

Evaluación de la Corrosión Asistida por Esfuerzo del acero API-5L X52 en mezclas etanol-gasolina

Evaluation of stress corrosion cracking on carbon steel API-5L X52 on fuel grade ethanol blends

Gabriela K. Pedraza-Basulto^{1*}, Jammie Y. Achem-Calahorra², Adán Borunda-Terrazas¹, Ana M. Arizmendi-Morquecho³, José G. Chacón-Nava.¹

1 Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., (CIMAV,) Chihuahua, México.

2 Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH-FCQ, Chihuahua, México.

3 Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Unidad Monterrey), Apodaca N. L., México.

*E-mail: gabrielakarina.pedraza@gmail.com

Resumen- El objetivo de este estudio es evaluar el efecto de la adición de agua en dos concentraciones (0.5% y 5%) en volumen, en mezclas etanol-gasolina al 10%, 85% y 95% (%V) de etanol, además de un medio blanco (glicerina) sobre la corrosión asistida por esfuerzo (CAE) para un acero API 5L-X52, usado en el transporte de hidrocarburos. Los ensayos se efectuaron a una velocidad de extensión constante en una máquina CERT, a una velocidad de deformación nominal de 10⁻⁶ s⁻¹. De manera simultánea al ensayo CERT, se monitoreo mediante la técnica de Ruido Electroquímico el ruido en potencial y el ruido en corriente. Finalmente, se observó que las pruebas con menor contenido en (%V) de agua presentan los resultados menos satisfactorios, así como grietas secundarias en las muestras analizadas de CAE.

Palabras clave: Corrosión Bajo Tensión, etanol, gasolina, API-5L X52

Abstract- The aim of the investigation is to evaluate the addition of water content on two different concentrations (0.5% y 5%) volumes, in fuel grade ethanol blends of 10%, 85% and 95% (%V) of ethanol, besides the use of glycerin as reference, on stress corrosion cracking (SCC) for an carbon steel API 5L-X52, used on hydrocarbon transportation. The test had a constant extension velocity on a CERT machine, with a of nominal deformation velocity of 10⁻⁶ s⁻¹. Meanwhile, the CERT test also was monitoring by the noise electrochemical technique, potential noise and current noise. Finally the results observed, show that lower water content (%V) it is the date less satisfactory and had secondary cracks on the analyzed samples of SCC.

Key Word- Stress Corrosion Cracking, ethanol, gasoline, API-5L X52.

I. INTRODUCCIÓN

El etanol representa una de las fuentes alternas de energía, debido a que puede reducir las emisiones contaminantes de CO₂, se ha cuestionado la relación, entre la energía que se obtiene de esta fuente y la de consumo para el proceso de obtención de la misma, cuya finalidad es su aprovechamiento como biocombustible, autores como Pimentel (2003), afirman que la producción de etanol requiere más energía que la que produce [1]. Sin embargo, hoy en día la producción del etanol, requiere menor uso de energía por unidad de producto. Los avances en las tecnologías de conversión de combustible, han mejorado considerablemente la eficiencia energética de la producción de etanol, en comparación con la década pasada. [2-3]

El etanol es utilizado como oxigenante, en sustitución del metil-terbutil-eter (MTBE), en la gasolina, además de incrementar el octanaje, representa una opción ante la demanda en el consumo energético de la industria automotriz, que se ha visto acentuada en los últimos años [4]. Sin embargo, uno de los tipos de falla comúnmente encontrados para medios etanólicos en aceros al carbono, es la CAE. [5-8] . De acuerdo a lo reportado por Sridhar [6], la forma más segura para hacer el transporte de estas mezclas es vía la infraestructura ya instalada de oleoductos.

Las especificaciones y los procedimientos para el manejo del etanol grado combustible, se describen en la norma ASTM D 4806 [9], donde el requerimiento del (% Vol) de Agua es máximo 1%. No obstante, de acuerdo a lo reportado por el

Instituto Americano del Petróleo (API) [5], la recomendación es que se investigue el comportamiento de la CAE más allá de los límites establecidos en la Norma ASTM D 4806, con el objeto de hacer el proceso comercialmente aceptable [5].

Además, la aplicación tecnológica para mezclas etanol-gasolina, está dirigida a la industria automotriz, mediante vehículos Fuel-Flex que utilizan mezclas de etanol anhidro (etanol con un volumen de agua menor al 1%) con gasolina. No obstante, el uso de 100% etanol hidratado (4-4.9% V de agua) ha sido motivo de estudio en el mundo entero, debido a que se establece que con porcentajes hasta del 5% V de agua, la gasolina puede mezclarse sin separación de fases u otros problemas. [2,10]

En México la Secretaria de Energía (SENER) a partir de febrero del 2008 expide la ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos que, entre otros rubros cubre: impulsar el desarrollo sustentable de la producción y comercialización de insumos, así como de la producción, el transporte, la distribución, la comercialización y el uso eficiente de bioenergéticos, así como el desarrollo y la generación de la investigación científica que permita comprender la forma apropiada para toda la infraestructura en relación.

