



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIERRO GRIS PAVONADO SELLADO CON CERAS
MICROCRISTALINAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

CHRISTIAN JESÚS MECILLAS CRUZ

ASESOR DE TESIS

M. I. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019



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: **Profesor: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ**

VOCAL: **Profesor: SERGIO LÓPEZ LEÓN**

SECRETARIO: **Profesor: PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA**

1er. SUPLENTE: **Profesor: DAVID TURCIO ORTEGA**

2do. SUPLENTE: **Profesor: JOSE FERNANDO FLORES ÁLVAREZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D

ASESOR DEL TEMA: PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

(nombre y firma)

SUSTENTANTE: CHRISTIAN JESÚS MECILLAS CRUZ

(nombre y firma)

Agradecimientos



Esta tesis de Licenciatura fue realizada gracias a los recursos otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, con la referencia: Proyecto Ciencia Básica 239938.

ÍNDICE

Resumen.....	6
1 Hipótesis.....	7
2 Objetivos.....	7
3 Introducción.....	8
3.1 Corrosión.....	8
3.2 Protecciones temporales para patrimonio cultural metálico.....	9
3.3 Pavonado.....	10
3.4 Ceras Microcristalinas.....	12
3.5 Métodos para Determinar la Eficiencia de Protección.....	14
3.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	15
3.5.2 Representación de Impedancia.....	18
3.5.3 Diagrama de Nyquist.....	18
3.5.4 Diagrama de Bode.....	20
3.6 Circuitos eléctricos equivalentes (CEE).....	21
3.6.1 Extrapolación de Tafel.....	24
4 Metodología Experimental.....	28
4.1 Preparación de solución y probetas de hierro gris.....	28
4.2 Aplicación de Pavonado.....	29
4.2.1 Pavonado en frio (Perma blue).....	29
4.2.2 Pavonado Belga.....	29
4.3 Evaluación electroquímica.....	30
4.4 Aplicación de cera microcristalina.....	31
5 Resultados y análisis de resultados.....	33

5.1	Caracterización metalográfica.....	33
5.2	Evaluación Electroquímica de pavonado	35
5.2.1	Testigo.....	35
5.2.2	Comparación de Pavonado Belga y Perma blue	37
5.2.3	Curvas de Tafel	45
5.3	Análisis Visual de los Pavonados de armería Perma blue y Belga	47
5.4	Probetas testigo selladas con ceras microcristalinas	48
5.4.1	Testigo recubierto con Cera microcristalina Diagramas de Nyquist, Bode modulo y Bode Fase.....	48
5.4.2	Pavonado Perma Blue sellado con Cera Microcristalina	52
	Diagramas Nyquist, Bode modulo y Bode fase.....	52
5.4.3	Análisis visual de Probeta Testigo y Pavonado Perma Blue sellado con cera microcristalina.....	58
6	Conclusiones	61
7	Bibliografía.....	62

RESUMEN

Las fundiciones de hierro están presentes en objetos de interés histórico y cultural en todo el mundo. Su preservación es importante dado que es la parte de la herencia que se dejará a las futuras generaciones. Para los objetos pequeños como clavos y herramientas o algunas grandes como armaduras y cañones se ha propuesto el uso de ceras micro-cristalinas que por separado ofrecen protecciones temporales aceptables pero que implican la renovación periódica de la cera. Esta renovación lleva a problemas que pueden resultar en daño a la pieza metálica si esta no es retirada adecuadamente. Si la protección del pavonado se suma a la de la cera, es probable que los tiempos de mantenimiento se vean incrementados notablemente y entonces se tenga mejor desempeño anticorrosivo, mayor durabilidad y menor daño a las piezas que se desea proteger.

El método de recubrimiento es una protección pasiva contra la corrosión. La capa protectora aísla las superficies metálicas de los medios agresivos, como la humedad, las sales, los ácidos, etc.

La protección de corrosión temporal es un material que puede ser retirado fácilmente de la superficie metálica después de algún tratamiento. La importancia del término temporal radica tanto en la duración de la protección aplicada, como en el hecho de que puede eliminarse fácilmente, de modo que las superficies protegidas, si es necesario, pueden restaurarse a su estado original, por lo tanto, no está diseñado para ser permanente, como un sistema de pintura o revestimiento de plástico.

Es necesario que sean compatibles con etapas posteriores de restauración, particularmente compatibilidad con cualquier material como las pinturas, adhesivo, sellador, etc.

El objetivo de la restauración de los metales no es devolver la pieza a su estado original sino conservar los rasgos que la convirtieron en una pieza histórica.

1 HIPÓTESIS

El uso de ceras microcristalinas en el pavonado disminuye la resistencia de poros y aumenta la vida útil del pavonado, modificando el mecanismo de corrosión.

2 OBJETIVOS

- Determinar la eficiencia de protección anticorrosiva entre dos propuestas de pavonado.
- Determinar el mecanismo de corrosión del hierro gris pavonado y pavonado sellado con ceras microcristalinas.

3 INTRODUCCIÓN

Las fundiciones de hierro están presentes en objetos de interés histórico y cultural en todo el mundo. Su preservación es importante ya que es parte de la herencia que se dejará a las futuras generaciones. Un tratamiento comúnmente empleado en objetos de hierro y acero es el pavonado de la superficie, el cual ofrece un acabado que le da una mejor apariencia estética, además, es un producto de corrosión muy estable en condiciones atmosféricas. Los recubrimientos son métodos de protección pasiva contra la corrosión. La capa protectora aísla las superficies metálicas de los medios agresivos, como la humedad, las sales, los ácidos, etc. Un tipo de recubrimiento empleado en conservación es el uso de ceras micro-cristalina a objetos metálicos como clavos, herramientas, armaduras y cañones. Este método ofrece buena protección anticorrosiva, pero implica la renovación periódica de la cera. Si la protección del pavonado se suma a la de la cera como un sistema completo, los tiempos de mantenimiento se verán incrementados notablemente como consecuencia de un mejor desempeño anticorrosivo, mayor durabilidad y menor daño a las piezas que se desea proteger.

3.1 CORROSIÓN

La corrosión es un término que se utiliza para describir el proceso de deterioro de materiales metálicos (incluyendo tanto metales puros, como aleaciones), mediante reacciones químicas y electroquímicas[1]. Este proceso es frecuente debido a que los metales reaccionan con el medio ambiente de forma espontánea, produciendo una capa de óxido. A temperatura ambiente el proceso de corrosión que predomina es el electroquímico, es decir, el desgaste de los metales ocurre por disolución anódica. Una reacción anódica es siempre una reacción de oxidación y por lo tanto

estas reacciones tienden a destruir el metal anódico disolviéndolo como un ion o haciendo que vuelva a su estado combinado, como por ejemplo el óxido férrico.

La electroquímica de las reacciones de electrodo se basa en las reacciones anódicas y catódicas que caracterizan su naturaleza electroquímica. La respuesta electroquímica del proceso de corrosión se estudia con los métodos electroquímicos de corriente directa (CD) y de corriente alterna (CA) y ruido electroquímico. La característica de los métodos electroquímicos es su bajo nivel de perturbación denominadas de bajo campo entre las que se encuentran las que no requieren perturbación alguna como el potencial, corriente y resistencia dc. Las que si requieren una pequeña perturbación como la resistencia de polarización lineal (R_p) y el método de Tafel para el cálculo de las velocidades de corrosión. De los métodos CA, el más común es el de impedancia (EIS), denominado Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y que por su complejidad e importancia para estudiar el fenómeno de corrosión, la cinética y sus mecanismos de control es uno de los más completos [2].

3.2 PROTECCIONES TEMPORALES PARA PATRIMONIO CULTURAL METÁLICO

La protección temporal es un proceso donde se aplica un material que puede ser retirado fácilmente de la superficie metálica después de algún tratamiento. La importancia del término temporal radica tanto en la duración de la protección aplicada, como en el hecho de que puede eliminarse fácilmente lo que implica su reversibilidad, de modo que las superficies protegidas, si es necesario, queden en su estado original para restaurarse. No está diseñado para ser permanente, como un sistema de pintura o revestimiento plástico. Durante este periodo temporal, debe proporcionar una adecuada protección contra la corrosión del metal, ya sea en la fabricación, el montaje, el almacenamiento o exposiciones fijas.

Proporcionan una barrera resistente al agua y al oxígeno, debido a su efecto barrera, además de que algunos sistemas contienen inhibidores. El recubrimiento que se

utilice debe proporcionar protección a una variedad de diferentes atmósferas corrosivas, en ambiente marino, urbano y rural. Otros factores que afectan el desempeño de los recubrimientos son: temperatura, humedad, radiación UV, etc.[3]

Es necesario que sean compatibles con etapas posteriores de restauración, particularmente compatibilidad con cualquier material como las pinturas, adhesivo, sellador, etc.

El objetivo de la restauración de los metales no es devolver la pieza a su estado original sino conservar los rasgos que la convirtieron en una pieza histórica.

3.3 PAVONADO

Los orígenes del pavonado son un tanto inciertos. Lo que sí se conocía es que una vez que se calentaba el acero hasta alcanzar un tono azulado y se sumergía en aceite, aumentaba considerablemente su resistencia a la oxidación. La apariencia negra azulada del óxido de hierro, es similar al plumaje de un pavo, es lo que le da el nombre al proceso.

Con todo lo anterior se entiende por pavonado al producto (óxido) de color azul, negro o café, con que a modo de barniz se cubre la superficie de los objetos de hierro y acero para preservarlos de la oxidación y en algunos casos mejorar su punto de anclaje en la superficie. Este tipo de tratamiento se aplica para aumentar la resistencia a la corrosión atmosférica, el pavonado sólo influye sobre las propiedades superficiales. Por otro lado, la contaminación en todos los aspectos se ha convertido en un problema a nivel mundial lo que ha provocado, y seguirá agravándose, grandes y graves trastornos al equilibrio ecológico del medio ambiente en el que vivimos. Uno de los problemas más graves causados por los avances de la tecnología, es la corrosión de los materiales como consecuencia de la agresividad atmosférica incluyendo la destrucción de las estructuras metálicas, construcciones, materiales y aleaciones debido a que el 80 % están expuestos a este medio. Existen muchos tipos

de contaminantes como son: humo, lluvia "ácida", polvo, cenizas, diversos gases como el SO_2 , el NO_x y otras sustancias. Uno de los recubrimientos importantes en el sector de la metalurgia, consiste en el pavonado ya que se trata de un tratamiento poco costoso y bastante eficaz. El pavonado es la protección contra la corrosión de toda la superficie del metal, el color negro de la pieza no es más que la oxidación de la superficie de éste de manera controlada formándose así óxido férrico, que protege el hierro. Esta fina capa no es homogénea, en la superficie de la pieza habrá poros donde no se haya oxidado debido principalmente a partículas de suciedad o grasa no visible al ojo humano y es por aquí por donde la corrosión es más fuerte, ya que sólo puede penetrar por esta pequeña superficie y lo hará hacia el interior, existiendo la posibilidad de formación de pilas locales. La durabilidad del recubrimiento se basa en la adherencia con el sustrato, esto quiere decir que cualquier material presente en la superficie del metal a recubrir influirá en dicho proceso[4].

Algunos de los procedimientos industriales utilizados consisten en el oxidado electrolítico, que da un tono pardo oscuro y se ejecuta descomponiendo el agua al hacer pasar corriente y cuyo ánodo es el objeto metálico.

También se oxida por medio de baños o pinturas de sales metálicas oxidantes, en general venenosas tanto ellas como sus vapores, por lo que deben ser manejadas por especialistas en estos procedimientos. Los tonos negros y azules se dan por las sales de diversos metales y el colorante correspondiente. El óxido de hierro que se forma protege el hierro subyacente de posteriores ataques.

En el pavonado por oxidación lenta la mezcla pavonante es una pasta y se aplica con cepillo en sucesivas etapas, los acabados son diferentes según la fórmula utilizada[5].

La capa de óxido de hierro reportada es porosa, lo que le proporciona unas características absorbentes, esto beneficia su capacidad para adoptar diversas coloraciones[6]. Sin embargo, esta porosidad no es buena desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión. Para mantener la eficacia aislante de la barrera de óxido a pesar de su carácter poroso, es conveniente aplicar un sellador en forma de aceite de pino, cera, o laca.[7]

3.4 CERAS MICROCRISTALINAS

Las ceras son ésteres de los ácidos grasos con alcoholes de peso molecular elevado, son altamente insolubles en medios acuosos y a temperatura ambiente se presentan sólidas y duras. Por su carácter hidrófobo, repelen el agua, y a nivel orgánico recubren tejidos dándoles consistencia y protección frente la acción externa, como lubricantes o impermeabilizantes. Las ceras tienen un conjunto de propiedades que las hace muy útiles en un amplio rango de aplicaciones: velas, alumbrado, protector de maderas, papel, telas y cuero, como conservante e impermeabilizante, cerillas y cartuchos de munición. Utilizada como material dieléctrico debido a su propiedad aislante.

Las Parafinas son productos cerosos derivados del petróleo, se compone de hidrocarburos de cadenas rectas, sin ramificaciones, tienen estructura “macrocrystalina” y longitudes de C18 hasta C40, con peso molecular entre 320 y 560, presentan consistencia sólida a temperatura ambiente.

Las parafinas son sometidas a procesos de refinación (eliminación de aceite) para dar como resultado una variedad de grados, clasificados por su punto de fusión.

Las parafinas macrocrystalinas poseen buenas propiedades aislantes y de rigidez. Las parafinas microcrystalinas son cristales pequeños con puntos de fusión más alto que el de las macrocrystalinas, se caracterizan por poseer más resinas que le otorgan su flexibilidad y adhesividad. Las parafinas semirrefinadas poseen un contenido de aceite superior al 1,5% y poseen menor rigidez.

La Ceresina y la Ozoquerita son otros tipos de cera que se obtienen por mezclas de parafinas con hidrocarburos.

Es una materia sólida, untuosa, inerte, impermeable, brillante, resbaladiza y ofrece una gran plasticidad. Son de alta pureza, excelente brillo y olor reducido, son no reactivas y tienen excelente estabilidad a la oxidación.

No inflamable / No oxidante / No corrosivo / No explosivo / No toxico / No asfixiante / No irritante / No radioactivo / Inodora / Insípida / Incolora a blanca / semi traslucida

/ grasosa al tacto / soluble en cloroformo, éter, benceno y disulfuro de carbono / punto de ebullición (760 mm Hg) > 370°C / Punto de Congelación 48 – 58 °C / Punto inflamación 204°C / Punto auto ignición 245°C.

Las ceras presentan formulaciones sintéticas similares a las ceras de origen natural, pero resultan más estables, tienen varios grados de dureza y puntos de fusión diferentes. Las partes metálicas, ensambladas en maquinaria o en diversos artefactos, deben ser protegidas contra la corrosión, sobre todo cuando están expuestas directamente a la humedad, lluvia o nieve. Además de los numerosos tipos de materiales utilizados para envolver las partes metálicas, en muchos casos existe la necesidad de aplicar un recubrimiento protector directamente sobre la superficie del metal.

Las ceras funcionan como una excelente barrera contra la humedad, por lo que son muy efectivas en los sistemas de protección contra la corrosión. Para el desarrollo de propiedades específicas, pueden ser utilizadas en formulaciones con compuestos bituminosos, aceites base y otros inhibidores de la oxidación. En los metales se han utilizado solas, mezcladas con las películas protectoras o como capas hidropelentes sobre éstas. Algunos conservadores-restauradores aún utilizan las ceras microcristalinas como películas protectoras aplicándolas directamente en el metal ya que disminuye el brillo que dejan las resinas sintéticas en las superficies, pero presenta varias desventajas: no es reversible, cambios de color y su poca estabilidad ante los factores ambientales. Por tanto, su utilización deberá restringirse siempre a su aplicación sobre superficies metálicas previamente protegidas con películas de resina sintética y a piezas con un mantenimiento y control constantes por ejemplo, piezas de museo, nunca utilizarlas como protección de metales al exterior.[8]

La capa protectora se aplica sumergiendo el artículo a envasar en cera caliente. Dependiendo del tipo de cera, la temperatura de trabajo puede llegar a ser superior a los 100 °C.

3.5 MÉTODOS PARA DETERMINAR LA EFICIENCIA DE PROTECCIÓN

Los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y tiempo con el flujo de corriente generada por la transferencia de electrones que se desprenden de una superficie metálica en un medio electrolítico[9, 10].

En los procesos electroquímicos, la corrosión sucede en 2 reacciones electroquímicas que suceden al mismo tiempo cuando el metal es expuesto a un ambiente de un electrolito. Las técnicas electroquímicas son una herramienta valiosa, para hacer estudios y mediciones de los procesos corrosivos a nivel de la interfase, entre el electrolito, el recubrimiento y el sustrato metálico. También son empleadas para determinar las velocidades de corrosión en medios específicos y evaluar o controlar el poder oxidante del medio electrolítico[11, 12].

Para hacer estas mediciones electroquímicas se necesita una celda electroquímica (Fig. 1.1), la cual tiene los siguientes componentes:

- i) Electrodo de trabajo (ET). Material metálico sujeto a corrosión (Hierro).
- ii) Electrodo de Referencia (ER). Calomel saturado (Hg/HgSO_4), Cobre sulfato de cobre (Cu/CuSO_4), o también de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).
- iii) Electrodo Auxiliar. Barra de Grafito o un alambre de Platino.
- iv) Electrolito. Es un medio continuo y conductor que está compuesto de iones en solución.

