

20161

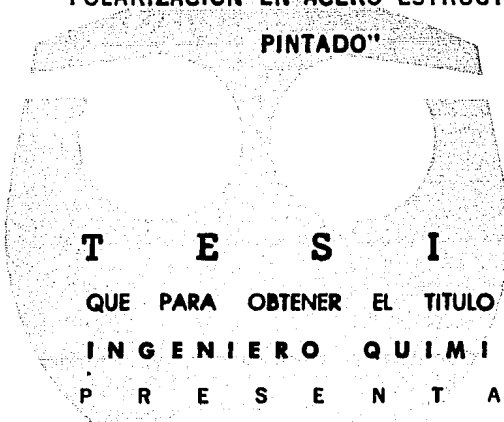


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

1721
18162

"APLICACION DEL METODO DE RESISTENCIA DE
POLARIZACION EN ACERO ESTRUCTURAL
PINTADO"



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A :
M A R I A N O P E R E Z C A M A C H O

México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1988



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	T E M A	Pág.
INTRODUCCION		1
CAPITULO I	ASPECTOS BASICOS DE LA CORROSION	
I-A	Corrosión química y electroquímica.....	4
I-B	Análisis de los mecanismos de corrosión electroquímica.....	6
I-B.1	Efecto del agua y del oxígeno...	8
I-B.2	Efecto de los cloruros.....	9
I-B.3	Efecto de los contaminantes atmosféricos.....	10
I-C	Teoría del potencial mixto.....	12
I-D	Polarización y sobretensión.....	17
I-E	Fenómenos de polarización.....	18
I-E.1	Polarización por activación.....	19
I-E.2	Ecuaciones cinéticas de un proceso activacional.....	20
I-E.3	Polarización por concentración..	27
I-E.4	Polarización por resistencia....	31
I-E.5	Polarización combinada.....	32
CAPITULO II	TEORIA DEL METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION	
II-A	Técnicas para evaluar velocidades de corrosión.....	35
II-A.1	Métodos directos.....	35
II-A.2	Métodos indirectos.....	37

T E M A

Pág.

II-B	Derivación de ecuaciones básicas	46
II-B.1	Ecuación de Wagner y Traud.....	46
II-B.2	Ecuación de Stern-Geary.....	50
II-C	Pendientes de Tafel según el mecanismo de corrosión.....	53
II-D	Curvas de polarización teóricas para diferentes combinaciones de pendientes de Tafel.....	56
II-E	Errores debidos a la consideración lineal de la curva de polarización.....	61
II-E.1	La cuestión de la linealidad...	61
II-E.2	Evaluación de errores.....	64
II-E.3	Corrección de errores.....	66
II-F	Efecto de la caída óhmica.....	68
II-F.1	Evaluación de errores.....	71
II-G	Métodos rápidos de evaluación de velocidades de corrosión....	73
II-H	Limitaciones y problemas del método de resistencia de polarización.....	76
II-H.1	Intervalo de aplicación.....	76
II-H.2	Modificación de la ecuación de Stern-Geary.....	78
II-I	Modificación y análisis del método de resistencia de polarización en la aplicación a metales pintados.....	84
II-I.1	Ajuste del método.....	84
II-I.2	Consideraciones electroquímicas durante la polarización de un metal pintado.....	86

T E M A

Pág.

II-I.3	Concepto de la constante de tiempo.....	87
II-I.4	Errores resultantes de la perturbación del electrodo.....	91

CAPITULO	III	GENERALIDADES SOBRE PROTECCION Y CORROSION EN METALES PINTADOS Y TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICADAS PARA SU ESTUDIO	
	III-A	Formulación básica de una pintura.....	97
	III-B	Diseño de un sistema de pintado.	101
	III-C	Mecanismos de protección anticorrosiva por pinturas.....	102
	III-D	Formas de manifestación de la corrosión en metales pintados.....	105
	III-E	Diferentes técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión en metales pintados...	113

CAPITULO	IV	DESARROLLO EXPERIMENTAL	
	IV-A	Selección de materiales.....	121
	IV-B	Sistema electroquímico y desarrollo experimental.....	124
	IV-C	Técnica operativa del equipo....	125

		T E M A	Pág.
CAPITULO	V	RESULTADOS EXPERIMENTALES	
	V-A	Evaluación experimental.....	129
	V-B	Discusión de resultados.....	133
CAPITULO	VI	CONCLUSIONES.....	140
	VI-A	Recomendaciones.....	142
APENDICE			144
BIBLIOGRAFIA			156

I N T R O D U C C I O N

La aplicación de recubrimientos de pintura, es el método más ampliamente utilizado en la protección contra la corrosión metálica.

Se ha escrito (31) que por cada cien metros cuadrados de su superficie metálica expuesta a la corrosión, unos ochenta y cinco a noventa metros cuadrados están protegidos con revestimientos de pintura. La gran variedad de tipos de pintura con diferentes características y resistencias, sencilla aplicación, diversidad de colores, costos relativamente bajos y posibilidad de combinación con otros recubrimientos metálicos, son entre otras las principales ventajas que inducen al empleo de este tipo de protección. Es por esto que la industria de la pintura se esfuerza en aumentar y mejorar estas ventajas y a la vez extender su dominio de aplicación a condiciones de agresividad más severas.

De las circunstancias anteriores se desprende la enorme necesidad de contar con métodos rápidos de prueba de los nuevos y diferentes sistemas de pintado. Los ensayos de deterioro natural de pintura, aunque muy confiables, requieren de tiempos excesivamente largos de exposición, lo que va en contra de las necesidades urgentes industriales, esto explica el porqué se han hecho repetidos esfuerzos para desarrollar ensayos acelerados de valoración del comportamiento de los recubrimientos.

Esta necesidad conduce al empleo de las técnicas electroquímicas para determinar " el poder protector " de los recubrimientos de pintura, métodos particularmente atractivos por su gran sensibilidad y que encuentran soporte científico en la naturaleza electroquímica de los fenómenos de corrosión.

El objetivo de este trabajo consistió en estudiar la trayectoria de falla de una película de pintura a partir del seguimiento del avance de la corrosión en la interfase metal/pintura y para esto se eligió el método de resistencia de polarización. Según piensan bastantes investigadores, este método abre la posibilidad de representar en cifras de una manera reproducible y no arbitraria, el grado de protección otorgado por las diferentes resinas, pigmentos y sistemas. Cuanto mayor es la resistencia de polarización menor es la corrosión y más eficaz la protección del recubrimiento.

En el primer capítulo de este trabajo, se exponen mecanismos y conceptos básicos que llevan al entendimiento del proceso de corrosión electroquímica en un metal. En el capítulo II se hace un estudio detallado del método de resistencia de polarización, incluyendo un análisis de la problemática de la aplicación de este método a metales cubiertos por pintura. En los capítulos III y IV se presentan métodos y mecanismos de protección y de degradación de películas de pintura, así como un análisis crítico de otras técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de metales pintados. Se presenta también el diseño y montaje experimental y la técnica operativa del equipo. En los capítulos V y VI se muestran los resultados experimentales obtenidos y se discuten los puntos más importantes de los mismos, así como los alcances y limitaciones del método empleado en su aplicación a metales pintados. Por último se agregan algunas sugerencias para experimentaciones futuras relacionadas con el tema.

El desarrollo experimental consistió en determinar valores de resistencia de polarización en placas de acero pintadas y ex

puestas a tres medios corrosivos: Agua bidestilada, cloruro de sodio y agua de mar artificial. Los valores obtenidos se compararon con otra técnica electroquímica de evaluación como lo es el método del potencial de corrosión y con una evaluación visual recomendada por la norma A.S.T.M.

Un breve comentario a los resultados más importantes se cita a continuación :

Los resultados obtenidos por el método de resistencia de polarización respecto a la evaluación por el método del potencial de corrosión, mostraron poca congruencia, debido a variaciones de concentración en la solución, efecto de la caída óhmica, y a posibles interferencias en el proceso de corrosión normal del metal pintado, causadas por polarizaciones anteriores.

En la comparación del método empleado respecto a la evaluación visual, se obtuvieron resultados congruentes con las pinturas expuestas a la solución de cloruro de sodio y agua de mar artificial, registrándose indicios de corrosión antes de observar algún daño visual de la película de pintura. Sin embargo en las probetas con doble capa de pintura y las expuestas al agua bidestilada mostraron amollamiento prematuro antes de registrar algún indicio de corrosión, lo que implica que ante estos sistemas, el método se volvió inefectivo.

CAPITULO I

ASPECTOS BASICOS

DE LA

CORROSION

I-A CORROSION QUIMICA Y ELECTROQUIMICA (1)

La mayoría de los metales existentes en la naturaleza se encuentran en estado oxidado, formando parte de compuestos estables bajo las condiciones fisicoquímicas ambientales. Los metales se extraen de estos compuestos mediante procesos de reducción por lo que pasan al estado metálico. Sin embargo, los metales así obtenidos, siguiendo las leyes de la termodinámica, con el transcurso del tiempo son degradados por la acción del agua, aire u otros agentes agresivos .

A la transición espontánea de los metales a estados de oxidación más estables con la respectiva pérdida de sus propiedades mecánicas, es lo que se conoce como corrosión.

Los agentes agresivos pueden actuar en ausencia o en presencia de un medio acuoso. En el primer caso, el proceso de corrosión se realiza por acción directa del metal en el medio agresivo y se conoce como corrosión seca o corrosión química, mientras que en el segundo caso es de naturaleza electroquímica y se presenta cuando el metal está en contacto con medios electrolíticos como el agua, disoluciones salinas, humedad atmosférica o suelos. En ambos procesos tienen lugar dos reacciones simultáneas, la oxidación del metal y la reducción del oxidante.

Cuando la corrosión es del tipo seca o química, los productos se forman directamente sobre la superficie del metal como lo muestra la figura I-1, originando muchas veces una capa protectora o pasivante, lo que da lugar a que este tipo de corrosión no sea de tanto peligro. Sin embargo, si la corrosión es del tipo electroquímico o húmeda, las reacciones se producen separadamente como lo indica la fig. I-2, formando productos que no siem

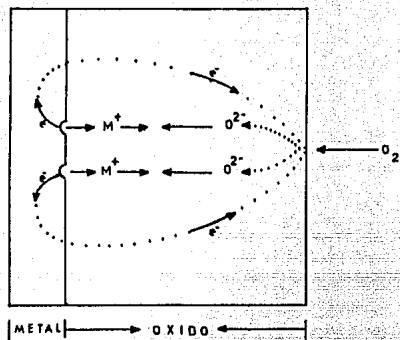


Fig. I-1

Corrosión química del fierro

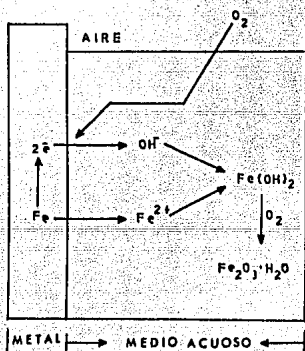


Fig. I-2

Corrosión electroquímica del fierro

pre constituyen una protección para el metal, lo que implica que este tipo de corrosión sea merecedora de tomarse en cuenta para su control.

I-B. ANALISIS DE LOS MECANISMOS DE CORROSION ELECTROQUIMICA (2)

Considerados rigurosamente, tanto los procesos de corrosión seca como húmeda son de naturaleza electroquímica (3) pues se forman y participan en ellos iones metálicos. Sin embargo; es general restringir la denominación de corrosión a la que cumple con estos cuatro requisitos (2)

- 1.- Existencia en el sistema electroquímico de zonas anódicas y de zonas catódicas.
- 2.- Presencia de un electrolito en contacto con ambas zonas.
- 3.- Existencia de unión eléctrica entre los ánodos y los cátodos.
- 4.- Posibilidad de conducción iónica entre los ánodos y los cátodos.

En las figuras I-3 y I-4 se ejemplifican estos requisitos en el proceso de corrosión del hierro en un sistema galvánico y en un electrodo mixto representado por una gota de agua sobre la superficie metálica. Bastará la ausencia de uno solo de estos requisitos para que la corrosión no pueda verificarse.

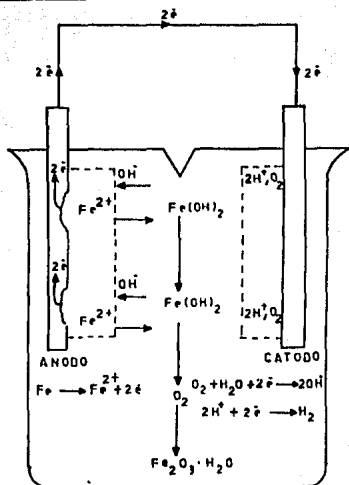


Fig. I-3 Representación del mecanismo de corrosión en un sistema galvánico.

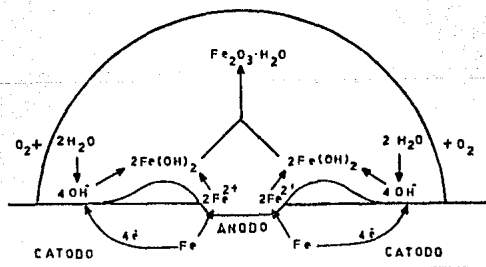


Fig. I-4 Representación del mecanismo de corrosión en un electrodo mixto.

I-B.1 EFECTO DEL AGUA Y DEL OXIGENO (4)

Si se considera la corrosión de un metal, tal como el hierro, en contacto únicamente con agua y oxígeno, el proceso de corrosión puede representarse como lo indican las figuras I-3 y I-4. Debido a la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, o entre las zonas anódicas y catódicas, el hierro pasa de la red cristalina a la solución en forma de iones ferrosos.

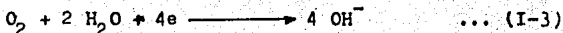


Los electrones liberados pasan a través del contacto eléctrico al área catódica donde podrán ser consumidos en dos reacciones de reducción posibles:

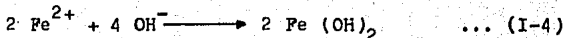
- La evolución del hidrógeno derivado de la disociación del agua.



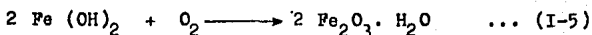
- La reducción del oxígeno disuelto procedente del aire.



Los iones ferrosos y oxhidrilo reaccionan entre sí para formar hidróxido ferroso.



que posteriormente por acción del oxígeno se transforma en óxido férrico hidratado, comunmente conocido como herrumbre.

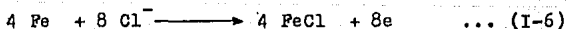


I-B.2 EFECTO DE LOS CLORUROS (5)

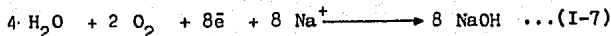
El proceso de corrosión del hierro en presencia únicamente de agua y oxígeno, bien puede considerarse como un caso ideal, ya que realmente en el medio corrosivo existen otros tipos de iones disueltos, que de alguna manera aceleran o catalizan el proceso de ataque, tal es el caso de los cloruros, los cuales son los responsables del rápido deterioro de los metales que se encuentran en las cercanías del mar.

Si se considera el proceso de corrosión entre el hierro y el cloruro de sodio para producir herrumbre, el mecanismo puede ser el siguiente :

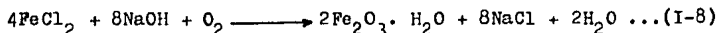
Desde un principio la reacción anódica se ve fuertemente favorecida debido a la presencia de los iones cloruro, formandose inmediatamente cloruro ferroso.



Los electrones son consumidos en las áreas catódicas para formar junto con el oxígeno iones oxhidrilo (Ec. I-3), que a vez, al reaccionar con los iones sodio forma el hidróxido de sodio.



Debido a la solubilidad del cloruro ferroso y del hidróxido de sodio, éstos tienden a difundirse en el seno de la solución, que al tener contacto con el oxígeno disuelto forman el óxido férrico hidratado.



Es importante hacer notar que el proceso de corrosión en medios con cloruros, estos solo ayudan en la rápida formación de herrumbre y que no están presentes como productos de corrosión, sino que entran en el mecanismo y se liberan nuevamente como cloruro de sodio para iniciar nuevamente su efecto catalizador.

I-B.3 EFECTO DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFERICOS (4)

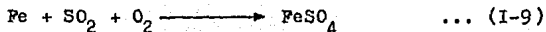
Entre los contaminantes atmosféricos que se ha encontrado que tienen un efecto agresivo a los metales, se encuentran el SO_2 , H_2S , NO_x y probablemente el ozono. De entre todos ellos el anhídrido sulfuroso es de particular importancia, pues en zonas urbanas es el contaminante que con mayor frecuencia se encuentra.

El aumento de la velocidad de corrosión del hierro en presencia de atmósferas que contienen SO_2 es debido a una compleja interacción entre el metal y el contaminante. El mecanismo no es aún claro, pues algunos autores (6), consideran un ata -

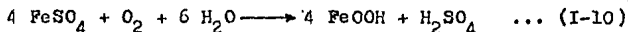
que de tipo químico, mientras que otros (4) lo concideran de tipo electroquímico.

CORROSION QUIMICA EN PRESENCIA DE SO₂ (6)

Debido al alto contenido de anhídrido sulfuroso y al oxígeno del medio ambiente, la reacción de oxidación del fierro es la formación del sulfato ferroso.



Para atmósferas con alto contenido de humedad o en épocas de lluvias, el sulfato ferroso sufre hidrólisis, formando el óxido férrico hidratado y ácido sulfúrico.

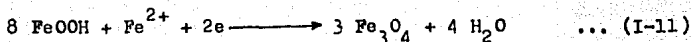


El ácido generado puede ser usado otra vez para reaccionar con el fierro para formar más sulfato ferroso.

CORROSION ELECTROQUIMICA EN PRESENCIA DE SO₂

En atmósferas húmedas con alto contenido de SO₂, Evans (4) considera una corrosión de tipo electroquímico, sin embargo acepta un ataque inicial al metal de tipo químico, hasta la formación de la especie FeOOH (ver ec. I-10). Esta especie junto con el fierro metálico y el sulfato ferroso en solución, forman el sistema electroquímico Fe/FeSO₄ (sln)/FeOOH, llevandose en las zonas anódicas, la corrosión del fierro (ver ec. I-1) y en las

Y en las zonas catódicas, la formación de magnetita.



Sin embargo, debido a la inminente presencia del oxígeno, la magnetita es nuevamente reoxidada



En donde se puede observar que ahora hay nueve moléculas de la especie FeOOH por las ocho ocupadas inicialmente (ec. I-11). La ganancia neta de una molécula de FeOOH es derivada de la destrucción de un átomo de fierro metálico aportado por las zonas anódicas.

I-C TEORIA DEL POTENCIAL MIXTO (7)

El breve bosquejo sobre los mecanismos de corrosión tratado en el apartado anterior tiene por objeto mostrar dos condiciones básicas que se dan en un proceso de corrosión electroquímica, estas son :

- 1.- Cualquier reacción de corrosión electroquímica, puede dividirse en dos o más reacciones de oxidación y reducción.
- 2.- Durante el mismo proceso, el número de cargas generadas por las reacciones anódicas siempre serán consumidas por las reacciones catódicas.

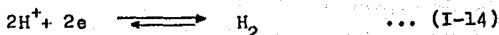
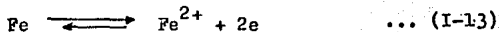
Ambas condiciones, son postulados de la teoría del potencial mixto, propuesta por primera vez por Wagner y Traud en 1938 (8).

La primera hipótesis es obvia y puede demostrarse fácilmente (Ver ecs, I-2 y I-3). La segunda está sustentada por la ley

de la conservación de la energía; es decir, un metal sumergido en un medio agresivo no puede espontáneamente acumular carga durante el proceso de corrosión, lo que conduce a que durante el proceso, la velocidad total de oxidación deba ser igual a la velocidad total de reducción.

Para ilustrar más claramente estos principios, consideremos la corrosión del hierro en un medio ácido.

Las reacciones que se llevan a cabo son:



Ambas reacciones indican que durante el proceso existe una condición termodinámica en la cual, cada una de las dos reacciones coexiste con su respectiva contrarreacción. Esta condición corresponde al potencial de equilibrio de cada reacción y puede ser calculado directamente a partir de la ecuación de Nernst.

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad \dots \text{(I-15)}$$

Las dos condiciones pueden representarse en un diagrama de Evans-Tafel, como se muestra en la figura I-5, en donde A representa el equilibrio termodinámico del hidrógeno y B el del hierro. Sin embargo, como las dos situaciones de equilibrio se llevan a cabo en condiciones termodinámicas diferentes, en el momento de introducir la pieza metálica en el medio corrosivo, entran en competencia los dos potenciales de equilibrio,

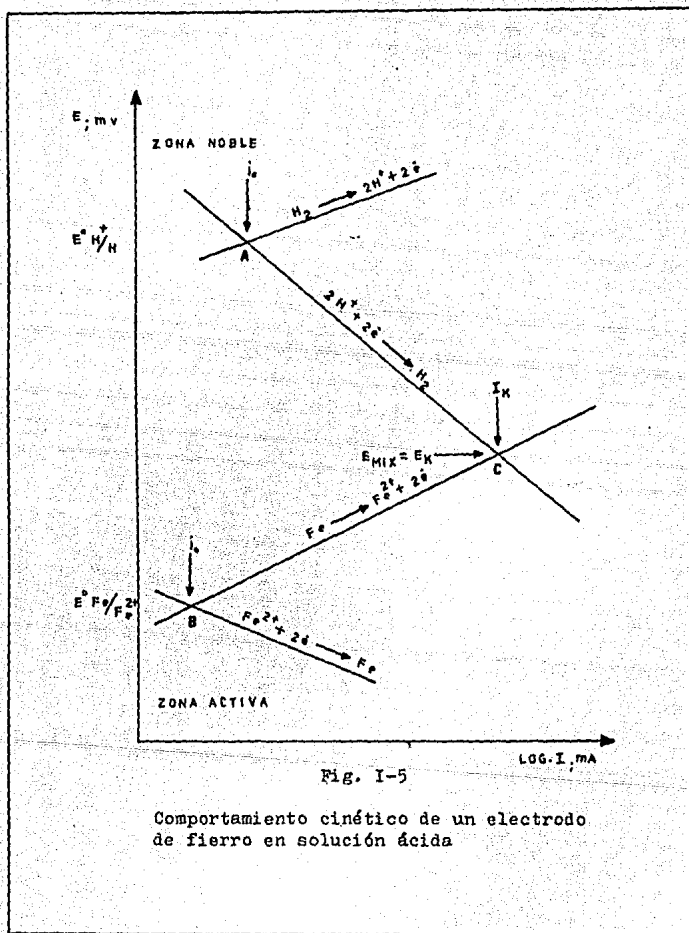


Fig. I-5

Comportamiento cinético de un electrodo de hierro en solución ácida

ocasionando un desplazamiento de ambos hasta llegar a condiciones de estado estacionario, que será justamente cuando el segundo principio de la teoría del potencial mixto se cumpla; Es decir, cuando la velocidad con que se generan cargas por la reacción anódica sea la misma con que se consuman en la reacción catódica. Esta condición estará representada por el punto C de la figura I-5 y se conoce como potencial mixto o potencial de corrosión.

Es importante aclarar las características de estos tres puntos, ya que generalmente hay confusión en cuanto a sus propiedades.

Si se consideran los equilibrios termodinámicos del hidrógeno y del hierro, representados por los puntos A y B de la figura I-5 se podrá observar que en cualquiera de estas dos condiciones, no existen productos netos de reacción, ya que la velocidad con que se oxidan los iones ferrosos e iones hidrógeno, es la misma con la que se reducen a hierro y a gas hidrógeno.

La velocidad de reacción a la cual ocurren estos equilibrios termodinámicos, es proporcional a una corriente llamada corriente de intercambio (i_0), de acuerdo a :

$$V_{ox} = V_{red} = \frac{i_0}{n F} \quad \dots (I-16)$$

Donde

V_{ox}, V_{red} = Velocidades de oxidación y de reducción en el equilibrio en moles/cm²/seg.

i_0 = Densidad de corriente de intercambio en ampers/cm²

F = Constante de faraday.

n = Número de electrones intercambiados

Sin embargo, para el empleo de esta ecuación, es necesario evaluar la corriente de intercambio por métodos indirectos, como el de extrapolación de Tafel (ver punto I-E.2) ya que no es posible medirla directamente con un amperímetro, debido a que la corriente que se produce en cualquiera de las reacciones - I-13 y I-14 es anulada por la corriente de su respectiva contra reacción, que resulta ser de la misma magnitud y de signo contrario.

Al igual que los puntos A y B, el punto C, representa un equilibrio cinético, pero a diferencia de éstos, el punto C es producto de un equilibrio cinético de dos reacciones de diferente especie (oxidación del fierro y reducción de iones hidrógeno), por lo que no debe considerarse como un punto en equilibrio termodinámico, ya que este punto no obedece a la ecuación de - Nernst; este punto únicamente puede ser detectado experimentalmente (ver parte experimental) con ayuda de un potencióstato.

En este punto resulta que la velocidad con que se producen iones ferrosos (reacción anódica de la ecuación I-13), es la misma con la que se produce hidrógeno (reacción catódica de la ecuación I-14), es decir, el punto C representa un proceso de ataque al metal en estado estacionario.

De la misma manera que en los puntos A y B, la velocidad de corrosión en el potencial mixto resulta ser proporcional a una corriente conocida como corriente de corrosión, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$V.C = \frac{0.13 \cdot i_K \cdot P_F}{d} \quad \dots \text{(I-17)}$$

Donde :

$v.c$ = Velocidad de corrosión en milipulgadas por año.

i_K = Densidad de corriente de corrosión en Amperes/cm².

P_e = Peso equivalente de la especie que se corroe en gramos.

d = Densidad de la especie que se corroe en g/cm³.

La corriente de corrosión al igual que la corriente de intercambio muestra el mismo inconveniente de no poderse medir - por métodos directos, ya que tampoco hay corriente neta medible. y para su evaluación será necesario recurrir a métodos indirectos como los que se explican en detalle en el capítulo II.

I-D. POLARIZACION Y SOBRETENSION (9)

Por el simple hecho de interferir en una reacción mediante la aplicación de un sobrepotencial o de una corriente externa, ésta se ve forzada a desplazarse de su estado de equilibrio en una dirección determinada. El esquema de la figura I-5 muestra las dos situaciones bajo las cuales puede ser apartado del equilibrio un sistema electroquímico. Si se aparta a un sistema hasta un potencial E tomando como referencia el potencial de corrosión, se dirá que el sistema habrá sufrido una polarización (η).

$$\eta = E - E_K \quad \dots (I-18)$$

Si E es más positivo que el potencial de corrosión E_K , la polarización será positiva y esto indicará que se está favoreciendo la reacción anódica. De igual manera, si E es más negativo que E_K , la polarización será negativa y de esta manera se favorecerá la reacción catódica.

Sin embargo, si el potencial aplicado se hace tomando como referencia el potencial de equilibrio (puntos A y B de la figura I-5), el sistema habrá sufrido una sobretensión (η').

$$\eta' = E - E_e \quad \dots \text{(I-19)}$$

Similarmente al caso de la polarización, el signo de la sobretensión, será un indicativo del tipo de reacción (anódica o catódica) que se está favoreciendo.

I-E. FENOMENOS DE POLARIZACION (3,7)

Al estudiar la cinética de las reacciones electroquímicas, se encuentra que las velocidades de reacción están limitadas por una serie de etapas que tanto el metal como el medio electrolítico tienen que superar para que se pueda llevar a cabo la reacción.

Independientemente del tipo de etapas que controle el proceso electroquímico la reacción entre un metal y el electrolito se lleva a cabo, sin embargo, estas etapas se estudian apartando al sistema de sus condiciones de equilibrio, es decir polarizándolo.

Entre las polarizaciones más importantes que gobiernan un proceso de electrodo, se encuentran las siguientes:

- 1.- Polarización por activación.
- 2.- Polarización por concentración.
- 3.- Polarización por resistencia.
- 4.- Polarización combinada.

I-E.1 POLARIZACION POR ACTIVACION (1,7,10).

Durante una reacción electroquímica controlada por el fenómeno de polarización por activación (también se conoce como fenómeno por transferencia de carga), la secuencia de etapas que llevan a la formación de productos puede ser diferente dependiendo del tipo de reacción que se esté llevando a cabo, sin embargo, es necesario que se de una etapa que se caracteriza por ser la más lenta de todas, que es la que determina la velocidad del proceso. Esta etapa se conoce como etapa de transferencia de carga y corresponde a la situación crítica en donde el reactivo debe cumplir con el requisito de superar una energía de activación para poder formar productos.

En las figuras I-6 y I-7 se esquematiza el proceso activacional para el caso del hierro en equilibrio con sus iones y en donde al mismo sistema se le ha aplicado una sobretensión mediante la aplicación de una corriente externa.

En ambos procesos existen etapas que se dan con mayor facilidad con respecto a la etapa de transferencia de carga, pudiéndose representar como se indica en la figura I-8.

El punto I representa la presencia de iones ferrosos susceptibles de ser reducidos sobre la superficie metálica (M).

En el estado II los iones ferrosos migran hacia la superficie metálica atraídos por la presencia de dos electrones libres provenientes de una corriente externa o por su liberación al formarse iones ferrosos en una reacción anterior (ver fig. I-6 y I-7).

En el punto III se forma el complejo activado típico del fenómeno de la polarización por activación, e indica el estado crítico, en donde los iones ferrosos pueden reducirse a hierro metálico como lo indica el estado IV, o bien, puede regresarse al estado II, dependiendo de las condiciones energéticas tanto de los iones como de la superficie metálica.

Finalmente en el estado V hay una definición de especies en donde el átomo de hierro se deposita sobre la superficie del metal.

I-E.2 ECUACIONES CINÉTICAS DE UN PROCESO ACTIVACIONAL (1)

Como se mencionó, los fenómenos de polarización se estudian apartando al sistema de las condiciones de equilibrio, mediante la aplicación de una corriente externa o bien imponiendo un sobrepotencial. La relación que predice el comportamiento de la velocidad de reacción en términos de densidad de corriente con el sobrepotencial para el sistema en el cual un elemento se encuentra en contacto con sus propios iones y que está controlado por la transferencia de carga, es la ecuación de Butler-Volmer.

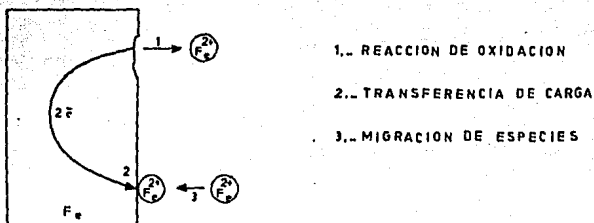


Fig. I-6 Etapas principales del fenómeno de polarización por activación en un electrodo de hierro en contacto con sus propios iones.

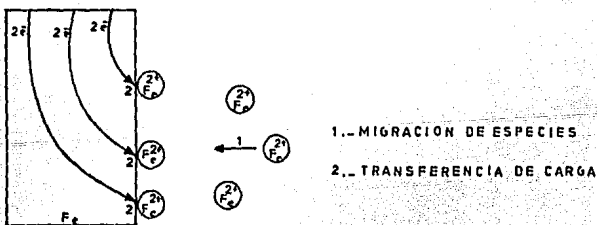


Fig. I-7 Etapas principales de un proceso activacional al aplicar una corriente externa a un electrodo de hierro en contacto con sus iones.