De acuerdo a lo anterior, el objetivo de este trabajo es evaluar la susceptibilidad a la CAE del acero grado API 5L-X52 en mezclas de etanol-gasolina al 95%, 85% y 10% (%V) de etanol con la adición de agua en dos diferentes concentraciones (0.5% y 5%), así como en un medio blanco mediante la técnica de velocidad de extensión constante (máquina CERT) en conjunto con las técnica de Ruido Electroquímico.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Material.

Se utilizaron muestras de una tubería de acero grado API 5L-X52, la cual se caracterizó mediante la técnica de chispa de arco para determinar su composición química, tal como se muestra en la Tabla 1. También se observó la microestructura del acero, Figura 1.

API 5L-X52	C	Mn	P	S	Fe
NORMA API	0.39 Max	1.25 Max	0.04 Max	0.05 Max	Balance
ANÁLISIS QUÍMICO	0.13	1.26	0.017	0.012	Balance

Tabla 1. Composición Química, porcentaje en peso.

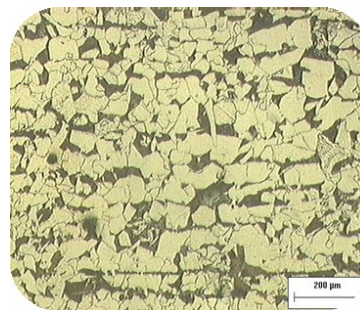


Figura 1. Metalografía del Acero API 5L-X52, revelando dos fases: perlita (fase oscura) y ferrita (fase blanca)

Preparación de muestras.

Las probetas para el ensayo en la máquina CERT se maquinaron de acuerdo a la norma NACE TM0177- 05 [11]. Al término del maquinado y con el fin de eliminar las marcas ocasionadas por el mismo, las probetas se prepararon superficialmente hasta un papel abrasivo grado 800 para obtener una superficie homogénea. Antes del montaje se desengrasaron con acetona para evitar contaminación en la solución, Figura 2.



Nomenclatura	Dimensiones
D	6.35 ± 0.13 mm (0.250 ± 0.005 pulg.)
G	25.4 mm (1.00 pulg.)
R (mínimo)	15 mm (0.60 pulg.)

Figura 2. Dimensiones para Probeta en el ensayo de la máquina CERT.

Preparación del electrolito.

La preparación del electrolito se llevó a cabo a temperatura ambiente (25°C) controlando dos variables: concentración de la cantidad de agua presente de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM D 4806 – 07a [9]. La cantidad de oxígeno presente se eliminó excediendo la capacidad de la celda hasta rebosar el electrolito y finalmente sellando el contenedor. La Tabla 2 presenta la nomenclatura y la composición de los electrolitos utilizados en la experimentación.

Mezcla	Agua %v	Etanol %v	Gasolina %v	COOH mg/l	NaCl mg/l	Metanol %v
Inerte	Glicerina					
0.5E95	0.5	94	5	56	32	0.5
5E95	5	89.5	5	56	32	0.5
0.5E85	0.5	84	15	56	32	0.5
5E85	5	79.5	15	56	32	0.5
0.5E10	0.5	9	90	56	32	0.5

Tabla 2. Matriz de Experimentación.

Parámetros de operación.

Los ensayos para evaluar la susceptibilidad a CAE se llevaron a cabo en una celda de Nylon Nylacero, tal como se muestra en la Figura 3. La celda es sellada una vez agregado el electrolito. El arreglo de tres electrodos, utilizado para la prueba de ruido electroquímico, se compone de un electrodo de referencia Ag/AgCl/EtOH/LiCl, estabilizado a 100 mV con respecto a un electrodo de Calomel, como electrodo de trabajo uno y dos, acero API 5L-X52, monitoreado durante todo el ensayo a velocidad de extensión constante, adquiriendo un dato por segundo. El equipo para el ensayo fue una máquina CERT (Constant Extension Rate Test) y se utilizó una velocidad nominal de deformación de 10⁻⁶ s⁻¹.