Para realizar las mediciones se requiere de un equipo electrónico de medición denominado potencióstato y/o una fuente de poder.

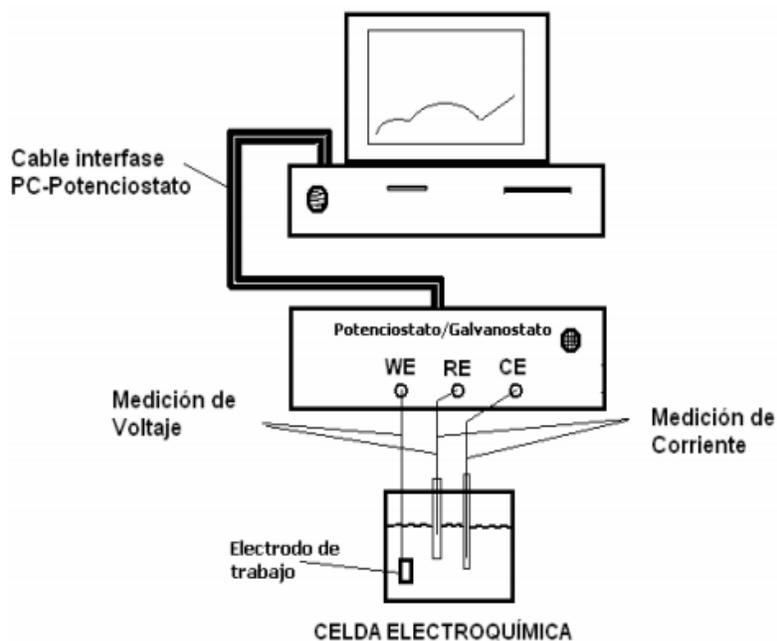


Figura 1. 1. Esquema de una celda electroquímica con los componentes de equipo.

3.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes, el seguimiento de procesos electroquímicos y la evaluación de su cinética, o en el estudio procesos de interés tecnológico y científico como los de electro catálisis, la obtención de productos electro depositados, la corrosión entre otros. Publicaciones recientes ilustran su aplicación a la caracterización aún de recubrimientos duros, pero en algunas de ellas no se ha explotado la potencialidad de esta técnica. [13]

El método se define como una técnica electroquímica en donde una señal de corriente alterna es usada, como un estímulo de frecuencia variable (potencial, corriente), a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta ha dicho estímulo. La técnica de impedancia al emplear una señal de corriente alterna involucra a las propiedades: magnitud, amplitud y una frecuencia característica que cambia con respecto al tiempo [14].

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica ha sido utilizada por su facilidad para monitorear los cambios que presenta una superficie metálica o un recubrimiento, ya sea orgánico o inorgánico, aplicado sobre un metal cuando son expuestos a una variedad de ambientes agresivos. Además, permite separar los distintos fenómenos elementales que tienen lugar sobre el metal que se corroe; esta técnica se realiza a bajo campo, lo cual posibilita el análisis que involucra a las reacciones electroquímicas y la posible adsorción de productos, también se puede ver el transporte de materia por difusión, etc. La técnica emplea altas y bajas frecuencias con amplitud constante, con el fin de poder contar con una minuciosa respuesta por parte del material en los procesos mencionados anteriormente. Así cualquier propiedad intrínseca que afecte la conductividad del sistema electrodo/electrolito y su correspondiente interacción con el medio que lo rodea, o un estímulo externo.

Los parámetros derivados a partir del espectro de impedancia caen generalmente en dos categorías:

-Aquellos asociados sólo con el mismo material, tales como; la conductividad, la constante dieléctrica, la movilidad de cargas, las concentraciones de equilibrio de especies cargadas.

-Aquellos concernientes a la interfase electrodo-electrolito, tales como; la absorción, las constantes de rapidez de reacción, la capacitancia en la región de interfase, y el coeficiente de difusión de especies reaccionantes, así como de especies neutras en el electrolito mismo[2].

La gran ventaja de emplear EIS está en el hecho de que es una técnica semi-estacionaria, la cual es capaz de tener acceso a fenómenos de relajación cuyos tiempos varían sobre muchos órdenes de magnitud.

Cuando se aplica una pequeña magnitud de corriente alterna tanto al electrodo de trabajo como al auxiliar, se puede medir la impedancia del electrodo bajo estudio y obtener los valores para un cambio de fase sobre un amplio rango de frecuencias en corriente alterna. Esta información es interpretada basándose en una variedad de modelos de un circuito eléctrico equivalente, es decir, una combinación de elementos eléctricos que se comportan en forma similar al electrodo en estudio. Siendo esto un ensamblaje de circuitos análogos para que, a partir de sus magnitudes poder hacer predicciones y obtener cuantitativamente estimaciones de las características de corrosión. Es por esto que, al referirse a las series de elementos eléctricos involucrados en un sistema electroquímico, el proceso de corrosión resulta ser de carácter eléctrico. De aquí se puede simular mediante el uso de los llamados circuitos eléctricos, la respuesta del sistema corroído. La resistencia eléctrica es la capacidad de un componente de un circuito eléctrico de resistir el paso de una corriente. La ley de Ohm define la resistencia en función de un voltaje E y una corriente I .

$$R = \frac{E}{I} \quad (1)$$

Sin embargo, la ecuación anterior solo es aplicable a un elemento de circuito en particular, al resistor ideal, que posee ciertas características: cumple la ley de Ohm en todo nivel de corriente y potencial; el valor de resistencia es independiente de la frecuencia y las señales de corriente AC y el voltaje a través de un resistor están en fase una con otra.

En la realidad, los elementos de un circuito eléctrico tienen un comportamiento mucho más complejo, por lo que es necesario definir otro concepto más completo de la resistencia. La impedancia electroquímica, como la resistencia, es la capacidad de los elementos de un circuito eléctrico a resistir el flujo de una corriente eléctrica, pero no se encuentra limitada por las propiedades del resistor ideal.

Debido al tamaño de la señal de excitación, que oscila entre 1 y 10 mV, se espera que la respuesta del sistema sea pseudo-lineal. En un sistema lineal o pseudo lineal, la respuesta en corriente a un potencial sinusoidal será sinusoidal a la misma frecuencia, pero a diferente fase (figura 1.2).

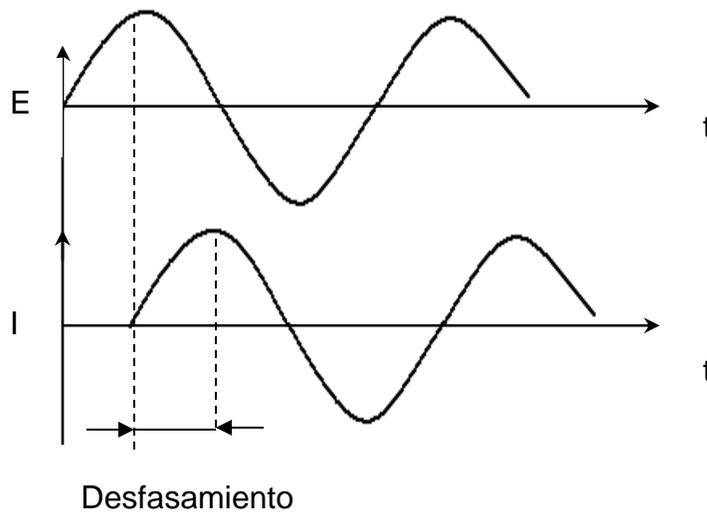


Figura 1. 2. Respuesta sinusoidal en corriente para un sistema lineal, como respuesta a la aplicación de una señal en potencial[15].

3.5.2 Representación de Impedancia

Existen varias maneras comúnmente usadas para la representación gráfica de los datos de impedancia obtenidos en un amplio rango de frecuencias. Los dos métodos principales son los diagramas de Bode y Nyquist.

3.5.3 Diagrama de Nyquist

Al graficar la parte real en el eje de las x's y la parte imaginaria en el eje de las y's, se obtiene el diagrama denominado de "Nyquist". La parte imaginaria es por tanto

negativa en el diagrama. Cada punto en el diagrama representa la impedancia a una frecuencia determinada.

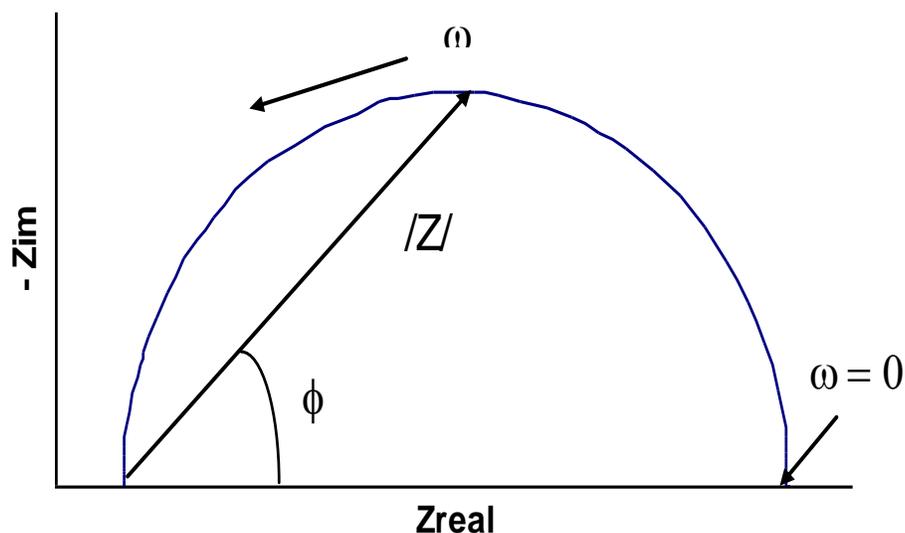


Figura 1. 3. Diagrama de Nyquist, Impedancia real vs. Impedancia Imaginaria.

En la figura 1.3, los datos de baja frecuencia se localizan en el lado derecho del diagrama y los de altas frecuencias a la izquierda del mismo. Sobre el diagrama de Nyquist, la impedancia puede representarse como un vector de magnitud $|Z|$, el ángulo entre este y el eje x es ϕ , donde $\phi = \arctan |Z|$. En este diagrama, es posible determinar el valor de la resistencia de la solución, al leer el valor de la intersección del diagrama con la Z real cerca del origen. Por otra parte, a valores de bajas frecuencias, la intersección del diagrama con el eje Z real es igual a la suma de la resistencia de la solución más la resistencia a la polarización del electrodo. Por lo que la resistencia a la transferencia de carga será igual al diámetro del semicírculo.

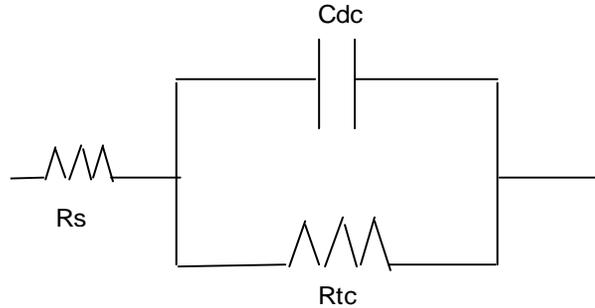


Figura 1. 4. Circuito equivalente de una constante de tiempo formado por la resistencia de la solución R_s , la Capacitancia de la doble capa electroquímica, C_{dc} y la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} .

El diagrama de Nyquist se obtiene a partir de un circuito como el que se muestra en la figura 1.4. El semicírculo en el diagrama es característico de una constante de tiempo. En general, y más aún en el caso de los recubrimientos, los diagramas de impedancia pueden presentar más de una constante de tiempo.

3.5.4 Diagrama de Bode

Otra representación característica de los resultados obtenidos por impedancia es el diagrama de Bode (Fig 1.5), en el cual se grafica en el eje de las ordenadas el logaritmo de la frecuencia, en tanto que en el eje de las abscisas se grafica tanto el logaritmo del módulo de la impedancia, como el valor del ángulo de fase. A diferencia del diagrama de Nyquist, el de Bode sí ofrece información explícita acerca de los valores de frecuencia en un punto determinado.

A partir de este diagrama, también es posible realizar una determinación de los valores correspondientes a la resistencia de la solución (R_s) y de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), y más aún, analizando recubrimientos, pueden obtenerse la resistencia de poro o de la película de pintura, al hacerse una lectura directa sobre el eje del $\log(Z)$. En sí, no es posible afirmar que el análisis de resultados de EIS puede basarse en un solo diagrama, ya que ambos son complementarios y muestran el comportamiento del sistema visto de diferente

perspectiva; de hecho, en el caso de los metales recubiertos es forzosamente necesario trabajar con ambos diagramas debido a la complejidad misma del sistema, ya que algunos fenómenos pueden ser enmascarados, especialmente los que ocurren a bajas frecuencias.

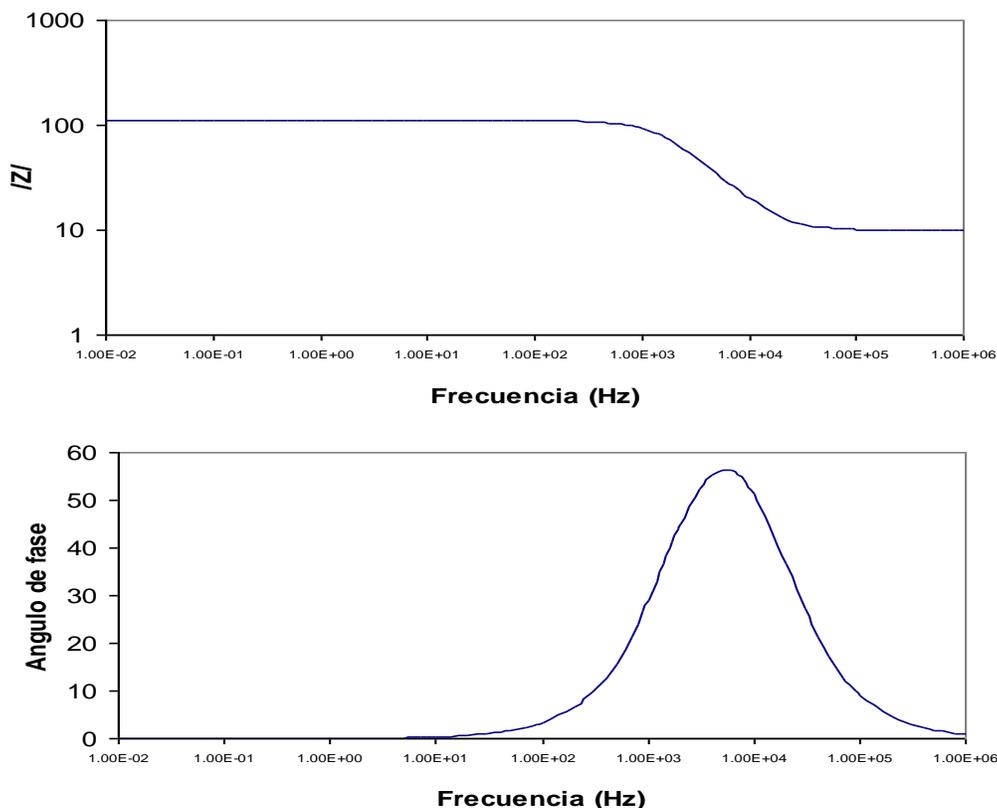


Figura 1. 5. Diagrama de Bode. Representación el módulo de la impedancia $|Z|$, y el ángulo de fase vs el logaritmo de la frecuencia.

3.6 CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES (CEE)

Con el fin de analizar la variación de la impedancia en una celda electroquímica, es conveniente considerar un circuito eléctrico (CE), que simule la interfase electrificada de un metal en solución, el cual, tiene ciertos elementos de circuitos eléctricos (resistores, capacitores, inductores, etc.), los cuales, pueden aproximarse al comportamiento real del fenómeno que ocurre. El circuito equivalente de Randles

(Gileadi, 1993) es uno de los más ampliamente utilizados, especialmente para representar un fenómeno controlado por transferencia de carga. Este circuito está formado por una resistencia, R_s , que representa la resistencia del electrolito, colocado en serie con un circuito paralelo formado por un capacitor, C_{dc} , y otro resistor R_{tc} , los cuales representan la interfase que se corroe. C_{dc} es la capacitancia de la doble capa electroquímica que resulta del ordenamiento de los iones adsorbidos y las moléculas de agua, en tanto R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, misma que se define por la siguiente ecuación de B-V.

$$i = i_0 \left(\exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a \right) - \exp \left(-(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c \right) \right) \quad (2)$$

$$\eta \rightarrow 0$$

$$R_{tc} = \frac{RT}{nFi} \quad (3)$$

Donde i_c es la densidad de corriente catódica, β_c es el coeficiente exponencial de Tafel y b_c es la pendiente catódica de Tafel (V/década).

En un sistema controlado por activación, R_{tc} representa la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. En términos del diagrama de Nyquist, el comportamiento de este CE se representa en la figura 1.6.