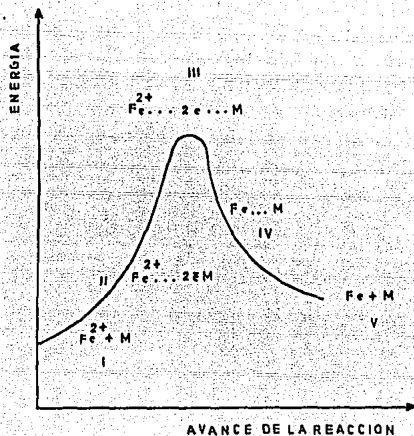


Fig. I-8 Variación de la energía potencial durante la reacción de transferencia de carga en el sistema, hierro en contacto con sus iones.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta'}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta'}{RT}\right) \right] \quad \dots(I-20)$$

Donde

i = Densidad de corriente total medida en
Ampers/cm²

i_0 = Densidad de corriente de intercambio en
Ampers/cm²

α = Coeficiente de transferencia de carga.

n = Número de electrones intercambiados en
la reacción.

F = Constante de Faraday

η' = Sobretensión aplicada en Volts.

R = Constante de los gases = 8.31 Joules/g.mol °K

T = Temperatura absoluta en °K.

La función de esta ecuación consiste en evaluar la magnitud de corriente con que contribuye la reacción anódica y catódica al ser aplicada una sobretensión a un sistema controlado por la transferencia de carga.

Para sobretensiones muy grandes, superiores a unos 100 mv, es posible despreciar una de las corrientes parciales según la dirección de la sobretensión, es decir :

$$i_a = i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta'}{RT}\right] \quad \text{Si } \eta' \text{ es positiva.} \quad \dots(I-21)$$

$$i_c = i_0 \exp \left[\frac{\alpha n F \eta'}{RT} \right] \quad \text{Si } \eta' \text{ es negativa. } \dots(I-22)$$

Esto equivale a suponer que a sobretensiones anódicas muy positivas la reacción catódica tiene muy poco efecto en la corriente total, mientras que a sobretensiones catódicas muy negativas, la reacción anódica es la que tiene muy poco efecto.

Tomando logaritmos y despejando el término de sobretensión, las ecuaciones I-21 y I-22 se transforman en :

$$\eta' = \frac{-2.303 RT}{(1-\alpha) n F} \log i_0 + \frac{2.303 RT}{(1-\alpha) n F} \log i_a \quad \dots(I-23)$$

$$\eta' = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log i_0 - \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log i_c \quad \dots(I-24)$$

Que obedecen a la ecuación de una recta con ordenada al origen (a) dada por :

$$a_a = \frac{-2.303 RT}{(1-\alpha) n F} \log i_0 \quad \dots(I-25)$$

$$a_c = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log i_0 \quad \dots(I-26)$$

Y pendiente (b)

$$b_a = \frac{2.303 RT}{(1-\alpha) n F} \quad \dots(I-27)$$

$$b_c = \frac{-2.303 RT}{\alpha n F} \quad \dots(I-28)$$

Con base en lo anterior, las ecuaciones I-23 y I-24 se podrán escribir como :

$$\eta' = a \pm b \log i_0 \quad \dots(I-29)$$

Cuya expresión constituye la ecuación de Tafel, la cual pone de manifiesto que a sobretensiones altas, existe un comportamiento lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la densidad de corriente.

Al considerar los términos de que constan las expresiones de las pendientes de Tafel (ecuaciones I-26 y I-27) , la ecuación de Butler- Volmer podrá escribirse de la siguiente manera:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\eta'}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{\eta'}{b_c}\right) \right] \quad \dots(I-30)$$

En las figuras I-9 y I-10 , se puede observar el comportamiento de la ecuación I-30, en ellas se puede distinguir dos zonas bien definidas, una de bajo sobrepotencial en donde se observa una ligera curvatura, conocida como región pretafeliana, en la cual la reacción contraria (anódica o catódica) tiene una contribución importante en el registro de la corriente neta, y la otra de alto sobrepotencial, de comportamiento lineal, llamada región tafeliana, regida por la ecuación I-29, en donde la

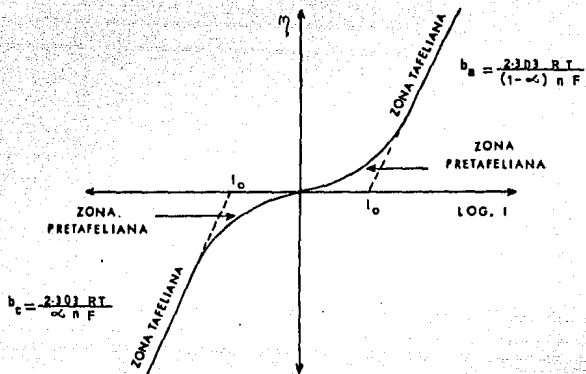


Fig. I-9

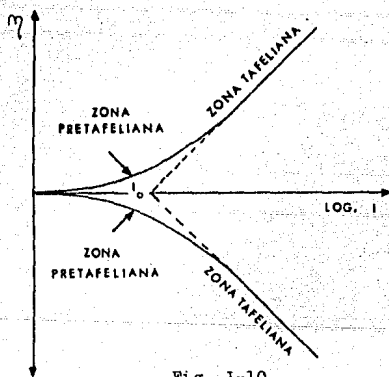


Fig. I-10

Curvas de polarización para una reacción de electrodo bajo control activacional. Para valores altos de sobrepotencial, las líneas en las gráficas son rectas y al intervalo se le conoce como zona tafeliana, b_a y b_c se conocen como pendientes de Tafel.

contribucion de la reaccion contraria es prácticamente despreciable.

Debido a la manifestación de estas zonas es posible evaluar la corriente de intercambio, extrapolando la zona tafeliana hasta el potencial de equilibrio, como se muestra en las figuras - I-9 y I-10.

A este método se le conoce como método de extrapolación de Tafel y puede emplearse para evaluar la corriente de corrosión siempre y cuando las curvas de polarización sean construidas a partir del potencial de corrosión, como se indica en la figura II-1.

I-E.3 POLARIZACION POR CONCENTRACION (7 , 10)

Toda reacción o proceso electroquímico cuyo comportamiento esté gobernado por un proceso activacional , puede ser desviado o interferido por otro conocido como polarización por concentración. Este fenómeno se caracteriza por que las especies agresivas del medio , tienen que difundirse a lo largo de la solución para tener contacto con la superficie metálica. Esta condición es debida a dos causas :

La primera consistente en una notable reducción de la concentración de la especie oxidante en el medio electrolítico.

El mecanismo de esta situación se ilustra en la figura I-11 para el caso de la evolución de hidrógeno en la corrosión del fierro en un medio levemente ácido.

La segunda causa es debida a la presencia de pequeñas cantidades de contaminantes en el medio corrosivo y que pueden

termodinámicamente ser reducidas primero que otras especies presentes.

En la figura I-12 se presenta el caso más común en donde en la corrosión del hierro en solución ácida y aireada, el oxígeno disuelto en el medio tiene que difundirse para poderse llevar a cabo la reacción predominante.

Es importante hacer notar que en estos casos, en contraste con un proceso controlado por la activación, la etapa lenta que controla la velocidad de reacción (difusión), se da lejos de la superficie del electrodo, teniendo como consecuencia que la corriente que se registre al aplicar un sobrepotencial esté determinada por la velocidad con que las especies agresivas se difundan hacia la superficie del electrodo. A esta corriente se le conoce como corriente límite de difusión y su valor está determinado por :

$$i_{lim} = \frac{D \cdot n \cdot F \cdot C}{x} \quad \dots (I-31)$$

Donde :

i_{lim} = Densidad de corriente límite de difusión en Ampers/cm².

D = Coeficiente de difusión en cm²/seg.

n = Número de electrones intercambiados

F = Constante de Faraday.

C = Concentración de los iones en moles/cm³

x = Espesor de la capa de tránsito.

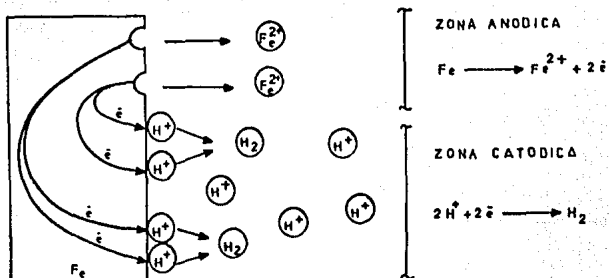


Fig. I-11 Representación del fenómeno de polarización por concentración durante la corrosión del hierro en solución levemente ácida y desaireada.

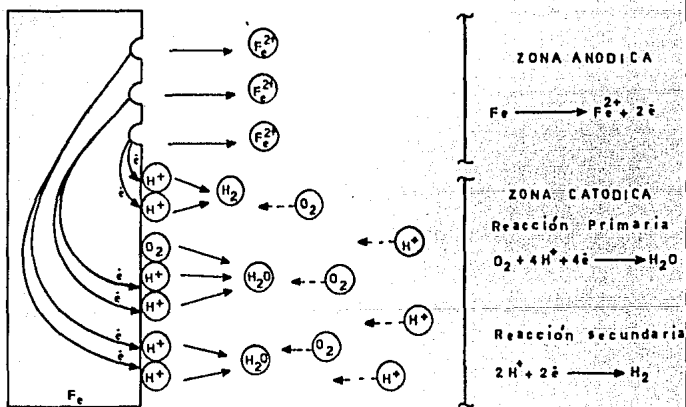


Fig. I-12 Etapas características del fenómeno de polarización por concentración durante la corrosión del hierro en solución ácida y aireada.

En el caso en donde al aplicar una diferencia de potencial al sistema y que el proceso electroquímico esté controlado únicamente por la polarización por concentración, su valor estará determinado por :

$$\eta = -\frac{2.303 RT}{n \cdot F} \log\left(\frac{i_{lim} - i}{i_{lim}}\right) \quad \dots \text{(I-32)}$$

Una representación gráfica de la ecuación I-32 se muestra en la figura I-13, en donde se demuestra que la polarización por concentración no se manifiesta hasta que la densidad de corriente neta se aproxima a la corriente límite de difusión.

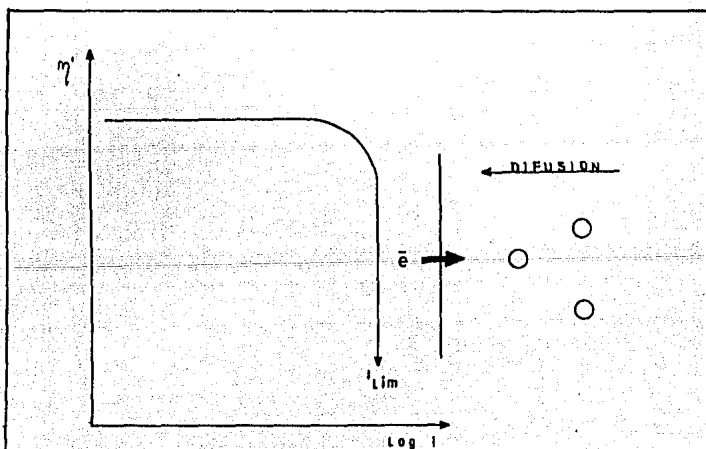


Fig. I-13 Representación gráfica de la ecuación I-32, donde se demuestra que la polarización por concentración no se manifiesta hasta que la corriente se hace igual a la corriente límite de difusión.

I-E.4 POLARIZACION POR RESISTENCIA (1, 11)

Otro fenómeno de gran importancia en el estudio de las reacciones de electrodo, es la polarización por resistencia, que se atribuye a factores asociados con la solución o con la superficie del metal.

Para un sistema electroquímico compuesto por tres electrodos como el de la figura I-14, la caída óhmica como también se le conoce a dicho fenómeno, se presenta entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar y se manifiesta cuando al aplicar una diferencia de potencial el valor de la corriente leída resulta ser menor al valor real esperado, es decir, es como si de alguna manera se hubiera aplicado una diferencia de potencial menor.

Si se representa por ΔE la diferencia de potencial aplicada entre el electrodo de trabajo (E_T) y auxiliar (E_A), que da lugar al paso de una corriente (I), se puede escribir :

$$\Delta E = E_T - E_A - I(R_S + R_I) \quad \dots (I-33)$$

En donde R_S se refiere a la resistencia eléctrica de la solución, R_I es la resistencia producida por películas poco conductoras de productos de corrosión formados sobre la superficie del electrodo o por recubrimientos aplicados intencionalmente como lo son las pinturas.

En la ecuación anterior el término $I(R_S + R_I)$ es lo que se conoce como polarización por resistencia o caída óhmica

$$\eta_R = IR_S = I(R_S + R_I) \quad \dots (I-34)$$

En la determinación de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, la caída óhmica de potencial (IR) está incluida en la lectura, por lo que para eliminarla en lo posible es necesario compensar al sistema mediante la aplicación de un voltaje extra igual al valor de la caída óhmica, o bien, cuando la resistencia de la película adherida sobre la superficie metálica (R_f) es despreciable, el término (IR) puede ser eliminado, situando al electrodo de referencia lo más cercano posible al electrodo de trabajo.

I-E.5 POLARIZACION COMBINADA (12 , 3)

Es difícil que se encuentre un sistema electroquímico en donde cualquiera de los fenómenos de polarización se manifiesten desde el momento en que el metal tiene contacto con el medio electrolítico y más aún desde que se aplique una diferencia de potencial. Lo que realmente existe es una mezcla de todos los fenómenos de polarización, por lo que la lectura total será :

$$\eta_T = \eta_A + \eta_C + \eta_R \quad \dots (I-35)$$

Donde :

η_T = Polarización total leída.

η_A = Polarización por activación.

η_C = Polarización por concentración

η_R = Polarización por resistencia.

En la actualidad existen potenciostatos que pueden compen-

sar la caída óhmica independientemente del valor de la resistencia del medio electrolítico o de la capa adherida a la superficie metálica, por lo que la ecuación I-37 podrá escribirse como:

$$\eta_T = \eta_A + \eta_C \quad \dots \text{(I-36)}$$

A bajas velocidades de reacción, la polarización por activación generalmente es la que controla el proceso electroquímico, sin embargo ante la inminente presencia de otros agentes en el medio electrolítico, tales como el oxígeno, la polarización por concentración tiende a tomar el control del proceso a diferencias de potencial o velocidades de reacción relativamente altos.

Considerando las ecuaciones I-21, I-22 y I-32, la ecuación I-36 podrá escribirse como :

$$\eta_T^{\text{ox.}} = b_a \log \frac{i}{i_o} + \frac{2.303 RT}{n F} \log \left(\frac{i_{\text{lim}} - i}{i_{\text{lim}}} \right) \quad \dots \text{(I-37-a)}$$

$$\eta_T^{\text{red.}} = -b_c \log \frac{i}{i_o} + \frac{2.303 RT}{n F} \log \left(\frac{i_{\text{lim}} - i}{i_{\text{lim}}} \right) \quad \dots \text{(I-37-b)}$$

Que son las ecuaciones que predicen el cambio de control activación difusión para un proceso tendiente a sufrir polarización por concentración.

En la figura I-15 puede observarse la representación de la ecuación I-37-b correspondiente a un proceso catódico.

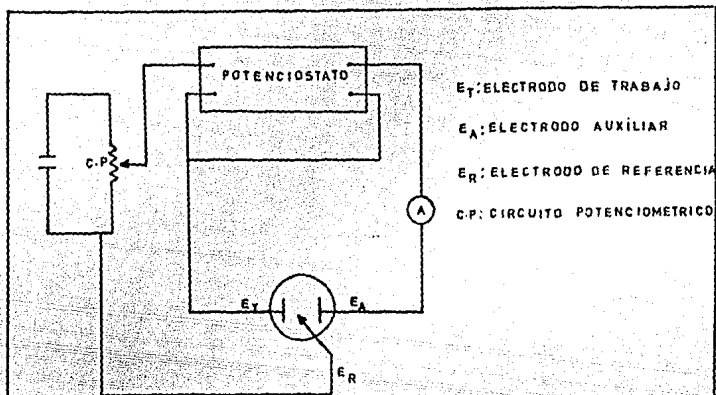


Fig. I-14 Circuito básico de un potenciostato

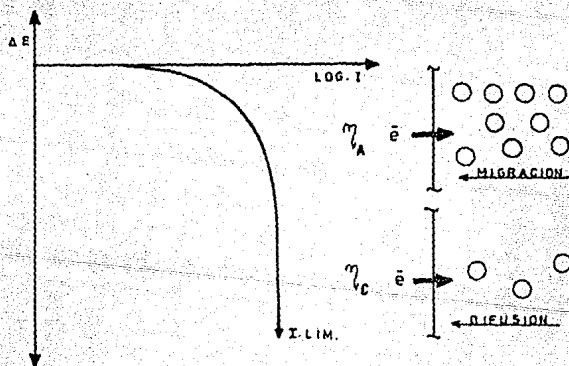


Fig. I-15 Representación de la ecuación I-37-b. A bajos sobrepotenciales, la transferencia de carga es la que controla el proceso de un sistema tendiente a ser controlado por la difusión.

CAPITULO II

TEORIA DEL METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION

II-A TECNICAS PARA EVALUAR VELOCIDADES DE CORROSION (11)

Dentro de los estudios de la corrosión, uno de los objetivos de mayor interés es la evaluación de la velocidad de corrosión que presentan los metales al estar en contacto con el medio que los rodea, ya que de esta manera puede predecirse el grado de deterioro o el tiempo de vida aproximado que tiene el metal.

El esquema de la siguiente página, muestra una clasificación de los métodos más usuales.

II-A.1 METODOS DIRECTOS

Están basados en la exposición a la corrosión natural de una muestra de metal objeto de estudio. Estos métodos tienen la limitante de que requieren tiempos de experimentación relativamente largos, además de que generalmente están restringidos a sistemas en donde el metal no es atacado por algún tipo de corrosión localizada o bien cuando no se forman productos de corrosión sobre su superficie.

METODO DE LA PERDIDA DE PESO

Esta técnica es la más común de todas las pruebas de medida de la velocidad de corrosión.

Una muestra del metal limpio, es medido, pesado y expuesto a la corrosión ante un agente corrosivo específico, durante un periodo de tiempo conocido, se limpia de los productos de corrosión y se vuelve a pesar. La velocidad de corrosión se podrá calcular a partir de la siguiente fórmula:

**METODOS PARA EVALUAR
VELOCIDADES DE CORROSION**

DIRECTOS

**METODO DE LA PERDIDA
DE PESO**

**INDIRECTOS O
ELECTROQUIMICOS**

**CON CORRIENTE
CONTINUA**

**METODO DE EXTRAPOLACION
DE TAFEL**

**METODO DE RESISTENCIA
DE POLARIZACION**

**CON CORRIENTE
ALTERNA**

**METODO DE IMPEDANCIA
FARADAICA**

$$V.C = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \quad \dots (II-1)$$

Donde:

- V.C = Velocidad de corrosión
- K = Constante (según la tabla II-A)
- W = Pérdida de peso en g.
- A = Area de la muestra metálica en cm^2
- T = Tiempo de exposición en hs.
- D = Densidad de la muestra en g/cm^3

Mediante una selección adecuada de la constante K, la velocidad de corrosión puede ser evaluada en una gran variedad de unidades (ver tabla II-A).

II-A.2 METODOS INDIRECTOS

Debido a la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas con el objeto de determinar la velocidad de corrosión.

Todos estos métodos se basan en las leyes de Faraday, que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente. Las desventajas de estos métodos residen en el corto tiempo de medida, alta congruencia con el método de pérdida de peso y la posibilidad de controlar la corrosión de una manera continua.

La desventaja principal es la necesaria perturbación del sistema de su proceso de corrosión normal, mediante una polarización externa impuesta, lo que conduce a cambios irreversibles

TABLA II-A

Unidades de velocidad de corrosión	Abreviaturas.	Valor de K
Milésimas de pulgada por año.	(mpy)	3.45×10^6
Pulgadas por año.	(ipy)	3.45×10^3
Milésimas por año.	(mm/y)	8.76×10^4
Picómetros por segundo.	(pm/s)	2.78×10^6
Gramos por metro cuadrado por hora.	(g/m ² .h)	1.0×10^4 .D
Miligramos por decímetro cuadrado por día.	(mdd)	2.40×10^6 .D
Microgramos por metro cuadrado por segundo.	(μg/m ² .s)	2.78×10^6 .D

en las propiedades específicas del sistema, como lo son :

La estructura superficial y rugosidad, la formación de capas superficiales y reacciones redox superpuestas.

METODO DE EXTRAPOLACION DE TAPPEL (1, 11)

El método está basado en el comportamiento lineal que tiene la curva de polarización a valores altos de sobrepotencial; de tal manera que al extrapolar esta región hasta el potencial de corrosión, como se indica en la figura II-1, es posible estimar la corriente de corrosión.

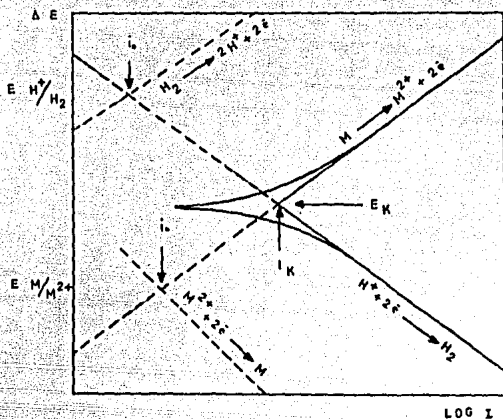


Fig. II-1 Metodo de extrapolación de Tafel en un sistema controlado por la transferencia de carga.

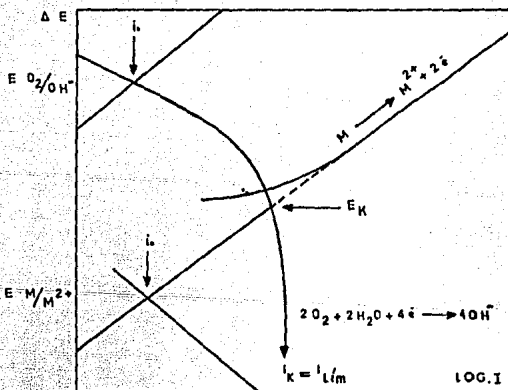
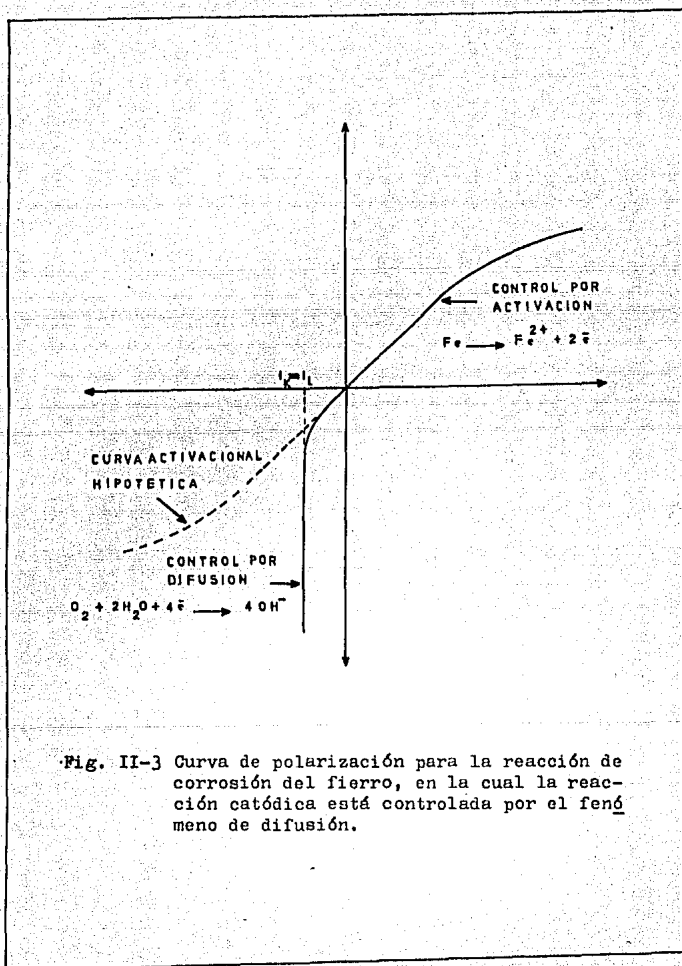


Fig. II-2 Curvas de polarización para un sistema controlado por la difusión en la región catódica.



La velocidad de corrosión expresada en términos de penetración (milipulgadas por año) podrá calcularse a partir de la ecuación I-17.

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, tienen buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso, debido a que el proceso está controlado por el fenómeno de transferencia de carga.

Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión viene determinada por la reducción del oxígeno (ver figuras II-2 y II-3), el cual está controlado por el fenómeno de difusión, generando lo que se conoce como corriente límite de difusión. Bajo estas condiciones, se forman en la superficie del metal capas voluminosas y porosas de productos de corrosión, de aquí que la velocidad de corrosión sea fuertemente dependiente del tiempo y de las condiciones hidrodinámicas del sistema, lo que ocasiona que las medidas por este método muestren muy poca concordancia con el método de pérdida de peso.

METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION

Un estudio detallado de este método se presenta de los puntos II-B a II-I.

METODO DE IMPEDANCIA FARADAICA (1,12,13)

El método de la impedancia faradaica se fundamenta en la impedancia que presenta una reacción electroquímica a la señal de una corriente alterna impuesta.

La impedancia de sistemas sencillos y que están controlados por el fenómeno de transferencia de carga, pueden estudiarse a partir de un circuito eléctrico equivalente, como el que se presenta en la figura II-4-a. Que está constituido por la resistencia eléctrica del sistema (R_e) que se encuentra en serie con la impedancia del electrodo de trabajo, que está formada por la capacitancia de la doble capa electroquímica (C), que se encuentra en paralelo con la impedancia que presenta la reacción del electrodo de trabajo, conocida como resistencia de polarización (R_p). Para los sistemas simples como estos, el término de resistencia de polarización toma el mismo valor que la resistencia a la transferencia de carga, concepto explicado anteriormente en la sección I-E.1.

Al aplicar al sistema electroquímico una señal de corriente alterna, la impedancia del sistema se ajusta a la siguiente ecuación:

$$\left[Z' - \left(R_e + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{1}{2} R_p \right)^2 \quad \dots \text{(II-2)}$$

Donde Z' y Z'' son la parte real e imaginaria de la impedancia total (Z). De tal manera que al variar en el sistema la frecuencia de la corriente (ω), se define la trayectoria de una semicircunferencia, al representar el componente real (Z') en función del componente imaginario (Z''), en el plano complejo.

Puesto que los capacitores conducen fácilmente la corriente a altas frecuencias, cuando ésta es muy grande, el capacitor podrá prácticamente cortocircuitar a la resistencia de polarización, en cuyo caso la impedancia del sistema pasará a depender únicamente del efecto de la resistencia eléctrica tanto del e-

lectrolito como de las posibles películas formadas sobre la superficie del electrodo de trabajo, tal circunstancia corresponde al punto de corte del lado izquierdo de la circunferencia con el eje horizontal.

A medida que decrece la frecuencia, el capacitor se vuelve menos conductor, lo que motiva a que la impedancia trace una semicircunferencia en función de la frecuencia como la de la figura II-3-a.

A muy bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$) o sea cuando la corriente alterna se aproxima a corriente continua, el condensador deja prácticamente de conducir, en cuyo caso la impedancia del sistema vale $R_e + R_p$, que coincide con el punto de la derecha de la semicircunferencia con el eje horizontal.

Para sistemas con baja resistencia del electrolito, el diámetro de la semicircunferencia corresponderá al valor de la resistencia de polarización, magnitud equivalente a la resistencia de transferencia de carga, el centro de la semicircunferencia se encuentra situado a una distancia $R_e + 1/2 R_p$, por lo que la resistencia de polarización podrá entonces definirse como el punto en el cual la curva de la impedancia cruza el eje real.

En la frecuencia máxima (ω_{max}) correspondiente al valor más alto de la semicircunferencia, el valor de la capacitancia podrá ser evaluado de acuerdo a :

$$\omega_{max} = \frac{1}{C R_p} \quad \dots (II-3)$$

Mientras que la resistencia de polarización podrá calcularse exactamente, considerando el ángulo de fase máximo (θ_{max} .)

de acuerdo a :

$$R_p = 2 \bar{z} \text{TANG } \theta_{\max} \quad \dots \text{ (II-4)}$$

En la práctica, raramente ocurre que la velocidad de corrosión esté controlada exclusivamente por el fenómeno de polarización por activación, en tal caso, la resistencia a la transferencia de carga, puede diferir más o menos de la resistencia de polarización medida por técnicas con corriente directa.

Para sistemas más complicados la impedancia define dos o más circunferencias, como la de la figura II-4-b. Cuando la reacción está controlada por la transferencia de carga y por la difusión, aparece una impedancia de Warburg (fig. II-4-c). En este caso, a frecuencias bajas se origina una línea recta de pendiente igual a la unidad.

Si el proceso de electrodo lleva consigo la formación de una película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudocapacidad, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial (ver fig. II-4-d).

A partir de un conocimiento previo de las pendientes de T_a fel anódica y catódica, será posible evaluar la velocidad de corrosión en términos de densidad de corriente, sustituyendo el valor de la resistencia de polarización en la ecuación de Stern-Geary (ver ecuación II-24).

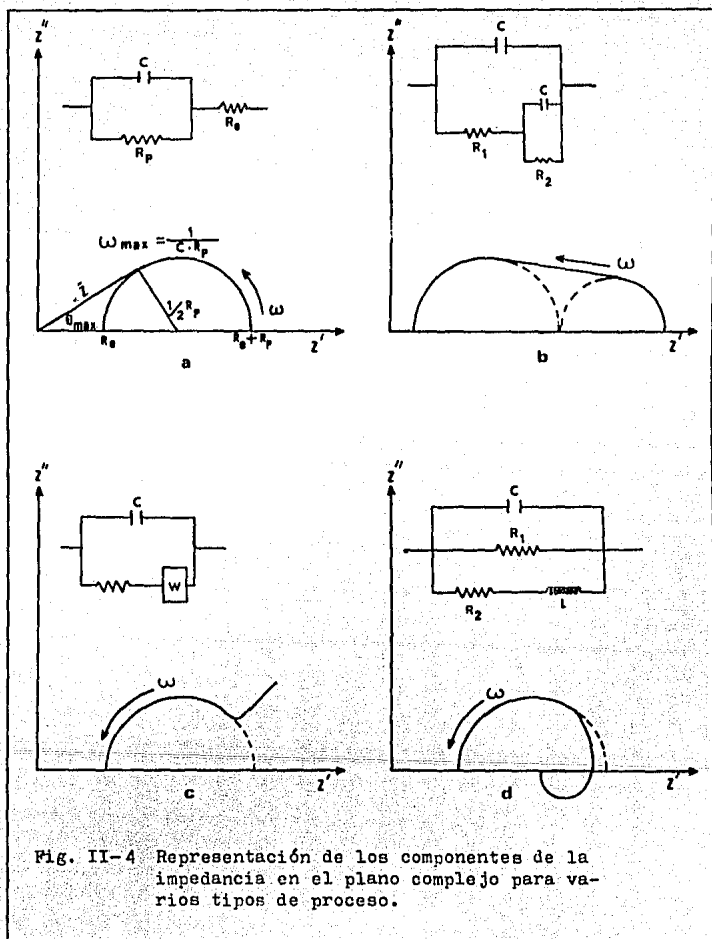


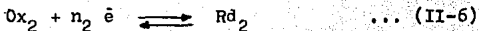
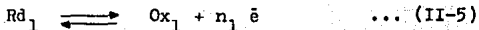
Fig. II-4 Representación de los componentes de la impedancia en el plano complejo para varios tipos de proceso.

