

AUTOR: Aníbal José Marrero Pérez

TUTORES: David Greiner Sánchez; Juan José Santana Rodríguez

Junio 2025

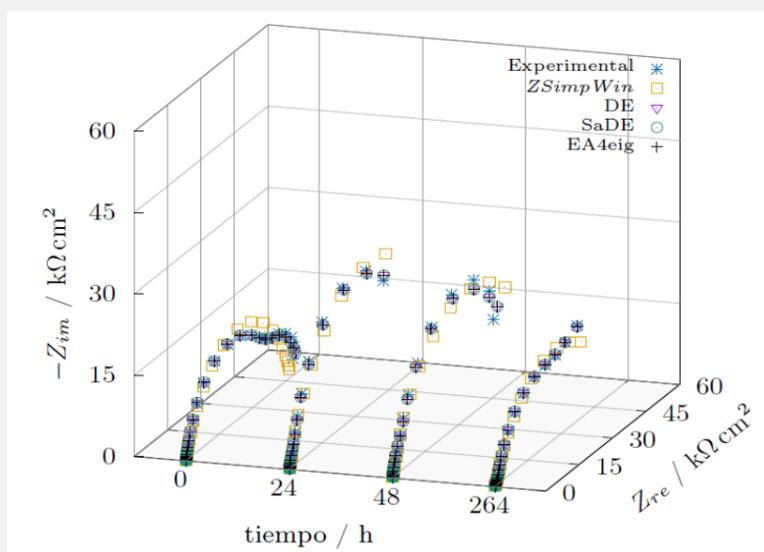
Máster Universitario en Tecnologías y Procesos Industriales Avanzados  
 ESCUELA DE INGENIERÍA INDUSTRIALES Y CIVILES

## CONTEXTO

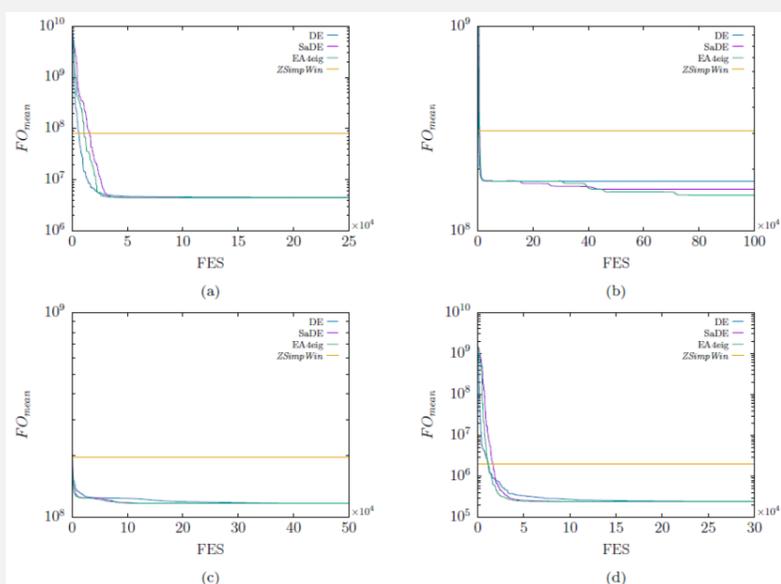
La **corrosión** es un fenómeno que produce el deterioro de los metales, cuya incidencia tiene un **gran impacto económico**, equivalente al 3.4% del PIB mundial [1]. Una forma efectiva de proteger al metal de los factores ambientales es mediante **recubrimientos orgánicos**, una técnica fácil de aplicar y de bajo coste. La **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica** (EIS) permite evaluar la efectividad de los recubrimientos orgánicos frente a la corrosión. Para ello se emplean **circuitos eléctricos equivalentes** que permiten modelar los datos de EIS y obtener así información cinética y mecánica de los fenómenos electroquímicos involucrados en el proceso corrosivo.