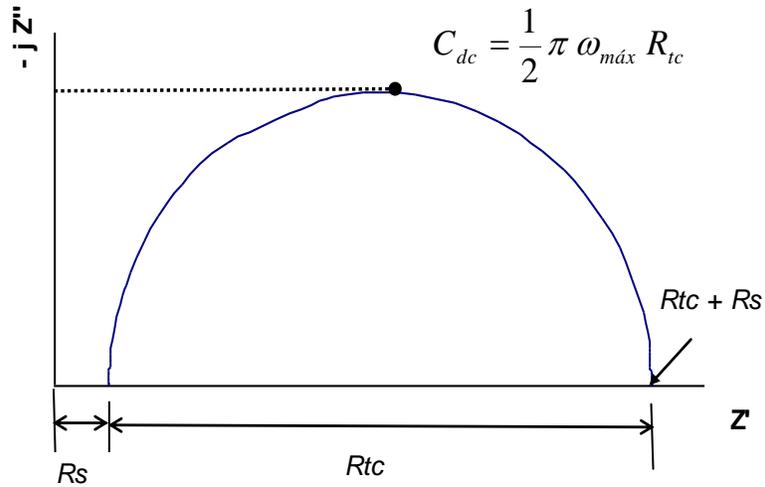


Figura 1. 6. Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles. Las intersecciones con el eje Z' a altas y bajas frecuencias son R_s y R_{tc} respectivamente.

Es muy poco probable que en la práctica se presente un caso como el descrito por el circuito de Randles, porque por lo general pueden presentarse efectos debidos probablemente a la concentración, adsorción de especies, difusión, y en un metal recubierto, además de los fenómenos de la intercara metal pintura, se presentan las contribuciones del recubrimiento, para lo cual es necesario incluir los parámetros de la película de pintura en el circuito[16] Propuso un modelo que simula el comportamiento de la pintura que se muestra en la figura 1.7.

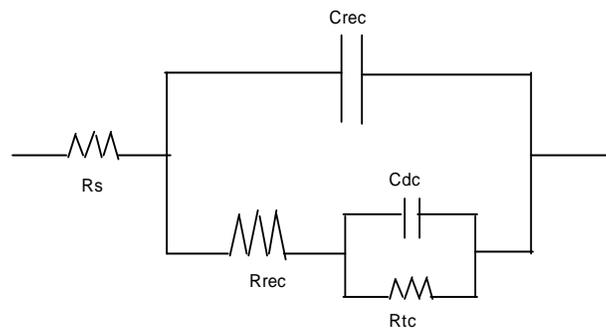


Figura 1. 7. Circuito equivalente que simula los parámetros (capacitancia resistencia) de un recubrimiento protector.

En este caso el primer circuito en paralelo representa las propiedades de una película que recubre al metal, la R_{rec} es interpretada como la resistencia de los poros del recubrimiento debida a la penetración de electrolito y a posibles áreas dañadas o defectos de la película, el capacitor C_{rec} es la capacitancia de la película de recubrimiento que actúa como un dieléctrico o aislante entre el metal y el electrolito [17]; mientras que el segundo circuito es el Randles “original” que simula la intercara metal-electrolito. En la figura 1.8 se muestra un diagrama de Nyquist y de Bode típico de una evaluación de EIS de un metal pintado, donde se presentan dos semicírculos y dos constantes de tiempo en el ángulo de fase, así como dos mesetas en el diagrama de Bode, comúnmente asociado a las contribuciones resistivas del sistema metal recubrimiento.

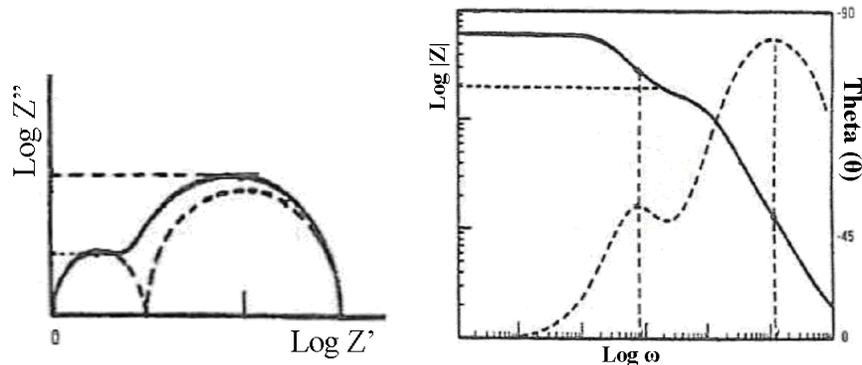


Figura 1. 8. Diagramas de EIS típicos de un metal recubierto.

3.6.1 Extrapolación de Tafel

Una curva de polarización se efectúa sobre un electrodo metálico, polarizándolo aproximadamente 300 mV en la región anódica (sobrepotencial positivo) y 300 mV en la región catódica (sobrepotencial negativo) a partir del potencial de corrosión.

La extrapolación es la relación lineal entre E y $\log(i)$ a un potencial de corrosión dado y corresponde a una reacción de corrosión controlada por la transferencia de carga, permitiendo determinar la corriente de corrosión, i_{corr} , como se muestra en la figura (1.9).

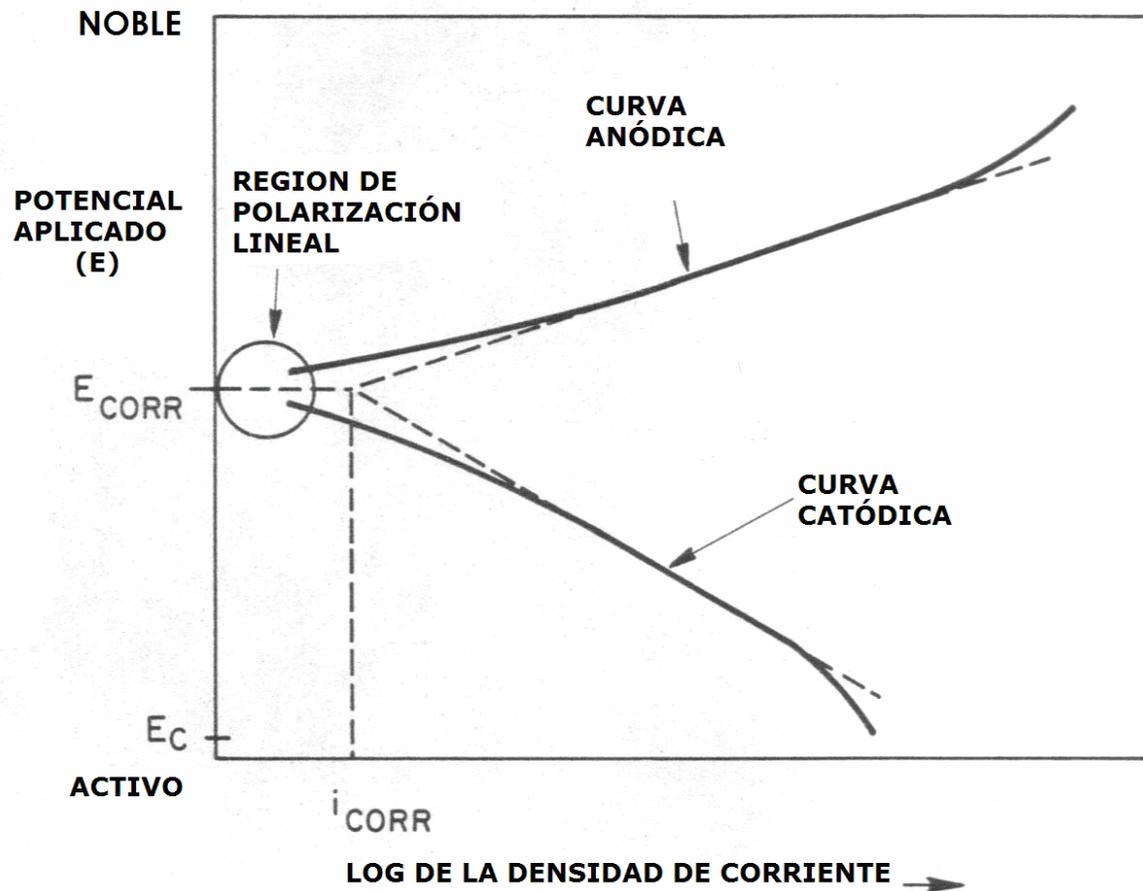


Figura 1. 9. Pendientes de Tafel

La ecuación de Tafel es una aproximación de alto campo de la ecuación general de Butler-Volmer para una i_a reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga, la cual se presenta a continuación (4).

$$i = i_0 \left(\exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a \right) - \exp \left(-(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c \right) \right) \quad (4)$$

Para un $\eta > 120$ mV, en donde $\eta = (E_{apl} - E_{corr})$, se tiene:

$$i_a = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha * F * \eta_a}{R * T} \right) \right)$$

Multiplicamos cada parte de la ecuación por log

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha * n * F * \eta_a}{2.303R * T} \quad (5)$$

Despejando - η_a

$$\eta_a = \frac{2.303 * R * T}{\alpha * n * F} \log \frac{i_a}{i_0} \quad (6)$$

Dejando todo en función de las densidades de corriente

$$\eta_a = b_a * \log \frac{i_a}{i_0} \quad (7)$$

Esta es la ecuación de Tafel para la rama anódica. En general para las dos ramas (anódica y catódica) se tiene:

$$\eta = b * \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (8)$$

De las leyes de los logaritmos

$$\eta = b(\log i \pm \log i_{corr}) \quad (9)$$

Siendo b la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde al modelo general de una recta ($y = mx + b$). Luego, una representación gráfica de η vs. $\log i$ debe ser una recta de pendiente b y ordenada en el origen de $b \log(i_{corr})$. Las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica η vs. $\log i$. Se expresan las pendientes de Tafel en mV/década.

Este método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollada por Wagner y Fasor[18].

Respecto a las curvas de polarización éstas pueden obtenerse en estado estacionario o bien en estado dinámico, las pruebas consisten en polarizar el electrodo hasta sobrepotenciales, $\eta \gg RT/F2$. Debido a esta gran polarización aplicada al electrodo de trabajo, es posible que tengan lugar cambios irreversibles sobre éste.

En la literatura se describe el procedimiento de cómo debe de llevarse a cabo una polarización, es una referencia obligada cuando se quiere polarizar tanto de manera estática como dinámica, en las pruebas potenciodinámicas de debe considerar si se va hacer a una velocidad de barrido lenta o rápida y sobre todo de cómo mantener el ambiente en condiciones reproducibles[18, 19].

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN Y PROBETAS DE HIERRO GRIS.

Se preparó una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.1M, porque es un compuesto con el cual se puede suponer que simula una atmósfera urbana donde se presenta corrosión por sulfuros y sulfatos en una etapa posterior.

Se seccionó un lingote de hierro gris en 15 probetas (Figura 4.1).

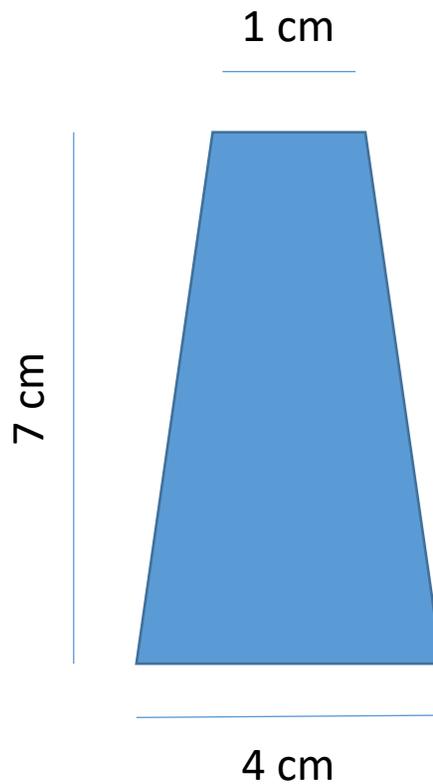


Figura 4.1 Diagrama de Probeta

Se realizó preparación metalográfica para caracterizar la superficie metálica y determinar el tipo de grafito, para lo cual no fue necesario atacar.

4.2 APLICACIÓN DE PAVONADO

4.2.1 Pavonado en frío (Perma blue)

Se limpiaron perfectamente las probetas a pavonar con un cepillo, agua y detergente comercial para desengrasar.

Se enjuagaron con agua fría y se procedió a secar con un paño limpio.

Se aplicó el pavonado con un cepillo de manera que estuviera empapado el metal, se dejó secar durante 5 minutos, posteriormente se volvió a cepillar para retirar el excedente; usando guantes de nitrilo en todo momento, y teniendo cuidado de que el pavonado estuviera de manera uniforme en la superficie ya que si hay algún escurrimiento éste se marcará sobre la superficie.

Se deja reposar durante 24 horas.

4.2.2 Pavonado Belga

La solución se preparó con 1000 gramos de hidróxido de sodio, y 300 gramos de nitrato de potasio en un litro de solución.

En un vaso de precipitado que contenía agua destilada, se agregó la sosa lentamente y después el nitrato de potasio se agitó con una varilla de vidrio.

Para la aplicación del pavonado la solución se llevó a una temperatura de 100° C, se usó una parrilla y se mantuvo en agitación constante con ayuda de un agitador magnético.

Se introdujeron las probetas al pavonado de manera que quedaron suspendidas durante 30min para garantizar que el tratamiento fuera homogéneo en toda la superficie, se mantuvo el volumen constante de agua (Figura 4.2).

Pasando el tiempo de inmersión se retiraron las probetas y se enjuagaron con agua para quitar excesos del pavonado.



Figura 4.2 Aplicación de pavonado Belga

A estos dos pavonados se les realizaron pruebas electroquímicas como se indica en la siguiente sección.

4.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

La evaluación electroquímica se realizó con un arreglo típico de tres electrodos; electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como referencia, barra de grafito como contraelectrodo y el hierro gris como electrodo de trabajo. Para la obtención de las mediciones se utilizó un potencióstato/galvanostato Gill AC.

Las pruebas electroquímicas se realizaron con la siguiente secuencia experimental: Mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) con una frecuencia de 1 medición por minuto durante 30 minutos.

Impedancia electroquímica (EIS). Con una amplitud de la señal de 20mV y en un intervalo de frecuencias de 10 KHz a 10 mHz. Se realizó el cálculo de la densidad de corriente de corrosión asumiendo control activacional a partir de la resistencia a la transferencia de carga mediante la ecuación de Stern-Geary.

Las curvas de polarización (CP) se realizaron con sobrepotenciales de $\pm 500\text{mV}$ con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) con una velocidad de barrido de 60 mV/minuto. Esta técnica solo se realizó el primer día de inmersión y el último día,

A las probetas testigo (hierro gris sin pavonar), se les realizó una medición diaria durante 7 días de inmersión.

Las probetas pavonadas se evaluaron diariamente durante 15 días de inmersión para determinar cuál de los dos tratamientos presentaba mejor desempeño en función de los días de inmersión. Una vez establecido el tratamiento de pavonado con el mejor desempeño, se le aplicó una capa de cera microcristalina para evaluar el sellado que ofrece dicha protección. Esta evaluación se realizó durante un mes, con una medición diaria los primeros 15 días y después se realizaron mediciones cada 3er día hasta cumplir 30 días.

Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

4.4 APLICACIÓN DE CERA MICROCRISTALINA

Se calentó sobre una parrilla eléctrica una probeta sin pavonar y una probeta pavonada. Una vez que se obtuvo la temperatura de 80°C en la probeta que es la temperatura de fusión de la cera microcristalina, se derriten 5 mg/cm² (Fig. 4.3) y se homogenizó sobre la superficie.



Figura 4.3 Perlas de cera microcristalina

Al término de la aplicación de la cera, se dejó enfriar la probeta a temperatura ambiente. Se procedió a homogenizar la cera aplicada sobre la superficie con una pistola de aire caliente a 80 °C y así garantizar una cobertura homogénea.

Terminado el proceso de aplicación de la cera microcristalina se montaron las probetas en una celda electroquímica para iniciar con las evaluaciones electroquímicas.

5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA

Se realizó un análisis de la composición química del hierro gris a través de espectroscopia atómica de masa (Chispa), los datos obtenidos se observan a continuación (Tabla 5.1).

Tabla 5.1 Composición química de hierro gris obtenida a través de emisión atómica de masa

Hierro Gris Clase 25 S.L.	C (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Mn (%)
Hierro Gris Clase 25 S.L. Nominal	3.632	2.472	0.532	0.105	0.545
	3.65	2.50	0.5	0.105	0.6

La aleación de hierro gris se encontró dentro de los rangos de composición de un hierro gris clase 25, ya que la composición química determinada se encuentra en los elementos aleantes (silicio y carbón) y su contenido se encuentran en dicha clasificación bajo norma ASTM A48-41[20].

Se tomaron las imágenes con un microscopio óptico, las cuales se muestran en la figuras 5.1 y 5.2.