II-B. DERIVACION DE ECUACIONES BASICAS

II-B.1 ECUACION DE WAGNER Y TRAUD (14, 15, 8)

Los tratamientos modernos del comportamiento de la corrosión de metales y aleaciones usan el concepto de la teoría del potencial mixto, que postula que la reacción de corrosión neta es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales que son en principio independientes una de la otra.

Para el par de reacciones electroquímicas que en forma general pueden escribirse como :



La relación entre la corriente leída (I) y el potencial - aplicado (E) es :

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{o1} \left[\exp\left(\frac{E - E_{e1}}{b_{1a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{e1}}{b_{1c}}\right) \right] \quad \dots (\text{II-7})$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{o2} \left[\exp\left(\frac{E - E_{e2}}{b_{2a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{e2}}{b_{2c}}\right) \right] \quad \dots (\text{II-8})$$

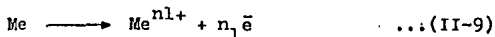
Donde :

I_{o1} , I_{o2} , son las corrientes de intercambio de las reacciones II-5 y II-6. I_1 , I_2 son las corrientes totales producidas por estas reacciones; I_{1a} , I_{1c} , I_{2a} , I_{2c} , indican las corrientes parciales anódicas y catódicas de las reacciones anteriores; b'_{1a} , b'_{1c} , b'_{2a} , b'_{2c} , representan las pendientes de Tafel par-

ciales anódicas y catódicas expresadas en base a las expresiones II-25 y II-26.

E_{e1} , E_{e2} son los potenciales de equilibrio para las mismas reacciones.

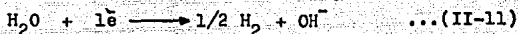
En el proceso de corrosión, la disolución del metal



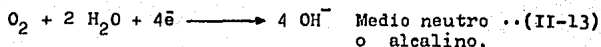
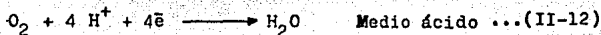
es acompañada por la reducción de diversas especies como la del hidrógeno:



Agua :



U oxígeno :



De acuerdo a la teoría del potencial mixto, la corriente total es la suma de todas las corrientes parciales. Entonces, considerando las ecuaciones II-7 y II-8, se tiene :

$$i = i_1 + i_2 = i_{1a} + i_{1c} + i_{2a} + i_{2c} \quad \dots(\text{II-14})$$

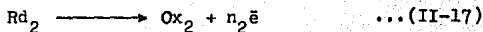
$$I = I_{O_1} \left[\exp\left(\frac{E - E_{e1}}{b_{1a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{e1}}{b_{1c}}\right) \right] + I_{O_2} \left[\exp\left(\frac{E - E_{e2}}{b_{2a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{e2}}{b_{2c}}\right) \right] \quad \dots(\text{II-15})$$

Es importante recordar que el sobrepotencial ($E - E_e$) en la ecuación II-15 se produce espontáneamente al tener contacto el metal por primera vez con el medio corrosivo y representa el desplazamiento que sufren los potenciales de equilibrio anódico y catódico (puntos A y B de la fig. I-5) para formar el potencial mixto.

Si se considera que este sobrepotencial es lo suficientemente grande como para mantener al potencial de corrosión relativamente lejos de cada uno de los potenciales de equilibrio, será posible despreciar la contribución de corriente que aporta la reacción de reducción del metal



y la oxidación de las especies oxidantes



Bajo estas condiciones, la ecuación II-15 se reducirá a:

$$I = I_1 + I_2 = I_{O_1} \exp\left(\frac{E - E_{e1}}{b_{1a}}\right) - I_{O_2} \exp\left(-\frac{E - E_{e2}}{b_{2c}}\right) \quad \dots(\text{II-18})$$

En el potencial de corrosión, la corriente neta leída vale cero y por lo tanto :

$$i_K = i_{o1}(E_K) = i_{o2}(E_K) \quad \dots \text{ (II-19)}$$

$$i_K = i_{o1} \exp\left(\frac{E - E_{e1}}{B_{1a}}\right) = i_{o2} \exp\left(-\frac{E - E_{e2}}{B_{2c}}\right) \quad \dots \text{ (II-20)}$$

En donde i_K , E_K son la corriente y el potencial de corrosión respectivamente, los demás términos tienen el significado anteriormente descritos.

Combinando las ecuaciones II-18 y II-20, se tiene :

$$i = i_K \left[\exp\left(\frac{E - E_K}{B_{1a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_K}{B_{2c}}\right) \right] \quad \dots \text{ (II-21)}$$

La ecuación II-21 se conoce como ecuación de Wagner y Traud y es la expresión que predice el comportamiento de la corriente al ser aplicado un sobrepotencial, tomando como referencia el potencial de corrosión.

Al comparar esta ecuación con la de Butler-Volmer (ec. I-30) se encontrará un gran parecido y es debido a esto que con frecuencia son confundidas. Sin embargo, es importante dejar claro que mientras que la ecuación de Butler-Volmer predice el comportamiento de la corriente al aplicar un sobrepotencial para sistemas electroquímicos en donde el metal se encuentra en contacto con sus propios iones, la ecuación de Wagner y Traud, lo hace para sistemas en donde los iones que cumplen con la reacción anódica son de diferente especie a los iones que cumplen con la reacción catódica.

II-B.2 ECUACION DE STERN-GEARY (16 , 17, 18)

Derivando la ecuación II-21 con respecto a un potencial aplicado (E) se tiene :

$$\frac{\partial I}{\partial E} = \frac{I_{p1}}{b_{1a}} \exp\left(\frac{E-E_{a1}}{b_{1a}}\right) + \frac{I_{p2}}{b_{2c}} \exp\left(\frac{E-E_{c}}{b_{2c}}\right) \dots(\text{II-22})$$

En el potencial de corrosión, la ecuación anterior se expresa como :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{E_K} = \frac{I_{p1}}{b_{1a}} \exp\left(\frac{E_K-E_{a1}}{b_{1a}}\right) + \frac{I_{p2}}{b_{2c}} \exp\left(\frac{E_K-E_c}{b_{2c}}\right) \dots(\text{II-23})$$

En donde todos los términos, tienen el mismo significado - anteriormente descrito.

Combinando la ecuación II-20 con la ecuación II-23 , se tiene :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{E_K} \frac{1}{R_p} = I_K \left(\frac{1}{b_{1a}} + \frac{1}{b_{2c}} \right) \dots(\text{II-24})$$

En donde R_p es la resistencia de polarización en ohms.

La relación II-24 se conoce como ecuación de Stern-Geary o del método de resistencia de polarización, y muestra que la corriente de corrosión puede ser calculada a partir de la pendiente de la tangente trazada en el potencial de corrosión sobre la curva de polarización (ver fig. II-5), previo conocimiento de las pendientes de Tafel.

$$b_a = 2.303 b'_a = \frac{\partial E}{\partial \log I_a} \dots(\text{II-25})$$

$$b_c = 2.303 b'_c = \frac{\partial \xi}{\partial \log i_{2c}} \quad \dots \text{ (II-26)}$$

En base a las ecuaciones II-25 y II-26, la ecuación II-24 puede escribirse como:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \xi} \right)_{\xi_K} = \frac{i}{R_p} = i_K \left[\frac{2.303 (b_{1a} + b_{2c})}{b_{1a} \cdot b_{2c}} \right] = \frac{i_K}{B} \quad \dots \text{ (II-27)}$$

Donde :

$$B = \left[\frac{1}{b_{1a}} + \frac{1}{b_{2c}} \right]^{-1} = \left[\frac{b_{1a} \cdot b_{2c}}{2.303 (b_{1a} + b_{2c})} \right] \quad \dots \text{ (II-28)}$$

Las ecuaciones II-24 y II-27, tienen la ventaja de poderse aplicar a sobrepotenciales muy bajos; Mansfeld (18) ha demostrado que el término R_p puede ser evaluado en curvas de polarización de 10 mv mas anódicos y más catódicos que el potencial de corrosión, lo que conduce a que prácticamente el electrodo de trabajo no sufra alteraciones considerables de su proceso de corrosión normal. Otra ventaja de este método es que al desconocimiento de las pendientes de Tafel, el avance de la corrosión puede seguirse a partir del término de resistencia de polarización que según la ecuación II-24 y II-27 resulta ser inversamente proporcional a la corriente de corrosión.

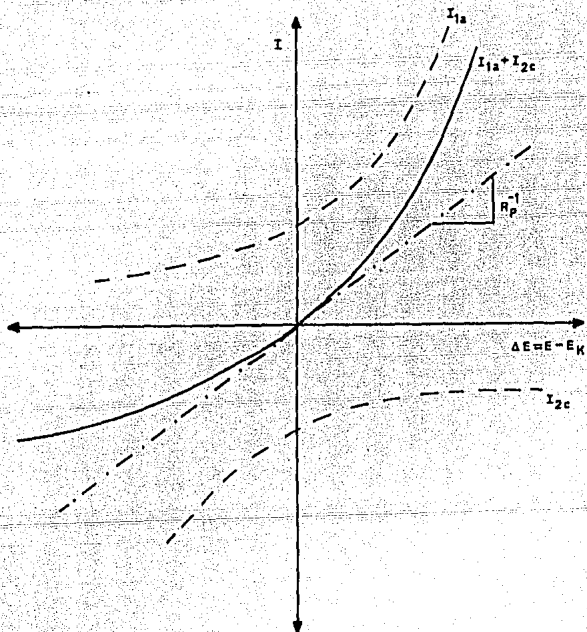


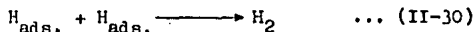
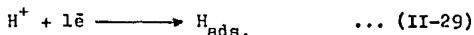
Fig. II-5

Gráfica de corriente como una función del sobrepotencial, mostrando la sobreposición de corrientes parciales I_{1a} , I_{2c} en la curva de polarización medida y la determinación del inverso de la resistencia de polarización como una tangente a dicha curva.

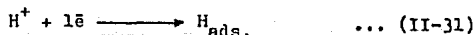
II-C. PENDIENTES DE TAFEL SEGUN EL MECANISMO DE CORROSION (16, 19)

El factor más importante que fija el valor de las pendientes de Tafel de un proceso electroquímico, es el mecanismo al cual se está llevando a cabo la reacción. Por ejemplo, en la corrosión del hierro en medio ácido, para la reacción catódica de evolución de hidrógeno (ec. II-10), se proponen dos mecanismos diferentes (16) :

En el primero, un ión hidrógeno se descarga en la superficie del metal para convertirse en un átomo de hidrógeno adsorbido, y que al combinarse con otro átomo en circunstancias similares, forman una molécula de hidrógeno .



En un segundo mecanismo, un ión hidrógeno se descarga sobre la superficie metálica para convertirse en átomo adsorbido, el cual al combinarse con otro átomo de hidrógeno que recientemente ha sufrido transferencia de carga, forman una molécula de hidrógeno.



Si el paso que determina la velocidad de reacción está dado por la ecuación II-29, la pendiente de Tafel estará dada por $-b_c = 2.3 RT/\alpha F$. Como el coeficiente de transferencia de carga generalmente toma valores de 0.5, la pendiente valdrá $b_c = 120\text{mv}$.

Sin embargo, si el paso determinante está dado por la ecuación II-30, entonces el valor de la pendiente será :

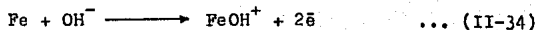
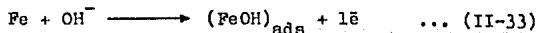
$b_c = 2.3 RT/2F = 30$ mv. Similarmente, si la relación II-32 representa el paso controlante, la pendiente de Tafel será :

$b_c = 2.3 RT/(1+\alpha)F = 40$ mv.

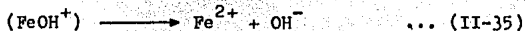
Los mecanismos de reducción del oxígeno son más complicados de analizar, debido a que la reacción involucra cuatro electrones, sin embargo se esperan pendientes de Tafel $b_c = 100$ mv. - para el caso donde el mecanismo está controlado por la activación o bien $b_c = \infty$ para el caso importante donde el mecanismo - sea controlado por la difusión.

Para la reacción anódica del hierro en medio ácido se han propuesto dos diferentes mecanismos (19):

Primeramente un ión oxhidrilo libera un electrón sobre la superficie metálica para formar la especie adsorbida (FeOH) que posteriormente actúa como catalizador en otra reacción de la misma especie, para formar el ión (FeOH⁺).



El ión ferroso se obtiene por la separación de la especie formada en la reacción II-34 donde también se obtiene el ion oxhidrilo.



En el segundo mecanismo (20), se propone la formación del ion (FeOH⁺) a partir de la liberación de un electrón de la es-

pecie (FeOH) no adsorbida.



El ión ferroso se obtiene por un procedimiento similar al de la ecuación II-35.

Si el paso determinante está dado por la ecuación II-34 , la pendiente de Tafel anódica será $b_a = 2.3 RT/(1+2\alpha)F = 30 \text{ mv}$.

Sin embargo si el paso controlante está dado por la relación II-37, la pendiente de Tafel estará dada por : $b_a = 2.3 RT/(1+\alpha)F = 40 \text{ mv}$. Mientras que para metales en estado pasivo, se registran pendientes de Tafel infinitas.

Estas consideraciones teóricas demuestran que las pendientes de Tafel están determinadas por el mecanismo de reacción , sin embargo estas se ven afectadas por otros factores como lo son la concentración, temperatura, características superficiales del metal , etc.

II-D. CURVAS DE POLARIZACION TEORICAS PARA DIFERENTES COMBINACIONES DE PENDIENTES DE TAFEL (16, 21)

Las figuras II-6 a II-9 muestran curvas de polarización teóricas obtenidas a partir de la ecuación de Wagner y Traud. Para su construcción se seleccionó arbitrariamente el valor de 300 Amp./cm^2 como corriente de corrosión y el valor de las pendientes de Tafel se varió de acuerdo a la siguiente clasificación :

1.- $b_a = b_c = 118 \text{ mv.}$

3.- $b_a = 30 \text{ mv} , b_c = \infty$

2.- $b_a = 30 \text{ mv.} , b_c = 118 \text{ mv.}$

4.- $b_a = \infty , b_c = 118 \text{ mv.}$

CASO 1. (PENDIENTES DE TAFEL IGUALES)

El análisis original sobre resistencia de polarización hecho por Stern (22), estuvo basado en una suposición de pendientes de Tafel iguales; lo que llevó a que durante algún tiempo al método se le conociera como método de polarización lineal ya que bajo estas condiciones, la corriente leída resulta ser la misma para igual sobrepotencial anódico o catódico. Consecuentemente la curva de polarización (fig.II-16) muestra una tendencia recta en la región del potencial de corrosión.

Unicamente bajo estas condiciones será posible evaluar el término R_p aplicando un pequeño impulso ($\Delta E = 10 \text{ mv.}$) anódico o catódico a partir de la relación $R_p = \Delta E / \Delta I$, sin tener que trazar la curva de polarización.

Sin embargo sistemas en corrosión con pendientes de Tafel iguales son escasos, el único encontrado en la literatura es el que reporta Mapefeld (16) que corresponde al sistema acero 430

en ácido sulfúrico I.N, con pendientes de Tafel de 118 mv.

CASO 2. (PENDIENTES DE TAFEL DIFERENTES)

De la trayectoria que muestra la figura II-7 resulta evidente que debido a la desigualdad de las pendientes de Tafel la curva de polarización no muestra linealidad aún a bajos sobre potenciales .

Al aplicar una misma polarización anódica y catódica las corrientes leídas serán diferentes, lo que forzosamente conduce a que para evaluar el término R_p es necesario obtener la curva de polarización .

Este tipo de curvas es el más frecuente y se presenta en sistemas en donde el metal se encuentra libre de capas pasivantes que interfieren en la reacción anódica y en donde el medio corrosivo se encuentra exento de agentes disueltos en pequeñas cantidades (como el oxígeno) y que pueden reducirse controladas por un proceso de difusión .

CASO 3. (CUANDO LA PENDIENTE DE TAFEL CATODICA VALE INFINITO)

El hecho de que en un medio corrosivo exista un sólo tipo de iones susceptibles de reducirse es sólo una curiosidad de laboratorio . Si se analiza electroquímicamente un proceso de corrosión común de la industria, se detectará en la mayoría de los casos la aparición de corrientes límite catódicas, siendo generalmente la reacción de reducción del oxígeno la responsable.

Una curva característica de este tipo de sistemas se presenta en la figura II-8, en donde se observa la manifestación de la

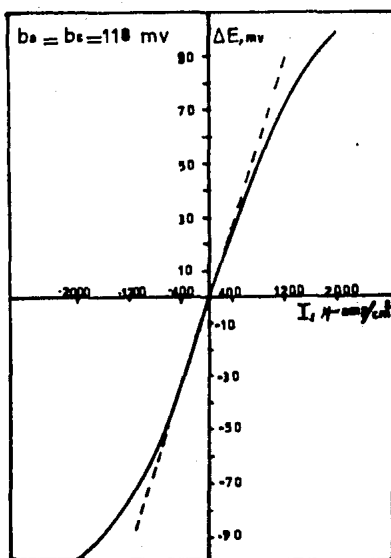


Fig. II-6

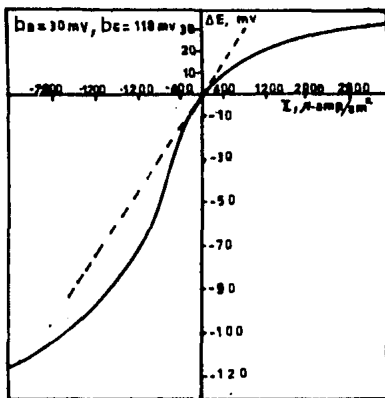


Fig. II-7

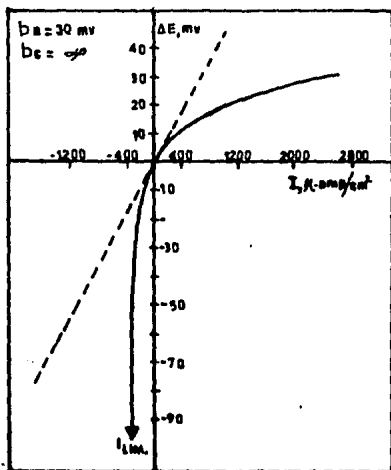


Fig. II-8

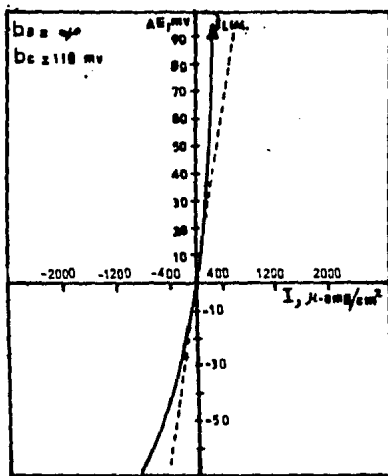


Fig. II-9

corriente límite y por lo tanto pendiente de Tafel catódica infinita .

Para estudios de resistencia de polarización este tipo de curvas adquieren gran importancia dado que a pendientes de Tafel catódicas infinitas la ecuación de Stern-Geary se verá reducida a:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_K} = \frac{1}{R_p} = i_K \frac{1}{b_{1a}} \quad \dots \text{ (II-38)}$$

O bien

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_K} = \frac{1}{R_p} = \frac{2.303 \text{ lim}}{b_{1a}} = \frac{i_K}{b_{1a}} \quad \dots \text{ (II-39)}$$

CASO 4. (CUANDO LA PENDIENTE DE TAFEL ANODICA VALE INFINITO)

Es bien sabido que algunos metales no son atacados por determinados medios corrosivos, a pesar de su tendencia termodinámica aparente a reaccionar, este fenómeno natural se conoce como pasivación . La pasivación es un efecto de barrera a la corrosión creado por la formación de óxidos insolubles fuertemente adheridos a la superficie del metal, en el cual los agentes oxidantes tales como el oxígeno o el agua, tienen que difundirse a través de la barrera para tener contacto con el metal y poder reducirse . Este proceso de difusión puede crearse intencionalmente protegiendo al metal con algún recubrimiento diseñado específicamente para eso, como es el caso de los metales pintados.

La curva de polarización representativa de este tipo de sig temas se puede observar en la figura II-9 .

Para estudios de resistencia de polarización, bajo estas condiciones, la ecuación de Stern-Geary también se verá reducida, quedando de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_K} = \frac{1}{R_P} = \frac{1}{K} \frac{1}{b_{2c}} \quad \dots \text{(II-40)}$$

O bien:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right) = \frac{1}{R_P} = \frac{2.303 \, i_c/m}{b_{2c}} = \frac{1}{K} \frac{1}{b_{2c}} \quad \dots \text{(II-41)}$$

Estos ejemplos demuestran que al medir velocidades de corrosión por el método de resistencia de polarización, es posible encontrarse con una amplia variedad de curvas, aún en las vecindades del potencial de corrosión.

II-E. ERRORES DEBIDOS A LA CONSIDERACION LINEAL DE LA CURVA DE POLARIZACION (16, 23 , 21)

II-E.1 LA CUESTION DE LA LINEARIDAD

Algunos autores(7) consideran que en las cercanías del potencial de corrosión, la curva de polarización tiene una tendencia lineal, situación que permite evaluar la resistencia de polarización mediante la aplicación de un impulso anódico o catódico de 10 mv.

Oldham y Mansfeld (16,23) demostraron que tal situación conduce en la mayoría de las veces a valores erróneos de la velocidad de corrosión. Para eso emplearon la expresión que relaciona la variación de la corriente con la aplicación de un sobrepotencial (ec II-18).

$$i = i_{o1} \exp\left(\frac{E - E_{e1}}{b_{1a}}\right) - i_{o2} \exp\left(\frac{E_{e2} - E}{b_{2c}}\right) \quad \dots \text{(II-42)}$$

Derivando respecto a un potencial (E) determinado, se tiene :

$$\frac{\partial i}{\partial E} = \frac{j_{o1}}{b_{1a}} \exp\left(\frac{E - E_{e1}}{b_{1a}}\right) + \frac{j_{o2}}{b_{2c}} \exp\left(\frac{E_{e2} - E}{b_{2c}}\right) \quad \dots \text{(II-43)}$$

Una segunda derivada conduce a :

$$\frac{\partial^2 i}{\partial E^2} = \frac{j_{o1}}{(b_{1a})^2} \exp\left(\frac{E - E_{e1}}{b_{1a}}\right) - \frac{j_{o2}}{(b_{2c})^2} \exp\left(\frac{E_{e2} - E}{b_{2c}}\right) \quad \dots \text{(II-44)}$$

En el potencial de corrosión la ecuación anterior se expres se como :

$$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial E^2}\right)_{E_K} = \frac{j_{o1}}{(b_{1a})^2} \exp\left(\frac{E_K - E_{e1}}{b_{1a}}\right) - \frac{j_{o2}}{(b_{2c})^2} \exp\left(\frac{E_{e2} - E_K}{b_{2c}}\right) \quad \dots \text{(II-45)}$$

Que combinada con la ecuación II-18 se reduce a :

$$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial E^2}\right)_{E_K} = i_K \left[\frac{1}{(b_{1a})^2} - \frac{1}{(b_{2c})^2} \right] \quad \dots \text{(II-46)}$$

Según las reglas del cálculo diferencial, cuando una segun da derivada de una función toma el valor de cero, la función original tiene un punto de inflexión, situación que permite con siderar que en la vecindad de ese punto, la curva tiene un com portamiento aproximadamente lineal. Según la ecuación II-46 es ta condición sólo se cumple cuando las pendientes de Tafel man valores iguales, situación que se ve apoyada por la fig.II-6

Para tener una idea de la magnitud de los errores que se pueden cometer, en la figura II-10 se ha obtenido la curva de

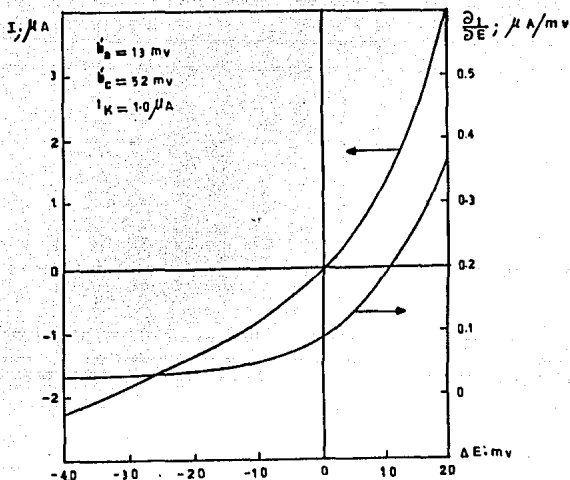


Fig. II-10 Curva de polarización y la variación de sus derivadas para diferentes sobrepotenciales.

polarización teórica para un sistema con pendientes de Tafel - diferentes ($b'_a = 13 \text{ mv}$, $b'_c = 52 \text{ mv}$) y sus respectivas derivadas a diferentes sobrepotenciales, en la cual se demuestra que al pasar de 10 mv catódicos a 10 mv anódicos el valor de la pendiente se incrementa tres veces al pasar de 0.058 a 0.18 $\mu A/mv$.

Estos resultados demuestran que aún a sobrepotenciales muy bajos, la curva de polarización no es lineal, sino únicamente en casos excepcionales ($b'_a = b'_c$) y que la determinación de la resistencia de polarización por procedimientos lineales lleva en la mayoría de las veces a calcular velocidades de corrosión erróneas.

II-E.2 EVALUACION DE ERRORES

Mansfeld (24) analizó la magnitud del error que se comete cuando en la evaluación de la resistencia de polarización se emplea un pulso alternado de $\Delta E = + 10 \text{ mv}$ o $\Delta E = - 10 \text{ mv}$, al considerar que entre las corrientes leídas existe un comportamiento lineal.

En tales circunstancias la ecuación de Stern-Geary podrá escribirse como:

$$i'_K = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad \dots \text{ (II-47)}$$

$$i'_K = B' \Delta i \quad \dots \text{ (II-48)}$$

Donde :

i'_K = Corriente de corrosión inexacta.

B' = $B/\Delta E$

Δi = Corriente leída.

ΔE = Polarización aplicada.

Estas ecuaciones indican, que al aplicar una diferencia de potencial anódica o catódica, el valor de la corriente leída es igual; esto es :

$$\Delta i_+ = \Delta i_- = \Delta i \quad \dots \text{ (II-49)}$$

Sin embargo la curva de polarización no es lineal como se discutió anteriormente, por lo que la ecuación II-49 resulta ser falsa.

El error que se comete al emplear la ecuación II-48, puede ser calculado de la siguiente manera :

Al aplicar una polarización de 10 mv, la corriente leída - está dada por la ecuación de Wagner y Traud, de acuerdo a :

$$\Delta i = i_K \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{b_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta E}{b_{2c}}\right) \right] \quad \dots \text{(II-50)}$$

De acuerdo a las ecuaciones II-47 y II-50, la corriente de corrosión inexacta podrá calcularse como :

$$i'_K = b \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{b i_K}{\Delta E} \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{b_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta E}{b_{2c}}\right) \right] \quad \dots \text{(II-51)}$$

El error (ϵ) resultante del uso de la ecuación II-51 en lugar de la ecuación II-24 puede expresarse como :

$$\epsilon = \frac{i_K - i'_K}{i_K} = 1 - \frac{i'_K}{i_K} = 1 - \frac{b}{\Delta E} \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{b_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta E}{b_{2c}}\right) \right] \quad \dots \text{(II-52)}$$

Para el caso de la figura II-10 ($b'_{1a} = 13$ mv, $b'_{2c} = 52$ mv) se obtienen los siguientes errores :

$$\begin{aligned} \Delta E = + 10 \text{ mv} & \quad \epsilon = - 38.5 \% \\ \Delta E = - 10 \text{ mv} & \quad \epsilon = + 22.1 \% \end{aligned}$$

La ecuación II-52 es muy importante por que demuestra una vez más que los errores que se cometen por la aplicación de la ecuación II-47 son debidos únicamente a la no consideración de la curvatura provocada por la diferencia entre las pendientes - de Tafel.

En las figuras II-11 y II-12, se muestran gráficas de errores para varias combinaciones de pendientes de Tafel, comprendi

das entre 30 mv e infinito.

En ellas puede observarse como para pendientes de Tafel anódicas constantes y polarizaciones de + 10 mv, el valor tiende a tomar valores más negativos conforme se incrementa el valor de la pendiente de Tafel catódica. No obstante, si se aplican polarizaciones catódicas de - 10 mv, el error se hace más positivo conforme aumenta la pendiente da Tafel catódica.

II-E.3 CORRECCION DE ERRORES (24)

El error que se comete al evaluar la corriente de corrosión por el uso de la ecuación II-47, puede corregirse mediante el empleo de un factor (K), que al multiplicarlo por la corriente que se calcula al aplicar un pulso anódico o catódico de 10 mv, se obtiene la corriente de corrosión exacta.

Este factor puede ser calculado empleando la ecuación de Wagner y Traud en la forma siguiente :

$$i_k = \frac{\Delta i}{\exp\left(\frac{\Delta E}{b_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta E}{b_{2c}}\right)} = K \Delta i \quad \dots(\text{II-53})$$

Donde :

$$K = \frac{i_k}{\Delta i} = \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{b_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta E}{b_{2c}}\right) \right]^{-1} \quad \dots(\text{II-54})$$

Los demás términos, tienen el mismo significado indicado anteriormente.

Para el ejemplo de la figura II-10 se calculan las siguientes corrientes de corrosión:

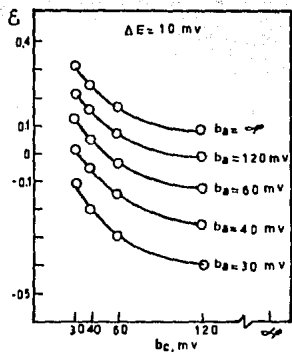


Fig. II-11

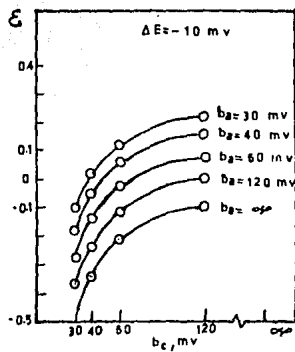


Fig. II-12

Error relativo (ϵ) como una función de las pendientes de Tafel, para una polarización $\Delta E = \pm 10$ mv.

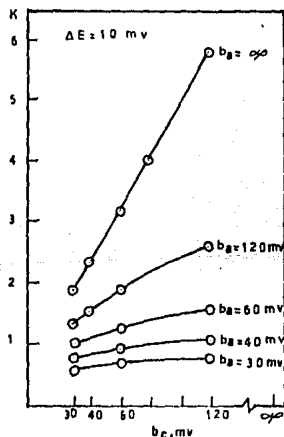


Fig. II-13

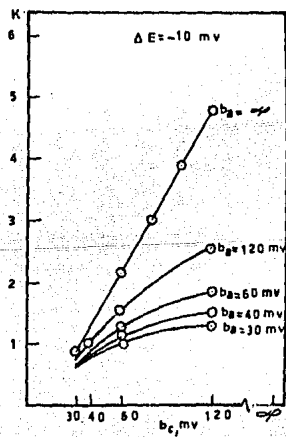


Fig. II-14

Factor de correlación (K) como una función de las pendientes de Tafel para una polarización $\Delta E = \pm 10$ mv.

$$\Delta E_+ = 10 \text{ mv} \quad I_+ = 1.4663 \mu \text{ a} \quad K = 0.682$$

$$I_{K^+} = 1.463 \times 0.682 = 0.998 \mu \text{ a}$$

$$\Delta E_- = 10 \text{ mv} \quad I_- = -0.824 \mu \text{ a} \quad K = -1.214$$

$$I_{K^-} = -0.824 \times -1.214 = 1.0 \mu \text{ a}$$

Que resultan ser muy aceptables respecto al valor empleado en la construcción de la figura II-10.