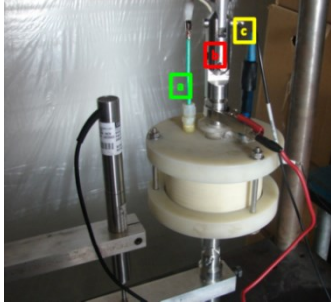


Figura 3. Celda CERT con arreglo electroquímico de tres electrodos. (a) Electrodo de trabajo 2 de acero API 5L X52, (b) Electrodo de trabajo 1 de acero API 5L X52 y (c) Electrodo de Referencia Ag/AgCl/EtOH/LiCl.

Microscopía.

Al término del ensayo en la máquina CERT, las probetas se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), en un equipo JEOL JSM5800LV.

Las probetas se cortaron (Figura 4a) y se examinaron con y sin productos de corrosión, limpiándolas posteriormente mediante ultrasonido en etanol, Figura 4b y se secaron a 60°C en una mufla. En el MEB, se observó la morfología de la superficie de fractura (Figura 6) y la zona del cuello de estricción en sentido longitudinal.

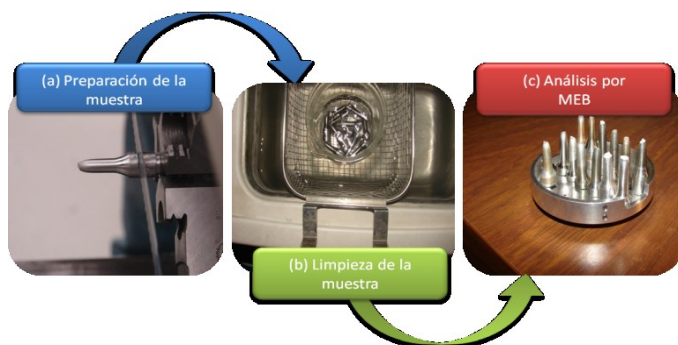


Figura 4. (a) Corte de las probetas, (b) limpieza de las probetas mediante ultrasonido y (c) probetas para análisis en MEB.

III. RESULTADOS Y ANALISIS

El alargamiento proporcional hasta la ruptura en la probeta y la estricción de la misma, son dos indicadores proporcionales

directos, en la respuesta plástica de una aleación y se miden de acuerdo a los parámetros de ductilidad definidos como el porcentaje de elongación (%E) y el porcentaje de reducción de área (%RA) [12]. En la Figura 6, se presenta la curva esfuerzo-deformación, donde se observa que la curva correspondiente al medio 0.5E95, presenta la menor deformación alcanzada en todos los ensayos, seguida de la 0.5E10, lo cual tiene correspondencia con el porcentaje de elongación (%E), que de igual manera para la muestra 0.5E95 es el menor de todas muestras ensayadas, con un valor de 6% mientras que el %E para el medio inerte es del 8%.

El ensayo con el menor esfuerzo máximo alcanzado es para la muestra 0.5E85, seguida de la muestra 0.5E10. Sin embargo, el comportamiento mecánico en todas las mezclas ensayadas, no muestra evidencia de afectar la integridad estructural del material. De acuerdo al criterio de McIntyre [13], se establece el grado de susceptibilidad a la CAE en cinco categorías, a través del Índice de Susceptibilidad de Reducción de área (IRA), siendo la categoría I, aquella que no es susceptible a la CAE, mientras que la categoría V es indicativa de una alta susceptibilidad a la CAE.

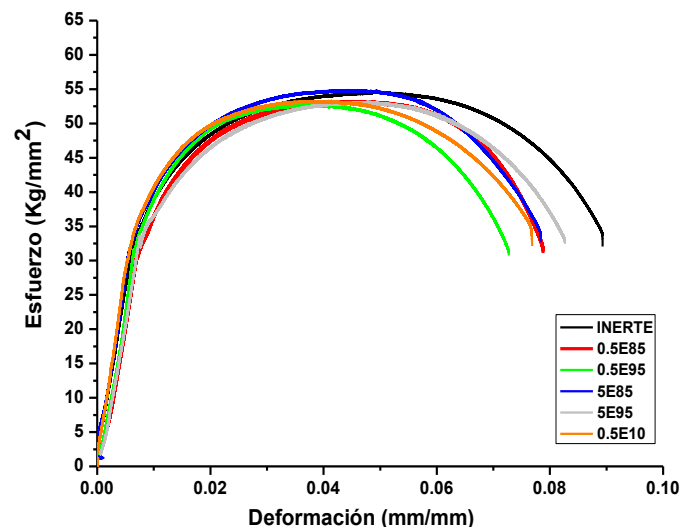


Figura 5. Curva Esfuerzo-Deformación del acero API 5L-X52 en mezclas Etanol-Gasolina, variando el contenido (%V) de agua.