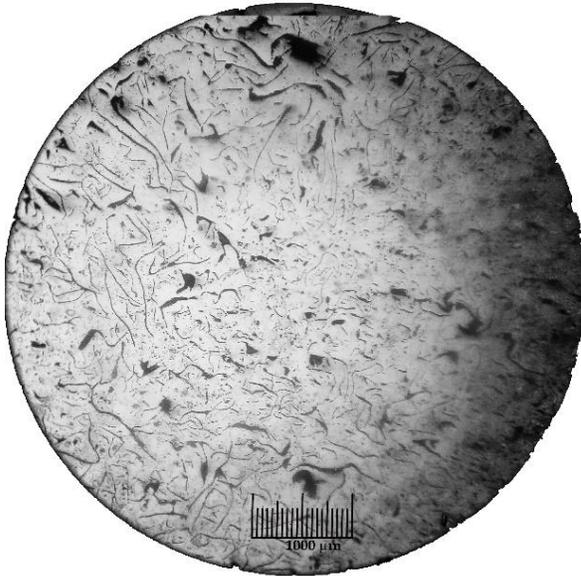


Figura 5. 1. Hierro gris 200X



Figura 5. 2. Hierro gris 400X

El grafito de las fundiciones puede tener cuatro formas principales: grafito laminar, grafito vermicular, grafito esferoidal y grafito nodular.

En la fundición gris ordinaria el grafito toma la forma de vetas pequeñas, este grafito se llama laminar.

El grafito identificado en las figura 5.1 y 5.2 se clasificó como tipo C, se muestra la microestructura de la fundición gris con vetas de grafito libre en forma de hojuelas, el cual se obtiene a causa de la inoculación generada por la adición de silicio.

5.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PAVONADO

5.2.1 Testigo

Se realizó la evaluación electroquímica del hierro gris en solución de Na_2SO_4 0.1M durante 7 días para determinar cómo cambia su resistencia con respecto al tiempo y tener un punto de comparación cuando la superficie es pavonada y determinar si el tratamiento ofrece una protección anticorrosiva.

A continuación, en la figura 5.3 se muestra el comportamiento del hierro gris sin pavonar.

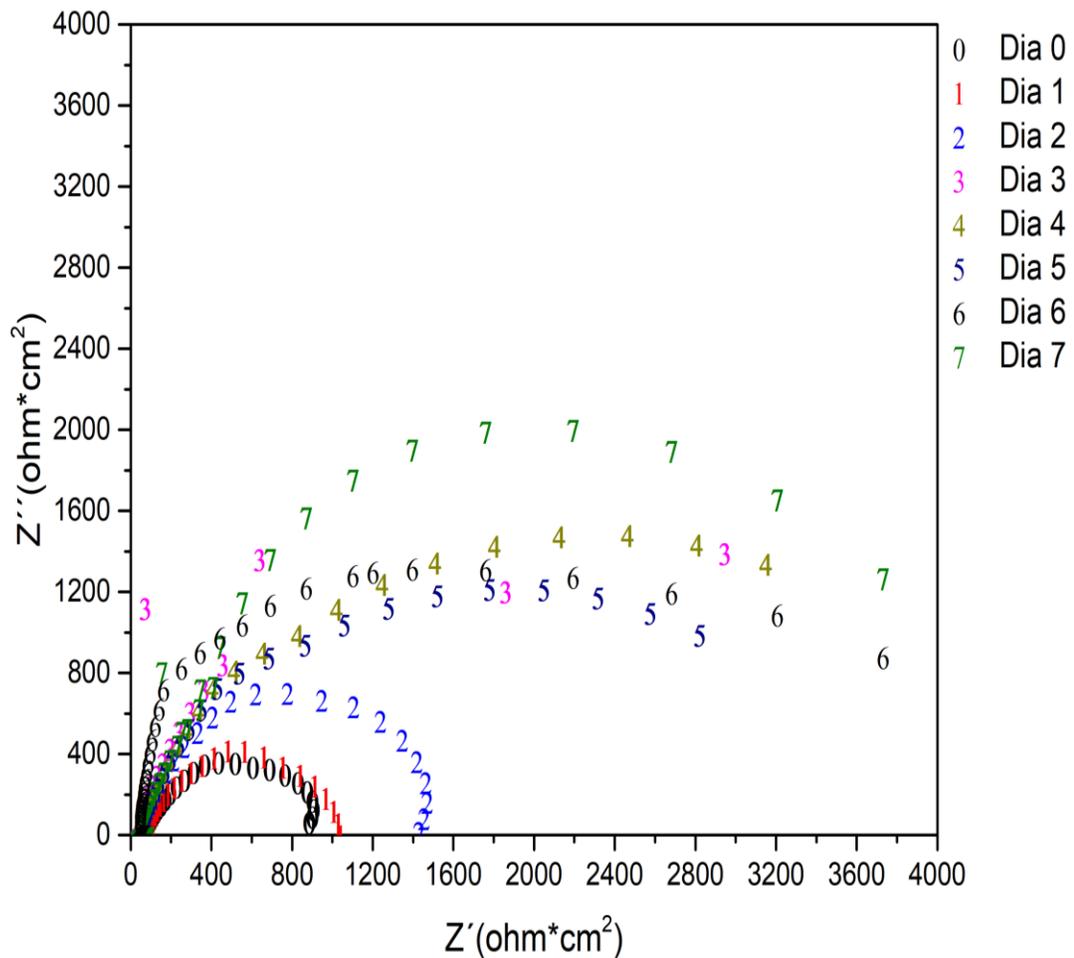


Figura 5. 3. Diagrama de Nyquist de la probeta testigo sin pavonar en la solución Na_2SO_4 0.1 M.

Se observa que la resistencia del electrolito está alrededor de 100 Ohm*cm² y no se registran cambios aparentes con respecto a los días de inmersión. Además, se observa que la resistencia a la transferencia de carga del hierro aumenta en función de los días de inmersión; para el día 1 se tiene una resistencia de 1 000 Ohm*cm², para el día 4 esta resistencia alcanza un valor de 4 000 Ohm*cm², este aumento se debe a la formación de productos de corrosión sobre la superficie que no son protectores pero sí ofrecen una contribución en resistencia y alcanza un valor máximo para 7 días de 4 500 Ohm*cm², estos productos de corrosión modifican el mecanismo de disolución del metal.

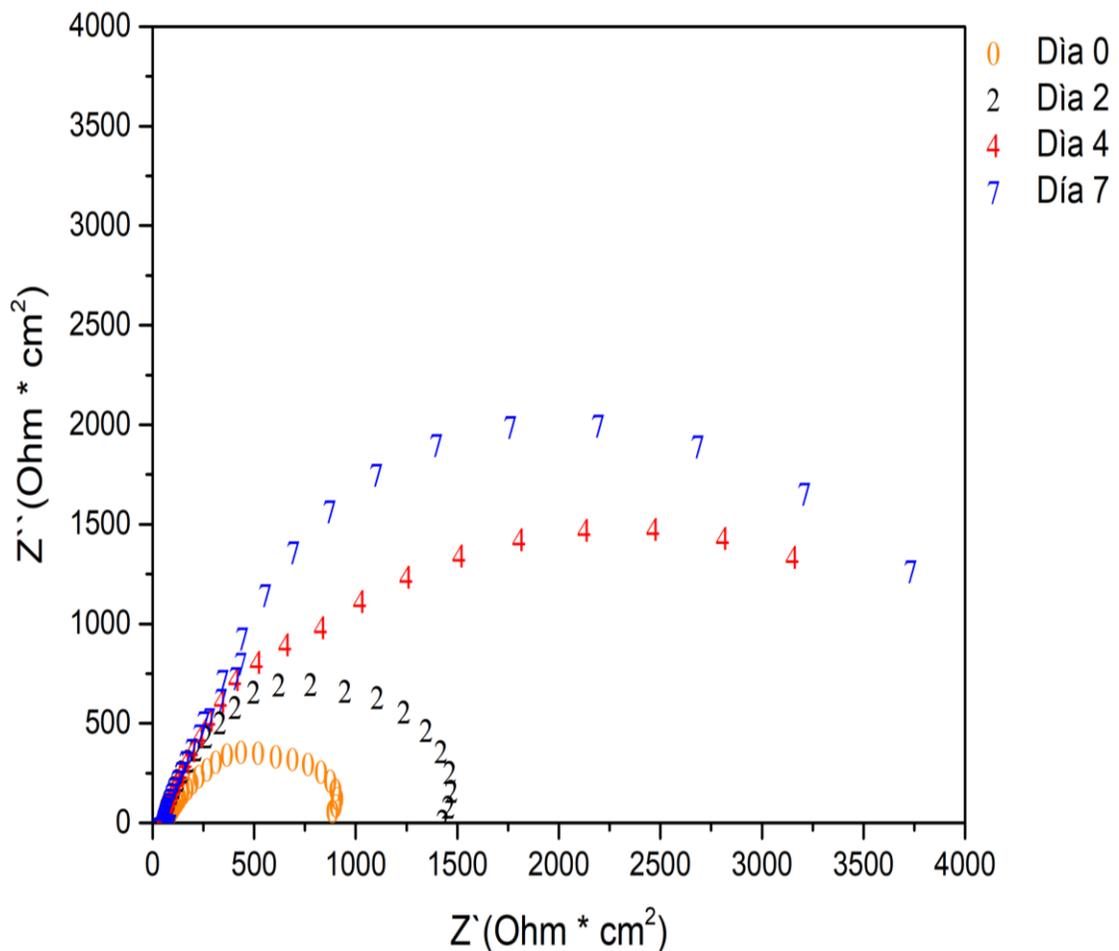


Figura 5. 4. Diagrama de Nyquist de la probeta testigo sin pavonar en la solución Na₂SO₄ 0.1 M.

En la figura 5.4 solamente se evaluaron los días 1, 2, 4 y 7 los cuales representaban los cambios más evidentes de la figura 5.3, se observa que la resistencia del electrolito se encuentra alrededor de los 100 Ohm·cm²; conforme pasan los días hay un cambio grande en la resistencia a la transferencia de carga en el día 0 se tiene un registro aproximado de 900 Ohm·cm², para el día 2 casi se duplica el valor de la resistencia al llegar a los 1 500 Ohm·cm², sin embargo, haciendo una extrapolación de datos de los días 4 y 7 se obtiene un valor aproximado a los 4 500 Ohm·cm², este aumento de resistencia se explica con los productos de corrosión del hierro formados en la superficie ya que estos no son pasivos.

5.2.2 Comparación de Pavonado Belga y Perma blue

5.2.2.1 *Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)*

Se evaluaron las dos propuestas de pavonado Belga y Perma blue a través de EIS para determinar cuál de estos tratamientos presenta una mayor eficiencia de protección anticorrosiva en función del tiempo.

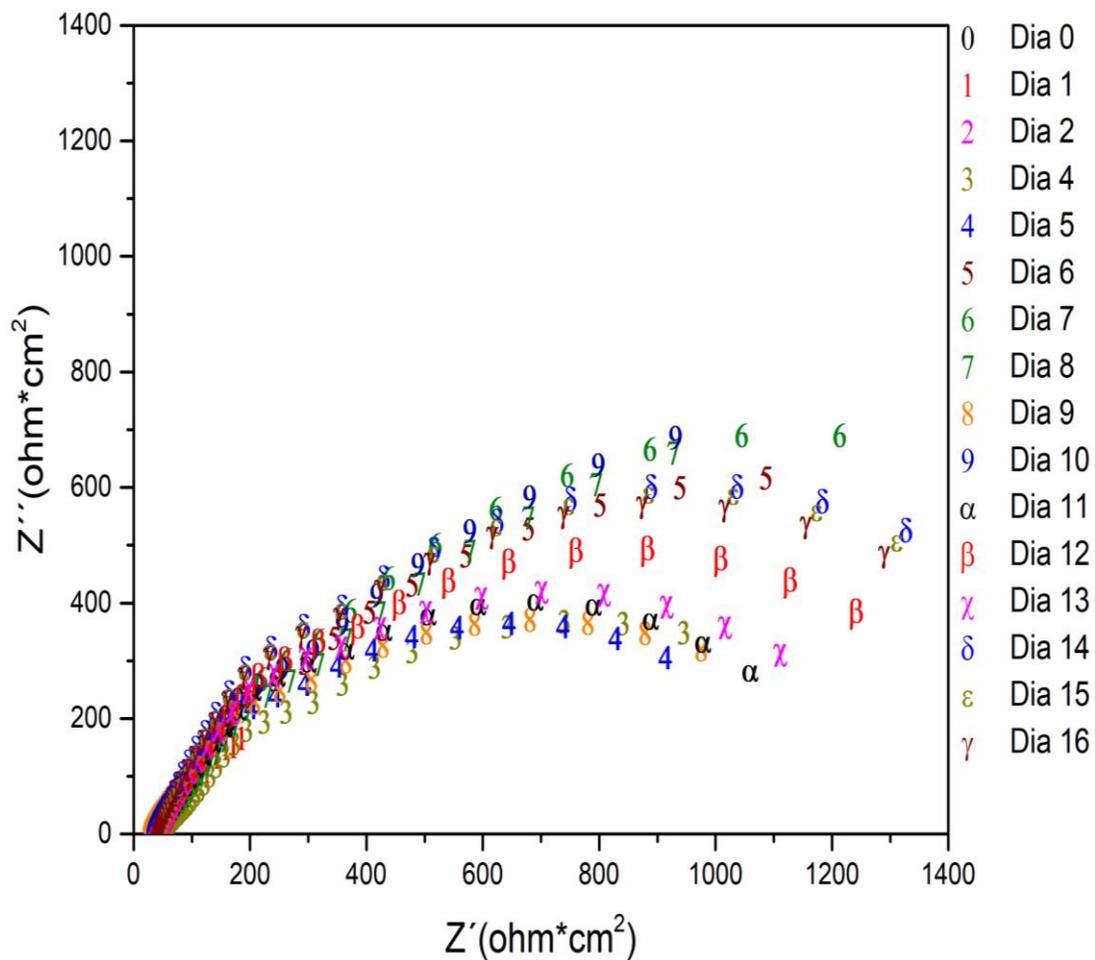


Figura 5. 5. Diagrama de Nyquist de la probeta de pavonado Belga en solución Na_2SO_4 0.1 M.

En la figura 5.5 se observa que la resistencia del electrolito es de $80 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, sin embargo, al transcurrir los días esta resistencia va disminuyendo debido a la degradación del electrolito, así como la disolución de impurezas a partir del pavonado Belga. Los datos del día 3 se omitieron debido a que no presentaban una tendencia con los demás datos registrados, posiblemente esto se debió a una interferencia externa en los equipos de medición o una mala colocación de los equipos experimentales al iniciar las pruebas.

Para poder realizar un mejor análisis de los datos registrados se seleccionaron los días 1, 4, 7, 10, 13 y 15, en los cuales se representan los cambios más evidentes y se representan en la figura 5.6.

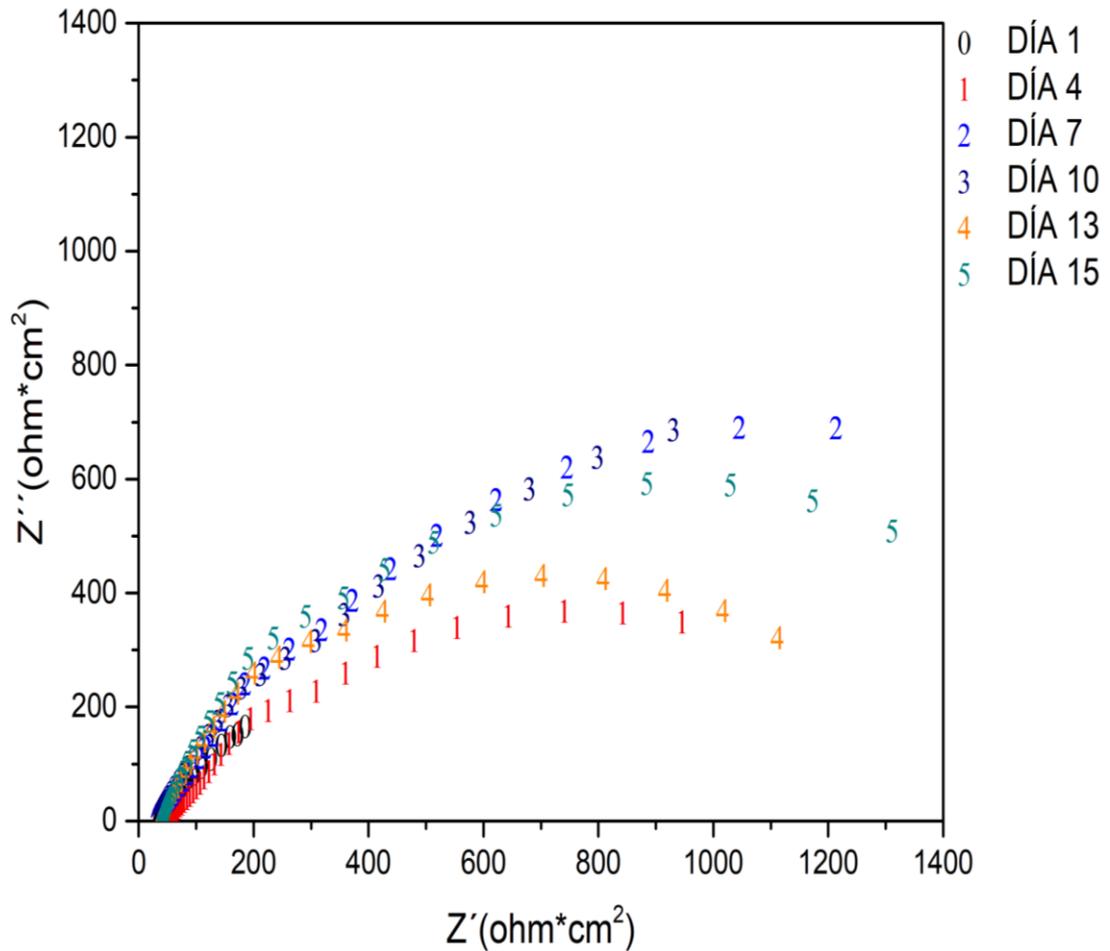


Figura 5. 6. Diagrama de Nyquist de la probeta de pavonado Belga en solución Na_2SO_4 0.1 M.