En las figuras II-13 y II-14 se han graficado valores de K como una función de las pendientes de Tafel, que fluctúan entre 30 mv e infinito; de esta manera podrá estimarse el valor de K rápidamente.

II-F EFECTO DE LA CAIDA OHMICA (25,16)

Un aspecto de gran importancia que puede causar errores de diferente especie a los analizados en el apartado anterior, es el efecto de la caída óhmica de potencial en la medida de la resistencia de polarización.

Como se explicó en el punto I-E.4, este fenómeno se caracteriza en que al polarizar un sistema electroquímico con alta caída óhmica de potencial, la diferencia de potencial aplicada se ve disminuida, debido a la resistencia eléctrica presentada por la poca conductividad del electrolito, o bien a la resistencia de películas poco conductoras de la electricidad adheridas a la superficie del electrodo de trabajo. ante tal situación, la curva de polarización se verá distorcionada, por lo que la ecuación de Wagner y Traud tomará la forma siguiente :

$$i = i_K \left[\exp\left(\frac{\Delta E - iR_e}{b_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta E - iR_e}{b_{2c}}\right) \right] \quad \dots \text{(II-55)}$$

Donde :

R_e = Resistencia óhmica o eléctrica de la solución y/o de películas adheridas a la superficie del electrodo de trabajo

i = Corriente que se registra al polarizar el sistema.

los demás términos tienen el mismo significado indicado anteriormente.

La figura II-15 muestra curvas de polarización teóricas - construidas de acuerdo a las ecuaciones II-21 y II-55, donde - puede observarse que debido a la resistencia eléctrica no compensada es posible observar en la curva de polarización (curvas punteadas), la región pretafeliana, mientras que para el sistema compensado óhmicamente, la trayectoria de la curva de polarización es aproximadamente lineal. Esto demuestra que al evaluar la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel para sistemas con alta caída óhmica y sin compensación, es posible evaluar velocidades de corrosión diferentes a las - que está presentando el sistema.

El efecto de la caída óhmica en medidas de resistencia de polarización puede ser calculada derivando la ecuación II-55

$$\frac{\partial i}{\partial \Delta E} = i_K \left[\frac{1}{b_{1a}} \exp\left(\frac{\Delta E - iR_e}{b_{1a}}\right) + \frac{1}{b_{2c}} \exp\left(\frac{-\Delta E - iR_e}{b_{2c}}\right) \right] \quad \dots \text{(II-56)}$$

$$- i_K \left[\frac{R_e}{b_{1a}} \frac{1}{\Delta E} \exp\left(\frac{\Delta E - iR_e}{b_{1a}}\right) + \frac{1}{b_{2c}} \frac{\partial i}{\partial \Delta E} \exp\left(\frac{-\Delta E - iR_e}{b_{2c}}\right) \right]$$

en el potencial de corrosión ésta se reduce a :

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \Delta E}\right)_{E_K} = i_K \left(\frac{1}{b_{1a}} + \frac{1}{b_{2c}}\right) - i_K R_e \left(\frac{\partial i}{\partial \Delta E}\right)_{E_K} \left(\frac{1}{b_{1a}} + \frac{1}{b_{2c}}\right) \quad \dots \text{ (II-57)}$$

En donde la resistencia de polarización en presencia de caída óhmica (R'_p) se podrá escribir como :

$$R'_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i}\right)_{E_K} = \frac{B}{i_K} + R_e = R_p + R_e \quad \dots \text{ (II-58)}$$

La ecuación II-58 demuestra que la resistencia de polarización leída (R'_p) es la suma de la resistencia de polarización real (R_p) más la resistencia óhmica (R_e) no compensada.

La corriente de corrosión exacta podrá calcularse como :

$$i_K = \frac{B}{R_p} = \frac{B}{R'_p - R_e} \quad \dots \text{ (II-59)}$$

En donde el término (R_e) debe evaluarse por separado. (ver parte experimental).

Los mismos parámetros de la figura II-15 pueden graficarse en una escala lineal como lo muestra la figura II-16, en donde puede observarse que debido a la no compensación de la caída óhmica, la curva de polarización exhibe un comportamiento lineal en las cercanías del potencial de corrosión, lo que puede llevar a la falsa consideración de que el sistema presenta pendientes de Tafel iguales.

Por otro lado si se evalúa la resistencia de polarización a partir de la curva no compensada, se obtendrá un valor más alto respecto al obtenido a partir de la curva compensada, lo que conduce según la ecuación II-59 a evaluar velocidades de

corrosión inferiores al valor correcto.

$$I'_K = \frac{B}{R_p} = \frac{B}{R_p + R_e} < \frac{B}{R_p} = I_K \quad \dots \text{(II-60)}$$

Para el caso de la curva de polarización no compensada de la figura II-16, se obtienen valores de $R'_F = 26 \text{ Kohms. cm}^2$ y $I'_K = 0.5 \mu \text{ a}$, mientras que para la curva compensada se obtienen valores de $R_p = 13 \text{ Kohms. cm}^2$ y $I_K = 1.0 \mu \text{ a}$.

II-F.1 EVALUACION DE ERRORES

Si se define al error debido a la no compensación de la caída óhmica como :

$$\epsilon = \frac{I_K - I'_K}{I_K} = \frac{R'_p - R_e}{R'_p} = \frac{R_e}{R_p} \quad \dots \text{(II-61)}$$

Se demuestra que el error que se comete únicamente es función de la relación entre la resistencia óhmica y la resistencia de polarización, lo que lleva a considerar que el error es altamente significativo para los sistemas con electrolitos de baja a mediana conductividad y velocidades de corrosión altas.

Para el caso de la figura II-16 en donde $R_p = R_e$, se calcula un error del 100 %, lo que significa que la velocidad de corrosión para el sistema no compensado se ha subestimado en un factor de dos.

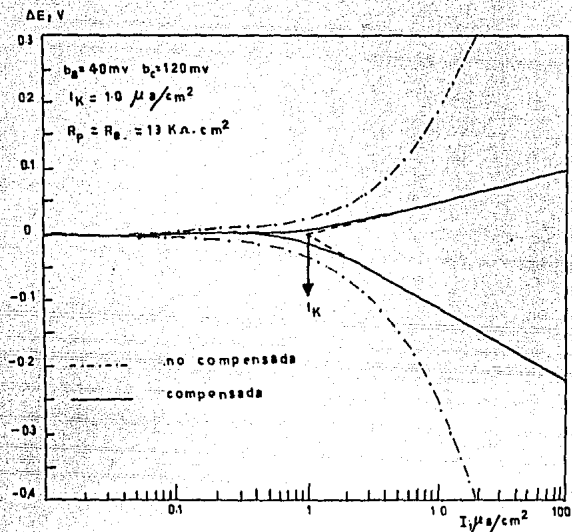


Fig. II-15 Efecto de la caída óhmica en la evaluación de la I_K por el método de extrapolación de Tafel.

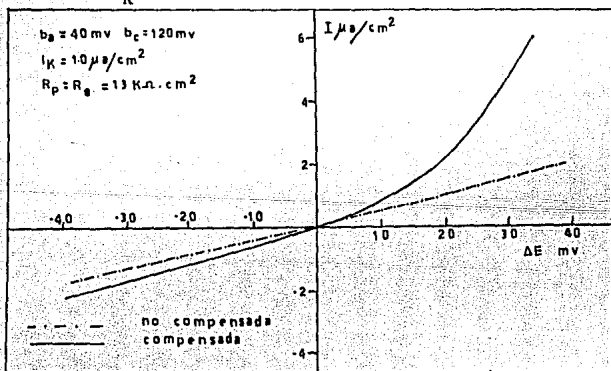


Fig. II-16 Efecto de la caída óhmica en la evaluación de la I_K por el método de resistencia de polarización.

II-G. METODOS RAPIDOS DE EVALUACION DE VELOCIDADES DE CORROSION (26 , 16)

Una limitante del método de resistencia de polarización respecto a la técnica de extrapolación de Tafel, es la dificultad de obtener la velocidad de corrosión sin un previo conocimiento de las pendientes de Tafel.

Olham y Mansfeld (26) han diseñado un método gráfico tendiente a superar este inconveniente; este método únicamente requiere el trazo de la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión, como se indica en la figura II-17 cuya construcción se hizo a partir de la ecuación de Wagner y Traud (ec. II-32), empleando los siguientes parámetros :

$b'_a = 13 \text{ mv}$, $b'_c = 52 \text{ mv}$, $I_K = 1.0 \mu \text{ a}$.

El mecanismo consiste en lo siguiente :

- 1.- Obtener la curva de polarización del sistema a aproximadamente veinte milivolts más anódicos y más catódicos que el potencial de corrosión.
- 2.- Localizar los puntos A y C sobre la curva de polarización (ver fig. II-17) a unos 10 mv más anódicos y más catódicos que el potencial de corrosión.
- 3.- Determinar las corrientes I_a e I_c y calcular la corriente media geométrica a partir de la relación $\bar{I} = \sqrt{I_a \cdot I_c}$
- 4.- Trazar tangentes en la curva de polarización que pasen sobre los puntos A y C y determinar las diferencias de potencial absolutas $|\Delta A|$ y $|\Delta C|$

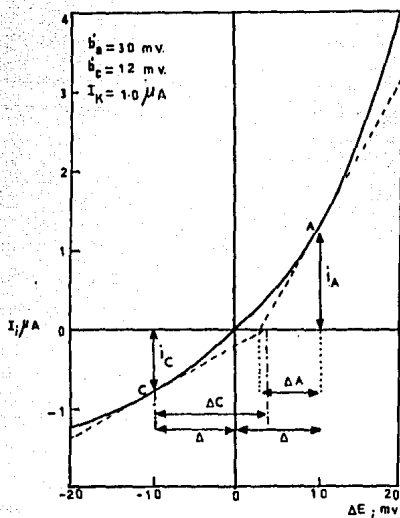


Fig. II-17

Column I, $\frac{\Delta}{\Delta_A} + \frac{\Delta}{\Delta_C}$	Column II, $\frac{I_{max}}{\sqrt{I_A I_C}}$	Column I, $\frac{\Delta}{\Delta_A} + \frac{\Delta}{\Delta_C}$	Column II, $\frac{I_{max}}{\sqrt{I_A I_C}}$
202	2.87	3.50	0.207
204	2.02	3.60	0.193
206	1.64	3.70	0.181
208	1.41	3.80	0.170
210	1.25	3.90	0.160
215	1.01	4.00	0.151
220	0.86	4.20	0.139
225	0.76	4.40	0.119
230	0.68	4.60	0.107
235	0.62	4.80	0.096
240	0.57	5.00	0.086
245	0.53	5.20	0.077
250	0.495	5.40	0.069
260	0.438	5.60	0.062
270	0.393	5.80	0.056
280	0.356	6.00	0.051
290	0.325	6.50	0.0392
300	0.299	7.00	0.0304
310	0.276	7.50	0.0236
320	0.255	8.00	0.0184
330	0.237	8.50	0.0143
340	0.221		

Table II-1

5.- Calcular el término $|\Delta / \Delta A + \Delta / \Delta C|$ (Δ es la diferencia de potencial seleccionada en el punto 2), este número necesariamente es mayor que 2.0. Localizar este valor en la columna 1 de la tabla II-1.

6.- Leer el valor correspondiente en la columna II y multiplicar este valor por $I = \sqrt{I_A \cdot I_C}$. El resultado es el valor de la corriente de corrosión.

La utilidad del método puede demostrarse evaluando la corriente de corrosión para el sistema de la figura II-17.

Para $\Delta E = 10$ mv se obtienen los siguientes resultados:

$$I_A = 1.34 \mu a$$

$$A = 7.0 \text{ mv}$$

$$I_C = 0.76 \mu a$$

$$C = 14.0 \text{ mv.}$$

$$I = \sqrt{1.34 \times 0.76} = 1.01 \text{ y } 10/7.0 + 10/14.0 = 2.14.$$

A partir de la columna II de la tabla II-1, se obtiene un valor de 1.05 correspondiente al valor de 2.14, por lo que la corriente de corrosión es :

$$I_K = 1.01 \times 1.05 = 1.06 \mu a$$

Valor que resulta ser apenas 6% más alto del correcto de $1.0 \mu a$. Este ejemplo muestra que los valores de la corriente de corrosión puede obtenerse rápidamente y con un buen grado de precisión.

En la actualidad existen otros métodos rápidos para evaluar la velocidad de corrosión que no se fundamentan en procedimientos gráficos, como el de Danielson (27) conocido como " método

de los tres puntos " en donde al aplicar una combinación de tres impulsos anódicos y catódicos en las cercanías del potencial de corrosión, es posible a partir de fórmulas evaluar simultáneamente las pendientes de Tafel y la velocidad de corrosión. Engell (16) ha propuesto un método que determina la velocidad de corrosión para sistemas en donde la reacción anódica o catódica está controlada por un proceso de difusión, o bien existen técnicas por computadora (28, 29) que superan en exactitud y rapidez a los métodos anteriores.

II-H. LIMITACIONES Y PROBLEMAS DEL METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION (17, 14, 16)

II-H.1 INTERVALO DE APLICACION.

Como se discutió en la sección II-B, la ecuación del método de resistencia de polarización (ec. II-24) está fundamentada en la ecuación de Wagner y Traud (ec. II.21) la cual considera que el potencial de corrosión está apartado de los potenciales de equilibrio de la reacción anódica y catódica , lo que implica que la contribución de la corriente de la reacción de reducción del metal (I_{2a}) y de oxidación del agente oxidante (I_{1c}) sean prácticamente despreciables. Esta situación puede escribirse como :

$$(|I_{1c}|)_{E_K} \ll (I_{1a})_{E_K} \quad \dots \text{ (II-62)}$$

$$(I_{2a})_{E_K} \ll (|I_{2c}|)_{E_K} \quad \dots \text{ (II-63)}$$

Las ecuaciones anteriores pueden escribirse en términos de sobrepotencial como :

$$\exp\left(\frac{-\Delta E_1}{b_{1c}}\right) \ll \exp\left(\frac{\Delta E_1}{b_{1a}}\right) \quad \dots \text{ (II-64)}$$

$$\exp\left(\frac{-\Delta E_2}{b_{2a}}\right) \ll \exp\left(\frac{\Delta E_2}{b_{2c}}\right) \quad \dots \text{ (II-65)}$$

Donde :

$$\Delta E_1 = E_K - E_{e1}$$

$$\Delta E_2 = E_{e2} - E_K$$

$b_{1a}, b_{1c}, b_{2a}, b_{2c}$ = Pendientes de Tafel anódica y catódica de las reacciones II-5 y II-6.

Es importante observar que tanto ΔE_1 como ΔE_2 son positivos, por lo que las II-64 y II-65 pueden expresarse como :

$$\exp\left\{-\Delta E_1 \left[\frac{1}{b_{1c}} + \frac{1}{b_{1a}}\right]\right\} \ll 1 \gg \exp\left\{-\Delta E_2 \left[\frac{1}{b_{2c}} + \frac{1}{b_{2a}}\right]\right\} \quad \text{ (II-66)}$$

En base a las ecuaciones I-27 y I-28 se puede decir que :

$$\frac{1}{b_{1a}} + \frac{1}{b_{1c}} \approx \frac{n_1 f}{RT} \quad \dots \text{ (II-67)}$$

$$\frac{1}{b_{2a}} + \frac{1}{b_{2c}} \approx \frac{n_2 f}{RT} \quad \dots \text{ (II-68)}$$

Al sustituir las ecuaciones II-67 y II-68 en la ecuación II-66, queda :

$$n_1 \Delta E_1 \gg \frac{RT}{f} \ll n_2 \Delta E_2 \quad \dots \text{ (II-69)}$$

La expresión II-69 representa la condición necesaria para poder aplicar la ecuación de Stern-Geary sin cometer error.

Indica que el potencial de corrosión debe estar suficientemente lejos de cada uno de los potenciales de equilibrio, como se indica en la figura II-18. Mansfeld (17) ha propuesto que cuando los productos de $n_1 \Delta E_1$ y $n_2 \Delta E_2$ son mayores que la relación $2RT/F$, se asegura una posición aceptable del potencial de corrosión, por lo que la ecuación II-69 se podrá escribir como :

$$n_1 \Delta E_1 > \frac{2RT}{F} < n_2 \Delta E_2 \quad \dots \text{(II-70)}$$

II-H.2 MODIFICACION DE LA ECUACION DE STERN-GEARY

Independientemente de la posición del potencial de corrosión respecto a los potenciales de equilibrio de la reacción anódica o catódica, la corriente total está dada por :

$$I = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c} \quad \dots \text{(II-71)}$$

$$I = I_{o1} \left[\exp\left(\frac{f - E_{e1}}{b_{1a}}\right) - \exp\left(-\frac{f - E_{e1}}{b_{1c}}\right) \right] + I_{o2} \left[\exp\left(\frac{f - E_{e2}}{b_{2a}}\right) - \exp\left(\frac{f - E_{e2}}{b_{2c}}\right) \right] \dots \text{(II-72)}$$

En base a las ecuaciones I-27 y I-28, la ecuación II-72 puede escribirse como:

$$I = I_{o1} \exp\left(\frac{f - E_{e1}}{b_{1a}}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{n_1 f (E_{e1} - E)}{RT}\right) \right] - I_{o2} \exp\left(\frac{E_{e2} - f}{b_{2c}}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{n_2 f (f - E_{e2})}{RT}\right) \right] \dots \text{(II-73)}$$

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

En el potencial de corrosión, la corriente se expresa como:

$$i_K = i_{o1} \exp\left(\frac{\Delta E_1}{b_{1a}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{n_1 f \Delta E_1}{RT}\right) \right] = i_{o2} \exp\left(\frac{\Delta E_2}{b_{2c}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{n_2 f \Delta E_2}{RT}\right) \right] \dots (II-74)$$

Siendo $\Delta E_1 = E_K - E_{e1}$ y $\Delta E_2 = E_{e2} - E_K$, los demás términos tienen el mismo significado indicado anteriormente.

Derivando la ecuación II-72 y combinándola con la ecuación II-74, se tiene :

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_K} = \frac{1}{R_p} = i_K \left\{ \frac{1}{b_{1a}} + \frac{1}{b_{2c}} + \frac{n_1 f}{RT} \left[\exp\left(\frac{n_1 f \Delta E_1}{RT}\right) - 1 \right]^{-1} + \frac{n_2 f}{RT} \left[\exp\left(\frac{n_2 f \Delta E_2}{RT}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} \dots (II-75)$$

Que es la expresión exacta del método de resistencia de polarización, independientemente de la posición del potencial de corrosión y muestra que sujeta a la expresión II-69, el tercer y cuarto término de la expresión agrupada entre llaves pueden despreciarse.

El empleo directo de esta ecuación es complicado, por lo que es necesario hacer aproximaciones. Olham y Mansfeld (17) han propuesto aproximaciones, según la posición del potencial de corrosión.

CUANDO E_K ESTA CERCANO A $E^o_{M/M^{n+}}$

Esta situación puede expresarse como :

$$n_1 \Delta E_1 \ll \frac{RT}{f} \ll n_2 \Delta E_2 \dots (II-76)$$

Este caso es típico de sistemas en donde la corriente de intercambio del par M/M^{n+} es mucho mayor que la del par Ox/Red (ver fig. II-19), y debido a la cercanía del potencial de corrosión al potencial de equilibrio del metal ($E^{0M/M^{n+}}$) la corriente total ahora tiene la importante contribución de la corriente causada por la reducción del metal (I_{1c}), por lo que evaluar la corriente de corrosión por el método convencional de resistencia de polarización conduce a graves errores.

En esta situación el cuarto término de la expresión agrupada entre llaves de la ecuación II-75 es despreciable, mientras que el tercer término puede aproximarse como (17) :

$$\frac{n_1 f}{RT} \left[\exp \left(\frac{n_1 f \Delta E_1}{RT} \right) - 1 \right] \approx \frac{1}{\Delta E_1} - \frac{n_1 f}{2RT} \quad \dots (II-77)$$

Por lo que la resistencia de polarización en las condiciones de la ecuación II-76 estará dada por :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_K} = \frac{1}{R_p} = I_K \left[\frac{1}{b_{1a}} + \frac{1}{b_{2c}} + \frac{1}{\Delta E_1} - \frac{n_1 f}{2RT} \right] \quad \dots (II-78)$$

Mansfeld (17) ha demostrado que esta ecuación se aplica cuando $n_1 \Delta E_1 < 2RT/F = 52 \text{ mv}$, a $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$.

CUANDO E_K ESTA CERCANO A $E^{0Ox/Red}$.

Esta situación puede expresarse como :

$$n_1 \Delta E_1 \gg \frac{RT}{F} \gg n_2 \Delta E_2 \quad \dots (II-79)$$

Y se representa en la figura II-20.

Este tipo de sistemas se presenta cuando la corriente de intercambio (I_{O_2}) del par Ox/Red, es mucho mayor que la corriente de intercambio (I_{O_1}) del par M/M^{n+} , lo que obliga a que el potencial de corrosión se encuentre muy próximo al potencial de equilibrio de la reacción catódica del proceso de corrosión (E° Ox/Red). En esta situación la corriente total tendrá la contribución de la corriente de la reacción de oxidación del agente oxidante (I_{2a}), por lo que el tercer término agrupado entre llaves de la ecuación II-75 es despreciable; mientras que el cuarto término podrá aproximarse a una relación semejante a la II-77, por lo que la resistencia de polarización en condiciones de la ecuación II-79 es :

$$\left(-\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{E_K} = \frac{1}{R_p} = I_K \left[\frac{1}{b_{1a}} + \frac{1}{b_{2c}} + \frac{1}{\Delta E_2} - \frac{n_2 F}{2 RT} \right] \quad \dots \text{ (II-80)}$$

Cuyo rango de aplicación es :

$$n_2 \Delta E_2 < 2RT/F = 52 \text{ mv. a } T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$$

Una desventaja de las modificaciones propuestas a la ecuación básica (ec. II24) se encuentra en el conocimiento necesario del factor $\Delta E_1 = (E_K - E_{e1})$ o $\Delta E_2 = (E_{e2} - E_K)$, lo que obliga a que al evaluar la velocidad de corrosión ante estos dos casos extremos se haga bajo condiciones muy controladas. Para los casos donde la reacción catódica produce hidrógeno, el potencial de equilibrio E_{e2} puede evaluarse introduciendo un electrodo de platino platinizado en el sistema. Para el caso del par M/M^{n+} el potencial E_{O_1} puede calcularse usando la ecuación de Nernst siguiendo la actividad de los iones metálicos en el medio corrosivo.

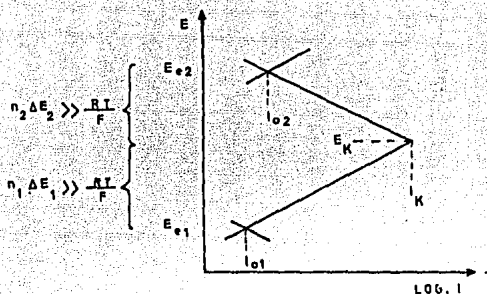


Fig. II-18 Cuando el potencial de corrosión está suficientemente lejos de cada uno de los potenciales de equilibrio, es posible aplicar la ecuación de Stern-Geary sin ningún error.

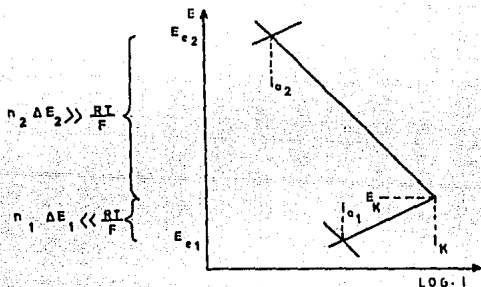


Fig. II-19 Cuando el potencial de corrosión está cercano al potencial de equilibrio de la reacción anódica, en la curva de polarización experimental estará incluida la corriente de la reacción de reducción del metal, por lo que es necesario la aplicación de la ecuación II-78-

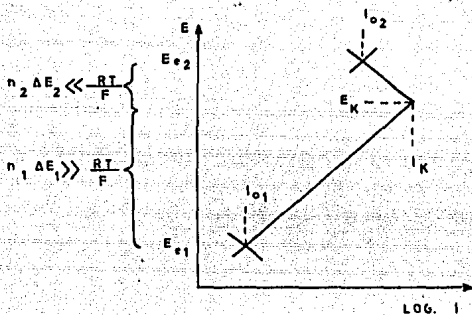


Fig. II-20 Cuando el potencial de corrosión está cercano al potencial de equilibrio de la reacción catódica, en la curva de polarización experimental estará incluida la corriente de la reacción de oxidación de la especie oxidante, por lo que es necesario la aplicación de la ecuación II-80.

II-I. MODIFICACION Y ANALISIS DEL METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION EN LA APLICACION A METALES PINTADOS (30)

II-I.1 AJUSTE DEL METODO

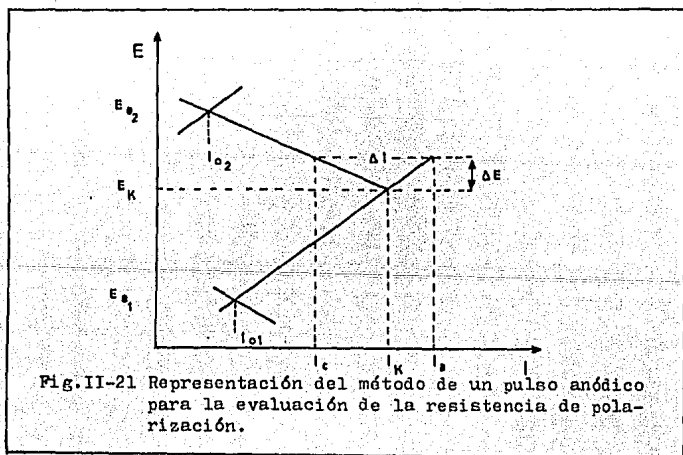
La consecuencia más importante posterior a la falla de una película de pintura en un metal pintado, es la manifestación de la corrosión en el metal. La falla de una pintura no necesariamente es el desprendimiento de esta de la superficie del metal, sino que muchas veces la película no manifiesta daños y sin embargo en la interfase metal/pintura se encuentra acumulada agua o iones agresivos que atacan al metal.

Un camino para detectar estas fallas lo ofrece el método de resistencia de polarización, el cual permite detectar la falla de la pintura mediante el registro de la corrosión en el metal; sin embargo desde el punto de vista electroquímico y para el caso de la aplicación del método, el metal en su calidad de material protegido, presenta ciertos inconvenientes para medirle la velocidad de corrosión bajo las condiciones que marca la ecuación II-24. Entre los más importantes se encuentran los siguientes :

- 1.- La dificultad de poder polarizar el sistema, debido a las condiciones de material en estado pasivo, y más aún , el poder medir corrientes de polarización extremadamente pequeñas para obtener una curva de polarización a tan sólo diez milivolts más anódicos y más catódicos que el potencial de corrosión.

2.- La incertidumbre del valor de la constante B en la ecuación de Stern-Geary (ec II-24), que es debido principalmente a la variabilidad de las pendientes de Tafel, que en un principio toman el valor de infinito a causa de la difusión de las especies a través de la capa de pintura y que después tiende a bajar de valor a medida que la pintura se deteriora.

J.A. González(30) ha enfrentado con éxito inconvenientes similares en el estudio del avance de la corrosión en varillas de acero cubiertas por concreto y ha propuesto que con una alteración del sistema de diez milivolts anódicos ($\Delta E = +10$ mv) se puede medir un ΔI (ver fig. II-21) y a partir de la relación $R_p = \Delta E / \Delta I$ estimar la resistencia de polarización y posteriormente la corriente de corrosión empleando la ecuación II-35.



Un criterio similar puede seguirse en el estudio de la corrosión en metales pintados; sin embargo es necesario renunciar por una parte a la evaluación de la velocidad de corrosión debido al desconocimiento de las pendientes de Tafel y por la otra a una exactitud excesiva de la resistencia de polarización ya que en su evaluación se están cometiendo errores similares a los analizados en la sección II-E.2.

II-I.2 CONSIDERACIONES ELECTROQUIMICAS DURANTE LA POLARIZACION DE UN METAL PINTADO.

Es importante centrar la atención en dos interrogantes que impone el método propuesto, que suelen ser de mayor importancia en sistemas con velocidades de corrosión muy pequeñas, tales como la de los metales que se encuentran en estado pasivo, como es el caso de los metales pintados. Estas interrogantes son:

- 1.- El tiempo que es necesario esperar para que el sistema una vez polarizado, alcance las condiciones del estado estacionario.
- 2.- Los errores resultantes de las perturbaciones inducidas en el electrodo de trabajo, es decir, la posibilidad de la transformación del sistema metal pintado/medio corrosivo en "otro distinto" en el curso de las medidas.

II-1.3 CONCEPTO DE LA CONSTANTE DE TIEMPO

Para despejar la primera interrogante, es necesario considerar nuevamente el circuito eléctrico equivalente representado en la figura II-3-a. Al aplicar una diferencia de potencial, la respuesta de la corriente se ajusta a la siguiente expresión :

$$i_t = \frac{\Delta E}{R_e (R_e + R_p)} \left[R_e + R_p e^{-t/C \frac{R_p \cdot R_e}{R_e + R_p}} \right] \quad \dots \text{ (II-81)}$$

Donde :

i_t = Respuesta de la corriente en función del tiempo t .

ΔE = Polarización aplicada en volts.

R_p, R_e = Resistencia de polarización y resistencia eléctrica del sistema en ohms.

t = Tiempo en segundos.

C = Capacitancia de la doble capa en torno al electrodo de trabajo en Faradays

La respuesta a un impulso potencioestático, tiene entonces un componente estacionario,

$$i_{\text{est}} = \frac{\Delta E}{R_e + R_p} \quad \dots \text{ (II-82)}$$

y otro transitorio,

$$i_{\text{tr}} = \frac{\Delta E R_p}{R_e (R_e + R_p)} e^{-t/C \frac{R_e \cdot R_p}{R_e + R_p}} \quad \dots \text{ (II-83)}$$

cuya velocidad de atenuación viene regulada por la constante de tiempo, dada por :

$$\tau_e = c \frac{R_e \cdot R_p}{R_e + R_p} \quad \dots \text{ (II-84)}$$

Siendo τ_e la constante de tiempo bajo condiciones potencio-
táticas, y los demás términos el mismo significado indicado an-
teriormente.

Para sistemas con velocidades de corrosión muy pequeñas,
como el caso de los metales pintados, $R_p \gg R_e$ por lo que la -
ecuación II-84 tiende a :

$$\tau_e = c \cdot R_e \quad \dots \text{ (II-85)}$$

Similarmente, si se aplica un impulso galvanostático ΔI al
mismo sistema de la figura II-3-a, la respuesta de potencial se
ajusta a la siguiente expresión:

$$E_t = \Delta I \cdot R_e + \Delta I \cdot R_p \left[1 - e^{-t/c \cdot R_p} \right] \quad \dots \text{ (II-86)}$$

Siendo E_t la respuesta de potencial en función del tiempo.

Para este caso la constante de tiempo estará dada por :

$$\tau_1 = c \cdot R_p \quad \dots \text{ (II-87)}$$

Donde τ_1 es la constante de tiempo bajo condiciones galva-
nostáticas.