Los resultados en los parámetros mecánicos de los ensayos en la máquina CERT, se muestran en la Tabla 3, se aprecia que solo las muestras con 0.5% en Volumen de agua para las mezclas E95 y E85 presentan la categoría III, la cual establece que el material es moderadamente susceptible a la CAE, mientras que para el resto de los medios no hay tendencia a susceptibilidad de daño por CAE.

Este comportamiento tiene soporte en la literatura, donde muestras con un %V de agua de 5% no muestran evidencia de ser susceptibles a la CAE; sin embargo muestran tendencia a la corrosión localizada y a corrosión generalizada [14].

La Figura 6 muestra las microfografías obtenidas del MEB de las muestras después del ensayo CERT, observándose solo un

agrietamiento secundario en las muestras con menor contenido de agua, de las mezclas E95 y E85, mismas que de acuerdo al criterio de McIntyre [14] presentaron moderada susceptibilidad a la CAE, es importante hacer mención que este valor se encuentra por debajo del valor establecido por la norma ASTM D 4806, misma que de acuerdo a las recomendaciones del Reporte Técnico API D939, debe de ser reconsiderada en relación a los valores máximos permisibles de agua, lo cual con los resultados obtenidos en este trabajo queda como precedente, del mismo modo de acuerdo a lo reportado por Shidar [8] y considerando lo expuesto anteriormente, el agua en este caso no es promotora de CAE

Ensayo	%E	%RA	IRA	MEB
05E95	6.73	73.48	1.04	Morfología Dúctil / Medianamente Susceptible a CAE
5E95	7.32	71.91	1.01	Morfología Dúctil / No Susceptible a CAE
05E85	7.30	69.24	0.98	Morfología Dúctil / Medianamente Susceptible a CAE
5 E85	7.66	70.98	1.00	Morfología Dúctil / No Susceptible a CAE
05E10	7.55	71.25	1.00	Morfología Dúctil / No Susceptible a CAE
Inerte	8.09	70.61	1	Morfología Dúctil / No Susceptible a CAE

Tabla 3. Resultados del ensayo a velocidad de deformación constante.

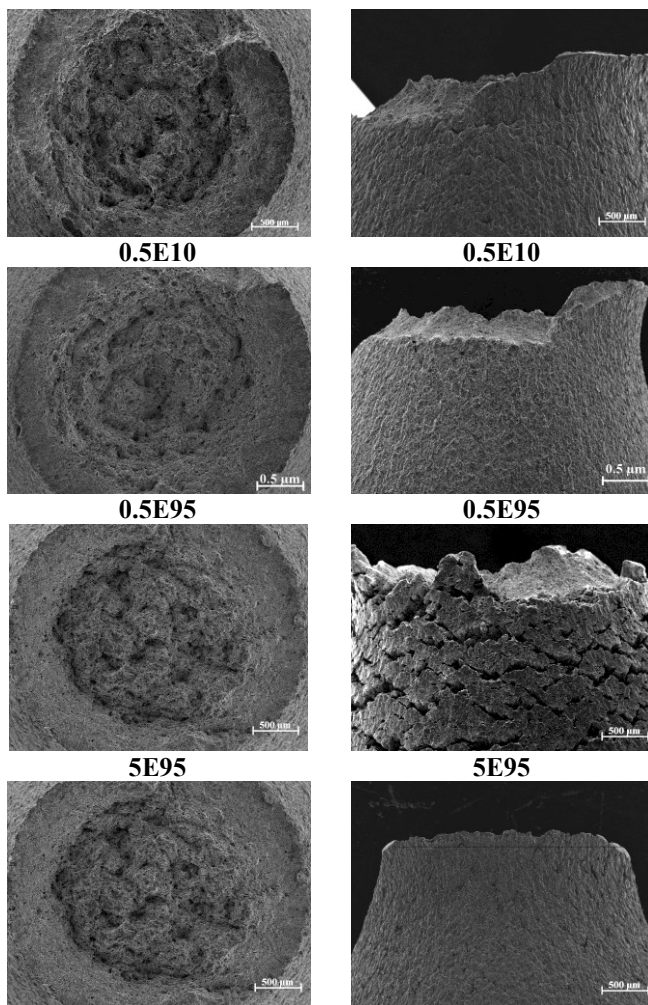
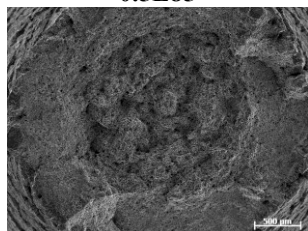
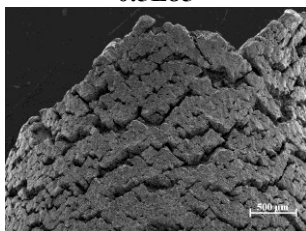


Figura 6. Micrografías obtenidas de MEB a 40X, en todos los casos la fractura es de tipo Dúctil, solo en las muestras con contenido de agua de 0.5% de las mezclas E95 y E85 presentan agrietamiento secundario.