En la figura 5.6 se obtiene la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) haciendo una extrapolación de los semicírculos obtenidos, analizando éstos se obtiene una R_{tc} aproximada de $400 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para el día 1, mientras que para el día 4 es de $1300 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, casi se triplica el valor de la R_{tc} .

Los valores más grandes de R_{tc} se obtienen en los días 7 y 10, para el día 7 hay una R_{tc} aproximada de $2400 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ y para el día 10 una R_{tc} de $2600 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, después de estos días hay una disminución de la R_{tc} , esto se debe a la pérdida de protección que ofrece el pavona por la formación de producción de corrosión que modifican la composición del óxido formado del pavonado Belga.

En la figura 5.7 se tienen las mediciones del pavonado Perma blue en solución Na_2SO_4 0.1M. La resistencia del electrolito obtiene un valor aproximado de 80 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ y este va disminuyendo conforme pasan los días, llegando a un valor cercano a 10 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, esto es debido a que el electrolito va perdiendo sus propiedades químicas.

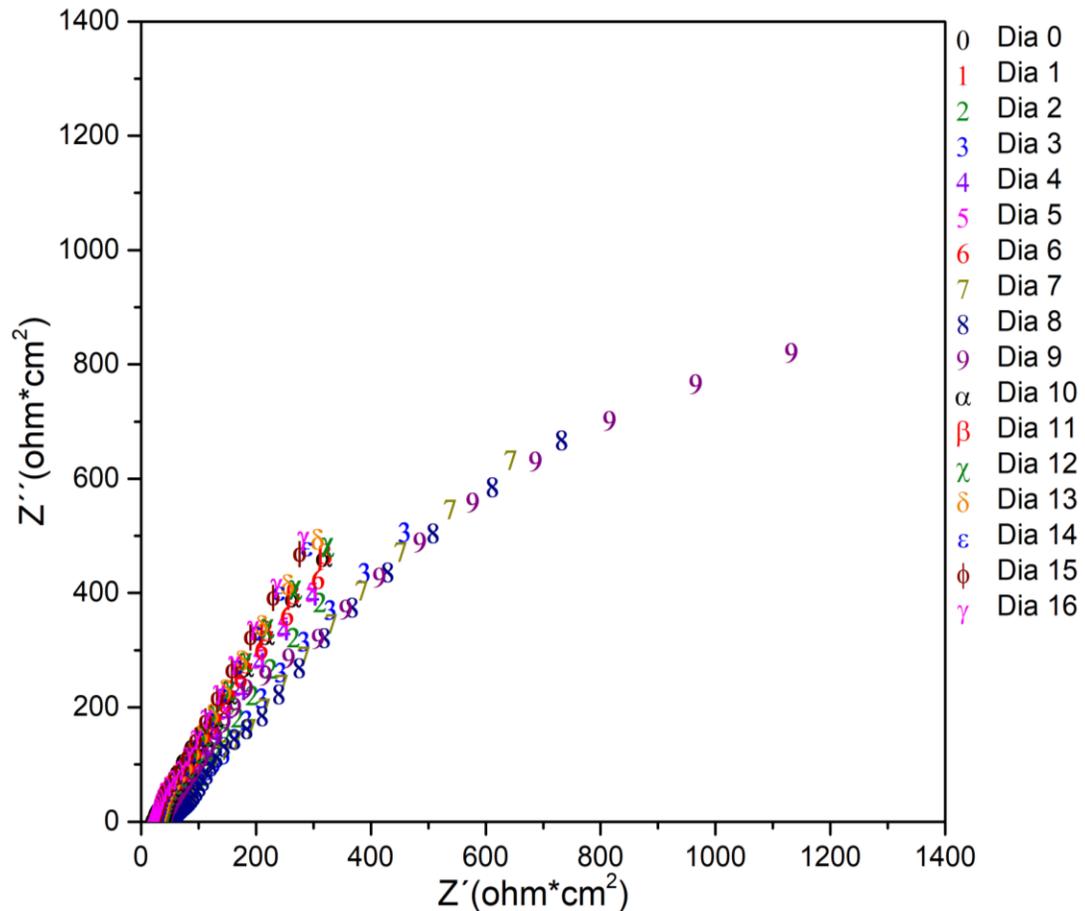


Figura 5. 7. Diagrama de Nyquist de la probeta de pavonado Perma blue en solución Na_2SO_4 0.1 M.

Por otro lado, la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) va aumentando conforme pasan los días, al observar la figura 5.7 se podría caer en el error de que el día 9 es el valor más alto para la R_{tc} , sin embargo, al hacer las extrapolaciones y simulaciones, los últimos días presentan una impedancia en baja frecuencia

aproximada de $6\ 500\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, los resultados se seleccionaron para los días 1, 4, 7, 10, 13 y 15, de igual forma que el pavonado Perma Blue, para comparar los comportamientos de ambos pavonados y mejorar el análisis, dicha selección se presentan en la gráfica 5.8.

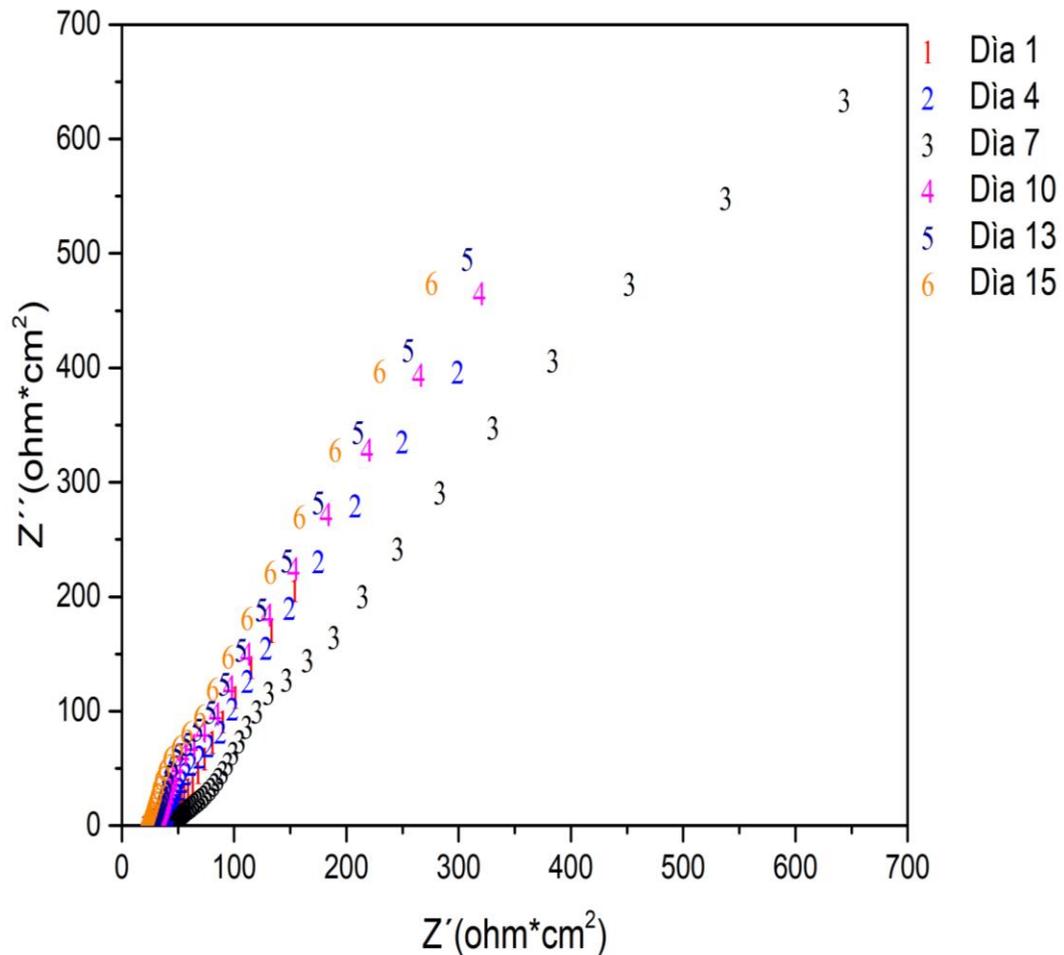


Figura 5. 8. Diagrama de Nyquist de la probeta de pavonado Perma blue en solución $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0.1\ \text{M}$.

Con los datos obtenidos en las gráficas anteriores (Figuras 5.7 y 5.8) se observa que el pavonado Perma blue presenta una mayor resistencia a la transferencia de carga que el pavonado Belga. Para tener un análisis cuantitativo se realizaron ajustes a través de circuitos eléctricos equivalentes (CEE), los cuales representarán la interfase metal-electrolito que simula el metal sin tratamiento superficial y óxido-metal para el metal pavonado.

Se tomaron los siguientes CEE (Figuras 5.9 y 5.10), en la figura 5.9, se muestra el CEE que representa el fenómeno presente en la superficie del hierro sin tratamiento.

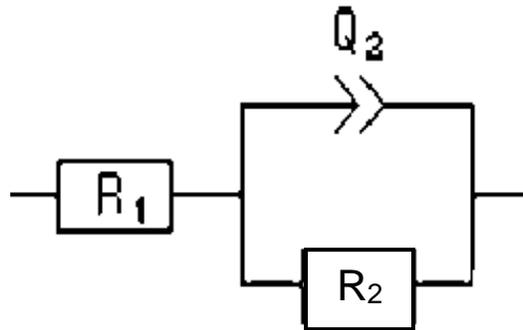


Figura 5. 9. Circuito eléctrico equivalente para metal desnudo (Testigo)

Donde R_1 es la resistencia de electrolito, R_3 la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y Q_3 es la representación de un elemento de fase constante (CPE) elemento usado para ajustar valores de capacitancia que no presentan respuesta de un capacitor ideal, este elemento se usó para ajusta la capacitancia de la doble capa (Cdl) de la interfase metal electrolito.

En la figura 5.10 se representa el CEE que se utilizó para ajustar las mediciones electroquímicas.

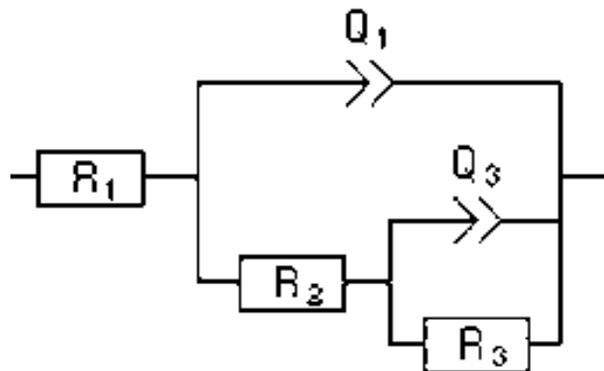


Figura 5. 10. Circuito eléctrico equivalente para metal con pavonado

Donde la R_1 es la resistencia del electrolito (R_e), R_2 es la representación de la resistencia de poros (R_{po}), R_3 representa la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y Q_3 un elemento de fase constante (la capacitancia de la doble capa).

En el circuito se identifican R_3 y Q_3 como un arreglo en paralelo donde se representa la interfase metal-electrolito, y para Q_1 y R_2 representa la interfase óxido-metal del pavonado (Perma blue) y estos dos arreglos se encuentran en serie conectados entre sí.

A continuación, se muestran los resultados del ajuste de datos experimentales a partir de la simulación de los CEE mencionados anteriormente para la resistencia a la transferencia de carga con respecto a los días de inmersión. Para hacer más claro el análisis se graficó el logaritmo de $1 / R_{tc}$ (Figura 5.11), que puede asumirse como la densidad de corrosión para sistemas controlados por activación para 8 días de inmersión.

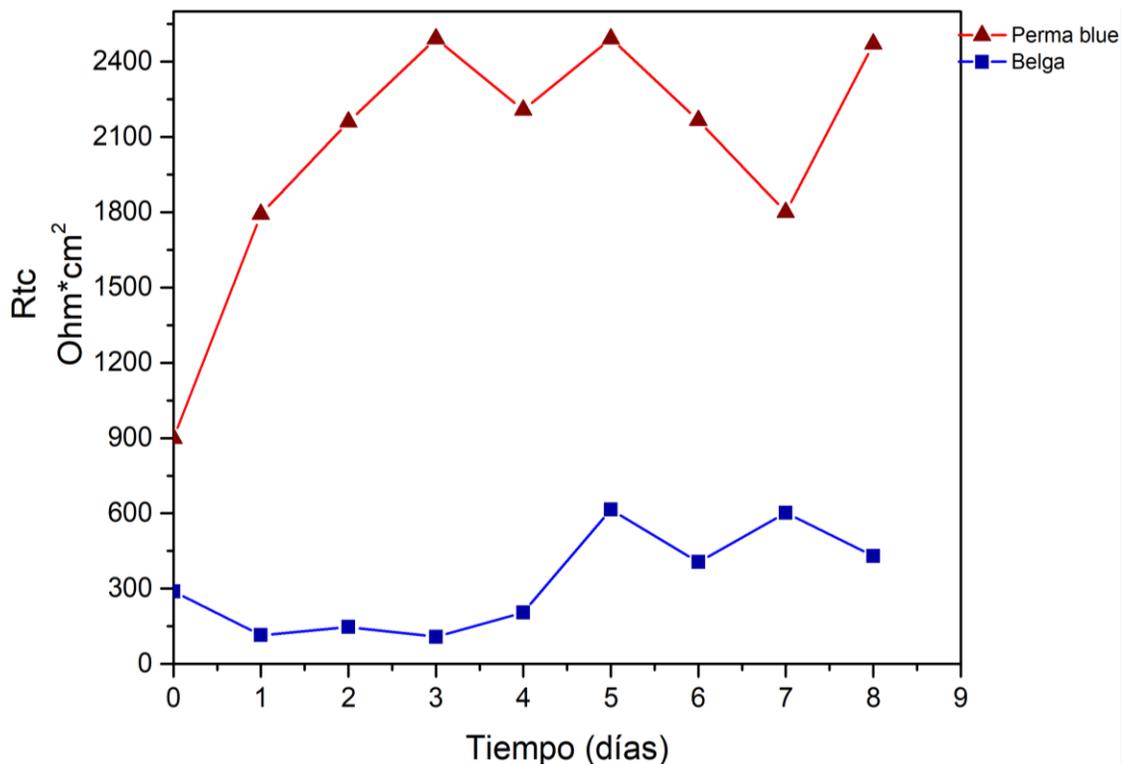


Figura 5. 11. Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) vs Tiempo (Días)

Se observa que el pavonado Belga tiene una R_{tc} promedio de 172 $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$, este valor se mantiene durante los primeros 4 días y conforme los días transcurren el valor de la resistencia aumenta casi al doble, debido a la formación de productos de corrosión en la superficie del metal los cuales no presentan un comportamiento

pasivo pero interfieren en la reacción de oxidación del metal al presentar un efecto barrera. Comparando el pavonado Perma Blue con el pavonado Belga, el Perma Blue presenta valores de resistencia a la transferencia de carga mayores, con un valor promedio de $2\ 100\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ y en función de los días de inmersión, haciendo la analogía que a mayor resistencia a la transferencia de carga, menor será la densidad de corriente de corrosión y por lo tanto menor velocidad de corrosión.

También se presentan los resultados del ajuste de la simulación para los valores de la resistencia de poros que presenta el tratamiento superficial de pavonado, en la figura 5.12 se muestran los resultados del logaritmo de $1 / R_{tc}$ en función de los días de inmersión.

