acero AISI 1018 en NaCl a 1%, 3%, y 5% en peso.

En la Figura 2 que muestra la densidad de corriente se observa un aumento con respecto al tiempo para la concentración de 1% en peso, mientras que para el 3% la densidad de corriente disminuye a partir de los 20 minutos. Al 5% la densidad de corriente muestra una ligera disminución después de la hora. Cáceres et al. (2009) encontró que a concentraciones de 1% en peso y menores, la densidad de corriente tenía un aumento en el proceso de corrosión, mientras que, a concentraciones mayores, una disminución.

La formación de óxido, dificulta el transporte de especies químicas en la interfaz y este se relaciona con el cambio de pendiente de Hurst. Al aumentar la concentración de NaCl el cambio de pendiente se verá a escalas más cortas de tiempo. De tal manera que la primera pendiente corresponde a la transferencia de electrones entre el electrodo y el medio. Una disminución del primer exponente de Hurst corresponde en la disminución de la resistencia a la polarización en la interfaz.

Analizando la resistencia al ruido electroquímico (Figura 3) se observa que al inicio del proceso de corrosión el sistema de concentración más baja tiene la mayor resistencia al ruido electroquímico. Mientras que al 3% y 5% menor resistencia.

Esto se debe que a menor concentración existe mayor resistencia a la polarización en la interfaz del sistema. Al aumentar la concentración de NaCl es lógico que aumente la conductividad eléctrica de la solución, facilitando la transferencia de electrones y como consecuencia disminuyendo la resistencia a la polarización en la interfaz. Posteriormente los valores de R_n se mantienen cercanos para las tres concentraciones, existiendo algunos picos a consecuencia de efectos localizados.

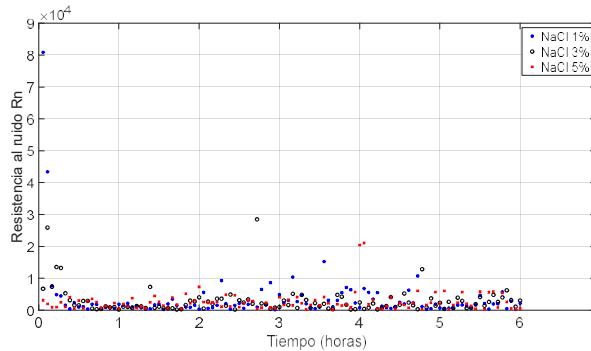


Figura 3. Resistencia al ruido electroquímico del acero AISI 1018 en NaCl a 1%, 3%, y 5% en peso.

En la Figura 4 se observa la curva potencial corriente para mostrar las regiones Tafel del NaCl a dos concentraciones. Se puede observar que al agregar y aumentar la concentración de NaCl hay una disminución en la pendiente anódica lo cual corresponde a una disminución de velocidad en el proceso anódico por las limitaciones del oxígeno sobre la superficie del electrodo. Aunque hay una mayor transferencia de especies químicas en la interfaz al aumentar el NaCl, también hay un aumento más rápido de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo.

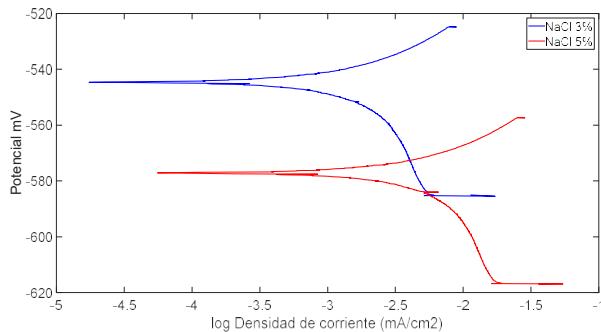


Figura 4. Pendientes de Tafel a distintas concentraciones de NaCl.

Los resultados de la LP se presentan con la Tabla 2.

Tabla 2. Pendientes de Tafel a dos concentraciones de NaCl.

Concentración	H_1	H_2
3% NaCl	0.8908	0.4407
5% NaCl	0.8769	0.3280

Se puede notar que al agregar y aumentar a concentración de NaCl hay una disminución en la pendiente anódica lo cual corresponde a una disminución de velocidad en el proceso anódico por las limitaciones del oxígeno sobre la superficie del electrodo.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta la aplicación del análisis fractal multivariable R/S en series de potencial obtenidas por el método de EN del acero AISI 1018 en presencia de NaCl. Mediante el análisis R/S multivariable se puede analizar los

efectos al manipular una variable (la concentración del medio corrosivo) y como esta variable afecta a la variable que se está midiendo y analizando (el potencial del EN). Los parámetros fractales (exponente de Hurst) se puede relacionar a fenómenos específicos que son influidos sobre la variable de interés. El efecto de NaCl muestra un dominio a cortas escalas de tiempo y esto concuerda con análisis convencionales electroquímicos. Los resultados del exponente de Hurst permiten establecer una correlación con la resistencia a la polarización y a la facilidad de la corrosión. Para complementar los resultados que se presentan en este trabajo es necesario incluir el análisis visual de las micrografías de los materiales analizados a diferentes concentraciones, y generar circuitos equivalentes a partir de la EIS, los cuales se consideran como trabajo futuro.

AGRADECIMIENTOS

V.H. Mendoza-Vejar agradece el apoyo del SECITHI a través de una beca para estudios de doctorado.