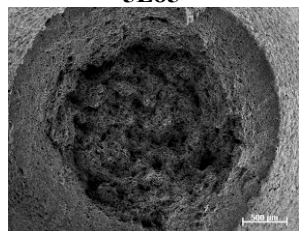
SUPERFICIE DE FRACTURA
0.5E85



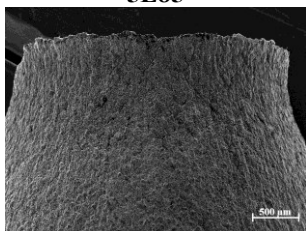
VISTA LATERAL
0.5E85



5E85



5E85



INERTE

INERTE

Los resultados de Ruido Electroquímico, se obtuvieron mediante el análisis estadístico utilizando el método del polinomio para las series de tiempo en potencial y en corriente en el Esfuerzo Máximo para cada una de las mezclas ensayadas.

La amplitud promedio, en la serie de tiempo en corriente de la solución 0.5E95 es de $\pm 7.5 \times 10^{-6}$ mA, mientras que para la 0.5E85 es aproximadamente $\pm 5 \times 10^{-6}$ mA y de $\pm 3.5 \times 10^{-6}$ mA para la 0.5E10 (Figura 7). El incremento de la amplitud de las oscilaciones de los picos anódicos y catódicos, para la solución 0.5E95 y 0.5E85 en comparación con la 0.5E10 se atribuye a la multitud de procesos que ocurren de manera simultánea, la exposición continua de nuevo material como consecuencia del agrietamiento secundario; solamente para el caso de las mezclas E95 y E85.

Las soluciones 5E95 y 5E85 en ambos casos los transitorios anódicos y catódicos son alrededor de $\pm 2.5 \times 10^{-6}$ mA, como se puede apreciar en la Figura 8, la disminución en la amplitud de los transitorios y el aumento en la frecuencia de

los mismos, se atribuye a un proceso de corrosión generalizada.

En las series de tiempo en potencial para la solución 0.5E95 se puede observar que los transitorios anódicos y catódicos son los de mayor amplitud en comparación con la mezclas 0.5E85 y 0.5E10. Este efecto es análogo para las soluciones con 5%V de agua, donde la mezcla E95 presenta mayor cantidad de transitorios anódicos y catódicos que la mezcla E85.

Esfuerzo Máximo

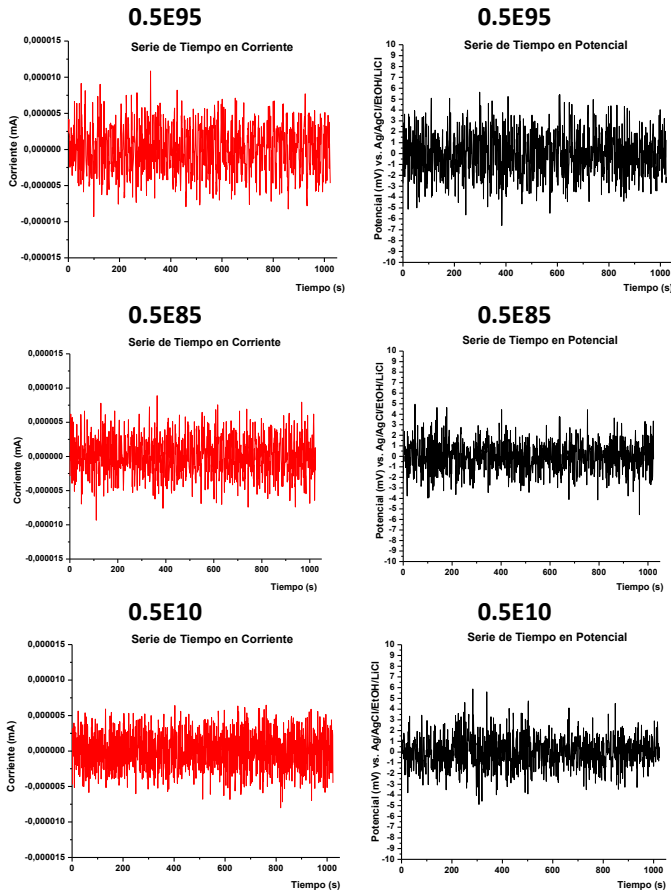


Figura 7. Series de Tiempo en Potencial y Corriente en el Esfuerzo Máximo de la curva Esfuerzo-Deformación, en el medio 05E95, 05E85 y 05E10.

