

00521  
18



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA COMO HERRAMIENTA  
EN LA EVALUACION DE RECUBRIMIENTOS ORGANICOS  
(PINTURAS INDUSTRIALES)"

TRABAJO MONOGRAFICO DE  
ACTUALIZACION  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
PRESENTA:  
CELIA BAZAN CERVANTES



MEXICO, D.F. EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2003

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

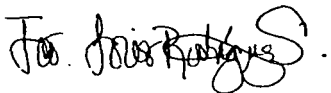
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

## JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Juan Genescá Llongueras.
Vocal	I. Q.M José Luis García Villalobos.
Secretario	Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez.
1 er. Suplente	M. en C. Miguel Ángel Hernández Gallegos.
2 do Suplente	I. Q. M. Carlos Alberto González Rodríguez

## SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA.

Facultad de Química UNAM  
Edificio D  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión



Asesor del tema.  
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



Sustentante  
Celia Bazán Cervantes.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: BAZAN CERVANTES  
CELIA

FECHA: 06/NOV/03

FIRMA: [Handwritten Signature]

B

**Esta Tesis se realizó dentro de proyecto :**

**DEGAPA - PAPIIT**

**IN 104701.**

C

## **AGRADECIMIENTOS.**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química, por permitir ser parte de ella.**

**A todos mis profesores que han ayudado en mi desarrollo y formación.**

**De manera especial al Dr. Francisco J. Rodríguez G. y al Dr. Joan Genescá por todo el apoyo, paciencia y confianza brindada.**

**A I. Q. M. José Luis García Villalobos por su tiempo y comentarios que le dio a este trabajo.**

**A mis amigas de la preparatoria Leticia, María Rita y Silvia, que hasta ahora me siguen apoyando.**

**A todos mis amigos y compañeros de la carrera Claudia, Ivonne, Elena, Carmen, Leticia, Trini, Mónica G., Mónica B., Mónica S., Margarita H., Berta, Juan Valdez, Xiuth, María del Jesús, Israel (Borrego), Ana Lilia, Guillermina, Ma. Isabel, Abraham, Carmen Chagoya, Daniel, Lucky, Araceli, Verónica, Tony, Adriana V, Rene, Fernando.**

**Al grupo de Corrosión por el apoyo brindado: Prof. Carlitos, Sandra, Poncho, Alfredo, Israel, Manuel, Edgar, Ventura, Vianey, Gris, Fer, Ricardo y Estefanía.**

**A mis nuevas amigas y compañeras de japonés: Ana Lilia, Mileidy, Ferjanith, Ruth y Kanako.**

D

## DEDICATORIA.

Gracias a DIOS por darme la oportunidad de concluir este episodio de mi vida.

En memoria a las personas † que seguirán presentes el resto de mi vida. A mi querido abuelito Damián por todo tú amor, cariño y confianza que siempre me diste, gracias a ello he podido salir adelante. A mi abuelita Leonor por todo su amor, cariño, paciencia, y sabiduría. A mi Madre por darme la vida, ya que sin ella no habría tenido la oportunidad de encontrarme aquí, de ti aprendí a valerme por mi misma, a compartir lo poco que tenga, a tener paciencia, etc. por esto y más, te entregó este trabajo que es muestra de mucho tiempo de trabajo y estudio, el cual también es parte tuyo. A ustedes gracias por todos los consejos, enseñanzas y recuerdos tan hermosos que me dejaron, siempre los llevare presente.

A mi Padre por enseñarme que el estudio es una valiosa herramienta y necesaria para toda la vida.

A mi abuelita Aurora que ha sido un ejemplo a seguir por su gran fortaleza, amor, experiencia y lealtad a los demás. Gracias por todo su apoyo y tiempo que nos ha brindado no solo a mi si no a todo mi familia, ya que usted se a transformado en una parte importante para mi.

A mis mejores Tías, Antonia y Elvira que siempre han estado pendientes de mi, con su apoyo, experiencia y amor incondicional.

A mis hermanos Antonio, Luis, Ricardo e Itzel, Por la ayuda que me brindaron.

A mi querido primo Rubén por todo el apoyo, cariño y amor que me ha brindado, por todos los momentos en que me hacías reír.

A mis primos que me estuvieron apoyando siempre Héctor Beltrán, Nicolás Salazar.

A los mas pequeños de la familia Jesús, Jair y Diego. Que espero que algún día le den esta alegría a sus padres.

## ÍNDICE

	PÁGINAS
<b>OBJETIVOS</b>	1
<b>INTRODUCCIÓN</b>	2
<b>CAPÍTULO 1</b>	4
<b>1 ANTECEDENTES</b>	5
1.1 Corrosión.	5
1.1.1 Tipos de corrosión.	6
1.1.1.1 Clasificación según el mecanismo.	6
1.1.1.2 Clasificación según la morfología del ataque.	9
1.1.2 Protección contra la corrosión.	13
1.2 Pinturas y barnices.	14
<b>CAPÍTULO 2</b>	18
<b>2. ENSAYOS NATURALES Y ACELERADOS.</b>	19
2.1 Consideraciones generales respecto a los ensayos de corrosión.	20
2.1.1 Preparación de las probetas.	22
2.1.2 Estimación de los daños producidos por la corrosión.	22
2.2 Ensayos de corrosión.	25
2.2.1 Ensayos en la atmósfera.	25
2.2.2 Cámara de niebla salina (CNS).	30
2.2.2.1 Otros ensayos a partir de la cámara de niebla salina.	31
<b>CAPÍTULO 3.</b>	34
<b>3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS</b>	35
3.1 Métodos electroquímicos para determinar la velocidad de corrosión.	35
3.1.1 Resistencia a la polarización (Rp).	36
3.1.2 Extrapolación de Tafel.	39
3.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).	43
3.1.3.1 Respuesta de frecuencia (diagrama de impedancia).	46
3.1.4 Ruido electroquímico.	52

---

3.1.4.1 Métodos de análisis de ruido electroquímico	53
<b>CAPÍTULO 4.</b>	<b>57</b>
<b>4. CORROSIÓN EN SUPERFICIES METÁLICAS PINTADAS</b>	<b>58</b>
4.1 Recubrimientos.	58
4.1.1 Componentes de los recubrimientos.	58
4.1.2 Tipos de recubrimientos.	60
4.1.3 Defectos en los recubrimientos.	62
4.1.4 Mecanismos de la corrosión en superficies metálicas pintadas.	64
4.2 Parámetros electroquímicos.	67
4.2.1 Técnicas de corriente directa.	67
4.2.2 Técnica de corriente alterna.	71
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>82</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>85</b>



**OBJETIVOS.**

- **Realizar un trabajo de investigación bibliográfica sobre la evaluación electroquímica de algunas pinturas anticorrosivas.**
- **Hacer una revisión de los ensayos acelerados y electroquímicos para la evaluación de recubrimientos anticorrosivos.**

## **INTRODUCCIÓN.**

En los metales se presenta un fenómeno que se conoce con el nombre de **corrosión**, la cual es provocada por la atmósfera, ambientes, temperatura, etc. Esto puede afectar a la seguridad del ser humano, ya que los metales son muy utilizados para la vida cotidiana y de los cuales no se puede prescindir; por lo tanto, es necesario buscar métodos para prevenir la formación de herrumbre (corrosión del metal). Para tal cometido, es necesario identificar el problema y de qué tipo es éste; un factor importante es el medio en el que se encuentra, ya que un ambiente rural, es diferente a uno urbano o industrial. En la actualidad ya se tienen algunas propuestas para evitar la corrosión como son: modificación de la composición del metal, protección catódica y protección mediante recubrimientos (pinturas).

Un método contra la corrosión de los metales son los sistemas de pinturas (recubrimientos orgánicos), las cuales deben tener ciertas características como: baja permeabilidad, adherencia, protección contra la corrosión, etc. Desde la época del paleolítico se tiene conocimiento de las pinturas, las cuales se utilizaron para hacer pinturas rupestres (Lascaux o de Altamira) hacia el año 1500 a. C., ellos utilizaron una pintura sin aglutinante formada por óxido férrico. En Asia, se encontraron algunos pigmentos hechos de minerales, mezclas elaboradas y componentes orgánicos que se utilizaban en el año 6000 a. C. La goma arábiga, la clara de huevo, la gelatina y la cera de abeja fueron los primeros medios fluidos que se emplearon en los pigmentos. En Europa en el siglo XII d. C., la pintura se

empezó a utilizar como protección. En la actualidad las pinturas tienen diferentes funciones (revestimiento sólido, decorativos, de protección, de permeabilidad, arte, acabados, etc.) y composiciones (barnices, al óleo, esmaltes, etc.), que confieren calidad de presentación, protección, higiene, etc.<sup>(1,2)</sup>

En este trabajo se hará una recopilación monográfica de los recientes trabajos sobre recubrimientos anticorrosivos y su evaluación a través de técnicas electroquímicas y ensayos acelerados.

# CAPÍTULO 1.

## 1. ANTECEDENTES.

### 1.1 Corrosión.

La corrosión es la deterioración superficial que experimenta un metal por reacción química o electroquímica del mismo con su medio ambiente, formando un óxido conocido como herrumbre. La herrumbre es un sólido que mantiene la misma forma general que el metal del que se ha formado, pero con un aspecto poroso, algo más voluminoso (aproximadamente cuatro veces su volumen sin corroer), y relativamente débil y quebradizo.<sup>(4)</sup>

La reacción básica de corrosión es:



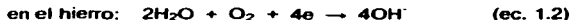
La corrosión presenta una importancia técnica y económica, debido a las elevadas pérdidas originadas por ésta y de las grandes inversiones que representan las medidas para combatir la corrosión. En otras palabras, la corrosión implica pérdidas directas como la sustitución de piezas, e indirectas, como pueden ser la interrupción en la producción de algún satisfactor y más aún, la pérdida de vidas humanas.

### 1.1.1 Tipos de corrosión

La corrosión es un fenómeno que se ve afectado por varios factores, tales como: medio, atmósfera, humedad, contaminantes, temperatura, etc. Y es posible clasificar los procesos de corrosión según su mecanismo y/o según la morfología del ataque.

#### 1.1.1.1 Clasificación según el mecanismo.

*Corrosión por efecto de pares galvánicos.* Se establece cuando dos metales distintos están en contacto. El metal más electropositivo se disuelve (actúa como ánodo), mientras que el más electronegativo actúa como cátodo liberando oxígeno. Así, en el sistema Zn-Fe se disuelve el zinc protegiendo al hierro. Las reacciones químicas que tienen lugar en este sistema son:



La corrosión por pares galvánicos también se produce en aleaciones de hierro, a causa de la presencia de diversas fases que poseen potenciales de electrodos distintos. <sup>(1)</sup>

En una pila galvánica se utiliza el principio anterior, solo que para que la pila funcione es necesario que se cierre el circuito electroquímico entre sus extremos,

lo que provocará un flujo de electrones del metal más activo (ánodo) hacia el metal más noble (cátodo), dejando al metal anódico con una deficiencia de electrones, por lo tanto el metal más activo se disuelve (se corroe)<sup>(4)</sup>.

*Corrosión electroquímica.* Tal corrosión es un proceso espontáneo que se da cuando los materiales metálicos se encuentran en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas, o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos. De lo anterior, la presencia de moléculas de agua sobre la superficie es la condición necesaria para que ocurra corrosión electroquímica.

La unión eléctrica entre dos metales distintos, por ejemplo el zinc y el cobre sumergidos en una solución conductora, genera una corriente eléctrica debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos metales. El paso de carga a través del líquido (electrolito) consiste en el movimiento de aniones y cationes que la transportan hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente. La superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (zona anódica) es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ion positivo. Por otro lado, la superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (catódica) permanece inmune al ataque; ella recibe, a través de la masa metálica, los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito en los procesos de reducción catódica.

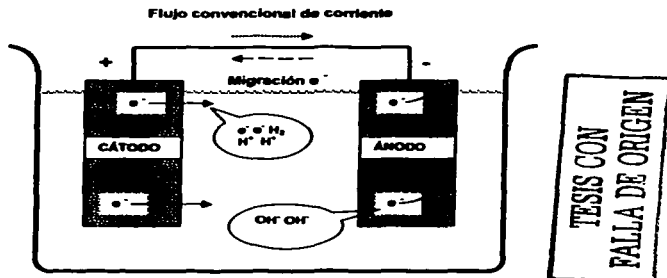


Figura 1.1. Celda electroquímica. (4)

Las reacciones que se llevan a cabo en la celda electroquímica son las siguientes:





### 1.1.1.2 Clasificación según la morfología del ataque.

a) *Corrosión uniforme, homogénea o generalizada.* El ataque se extiende de forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos. Cuando la corrosión se presenta en esta forma, existe una relación directa entre pérdida de material, reducción de espesor y magnitud o gravedad del fenómeno, por consiguiente, se puede estimar la vida útil del metal.



Figura 1.2 Corrosión uniforme.

b) *Corrosión localizada o selectiva.* El ataque no se distribuye de forma homogénea, localizándose en determinadas zonas de la superficie metálica. Uno de los casos más característicos en que se da esta forma de corrosión es en aleaciones, debido a que presentan distintas fases por el contenido de los diversos metales que las constituyen.



Figura 1.3 Corrosión localizada o selectiva.

Las fases presentan diversa composición química y éstas también difieren en el comportamiento frente a la corrosión en determinados medios agresivos, originando en ocasiones el ataque selectivo sobre alguna de ellas y en otras permanecen inalteradas.

*c) Corrosión por picadura.* El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar más de 1 ó 2 mm<sup>2</sup> por cada picadura y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la corrosión suele ser alta.