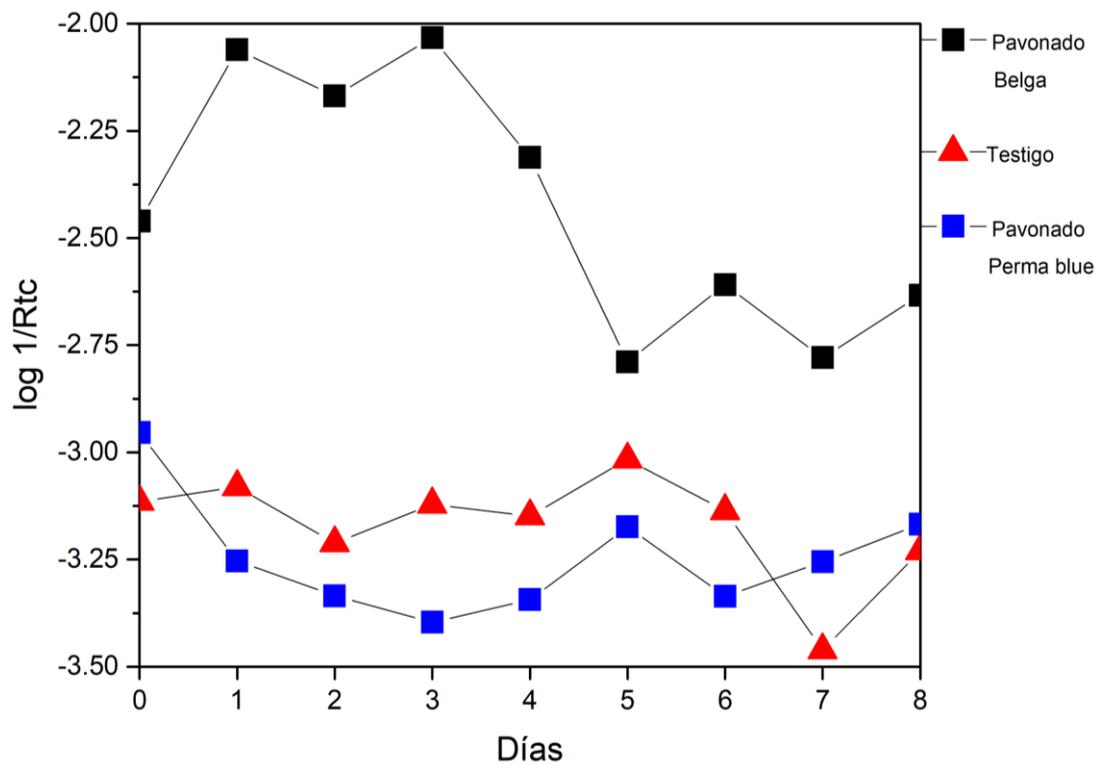


Figura 5. 12. Resistencia de poros de las probetas testigo, Pavonado Perma blue y Belga.

En la Figura 5.12 se observa que el tratamiento de pavonado Perma blue presenta la mayor resistencia de poros la cual se puede relacionar con una capa más

homogénea y se asume que este tratamiento ofrece una mayor protección anticorrosiva ya que presenta valores más grande de resistencia y por lo tanto la densidad de corriente será mucho menor en casi un orden de magnitud quedando demostrado que este pavonado en comparación con el pavonado Belga ofrece una mayor protección contra la corrosión.

5.2.3 Curvas de Tafel

Adicionalmente se hicieron pruebas de polarización potenciodinámica a las tres probetas para determinar si existen cambios de mecanismo y definir el carácter protector de la película de óxido a través del cambio en la densidad de corriente de cada una de ellas.

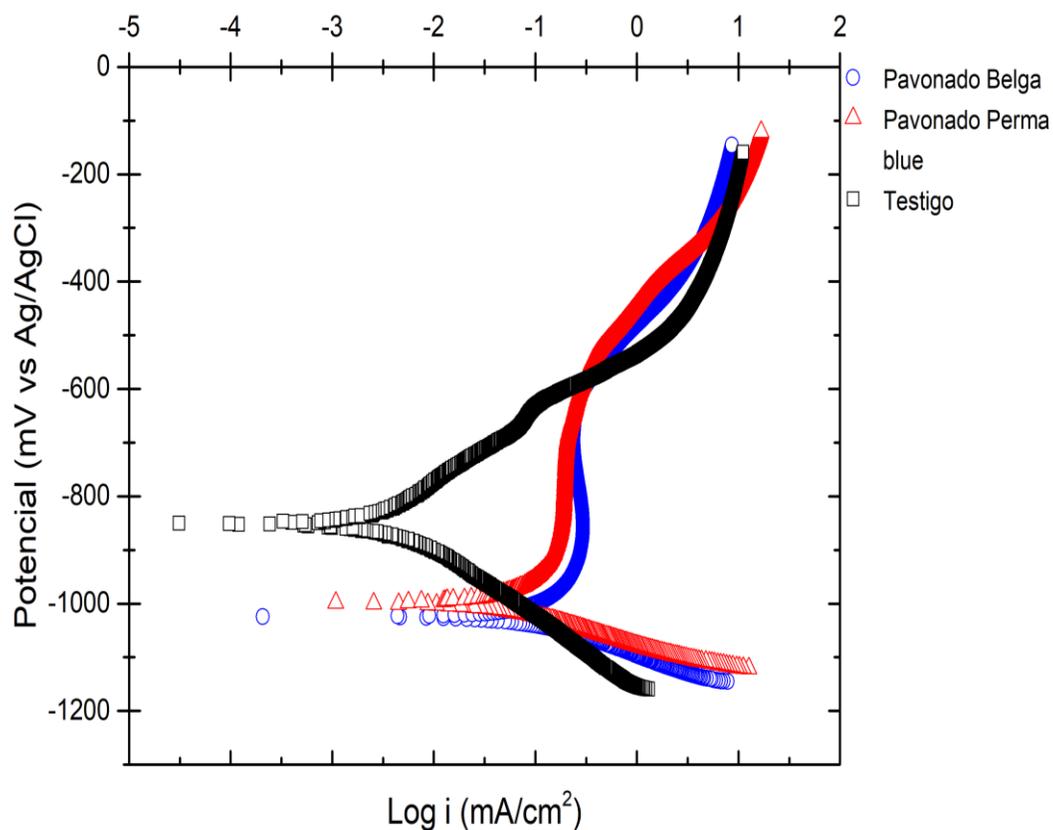


Figura 5. 13. Curvas de Polarización Pavonado Belga, Pavonado Perma blue y Testigo, en solución Na₂SO₄ 0.1M para el día 0.

En la figura 5.13 se observa el cambio en la respuesta de la densidad de corriente en función del tratamiento de oxidación, el hierro presenta comportamiento que se puede asumir como control activacional con valores de pendientes de -150 mV/DEC y 160 mV/DEC, con una densidad de corriente de 10^{-2} mA/cm². La curva de la probeta testigo muestra una zona muy pequeña de pasivación por encima un valor de -600 mV vs Ag/AgCl aproximadamente, en este valor podría haberse formado sobre la superficie óxido hidratado (Hidróxido de Hierro II), cuando hay ciertos iones “agresivos” presentes como cloruros, nitratos, sulfatos, bromuros, etc., la película pasiva pierde estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada. El producto de corrosión aumentará su espesor sin presentar una película protectora y sin una disminución aparente en la densidad de corriente.

Para los dos pavonados evaluados el control en la rama anódica es de tipo óhmico al presentarse una pseudo pasivación en un intervalo de potencial de - 900mV hasta - 500 mV vs Ag/AgCl. En ambas curvas no hay zonas donde se muestre una disolución activa del metal, esto se debe al tratamiento realizado sobre la superficie de las probetas (pavonado), que muestran una pasivación desde el inicio, la respuesta para cada tratamiento se modifica en la densidad de corriente, para el Perma Blue con un valor menor de $10^{-0.5}$ mA/cm² y el pavonado belga con un valor de $10^{-0.4}$ mA/cm², lo que respalda el análisis de los resultados a partir de impedancia, asumiendo que el Perma Blue presentará menor densidad de corriente que el pavonado Belga.

Si solo se hace el análisis en función de la densidad de corriente, se puede decir que la presencia del óxido sobre la superficie acelera el proceso de corrosión al presentar una densidad de corriente mayor que el hierro sin ninguna protección aplicada, pero aquí el análisis se dirige y se hace notable, al presentar una modificación en el mecanismo de disolución del material cuando se aplica el tratamiento de pavonado ya sea de tipo Belga o Perma Blue, se asume que este óxido, retarda la disolución del material, al modificar el control activo a óhmico donde la velocidad de corrosión estará controlada por la resistencia que presente el óxido.

5.3 ANÁLISIS VISUAL DE LOS PAVONADOS DE ARMERÍA PERMA BLUE Y BELGA

Adicionalmente a la evaluación electroquímica, se realizó una inspección visual de las piezas después de 15 días de inmersión en el electrolito de Na_2SO_4 0.1 M, se tomaron las siguientes imágenes con aumento de 5X en la zona de contacto con el electrolito.

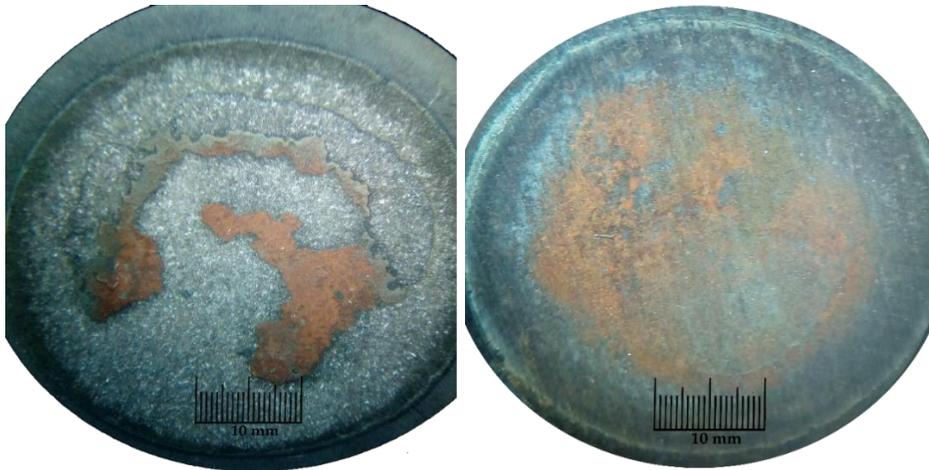


Figura 5. 14. Pavonado Perma Blue después de 15 días de inmersión en solución de Na_2SO_4 0.1M

Se observa en la figura 5.14 las probetas con pavonado Perma Blue donde se forman productos de corrosión, pero no en toda la superficie, además de que estos productos de corrosión se encuentran en menor cantidad y con una morfología de corrosión más homogénea con baja profundidad de ataque, la pérdida de protección se presenta en forma generalizada, lo que resulta favorable para la corrosión del hierro, como una etapa posterior que se asume como una corrosión homogénea y no una delaminación del material base.

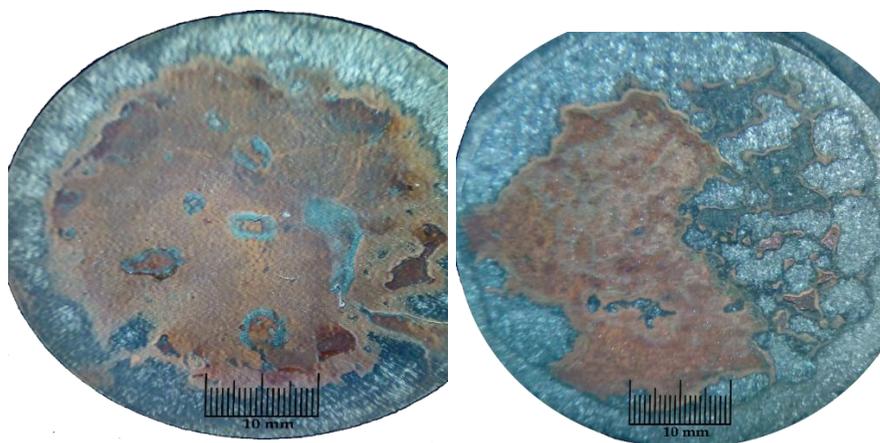


Figura 5. 15. Pavonado Belga después de 15 días de inmersión en solución de Na_2SO_4 0.1 M

En la figuras 5.15 se observa la superficie de hierro con pavonado Belga, donde los productos de corrosión están distribuidos casi en la totalidad de la superficie y además de que el color de los productos de corrosión es mucho más intenso que el que tienen las probetas con Perma blue, esto muestra que la corrosión se presentó de manera más localizada y con mayor profundidad, por lo que la protección que ofrece es menor que en las probetas de pavonado Perma blue.

Con el análisis de la evaluación electroquímica, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización además de la inspección visual se determinó que el pavonado de Perma blue ofrece mejor protección para el hierro gris, en comparación con el pavonado Belga, por lo cual se seleccionó este tipo de pavonado para recubrirlo con cera microcristalina.

5.4 PROBETAS TESTIGO SELLADAS CON CERAS MICROCRISTALINAS

5.4.1 Testigo recubierto con Cera microcristalina Diagramas de Nyquist, Bode modulo y Bode Fase

Se evaluó la probeta testigo recubierta con cera microcristalina a través de EIS para determinar la protección que ofrece ésta sobre la superficie y al comparar los resultados del pavonado con Perma blue sellado con cera microcristalina, poder

identificar la contribución de la aplicación de la cera y diferenciar las contribuciones resistivas que había entre ambos. En la Figura 5.16 se muestran los resultados para los días 1, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 21 y 30 los cuales presentan los cambios más evidentes de resistencia en función de los días de inmersión.

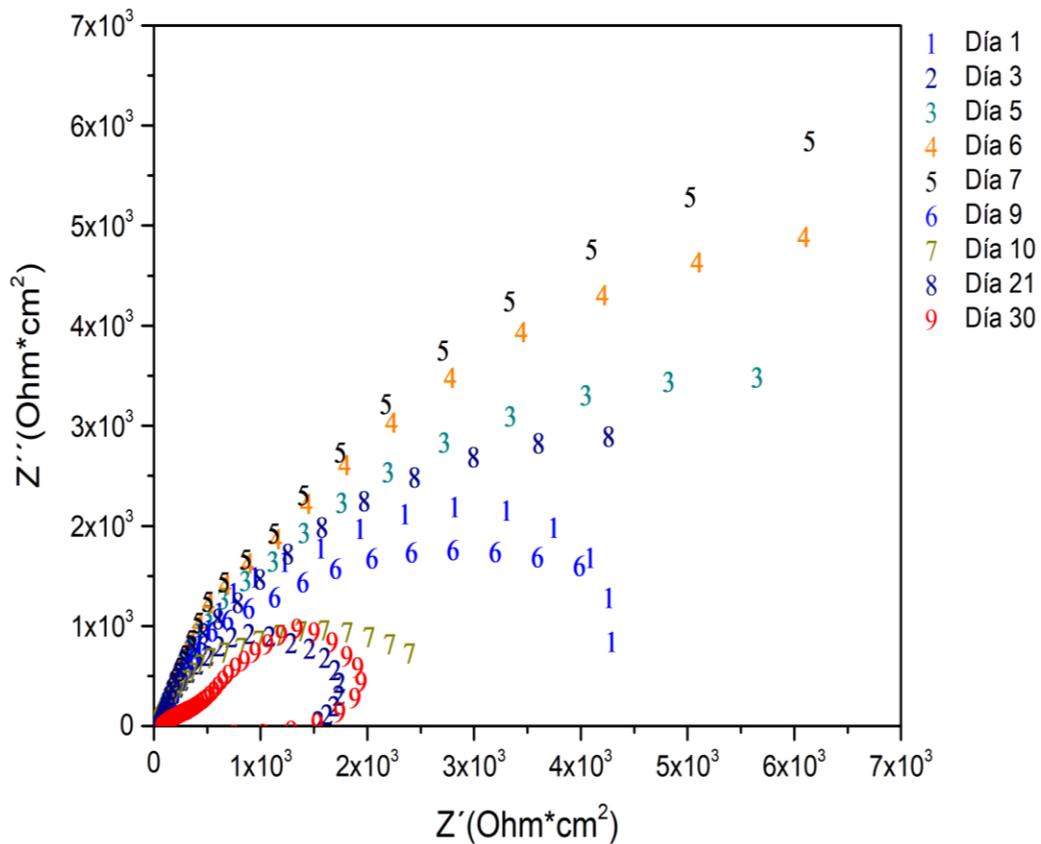


Figura 5. 16. Diagrama de Nyquist de probeta testigo sellada con cera microcristalina en solución de Na₂SO₄ 0.1 M.

Se observa que la impedancia del sistema aumenta considerable con respecto a la probeta sin cera, esta resistencia muestra un valor aproximado de 15 000 Ohm·cm², casi 4 veces más alto que la reportada en la probeta testigo sin cera, este aumento indica que la cera ofrece una protección buena ante la corrosión sobre la superficie. Para el día 1 se obtiene una resistencia total de 4 500 Ohm·cm², dicho valor aumenta considerablemente al 3 día de inmersión, lo que indica que la protección que ofrece la cera disminuye, al obtener respuesta de la contribución de resistencia a la transferencia de carga de la interfase metálica, teniendo como resultado un aumento

de la resistencia total. En función de los días esta resistencia aumenta como efecto de la hidratación y degradación de la cera lo que origina que el fenómeno de corrosión de la superficie metálica se presente, favoreciendo la aparición de productos de corrosión en la interfase cera-metal.