La resistencia a la corrosión, como lo indica la ecuación
II-24, es proporcional a R_p y bajo estudios galvanostáticos, en
metales que permanecen en estado pasivo como es el caso del a-
cero pintado, se requieren varias horas para obtener valores de

E_t próximos a los del estado estacionario; sin embargo bajo - estudios en condiciones potencioestáticas, en metales pintados siempre R_p es varios ordenes de magnitud mayor que R_e , por lo que puede llegarse al estado estacionario en pocos segundos al ser $\tau_e \ll \tau_i$.

Resulta evidente la ventaja de recurrir a la aplicación de un impulso potencioestático para llegar rápidamente a un ΔI estable y en consecuencia a valores fiables de R_p .

Las figuras II-22 y II-23 permiten comprobar la influencia de una constante de tiempo pequeña en la rápida estabilización de la corriente al aplicar un impulso $\Delta E = +10$ mv.

La curva B de la figura II-22 muestra el efecto de una reducción en el valor de la resistencia óhmica con una constante de tiempo $\tau_e = 1.33$ seg. Este circuito tiende a estabilizarse - unas diez veces más rápido que el circuito A, con una resistencia óhmica 9.8 veces mayor y una constante de tiempo de - $\tau_e = 8.79$ seg.

De igual manera, la curva C de la figura II-23 muestra el efecto de una capacitancia pequeña con una constante de tiempo $\tau_e = 0.93$ seg. que se estabiliza diez veces más rápido que el circuito representado por la curva A.

Aunque la constante de tiempo determina la conveniencia del método potencioestático sobre el galvanostático en la evaluación de la resistencia de polarización en metales pintados, no es el valor de esta constante calculado directamente a partir de la ecuación II-85, la que determina el tiempo que es necesario esperar para poder leer un ΔI al polarizar el sistema. El parámetro que determina esta interrogante se obtiene a partir del siguiente razonamiento :

Para los sistemas con $R_F \gg R_e$, el componente transitorio de la corriente (ec.II-83) para un tiempo $t = 0$ está dado por:

$$i_{tr}^0 = \frac{\Delta E}{R_e} \quad \dots \text{(II-88)}$$

Que al dividirla entre la ecuación II-82, se tiene:

$$\frac{i_{tr}}{i} \approx \frac{R_F}{R_e} = \epsilon^{-1} \quad \dots \text{(II-89)}$$

Como se vió en el apartado II-F, la relación II-89 define el inverso del error que se comete en la evaluación de la resistencia de polarización, a causa de la contribución de la caída óhmica del sistema, e indica que entre mayor sea esta relación el error disminuye, condición muy favorable a sistemas con metales pintados, ya que la resistencia óhmica (R_e) presentada por la película de pintura tiende a disminuir a medida que ésta se deteriora.

La ecuación II-89 es la que determina el tiempo que es necesario esperar para poder leer un valor de ΔI en función de un error que es factible cometer. Por ejemplo en el caso representado por la curva A de la figura II-22 y en base a los parámetros ahí indicados, se calcula una $I_{tr}^0 = 1.02 \mu A$ y una $I_{sp} = 0.1043 \mu A$. Para cometer un error del 10% en la evaluación de la resistencia de polarización, es necesario que la corriente de transición (ec.II-83) se reduzca a un valor de:

$$I_{tr} = I_{sp} \times 1/\epsilon = 0.1043/10 = 0.01043 \mu A$$

Que resulta ser aproximadamente el 1% de I_{tr}^0 . por lo que la corriente total que es necesario leer en el amperímetro será:

$$I_t = I_{\infty} + I_{tr} = 0.1043 \mu A + 0.01043 \mu A = 0.1147 \mu A$$

Mientras que el tiempo que aproximadamente hay que esperar para registrar esta corriente, se calcula a partir de la parte exponencial de la ecuación II-83, igualandola al valor de la corriente de transición estimada ($I_{tr} = 0.01043 \mu A$), que para el caso del circuito considerado resulta ser de $t = 4.6\tau_e = 40.4$ s. que como muestra la figura II-22, resulta ser un tiempo muy razonable.

J.A. González (30) propone en general para sistemas con resistencias de polarización altas, esperar un tiempo $t = 4-5 \tau_e$ para medir un ΔI y poder evaluar la resistencia de polarización sin un error considerable.

II-I.4 ERRORES RESULTANTES DE LA PERTURBACION DEL ELECTRODO

Uno de los principales atractivos del método de resistencia de polarización, destacado ya por Stern (22), es su caracter "no perturbador" del electrodo de trabajo, debido a las insignificantes polarizaciones a que éste se somete.

Si bien el caracter "no perturbador" se cumple en la gran mayoría de los casos, no siempre ocurre así. La posibilidad de que se modifique el sistema metal/medio durante las medidas es mayor en aquellos que exhiben elevada resistencia a la corrosión como es el caso de los metales pintados.

La polarización sólo debería alterar la velocidad de los procesos anódicos y catódicos, facilitando la estimación de la corriente de corrosión a partir de tal operación, pero no debería modificar su naturaleza ni extensión. Al cesar el potencial

o corriente de polarización, el electrodo debería retornar a su potencial de corrosión original, como lo muestra la curva A de la figura II-25. Cuando esto no ocurre (curva B) inevitablemente aún a pequeñas polarizaciones, se están cometiendo errores en la estimación de la velocidad de corrosión.

Existen dos causas por las cuales el potencial de corrosión no regresa a su estado original:

El caso más común es el de los metales pasivos polarizados anódicamente hasta forzar la ruptura de la capa pasivante, aquí el sistema cambia por que lo hace el electrodo de trabajo que una vez provocadas las picaduras, el sistema tiene como nuevo potencial de corrosión aquél para el que se anula la corriente en la curva de retorno, conocido como potencial de protección (ver fig. II-24).

Sin embargo existen sistemas como el caso de los metales pintados que cambian por que lo hace el medio en el entorno inmediato al electrodo de trabajo, debido a fenómenos de difusión.

Si se aplican 10 mv más anódicos que el potencial de corrosión $I_a > I_K > I_c$ (ver fig. II-21), la concentración de cationes en el entorno del electrodo de trabajo aumenta y en un caso extremo, con un tiempo suficientemente largo, el potencial de corrosión final (E_K^f) tenderá al inicial más la polarización aplicada.

$$E_K^i \longrightarrow E_K^f + \Delta E = E_K^i + 10 \text{ mv} \quad \dots \text{ (II-90)}$$

Al aplicar 10 mv más catódicos que el potencial de corrosión, se cumplira que $I_a < I_K < I_c$ y el estado estacionario previo se modificará, en el sentido de empobreserse en cationes el entorno inmediato del electrodo, haciendose más negativo el po-

tencial que, en casos extremos tenderá a :

$$E_K^i \longrightarrow E_K^i - \Delta E = E_K^i - 10 \text{ mv} \quad \dots \text{ (II-91)}$$

Habitualmente los sistemas son tanto más sensibles a éstos cambios cuanto menos se corroen, pues en su estado estacionario el gradiente de concentración entre la solución y la capa de -transito, será muy pequeño y en consecuencia, más propenso a sufrir alteraciones considerables aún al aplicar pequeñas polarizaciones.

Cuando se aplica una diferencia de potencial, 10 mv por ejemplo, conforme pasa el tiempo los que actúan sobre el electrodo de trabajo son los 10 mv aplicados menos el desplazamiento de E_K . El ΔE real $<$ ΔE aparente y el ΔI medido será menor que el correspondiente a un sistema que no se modifique, en estos casos se estima una I_K menor con un error tanto mayor cuanto más tiempo se espera para alcanzar un hipotético estado estacionario.

De esto resulta evidente que al polarizar el sistema es presiso esperar un tiempo suficiente para que desaparesca el componente transitorio de la corriente y que, como se vió anteriormente ésto puede conseguirse en periodos de tiempo de 4-5 .

Una espera más prolongada para medir el ΔI apenas supondría una pequeña mejora en el valor de R_p , sin embargo es un tiempo suficientemente amplio para la actuación de los fenómenos de difusión y para la "transformación del sistema" en otro por desplazamiento de su E_K en la dirección de la polarización aplicada.

Ciertamente en éstos casos no se le puede exigir al método una exactitud elevada, pero sí una indicación aproximada, rápida y fiable, cuando se perturba al electrodo en mayor o menor extensión, el problema no es tanto la validez del método de resistencia de polarización, sino más bien su validez relativa frente a otras técnicas disponibles de evaluación de la velocidad de corrosión.

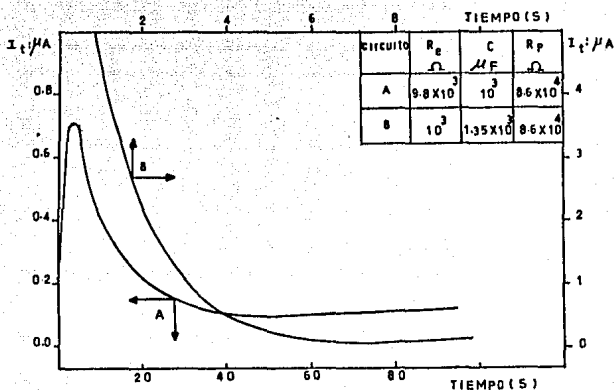


Fig. II-22 Influencia de una resistencia óhmica (R_e) pequeña en la rápida estabilización de la corriente.

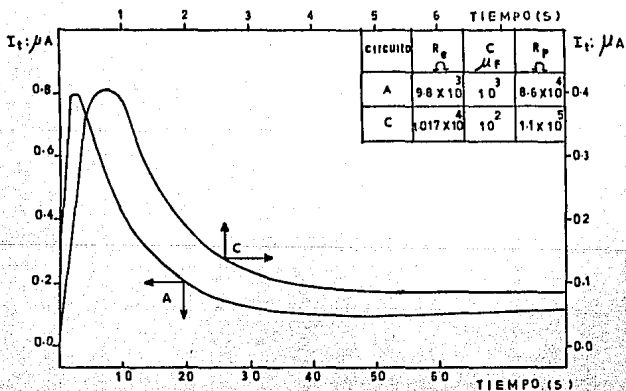


Fig. II-23 Influencia de C en la constante de tiempo, el circuito C se estabiliza unas 10 veces más rápido que el A.

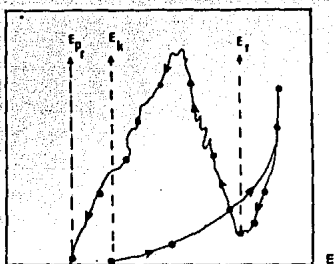


Fig. II-24 En la polarización anódica de un material pasivo, en la curva de retorno el nuevo potencial de corrosión coincide con el potencial de protección, lo que indica que el sistema ha cambiado al hacerlo el metal.

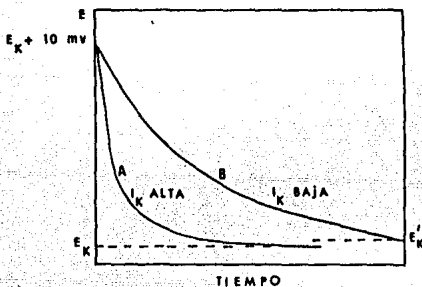


Fig. II-25 Al aplicar pequeñas polarizaciones a sistemas con velocidades de corrosión altas, normalmente el potencial de corrosión vuelve a su valor original, sin embargo en sistemas con velocidades de corrosión pequeñas, el potencial de corrosión cambia, generalmente debido a cambios del medio en el entorno del electrodo.

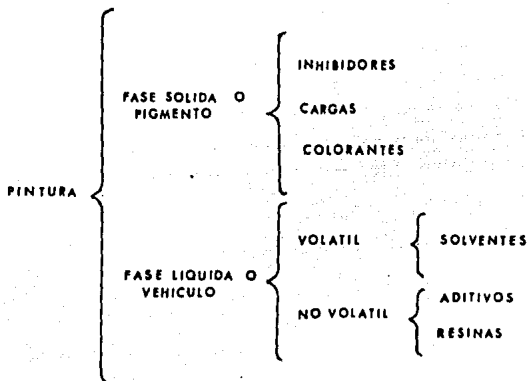
CAPITULO III

GENERALIDADES SOBRE PRO-
TECCION Y CORROSION EN
METALES PINTADOS Y TECNICAS
ELECTROQUIMICAS APLICADAS
PARA SU ESTUDIO.

III-A. FORMULACION BASICA DE UNA PINTURA (31)

Aunque de formulación cada día más compleja, la pintura en su concepción más general, es una mezcla de sólidos finamente pulverizados (pigmento) dispersados en el seno de un líquido (vehículo) el cual al ser aplicada sobre una superficie tiene la propiedad de formar una capa continua y de transformarse en película sólida.

Se puede considerar que una pintura común está compuesta de los siguientes componentes:



PIGMENTO.- Son sustancias sólidas orgánicas e inorgánicas que reducidas a un tamaño de partícula inferior a una milésima de pulgada y dispersas en el vehículo, imparten a la película seca propiedades tales como:

Resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, poder protector, así como protección a la resina de la acción degradante de los rayos ultravioleta del sol. Entre las características deseables de un pigmento, se pueden mencionar las siguientes:

No reactividad química con el vehículo, fácil humectación y dispersión, alta resistencia al calor, luz y agentes químicos.

Se acepta la existencia de tres tipos de pigmentos los cuales pueden ser caracterizados de la siguiente manera :

INHIBIDORES .- Este tipo de pigmentos tienen la finalidad de proteger al sustrato metálico de la acción corrosiva del medio ambiente, aunque frecuentemente también se emplean para impartir color a la pintura, entre los más importantes se encuentran los siguientes : Minio, trióxido de plomo, cromato básico de zinc, polvo de zinc, amarillo de zinc, sulfato básico de plomo, etc.

CARGAS .- Frecuentemente la cantidad de pigmento inhibidor para la protección anticorrosiva y para la protección de la resina de los rayos ultravioleta, es inferior a la que se requiere en la formulación , por lo que es común cubrir el excedente con cargas o inertes que resultan más económicas. Como ejemplo se tienen las siguientes :

Silicato de magnesio, mica, talco, baritas, ben-

tonitas, etc.

COLORANTES .- Son compuestos solubles o fácilmente dispersables en el vehículo, que en menor proporción agregados en comparación al pigmento inhibidor permiten lograr diferentes tonos y colores en el recubrimiento. El azul de ftalocianina, rojo de toluídina, naranja de dinitroanilina, naranja-molibdato, son ejemplos de este tipo de pigmentos.

VEHICULO .- El vehículo es una mezcla de sustancias orgánicas o inorgánicas en fase líquida, en el cual los pigmentos se encuentran dispersados.

El vehículo es el que permite la formación del producto filmógeno, es decir, la formación de una delgada capa fresca y continua de pintura sobre la superficie del sustrato.

Generalmente en una pintura común, existen dos tipos de vehículos, el vehículo no volátil o aglutinante, el cual está formado por resinas orgánicas y aditivos, que dan determinadas propiedades físicas a la pintura. Y el vehículo volátil o solvente que sirve para disolver al vehículo no volátil junto con los pigmentos, el cual al evaporarse sobre el sustrato queda una película de pintura sólida.

RESINAS .- Son compuestos orgánicos o inorgánicos, formadores de película cuyas funciones principales son las de fijar el pigmento, promover una buena adhe

rencia sobre el sustrato metálico o capa anterior y en general favorecer la formación de una barrera flexible, durable e impermeable a los agentes corrosivos del medio ambiente.

El grado máximo de polimerización es alcanzado durante el proceso de secado o curado, ya sea por interacción con el oxígeno del aire o bien por reacción con otra resina llamada catalizador.

ADITIVOS .- Son compuestos métalicos u organometálicos, que no obstante que se adicionan en pequeñas cantidades, tienen grán influencia sobre la viscosidad y estabilidad del recubrimiento líquido, así como sobre el poder de nivelación y apariciencia de la película ya aplicada.

SOLVENTES .- Son líquidos de fase alifática o aromática cuya función principal es la de disolver las resinas y aditivos y presentar un medio adecuado para la dispersión del pigmento. Estos compuestos no son formadores de película ya que se eliminan del recubrimiento a través del proceso de curado.

Parte de las propiedades del recubrimiento tales como viscosidad, porosidad, dependen de la naturaleza del solvente, por lo que para su selección deverán tomarse en cuenta propiedades tales como: Poder de disolución, velocidad de evaporación y estabilidad química. De estas propiedades, la velocidad de evaporación tiene grán influencia en la con

tinuidad de la película del recubrimiento; solventes muy volátiles tienden a producir porosidad mientras que los solventes poco volátiles retardan excesivamente el proceso de curado.

III-B DISEÑO DE UN SISTEMA DE PINTADO (31)

Por lo general en la protección por recubrimientos orgánicos no se emplea una única pintura sino una serie de ellas, cada una con distinta misión, que constituyen lo que se denomina el sistema o esquema de pintado. Este lo componen como máximo tres diferentes pinturas : Un primario, un intermedio y un acabado, aunque con frecuencia son reducidas a dos de ellas.

Estas pinturas mientras cumplen su propia función particular en el sistema, deben estar relacionadas unas con otras de modo que el esquema completo se comporte como un simple elemento.

Así pues, en cualquier sistema de pintura cada componente cumple un determinado papel en el funcionamiento del esquema , y sin cualquiera de ellos el sistema total es menos efectivo.

Sin embargo, si entre los componentes del sistema se tuviera que destacar a alguno de ellos por su particular importancia, este sería el primario, sobre el que descansan dos grandes responsabilidades del recubrimiento protector : Control de la corrosión y adherencia en el sustrato.

Entre las funciones principales del primario, capa de bajo espesor en íntimo contacto con la superficie metálica, son de destacar las de asegurar una buena adherencia entre la pintura

intermedia y el sustrato que se desea proteger, y retardar la corrosión de este.

En la formulación del primario entran en juego el componente de inhibición de la corrosión que poseen determinados pigmentos adicionados a la resina, y la existencia de grupos polares en el vehículo que aseguren un equilibrio entre las propiedades de adherencia y permeabilidad del polímero.

Las pinturas intermedias cuando se aplican, pues no siempre es necesario su concurso, poseen altas relaciones pigmento/vehículo. Sus misiones principales son las de adherirse fuertemente a la capa del primario, dotar de espesor al sistema y suministrar una buena superficie para su unión con la pintura de acabado. No es necesario que sean particularmente resistentes al medio ambiente en que va a ser expuesto el sistema.

La pintura de acabado si tiene como característica fundamental la de poseer una excelente resistencia al ambiente en contacto con ella. Desde un punto de vista decorativo se aconseja que sus propiedades de retención del color y brillo se conserven durante el mayor tiempo posible.

III-C. MECANISMOS DE PROTECCION ANTICORROSIVA POR PINTURAS (31)

Como se mencionó en el punto I-B, para que se lleve a cabo un proceso de corrosión electroquímica, es necesario la participación simultánea de cuatro requisitos, que para fines prácticos se repiten a continuación:

- A-1.- Existencia sobre la superficie metálica de unas zonas que actúen de ánodos y otras lo hagan de cátodos.

- A-2.- El grado del fenómeno de polarización del sistema - metal/medio incide en la magnitud del proceso corrosivo.
- B.- Presencia de un electrolito en contacto con las zonas anódicas y catódicas.
- C.- Existencia de unión eléctrica entre ánodos y cátodos.
- D.- Posibilidad de conducción iónica entre los ánodos y cátodos.

Los recubrimientos de pintura tratan de impedir o al menos frenar el proceso corrosivo mediante la interrupción de alguno de estos elementos, a partir de los siguientes mecanismos:

EFEECTO DE BARRERA .- La película de pintura limita el acceso a la superficie del metal de las especies químicas presentes en el electrolito (agua, oxígeno, iones, etc). Se está pues actuando sobre el elemento B de la pila de corrosión.

EFEECTO INHIBIDOR .- Algunas películas de pintura contienen en su formulación pigmentos inhibidores de la corrosión. De modo que cuando el electrolito difunde a través del recubrimiento hacia el metal y se crean las condiciones propicias para que se verifique el proceso de corrosión, aquellas especies inhibidoras incrementan el fenómeno de polariza -

ción, reduciendo por tanto la magnitud del proceso corrosivo. Este mecanismo de protección incide en el elemento A-2 de la pila de corrosión.

PROTECCION CATODICA .- Ciertas pinturas están formuladas a base de pigmentos metálicos (generalmente zinc) que actúa como ánodo de sacrificio en beneficio del soporte metálico que actúa de cátodo. En estas condiciones el elemento A-1 de la pila de corrosión desaparece.

RESISTENCIA IONICA .- La corriente de las pilas de corrosión se reduce a niveles muy bajos por el impedimento que la película de pintura ofrece al movimiento de los iones en el electrolito en contacto con el metal. Se acepta en la actualidad como el mecanismo principal de protección anticorrosiva que ofrecen los recubrimientos de pintura y actúa suprimiendo o al menos aminorando el elemento D de la pila de corrosión.

III-D FORMAS DE MANIFESTACION DE LA CORROSION EN METALES PINTADOS (32, 33)

Entre las causas más importantes de la falla de una película de pintura pueden incluirse las siguientes :

Preparación inadecuada del sustrato metálico, aplicación de la pintura bajo condiciones desfavorables o por métodos inadecuados, mala selección del sistema de pintado, naturaleza de ambientes corrosivos, etc.

Leidheiser (32) ha recopilado diferentes tipos de corrosión típica de los metales pintados. Entre los más frecuentes se encuentran los siguientes:

a) AMPOLLAMIENTO

El ampollamiento es uno de los primeros signos de la suspensión de la naturaleza protectora del recubrimiento. Las ampollas son regiones locales donde el recubrimiento ha perdido adherencia sobre el sustrato metálico, y en donde el agua puede ser acumulada dando lugar a la corrosión.

Existen cinco mecanismos operativos bajo diferentes circunstancias que pueden ser usados para explicar la formación de ampollas:

a-1) AMPOLLAMIENTO POR ABSORCION DE AGUA

Se ha encontrado que los recubrimientos orgánicos usados en la protección contra la corrosión absorben agua en una proporción de 0.1 a 3.0 % del volumen total de pintura, de tal manera que una exposición prolongada de la superficie pintada en un medio acuoso, conduce a la formación de ampollas y al alma-

cenamiento de agua en la interfase metal/pintura, dando lugar al inicio del proceso de corrosión.

a-2) AMPOLLAMIENTO POR INCLUSION O FORMACION DE GASES

Burbujas de aire o de componentes volátiles provenientes del solvente del recubrimiento pueden quedar incorporadas en la película de pintura durante el proceso de curado y posteriormente dejar un vacío. Esta ampolla no necesariamente es confinada en la interfase metal/pintura; no obstante cuando la ampolla se encuentra en esa zona, esta se convierte en un sitio precursor de una corrosión severa.

a-3) AMPOLLAMIENTO OSMOTICO

La mayoría de los pigmentos contenidos en las pinturas empleadas para combatir la corrosión, son sales solubles en medios acuosos, de manera que cuando la pintura tiene contacto con el medio corrosivo, este tiende a difundirse a través de la capa de pintura, generando de esta manera una solución concentrada y que al tener contacto con el medio corrosivo, se genera un gradiente de presiones osmóticas capaz de incorporar líquido corrosivo a la interfase metal/pintura, dando lugar a la formación de ampolladuras.

Este fenómeno no es común en medios corrosivos muy concentrados como lo es el agua de mar, ya que al tener una presión osmótica semejante a la del líquido en el entorno de la superficie pintada, el gradiente de presiones resulta muy pequeño.

a-4) AMPOLLAMIENTO ELECTROOSMOTICO

El ampollamiento electroosmótico se lleva a cabo por un mecanismo similar al del punto a-3, sin embargo la incorporación del medio corrosivo a la interfase metal pintura, es debido a la existencia de un gradiente de potencial que bien puede deberse a la aplicación intencional de este, durante un proceso de experimentación o bien a la formación de un par galvánico formado por el contacto del medio electrolítico con dos metales de diferente especie.

a-5) AMPOLLAMIENTO DEBIDO A LA SEPARACION DE FASES DURANTE EL PROCESO DE CURADO

Un tipo especial de ampollamiento osmótico puede ocurrir cuando en la formulación de la pintura, se incluyen dos o más solventes, uno de los cuales es de naturaleza hidrofílica lo que hace más lento su proceso de evaporación.

Cuando este tipo de solventes se encuentra en baja concentración, el proceso de separación de fases (líquido-vapor) de este solvente es el paso lento que determina la formación de la película. Generalmente en esta etapa el solvente hidrofílico incorpora agua del medio ambiente a la interfase metal/pintura, provocando posteriormente la aparición de ampolladuras.

b) CORROSION PREMATURA

Este término es aplicado a un tipo de corrosión semejante al "esrampión" y lo sufren las pinturas formuladas a base de latex. Se manifiesta cuando el recubrimiento ha secado al tacto y posteriormente es expuesto a ambientes con alto contenido de

humedad.

El proceso de curado de este tipo de pinturas se basa en la coalescencia de las partículas de latex debido a la eliminación espontánea del agua, lo que hace que su velocidad de secado sea relativamente lenta.

La exposición prematura de la capa de pintura semicurada a condiciones altas de humedad permite la formación de sales solubles de fierro que ingresan y egresan sobre la capa de pintura antes de que la coalescencia de las pinturas haya sido completa.

c) CORROSION INSTANTANEA

Este tipo de corrosión se reconoce como una mancha de color café y que aparece en metales limpiados mecánicamente poco después de aplicar un primario que en su formulación contiene agua.

Se ha demostrado que este defecto puede ser evitado mediante la remoción de los contaminantes adheridos sobre la superficie metálica, ya que de lo contrario, estos forman hendiduras o celdas galvánicas tan pronto como la pintura a base de agua es aplicada. El resultado es la formación de productos ferrosos de corrosión, que penetran el recubrimiento y que posteriormente son oxidados a la forma férrica dentro o sobre la superficie del recubrimiento.

d) SOCAVADO ANODICO

Este tipo de fallas representan las clases de reacciones de corrosión por debajo de los recubrimientos de pintura.

En la figura III-1 se muestran seis planos en el cual el de

fecto puede ocurrir.

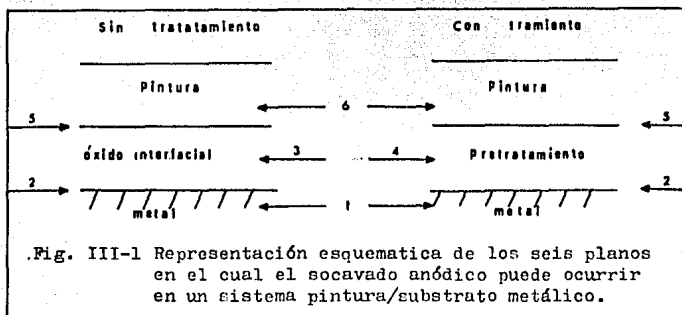


Fig. III-1 Representación esquemática de los seis planos en el cual el socavado anódico puede ocurrir en un sistema pintura/substrato metálico.

El socavado anódico, consiste en la separación de una parte relativamente grande del recubrimiento debido a la evolución preferencial de la reacción anódica, lo que implica la existencia de un sobrepotencial, que favorezca dicha reacción.

Este tipo de corrosión ha sido reproducida fácilmente en el laboratorio (35), sin embargo también se ha observado en metales cubiertos y en ausencia de una diferencia de potencial, por lo que su mecanismo de acción no es aún esclarecido. efectos galvánicos y principios aplicables a la corrosión por hendiduras son un punto de partida razonable para intentar la explicación de este tipo de corrosión.

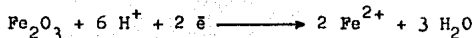
e) DELAMINACION CATODICA

Muchos de los metales pintados que están en contacto con medios corrosivos son expuestos a raspaduras o abolladuras, como

es el caso de las tuberías subterráneas o tanques de almacenamiento, debido a esto son protegidos contra la corrosión mediante la aplicación de potenciales catódicos.

Una de las consecuencias indeseables de la protección catódica, es que el el recubrimiento de pintura adjunto al daño, tiende a separarse del sustrato metálico, debido al desarrollo intenso de diversas reacciones catódicas por debajo del recubrimiento. A esta pérdida de adhesión se le conoce como "delaminación catódica" y puede también ocurrir en ausencia de una diferencia de potencial, cuando la reacción anódica y catódica se da en lugares separados bajo el mismo recubrimiento.

González y colaboradores (36) consideran que en la falla por delaminación catódica interviene una delgada capa de óxido férrico existente en la interfase metal/pintura, la cual es disuelta por el ingreso de iones hidrógeno provenientes del medio corrosivo.



Los iones ferrosos generados rompen la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato metálico, dando lugar a que se lleve con facilidad la reacción catódica de reducción de oxígeno (ver ec. II-13), aumentando considerablemente el P^H en el entorno de la falla, Ritter y Kruger (37) han reportado valores de P^H de hasta 14. Este fuerte ambiente alcalino tiende a atacar a la resina del vehículo mediante un proceso de saponificación (38), lo que conduce al incremento de la falla de adhesión y a la manifestación posterior del fenómeno de delaminación.

f) CORROSION FILIFORME (34)

Este es un tipo de corrosión que se caracteriza por la formación de pequeños filamentos por debajo del recubrimiento de pintura. Se manifiesta generalmente en sustratos de ^{el} hierro, magnesio y aluminio, a humedades relativas que oscilan entre 65 y 95 % .

Los filamentos en el hierro están compuestos de una sección activa (cabeza) de color azul que contiene iones ferrosos en solución (ver fig. III-2) y otra sección inactiva y seca (cola) de productos de corrosión estables.

En la figura III-2 se representa una sección paralela al filamento y normal a la superficie del metal; y se muestra esquemáticamente el cambio en la presión de vapor como una función de la fracción mol del fluido de la celda de corrosión.

La fuerza directora de este tipo de corrosión está controlada por la acción osmótica en el brote de corrosión y la modificación del fluido de la celda en la frontera B, entre la cabeza y la cola del filamento.

En el punto A la concentración del fluido de la celda es muy alto; lo que ocasiona que el gradiente osmótico sea muy intenso, ya que P_1 es mucho mayor que P_2 , la presión osmótica resultante es suficiente para desprender la película de pintura del sustrato metálico, dando lugar a la aparición de una celda de corrosión.

Como el brote de corrosión crece normal y lateralmente a la superficie metálica, los iones ferrosos de la celda se diluyen y posteriormente se oxidan a iones férricos por la acción de los iones oxhidrilo que se incorporan del exterior por acción.

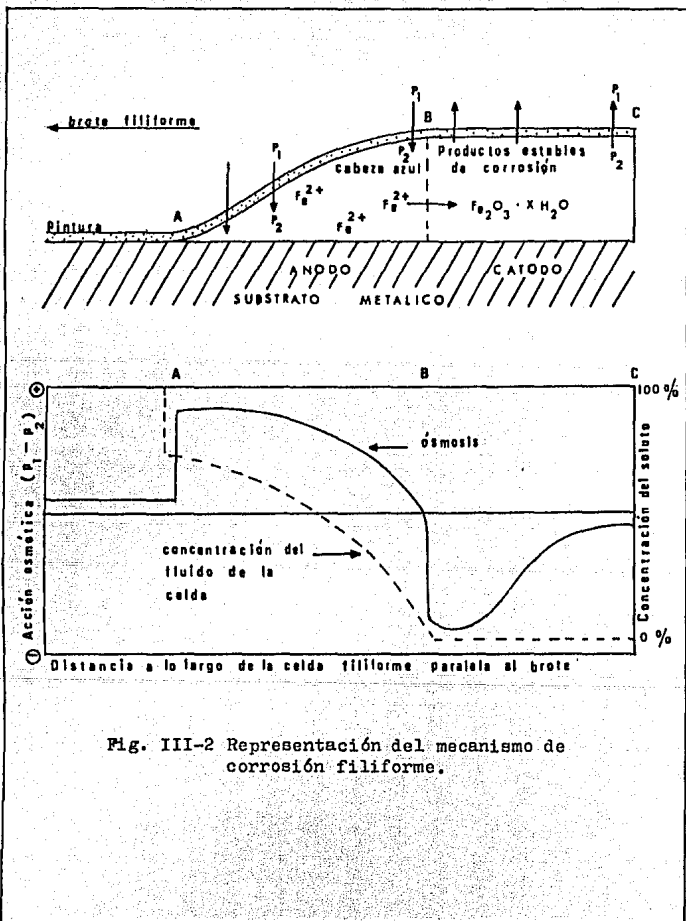


Fig. III-2 Representación del mecanismo de corrosión filiforme.

osmótica.