Esfuerzo Máximo

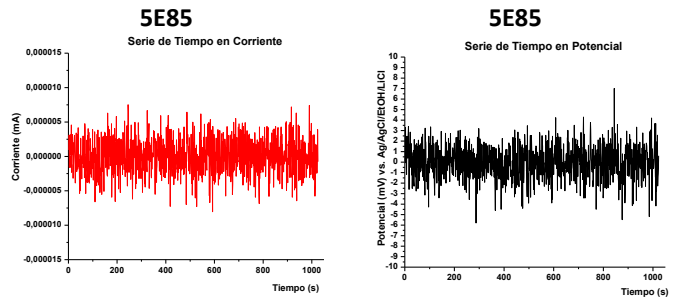
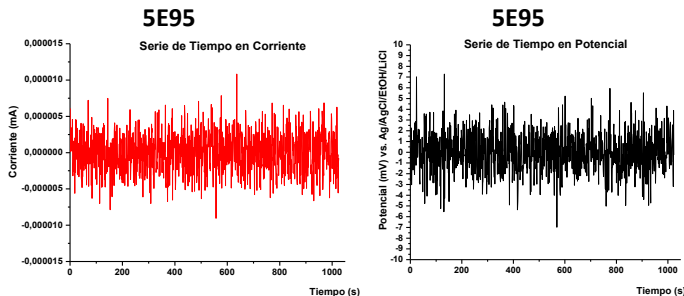


Figura 8. Series de Tiempo en Potencial y Corriente en el Esfuerzo Máximo de la curva Esfuerzo-Deformación, en el medio 5E95 y 5E85.

Mediante un ventaneo de 24 puntos, para el caso de la solución 0.5E95 para la serie de tiempo en potencial, se observa que, la tendencia de los picos anódicos es ligeramente de mayor amplitud, que los catódicos, lo cual se atribuye a un proceso de disolución anódica y a la multitud de procesos que ocurren de manera simultánea como lo es la exposición continua de nuevo material como consecuencia del agrietamiento secundario lo cual hace referencia a un proceso de liberación de electrones debido a la iniciación, crecimiento y detención (arrest) de la grieta, así como su repasivación [15].

La serie de tiempo en corriente, presenta alta amplitud y baja frecuencia de los transitorios anódicos y catódicos lo cual se atribuye a un daño por corrosión localizada, lo que confirma debido a la correspondencia que se observa en los transitorios de la serie de tiempo en potencial, señalizados con flechas negras en la Figura 9, así mismo, se aprecia que existe la tendencia de los transitorios a mantenerse, en este caso, en el sentido catódico, (señalizado en el recuadro azul), lo que indica que posiblemente esté en el proceso de la formación de su película pasiva, pero debido al rompimiento de esta de manera continua, da paso a un proceso de daño por corrosión localizada [16].

Este comportamiento se presenta de manera similar para las mezclas E85 y E10.

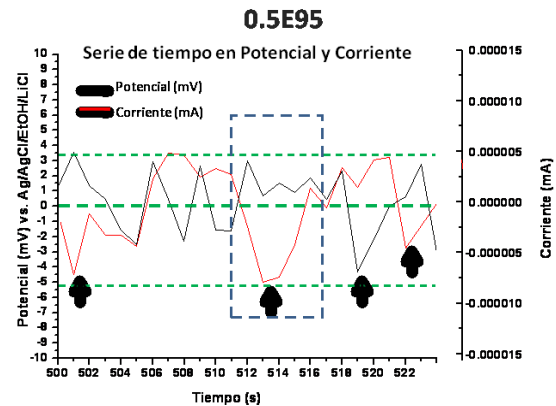


Figura 9. Ventaneo a la serie de tiempo en Potencial y Corriente en el Esfuerzo Máximo de la curva Esfuerzo-Deformación, de la solución 0.5E95.

En la Figura 10, para la solución 5E95, se observa con mayor precisión, que las fluctuaciones en el potencial y en corriente son estables, es decir, se presentan aproximadamente la misma amplitud en los transitorios anódicos y catódicos, lo cual es indicativo de un proceso de corrosión generalizada, así como la baja amplitud de las oscilaciones [17].