Figura 1.4 Corrosión por picadura

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Aunque esta forma de ataque se favorece cuando aparecen heterogeneidades superficiales, en general el fenómeno se da en materiales metálicos pasivables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva.

La pérdida de material es pequeña debido a lo reducido de la superficie afectada, pero los inconvenientes que puede causar a menudo son importantes.

d) Corrosión en resquicio ("crevice"). Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas, y en general en regiones mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo está condicionada por mecanismos de difusión y es en general, difícil.

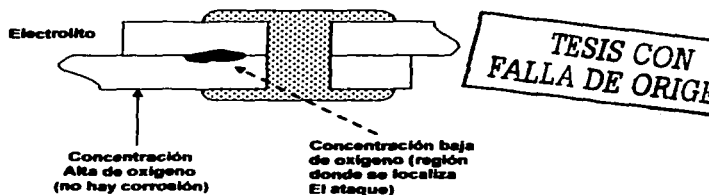


Figura 1.5 Corrosión en resquicio.

El ataque en resquicio se debe a la formación de pilas de aireación diferencial originadas como consecuencia de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas de la superficie metálica.

e) Corrosión intergranular. Se habla de corrosión intergranular cuando el ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Como consecuencia de ellos se pierde la coherencia entre granos y el material reduce significativamente los valores de sus características mecánicas habituales.



Figura 1.6 Corrosión intergranular.

***1) Corrosión bajo tensión.*** Se da cuando la aleación está sometida a tensión mecánica de tracción, bien sea aplicada o residual, y se encuentra en contacto con un medio agresivo que suele ser específico para cada material.



Figura 1.7 Corrosión bajo tensión.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión a velocidades de propagación que pueden alcanzar los 2 ó 3 mm/hora (dependiendo de diversos factores). El desplazamiento de la grieta puede ser a través del grano (transgranular) o a lo largo del límite de grano (intergranular).<sup>(3)</sup>

### 1.1.2 Protección contra la corrosión.

Hay tres métodos para evitar la oxidación del hierro que son:

- a) Modificación de la composición del metal. Mediante el uso de elementos aleantes que lo convierten en químicamente resistente a la corrosión. Así los aceros inoxidable contienen cromo y níquel en proporciones elevadas (del orden del 18 y 8 %, respectivamente). La presencia de cromo origina la formación de una película superficial de óxido de cromo que pasiva la superficie metálica.
  
- b) Protección galvánica. Consiste en aplicar un voltaje sobre la superficie metálica, que sea capaz de generar una fuerza electromotriz (fem) suficiente para invertir la pila que origina la corrosión. Esta fem se forma colocando un metal más electronegativo que actúe como ánodo, y que puede ser magnesio o zinc, los cuales se disuelven protegiendo al metal, o bien aplicando una fem mediante un generador de corriente continua. La protección galvánica se emplea en la protección de tuberías metálicas enterradas.
  
- c) Protección mediante recubrimiento. Existen tres tipos de películas protectoras para el metal. Los recubrimientos orgánicos son pinturas anticorrosivas que permiten obtener películas de baja permeabilidad al

vapor de agua y son de fácil aplicación. La aptitud para prevenir la oxidación depende tanto del tipo de ligante (resina, aglutinante, vehículo o polímero son otros nombres que se le dan a éste en la literatura técnica) -que determina la adherencia, flexibilidad y permeabilidad de la película- como de los pigmentos utilizados, que pueden tender a inhibir la corrosión (por ejemplo, minio de plomo, cromato de zinc). Estos recubrimientos presentan limitaciones debidas al envejecimiento de las capas expuestas con otros recubrimientos. Algunos tipos de resinas (fenólicas, urea-formal, epóxicas, siliconas, etc.), permiten obtener recubrimientos de características notables.<sup>(1)</sup>

- d) Inhibidores: Se define como sustancia que se adiciona en bajas proporciones disminuyendo la velocidad de corrosión. Los inhibidores pueden ser pigmentos que no solo reaccionan con el agua o vapor absorbido, sino que también interactúan con la superficie metálica para pasivarla.

## 1.2 Pinturas y barnices .

Las pinturas se componen de constituyentes sólidos (pigmentos, cargas) y de un medio de suspensión formado por la mezcla de una aglutinante (aceite, resina natural o artificial) y disolventes (diluyentes, plastificantes y adyuvantes). Los aglutinantes son sustancias macromoleculares que permiten la extensión de la pintura en una capa continua y que sirve de soporte a los pigmentos que aportan el

color, tales aglutinantes se pueden obtener por polimerización, policondensación y poliadición. Los disolventes son eliminados por evaporación durante el secado, algunos de ellos son: agua, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas, etc. Existen pinturas sin disolventes, formadas por componentes termoplásticos que se fluidifican por calor, o por compuestos termoplásticos reactivos. En las pinturas existen muchas otras sustancias, tales como agentes humectantes, dispersantes, antisedimentantes, fluidificantes, espesantes, catalizadores, hidrófobos, bactericidas, fungicidas, etc., que se conocen con el nombre de adyuvantes o aditivos y que cumplen gran variedad de cometidos.

Las pinturas se pueden clasificar según su fórmula global de constitución (naturaleza de aglutinantes y de sus constituyentes) o en función de los materiales sobre los que se aplican o como productos para interiores y exteriores. Se presenta en el cuadro 1 otra manera de clasificar las pinturas. <sup>(1)</sup>

Un barniz es una disolución transparente que se solidifica formando un revestimiento protector, sus aplicaciones son: recubrimiento de distintos materiales como madera, papel, metal (contra la corrosión atmosférica y eventualmente del ataque por reactivos químicos), impermeabilizante de suelos, hormigón, aislante en la industria eléctrica etc. Los barnices suelen ser mezclas de aceites naturales, o bien polímeros sintéticos. Los barnices naturales pueden ser aceites a los que se les da un previo tratamiento de polimerización. También pueden utilizarse ácidos obtenidos por saponificación de los aceites. Los barnices sintéticos son resinas de distintos tipos, entre los que se pueden citar los alquídicos, fenólicos, de

cumarona-indeno, epóxicos, clorocauchos (hule clorado), etc. Para facilitar su aplicación y mejorar sus cualidades se emplean disolventes, entre ellos benceno, tolueno, xileno, nafta, esencia de trementina, alcoholes, ésteres y acetonas; y también agentes secantes (como naftenatos de cobalto, plomo y manganeso) y linoleato.

Los barnices se clasifican, según la cantidad de aceites que entran en su formulación en: largos de aceite, de gran flexibilidad y poca dureza; medios de aceite, que son barnices duros y algo flexibles (muy adecuados para suelos) y cortos de aceite, especiales para madera de secado rápido pero de poca flexibilidad.<sup>(1,2)</sup>



Cuadro 1 Clasificación de las pinturas.

Clasificación	Subclasificación	Aplicación	Propiedades	Componentes principales
Barnices grasos (naturales y artificiales)	Para acabados	En exteriores	Resistencia a los agentes climáticos y atmosféricos	Aceites de linaza, copal sintético o resinas gliceroftálicas como aglutinantes
	Para decoración	En exteriores	Flexibilidad y resistencia	Semejante a los barnices para acabados
		En interiores	Menor calidad que los exteriores	Obtenidos a partir de éster de colofonia o gama Manila
	Industriales	Usos diversos	Inferiores calidades	Obtenidos a partir de disoluciones de colofonia y un aceite secante
	Diversos	Empleo especializado (estufas y radiadores, preparación de esmaltes, aislantes, etc.)	Según su aplicación	Según su aplicación
Pinturas al aceite	Al óleo	En arte	Consistencia, inalterabilidad, etc.	Aceites de linaza, pigmentos y aguarrás como disolvente
	Esmaltes	Usos diversos	Según su aplicación	Amalgama de pigmentos y barniz (compuesto por un aceite secante y un disolvente volátil)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPÍTULO 2.

## 2. ENSAYOS NATURALES Y ACELERADOS.

La constante inquietud por parte del industrial o empresario, por la degradación de piezas metálicas ha generado la gran expectativa de conocer por anticipado el comportamiento - o tiempo de vida en servicio - de materiales y recubrimientos. Ya que la corrosión provoca enormes pérdidas de hierro y acero que se ven reflejadas en cifras excesivas de gastos que suponen la restitución de estos metales y su protección <sup>(6)</sup>. Por lo tanto, es necesario realizar evaluaciones de los agentes agresivos presentes en el medio, contaminantes, etc., que provocan la corrosión, ya que esto permite descartar una mínima contaminación de recursos naturales y de productos o sustancia que son directa o indirectamente consumo humano, como por ejemplo: agua, industria alimentaria (en instalaciones y durante los procesos de fabricación, envasado, transporte y almacenamiento), agricultura, etc.

Algunos ensayos que se utilizan para la evaluación de materiales y recubrimientos son: exposición natural y/o acelerada. La evaluación acelerada no permite realizar predicciones a largo plazo, debido principalmente a la complejidad de las condiciones reales. Sin embargo, un diseño adecuado de estas pruebas y una acertada interpretación de los resultados de las mismas, muestran ser sumamente útiles en evaluaciones comparativas.

---

### 2.1 Consideraciones generales respecto a los ensayos de corrosión.

Como se mencionó en el capítulo anterior existen diferentes tipos de corrosión y los factores más relevantes en este proceso son:

- 1) Impurezas en los metales. Estructura no homogénea. Presencia de poros.
- 2) Metales trabajados en frío con sus tensiones y deformaciones desigualmente distribuidas.
- 3) Contacto íntimo de metales diferentes (contacto galvánico).
- 4) Presencia de iones de hidrógeno en agua u otros electrolitos que contengan oxígeno en contacto con la superficie.
- 5) La presencia de oxígeno activo en el medio humectante.
- 6) Las hullas, rayas u otros defectos que pueden transformarse en centro de inicio de corrosión.
- 7) Las corrientes vagabundas, derivadas de circuitos de alta tensión.
- 8) La corrosión del hierro completamente sumergido es más rápida en el agua torrencial que en la tranquila, en agua contaminada que en agua pura, en tuberías y depósitos alternativamente mojados y secos, que en los permanentemente llenos.

Se han ideado muchos métodos para ensayar la resistencia de los metales a la corrosión, pero ninguno de ellos se ha aceptado como ensayo normal aplicable a todos los casos. Los métodos existentes en la práctica normal son muy

diferentes, dependiendo principalmente de la variable que se acepta como medida del grado de corrosión. Estas variables se indican a continuación, así como la de la denominación típica de los resultados.

- (a) Tiempo requerido por el ensayo: Los ensayos se denominan como largos, acelerados o semi acelerados.
- (b) Localización del ensayo: Puede ser de laboratorio, ensayos a pie de obra o ensayos en las condiciones de servicio.
- (c) Precisión del ensayo: Cualitativo o cuantitativo.
- (d) Medios de corrosión: Agua corriente, agua de mar, otros líquidos, aire, gases o suelo (corrosión subterránea).
- (e) Aplicación del ensayo: Exposición continua o alternada, como en el ensayo de niebla salina.
- (f) Temperatura y humedad: Los ensayos se pueden realizar en condiciones atmosféricas normales o en condiciones especiales.
- (g) Método de inmersión: Inmersión total o parcial, en soluciones aireadas o no, y también inmersión alternada con períodos fuera del medio corrosivo.

Además, hay ensayos especiales de corrosión bajo tensión, corrosión intergranular, y otros ensayos para acero inoxidable<sup>(6)</sup>.

### **2.1.1 Preparación de las probetas.**

La forma de la probeta debe ser sencilla; en el caso de realizar una serie de ensayos las probetas deberán prepararse todas de igual manera. Para el caso de muestras rectangulares, no debe sobrepasar los 20 X 7 cm., y, en caso de ser cilíndrica, los 10 - 12 cm. de longitud y 2.5-3 cm. de diámetro. Una vez preparada la muestra se recomienda mantenerla en un desecador durante 24 horas con objeto de estabilizar la superficie mecanizada. Todas las probetas, después de limpiadas y marcadas, deben pesarse con precisión (hasta 0.0001 gr). El acabado conveniente para las probetas depende del tipo de ensayo y su objeto.

En general, todas las condiciones del ensayo en el laboratorio deben aproximarse lo más posible a las de servicio, especialmente en lo que respecta a la concentración del oxígeno, pH, temperatura y otros factores fundamentales.

### **2.1.2 Estimación de los daños producidos por la corrosión.**

Los daños producidos por la corrosión se puede evaluar de varias formas. Una es el examen visual antes y después de las diversas pruebas que se le realizarán a las probetas, para una evaluación más precisa debe emplearse un lupa o un microscopio de poco aumento. Resulta adecuado documentar de manera fotográfica las condiciones de inicio y fin de la prueba.

Es recomendable el examen microscópico del inicio de la corrosión, ya que esto puede descubrir cambios en los constituyentes estructurales de los metales que escaparían a simple vista. En muchos casos, estos cambios son muy importantes para comprender el proceso, ya que se puede observar que en una aleación binaria un constituyente se ataca más rápidamente que otro, o que la corrosión sigue los límites de los granos o se extiende a través de los mismos.

Otro método para estimar el grado de corrosión es determinar el aumento o la pérdida de peso de las probetas antes y después de la exposición, es conocida como *técnica gravimétrica*, en ésta se trata de determinar la velocidad global que experimenta la probeta al mantenerla bajo ciertas condiciones (tiempo, solución, concentración, atmósfera, etc.). El aumento puede producirse por la formación de una capa de corrosión o un película sobre la superficie de las probetas, y la pérdida puede ser debida a la disolución de una parte del metal o de los productos de corrosión en el líquido.