Debido a la reducida solubilidad de las sales férricas comparada a la de las sales ferrosas, el fierro es precipitado hasta el punto B en forma de óxido férrico hidratado. Esta abrupta reducción en la concentración de la solución de la celda causa una inversión en la presión de vapor diferencial siendo ahora P_2 mayor que P_1 , lo que ocasiona la expulsión de sustancias de la celda de corrosión hacia la superficie, formandose en el punto C productos de corrosión secos y estables.

Cuando la cabeza activa es sujeta a humedades relativas muy altas, el crecimiento es más rápido que el avance de la capa de transición B, ocasionando el crecimiento de la cabeza en forma radial (cabezas anchas) o bien formando ampollamiento. A humedades subcríticas, el crecimiento de la cabeza del filamento es detenido y el contenido es convertido a productos de corrosión estables como los de la sección C.

III-E DIFERENTES TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA CORROSION EN METALES PINTADOS (33).

En el proceso de corrosión de un metal pintado, se encuentran involucrados una interconversión de electrones y especies químicas tanto en la interfase metal pintado/solución como en la interfase metal pintura. No es extraño entonces, que algunos métodos electroquímicos se hallan empleado para el estudio de los procesos de degradación de las pinturas; entre los más empleados se encuentran los siguientes.

a) METODO DEL POTENCIAL DE CORROSION

Como se discutió en el punto I-E, el potencial de corrosión está íntimamente relacionado con la velocidad de corrosión, parámetro que a su vez permite evaluar el grado de protección de una película de pintura, desde el punto de vista del avance de la corrosión. Sin embargo el potencial de corrosión en su calidad de parámetro termodinámico no da informes de la cinética de corrosión por lo que no puede esperarse de esta técnica información cuantitativa.

Wormwell y Brasher (41) emplearon esta técnica en acero con pintura a base de poliéster con silicón, inmerso en agua de mar artificial y concluyeron que la curva potencial contra tiempo está compuesta de tres distintas secciones como se muestra en la figura III-3. Un potencial de falla inicial, seguido de un aumento de potencial hacia la zona noble y finalmente una declinación. Estas etapas se vieron apoyadas por cambios similares en la curva de pérdida de peso contra tiempo de inmersión.

ellos interpretaron que el periodo en el cual el potencial de corrosión toma el valor más positivo corresponde al tiempo de vida útil de la película de pintura.

Sin embargo no todos los metales pintados muestran este mismo comportamiento (ver apéndice) ya que en algunas pinturas el potencial de corrosión tiende a descender hacia zonas activas.

Wolstenholme (42) como una generalización ha concluido que el movimiento del potencial de corrosión en la dirección noble es indicativo del incremento de la relación de áreas superficiales catódicas/anódicas y significa que el oxígeno y agua ha penetrado la pintura y que se acercan a la interfase metal/recu-

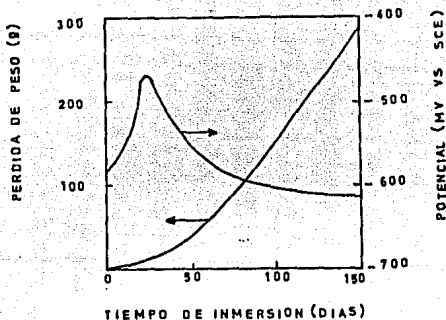


Fig.III-3 Comportamiento del potencial de corrosión y pérdida de peso respecto al tiempo en paneles de acero cubiertos con pintura a base de poliéster con silicón (41)

brimiento. Mientras que si el potencial de corrosión se mueve en dirección activa, será indicativo de que la relación de áreas específicas anódicas/catódicas se han incrementado y que el proceso de corrosión es muy intenso.

Un incremento de potenciales de corrosión respecto al tiempo sugiere el desarrollo de condiciones alcalinas causado por la reducción del oxígeno. De igual manera un incremento de potenciales negativos, indica un desarrollo preferencial de la reacción anódica.

Aunque en un principio esta técnica ayuda a interpretar fácilmente el proceso de corrosión en un metal pintado, puede sin embargo arrojar resultados erróneos, ya que su movimiento no depende únicamente de la actividad corrosiva del metal, no hay que olvidar que el potencial de corrosión también depende de la

ubicación de los potenciales de equilibrio que componen la pila de corrosión (puntos A y B de la figura I-5) y estos a su vez de la concentración de las especies que los forman, por lo que en pruebas de inmersión estos potenciales de equilibrio pueden variar considerablemente debido a la evaporación de las especies.

Otro inconveniente que se puede presentar, es la imposibilidad de medir el potencial de corrosión desde el momento en que el metal pintado tiene contacto con el medio corrosivo (33) y más aún la incertidumbre de si lo que se está midiendo es realmente el potencial de corrosión o solo una diferencia de potencial entre el metal y el medio corrosivo.

b) METODO DE LA RESISTENCIA ELECTRICA

Esta técnica básicamente consiste en aplicar al sistema metal pintado/solución una diferencia de potencial o corriente y evaluar a partir de la ley de Ohm la resistencia eléctrica de la película. Maitland (43) considera que un volt es lo suficientemente alto como para no causar daños irreversibles al sistema, sin embargo existen muchos trabajos en donde se reportan desprendimientos de la película de pintura a causa del sobrevoltaje aplicado (44).

Según Mayne (37) este método no es del todo aconsejable para seguir la trayectoria de fallo de la película de pintura ya que en las medidas están incluidos valores de resistencia de polarización del substrato metálico, así como la resistencia ióni

ca de la película de pintura.

Este método probablemente es más útil para investigar mecanismos de corrosión o la distribución y transporte de iones y agua a través de la película de pintura (44, 45) ya que los valores obtenidos no tienen relación teórica con el proceso de corrosión en el metal.

c) METODO DE LA CORRIENTE GALVANICA

En esta técnica, el metal bajo prueba puede hacerse funcionar como ánodo o como cátodo en una celda de corrosión galvánica, mediante el acoplamiento con un metal más anódico o catódico. Por ejemplo un acero pintado funciona como ánodo cuando es acoplado a una placa de cobre o bien funciona como catodo cuando se acopla a una placa de zinc. Los cambios de corriente galvánica respecto al tiempo de inmersión en el medio corrosivo son indicativos de la penetración y el transporte del agua, oxigeno o iones agresivos a través de la película de pintura y de las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfese metal/pintura.

Von fraunhofer y Boxall (46) mediante esta técnica investigaron la acción protectora de una pintura a base del copolímero ester maleico-cloruro de vinilo, en el sistema acero pintado/zinc, obteniendo muy bajas corrientes galvánicas, debido a la polarización de la reacción catódica.

Estos resultados sugieren que las pruebas por este método pueden no ser siempre indicativas de la falla de la película de pintura, pues es posible la ausencia del registro de la corrien

te galvánica (por polarización de la reacción anódica o catódica), y la película seguir fallando por otros mecanismos como el de falta de adhesión, o ampollamiento.

d) METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

Aunque esta técnica puede resultar relativamente buena para evaluar velocidades de corrosión en metales sin pintar, en metales pintados resulta muy inconveniente si lo que se pretende es el estudio de la degradación de la película de pintura.

Walter (33) empleando este método para evaluar el poder pro protector de un primario anticorrosivo en acero, en una primer medida obtuvo curvas de polarización con pendientes de Tafel muy grandes, indicando con esto que el proceso de corrosión está controlado por fenómenos de difusión.

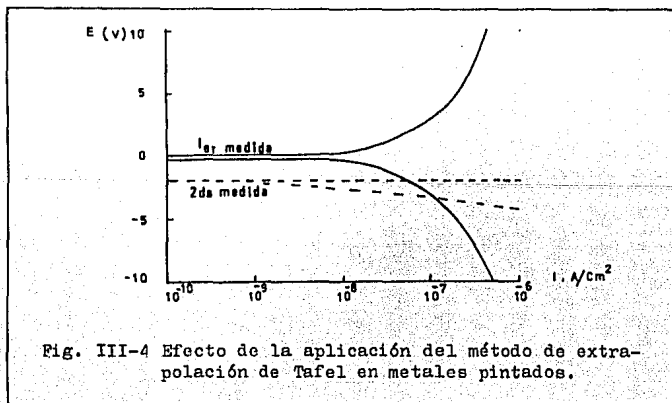


Fig. III-4 Efecto de la aplicación del método de extrapolación de Tafel en metales pintados.

En una segunda medida se obtuvieron curvas de polarización considerablemente menores, lo que indica que por este método, se interfiere en *grán* medida en el proceso de corrosión normal del metal pintado, por lo que no puede considerarse para estudios de degradación de películas de pintura.

e) METODO DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACION

Esta técnica es la más empleada en la valoración de ve locidades de corrosión por métodos electroquímicos, debido a los bajos sobrepotenciales aplicados y a su poca interferencia en el proceso de corrosión normal del metal, de aquí las *gran*-des ventajas que ofrece este método en el estudio de la degradación de películas de pintura en sustratos metálicos.

En su aplicación a metales pintados deben hacerse ciertas modificaciones como las que se mencionan en la sección II-I , lo que conduce a que únicamente puedan obtenerse resultados culitativos, ya que el avance de la corrosión en el metal pintado debe seguirse a través del parámetro R_p .

Walter (33) en un estudio en acero galvanizado pintado y mediante modificaciones similares a las de la sección II-I , demostró que la degradación de la pintura (ver figura III-5) declina de una manera consistente con el tiempo de inmersión , lo que indica que esta prueba puede considerarse útil en estudios de este tipo,

Una cuestión importante a considerar es en lo referente a la caída óhmica que causa la película de pintura al polarizar el sistema, ya que como se estudió en el apartado II-F, el no

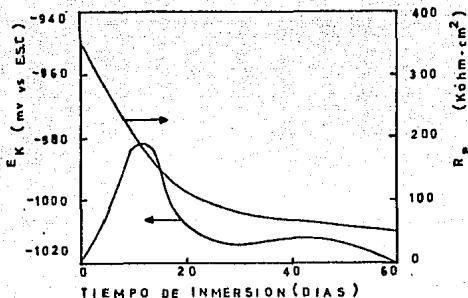


Fig. III-5 Comparación del método de resistencia de polarización y el método de potencial de potencial de corrosión en acero pintado (49).

compensar la caída óhmica conduce a evaluaciones erróneas de la resistencia de polarización.

Bureau (47) demostró que los valores de resistencia de polarización corregidos por caída óhmica son mucho más altos que la resistencia al transporte iónico, concluyendo con esto que el proceso de corrosión básicamente está controlado por la resistencia de polarización. Mikhailovski (48) calculó que únicamente un 20 % del cambio de potencial al polarizar el sistema puede ser atribuido a la caída óhmica de la película de pintura, lo que lleva a pensar que el no corregir la caída óhmica causada por la capa de pintura, no afecta considerablemente la veracidad de los resultados.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV-A. SELECCION DE MATERIALES

a) SELECCION DE PINTURAS

Para la experimentación se seleccionaron tres diferentes primarios anticorrosivos, frecuentemente empleados en la protección de aceros estructurales. Estos son :

- 1.- Primario de cromato de zinc, combinado con resinas alquídicas.
- 2.- Primario epóxico de minio catalizado con aminas.
- 3.- Primario epóxico de cromato de zinc catalizado con aminas.

b) TIPO DE SUBSTRATO Y SU TRATAMIENTO SUPERFICIAL

Como sustrato se emplearon placas de acero estructural 10-10. De 10 cm de ancho por 15 de largo, a las cuales se les dió un tratamiento superficial con lija de agua del No. 240 , hasta el desprendimiento de cualquier indicio visible de productos de corrosión.

c) MEDIOS CORROSIVOS

Cada una de las probetas elaboradas (ver fig. IV-1) fueron expuestas a un proceso de corrosión acelerada mediante la técnica

ca de inmersión, para esto se emplearon los siguientes medios corrosivos.

- 1.- Agua bidestilada.
- 2.- Solución de cloruro de sodio 0.5 N
- 3.- Agua de mar artificial, preparada según la norma A.S.T.M. D1141-52. Cuya composición se detalla a continuación.

AGUA DE MAR ARTIFICIAL (40)

En dos frascos por separado se preparan dos soluciones con centradas de acuerdo a la siguiente formulación.

Frasco No 1		Frasco No 2	
Substancia	Gramos	Substancia	Gramos
$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	3889.0	$NaHCO_3$	140.7
$CaCl_2$	405.6	KCl	486.2
$SrCl_2 \cdot 6 H_2O$	14.3	KBr	70.4
		H_3BO_3	19.0
		NaF	2.1

En ocho o nueve litros de agua destilada, se disuelven 245.3 g de NaCl y 40.9 g de Na_2SO_4 y luego se añaden lentamente agitando vigorosamente, 200 ml de la solución 1 y 100 ml de la solución 2. Antes de diluir a 10 lt, se añaden asimismo unos ml. de solución de NaOH 0.1 M para ajustar el p^{H} a 8.2.

d) ELABORACION DE LAS PROBETAS

La aplicación de las pinturas se hizo manualmente, considerando para la experimentación siete placas, de las cuales tres se cubrieron con una capa de pintura, utilizando para cada una un primario distinto. Otro grupo de tres fueron cubiertas de igual manera pero aplicando doble capa de pintura y la última se dejó sin pintar.

Sobre cada placa se fijaron tres tubos de vidrio de 4.5 cm de diámetro y 6.0 cm de alto (ver fig. IV-1) y se llenaron cada uno con los tres diferentes medios corrosivos, dando lugar así a las distintas probetas.

Alas placas con la pintura de cromato de zinc y resinas alquídicas se les identificó como probetas PP_1 , mientras que a las placas con pintura a base de minio se les nombró probetas PP_2 . Por último a las placas con pintura epóxica de cromato de zinc, se les llamó probetas PP_3 .

IV-B SISTEMA ELECTROQUIMICO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el estudio de la degradación de las pinturas se empleó el método de resistencia de polarización y para su evaluación se eligió la técnica de un pulso anódico (ver sección II-1). Para esto, se adaptaron las probetas al equipo como se indica en la figura IV-1.

Se empleó un potenciostato marca Princeton Applied Research modelo 173. (ver figura IV-2); como electrodo auxiliar se usó una barra de grafito, el acero pintado funcionó como electrodo de trabajo y el electrodo estandar de calomel como electrodo de referencia a 20 °C.

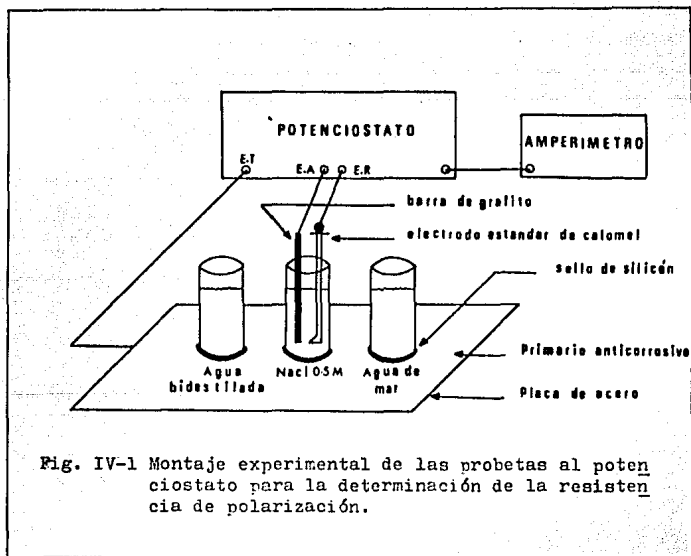


Fig. IV-1 Montaje experimental de las probetas al potenciostato para la determinación de la resistencia de polarización.

La respuesta ΔI al aplicar un pulso anódico de 10 mv se hizo al cabo de treinta segundos, y para esto se empeó un amperímetro digital marca Hewlet-Packart.

Se hicieron medidas de resistencia de polarización a cada probeta diariamente durante siete días o más según la calidad de la pintura, hasta que se detectó un primer indicio de corrosión (cuando por primera vez se logró polarizar el sistema), posteriormente se tomaron datos cada setenta y dos horas, para seguir la trayectoria de fallo de la pintura; la duración de la experimentación fué de noventa y seis días.

IV-C TECNICA OPERATIVA DEL EQUIPO.

a) EVALUACION DEL POTENCIAL DE CORROSION.

Una primera estimación de este parámetro, se hace seleccionando una de las dos fuentes con que cuenta el equipo (ver fig. IV-2), presionando cualquiera de los botones 4 o 5.

Un valor aproximado del potencial de corrosión podrá leerse en el medidor 15 al colocar la palanca 7 en "ext cell" y el botón 16 en "direct". Un movimiento de la aguja hacia la izquierda indicará un potencial de corrosión negativo respecto al potencial del electrodo de referencia, mientras un movimiento representará un potencial positivo respecto al mismo potencial de referencia, esta posición deberá indicarse en los botones 1 ó 3, según la fuente que se halla seleccionado.

El potencial antes estimado se programa en los dispositivos

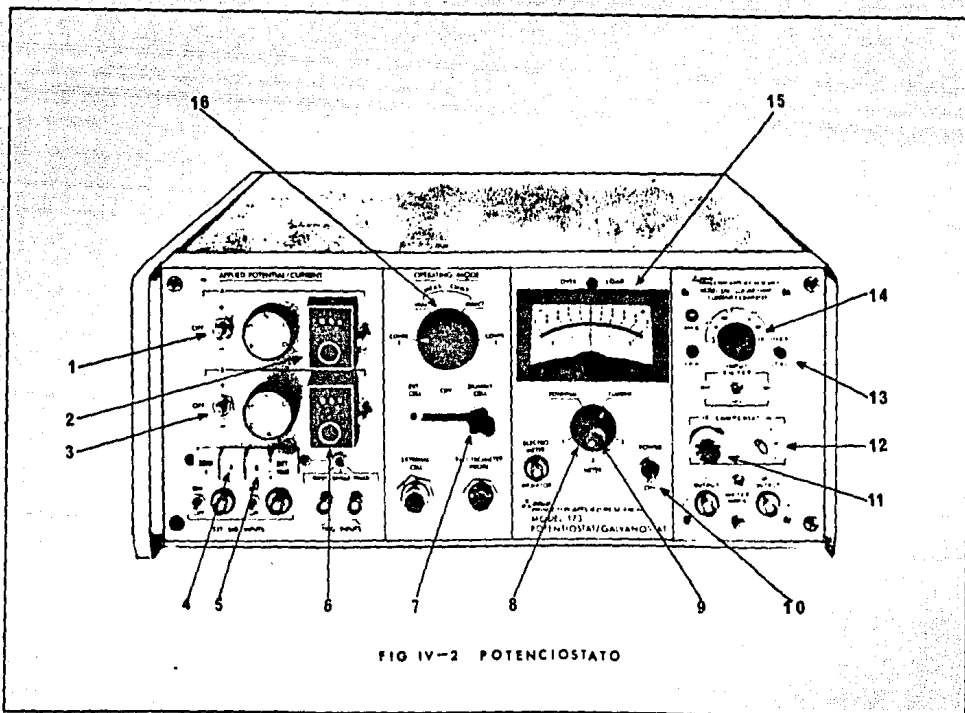


FIG IV-2 POTENCIOSTATO

2 o 6 (según la fuente seleccionada) y el botón 16 se coloca en "null" . El potencial de corrosión exacto se podrá leer en la caratula de los dispositivos 2 o 6 al mover estos hasta que la aguja del medidor 15 se encuentre exactamente en cero.

b) EVALUACION DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACION

Una vez que el potencial de corrosión ha sido calculado y si para esto se empleó la fuente a (botón 4), entonces para medir la corriente (ΔI) que se ocupa para evaluar la resistencia de polarización ($R_p = \Delta I / \Delta E$) se empleará la fuente B. Para esto con el botón 6 se programan diez milivolts más anódicos (más positivos) que el potencial de corrosión calculado. El botón 16 se mueva hacia "contr. E", y la palanca 7 a "Ext. cell" . La medida de la corriente se podrá leer sobre el medidor 15, seleccionando el rango en que se encuentra la lectura en el botón 14 y oprimiendo el botón 5 que corresponde al cambio de la fuente A a la fuente B.

c) EVALUACION DE LA RESISTENCIA OHMICA.

El valor de la resistencia óhmica o eléctrica ofrecida por la película de pintura se evalúa seleccionando el rango aproximado en que puede estar esta resistencia, mediante el movimiento del botón 14, teniendo en cuenta que la escala obedece a la siguiente relación :

$$R_e = \frac{1}{I(\text{ohms})}$$

De tal manera que los valores obtenidos en cada punto de la escala se incrementa en un factor de diez, es decir :

I		R _e = ohms..
1	A	1
100	mA	10
10	mA	100
1	mA	1,000
100	μA	10,000
10	μA	100,000
1	μA	1000000

Una vez que se ha seleccionado este rango, el valor exacto de la resistencia óhmica se lee en el botón 11, moviendolo hasta que el dispositivo 13 marque " over load " .

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

V-A. EVALUACION EXPERIMENTAL

Por la tendencia del tipo exponencial negativo que presentaron la mayoría de las curvas de resistencia de polarización contra tiempo (ver apéndice), se decidió analizarlas en base al criterio de la manifestación de tres diferentes zonas de comportamiento:

ZONA DE FALLO

Esta zona queda definida por el periodo de tiempo comprendido entre el tiempo en que da inicio el experimento, hasta el tiempo donde es posible registrar por primera vez un valor de resistencia de polarización, es decir un primer indicio de corrosión.

ZONA DE TRANSICION

Se refiere al intervalo de tiempo en donde se observa un brusco descenso de la resistencia de polarización, a causa de que la pintura entra en un proceso de falla continuo, debido a la penetración de agentes agresivos hacia la superficie del metal.

ZONA DE ESTABILIZACION

Es la zona que corresponde al tiempo en donde el valor de la resistencia de polarización tiende a mantenerse aproximadamente constante.

Los valores de R_p clasificados en esta zona, pueden ser indicativos de diferentes estados de deterioro de la pintura. Por ejemplo, pueden indicar que los iones agresivos han difundido por completo a través de la película de pintura, formando delgadas capas pasivantes de productos de corrosión por debajo de la superficie pintada, o bien a la acción inhibidora de los pigmentos contenidos en las pinturas, o también a que la capa de pintura apenas empieza a ser dañada mostrando una baja y lenta actividad corrosiva, por lo que los registros de R_p para este caso, tienden a tomar valores muy altos y constantes.

Es en base al criterio de estas tres zonas, que es posible construir las tablas V-1 y V-2, (ver apéndice), en donde cada zona será evaluada de acuerdo a los siguientes criterios.

a) INTERVALO DE TIEMPO

Consiste en determinar el periodo de tiempo que consume cada probeta para que se manifieste en ella cada una de las zonas anteriormente descritas; estos intervalos serán un primer indicativo del grado de protección a la corrosión que ofrece cada una de las pinturas.

b) INTERVALO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION

En esta evaluación se determina el intervalo de resistencia de polarización en la que se encuentra cada una de las zonas que presenta cada probeta.

Todos los valores obtenidos serán corregidos por la presencia de la caída óhmica de acuerdo a la ecuación II-58.

Esta valoración es muy importante porque además de que proporcionan la trayectoria de falla de la pintura, da una idea objetiva de que tan avanzada se encuentra la actividad corrosiva en el metal.

c) EVALUACION VISUAL (49)

Los datos de resistencia de polarización indicativos de la falla de la película de pintura, serán comparados con una evaluación visual, conocida como " Grado del primario " , propuesta por la norma A.S.T.M. D-714 , la cual permite calificar para pruebas de inmersión, la frecuencia (F) y tamaño de la ampolla (S), que presentan las probetas pintadas inmersas en un medio corrosivo. Para esto es necesario comparar las probetas con fotografías patrón y evaluarlas en base a la siguiente tabla.

EVALUACION VISUAL, A.S.T.M. D-714	
Frecuencia (F)	Tamaño de ampolla (S)
N = Nada	No. 10 Sin ampollas
F = Pocas	No. 8
M = Medio	No. 6
MD = Medio denso	No. 4
D = Denso	No. 2 Más grande .

Debido a que en las tablas V-1 y V-2 se manejan intervalos, la evaluación visual se hará en cada uno de los límites del intervalo de cada una de las zonas.

Una posición importante en esta tesis, es en lo relativo a la comparación de los resultados entre la evaluación visual y los valores de R_p . Cuando se observe ampollamiento antes de un primer registro de resistencia de polarización, se considerará al método inefectivo, ya que el deterioro de la pintura (amplamiento) y por lo tanto los registros de corrosión, serán producto de la exposición prolongada de la pintura en un medio acuoso, y no a la difusión de los iones agresivos a través de la película de pintura.

EVALUACION SEGUN EL CRITERIO DEL POTENCIAL DE CORROSION

Esta es una evaluación independiente de las anteriores, y se hará en base a los criterios propuestos por Wormwell y Brasher y Wolstenholme (ver sec. III-E), y permitirá determinar si las medidas del potencial de corrosión de metales pintados en pruebas de inmersión muestran concordancia con la evaluación hecha por el método de resistencia de polarización.

V-B DISCUSION DE RESULTADOS

El interés que se persigue en la interpretación de los resultados está orientado a analizar el efecto que tienen los diferentes medios corrosivos en el proceso de deterioro de las diferentes películas de pintura, así como la influencia tanto de estos medios corrosivos, como el espesor de la película de pintura, en los alcances y limitaciones que el método de resistencia de polarización presenta en el estudio de la trayectoria de fallo de una película de pintura.

a) EFECTO DEL AGUA BIDEUTILADA

Al examinar en la tabla V-1 (ver apendice) los tiempos de fallo de las probetas con una sola capa de pintura y sus correspondientes valores de resistencia de polarización se concluye que siendo la difusión del agua y el oxígeno los causantes de la falla de la película de pintura, la probeta PP_2 demostró mayor resistencia a la corrosión (ver grafica 7) con un tiempo de fallo de 51 días y una resistencia de polarización de 100,000 Koh ms. Esto tentativamente lleva a suponer que la pintura a base de minio es la que mejor se comportó ante este medio, sin embargo al hacer un análisis visual del grado de deterioro que tuvo la misma probeta en el mismo periodo de tiempo se observó un grado de ampollamiento más avanzado ($F= MD, S= 8$) que las otras dos probetas (PP_1 y PP_3), surgiendo de esta manera una contradicción entre el método empleado y la evaluación visual. Esta situación se repitió en las probetas PP_1 y PP_2 con doble capa de pintura (ver gráficas 13 y 16), en donde se observó un daño visual de la película de pintura antes de registrar un primer indicio de co-

rosión.

Esta contradicción se puede explicar de la siguiente manera:

Por un lado la pintura tiende a fallar prematuramente a causa de un fuerte gradiente osmótico al ser expuesta la capa de pintura a una solución poco concentrada como lo es el agua bidestilada (ver sec. III-D) y probablemente también a una contribución del fenómeno electroosmótico causado por el sobrevoltaje aplicado al medir la resistencia de polarización.

Por el otro, el tardío registro de corrosión ($R_p = \infty$) se debió a la acción conjunta del bajo poder corrosivo del agua bidestilada y al efecto inhibitor de los pigmentos contenidos en la formulación de las pinturas.

Ante estas circunstancias puede decirse que el método de resistencia de polarización resulta inoperante, sin embargo esta situación no siempre se presenta como es el caso de las demás pinturas (ver graficas 4, 10 y 19), en todo caso es recomendable hacer la experimentación electroquímica y visual simultáneamente y determinar de esta manera si los resultados son lo suficientemente indicativos de la trayectoria de falla de la película de pintura.

b) EFECTO DE LOS IONES CLORURO.

Al analizar el comportamiento de las probetas con una o con dos capas de pintura expuestas a la solución de cloruro de sodio o agua de mar artificial, se puede observar en general un considerable descenso de la resistencia de polarización, respecto a las probetas expuestas al agua bidestilada, poniendo de manifiesto la sensibilidad del método y su capacidad para detectar cambios en el comportamiento de la pintura al ser expuesta a di

ferentes medios corrosivos.

Algunos autores recomiendan emplear solución de cloruro de sodio 0.5 M como sustituto del agua de mar artificial en pruebas de corrosión acelerada, tal situación se vió apoyada por las magnitudes de resistencia de polarización que mostraron las placas sin pintar expuestas a ambos medios corrosivos (ver gráf. 2 y 3), lo que lleva a pensar que las probetas con una o con dos capas de pintura expuestas a ambos medios deben presentar en cada una de las zonas, tiempos y valores de resistencia de polarización semejantes, sin embargo esta situación no se presentó (ver tablas V-1 y V-2). Esto lleva a concluir que las discrepancias en el comportamiento de las pinturas, más que deberse a diferencias en el poder corrosivo entre las dos soluciones, se debe a la poca homogeneidad en el espesor de la o las capas de pintura a causa de su aplicación manual.

Sin embargo, en donde se pudo observar los alcances del método, fué específicamente en los medios ricos en cloruros, ya que en la zona de fallo que presentaron la mayoría de las probetas con una o con doble capa de pintura, hubo registros de corrosión en el metal antes de observar algún daño visual de la película de pintura (ver gráficas 8, 9, 11, 12, 14, 15, 18, 20, 21). Esto demuestra por una parte que la actividad corrosiva de un metal pintado puede empezar antes de que la pintura muestre un primer indicio visual de falla. Y por la otra, que el método de resistencia de polarización es lo suficientemente sensible para detectar estos indicios de corrosión, situación que permite seguir la trayectoria de la pintura desde el principio del fallo.

c) EFECTO DEL INCREMENTO DEL ESPESOR DE LA CAPA DE PINTURA

Otra variable que el método de resistencia de polarización permitió estudiar fué el efecto que tiene el incremento del espesor de la capa de pintura en el abatimiento de la actividad corrosiva en el metal pintado.

Al examinar el comportamiento de las pinturas, se observó que en general las probetas con una sola capa de pintura mostraron lecturas de R_p que permitieron definir la trayectoria de fallo de la pintura desde la zona de fallo hasta la zona de estabilización (ver tabla V-1), esto es debido a que el período de tiempo en que estuvieron expuestas las probetas al medio corrosivo (96 días), la pintura tuvo la oportunidad de entrar en un período de falla continuo, a excepción de la probeta PP_2 en agua bidestilada (ver gráfica 7) en donde debido a la baja actividad corrosiva, desaparece la zona de estabilización.

El efecto del incremento del espesor de la capa de pintura se pudo observar en los registros de R_p de las probetas con doble capa de pintura, en donde además de obtener valores de R_p mucho más altos respecto a las probetas con una sola capa de pintura, estos no permitieron definir la trayectoria de la pintura a lo largo de las tres zonas, tal es el caso de las probetas PP_2 y PP_3 en cloruro de sodio (ver gráficas 17 y 20), en donde únicamente se definen la zona de fallo con 99,000 Kohms y 45,000 Kohms respectivamente, y la zona de estabilización en donde ambos valores se mantienen constantes.