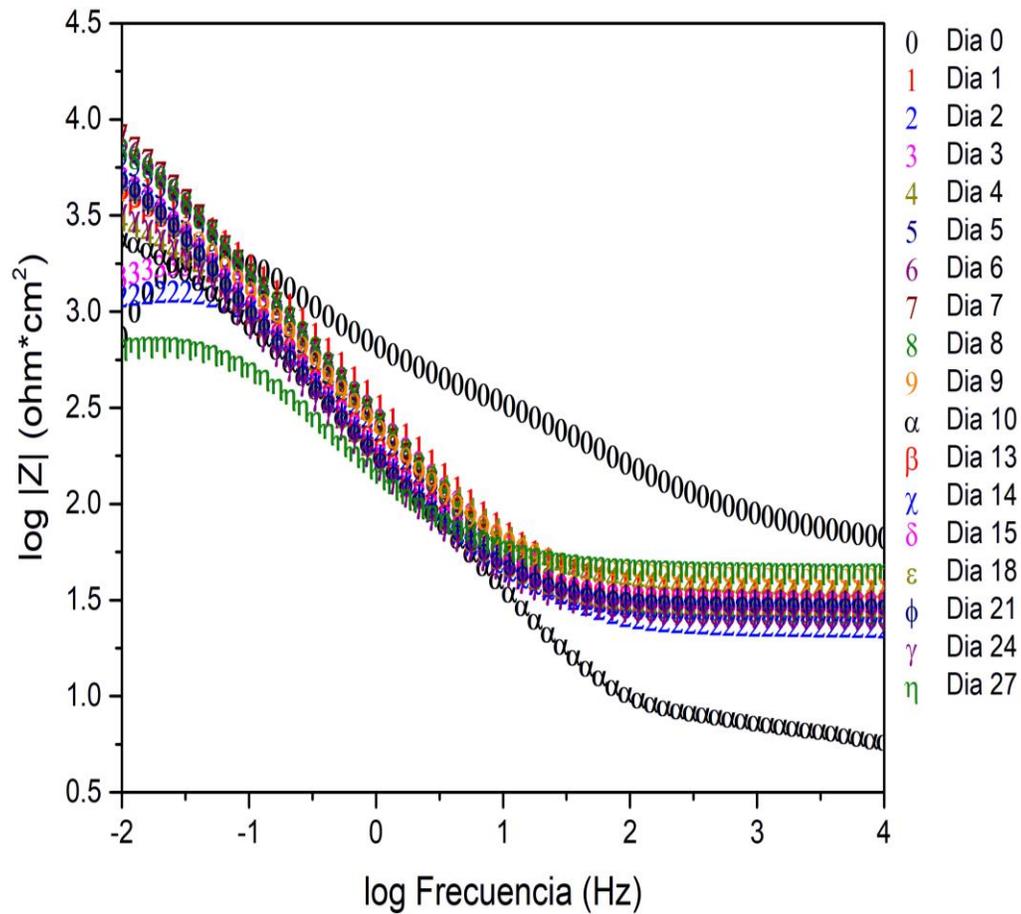


Figura 5. 17. Diagrama de Bode módulo de Probeta testigo sellada con cera microcristalina en solución de Na₂SO₄ 0.1 M

En el diagrama 5.17 se muestra los resultados del diagrama de Bode módulo para la probeta testigo sellada con cera microcristalina. Para el día 1 en una frecuencia de 10³ Hz se presenta una impedancia ($\log |Z|$) con un valor máximo de 10² Ohm·cm², este valor decrece hasta un mínimo en el día 10 con un valor de 10^{0.5} Ohm·cm² indicando el día en el que la cera pierde protección, para los días consecuentes el valor se mantiene en un intervalo de 10^{1.7} a 10^{1.5} Ohm·cm², atribuyéndose a la cera

presente en la superficie en conjunto con los productos de corrosión. Para bajas frecuencias (10^{-2} Hz) el valor absoluto de la impedancia ($\log |Z|$) en el día 1 es de $10^{3.5}$ Ohm·cm², el cual incrementa hasta alcanzar un valor de impedancia de 10^4 Ohm·cm² para el día 27, esto refleja que la resistencia a la transferencia de carga aumenta al presentarse mayor área activa cuando la cera pierde protección, por lo que los fenómenos que se atribuyen a la reacción de corrosión ocurren en sitios discretos de forma localizada.

En el diagrama 5.18 se muestran los resultados del diagrama de Bode fase para la probeta testigo sellada con cera microcristalina, el cual ilustra de manera más clara la respuesta del sistema ya sea una respuesta que se asume como un capacitor ángulos de 90° o una resistencia con ángulos de 0°. También se pueden describir las características de la cera (altas frecuencias) y la superficie metálica (bajas frecuencias).

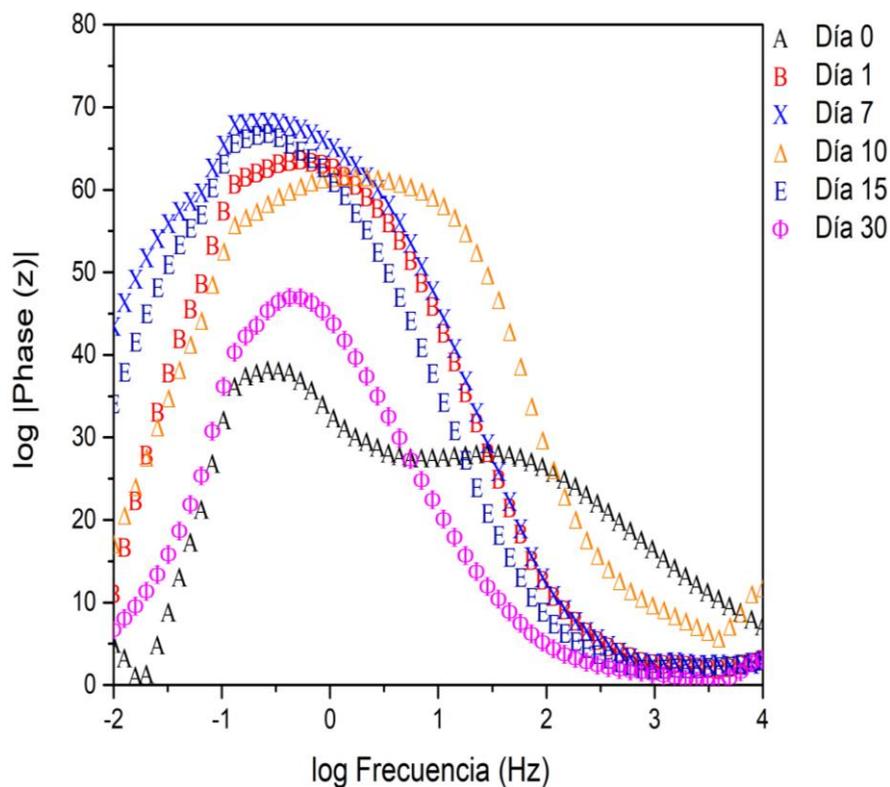


Figura 5. 18. Diagrama Bode fase de Probeta testigo sellada con cera microcristalina en solución de Na₂SO₄ 0.1M

Para el día 1 se observan dos constantes de tiempo, una en altas frecuencias ($10^{1.5}$ Hz) con ángulo de fase de 30° atribuido a la cera, este valor indica que el recubrimiento no se presenta de manera homogénea ni continúa sobre toda la superficie al presentar una respuesta mayormente en resistencia y además muestra las bajas características dieléctricas de la cera. La otra constante de tiempo se presenta en una frecuencia de $10^{0.5}$ Hz con un desfase de 40° la cual se atribuye a la superficie metálica. Conforme transcurren los días el desfase descrito para el día 1 ya no es apreciable y solo aparece una constante de tiempo en una frecuencia de $10^{0.5}$ Hz, este desfase se incrementa en función de los días, hasta un valor de 70° lo que se asume como una respuesta de la superficie en conjunto con la cera.

5.4.2 Pavonado Perma Blue sellado con Cera Microcristalina

Diagramas Nyquist, Bode modulo y Bode fase

La respuesta del sistema del hierro gris pavonado sellado con cera muestra diferencias significativas en comparación con la aplicación solamente de la cera sobre la superficie. Al igual que en los resultados experimentales del testigo recubierto con cera se seleccionaron los días que presentan cambios significativos para realizar el análisis con mayor claridad. A continuación, se muestran los resultados de la evaluación electroquímica en la figura 5.19.

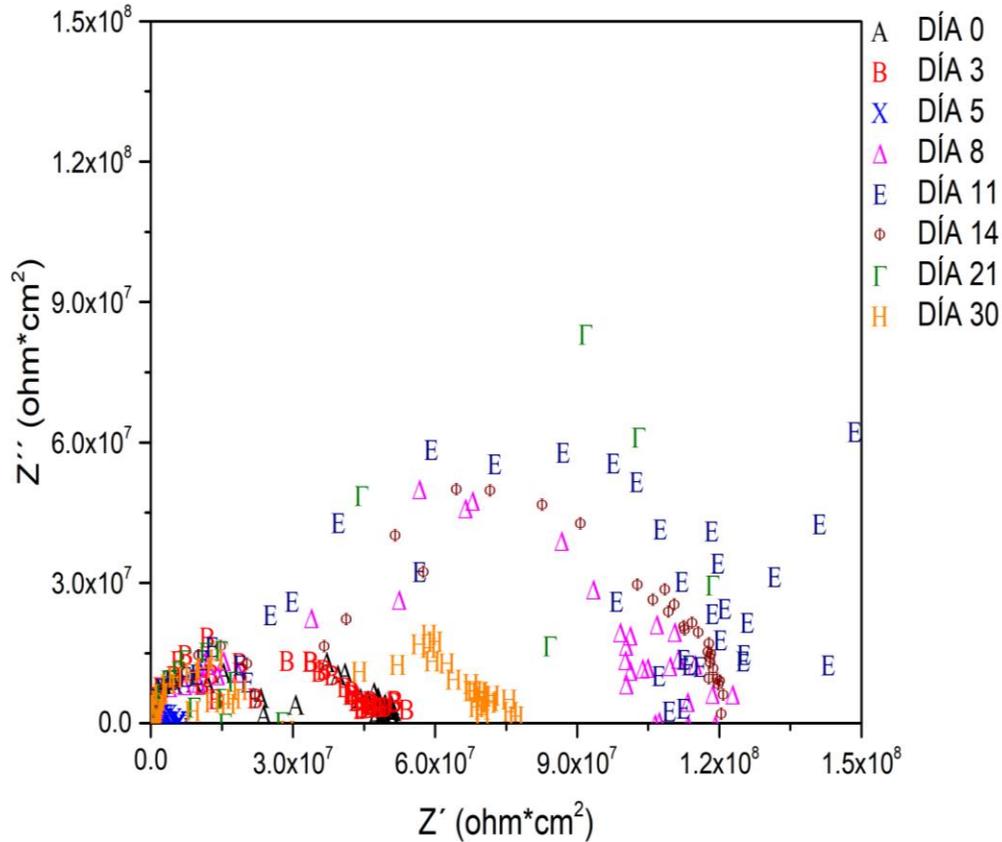


Figura 5. 19. Diagrama de Nyquist Pavonado de armería (Perma blue) recubiertos con cera microcristalina en solución de Na_2SO_4 0.1M.

Haciendo el análisis de los primeros días es evidente el aumento de la impedancia total del sistema comparando los resultados del testigo sin cera con una valor de $1600 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, recubierto con cera aumentó aproximadamente 4 veces registrando un valor cercano a $7\ 000 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ y cuando se agrega la cera a la probeta con pavonado Perma Blue la resistividad aumentó 8 órdenes de magnitud, mostrando un incremento significativo en la impedancia total esto puede decirse que presenta mayor protección con características aislantes que son más difíciles de polarizar.

La diferencia entre las probetas de Perma blue y Perma blue sellada con cera radica cuando se combina la cera y el pavonado, estas protecciones tienden a ser más restrictiva el paso de corriente, como el sistema presenta altos valores de impedancia que dificultan su análisis a través de los diagramas de Nyquist, la descripción del comportamiento se profundizó por medio de diagramas de Bode ya que se presenta

en escala logarítmica facilitando su interpretación, en la figura 5.20 se muestran los resultados de Perma Blue recubierto con cera.

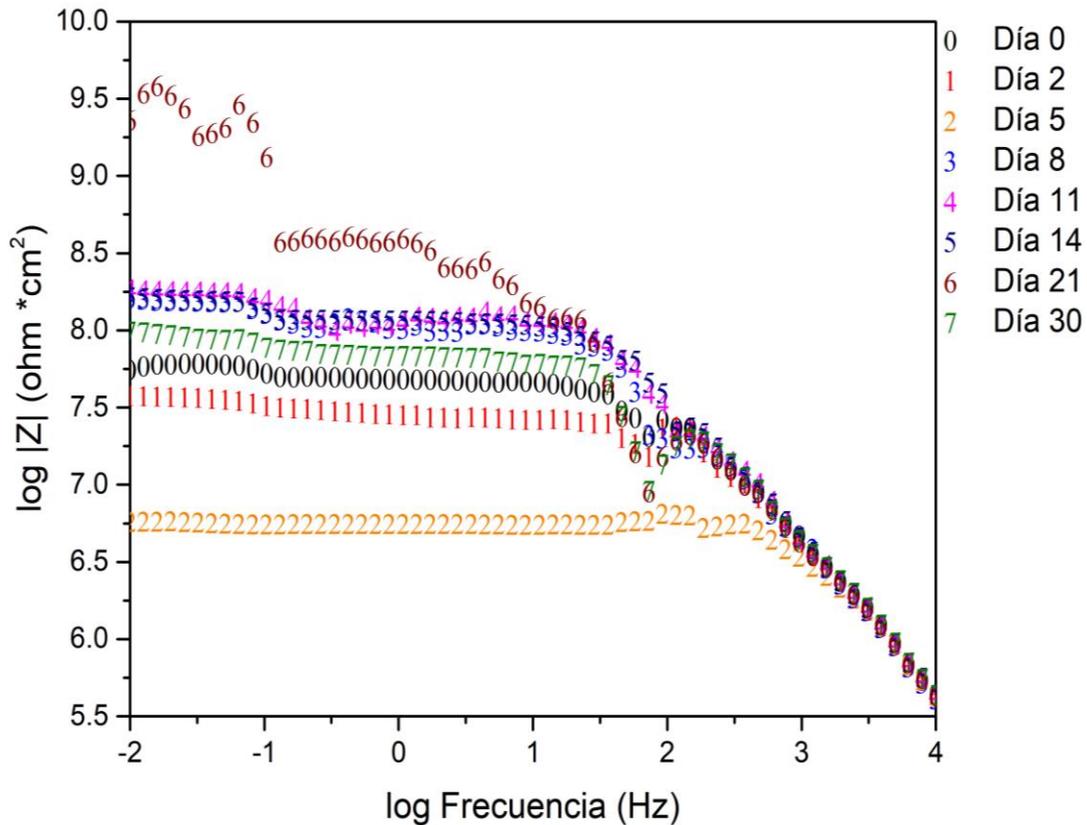


Figura 5. 20. Diagrama Bode módulo de Perma Blue recubierto con cera microcristalina en solución de Na_2SO_4 0.1M.

Haciendo el mismo tipo de análisis anterior las probetas pavonadas y selladas con cera presentan en un alta frecuencia (10^3 Hz) un valor de impedancia ($\log |Z|$) máximo de 10^2 Ohm·cm², este valor crece hasta un máximo en el día 10 con un valor de $10^{7.5}$ Ohm·cm² el cual permanece durante los 30 días de evaluación. Las modificaciones son evidentes en alta frecuencia (10^{-2} Hz), para el día 0 el valor de impedancia es de $10^{7.75}$ aproximadamente, este valor decrece para el día 1 y 2 hasta un valor de $10^{6.75}$ Ohm·cm², y aumenta drásticamente hasta un valor para el día 21 con un valor de $10^{9.5}$ Ohm·cm², este cambio se debe a que la cera pierde protección y los fenómenos de corrosión se generan de manera localizada en los

poros donde la cera no selló el óxido formado en el tratamiento de pavonado, en otras palabras cuando el recubrimiento pierde su capacidad aislante permitiendo el libre paso a través de los iones a la interfase metálica favoreciendo las reacción de corrosión del hierro gris. Para poder distinguir con mayor seguridad cuando cambia el carácter protector del recubrimiento se presenta en la figura 5.21 el diagrama de Bode fase de los mismos resultados anteriores.

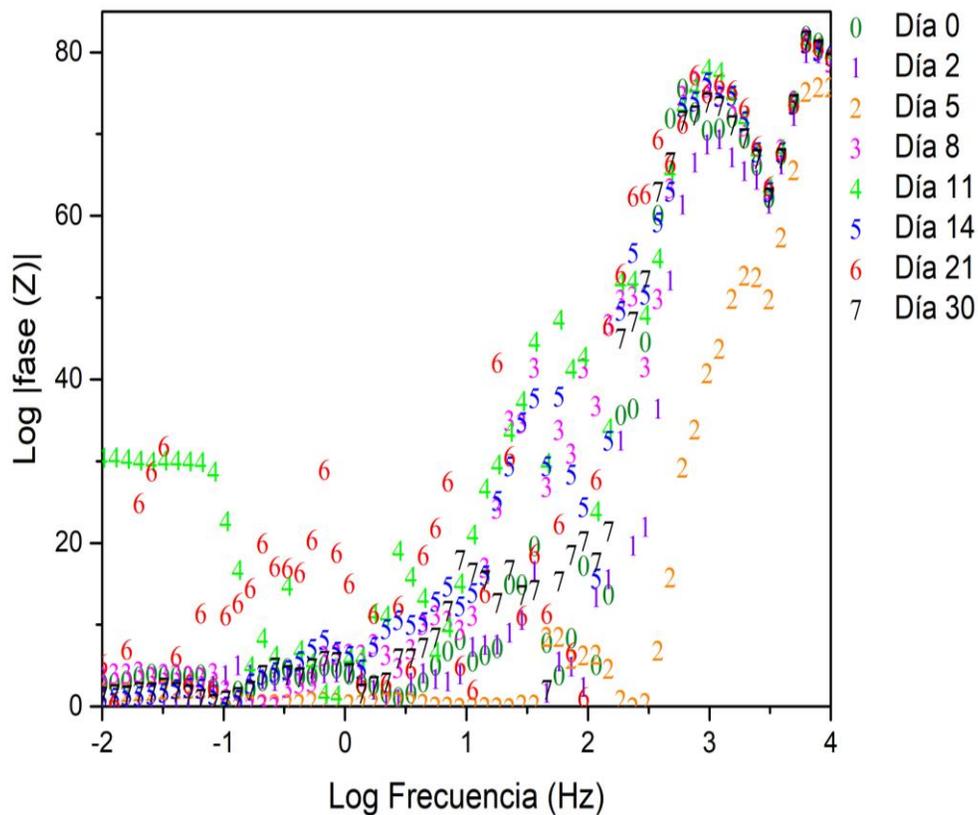


Figura 5. 21. Diagrama de Bode fase Pavonado de Perma Blue recubiertos con cera microcristalina en solución de Na_2SO_4 0.1M.