Para calcular la velocidad global es necesario pesar antes y después de que se lleve a cabo la experimentación en las probetas; en algunos casos es necesario eliminar los productos de corrosión sobre la probeta, pero no se debe atacar al metal base, en la norma ASTM G2-90 se especifican los tipos de solución decapante que se necesitan para ciertos materiales<sup>(6,7)</sup>.

Una vez pesados se puede aplicar la siguiente ecuación:

$$V_{\text{corr}} = (m_i - m_f) / \rho A t \quad (2.1)$$

donde  $V_{\text{corr}}$  es la velocidad de corrosión (mm/año),  $m_i$  es la masa inicial (mg),  $m_f$  la masa final (mg),  $\rho$  es la densidad del material (mg/mm<sup>3</sup>),  $A$  el área de exposición (mm<sup>2</sup>) y  $t$  es el tiempo de exposición (años).

La objeción a este método está en la adherencia a la superficie de la probeta de alguno de los productos que no pueden desprenderse sin separar parte del metal.

Otro método consiste en determinar analíticamente el peso y la composición de los productos de corrosión. Esto también puede proporcionar datos incorrectos, puesto que no todos los productos de corrosión son fácilmente analizables.

La norma ASTM D610-95<sup>(13)</sup> establece que dependiendo de la cantidad de puntos visibles de herrumbre debajo o a través de la película se determinará su reemplazo, las muestras se comparan con las fotografías presentadas en esta norma y que van de 0.03 a 50% del área total herrumbreada.



## 2.2 Ensayos de corrosión.

Con la finalidad de comprobar la eficiencia de metales y recubrimiento se llevan a cabo diversos tipos de pruebas naturales o aceleradas que verifiquen el desempeño frente a la corrosión de dichos materiales.

### 2.2.1 Ensayos en la atmósfera.

El problema de la corrosión atmosférica en metales desnudos y protegidos ha sido estudiado durante muchos años, pero debido a que se involucran diversas variables en este proceso su evaluación también se ve afectada. Los factores más importantes de la corrosión atmosférica son la composición del aire (presencia de  $\text{SO}_2$ , contaminantes y las partículas de polvo en el aire que producen un efecto acelerador) y la humedad (el vapor de agua representa una parte esencial en la formación de la capa de electrolito, la cual se encargará de soportar las reacciones electroquímicas de corrosión). La corrosión atmosférica suele extenderse uniformemente sobre la superficie del metal, pero también puede localizarse en determinadas zonas o en los límites de grano<sup>(7)</sup>.

Algunos contaminantes de la atmósfera son producidos por emisión volcánica, descomposición orgánica, incendios, combustión, evaporación del agua de mar, procesos industriales, etc. Entre los agentes corrosivos más comunes en la atmósfera se encuentra compuestos clorados,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  y el  $\text{SO}_2$ . Estas sustancias se encargan de estimular de manera importante la corrosión de

las superficies metálicas humedecidas, a partir de incrementar la actividad de la película del electrolito. Sin embargo, también es necesario considerar otros efectos secundarios tales como la actividad del viento, el posible apantallamiento de edificios y construcciones aledañas, etcétera.

El tiempo de humectación varía de acuerdo a las condiciones del entorno: humedad relativa de la atmósfera, la frecuencia y duración de los periodos de lluvia (parte de los óxidos de azufre y de nitrógeno en la atmósfera pasan a formar ácidos sulfúrico y nítrico respectivamente, a partir de un proceso de oxidación, lo que resulta en un fenómeno conocido como "lluvia ácida"), niebla y rocío, la temperatura del aire y de la superficie metálica, las propiedades de los productos de corrosión, deposición de sales higroscópicas, así también como de la velocidad del viento y de las horas de sol.

De lo anterior se puede concluir que el sistema de evaluación de corrosión atmosférica es algo complejo, sin embargo las siguientes técnicas de evaluación permiten comprender el fenómeno.

Los ensayos naturales para evaluar la corrosividad atmosférica se realizan a atmósfera abierta o cubierta bajo un techo (exposición del aire en todas direcciones). Las probetas se colocan en armaduras inclinadas 30° respecto a la horizontal. La posición inclinada tiene por objeto permitir escurrir el agua de lluvia. Con la posición inclinada, las probetas están más expuestas al sol y desarrollan con más rapidez una película protectora.

---

La superficie de las probetas, con excepción de la cara expuesta, se cubre algunas veces con una capa de pintura.

La duración de este ensayo en la atmósfera parece encontrarse entre uno y cuatro años, pero en atmósfera marina puede necesitarse hasta 8 años, para obtener resultados indicativos de la intensidad de la corrosión.

Los ensayos de corrosión en agua de mar no manifiestan ninguna diferencia importante en la intensidad de corrosión de acero diferentes. Esto se atribuye a las condiciones especiales existentes en el agua de mar en contacto con las probetas, ya que la superficie de las probetas se recubre por completo de moluscos y hierbas marinas formando una barrera a través de la cual el agua de mar penetra por difusión. Esta condición peculiar de los ensayos no permite una comparación rigurosa de los diferentes estados de corrosión.

Otra técnica para evaluar la corrosión atmosférica es la de "alambre sobre tornillo", o "corrosión galvánica atmosférica" (que se produce por el contacto de dos metales diferentes) o ensayo "CLIMAT" (por sus siglas en inglés Classification of industrial and Marine Atmospheres). Tal técnica consiste en evaluar la pérdida de peso que experimenta un alambre una vez que ha sido expuesto durante cierto tiempo a la atmósfera (aproximadamente 3 meses), enrollado firmemente a la rosca de un tornillo metálico de distinta naturaleza, por lo general de comportamiento catódico con respecto al alambre, el cual lógicamente desempeña las veces del ánodo, y se enrolla otro alambre a un tornillo plástico (la corrosión

galvánica es inexistente) para tener un blanco de referencia. De tal forma que la corrosión galvánica que experimenta el alambre se calcula por la diferencia entre las pérdidas de peso de los alambres enrollados a tornillos plásticos y a tornillos metálicos. Tal ensayo refleja directamente la acción de la atmósfera sobre los metales, sin embargo con el fin de obtener una idea precisa acerca de la agresividad ambiental sobre las estaciones de ensayo, es necesario determinar la concentración de los contaminantes; principalmente, dióxido de azufre en atmósferas industriales y cloruros en atmósfera marina (con dióxido de azufre presente en zonas costeras/industriales).

La gran sensibilidad de esta técnica hace posible un rápido y eficiente estudio de la corrosión atmosférica, debido a la combinación de distintos fenómenos tales como: corrosión galvánica que tiene lugar al estar en contacto los dos metales y la corrosión en los resquicios que existen entre el alambre y el tornillo. El resultado es un proceso de corrosión acelerada, favorecido por la acumulación de líquidos, aunado a la alta relación superficie/masa que presenta el alambre. La determinación de la pérdida de peso que se cuantificó se denomina Índice de Corrosividad Atmosférica (I. C. A.). Con la ayuda de tal técnica se evaluaron diferentes atmósferas obteniendo los diferentes rangos de agresividad del ambiente (tabla 2.1)

Tabla 2.1 Valores de I.C.A. de acuerdo a la atmósfera involucrada.

Tipo de atmósfera	I.C.A.
Marina	0.4 -9.0
Industrial	0.15 -1.8
Rural	0.0 -0.3

De esta técnica sobresalieron dos pares galvánicos importantes, el de "Al-Fe" (pérdida de peso que sufre el aluminio) en el que se determina los Índices de Corrosividad Marina (I. C. M.) y el par "Al-Cu" el cual fue expuesto en una atmósfera de tipo industrial para obtener los Índices de Corrosividad Industrial (I. C. I.). Tablas 2.2 y 2.3.<sup>(9)</sup>

Tabla 2.2 Clasificación de los niveles de corrosividad marina  
Basada en datos CLIMAT (I.C.M.)

I.C.M.	Clasificación	Significado
0 - 2	Despreciable	Área habitable
> 2 - 5	Moderada	Zona costera
> 5 - 10	Moderadamente severa	Zona costera y expuesta
> 10 - 20	Severa	Zona muy expuesta
> 20	Muy severa	Muy expuesta, azotada por viento y la arena

Tabla 2.3 Clasificación de los niveles de corrosividad industrial  
Basada en datos CLIMAT (I.C.I.).

I.C.I.	Clasificación	Significado
0 - 1	Despreciable	Áreas rurales y suburbanas
> 1 - 2	Moderada	Áreas urbanas
> 2 - 4	Moderadamente severa	Áreas urbanas-industriales
> 4 - 7	Severa	Áreas industriales
> 7	Muy severa	Áreas muy industriales

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

### 2.2.2 Cámara de niebla salina (CNS).

El ensayo en cámara de niebla salina se ideó originalmente con el fin de reproducir las condiciones de corrosión existentes en las proximidades de una costa. Más tarde, sus aplicaciones se extendieron a muchos más campos, incluso al de evaluación de pinturas (brillantez, color, caleo, delaminación, ampollamiento y oxidación). Al extenderse su aplicación, la validez de este ensayo ha estado sometido a severas críticas, sin embargo al evolucionar la tecnología se han incluido variantes para obtener atmósferas más agresivas, que se acercan a las condiciones reales <sup>(6,5)</sup>.

La comisión D-1 de la ASTM ha normalizado los métodos de ensayo de pinturas sometidas a las condiciones de la intemperie y de valoración de resultado. Los que se refieren a recubrimientos de pinturas sobre acero, incluido en las normas ASTM para pinturas, barnices, lacas y productos relacionados, son los siguientes<sup>(9)</sup>: D 1.014-83 <sup>(10)</sup>, D 1.150-55 <sup>(11)</sup>, D 714-87 <sup>(12)</sup>, D 610-95 <sup>(13)</sup>, D609-90 <sup>(14)</sup>, D 823-92a <sup>(14)</sup>, D 16-98b <sup>(16)</sup>, D 660-87 <sup>(17)</sup>, D 661-86<sup>C1</sup> <sup>(18)</sup>, D 714-87 <sup>(19)</sup>, D 1654-79a <sup>(20)</sup>, D 2803-82 <sup>(21)</sup> y D 2933-74 <sup>(22)</sup>. Y en la norma ASTM B 117-90 <sup>(23)</sup> se dan las condiciones normales para que se lleve a cabo el ensayo para la evaluación de recubrimientos en cámara de niebla salina.

Las probetas sometidas al ensayo de niebla salina se colocan en un recinto en el que se produce una atmósfera de niebla en la cámara de ensayo por medio de unos chorros de salmuera. La distribución y consistencia de la niebla depende del inyector, del pulverizador y de otras variables de la cámara.

La estimación de la corrosividad se lleva a cabo por medio de evaluación visual, para comprobar la efectividad del recubrimiento, contabilizando las horas de exposición. Este tipo de procedimiento se conoce como "ensayo a la falla".

Algunas desventajas de la CNS es que todavía no se llegan obtener condiciones naturales y por lo tanto no se puede extrapolar el tiempo de exposición. Otra falla es que en algunas ocasiones los resultados contradicen la realidad <sup>(5)</sup>.

#### 2.2.2.1 Otros ensayos a partir de la cámara de niebla salina.

##### *Cámara de niebla salina acética.*

Como se mencionó antes, la CNS se puede modifica para obtener atmósferas más reales, una de ellas es la cámara de niebla salina acética, que es muy usada en la industria militar, ya que sus materiales están expuestos a medios más agresivos.

***Ensayo prohesion.***

Un ensayo acelerado de muchas aplicación en los últimos años es el ensayo PROHESION el cual consiste en una cámara de niebla salina, con una solución compuesta de 3.5 g/l de sulfato de amonio (con el objeto de simular lluvia ácida) y 0.5 g/l solución de cloruro de sodio combinado con ciclos de humectación/secado. Normalmente los ciclos son de 1h a temperatura ambiente y 1h en aire seco a 40 °C. Se ha observado que este ciclo se correlaciona mejor con exposiciones prolongadas en atmósferas industriales generalmente pintadas, por radiación más intensa que la radiación natural del sol y también por aplicación de esta radiación durante periodos más largos que los que se reciben de la luz solar, especialmente durante el invierno.

***Intemperómetro ("Weatherometro").***

Otro ensayo aclarado muy utilizado en la industria es el llamado "Weatherometro", el cual consiste en una cámara especial donde se tiene un recipiente de agua destilada que se somete a calentamiento mediante resistencias. Las paredes de la cámara están formadas por las placas a ensayar. De esta forma sobre la probeta siempre existe condensación de agua y junto con la condensación se realizan periodos de humectación y secado y exposición a rayos ultravioleta.



**Se simula con este ensayo condiciones de humectación y la acción de la luz solar sobre el recubrimiento.**

# CAPÍTULO 3

### **3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.**

Las estadísticas a nivel mundial indican que la mayoría de los casos reportados de corrosión metálica tienen su origen en un proceso electroquímico. Es por ello que las técnicas electroquímicas son aplicables a la investigación y análisis de la mayoría de tipos de corrosión conocidos.