Existen programas comerciales de uso muy extendido como el *ZSimpWin* que ofrecen la posibilidad de modelar datos de impedancia de acuerdo a una variedad de circuitos equivalentes. Su desventaja es que emplean métodos de regresión no lineal, como el método de mínimos cuadrados no lineal, los cuales son muy sensibles a los valores iniciales de los parámetros de ajuste, haciéndolos susceptibles al estancamiento en mínimos locales. Los **algoritmos evolutivos** son métodos de optimización global basados en búsqueda por poblaciones, y no dependen de la estimación inicial de los parámetros de ajuste.

Este trabajo es la continuación de otros previos elaborados en la EIIC [2-4], empleando como novedad un modelo cooperativo de cuatro algoritmos evolutivos (EA4eig) [5], además de algoritmo de Evolución Diferencial (DE) [6], y una versión auto-adaptativa (SaDE) [7]. Otra novedad es el estudio de sistemas de tres constantes de tiempo. Los resultados de este trabajo se presentaron en el **congreso internacional MadeAI** denominado *Modelling, Data Analytics and AI in Engineering* [8], celebrado del 2 al 4 de Julio de 2024 en Oporto, Portugal



**Figura 2.** Representación tridimensional de los diagramas de Nyquist a distintos tiempos de exposición del metal recubierto con HP-35651. Para cada tiempo se representan las medidas experimentales junto con los resultados de las simulaciones del *ZSimpWin* y los algoritmos evolutivos.



**Figura 3.** Convergencia de los valores medios de la función objetivo de los algoritmos evolutivos DE, SaDE y EA4eig frente al resultado de *ZSimpWin* correspondientes al sistema monocapa con el recubrimiento orgánico HP-35651. (a) 0 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 264 h.

## Referencias

- [1] G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, and J. Payer, "Nace impact report." NACE International, 2016.
- [2] F. González, *Modelo numérico para la simulación de sistemas electroquímicos de distinta naturaleza a partir de la determinación de las propiedades de circuitos eléctricos equivalentes*. Proyecto de Fin de Carrera, Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles, Universidad de las Palmas de Gran Canaria, 2015.
- [3] González, D. Greiner, J. J. Aznárez, V. Mena, R. M. Souto, and J. J. Santana, "Simulación de procesos químicos mediante algoritmos evolutivos: aplicación al ajuste de parámetros de impedancia en sistemas electroquímicos," *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, vol. 72, pp. 278–283, 2015.

## METODOLOGÍA

Las **muestras** analizadas consistieron en una placa de acero al carbono de 100x150x20 mm sobre la cual se aplicó una capa de 40 μm con uno de los recubrimientos orgánicos estudiados y se practicó un defecto de 50 μm sobre la superficie de la muestra ya pintada. En los sistemas bicapa se emplearon 3 combinaciones con los tres productos seleccionados, con un espesor de capa de 70 μm. La muestra se expuso a una disolución salina de 3.5% de NaCl en peso dentro de una celda electroquímica, realizando medidas de impedancia tras varios tiempos de exposición en un rango de frecuencias de 1 mHz a 100 kHz y una amplitud de 20 mV.

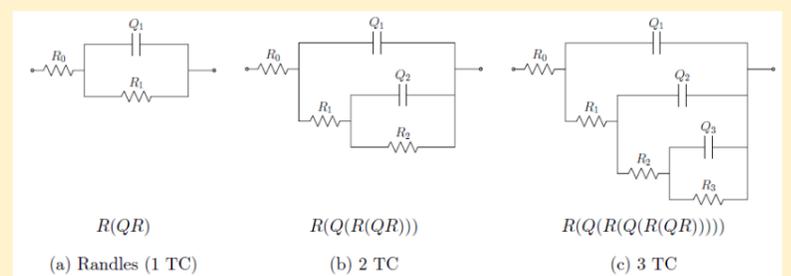
Las capacidades de los algoritmos se probaron primeramente con varios sistemas de prueba de una, dos y tres constantes de tiempo (Figura 1). Para verificar su fiabilidad frente a un sistema real, se simuló los circuitos de una *dummy cell* cuyos parámetros están predefinidos de fábrica. Finalmente se simuló los sistemas metal-pintura monocapa y bicapa analizados previamente mediante EIS. En todos los casos los algoritmos evolutivos se midieron frente a un programa comercial para comparar su desempeño.