La ausencia de la zona de transición en estas probetas, indica que el tiempo de experimentación es insuficiente para que las probetas tengan un comportamiento similar a las probetas con una sola capa de pintura.

Tendencias similares pudieron observarse en las probetas expuestas al agua de mar y al agua bidestilada y mejor en esta última, en donde los efectos de la doble capa de pintura junto al bajo poder corrosivo del medio y al efecto inhibitor de los pigmentos, provocando la desaparición de alguna o algunas de las tres zonas. El caso más representativo de esta situación lo mostró la probeta PP₂ (ver gráfica 16) en donde a lo largo de la experimentación no se pudo registrar ningún indicio de corrosión.

Otra situación muy importante y que puede estar relacionada directamente con el espesor de la doble capa de pintura, es la manifestación del ampollamiento prematuro que presentaron algunas probetas tanto en agua bidestilada como en cloruro de sodio (ver gráficas 13, 16, 17).

Al examinar el tiempo de fallo visual de la probeta PP₂ en agua bidestilada con una sola capa de pintura (gráf. 7), se observó que fué de 24 días, sin embargo la misma probeta y en el mismo medio corrosivo pero con doble capa de pintura (ver gráfica 16), mostró un tiempo de fallo visual menor (18 días); esto indica que la doble capa de pintura puede ejercer una contribución importante en la manifestación prematura del ampollamiento. Esto puede explicarse en base a un incremento considerable del gradiente osmótico que existe entre el medio corrosivo y el líquido acumulado en la interfase metal/pintura, a causa del aumento del espesor de la película. Este gradiente resulta ser tan intenso que aún las pinturas expuestas a medios corrosivos concentrados como el cloruro de sodio 0.5 M, presentan ampollamiento prematuro. Tal es el caso de la probeta PP₂ (ver graf. 17) en donde el ampollamiento se manifestó en el día 21 y el primer registro de corrosión hasta el día 51.

Este efecto de la doble capa de pintura es dudoso y debe ser objeto de posteriores investigaciones, ya que algunas probetas no lo presentaron, ni siquiera a lo largo de toda la investigación (ver gráf. 18,19,20,21). Sin embargo de ser cierto, nuevamente el método estará en contradicción con el registro visual pues no será capaz de detectar el momento en que se presente el amollamiento. En tales circunstancias el método se volverá inefectivo y su campo de acción se verá notablemente reducido ya que solamente se podrá aplicar en experimentaciones con películas de pintura delgadas.

EVALUACION SEGUN EL POTENCIAL DE CORROSION

Como se mencionó en la sección III-E, básicamente este método consiste en interpretar el desplazamiento que tiene el potencial de corrosión hacia zonas nobles o activas en un diagrama de Evans como el de la figura I-5.

Al analizar las curvas de E_K vs t , en base a los criterios de Wormwell y Brasher (33,41) y al comparar los resultados respecto a las curvas de R_p vs t , se observó que las probetas correspondientes a las gráficas 5, 10, 11 y 12 mostraron un comportamiento acorde a la interpretación de los dos tipos de curvas, es decir, en las curvas de E_K vs t , el tiempo en el cual se presenta el potencial de corrosión máximo, que según Wormwell y Brasher corresponde al tiempo de vida útil de la película de pintura, corresponde al tiempo en el cual se obtiene por primera vez un valor de resistencia de polarización, que según esta teoría, corresponde al tiempo en el cual los iones agresivos han difundido a través de la capa de pintura, provocando por prime-

ra vez corrosión en el metal. Sin embargo en la mayoría de las probetas este potencial de corrosión máximo no coincidió con el primer registro de resistencia de polarización, o en lugar de desplazarse hacia zonas nobles lo hace hacia zonas activas, que según Wolstenholme (33, 42) representa un cambio de control catódico a anódico en el proceso de corrosión, o también estas variaciones se presentan irregularmente, es decir, el potencial de corrosión se deslaza hacia zonas nobles y activas en forma alternada. De esta manera la interpretación de la trayectoria de falla de la película de pintura por este método se complica considerablemente.

Es importante recordar, respecto a lo citado anteriormente, que la posición del potencial de corrosión no solamente depende de la actividad corrosiva en el metal, sino también a la variación de la concentración de las especies químicas que intervienen en la pila de corrosión, condición que en pruebas de inmersión como estas se vuelve altamente significativa, debido al proceso de evaporación, o bien estas posiciones irregulares del potencial de corrosión, pueden deberse a posibles interferencias en el proceso de corrosión normal del metal pintado, causadas por polarizaciones anteriores al evaluar la resistencia de polarización, o a posibles efectos causados por la gran caída óhmica presentada por la película de pintura.

Estos criterios pueden emplearse para explicarse la poca concordancia entre los dos métodos, sin embargo esto no quiere decir que el método del potencial de corrosión no sea útil, en tal caso es recomendable exponer al metal pintado en condiciones en la cual la concentración de las especies químicas no varíe considerablemente como lo son las pruebas en cámara salina.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

1.- La técnica utilizada para determinar el valor de la resistencia de polarización (un pulso anódico de 10 mv.), demostró tener una aplicación aceptable únicamente en sistemas con películas de pintura delgadas y medios corrosivos severos, ya que el deterioro visual de la pintura tuvo congruencia con el avance de la corrosión del metal. Sin embargo estos valores de resistencia de polarización deben compararse con otras técnicas de evaluación del mismo parámetro más exactas, como lo es el método de impedancia faradaica (50) para determinar que tan indicativos son los valores obtenidos de la trayectoria de falla de la pintura.

2.- Aunque el método empleado permite estudiar la trayectoria de falla de la película de pintura desde un punto de vista muy objetivo, los resultados que se obtienen son sin embargo poco cuantitativos, ya que no dan una información concreta de que tan avanzada se encuentra la actividad corrosiva en el metal pintado, al no poderle medir la velocidad de corrosión.

Sin embargo, suponiendo que el proceso corrosivo está regido por la ecuación de Stern-Geary y en base a que el término B de esta ecuación tiene la propiedad de variar muy poco a grandes cambios en los valores de las pendientes de Tafel, pueden compararse valores de resistencia de polarización entre una pintura y otra. En base a este criterio se pudo observar la diferencia de calidades de protección a la corrosión que ofrecieron las pinturas epóxicas de minio (probetas PP₂) y de cromato de zinc (probetas PP₃) respecto a la pobre protección ofrecida por

la pintura a base del inorgánico de zinc (probetas PP_1). Sin embargo las diferencias de protección entre las dos pinturas epóxicas no pudo determinarse a causa de los valores cercanos entre las resistencias de polarización, que aunque diferentes entre si, no pudieron considerarse significativos a causa de las heterogeneidades en el espesor de la película de pintura.

3.- El análisis de la falla de la película de pintura por el método del potencial de corrosión no mostró congruencia con el método de resistencia de polarización debido a que el movimiento del potencial de corrosión se vió afectado por diversos factores como lo son las variaciones en la concentración del medio corrosivo, posibles interferencias causadas por polarizaciones anteriores y efectos de la alta caída óhmica presentada por la película de pintura.

4.- La evaluación de recubrimientos de pintura por este método está fundamentada en la hipótesis del ataque del medio corrosivo a la interfase metal/pintura, sin embargo la aplicación de esta técnica a pinturas que protegen al metal por un mecanismo de protección catódica, como lo son las pinturas a base de zinc metálico, los valores de resistencia de polarización no serán indicadores de la falla de la película, a causa de lo que se registrará es la corrosión del zinc y no la del sustrato metálico.

Otra limitante del método se presenta en sustratos que tienen a formar productos de corrosión sobre su superficie que de alguna manera provocan faltas de adhesión en la película y ocasionan registros de R_p que no indican el proceso de falla de la película de pintura.

IV-A RECOMENDACIONES

Si bien el presente trabajo ha ayudado a comprender en mayor o menor medida la problemática del estudio del proceso de deterioro de una película de pintura desde el punto de vista electroquímico, es sin embargo necesario hacer nuevos estudios y modificaciones al sistema electroquímico en subsecuentes estudios . Entre las más importantes están las siguientes:

- 1.- Controlar estrictamente el tratamiento superficial del subtrato (pulido a espejo) y el espesor de la película de pintura, para evitar posibles interferencias en los valores de resistencia de polarización.
- 2.- Hacer un estudio de tipo estadístico a los valores de resistencia de polarización obtenidos para determinar si los resultados son indicativos de posibles cambios en la película de pintura.
- 3.- Realizar medidas de resistencia de polarización y del potencial de corrosión en pruebas de cámara salina, ya que de esta manera podrá controlarse la concentración de las especies que intervienen en el proceso de corrosión.
También es recomendable, hacer las medidas por separado para evitar posibles interferencias en el movimiento del potencial de corrosión.

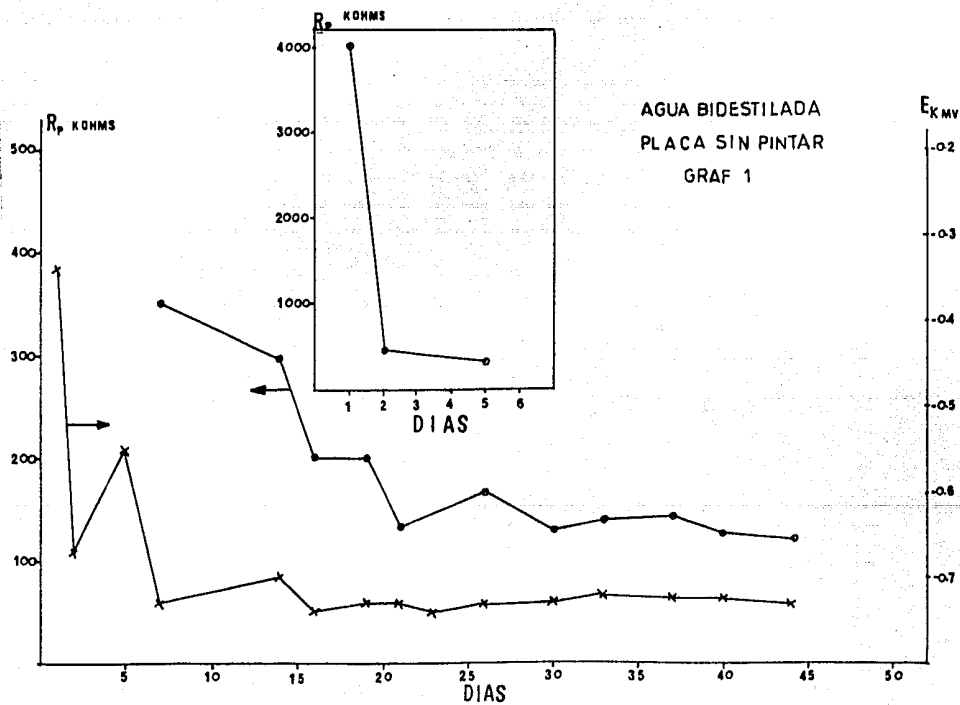
4.- Debido a que el ampollamiento y la falta de adhesión de la película de pintura, se debe en gran medida a efectos de la reacción catódica, resulta interesante evaluar la resistencia de polarización aplicando impulsos catódicos en vez de de anódicos, y determinar de esta manera, si la falla de la pintura está más acorde a los valores de R_p estimados.

Espero que los resultados y experiencias reportados en este trabajo sirvan de base a futuras experimentaciones relacionadas con este tema.

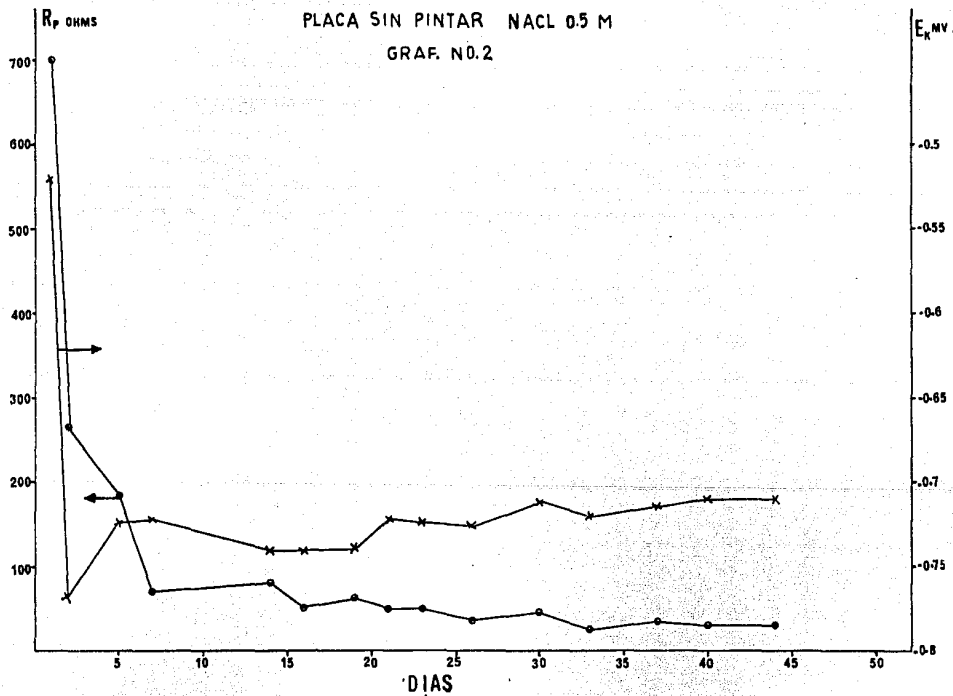
APPENDICE

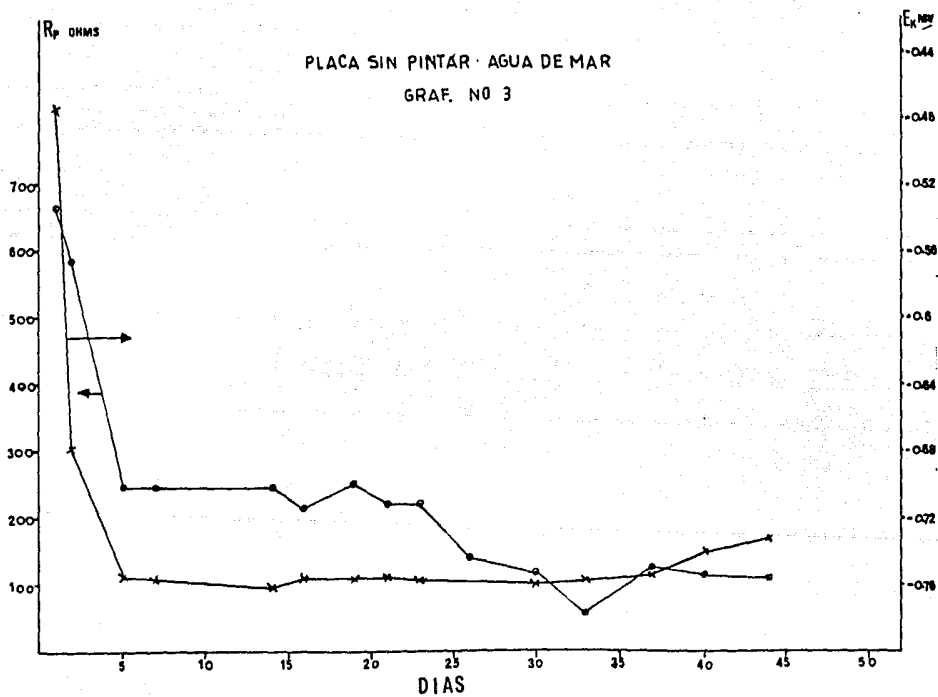
TIPO DE EMULSION		TABLA V-1 UNA CAPA DE PINTURA																										
		ZONA DE FALLO									ZONA DE TRANSICION									ZONA DE ESTABILIZACION								
		PP1			PP2			PP3			PP1			PP2			PP3			PP1		PP2		PP3				
TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.		
AGUA BIODISTRIBUIDA	0-6	489	N 10 M 8 E 10	0-52	1.130	N 10 M 8 E 10	0-23	3.310	N 10 M 8 E 10	6-27	498-125	N 10 M 8 E 10	51-88	1.910	M 8 E 10	23-51	3.310	N 10 M 8 E 10	27-50	125-191	F 8 M 6 E 6	NO MAY	—	—	—	51-84	1.200	F 8 E 10
COLORADO DE SODIO ESM	0-6	55	N 10 M 8 E 10	0-2	7.142	N 10 M 8 E 10	0-19	2.600	N 10 M 8 E 10	6-29	55-12	F 8 M 6 E 6	2-61	7.142	N 10 M 8 E 10	19-33	2.400	N 10 M 8 E 10	29-50	12-3	M 8 E 10	61-98	19.7-15.8	F 8 E 10	33-98	500-178	N 10 M 8 E 10	
AGUA DE MAR	0-4	62	N 10 M 8 E 10	0-1	3.571	N 10 M 8 E 10	0-14	7.692	N 10 M 8 E 10	4-38	62-12	F 8 M 6 E 6	1-75	3.571	N 10 M 8 E 10	14-51	7.692	N 10 M 8 E 10	38-50	12-6	M 8 E 10	75-98	770-714	F 8 E 10	51-98	1.230	N 10 M 8 E 10	

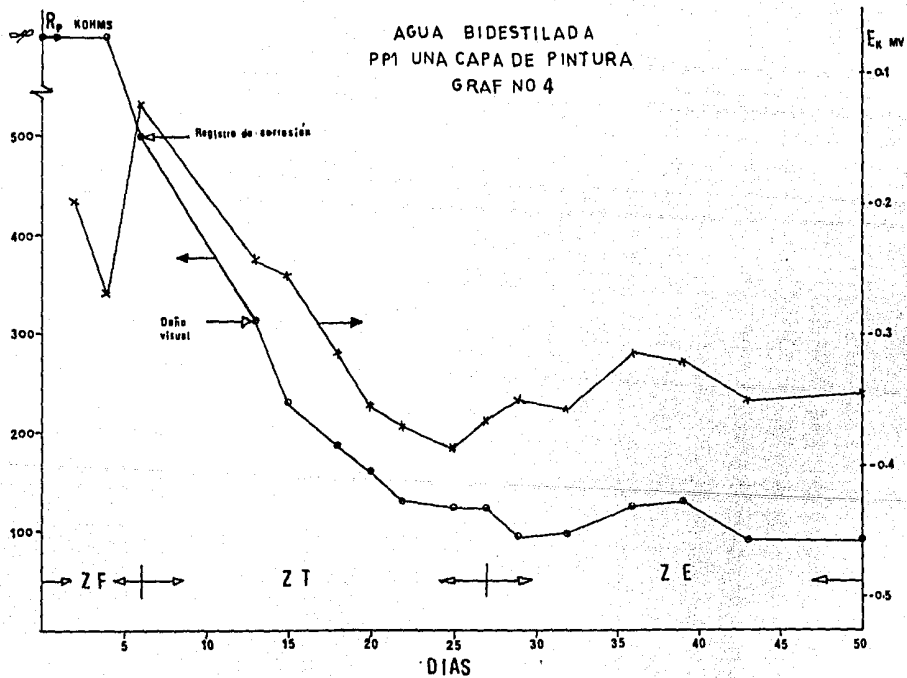
TIPO DE EMULSION		TABLA V-2 DOS CAPAS DE PINTURA																											
		ZONA DE FALLO									ZONA DE TRANSICION									ZONA DE ESTABILIZACION									
		PP1			PP2			PP3			PP1			PP2			PP3			PP1		PP2		PP3					
TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.	TIEMPO DIAS	INTERVALO P. ADMIS.	F. S.
AGUA BIODISTRIBUIDA	0-14	600	N 10 M 8 E 10	NO MAY	—	—	0-37	8.910	N 10 M 8 E 10	14-23	600-289	M 8 E 10	NO MAY	—	—	37-61	8.910 ⁴	N 10 M 8 E 10	23-50	289-275	D 4 E 6	0-94	—	—	—	61-98	4.5x10 ⁴	N 10 M 8 E 10	
COLORADO DE SODIO ESM	0-10	150	N 10 M 8 E 10	0-50	9.910 ⁴	N 10 M 8 E 10	0-24	4.5x10 ⁴	N 10 M 8 E 10	10-27	63-150	F 8 M 6 E 6	NO MAY	—	—	NO MAY	—	—	37-50	8-4	M 8 E 10	50-94	9.9x10 ⁴	—	—	—	16-94	4.5x10 ⁴	N 10 M 8 E 10
AGUA DE MAR	0-10	170	N 10 M 8 E 10	0-40	8.910 ⁴	N 10 M 8 E 10	0-23	4.8x10 ⁴	N 10 M 8 E 10	10-32	9.0-170	N 10 M 8 E 10	40-61	8.910 ⁴	—	—	23-61	4.9x10 ⁴	N 10 M 8 E 10	32-50	8-2	M 8 E 10	61-94	4.9x10 ⁴	—	—	61-94	14,100	N 10 M 8 E 10