Ya sea en su amplia utilización en el sector industrial y de servicios como método de prevención de la corrosión de grandes y costosas estructuras, en el estudio de diversos sistemas metal/(recubrimiento o película)/medio agresivo o en el monitoreo de importantes variables de corrosividad en condiciones de servicio o en laboratorio, la Electroquímica justifica el vertiginoso desarrollo experimentado en las últimas décadas debido a las múltiples ventajas que ofrece frente a otros métodos

#### **3.1 Métodos electroquímicos para determinar la velocidad de corrosión.**

En el capítulo anterior se mencionaron algunos métodos para evaluar los diferentes tipos de corrosión, sin embargo, no ofrecen resultados rápidos ya que requieren de tiempos relativamente largos y están restringidos por diferentes factores (atmósfera, temperatura, soluciones, etc.). Por otro lado, las ventajas que dan las técnicas electroquímicas son varias: permite analizar múltiples etapas y procesos involucrados, alta fidelidad, resultados en corto tiempo y la posibilidad de controlar la corrosión

### 3.1.1 Resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , como lo indica la siguiente figura 3.1.

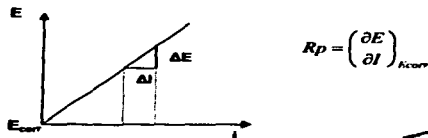


Figura 3.1 Resistencia a la polarización

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Esta técnica se aplica para sobrepotenciales normalmente de  $\pm 20$  mV, por lo que se trata de una técnica de bajo campo (o aproximación de bajo campo de la Ecuación de Butler-Volmer), debido a que el potencial aplicado nunca se aleja mucho del potencial de corrosión, por lo que la superficie no es afectada después del análisis.

Para el caso de un reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la densidad de corriente ( $J_{corr}$ ) está relacionada con la  $R_p$  por la ecuación de Stern y Geary ecuación 3.1 (Figura 3.2)

$$j_{corr} = \frac{ba \cdot bc}{2.303(ba + bc)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{ec. 3.1})$$

Donde:

$$B = \frac{ba \cdot bc}{2.303(ba + bc)} \quad \text{en Volts} \quad (\text{ec. 3.2})$$

ba, bc = Pendiente de Tafel de la reacción anódica y catódica, respectivamente, de un sistema electroquímico. En el caso en que desconozcan las pendientes de Tafel se toman los valores de 120 mV/dec para cada pendiente tafeliana.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)} = m \quad (\text{ec. 3.3})$$

Rp tiene unidades de Ohm-cm<sup>2</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

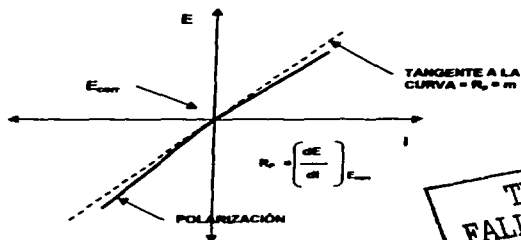


Figura 3.2. Representación esquemática de Rp.

Esta técnica ha sido establecida y desarrollada en la norma ASTM G 59<sup>26</sup>, ahí se establece las aproximaciones experimentales para la determinación de Rp a partir de un barrido potenciodinámico.

Algunos factores que pueden influir en las medidas de la Rp son:

- En medios ácidos, la adsorción de hidrógeno atómico en la superficie del metal en corrosión y la absorción de H<sub>2</sub> en el seno del mismo, puede dar lugar a efectos de histéresis\* en la curva de polarización, afectando entonces los valores medidos en la Rp.
- Las medidas de la Rp están también influenciadas por la absorción de los productos intermedios de la reacción formados en el proceso de disolución

\* Histéresis: Desviación de la curva de polarización cuando se aplica un barrido cíclico debido a modificación superficial del electrodo.

ánodica. El grado de cubrimiento de éstos es dependiente de diferentes parámetros específicos del sistema como son: potencial, pH, estructura superficial, tiempo de polarización, etc.

- En presencia de inhibidores se puede obtener un comportamiento de polarización irreversible del sistema en corrosión, debido a los procesos redox.

La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) es una técnica que determina la velocidad de corrosión instantánea; emplea una velocidad de barrido de 0.1 mV/s en un intervalo de potencial de 20 mV, para lo cual se requiere aproximadamente de 10 minutos. Es un método no destructivo debido a que se aplica un potencial pequeño.

### 3.1.2 Extrapolación de Tafel.

La técnica electroquímica de extrapolación de Tafel está basada en la teoría del potencial mixto propuesta por Wagner y Traud en 1938, la cual asume que las reacciones anódicas y catódicas (reacciones controladas por transferencia de carga) ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de posición y tiempo de las reacciones individuales usando la relación entre densidad de corriente ( $j_{corr}$ , velocidad de reacción electroquímica) y potencial de corrosión ( $E=E_{corr}$ , fuerza electromotriz), se puede describir la interacción entre las reacciones de oxidación y reducción en el metal.

Esta técnica es de alto campo pues se emplean sobrepotenciales mayores a 120 mV y hasta 300 mV vs  $E_{\text{corr}}$  con velocidades de barrido de 0.1 a 0.5 mV/seg. Es importante asegurarse de que la región de Tafel (zona rectilínea) se extiende por lo menos una década en la gráfica semi-logarítmica.

Básicamente la técnica se lleva a cabo de la siguiente forma:

1. Consiste en polarizar el material metálico a diferentes potenciales, tanto en sentido anódico como catódico (máximo 300 mV anódico y 300 mV catódico)
2. Después se identifican las zonas lineales (activacionales) de ambas curvas que abarquen al menos 1 década de longitud.
3. Se extrapolan dicha zonas lineales al  $E_{\text{corr}}$  hasta la intersección de ambas rectas (fig. 3.3).
4. Por último se utilizan las leyes de Faraday para convertir la densidad de corriente  $i_{\text{corr}}$  a velocidad de corrosión.



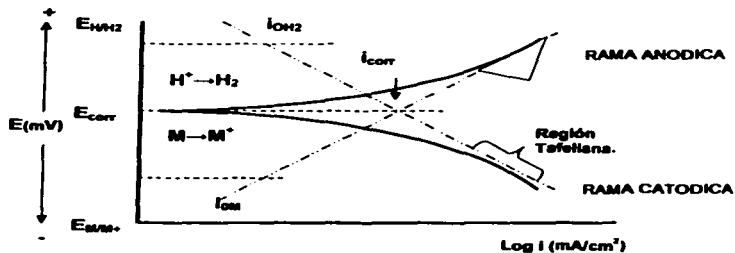


Figura 3.3 Extrapolación de Tafel.

La velocidad de corrosión puede calcularse entonces mediante la siguiente ecuación:

$$^{(7)} \text{Rapidez de corrosión (mpy)} = \frac{0.13 \cdot i_{corr} \cdot p.e}{d} \quad (\text{ec. 3.4})$$

Donde:

mpy = milipulgadas por año.

p.e = peso equivalente en gramos

d = densidad en gramos/cm<sup>3</sup>

i\_{corr} = densidad de corriente en A/cm<sup>2</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas de la siguiente manera:

$$\eta = b \cdot \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right) \quad \text{ó} \quad \eta = b(\log i - \log i_{corr}) \quad (\text{ec. 3.5})$$

Siendo b = pendiente de Tafel

$\eta$  = sobrepotencial, que es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema, es decir, es una medida del grado de polarización de una intercara definido como:

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}} \quad (\text{ec. 3.6})$$

Por último la primera ley de Faraday expresa que la cantidad total de electricidad (Q), en Coulombs, que pasa por cualquier punto de un circuito eléctrico es igual al producto de la corriente (I), en Ampers, con el tiempo (t), en segundos:

$$Q = I \cdot t \quad (\text{ec. 3.7})$$

Despejando I se tiene:

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundo}} = \text{Amperes} \quad (\text{ec. 3.8})$$

Si se parte de la  $i_{corr}$  que esta en Amperes entonces se tiene:

$$Amperes = \frac{Coulomb}{seg} \cdot \frac{Coulomb}{seg} \cdot \frac{\#mol}{\#eq} \cdot \frac{\#eq}{96500C} \cdot \frac{g(PM)}{\#mol} = \frac{g}{s} \quad (ec 3.9)$$

Donde g/s se divide por la densidad del material (mg/mm<sup>3</sup>) y por el área de exposición (mm<sup>2</sup>) obteniendo como resultado la velocidad de corrosión, que generalmente se expresa en mm/año. La velocidad de corrosión obtenida por este método es una velocidad instantánea.

Este método resalta las características electroquímicas de un proceso de corrosión, ya que por éste es posible conocer los valores de las pendientes de Tafel, el  $\eta_{corr}$ , la  $i_{corr}$  y si se extrapolan las pendientes a los valores de los  $\eta_{eq}$  es posible obtener la  $i_0$  de cada reacción involucrada.

### 3.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (o de sus siglas en inglés E.I.S. Electrochemical Impedance Spectroscopy), ha sido ampliamente aplicada a sistemas que se corroen, debido a que se involucran reacciones de oxidación y reducción cuando un metal se encuentra en una solución (interfase metal/electrolito). Estas reacciones crean un potencial electroquímico que muy a menudo resulta ser el potencial de corrosión. El

---

potencial no es una magnitud que se puede medir directamente, sino por una diferencia de potencial con respecto a un electrodo de referencia.

Antiguamente las mediciones de impedancia se realizaban utilizando puentes de corriente alterna, obteniendo datos precisos, sin embargo, los ensayos resultaban muy tediosos y largos. Hoy en día, con la posibilidad de utilizar computadoras digitales e instrumentación analítica, las mediciones se puede realizar de forma rápida y fácil.

Para representar matemáticamente el voltaje y la corriente en un circuito eléctrico excitado por una corriente alterna (CA), se requiere de una función especial que se conoce como impedancia del circuito, la cual es una forma generalizada del concepto de resistencia usado en circuitos de corriente directa.

Haciendo una analogía con la ley de Ohm, la impedancia se define como la relación entre el voltaje y la corriente, se representa como  $Z$  y se mide en Ohms.  $Z$  es un número complejo, no varía en función del tiempo. El valor de  $Z$  junto al ángulo de fase define totalmente al vector de impedancia.

La magnitud y dirección de un vector planar en un sistema ortogonal de ejes puede ser expresado por el vector suma de los componentes  $a$  y  $b$ , a lo largo de los ejes, esto es, por medio del número complejo:

$$Z = a + bj$$

(ec. 3.10)

donde el número imaginario  $j$  es igual a:  $j = \sqrt{-1} = \text{Exp} ( j\pi/2)$ , e indica una rotación en sentido inverso a las manecillas del reloj por  $\pi/2$  relativo al eje  $x$ . Por lo tanto, la impedancia  $Z$ , tiene una parte real "a" a lo largo del eje  $x$ , y la parte imaginaria "b", a lo largo del eje  $y$ . Una impedancia  $Z(\omega) = Z' + jZ''$ , como toda cantidad vectorial puede ser graficada en el plano de coordenadas polares, como lo muestra la figura 3.4.

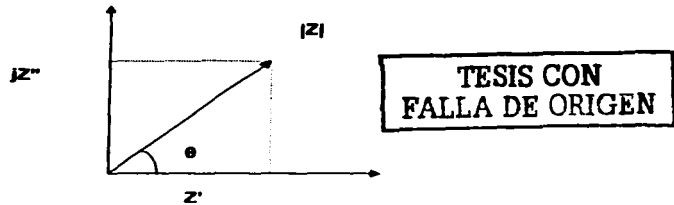


Figura 3.4 Representación vectorial de la impedancia.

Aquí los valores de las dos coordenadas rectangulares son:

$$\text{Componente real } Z' = |Z| \text{ Cos } \theta \quad (\text{ec. 3.11})$$

$$\text{Componente imaginario } = Z'' = |Z| \text{ Sen } \theta \quad (\text{ec. 3.12})$$

$$\text{Angulo de fase } \theta = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (\text{ec. 3.13})$$

Una vez que la experimentación con impedancia está completa, los datos en bruto obtenidos a cada frecuencia medida consisten de los siguientes componentes:

- El componente real de voltaje ( $E'$ ).
- El componente imaginario del voltaje ( $E''$ ).
- El componente real de la corriente ( $I'$ ).
- El componente imaginario de la corriente ( $I''$ ).

A partir de éstos se puede calcular el cambio de ángulo de fase ( $\theta$ ) y la magnitud de la impedancia total ( $Z$ ) para cada frecuencia aplicada, así como muchas funciones de impedancia.

Las ventajas de esta técnica son principalmente que con una pequeña perturbación de onda senoidal puede ser medida en un ambiente por sí mismo "ruidoso eléctricamente", tal señal no perturba demasiado al sistema de su condición de estado estacionario.

#### 3.1.3.1 Respuesta de frecuencia (diagrama de impedancia)

Se entiende por respuesta de frecuencia de un circuito eléctrico el espectro formado por la variación de la impedancia en un barrido de frecuencia. Las representaciones más usuales de la respuesta de frecuencia de un sistema lineal son:



$R_t$  = resistencia a la transferencia de carga.

$R_\Omega$  = resistencia del electrólito.

$C_{dl}$  = Capacitancia de la doble capa electroquímica.

$\omega$  = frecuencia angular máxima.

Del diagrama anterior se observa que a altas frecuencias, la impedancia del sistema es casi enteramente causado por una resistencia óhmica,  $R_\Omega$ , la cual se asocia comúnmente a la resistencia del electrolito y productos de corrosión presentes en la superficie del metal que se estudia. La frecuencia angular alcanza su límite superior en el extremo izquierdo del semicírculo en donde éste toca al eje real. En el límite de bajas frecuencias, extremo derecho del semicírculo, la impedancia se aproxima nuevamente a una resistencia óhmica, pero ahora el valor es  $R_p + R_\Omega$ . Este diagrama de Nyquist es una extensión del diagrama de Argand usando la frecuencia como variable. Y el circuito equivalente de este caso en particular se representa en la figura 3.6.



Figura 3.6. Circuito eléctrico equivalente para un Sistema electroquímico simple.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Para el caso de un proceso complejo el diagrama de Nyquist cambia, según los procesos que ocurran en el sistema (figura 3.7).