La obtención de los parámetros de los circuitos que modelizan cada uno de los sistemas se planteó como un **problema de optimización mono-objetivo**, cuya **función objetivo** a minimizar viene dada por:

$$FO = \sum_{i=1}^N [(Z_{re_i} - Z_{re_i})^2 + (Z_{im_i} - Z_{im_i})^2] \quad (1)$$

Donde las partes real e imaginaria se obtienen tanto de los  $N$  datos experimentales como de la impedancia del circuito, definida por:

$$Z_{eq} = R_0 + \frac{1}{Q_1(j\omega)^{n_1} + \frac{1}{R_1 + \frac{1}{Q_2(j\omega)^{n_2} + \dots}}} \quad (2)$$



**Figura 1.** Representación de los circuitos equivalentes modelados en este trabajo con su notación correspondiente. TC = constante de tiempo.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados de las simulaciones permitieron demostrar la **mayor capacidad de los algoritmos frente a los programas comerciales de alcanzar soluciones óptimas**. En todos los casos abordados los algoritmos obtuvieron un mejor valor de la función objetivo. Por otro lado, de los tres algoritmos el **EA4eig fue el que mejor desempeño tuvo**. El SaDE mostró ser más eficaz que el DE en los casos de mayor complejidad, esto es, en aquellos a los que se atribuyó comportamiento de CPE. En la Figura 2 se muestra un diagrama de Nyquist con los 4 intervalos de tiempo para uno de los sistemas monocapa estudiados, y en la Figura 3 las curvas de convergencia de cada uno de los algoritmos y el software comercial. En ambas figuras se refleja la mayor capacidad de los algoritmos evolutivos frente al programa comercial para modelizar estos sistemas electroquímicos. Los resultados de los sistemas metal-pintura tanto monocapa como bicapa revelaron la necesidad de investigar si es posible mejorar los resultados de los algoritmos para sistemas de tres constantes de tiempo, dado su bajo desempeño a la hora de modelizar los datos de la región de altas frecuencias.

Este trabajo **logra por tanto cubrir los objetivos propuestos en anteriores trabajos** de abarcar una mayor variedad de sistemas electroquímicos y de comparar los resultados de SaDE y DE con otras versiones de Evolución Diferencial. **para futuros trabajos** se sugiere investigar si es posible la mejora del desempeño de los algoritmos evolutivos en los sistemas de tres constantes de tiempo así como el estudio de otros sistemas electroquímicos y comparar los resultados entre varias metaheurísticas, aparte de las empleadas en este trabajo.

- [4] F. González, D. Greiner, V. Mena, R. M. Souto, J. J. Santana, and J. J. Aznárez, "Fitting procedure based on differential evolution to evaluate impedance parameters of metal-coating systems," *Engineering Computations*, vol. 36, pp. 2960–2982, 2019.
- [5] P. Bujok and P. Kolenovsky, "Eigen crossover in cooperative model of evolutionary algorithms applied to cec 2022 single objective numerical optimisation," *2022 IEEE Congress on Evolutionary Computation, CEC 2022 - Conference Proceedings*, 2022.
- [6] R. Storn and K. Price, "Differential evolution - a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces," *Journal of Global Optimization*, vol. 11, pp. 341–359, 1997.
- [7] A. K. Qin, V. L. Huang, and P. N. Suganthan, "Differential evolution algorithm with strategy adaptation for global numerical optimization," *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, vol. 13, pp. 398–417, 2009.
- [8] A. Marrero, D. Greiner, and J. J. Santana, "Improving corrosion data modelling through and evolutionary algorithm approach," in *Proceedings of MadeAI 2024 - Modelling, Data Analytics and AI in Engineering*, pp. 29–30, 2024.