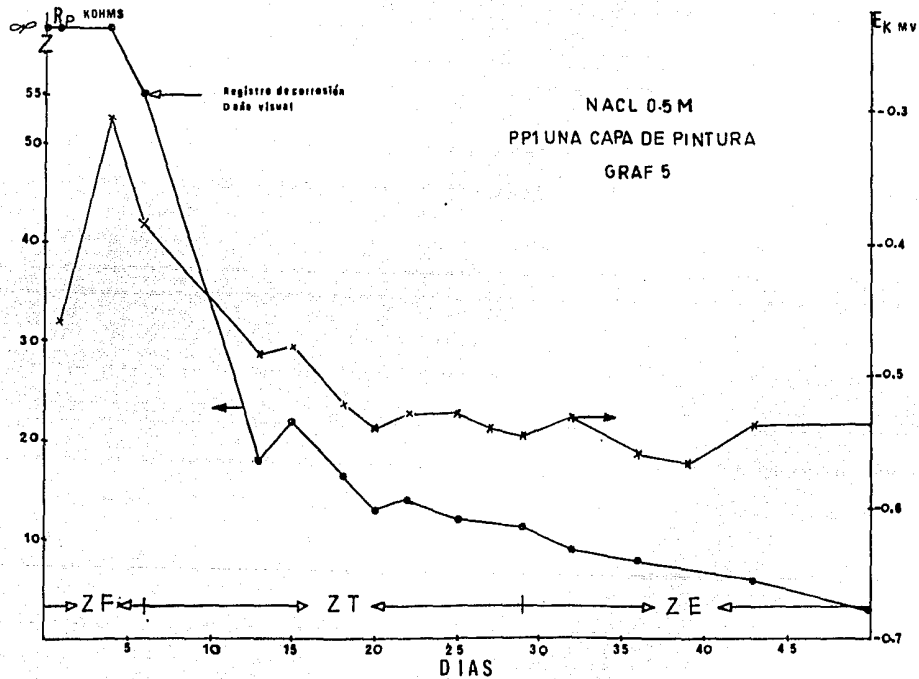


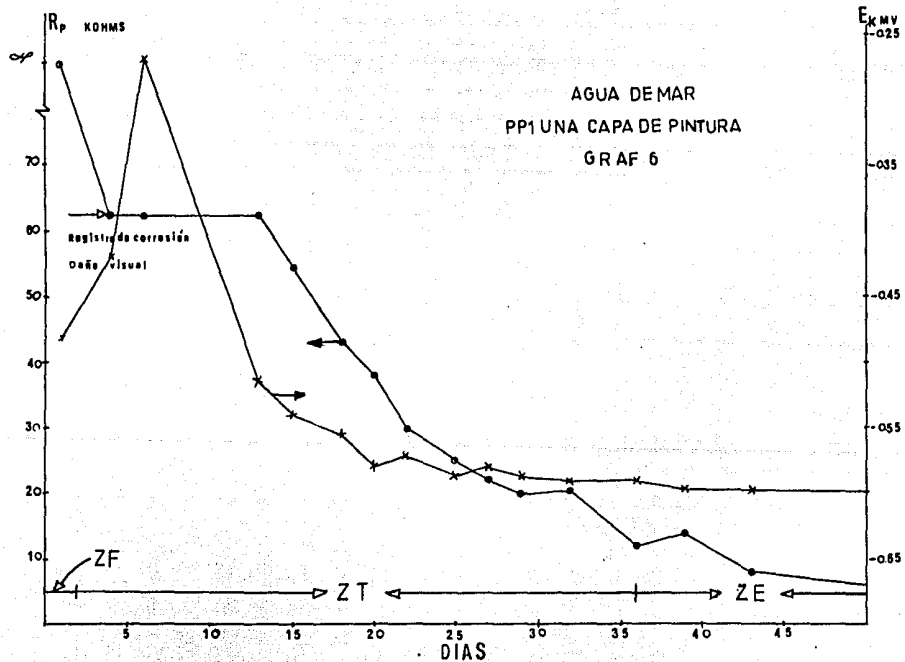
PLACA SIN PINTAR NaCl 0.5 M
GRAF. N0.2

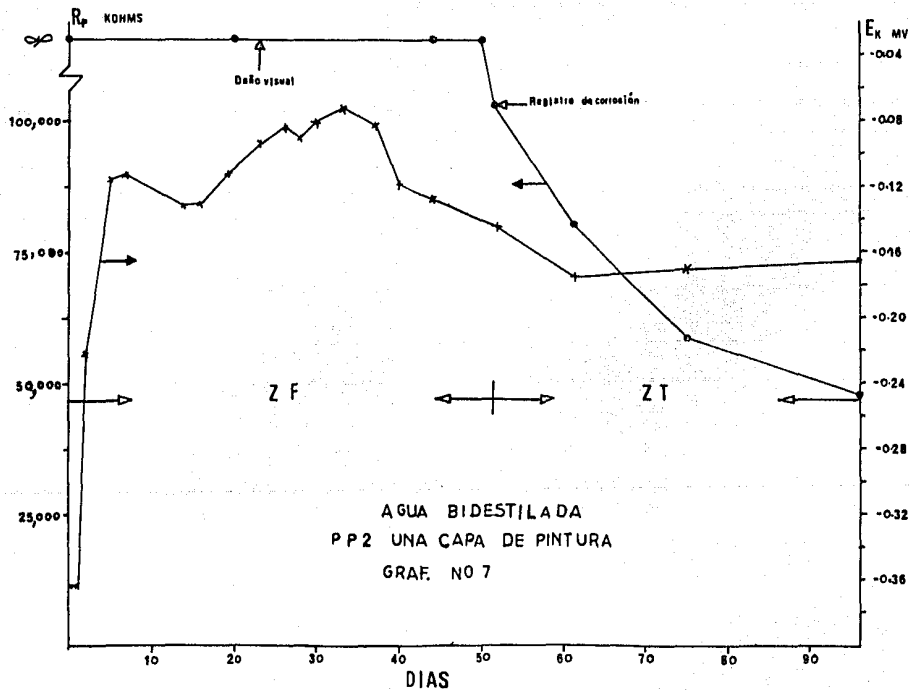


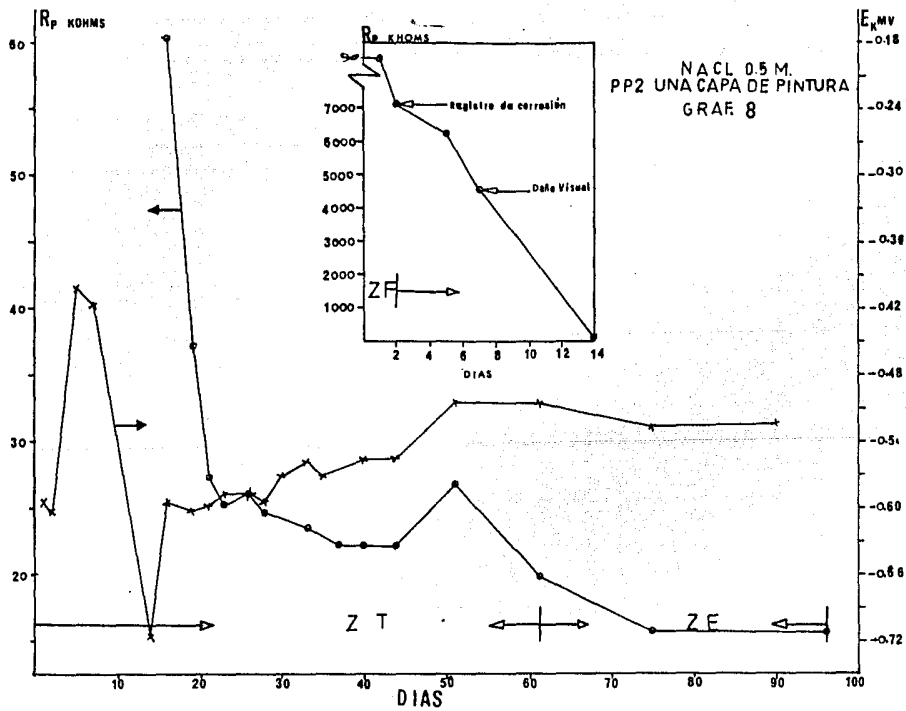


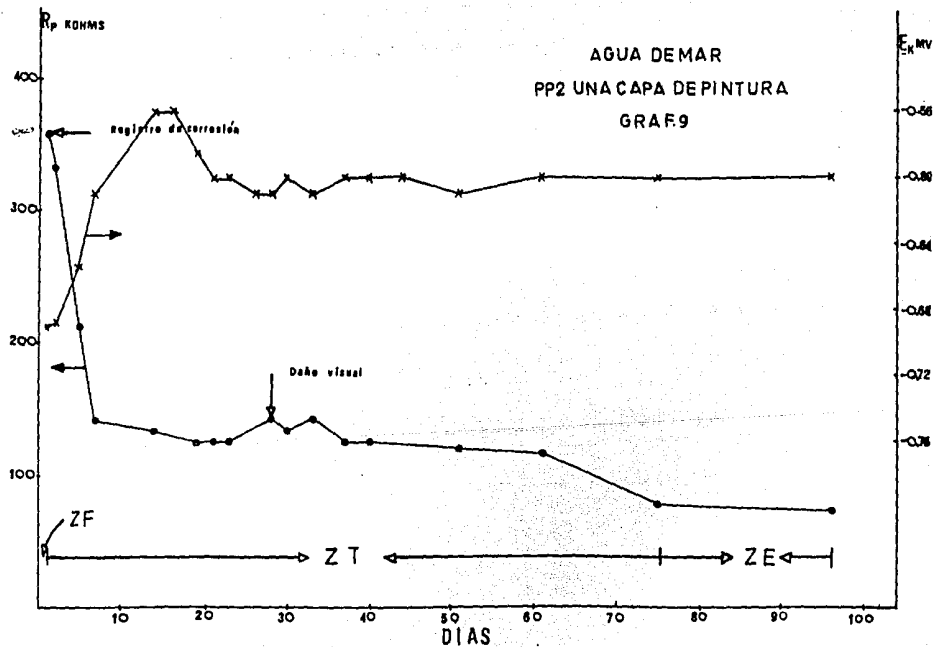


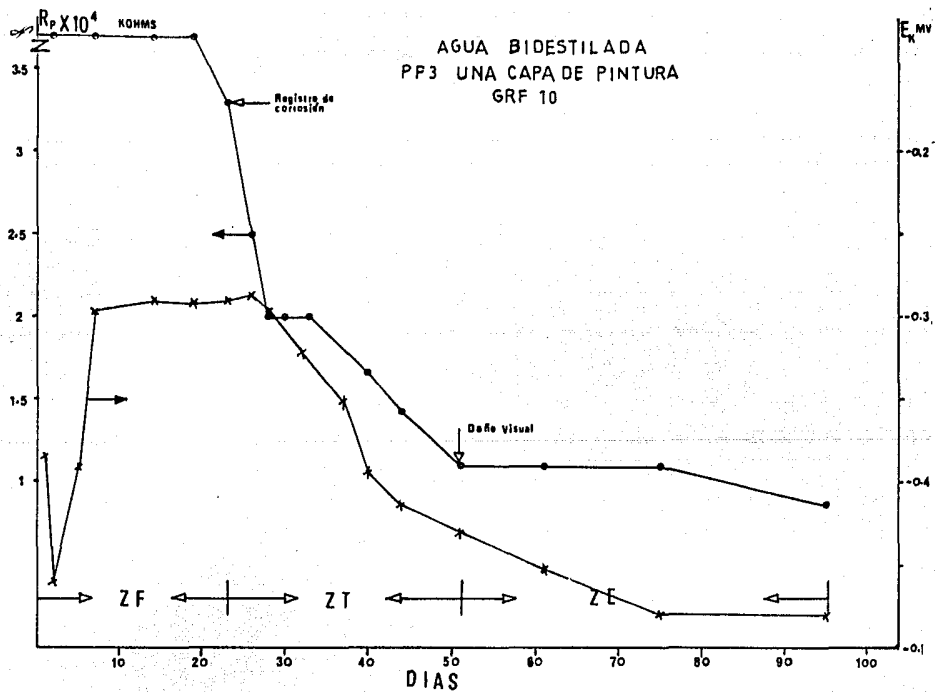


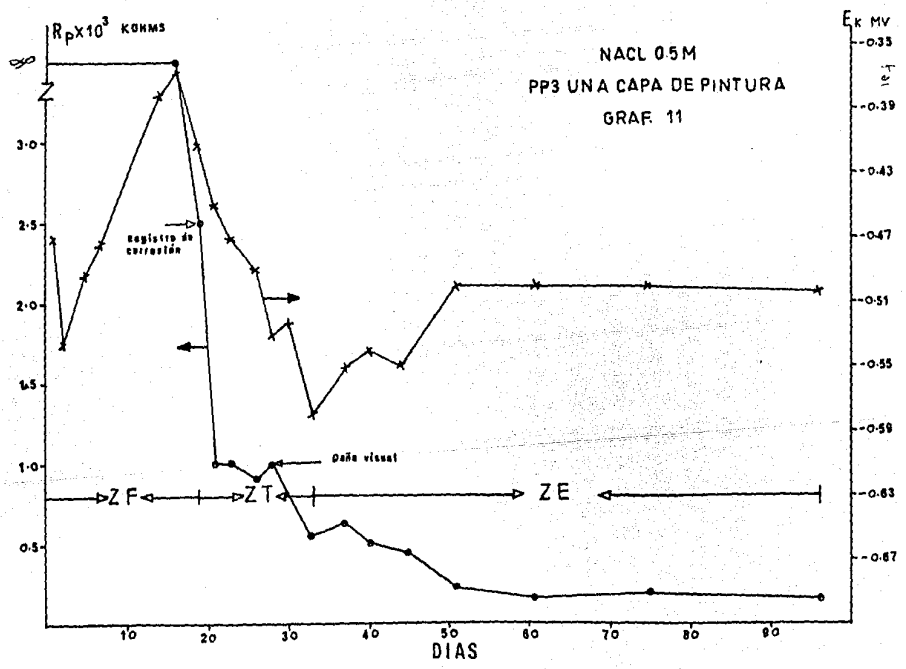


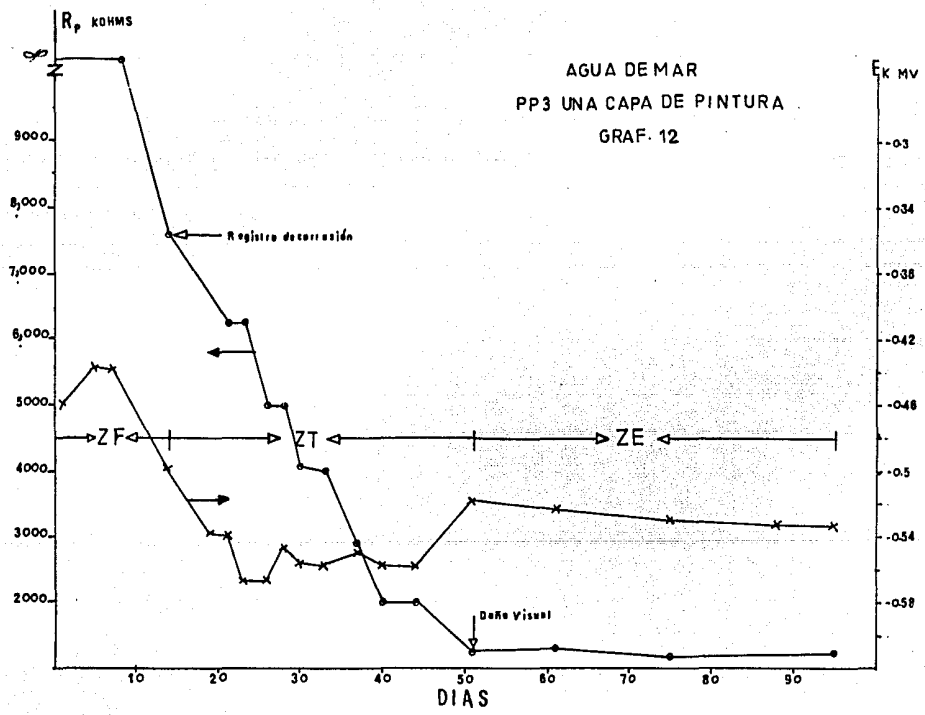


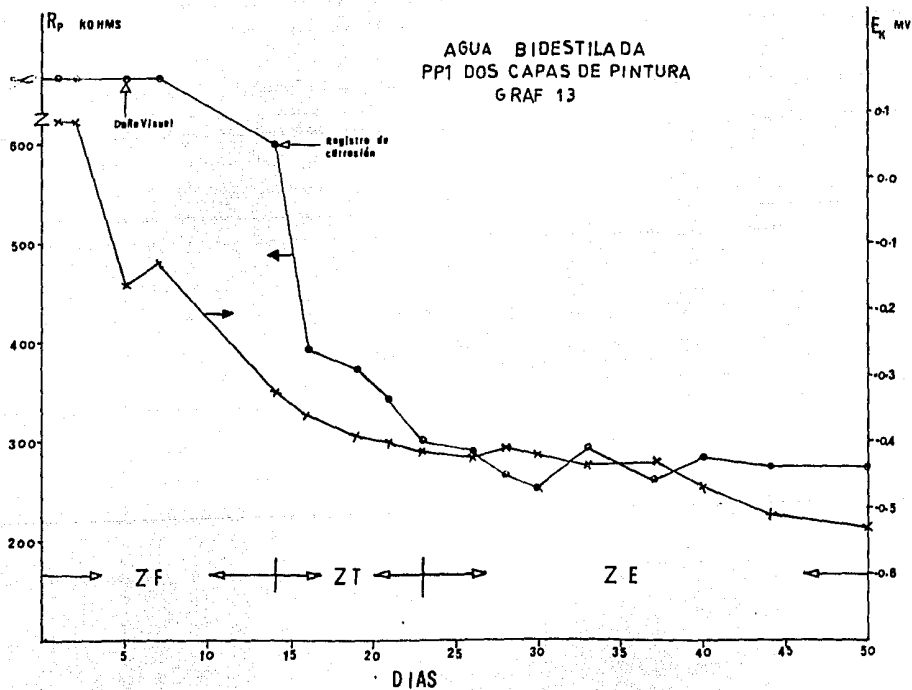


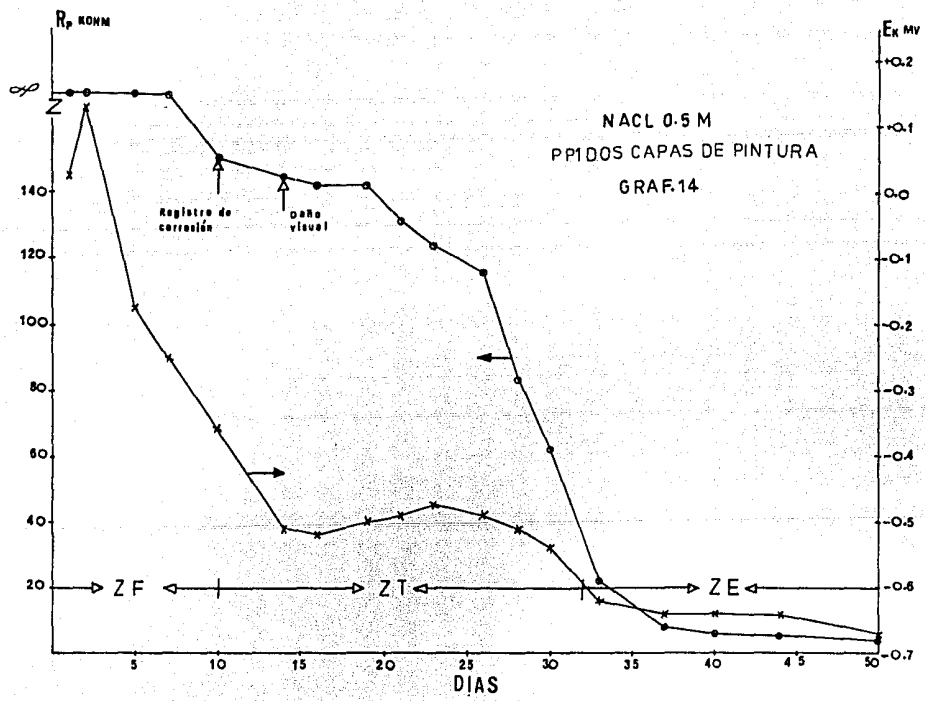


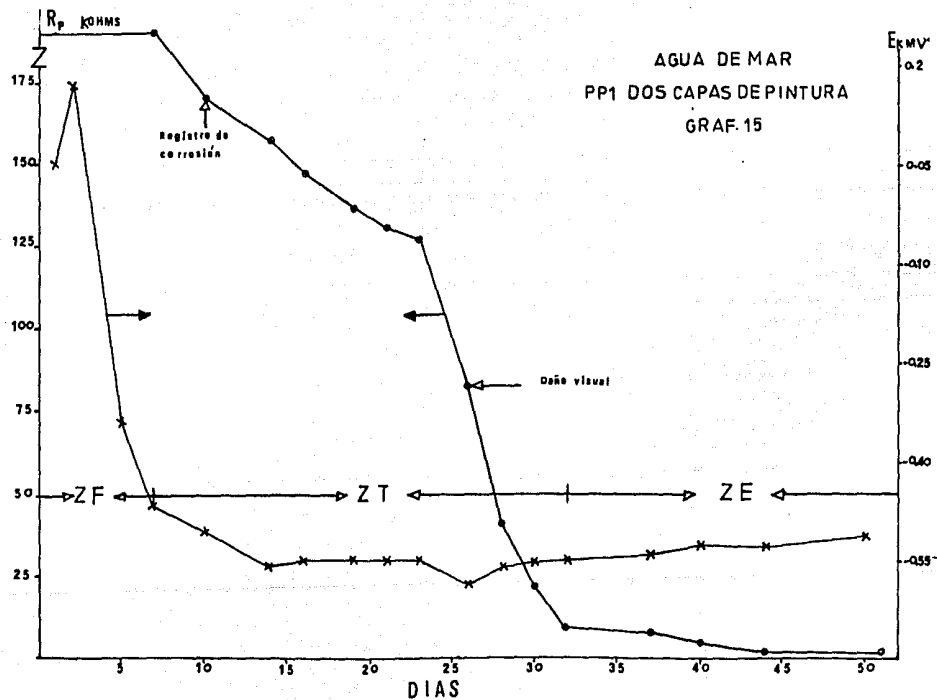


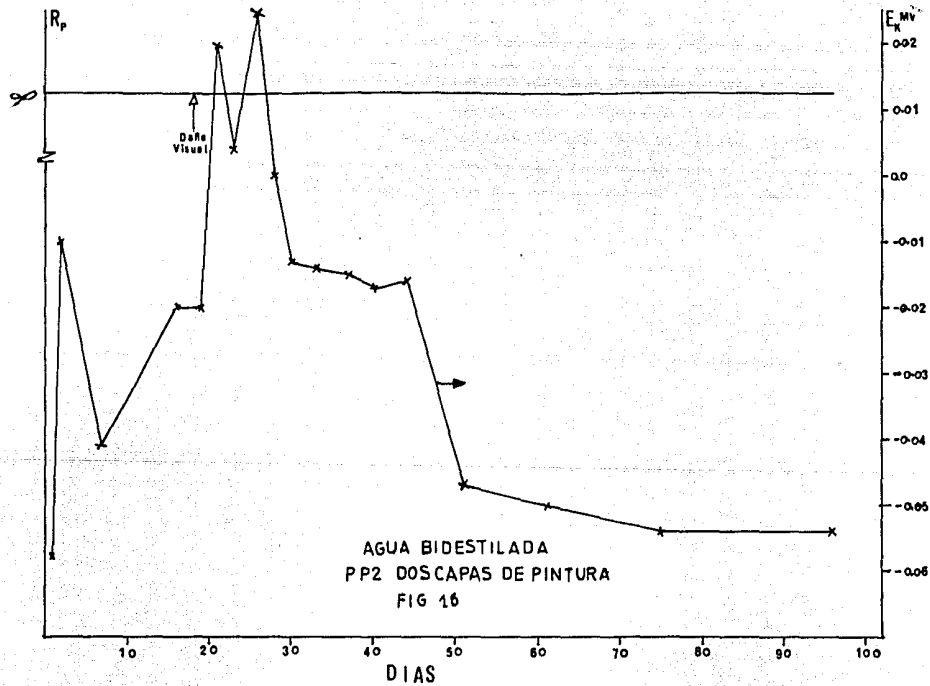


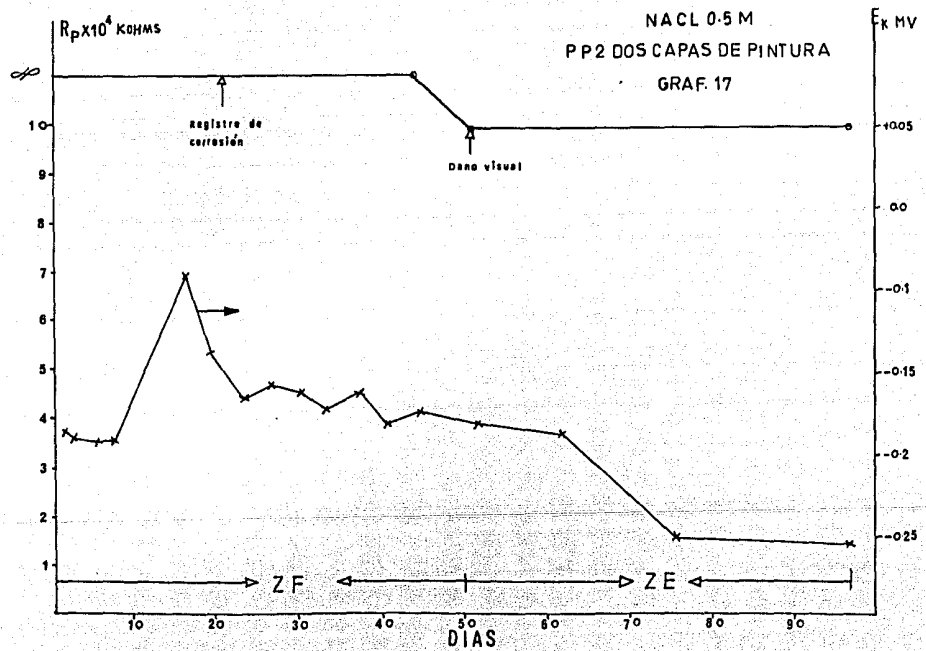


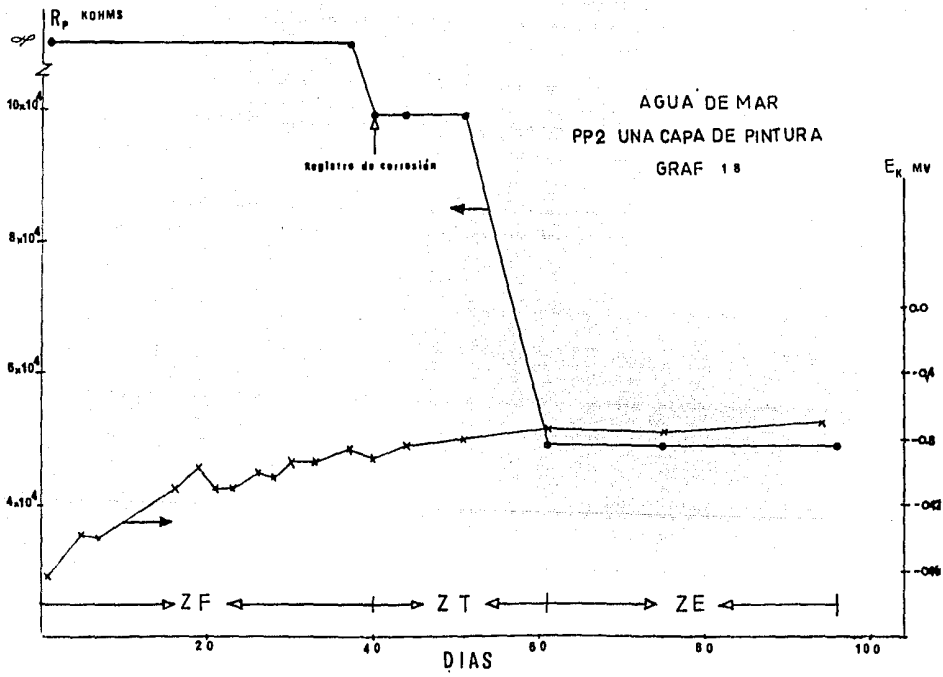


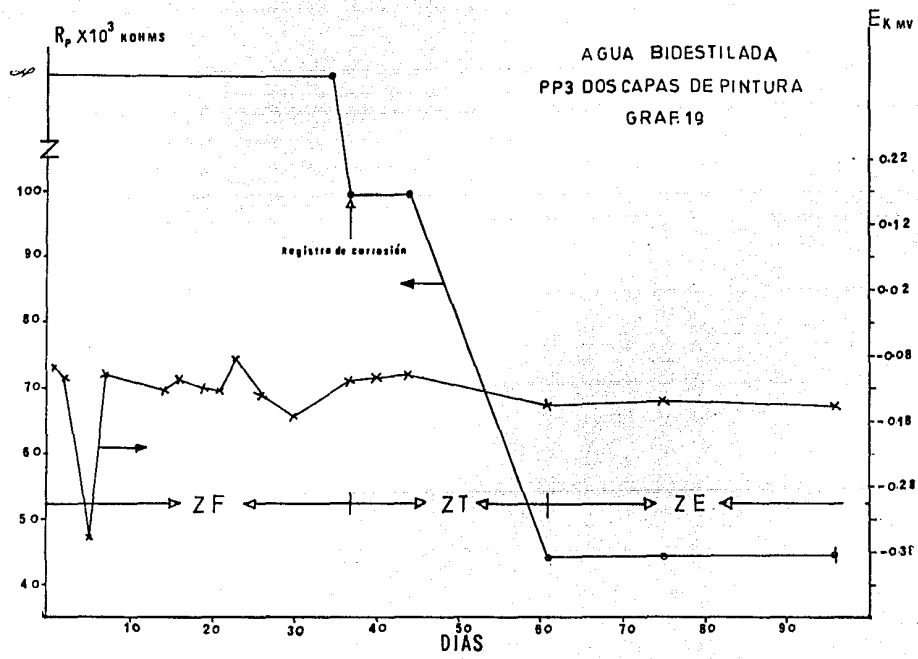


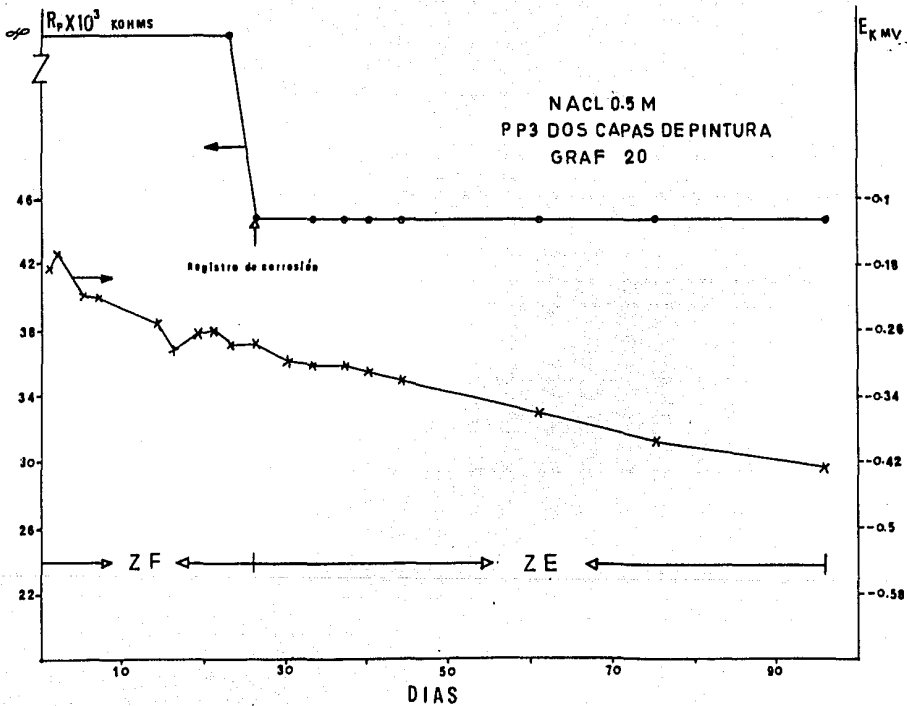


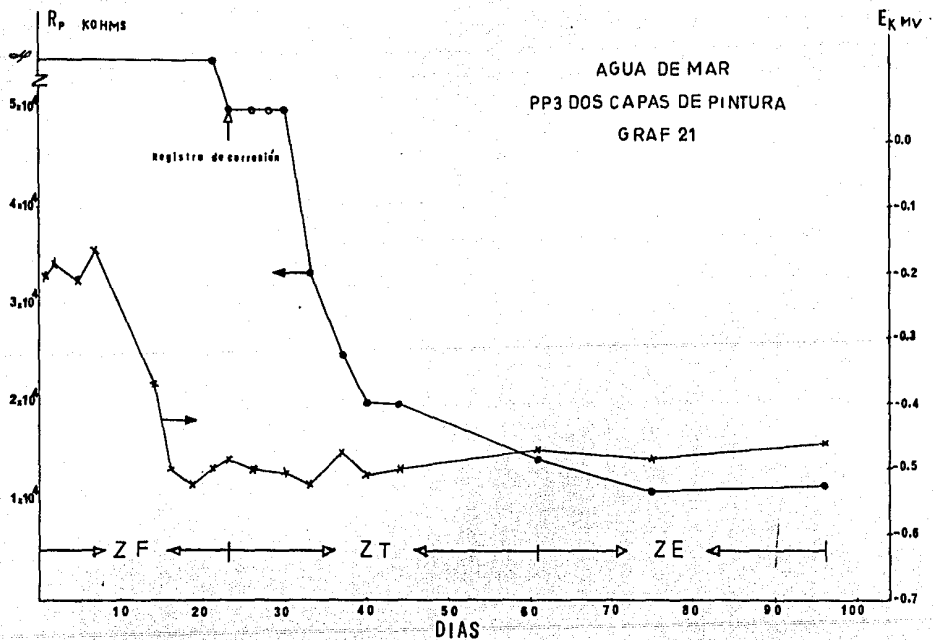












BIBLIOGRAFIA

- 1.- Fundamentos de Electrónica. Cinética Electroquímica y sus aplicaciones.
José M. Costa ; Ed. Alhambra ; Madrid , 1980.
- 2.- Más Allá de la Herrumbre.
Javier Avila y Joan Genescá
Colección " La ciencia desde México " Vol. 9 Fondo de Cultura Económica 1987.
- 3.- Curso de Corrosión en Concreto
Facultad de Química; Departamento de Metalurgia; U.N.A.M.
Dr. José A. González. 1986.
- 4.- An Introduction to Metallic Corrosion
Ulick R. Evans. Third Edition; Ed. Edward Arnold 1981 .
- 5.- Estudio Comparativo de Algunos Pigmentos Inhibidores de la Corrosión Utilizados en la Industria Automotriz
Gerardo Villegas Pacheco. Tesis; Facultad de Química;
U.N.A.M. 1980
- 6.- Mechanism of Atmospheric Rusting of Steels
G. Schickor ; Werkstoffe Korr. Vol 14, No. 19, 1963.
- 7.- Corrosion Engineering.
M.G. Fontana and N.D. Grenece.
Mc. Graw-Hill; Book Co; N.Y. 1967.

- 8.- On the Interpretation of Corrosion Phenomena by Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed Electrodes.
C. Wagner and W. Traud; Z. Electrochem; Vol. 44 , 1938.
- 9.- Corrosión.
José R. Galvele. Ed. O.E.A. Washington D.C. 1979.
- 10.- Fundamentals of Electrode Processes in Corrosion
M. Stern; Corrosion; November 1957, pp 775t.
- 11.- Corrosion. Vol 1 y 2
L.L. Shreir ; Ed. Newnes-Butterworths, London 1976.
- 12.- Cinética y Termodinámica de un Proceso de Corrosión.
Javier Avila y Joan Genescá.
Apuntes del Curso de Corrosión C.F.E., LAPEM; Irapuato 1986.
- 13.- Recording and Analysis of A.C. Impedance data for Corrosion Studies.
F. Mansfeld ; Corrosion Vol 36, No 5 May 1985.
- 14.- Linear Polarization Equations for Corrosion Systems.
P. Radhakrishnamoorthy.
Electrochimica Acta, 1978. Vol 23 pp 121-126.
- 15.- H. Kaesche.
Die Korrosion Der Metalle , Springer, Berlin 1966.

- 16.- The Polarization Resistance Technique for Measurements of Corrosion currents; Adv. in Corrosion Science and Technology. Vol. 6.
M.G. Fontana and R.W. Staehle; Ed. Plenum Press.
- 17.- A Modification of the Stern-Geary Linear Polarization Equation.
Florian Mansfeld and Keith B. Oldham.
Corrosion Science 1971; Vol 11; pp 787 - 796.
- 18.- Electrochemical Polarization
M. Stern and A.L. Geary.
Journal of the Electrochemical Society; Vol. 104, 1957.
- 19.- Corrosion Kinetics of Iron in Acid Sulfate Solutions
Sidney Barnart.
Journal of the Electrochemical Society; Vol 119; No7; 1972
- 20.- J. O'M. Bockris, D. Drasic.
Electrochimica Acta, 4 , 325 (1961).
- 21.- Analysis of Errors in Measuring Corrosion Rates by Linear Polarization.
R. Bandy and Jones.
Corrosion Vol 32, No 4, pp123 - 134 (1976)
- 22.- A Method of Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data.
M. Stern
Corrosion; Vol. 14; pp 440t (1958).

- 23.- On the So-called Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates.
Keith. B. Oldham and Florian Mansfeld.
Corrosion; Vol 27; No. 10; October 1971.
- 24.- Some Errors in Linear Polarization Measurements and their Correction
Florian Mansfeld
Corrosion ; Vol 30 ; No. 3 ; March 1974.
- 25.- The Effect of un Compensated IR-Droop on Polarization Resistance Measurements.
F. Mansfeld.
Corrosion; Vol 32; No.4; April 1976.
- 26.- Corrosion Rates From Polarization Curves: A New Method.
Keith B. Oldham and Florian Mansfeld.
Corrosion Science; Vol. 13; 1973.
- 27.- An Evaluation of the Three-Point Method to Measure Corrosion Rates.
Mike J. Danielson.
Corrosion; Vol. 38; No. 11; Nov. 1982.
- 28.- A non Iterative Method for Determining Corrosion Parameters From a Science of Polarization Data.
Feliu V. and Feliu S.
Corrosion; Vol. 42; No. 3; 1986.

- 29.- Tafel Slops and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements.
Florian Mansfeld
Corrosion; Vol. 29; No. 10; Oct. 1973.
- 30.- Dificultades en la Medida Electroquimica de Velocidades de Corrosion muy Pequeñas. Caso de las Armaduras de hormigón.
J.A. González , C. Andrade, A. Molina.
Rev. Metal. Madrid; 20 (4); 1984.
- 31.- Protección Anticorrosiva Mediante Pinturas No. 1 y 2.
Dr. Manuel Morcillo.
Corrosión; Vol. 27; No.6; Junio 1981; Madrid. España.
- 32.- Corrosion of Painted Metals - A. Review
Henry Leidheiser jr.
Corrosion; Vol. 38; No. 7; July 1982.
- 33.- A . Critical Review of D.C. Electrochemical Test for Painted Metals.
G.W. Walter .
Corrosion Science Vol. 26; No. 1; pp 39-47; 1986.
- 34.- Mechanism of Filiform Corrosion
W.H. Slabauh and Morris Grotheer
Ind. Eng. Chem; 46:1014 (1954).

- 35.- Localized Corrosion
R.N. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger.
Corrosion Engrs. Houston Texas P.117 (1974).
- 36.- The Under Cutting of Organic Lacquer on Steel.
O.D. González, P.H. Josephic and R.A. Oriani.
Journal of the Electrochemical Society; Vol. 121; 1974
- 37.- Corrosion Control by Organic Coatings
J.J. Ritter and J. Kruger; H. Leidheiser jr. Natl, Assoc.
Corrosion Engrs; Houston Texas. 1981.
- 38.- Metal- Pigmented Paints for the Protection of Steel
U.R. Evans, C.A. Taylor.
Trans. Inst. Met. Finishig. Vol. 39, 188, 1962.
- 39.- Norma A.S.T.M. G31-72
- 40.- Ensayos de Corrosión
F.A. Champion ; Ed. Urmo. S.A. 1963.
- 41.- F. Wormwell and D.M. Brasher
J.Iron Steel Inst. 162, No. 129 (1949).
- 42.- J. Wolstenholme
Corrosion Science; 13, 1521 (1973).
- 43.- C.C. Maitland and J.E.O. Mayne
Official Digest ; 34, 972 (1962).

- 44.- R.C. Bacon, J.J. Smith.
Ind. Eng. Chem; 40, 161, (1948).
- 45.- J.O. Mayne and D.J. Mills.
J.O.C.C.A. 65, 138 (1982).
- 46.- Protective Paint Coatings for Metals
J.A. Von Fraunhofer and J. Boxall
Porcullis Press, U.K. (1976).
- 47.- M. Bureau
Corrosion Trait. Prot. Finish 16, 235 (1968).
- 48.- Yu.N. Mikhailovskii, V.V. Leonov and N.D. Tomashov
Korr. Met. and. Spanov, British Lendig Library Translation
202 (1965).
- 49.- Paint Film Defects
Hess's, Morgans, Harris.
Third Edition; Ed. Chapman and Hall. 1979.
- 50.- Impedance Measurements on Organic Coatings on Mild Steel
in Sodium Chloride solutions.
J.D. Scantlebury, K.N. Ho, D.A. Eden.
Electrochemical Corrosion Testing, A.S.T.M. STP 727
Florian Mansfeld and Ugobertocci.
Eds. American Society for Testing and Materials 1981.