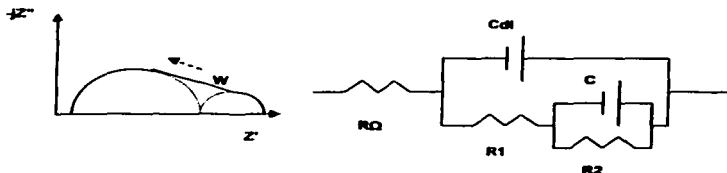


Figura 3.7 Diagrama de Nyquist

Cuando la reacción está controlada por transferencia de carga y por difusión aparece una impedancia de Warburg, como lo muestra la figura 3.8. En este caso, a frecuencias bajas se origina una línea recta de pendiente igual a uno.

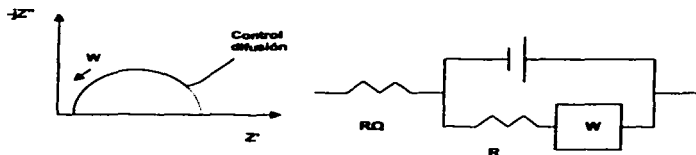


Figura 3.8 Diagrama de Nyquist controlado por difusión.

Si el proceso de electrodo lleva consigo la formación de una película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una

TESIS CON  
 FOLIO DE TITULO

pseudoinductancia, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial (figura 3.9).

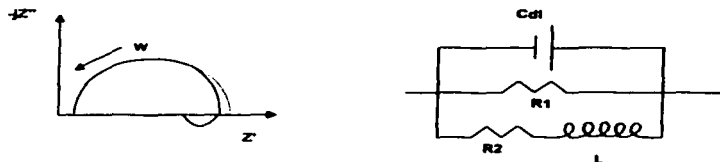
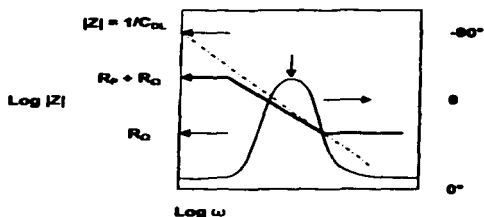


Figura 3.9 Diagrama de Nyquist mediante una pseudoinductancia

El diagramas de Nyquist da las siguiente ventajas: hace ver los efectos de la resistencia óhmica del sistema influenciada fuertemente por el diseño de la celda electroquímica y que enfatiza el efecto de los diversos "elementos eléctricos" que componen el circuito, esto permite relacionarlos con las características propias del sistema electroquímico bajo estudio.

**Diagrama de Bode:** Se representa la variación de la impedancia real contra la frecuencia graficada en coordenadas log-log. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas horizontales; mientras que los capacitores presentan pendientes negativas y los inductores pendientes positivas (figura 3.10)

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.10 Diagrama de Bode para un sistema electroquímico simple.

El diagrama de Bode muestra la magnitud de la impedancia en un eje  $\log |Z|$ , tal que se puede fácilmente graficar un amplio intervalo de valores de impedancia. Esto puede ser una ventaja cuando la impedancia depende fuertemente de la frecuencia, como es el caso con un capacitor.

En la figura anterior se muestra la curva de  $\log |Z|$  vs  $\log \omega$  y esta proporciona los valores de  $R_p$  y  $R_o$ . A altas frecuencias se observa que las resistencias óhmicas dominan la impedancia y el  $\log (R_o)$  puede ser leído a partir de la meseta horizontal a altas frecuencias.

A bajas frecuencias la resistencia de polarización también contribuye, y  $\log (R_p + R_o)$  puede ser leído a partir de la meseta horizontal a bajas frecuencias. A frecuencias intermedias, la curva debería mostrar una línea recta con pendientes

(-1). Extrapolando esta línea al eje de  $\log |Z|$  para  $\omega = 1$  ( $\log \omega = 0$ ,  $f = 0.16$  Hz) se obtiene el valor de  $C_d$  (capacitancia de la doble capa) a partir de la relación  $|Z| = 1 / C_d$ .

### 3.1.4 Ruido electroquímico.

Como en el caso de la impedancia, el ruido electroquímico constituye uno de los principales focos de atención dentro de la investigación científica en el campo de la corrosión. Se identifica con las fluctuaciones aleatorias del potencial o de la corriente de un metal que se corroe. El procedimiento de medida consiste en introducir una perturbación aleatoria al sistema y estudiar su respuesta. Para esto es preciso tener bien delimitado cuál es la perturbación introducida y cuál es la respuesta. Esta técnica se denomina ruido y se caracteriza por no depender de la frecuencia..

Los instrumentos requeridos para realizar las mediciones son simples: dos electrodos nominalmente idénticos y un electrodo de referencia o un tercer electrodo nominalmente idéntico. Las lecturas de corriente o potencial contra tiempo se conocen como *serie de tiempo*<sup>7</sup>. El ruido electroquímico se manifiesta como fluctuaciones espontáneas de potencial y/o de corriente de baja frecuencia (<10 Hz) y de baja amplitud (1 mV)<sup>7</sup>.

**Ruido del potencial:** es la fluctuación en el potencial de un electrodo con respecto a un electrodo de referencia a través del tiempo.

**Ruido de corriente:** es la fluctuación en la corriente de un electrodo o entre dos electrodos nominalmente idénticos a través del tiempo.

**Resistencia de Ruido:** es una resistencia que es comparable a  $R_p$ , pero estimada desde los parámetros de ruido electroquímica. Si se mide el ruido en potencial y corriente, y se divide la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente se obtiene un valor con unidades de resistencia, que se conoce como resistencia de ruido  $R_n$ , valor muy similar y comparable con la  $R_p$  obtenida por los métodos anteriores.

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico. Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones de la resistencia de la solución debidas a la nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas.

#### 3.1.4.1 Métodos de análisis de ruido electroquímico.

El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, es decir, de la velocidad de corrosión, siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, generalizada o localizada. Además es posible obtener información acerca de los mecanismos de reacción. Para tal análisis se utilizan los siguientes métodos.

***Series de tiempo:*** El método más simple de análisis y el más directo, es el examinar las series de tiempo para la identificación de detalles que son característicos de los tipos de corrosión particulares (inicio de picaduras, corrosión por tensión, etc.). Por ejemplo, la detección visual de transitorios de rompimiento y repasivación o de oscilaciones asociadas a resquicios ("crevice").

***Métodos estadísticos.*** Los métodos estadísticas simples tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente. La serie de tiempo o promedio es el más común de los parámetros, y el potencial promedio no se considera como parte del ruido electroquímico, aunque se utiliza para calcular otros parámetros de interés como el de corrosión localizada. Las fluctuaciones de la media en largos períodos de tiempo están directamente relacionados a cambios en los procesos de corrosión.

- **Media:** Es el promedio de los valores de la serie de tiempo del potencial y de la corriente.

La media del potencial es el promedio del potencial de corrosión. No se considera generalmente que forme parte en las mediciones de ruido, aunque forma parte de algunos parámetros usados para corrosión localizada. La media de la corriente usualmente se espera que sea (casi) cero cuando las mediciones de la corriente son entre dos electrodos nominalmente idénticos.

- **Varianza:** Es la medida del promedio de la energía de ac en la señal y tiene unidades de  $V^2$  o  $A^2$  y usualmente es referida como potencia de ruido.

La varianza de una señal depende del rango de frecuencias de ésta y corresponde a la potencia del ruido. En términos generales se espera que la varianza de la corriente se incremente conforme la velocidad de corrosión del proceso aumenta. Caso contrario al potencial donde se espera disminuya al aumentar la velocidad de corrosión, pero se incrementa a medida que el ataque se hace más localizado.

- **Desviación estándar:** La desviación estándar es simplemente la raíz cuadrada de la varianza. Ésta es un poco más intuitiva que la varianza y se relaciona con el ancho del trazo de la señal o dispersión de los datos de ruido en la serie de tiempo.
- **Coefficiente de variación:** es la desviación estándar dividida entre la media del nivel de ruido y es la medida de la cantidad de ruido comparado con la media.
- **Índice de localización:** Es la desviación estándar del ruido de la corriente dividida por la raíz cuadrada media de la corriente (rms). Sus valores se encuentran entre 0 y 1. Se ha sugerido<sup>12</sup> que el índice de localización (LI) puede ser utilizado para identificar el mecanismo del proceso de corrosión.

así, cuando los valores de LI son cercanos a 1 se asume que es corrosión localizada, y cuando son cercanos a 0 corrosión uniforme.

A partir de las desviaciones estándar de potencial y corriente, por analogía con la ley de Ohm se calcula la resistencia de ruido y equivale a la resistencia de polarización.

Existen dos métodos utilizados para la estimación del espectro en potencia en estudios de ruido electroquímico: la transformada de Fourier y el método de máxima entropía. El primero produce un espectro ruidoso mientras que el segundo produce un espectro más liso, siendo ambos equivalentes.

En conclusión, la técnica de ruido electroquímico mide la resistencia de ruido que es equivalente a la  $R_p$  (bajo ciertas condiciones), y la impedancia de ruido mide la impedancia de la interfase. La técnica detecta el tipo de corrosión (localizada, uniforme, generalizada) en recubrimientos metálicos, corrosión en películas delgadas, soluciones de baja conductividad y estudios mecánicos, pero no existe reglas generales para su análisis<sup>27</sup>.



# CAPÍTULO 4.

---

## 4. CORROSIÓN EN SUPERFICIES METÁLICAS PINTADAS

### 4.1 Recubrimientos

Las pinturas o recubrimiento (orgánicos e inorgánicos) son importantes para la protección de ciertos materiales, ya que tienen un efecto barrera que permite frenar la degradación del material expuesto. Pero las pinturas pueden sufrir cambios que podrían afectar a la pieza como: rompimiento de la película, alta porosidad, envejecimiento, etc., provocadas por efectos de la temperatura, rayos UV, etc. por lo que es importante dar seguimiento a estos cambios. En el capítulo anterior se dieron algunas técnicas para evaluar la corrosión, sin embargo, no todas ellas se pueden aplicar a los diferentes casos. En este trabajo se pretende hacer una comparación entre la técnica de Ensayos en Cámara de Niebla Salina con respecto a la Impedancia Electroquímica como una herramienta para la evaluación de recubrimientos.

#### 4.1.1 Componentes de los recubrimientos.

Los recubrimientos en su mayoría contienen los siguientes componente que se muestra en el cuadro 4.1, completando así la información que se da en el capítulo uno de la clasificación de pinturas y barnices.

Cuadro 4.1 Componentes de los recubrimientos.

Recubrimiento	Vehículo	Resinas Aditivos Solventes
	Pigmento	Inhibidores Inertes Colorantes

**Vehículo ó medio de suspensión:** está formado por la mezcla de aglutinantes<sup>1</sup> como por ejemplo: aceite, resina natural o artificial.

**Resina:** Son compuestos orgánicos o inorgánicos poliméricos formadores de películas cuyas funciones principales son la de fijar el pigmento, promover buena adherencia sobre el sustrato metálico, promover la formación de una buena barrera flexible, durable e impermeable a los agentes corrosivos del medio ambiente.

**Aditivos:** Son compuestos metálicos u organo-metálicos que no obstante que se adicionan en pequeñas cantidades tienen gran influencia sobre la viscosidad y estabilidad del recubrimiento.

**Solventes:** Son líquidos orgánicos ó inorgánicos, tales como agua, hidrocarburos alifáticos, aromáticos, haluros, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas, etc., cuya función principal es la de disolver las resinas o aditivos y presentar un

<sup>1</sup> Aglutinante: Sustancias macromoleculares que permiten la extensión de la pintura en una capa continua y que aporta el color.

medio adecuado para el pigmento; se eliminan del recubrimiento a partir del proceso de secado. Su elección depende de factores tales como higiene, seguridad, etc. Parte de las propiedades del recubrimiento tales como viscosidad, facilidad de aplicación y porosidad dependen de la naturaleza del solvente.

**Pigmentos:** Sustancias sólidas orgánicas o inorgánicas finamente divididas (inferior a 25 micras), insolubles en medios de suspensión y que aportan a la película resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, poder cubriente, poder reflector de las radiaciones, además de un aspecto mate o brillante. Los pigmentos pueden ser de origen mineral u orgánico (naturales o artificiales).

#### 4.1.2 Tipos de recubrimientos.

A pesar de que por razones económicas, se busca utilizar una sola capa de un recubrimiento, en la práctica es frecuente utilizar varias capas de productos diferentes, aplicados en un orden determinado. Por lo regular son tres tipos de capas: 1) primario o capa de agarre , 2) intermedio y 3) acabado.

**Primario** asegura la adherencia con el material pintado; debe tener la habilidad para retardar la propagación de la corrosión en las discontinuidades, poros y roturas en el recubrimiento.

Existen tres tipos de primarios:

1. *Primario tipo barrera:* Son películas impermeables como el hule clorado, los epóxicos cargados con hojuelas de aluminio, que reducen el paso de agua, cloruros o sulfatos hacia la superficie del metal.
2. *Primarios inhibidores:* Característicamente estos incluyen una pigmentación especial a base de minio de plomo (plumbato de plomo), estroncio, cromatos, molibdatos, hidróxido de plomo, etc. Su función primordial es la de inhibir o retardar la corrosión del metal.
3. *Primarios ricos en zinc:* contienen polvo de zinc, que en contacto con la humedad forman un par galvánico, corroyéndose principalmente el zinc para proteger al acero.

El intermedio es para dar cuerpo al sistema de protección y está constituida por masillas; en algunos casos forman barreras de protección del primario, previniendo la penetración del agua, oxígeno y de los iones. Otra de sus funciones es nivelar las superficies.

La capa del acabado da el aspecto y las propiedades requeridas, por ejemplo apariencia. Obviamente, la resistencia química del acabado debe ser suficiente para asegurar su permanencia intacta dentro del medio ambiente.