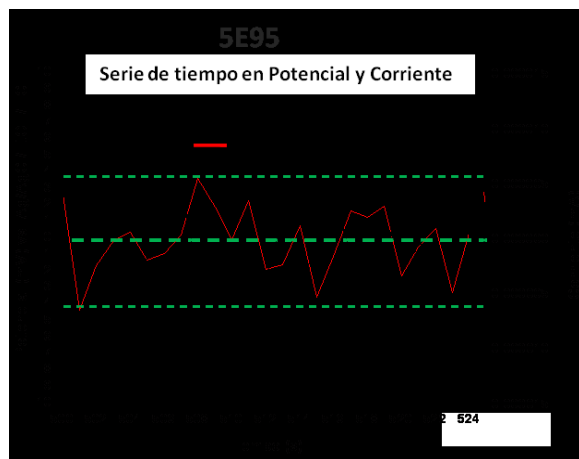


Figura 10. Ventaneo a la serie de tiempo en Potencial y Corriente en el Esfuerzo Máximo de la curva Esfuerzo-Deformación, de la solución 5E95.

De las pruebas de ruido electroquímico, desde un punto de vista cualitativo ha sido reportado que los valores de los parámetros estadísticos tales como la desviación estándar del potencial (σv) y la corriente (σi), así como la raíz cuadrática media (rms), pueden representar el estado de corrosión del metal y permitir conocer la naturaleza del ataque [18].

Los cálculos de dichos parámetros estadísticos, así como el ajuste lineal se realizaron mediante el programa tendencia [19], se determinaron parámetros tales como desviación estándar del potencial y de la corriente, mismos que se relacionan a través de su cociente con resistencia al ruido [16, 20-22] mediante la siguiente expresión:

$$Rn = \frac{\sigma v}{\sigma i} \quad (1)$$

Donde:

Rn: Resistencia al ruido

σv =Desviación estándar del potencial mV

σi = Desviación estándar de la corriente mA

En la Figura 11 se presentan los resultados obtenidos para la Rn, en la cual se aprecia que para los tres puntos de interés, esfuerzo de cedencia, esfuerzo máximo y esfuerzo de fractura, el orden de magnitud para las muestras ensayadas es el mismo, no obstante en las muestras con menor contenido de agua la Rn al final del ensayo disminuye, mientras que para las muestras con 5%V de agua se presenta el efecto contrario. Por tal motivo se puede establecer que el comportamiento de los medios ensayados a través de la técnica de Rn presentan comportamientos análogos, en donde las muestras con menor contenido en %V de agua, denotan en las series de tiempo que

existe un agrietamiento secundario, mientras que para las muestras de 5%V de agua de ambas mezclas (E95 y E85) no se presenta este tipo de agrietamiento, sin embargo, presentan formación de productos de corrosión en el cuello de estricción de la probeta ensayada.

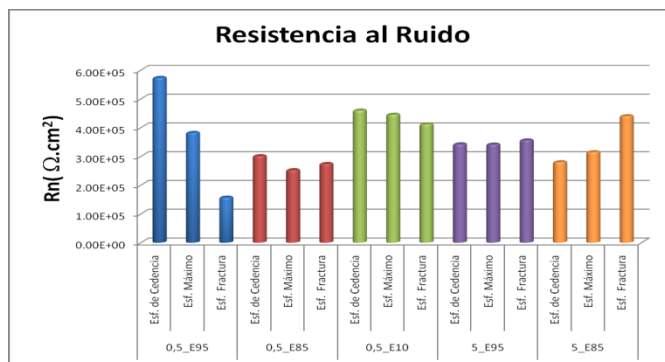


Figura 11. Resistencia al Ruido de los medios ensayados en los tres puntos de interés de la Curva Esfuerzo Deformación

IV. CONCLUSIONES

1. El Acero API 5L-X52 en mezclas mayores a 0.5%V de agua para las mezclas E85 y E95, no presentaron susceptibilidad a CAE.
2. Los resultados de Ruido Electroquímico presentaron tendencia a corrosión localizada en los ensayos correspondientes a 0.5%V de agua para todas las mezclas, mientras que para las muestras con 5% V de presentan tendencia a corrosión generalizada.
3. MEB reveló que las muestras 0.5E85 y 0.5E95 presentan agrietamiento secundario.
4. Bajo las condiciones de experimentación presentadas hasta el momento, el empleo a del acero API 5L-X52 no presenta CAE en mezclas etanol-gasolina.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-México) por el apoyo financiero para efectuar esta investigación, a Karla Campos-Venegas, Wilber Antunez-Flores Gregorio Vázquez-Olvera y a José Ángel Cabral-Miramontes por el apoyo técnico prestado.

REFERENCIAS

¹ D. Pimentel, "Ethanol Fuels: Energy Balance, Economics, and Environmental Impacts are Negative", *Natural Resources Research*, vol. 12 (2), 2003.