REFERENCIAS

- Alvarez-Ramirez, J., Alvarez, J., Rodriguez, E., and Fernandez-Anaya, G. (2008). Time-varying hurst exponent for US stock markets. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 387 (24), 6159-6169.
- Amaya, M., Sosa, E., Romero, J. M., Álvarez-Ramírez, J., Meraz, M., and Puebla, H. (2004). Multifractality in an electrochemical noise signal by a biocorrosion system. *Fractals*, 12 (03), 347-354.
- ASTM G59-97 (2014). *Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements*. West Conshohocken: ASTM International.
- ASTM G-199 (2009). *Standard guide for electrochemical noise measurement*. West Conshohocken: ASTM International.
- Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet, F., and Keddam, M. (1997). Noise resistance applied to corrosion measurements: I. Theoretical analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1), 31.
- Cáceres, L., Vargas, T., and Herrera, L. (2009). Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions. *Corrosion science*, 51 (5), 971-978.
- Cottis, R. A. (2001). Interpretation of electrochemical noise data. *Corrosion*, 57 (3), 265-285.
- Greisiger, H., and Schauer, T. (2000). On the interpretation of the electrochemical noise data for coatings. *Progress in Organic Coatings*, 39 (1), 31-36.
- Harsimran, S., Santosh, K., & Rakesh, K. (2021). Overview of corrosion and its control: a critical review. *Proc. Eng. Sci.*, 3 (1), 13-24.
- Horváth, Á., and Schiller, R. (2003). Rescaled range analysis of the corrosion potential noise. *Corrosion Science*, 45 (3), 597-609.

- Ibrahim, M. A., Abd El Rehim, S. S., and Hamza, M. M. (2009). Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments. *Materials Chemistry and Physics*, 115 (1), 80-85.
- Iverson, W. P. (1968). Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 115 (6), 617.
- Kantelhardt, J. W. (2015). Fractal and multifractal time series. In *Encyclopedia of complexity and systems science* (pp. 1-37). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., and Buchheit, R. G. (2002). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. CRC Press.
- Koch, G. (2017). Cost of corrosion. In *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies* (pp. 3-30). Elsevier.
- Korvin, G. (2023). Rescaled range analysis. In *Encyclopedia of Mathematical Geosciences* (pp. 1213-1218). Springer, Cham.
- Legat, A., and Govekar, E. (1994). Detection of corrosion by analysis of electrochemical noise. *Fractals*, 2 (02), 241-244.
- Meraz, M., Alvarez-Ramirez, J., and Rodriguez, E. (2022). Multivariate rescaled range analysis. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 589, 126631.
- Moon, M., and Skerry, B. (1995). Interpretation of corrosion resistance properties of organic paint films from fractal analysis of electrochemical noise data. *Journal of Coatings Technology*, 67 (843).
- Obot, I. B., Onyeachu, I. B., Zeino, A., and Umoren, S. A. (2019). Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33 (13), 1453-1496.
- Parangusan, H., Bhadra, J., and Al-Thani, N. (2021). A review of passivity breakdown on metal surfaces: influence of chloride-and sulfide-ion concentrations, temperature, and pH. *Emergent Materials*, 4 (5), 1187-1203.
- Ramírez-Platas, M., Morales-Cabrera, M. A., Rivera, V. M., Morales-Zarate, E., and Hernandez-Martinez, E. (2021). Fractal and multifractal analysis of electrochemical noise to corrosion evaluation in A36 steel and AISI 304 stainless steel exposed to MEA-CO₂ aqueous solutions. *Chaos, Solitons & Fractals*, 145, 110802.
- Roberge, P. R., and Eng, P. (2008). *Corrosion Engineering*. New York, NY, USA, McGraw-Hill.
- Roberge, P. R., and Trethewey, K. R. (1995). The fractal dimension of corroded aluminium surfaces. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (10), 962-966.
- Sanchez-Ortiz, W., Andrade-Gómez, C., Hernandez-Martinez, E., and Puebla, H. (2015). Multifractal Hurst analysis for identification of corrosion type in AISI 304 stainless steel. *International Journal Electrochemical Science*, 10, 1054-1064.
- Smulko, J. (2006). Methods of electrochemical noise analysis for investigation of corrosion processes. *Fluctuation and Noise Letters*, 6 (02), R1-R9.
- Tan, Y. (2009). Sensing localised corrosion by means of electrochemical noise detection and analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139 (2), 688-698.
- Thompson, N. G., Yunovich, M., and Dunmire, D. (2007). Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies. *Corrosion Reviews*, 25 (3-4), 247-262.
- Tyagai, V. A. (1971). Faradaic noise of complex electrochemical reactions. *Electrochimica Acta*, 16 (10), 1647-1654.
- Wang, S.Q., Zhang, D. K., Wang, D. G., Chen, K., Xu, L. M., and Ge, S.R. (2013). Application of fractal dimension on electrochemical corrosion behavior of steel wire. *International Journal Electrochemical Science*, 8, 2932-2944.
- Xia, D. H., Song, S. Z., and 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, L. (Ed.). (2020). *Techniques for Corrosion Monitoring*. Woodhead Publishing.
- Zhang, J., Zhang, Z., Wang, J., Cheng, S., and Cao, C. (2001). Analysis and application of electrochemical noise I. Theory of electrochemical noise analysis. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 21 (5), 310-320.