#### 4.1.3 Defectos en los recubrimientos.

Cuando la protección no ha sido efectiva durante el plazo esperado, puede atribuirse a fallas originadas por mala preparación de la superficie, selección inadecuada del material, calidad deficiente del mismo, incorrecta aplicación, condiciones atmosféricas inapropiadas durante la aplicación, inspección deficiente o por la combinación de algunas de estas causas. Las características más comunes de fallas son:

*Discontinuidad de la película:* Si la corrosión se presenta en forma de puntos de oxidación, se debe a esta falla (poros) debido a mala calidad del material, mala aplicación, uso de solventes inadecuados y falta de fluidez del material.

*Falta de adhesión:* La película del recubrimiento queda adherida a la superficie metálica por atracción molecular, reacción química o unión mecánica. Al no ocurrir lo anterior, la película se desprende fácilmente. La falta de adhesión se presenta cuando: el tiempo de secado exceda al especificado, hay un exceso de humedad, existe polarización catódica y/o anódica. Esta falta de adherencia se puede reflejar como ampollamiento, debido en ocasiones a producción de gases por corrosión, presión osmótica, ciclos térmicos, incompatibilidad del recubrimiento y el disolvente.<sup>(30)</sup>

**Ampollamiento:** Es causado por entrapamiento de disolventes, gases o líquidos en la película o debajo de la misma, que ejercen una presión mayor que la adhesión de la película en el área bajo esfuerzo. Se presenta principalmente cuando los recubrimientos se encuentran a ambientes húmedos, hay contaminación entre capas o cuando el recubrimiento seca superficialmente con mayor rapidez a la especificada.

**Agrietamiento:** La presencia de marcas se debe a la contracción que ocurre dentro de la película al paso del tiempo. El resultado de los esfuerzos mecánicos que actúan sobre la película y su magnitud depende de la flexibilidad y adhesión de los recubrimientos.

**Corugado:** Se presenta en recubrimientos que han sido aplicado en capas gruesas, que secan rápidamente por efecto de la temperatura o por un exceso de agente secantes en la superficie. Se presenta cuando el recubrimiento no seca formando una superficie lisa.

**Caleo:** Es la formación de polvo sobre la superficie del recubrimiento ocasionada por la degradación de la resina a consecuencia de la acción combinada de la luz solar y del oxígeno (capa polvosa de color blanco); los recubrimientos con bajo contenido de vehículo se calean rápidamente .

---

***Sangrado:*** Efecto del acabado viejo, que resalta sobre las películas nuevas.

***Decoloración:*** Pérdida de color debida a los efectos de la luz ultravioleta.

***Escurecimiento:*** Flujo de la pintura por aplicación muy gruesa o muy diluida.

***Delaminación:*** Este tipo de falla se caracteriza por la "separación gradual" de la película del metal. La delaminación del recubrimiento del sustrato metálico puede ser acelerada por la presencia de agua o otros medios agresivos.

Otra causa de delaminación es la generación de una alta alcalinidad por una reacción parcial catódica; no solo se presenta dentro de las ampollas formadas por estos procesos de reacción, sino también en los bordes de defectos tales como poros u hoyos en el recubrimiento, lo que provoca la separación del recubrimiento llamada delaminación catódica.

#### 4.1.4 Mecanismo de la corrosión en superficies metálicas pintadas.

El mecanismo está basado en la transferencia de masa dentro o bajo el recubrimiento. El mecanismo puede diferir significativamente y está relacionado con las propiedades del sistema de protección. La figura 4.1 describe las tres posibles interacciones de la corrosión en un material recubierto un medio acuoso que contiene iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Se asume que el recubrimiento presenta defectos, tales como daños mecánicos o poros, además, el recubrimiento es permeable a



las moléculas de  $O_2$  y  $H_2O$  y a los iones presentes. La corrosión del metal sin proteger en los huecos ocurre como resultado de la formación de una celda electroquímica con una generación de  $NaOH$  en los bordes de los hoyos. La alcalinidad puede alcanzar  $pH \approx 14$  y aumentar hasta alcanzar la separación del recubrimiento, la cual es comúnmente conocido como **delaminación catódica**.<sup>(24)</sup>

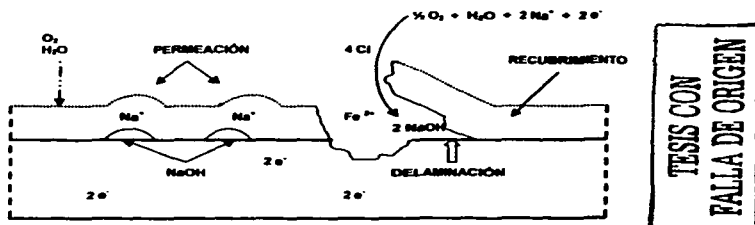
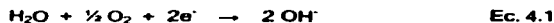


Figura 4.1 Mecanismo de la corrosión en un metal recubierto.<sup>(24)</sup>

La delaminación se caracteriza por la "separación gradual" de la película de pintura del metal, esta puede ser acelerada por la presencia de agua o otros medios agresivos. En tanto, la delaminación catódica puede ocurrir también en la ausencia de un potencial aplicado. La separación de las semireacciones anódicas y catódicas del proceso de corrosión debajo del revestimiento, proporciona regiones las cuales proveen la misma fuerza de motriz (diferencial de potencial), como cuando el potencial catódico es aplicado externamente.

Por lo general se cree<sup>(24,28)</sup> que la fuerza motriz que provoca la delaminación (catódica en los procesos de corrosión en presencia de aire es la reacción catódica, ecuación 4.1:



Cuando se aplica un potencial, la reacción importante puede ser la siguiente:



En el caso de recubrimientos con marcada conductividad (en los cuales la permeabilidad a los iones es muy alta) la formación de la celda con el área recubierta actuando como cátodo lleva a la corrosión por picadura aumentando la disolución anódica del metal en los huecos. Además, los productos de la reacción catódica en la interfase metal/recubrimiento pueden llevar a la pérdida de la adhesión y al ampollamiento. Los recubrimientos con alta conductividad protegen menos que aquellos con baja conductividad.<sup>(24)</sup>

## 4.2 Parámetros electroquímicos.

La mayoría de los metales de uso común son el acero al carbón, aluminio, cobre, zinc, etc., se puede obtener un mejor desempeño si se protegen con algún recubrimiento orgánico o inorgánico (efecto barrera), ya que son prácticos, baratos y eficaces, además continúan siendo insustituibles para ciertos usos en condiciones atmosféricas agresivas, agua de mar, suelos, etc. Las propiedades protectoras esencialmente se determinan por la velocidad de difusión de agua, oxígeno y iones a través de la película aislante, la cual es promovida por la presión osmótica en poros y capilares presentes en los recubrimientos orgánicos. Para el estudio de dichos fenómenos se han utilizado las técnicas de electroquímicas de corriente directa (DC, curvas de polarización, voltametría, etc.) o la técnica de corriente alterna (AC) de impedancia electroquímica. Debido a la complejidad de los procesos que ocurren bajo la película se dificulta su estudio.<sup>(30, 31, 32)</sup>

### 4.2.1 Técnicas de corriente directa.

En las técnicas de corriente directa, curvas de polarización y la extrapolación de Tafel son las que se utilizan para evaluar la velocidad de corrosión en recubrimientos, tales métodos son de alto campo.

Se pueden obtener las curvas de polarización anódicas y catódicas al aplicar un sobrepotencial, tales curvas se pueden trazar en: estados estacionarios o no-estacionarios y condiciones galvanostáticas o potencioestáticas polarizando el

electrodo; sin embargo, tienen algunas limitaciones para controlar la corrosión. Las limitaciones se refieren evidentemente al control resistivo que puede presentarse en el sistema electroquímico cuando se tiene una película altamente protectora, es decir, aislante. De esta manera, a bajas polarizaciones, la respuesta del sustrato prácticamente no existe (es despreciable), ya que se encuentra muy por debajo del límite de detección de la instrumentación. En la literatura se ha reportado que a bajos sobrepotenciales inducen bajas corrientes dada la alta resistencia del polímero.

Cuando el sistema electroquímico está controlado por activación, las pendientes de las curvas de polarización se pueden obtener, lo que da origen a las técnicas conocidas como Extrapolación de Tafel<sup>3</sup> (Ver capítulo 3) y Resistencia a la Polarización. Estas técnicas se utilizan para obtener la velocidad de corrosión instantáneamente entre un sustrato (metal) y el medio en que está interactuando la muestra.

Algunas investigaciones recientes aplicando técnicas de Corriente Directa se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Resumen bibliográfico de algunas investigaciones recientes.

AUTOR	TÉCNICA	UTILIDAD
J. L. Ramírez <sup>30</sup>	Curvas de polarización	Evaluación de recubrimientos anticorrosivos( resina alquídica, laca y stopper)
M. V. Popa, et. al. <sup>36</sup>	Curvas de polarización	Evaluación de tres pigmentos minerales (conductores)
Bei Cao, et. al. <sup>39</sup>	Curvas de polarización	Investigación del efecto de la iniciación o propagación de la corrosión en el acero inoxidable (variando la composición de éste), en una solución de NaCl.
Eric. I Moreno, et. al. <sup>41</sup>	Resistencia a la polarización lineal	Utilizaron esta técnica para evaluar la velocidad de corrosión en el concreto reforzado para estudiar el efecto de la relación concreto/agua (se maneja el concreto como recubrimiento aislante) .
G. González, O. Flores et. al. <sup>42</sup>	Resistencia a la polarización lineal	Evaluaron la resistencia a la corrosión de depósitos cerámicos de TiC/TaC (materiales semiconductores), en diferente medios.
C. Cuevas-Arteaga et. al. <sup>43</sup>	Curvas de polarización y ruido electroquímico.	Estudio del recubrimiento 80Ni-20Cr a diferentes temperaturas. Se trata de un recubrimiento anticorrosivo metálico.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Como se puede apreciar, las técnicas de Resistencia a la Polarización y curvas de polarización, son las que se utilizan para evaluar y determinar la velocidad de corrosión. También se puede observar que los sistemas pueden ser metal-electrolito, metal-recubrimiento-electrolito (los recubrimientos pueden ser de diferentes composiciones orgánicos e inorgánicas) y se puede trabajar a diferentes condiciones de temperatura, medios, etc.

El uso de técnicas electroquímicas de DC para el estudio de los recubrimientos anticorrosivos ha sido muy limitada. Primeramente, cabe mencionar que si se ha aplicado sobre la superficie un recubrimiento orgánico, éste aporta una contribución resistiva sumamente alta a la totalidad del sistema, lo cual lleva a considerar que el control será de tipo óhmica en vez de activacional, como es condición indispensable para que las técnicas de CD puedan ser aplicadas. Sin embargo, si los pigmentos que contiene la matriz orgánica o inorgánica son metálicos (por ejemplo, Pinturas Ricas en Zinc) o con pigmentos conductores o semiconductores (por ejemplo, óxido de zinc), entonces la resistencia del aislante se abate debida a esta presencia y el uso de las técnicas electroquímicas de CD estaría permitido.

Para aplicar las técnicas de CD es condición necesaria que se llegue a un estado estacionario en el potencial, situación que no ocurre cuando un metal está protegido por una película aislante. Desde el punto de vista de la protección, el efecto barrera del recubrimiento es óptimo, ya que impide el contacto directo del metal con el electrolito agresivo, pero desde el punto de vista de las técnicas

electroquímicas no es la situación óptima, ya que si el electrolito no entra en contacto con el metal el potencial nunca llegará a estabilizarse. En la literatura, Jones <sup>(46)</sup> ha propuesto que cuando no se puede alcanzar el estado estacionario del potencial, la curva de polarización (Jones se refiere específicamente a la aplicación de la técnica de Resistencia a la Polarización) debería trazarse bajo control galvanostático o galvanodinámico.

En la literatura<sup>(42,43)</sup> se ha llegado a emplear el trazado de curvas de polarización como una ayuda en la evaluación de recubrimientos metálicos, inorgánicos (de tipo pasivante) y orgánicos ricos en metal (por ejemplo, las pinturas ricas en zinc, donde el alto contenido de partículas metálicas dispersas en la matriz orgánica, abate la resistencia del recubrimiento y permite la medición correcta).

#### 4.2.2 Técnica de corriente alterna.

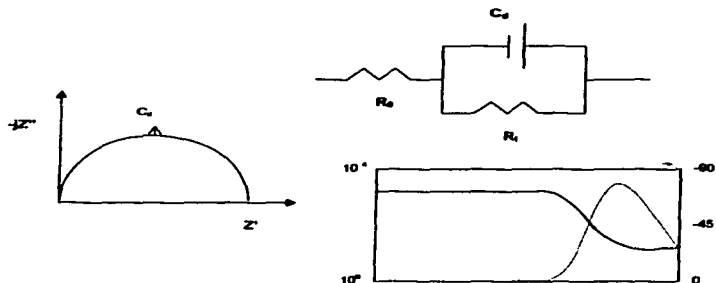
La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de corriente alterna y además de bajo campo. Se ha probado<sup>(30)</sup> su versátil utilidad para evaluar el deterioro de recubrimientos durante la exposición en diferentes medios, incluso en periodos cortos o largos o con el envejecimiento natural en condiciones atmosféricas. Los cambios en los parámetros de impedancia se pueden utilizar para monitorear las condiciones del sistema metal-recubrimiento, ya que permiten correlacionar la información al separar la respuesta de los

procesos de corrosión y difusión para las reacciones anódicas y catódicas que ocurren simultáneamente en todo proceso de corrosión.