² S. Saxena, S. Schneider, S. Aceves, R. Dibble., 2012 "Wet Ethanol In HCCI Engines With Exhaust Heat Recovery To

Improve The Energy Balance Of Ethanol Fuels” *Applied Energy*, vol. 98, pp. 448–457, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.04.007>

³ E. Anderson., “Energy In: Energy Out” *Alternatives Journal.*, vol. 35 (2) pp. 29-30, 2009

⁴ L. Xiaoyuan, S. Preet-M. “Phase angle analysis for stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol: Experiments and simulation” *Electrochimica Acta*, vol. 56 , pp 1835–1847, 2011

⁵ R. Kane, S. Srinivasan, J. Maldonado, A. Agarwal, J. Beavers “Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol: Review, Experience Survey, Field Monitoring, and Laboratory Testing”, API Tech. Rep. 939-D., American Petroleum Institute, Washington, D.C. , 2007

⁶ N. Sridhar, “Transportation of Biofuel Through Pipeline”, *Managing Risk DNV*, USA and Canada, 2008.

⁷ J. Beavers, N. Sridhar, “Recent Advances in Understanding Ethanol SCC of Pipelines”, *Managing Risk DNV, USA and Canada.*, 2008.

⁸ N. Sridhar, K. Price, J. Buckingham, J. Dante, “Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol”, *Corrosion*; vol. 62 (8), pp 687-702, 2006

⁹ ASTM Designation: D 4806 – 07a. “Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.”, 2007.

¹⁰ T. C. Cordeiro de Melo, G. B. Machado , C. R.P. Belchior, M. J. Colaço, J. E.M. Barros, E. J. de Oliveira , D. G. de Oliveira, “Hydrous Ethanol–Gasoline Blends–Combustion And Emission Investigations On A Flex-Fuel Engine”, *Fuel* vol. 97, pp. 796–804, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.018>, (2012).

¹¹ NACE TM0177-06. “Laboratory testing of metals for resistance to sulfide Stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments”, 2006.

¹² R. C. Hibbeler “*Mecánica de Materiales*”, Sexta Ed. Pearson Education, 2006, ISBN 970-26-0654-3.

¹³ D. R. McIntyre, R. D. Kane, S. M Wilhelm, 1988, “Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High Temperature H₂ S Environments”, *Corrosion Journal*, vol. 44 (12), DOI: 10.5006/1.3584966.

¹⁴ X. Lou., L.R. Goodman, P. M. Singh, D. Yang, Understanding The Stress Corrosion Cracking of X-65 pipeline Steel in Fuel Grade Ethanol” INTERNATIONAL NACE Conference&Expo, 2010

¹⁵ J. L. Luo, L.J. Qiao, 1999 “Application and Evaluation of Processing Methods of Electrochemical Noise Generated During Stress Corrosion Cracking”, *Corrosion*, vol. 55 (9) pp. 870-876, DOI: <http://dx.doi.org/10.5006/1.3284043>

¹⁶ J.M. Malo-Tamayo, J. Chavarín-Uruchurtu, “*Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*” Facultad de Química UNAM, México D.F., “Capítulo” La Técnica de Ruido Electroquímico para el estudio de la Corrosión Instituto de Investigaciones Eléctricas. pp.93-117, 2003, ISBN:UNAM 970-32-0540-2.

¹⁷ J. R. Kearns, “*Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*”, ASTM Publications code number (PCN) 04-012770-27, 1996, ISBN: 0-8031-2032-X

¹⁸ G. Guamano, G. Montesperelli, S. Pacetti, D’Ámico, ”Electrochemical Noise Resistance as Tool for Corrosion Rate Prediction” *Corrosion Science*, vol. 53(11), pp. 860, 1997.

¹⁹ J. A. Cabral-Miramontes, “Estudios De Corrosión Y Desgaste De Acero Inoxidable 409Nb Sinterizado Y Con Adiciones De Boro”. Tesis Doctoral en Ciencia de Materiales, CIMAV, 2010.

²⁰ K. Hladky, J.L. Dawson, “The Measurement of Corrosion Using Electrochemical If noise” *Corrosion Science*, vol. 22 (3), pp 231-237, 1981.

²¹ K. Hladky, J.L. Dawson, “The Measurement of Localized Corrosion Using Electrochemical Noise” *Corrosion Science*, vol. 21 (4), pp. 317-32, 1981.

²² R. Cottis, S. Turgoose, “Electrochemical Impedance and Noise”, *Corrosion Testing Easy*, NACE International, pp. 149, 1999.