El cambio en la respuesta aislante del sistema de protección cera-óxido se hace evidente en este diagrama, donde se observan tres constante de tiempo, una en alta frecuencia (10^4 Hz) la cual presenta un comportamiento que se asume como un capacitor con un ángulo de desfase cercano a los 80° respuesta que se atribuye a la cera que se queda sobre la superficie del sistema, la segunda constante de tiempo se presenta en una frecuencia de 10^3 Hz la cual también presenta un desfase de 70°

y este comportamiento se relaciona con la interfase cera-óxido, se asume que forman una película homogénea, donde la cera penetra y sella los poros que se generan en la formación del pavonado, esta es la evidencia más clara para validar el sellado del tratamiento de superficie y garantizar la permanencia y protección del sistema temporal. La última constante de tiempo no queda del todo claro a qué parte del sistema se puede atribuir ya que en estas frecuencias y las impedancias tan altas los resultados pueden ser artefactos o sobreestimaciones de la señal, lo que se reserva su análisis al no presentar valores y tendencias para darte una interpretación.

En la figura 5.22 de los diagramas de CEE, se muestra a R_1 representando la resistencia del electrolito, a Q_2 y R_2 representando un elemento de fase constante (la capacitancia de la doble capa) y la resistencia de poros respectivamente y por último a Q_3 siendo un elemento de fase constante (la capacitancia de la doble capa) y R_3 representando a la transferencia de carga. Se representa un circuito en serie donde Q_2 y R_2 se toma como una constante de tiempo asociada a la resistencia del pavonado Perma Blue con la cera microcristalina y enseguida a Q_3 y R_3 representando al metal.

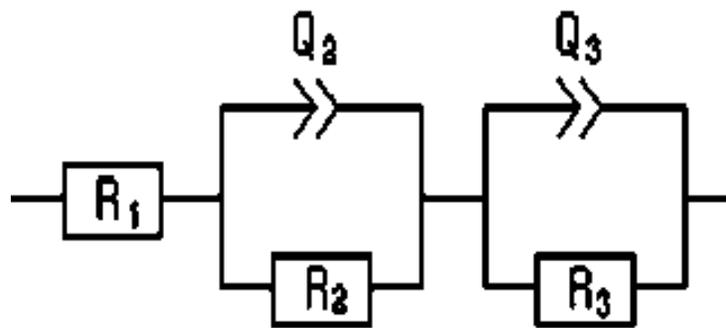


Figura 5. 22. Circuito Eléctrico Equivalente para metal pavonado y sellado con cera

También se realizaron polarizaciones potenciodinámicas para los sistemas con aplicaciones de cera, en la figura 5.21 se muestran los resultados de las pruebas electroquímicas de las 2 probetas.

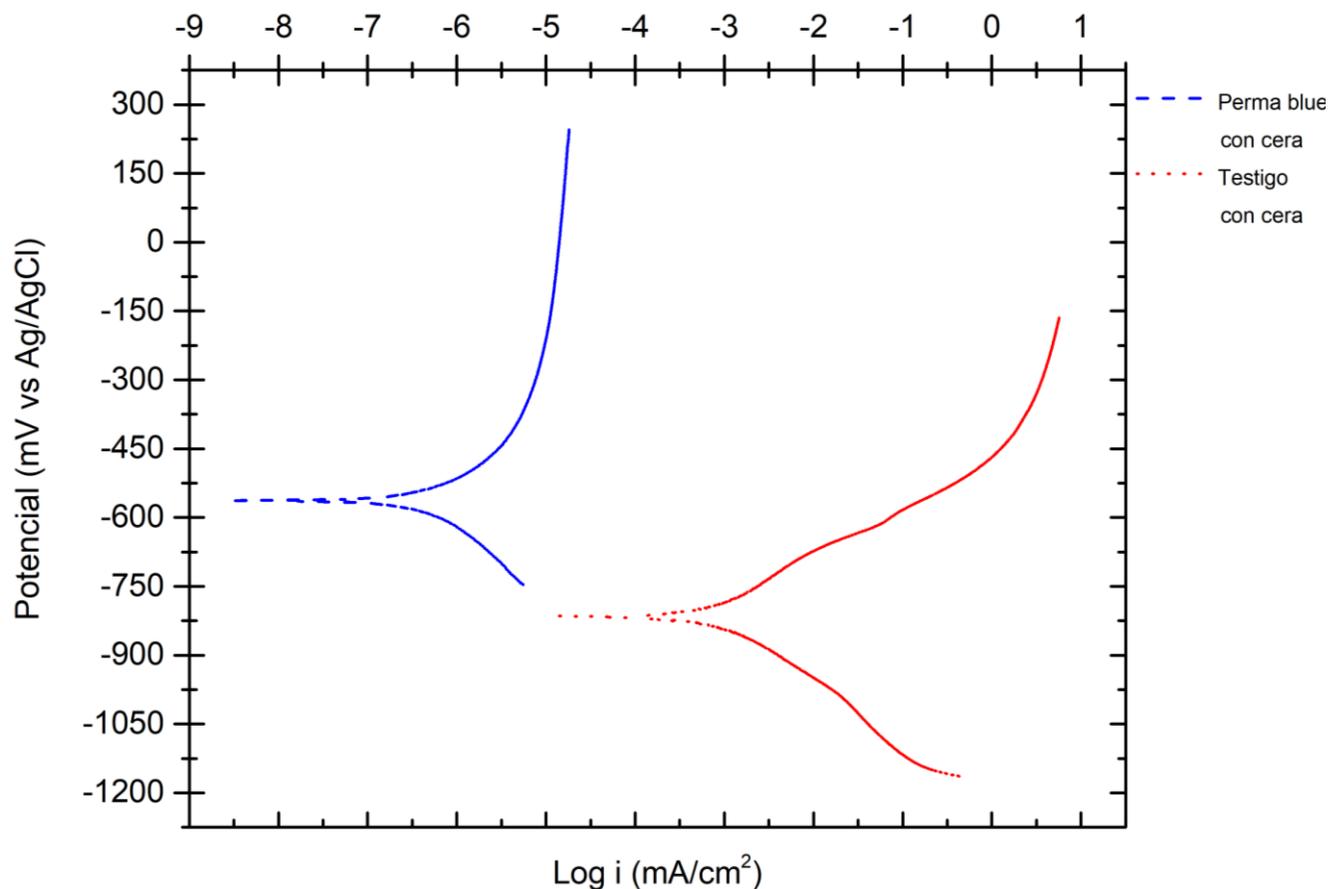


Figura 5. 23. Curvas de resistencia a la polarización de las probetas testigo y pavonado de armería (Perma Blue) selladas con cera microcristalina

En la figura 5.23 se muestran las curvas de Tafel para la probeta testigo con cera (color rojo) y pavonado sellado con cera (color azul), se observa que la probeta testigo presenta una densidad de corrosión de $10^{-2.5}$ mA/cm², además que tiene un comportamiento activo, lo cual exhibe la deficiencia de la cera como sistema de protección o como recubrimiento del hierro, ya que permitir que los fenómenos de óxido-reducción se presenten sobre la superficie.

Para la gráfica de Perma Blue se observa una pasivación con una densidad de corriente de $10^{-5.5}$ mA/cm² y un intervalo de potencial donde se presenta un control óhmico -500 mV a -300 mV vs Ag/AgCl. Comparando las densidades de corriente para cada una de las pruebas se determina que el pavonado sellado presenta una velocidad de corrosión menor en 3 órdenes de magnitud en comparación con la protección que ofrece la cera aplicada sobre la superficie metálica.

5.4.3 Análisis visual de Probeta Testigo y Pavonado Perma Blue sellado con cera microcristalina

En la figura 5.24 se muestra la probeta testigo después de los 30 días de inmersión continua.



Figura 5. 24. Probeta testigo sellada con cera micro cristalina con cera después de 30 días de inmersión, aumento de 5X en la zona de contacto con el electrolito

Se observa que no hay formación de productos de corrosión de manera homogénea, por lo que se puede decir que la cera ofrece una protección para el hierro gris pero no se garantiza su permanencia ya que se observan productos de corrosión localizados (puntos negros) lo que generará fenómenos de corrosión localizados y posteriormente una delaminación y desprendimiento de la cera.

En las probetas con tratamiento y selladas con cera micro cristalina (figura 5.25) no hay productos de corrosión en la zona donde había contacto con el electrolito, sin embargo, en las orillas donde se aplicó presión entre la probeta y la celda electroquímica se observan pequeñas zonas donde se han formado productos de

corrosión, esto se debe al rompimiento de la película por a presión aplicada o a la formación de una hendidura (crevice), el cual genera desprendimiento de la cera y localización del fenómeno de corrosión. El pavonado no sufrió algún cambio aparente en el color y no se presentan otros productos de corrosión, además la cera permanece homogénea y no presentó cambios en la transparencia.



Figura 5. 25. Desprendimiento de cera microcristalina.

Cabe mencionar que el defecto que se presentó en la cera colabora para el estudio ya que se pudo observar de manera más clara en la misma superficie modificaciones en el mecanismo de corrosión, cuando la superficie se encuentra protegida y cuando la cera presenta una falla. Cuando se presenta la falla en la continuidad al aplicar un esfuerzo que genere un desprendimiento el proceso de corrosión se presentará de forma localizada, se aprecia formación de productos de corrosión en la zona donde hubo desprendimiento y en algunas zonas debajo de la misma cera (corrosión por crevice) donde se presenta una aireación diferencial entre la cera y la superficie pavonada del metal.

Con base en los estudios electroquímicos así como las curvas de polarización realizados a las probetas testigo, con tratamiento y tratamiento selladas con cera microcristalina, se observa que las aplicaciones de esta cera a los monumentos

históricos ofrecerán una mayor protección contra la corrosión así como la protección de la superficie con tratamiento, o tienen una capa protectora natural en la cual en algunos casos es lo que hace muy representativo al monumento, como es el caso del Museo del Acero ubicado en el parque Fundidora en Monterrey, la puerta de los leones en la entrada al Monumento a los Niños Héroes en Chapultepec, “La cabeza de corcel” mejor conocida como “El Caballito, de Sebastián” ubicada en Av. Paseo de la Reforma en la Ciudad de México, los cañones de guerra que se encuentran en los museos de las intervenciones, el castillo de Chapultepec, el fuerte de San Juan de Ulúa en Veracruz así como el fuerte de San José el Alto y el museo de la arquitectura Maya, Baluarte de la Soledad en Campeche entre otros. Y estos solo son por mencionar algunos de los monumentos más importantes para la preservación del patrimonio cultural metálico perteneciente a los mexicanos.

6 CONCLUSIONES

- ☛ Con los resultados obtenidos se logró determinar la eficiencia de protección anticorrosiva entre las dos propuestas de pavonado, pavonado Belga y pavonado Perma Blue, resultando que el pavonado Perma Blue proporciona mejor protección como tratamiento para pavonar el hierro gris.
- ☛ Los resultados obtenidos permiten establecer que el sellado con cera micro cristalina aumenta la capacidad de aislar y proteger al sustrato de la corrosión.
- ☛ La porosidad es un factor determinante en la resistencia a la corrosión; debido a esto, el pavonado permite que el ataque corrosivo sea localizado debido a la porosidad, a pesar de ser un tratamiento con acabado superficial uniforme. Por lo tanto, al usar una segunda capa que selle las discontinuidades, se aumenta y garantiza la resistencia como protección del hierro gris.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. *Revie, R.W.U., H., Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering. 2008, New Jersey: Wiley & Sons, Inc.*
2. *Gileadi, E., Electrode kinetics: for chemists, chemical engineers, and materials scientists. 1993: VCH Publishers.*
3. *García, E. and S. Díaz, Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico. 2011.*
4. *Torres Equihua, L.A., Evaluación electroquímica de pavonados como alternativa a los tratamientos de conversión química. TesisUNAM, Ciudad de México. 2007:.*
5. *López León, S., Influencia de la temperatura en el pavonado químico. TesisUNAM, Ciudad de México 2007.*
6. *Jr., R.W.F., Blackening of ferrous metals. Metal Finishing, 2005: p. 343-345.*
7. *Rose Dominguez, R.R., El pavonado, una alternativa a la protección del acero.(Tesis) 1994.*
8. *Haycock, E.W. High-Temperature Sulfiding of Iron Alloys in Hydrogen Sulfide-Hydrogen Mixtures. .*
9. *M. Stern and A.L. Geary, " Electrochemical polarization I., A theoretical analysis of the shape of polarization curves", J. Electrochem. Soc., 104 (1), 56-63 (1957).*
10. *Mansfeld, F., Effect of Uncompensated Ir-Drop on Polarization Resistance Measurements. Corrosion, 1976. p.p. 143-146.*
11. *Llongueras, J.G., Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. 2002: UNAM, Facultad de Química.*
12. *Vaamonde, A.J.V., J.J. de Damborenea, and J.J.D. González, Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. 2001: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.*
13. *Orazem, M.E. and B. Tribollet, Electrochemical impedance spectroscopy. The8Electrochemical Society series. 2008, Hoboken, N.J.: Wiley. xxxi, 523 p.*
14. *Mansfeld, F., Electrochemical Impedance Spectroscopy (Eis) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection. Electrochimica Acta, 1990. p. 1533-1544.*
15. *Randles, J.E.B., Kinetics of rapid electrode reactions. Discussions of the faraday society, 1947. p.p. 11-19.*

16. Walter, G., *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*. *Corrosion Science*, 1986. 26(9): p. 681-703.
17. W., S.O., *Application of the Rapid Scan Potenciodynamic Polarization Technique for Corrosion Studies*. Series Corrosion NACE, 1985.
18. Bockris, John O'M. K.N. Amulya., *Modern Electrochemistry 2B: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*. Springer Science & Business Media, 2007.
19. American Society for Testing Materials., *Standard Specifications for Gray-iron Castings: Text as Adopted by the American Society for Testing Materials U.S. Government Printing Office*.
20. McCafferty, E., *Introduction to corrosion science*. 2010, New York: Springer. xvi, 575 p.
21. C. Gabrielli, Schulerberger/Solartron, Tech., Report 0043/1983, August 1984.
22. F. Mansfeld, *Advances in Corrosion Sci. & Tech.*, Plenum Press, London, Vol.6 page 163, (1976)
23. Genescá, J. "Técnicas Electroquímicas para y Estudio de la Corrosión", *Técnicas electroquímicas de corriente directa para el estudio de la corrosión.pdf*, UNAM (2002).
24. E. Gileadi, "Electrode Kinetics for Chemists", Willey-VCH, 1993.
25. *EIS Theory*, Gamry Instruments. Technical Note, 1990. G. W. Walter, [21], 26 (1986) 9, p.p. 681-701.
26. J. Scantelbury, K. Ho and D. Eden, "Impedance Measurements on Organic Coatings on Mild Steel in Sodium Chloride Solutions" ASTM STP 727, F. Mansfeld and U. Bertocci, Eds. 1981, p.p. 187-197.
27. J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, 1 (1947) 11.
28. Macdonald, Digby, "Transient Techniques in Electrochemistry" Plenum Press, New York, 1977, 330p.
29. Mansfeld, F. *Corrosion Science*, 44 (1988) 12, p.p. 856-868.
30. Cottis, R. & Llewellyn, A. "Electrochemical Noise", *Lecture Notes, UMIST*, 2000.

31. Dawson, J. "Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?" ASTM STP 1277, J. Kearns, R. Scully and J. Dawson, Eds. 1996, p.p. 3-35.
32. Cottis, R. Turgoose and J. Mendoza, "Effects of Solutions Resistance on Electrochemical Noise Measurements: A theoretical Analysis", Corrosion and Protection Centre, UMIST, 1994.
33. Monticelli, C., Brunoro, G., Frignani A. & Trabanelli, G. *Journal of Electrochemical Society*, 139 (1992).
34. Cheng, F. and Luo, J., *British Corrosion Journal*, p.p. 35 2002.
35. Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet F., & Keddam, M., *Journal of Electrochemical Society*, p.p. 144 1997.