Al hablar de la impedancia es necesario nombrar el trabajo de G. W. Walter<sup>54</sup>, en el que describe diferentes modelos de circuitos equivalentes para entender el complejo sistema metal pintado/solución. La nomenclatura que utiliza es: resistencia ( $R_{pf}$ ) y capacitancia ( $C_{pf}$ ) de la película del recubrimiento, capacitancia de la doble capa ( $C_d$ ), resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ ) e impedancia de difusión de Warburg ( $Z_w$ ). Para el caso en que se tenga un metal no recubierto expuesto a un medio agresivo, el diagrama de Nyquist, Bode y el circuito equivalente, es el mostrado en la figura 4.2. Se puede apreciar que la pendiente del diagrama de Bode tiende a -1 debido a la capacitancia de la doble capa, donde también se observa que el ángulo de fase tiende a cero a altas y bajas frecuencias (el circuito mostrado es llamado circuito de Randles). Cabe mencionar que cuando un recubrimiento se encuentra deteriorado en gran magnitud, el electrolito penetrará a través suyo y la respuesta electroquímica será como si no existiera ya que el acceso de especies agresivas está permitido. Lo mismo puede decirse cuando se trata de un recubrimiento que se ha fracturado. En resumen, el circuito de Randles simula muy bien la respuesta de un recubrimiento protector cuando se han perdido las propiedades anticorrosivos, sea por presencia de ruptura o que éste se encuentre embebido de electrolito.



Figura 4.2 Metal no recubierto expuesto a un medio agresivo.

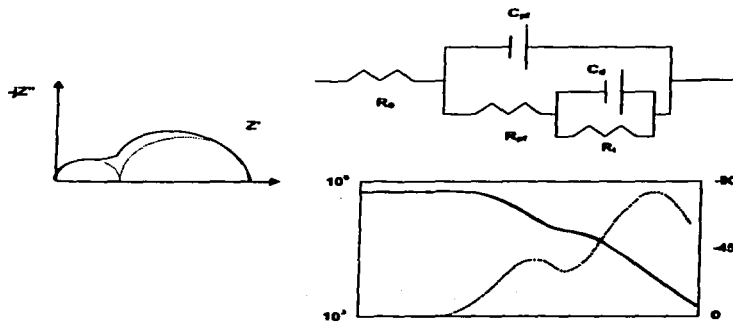


Sin embargo, no todos los sistemas presentan un diagrama de Nyquist como el anterior, ya que en ocasiones se aprecia la formación de dos círculos, como se indica en las siguientes figuras 4.3.

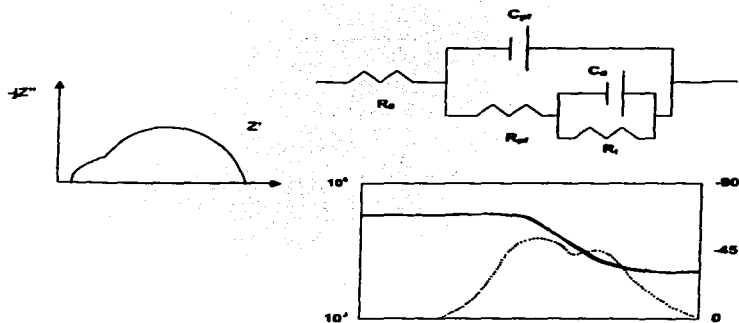
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.3 Modelos de circuitos eléctricos equivalentes de la interfase metal/recubrimiento/solución.

## Caso A



## Caso B



TESIS CON  
FALTA DE ORIGEN

Tabla 4.2 Valores resistencias y capacitancias para los casos A y B<sup>(54)</sup>.

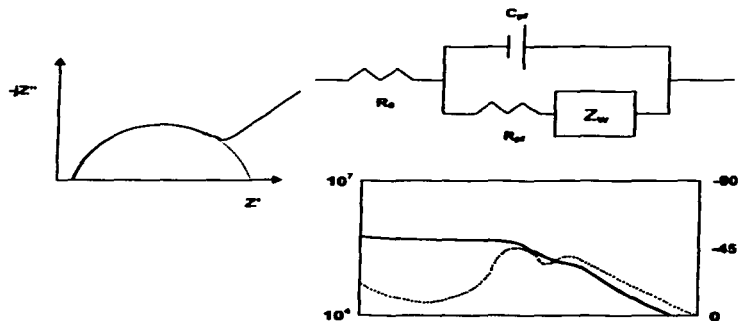
	$R_0$	$R_{PF}$	$C_{PF}$	$R_T$	$C_D$
Caso A	$1 E^2$	$2 E^5$	$1 E^{-10}$	$4 E^5$	$1 E^3$
Caso B	$1 E^4$	$5 E^4$	$4 E^{-9}$	$2 E^3$	$1 E^3$

Se observa que la forma de los semicírculos es diferente para cada uno de los caso A y B, esto se debe a que hay contrastes en los valores de las resistencias y capacitancias de los sistemas, esto se resume en los datos de la tabla 4.2. En otras palabras, en un diagrama de Nyquist (y aún en uno de Bode) es muy difícil diferenciar las contribuciones cuando las constantes de tiempo asociadas con los procesos electroquímicos son sumamente similares, como demostró Walter<sup>(54)</sup>. Esta es, sin duda, una de las limitaciones de la técnica de Impedancia Electroquímica en el estudio de recubrimientos anticorrosivos.

Otro caso es en el que se lleva a cabo una difusión. Para representarlo se hace uso de una impedancia de Warburg,  $Z_w$  (figura 4.4). Se observa que al final del semicírculo aparece una pendiente de un ángulo de  $45^\circ$ , esta es una característica del proceso de difusión.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.4 Diagramas para un proceso de difusión.



La investigación de Walter ayuda a comprender los fenómenos que pueden ocurrir en el sistema metal-recubrimiento-solución, pero él no es el único en utilizar la impedancia para tales fines. En la tabla 4.3 se enlista las recientes investigaciones en la que utilizan la técnica de espectroscopia de impedancia.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.3 Publicaciones recientes en la que se utiliza EIS.

AUTOR	UTILIDAD
J. L. Ramírez <sup>30</sup>	Evaluación con la técnica de impedancia se evalúan recubrimientos anticorrosivos (tres barnices transparentes: resina alquídica, laca en spray y otra laca denominada "stopper"), para determinar la velocidad de difusión de agua, oxígeno y iones a través de la película aislante. Para lo cual utilizan un acero al carbón rolando en frío, utilizaron un arreglo de tres electrodos (electrodo de calomel, y un contraelectrodo de platino), solución de NaCl 3% en condiciones de inmersión estática, el rango de frecuencia fue de 20,000 a 0.1 Hz. Concluyen que la impedancia es una herramienta para estudiar los sistemas de recubrimientos orgánicos para el control de la corrosión.
E. Spengler, et. al. <sup>31</sup>	Sustitución de pruebas largas de exposición (a la atmósfera) por la técnica de impedancia. Utilizan para las pruebas dos recubrimientos epóxicos, uno soluble en agua y el otro es un epóxica/poliuretano alifático, con un espesor de 240 y 135 $\mu\text{m}$ , respectivamente; las placas fueron inmersas en una solución de NaCl $10^{-3}$ M durante 6 horas; utilizaron un arreglo de tres electrodos. Concluyen que la técnica de impedancia electroquímica puede producir resultados rápido; también observaron que combinar las pruebas aceleradas de corrosión y la evaluación mediante impedancia muestra un futuro prometedor para la rápida evaluación de recubrimientos orgánicos.
R. Antaño-Lopez, et. al. <sup>34</sup>	Investigación de la capacitancia de la doble capa por la presencia de especies. Trabajaron en un rango de frecuencia de 1-10 kHz, en una solución de sulfato de sodio a 0.5 M y como sustrato, hierro. Concluyen que la impedancia da nueva información sobre la interacción sólido-electrolito.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Continuación de la tabla 4.3.

AUTOR	UTILIDAD
A. Husain, et. al. <sup>35</sup>	Estudio de la corrosión de exposición a la atmósfera en placas de acero por un tiempo de tres años, para lo cual utilizaron tres diferentes recubrimientos (poliuretano, acrílico base agua y acrílico base solvente), utilizaron como sustrato acero, con un espesor de 300 $\mu\text{m}$ cada uno, trabajaron en un rango de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz. Concluyen que dependiendo del espesor, composición, tipo de atmósfera, curado, etc., depende la velocidad de corrosión.
M. V. Popa, et. al. <sup>36</sup>	Evaluación de tres pigmentos minerales por la técnica de espectroscopia de impedancia, en un medio de 3% NaCl, a una temperatura de 25° C por 1500 hrs, en un rango de frecuencia de $10^{-1}$ - $10^5$ Hz. Concluyen que el tamaño de partícula del pigmento, gravedad específica y la habilidad de absorción son factores que influyen en la corrosión.
Julio J. Suay, et. al. <sup>37</sup>	Investigación de las propiedades primarias de recubrimientos anticorrosivos con técnicas electroquímicas en un mínimo de tiempo. Para este trabajo utilizaron acero con una capa de fosfato a diferentes espesores, el grosor de la película del recubrimiento es de 20-25 $\mu\text{m}$ , en una solución de NaCl a 3.5%, por un periodo de 300 días, utilizaron como contraelectrodo acero al carbón y de referencia uno de calomel saturado. Ellos estudiaron los factores que influyen en la corrosión como espesor del recubrimiento y influencia del sustrato.
Idalina V. Aoki, et. al. <sup>38</sup>	Evaluación por la técnica de impedancia de latas de aluminio que se utilizan para comida, a las que se determina la velocidad de corrosión. Utilizan un arreglo de tres electrodos (electrodo de platino y electrodo de calomel), el medio que utilizan fue ácido cítrico al 0.75 w/w, el intervalo de frecuencia fue de 100 o 10 mHz.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Continuación de la tabla 4.3.

AUTOR	UTILIDAD
C. R. Tomachuk, et. al. <sup>40</sup>	Evaluación de un recubrimiento orgánico: transporte de iones, proceso de transferencia de carga, delaminación y cambio en la composición de recubrimiento. Utilizaron acero electrogalvanizado, utilizan como recubrimiento acrílico y epóxico-fenólico con un espesor de 23 y 28 $\mu\text{m}$ , respectivamente, en una solución de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ a pH 10, en un rango de frecuencia de $10^{-2}$ a $10^3$ Hz con un electrodo de calomel y otro de aluminio.
E. P. M. Van Westing, et. al. <sup>44</sup>	Valoración de recubrimiento epóxico con un agente curante por la técnica de espectroscopia de impedancia (en un rango de 1kHz y 10 kHz), las muestras (acero) estuvieron sumergidas en una solución de NaCl al 3%. Los resultados muestran que fue necesario el uso de un elemento de fase constante para entender el fenómeno.
T. Montea, et. al. <sup>45</sup>	Estudio de las propiedades protectoras de un recubrimiento orgánico con diferentes concentraciones en peso del agente curante (substrato acero templado), fueron estudiadas por la técnica de espectroscopia de impedancia (EIS) entre un rango de 65 kHz y 1 MHz; las variables que tomaron en cuenta son : el efecto de la composición del recubrimiento, espesor de la película y temperatura. Concluyen que los factores que influyen en la corrosión son dos: el primero es la absorción de agua y el segundo es la difusión de $\text{Cl}^-$ entre el recubrimiento y el substrato.
John M. McIntyre et. al. <sup>46</sup>	Utilización de la impedancia como una herramienta para evaluar tres tipos de recubrimientos base epóxicos, las mediciones de EIS se hacen en el rango de 5Hz a 100Khz, utilizan un electrodo de platino y de calomel saturado. Predicen la protección a la corrosión, porosidad, absorción de agua y delaminación del recubrimiento.

**TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN**

TESIS NO SALE  
 DE LA BIBLIOTECA

Continuación de la tabla 4.3.

AUTOR	UTILIDAD
Shu-Yohn Zhang, et. al. <sup>47</sup>	Estudio los cambios que suceden entre la interfase recubrimiento-metal, con la ayuda del EIS. Las resinas epoxicas que utilizaron son EP y EPA, el curado de la pintura es en a vacío y a diferentes temperaturas (80-180° C); utilizan como electrodo de trabajo uno de aluminio y de referencia uno de calomel. Lo que determinan es la presencia de agua en la matriz del recubrimiento, que es medida por la capacitancia de la doble capa. La saturación de agua entre el sustrato y medio provoca falta de adherencia y formación de óxido, lo que provoca la delaminación. Estos cambios los atribuyen a la cantidad de volumen libre en la resina y a que la estructura del recubrimiento no es homogénea.
C. G. Oliveira, et. al. <sup>48,49</sup>	Estudio de un acero Galfan (ZA 255) pintado con cuatro diferentes poliester/acrilato y secado con UV, el medio que utilizaron fue NaCl al 3% a diferentes temperaturas: ambiente y de 50-70° C, por aproximadamente 20 días; las mediciones de EIS se hicieron en un rango de 50 kHz a 5 mHz. A las conclusiones que llegaron son que la técnica de impedancia puede estimar la degradación del metal, es susceptible al espesor del recubrimiento, los cambios de temperatura y el tiempo, estos factores afectan el grado de corrosión, lo anterior se lo atribuyen al transporte de especies a través de la pintura
L. W. Vasconcelos, et. al. <sup>50</sup>	Uso de la técnica de impedancia monitorean el comportamiento de un acero pintado con una pintura epóxica que contiene diferentes concentraciones de calcio/silica (PVC/CPVC), las mantiene sumergidas por 120 días en una solución de 0.01M de NaCl y 0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; utilizan electrodos de calomel saturado y sulfato saturado, el rango de frecuencia en el que trabajaron fue de 40 kHz a 1.6 mHz. Concluyen que la composición del recubrimiento afecta la formación de óxido de hierro.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Continuación de la tabla 4.3.

AUTOR	UTILIDAD
Réne Antaño-López, et. al. <sup>51</sup>	Utilización la técnica de espectroscopia de impedancia para dar una nueva interpretación a la relación entre la constante de tiempo y la capacitancia de la doble capa (trabajan en un rango de 100Hz y 100 µHz, en una solución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1M y pH de 4, sustrato hierro). Concluyen que es importante la capacitancia de la doble capa, que son relacionadas con la superficie y las reacciones intermedias que se llevan a cabo.
A. Mischczyk, et. al. <sup>52</sup>	Estudio del efecto de la temperatura en diferentes recubrimientos (polivinil, epóxico y acrílico) ya que éste afecta a las propiedades del recubrimiento. Trabajan a una temperatura de 20 y 55° C, y de -20 y 20°C, utilizan como sustrato acero. Con la ayuda de la impedancia (rango de frecuencia de 1MHz a 1mHz) demuestran que la variación de la temperatura influye negativamente a las propiedades del recubrimiento.
A. S. Castela, et. al. <sup>53</sup>	Con la técnica de espectroscopia de impedancia proponen el circuito equivalente de ese sistema (circuito RC). Utilizaron PVC, PVDF/PMMA y poliéster con un espesor de 200, 27 y 27 µm respectivamente, en una frecuencia de 50 kHz en una solución de NaCl de 3 y 0.3 % en peso a temperatura ambiente.

Como se puede apreciar la impedancia empieza a ser de mayor interés para evaluar y medir la corrosión en diferentes sistemas, medios, sustratos, etc. Desafortunadamente, no siempre es posible dar interpretación a la respuesta de impedancia, principalmente cuando los efectos por corrosión no pueden ser medidos debido a la impedancia del recubrimiento o también porque los procesos de difusión a bajas frecuencias consumen largos tiempos de exposición.<sup>(30)</sup>

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES.

Las conclusiones que se obtuvieron de esta investigación bibliográfica son las siguientes:

- ④ El proceso de corrosión debe ser visto como un hecho que pone en evidencia el proceso natural en el cual los metales vuelven a su condición primitiva y que ello conlleva al deterioro de los mismos. No obstante es este proceso el que provoca la investigación y el planteamiento de fórmulas que permitan alargar la vida útil de los materiales sometidos a este proceso.
  
- ④ En la lucha y control de la corrosión los recubrimientos anticorrosivos son de gran utilidad, sin embargo, su comportamiento protector varía debido a los diferentes factores a los que se encuentra sometida la estructura metálica como: temperatura, humedad, electrolitos, pH, condición superficial de los sustratos, composición química, tiempo de exposición, etc., los cuales hay que tomar en cuenta al momento de evaluar el tipo de corrosión.
  
- ④ Para la evaluación de recubrimientos anticorrosivos se pueden utilizar ensayos naturales, acelerados y/o electroquímicos.

- ◆ **Los ensayos naturales en atmósfera abierta se llevan a cabo a largo plazo (de uno a cuatro años de exposición), por lo que ésta es una de sus desventajas, sin embargo se obtienen buenos resultados. Algunos factores que influyen en la corrosión son: incidencia y constancia del viento, radiación UV, inclinación de los probetas, agentes corrosivos, humedad, tipo de atmósfera (marina, industrial, urbana o rural), temperatura (sea ambiental que del sustrato), tiempo de humectación, etc.**
  
- ◆ **Para el caso de ensayos acelerados (atmósfera cerrada), se utiliza la cámara de niebla salina (entre otras), en la cual se puede simular diferentes tipos de atmósfera en un corto tiempo, sin embargo, todavía está lejos de las condiciones naturales y por lo tanto no se puede extrapolar el tiempo de vida media del material expuesto; este tipo de cámaras también suministran información preliminar sobre el comportamiento de los metales en un medio corrosivo. Otra desventaja de los ensayos acelerados es que en ocasiones contradice la realidad.**
  
- ◆ **Los ensayos electroquímicos ofrecen resultados en corto tiempo, permiten analizar múltiples etapas y procesos involucrados, ofrecen alta reproducibilidad y la posibilidad de controlar la corrosión; con estas herramientas es posible hacer mejores selección de materiales.**

## **BIBLIOGRAFÍA.**

1. Diccionario Enciclopédico Salvat Universal (1994).
2. Biblioteca de Consulta Microsoft, Encarta 2002, Microsoft Corporation.
3. Enrique Otero Huerta, "Corrosión y degradación de materiales", Editorial Sintesis, S.A. Madrid (1997)
4. Javier Ávila y Joan Genescá, "Más allá de la herumbre I", Fondo de Cultura Económica, México, (1996)
5. "Ensayos electroquímicos como alternativa a la evaluación de recubrimientos anticorrosivos con cámara de niebla salina". C. Alcantara. Tesis UNAM, Fac. Química.(1998)
6. "Defectos y fallos de los materiales, su origen y eliminación" E.P. Polushkin. Ed. Paraninfo (1960)
7. "Evaluación electroquímica de placas metálicas expuestas a corrosión atmosférica mediante la técnica de ruido electroquímico". V. Torres, Tesis UNAM, Fac. Química (2001).
8. "Estimación de la corrosión atmosférica en la ciudad de México por la técnica de alambre sobre tornillo". D. Elizarrarás, Tesis UNAM, Fac de Química (1995)
9. "Recubrimientos protectores de los metales", R. M. Burns, Ediciones Interciencias, Madrid (1964).
10. ASTM D 1014-83 "Standard test method for conducting exterior exposure tests of paints on steel". Vol. 06.01, United States. (2000)
11. ASTM D 1150-55 "Single and multi-panel forms for recording results of exposure test of paints" Vol. 06.01, United States. (2000)
12. ASTM D 714-87 "Standard test method for evaluating degree of blistering of paints". Vol. 06.02, United States. (2000)
13. ASTM D 610-95 "Standard test method for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces". Vol. 06.02, United States. (2000)
14. ASTM D 609-90 "Preparation of cold-rolled steel panels for testing paint, varnish, conversion coating, and related coating products". Vol. 06.02, United States. (2000)

15. ASTM D 823-92 "Producing films of uniform thickness of paint, varnish, and related products on test panels". Vol. 06.01, United States. (2000)
16. ASTM D 16-98b "Standard Terminology for paint, related coating, materials, and applications". Vol. 06.01, United States. (2000)
17. ASTM D 660-87 "Standard test method for evaluation degree of checking of exterior paints" Vol. 06.02, United States. (2000)
18. ASTM D 661-86 "Standard test method for evaluating degree of cracking of exterior paints". Vol. 06.02, United States. (2000)
19. ASTM D 714-87 "Standard test method for evaluating degree of blistering of paints". Vol. 06.01, United States. (2000)
20. ASTM D 1654-79a "Standard method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments". Vol. 06.01, United States. (2000)
21. ASTM D 2803-82 "Standard test method for fillform corrosion resistance of organic on metal". Vol. 06.01, United States. (2000)
22. ASTM D 2933-74 "Standard test method for corrosion resistance of coated steel specimens (cyclic method)". Vol. 06.02, United States. (2000)
23. ASTM B 117-90 "Standard test method of salt spray (fog) testing". Vol. 06.01, United States. (2000)
24. "Evaluación de la corrosión subpelicular y adherencia en pinturas anticorrosivos". Ingeniera química metalúrgica María Elena Olvera Martínez. Tesis UNAM, Fac. Química. (1998)
25. "Evaluación de pigmentos anticorrosivos en pinturas de poliuretano" S. Colin. Fac. Química, Tesis UNAM (1997)
26. ASTM G 59 " Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements". Vol. 03.02, United States. (2000)
27. "Estudio de la respuesta electroquímica de la distribución geométrica del sistema acero al carbón en ácido sulfúrico mediante la técnica de ruido electroquímico". E. Aguilar, Fac. de Química, Tesis UNAM, (2001)
28. "Evaluación de la delaminación catódica en recubrimientos alquidáticos y epoxicos mediante la técnica de impedancia electroquímica" J. F. Cortes. Tesis UNAM , Fac. Química. (1996)

29. "Evaluación de pigmentos anticorrosivos empleados en pinturas mediante técnicas electroquímicas de corriente alterna". R. Morales. Fac. Química. Tesis UNAM, (1997).
30. "Utilidad de parámetros electroquímicos para evaluar recubrimientos anticorrosivos". Dr. José Luis Ramírez Reyes. XVI Congreso Sociedad Mexicana de Electroquímica, Santiago de Querétaro, México (2001).
31. "Ventajas y limitaciones en el uso de Impedancia Electroquímica para la evaluación de recubrimientos". E. Spengles, et. al. XVI Congreso Sociedad Mexicana de Electroquímica, Santiago de Querétaro, México (2001).
32. "Recubrimientos anti-corrosivos compuestos de polianilinas y polipirrol en acero carbón". D. E. Pacheco Catalán y M. A. Smit. XVIII Congreso de Electroquímica, Chihuahua, México (2003).
33. "Convencional DC electrochemical techniques in corrosion testing". J. Genesca, J. Mendoza, R. Duran y E- Garcia. Internatinal Corrosion Council, Granada, España (2002).
34. "Progress in EIS investigation of corroding interfaces. New data from the frequency response of their capacitance". R. Antaño-López, M. Kedam y H. Takenouti. 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Granada, España (2002).
35. "Comelation of AC impedance techique to Kuwait atmospheric corrosivity mapping of coated steel substrate". A. Husain, H. Al-Sumait y O. Al-Shamali. International Corrosion Congress, Granada, España (2002).
36. "Performance assessment of the mineral pigments by electrochemical measurements". M. V. Popa, P. Drod. E. Vasilescu, I. Mirza Rosca, A. Santana López y : Ángel. 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Granada, España (2002).
37. "Evaluation of anticorrosive primers accelerated electrochemical techniques". Julio J. Suay, Ma. Teresa Rodriguez, Juan J. Carpio, Kudama Razzaq y Juan J. Saura. 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Granada, España (2002).
38. "EIS and potentiostatic investigation of the electrochemical behaviour of Al cans in organic acid media". Idalina V. Aoki, Claude Deslouis, Juliana N. Donato, Hercilio G. De Melo y Bernard Tribollet. 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Granada, España (2002).
39. "Electrochemical behaviour of the phase structures of stainless in NaCl solution". Bein Cao, Tinsun Wu, Baofeng Ding, Jianhui Xie, S. H. Abubakin, Lin Zhang y Xiaohong Zhang. 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Granada, España (2002).



40. "No-rinse organic coating as studied via EIS". C. R. Tomachuk, L. De Rosa, T. Monte y F. Bellucci. 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Granada, España (2002).
41. "Corrosion rate measurements in reinforced concrete specimens using a portable corosimeter". Eric I. Moreno, Enrique Cob y Pedro Castro. XII International Materials Research Congress, Cancún, México (2003)
42. "Estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de TIC/TAC 30% y de INCONEL 617, depositados mediante un proceso de electrodo pulsante". G. González, O. Flores, C. González y B. Campillo. XII International Materials Research Congress, Cancún, México (2003).
43. "Determination of corrosion resistance of Ni-Based thermal spray coating applying LPR and electrochemical noise techniques". C. Cuevas-Arteaga, J. Porcayo-Calderon y G. González Rodríguez, XII International Materials Research Congress, Cancún, México (2003).
44. "The determination of coating performance using electrochemical impedance spectroscopy". E. P. M. Van Westing, G. M. Ferrari y J.H. W. De Wit. Electrochimical Acta, Vol. 39, No.7. (1994) 899-910
45. "Protection properties of epoxy-based organic coatings on mild steel". T. Monetta, F. Bellucci, L. Nicodemo and L. Nicolais. Progress in Organic Coating, 21 (1993) 353-369.
46. "Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coating optimization". John M. McIntyre y Ha Q. Pham. Progress in organic coating, 27 (1996) 201-207.
47. "Effect of polymeric structure on the corrosion protection of epoxy coatings". Suhg-Yohg Zhang, Yi-Fu Ding, Shan-Jun Li, Xiao-Wen Luo y Wei-Fang Zhou. Corrosion Science 44 (2002) 861-869.
48. "Ranking high-quality paint systems using EIS. Parte I: intact coatings". C. G. Oliveira y M. G. S. Ferreira. Corrosion Science 45 (2003) 123-138.
49. "Ranking high-quality paint systems using EIS. Parte II: defective coatings". C. G. Oliveira y M. G. S. Ferreira. Corrosion Science 45 (2003) 139-147.
50. "Inhibitory properties of calcium exchanged silica epoxy paintings". L. W. Vasconcelos, I. C. P. Margarit, O.R. Mattos, F. L. Fragata y A. S. B. Sombra. Corrosion Science 43 (2001) 2291-2303.

51. "New interpretation of the electrochemical impedance: experimental approach to the relaxation time constant and the double layer capacitance". René Antaño-López, Michel Keddam y Hisasi Takebouti. 7<sup>th</sup> International symposium on electrochemical method in corrosion research, EMCR 2000, Budapest, Hungary -May 28 - 1 June 2000.
52. "Effect of environmental temperature variations on protective properties of organic coatings". A. Miszczyk y K. Darowicki. Progress in organic coatings 46 (2003) 49-54.
53. "Assessment of water uptake in coil coating by capacitance measurements". A. S. Castela y A. M. Simoes. Progress in organic coatings 46 (2003) 55-61
54. "A review of impedance plot method used for corrosion performance analysis of painted metal". G. W. Walter, Corrosion Science, Vol. 26, No. 9 (1986) 681-703.