**Efecto de la temperatura del electrolito sobre la resistencia a corrosión de recubrimientos de CrN, Cr duro y pinturas tipo *epoxy***

**Effect of the electrolyte temperature on corrosion resistance in CrN coating, electrodeposited chromium and epoxy paints**

**Resumen**

En este trabajo se compara la influencia de la temperatura del electrolito sobre la resistencia a la corrosión de recubrimientos cerámicos de nitruro de cromo (CrN) producidos con el sistema de *sputtering* con magnetrón desbalanceado (UBM) con recubrimientos metálicos industriales de Cromo duro y pinturas orgánicas tipo *epoxy*. Todos los recubrimientos se depositaron sobre aceros al carbono A36. La evaluación de la resistencia a la corrosión se determinó mediante ensayos de espectroscopia electroquímica de impedancias (EIS) en una solución al 3% de NaCl. Para ello, se varío la temperatura del electrolito desde 20ºC hasta 80ºC y viceversa, con un paso de 20ºC y tomando mediciones cada 24h. En general, los recubrimientos orgánicos presentaron la menor degradación con el tiempo de ensayo, sin embargo al finalizar el ciclo de temperatura, la resistencia a la corrosión fue similar en los recubrimientos orgánicos y cerámicos. Los mecanismos de corrosión para los recubrimientos producidos son discutidos en esta investigación.

**Palabras claves:**, corrosión, impedancia, recubrimientos

**Abstract**

This work was aimed at comparing the influence of electrolyte temperature on the corrosion resistance of CrN ceramic coating deposited through unbalanced magnetron sputtering (UBM), with Cr industrial coatings and epoxy paints. All coatings were deposited on A36 carbon steel. Corrosion resistance was studied with testing electrochemical impedance spectroscopy in a 3% solution of NaCl. For this, the electrolyte temperature was changed from 20 º C to 80 ° C, with measured each 24 hours. In general, organic coating had the lowest degradation, but at the end of temperature cycle, corrosion resistance was similar in organic, metallic and ceramic coatings. The corrosion mechanisms for the coatings produced are discussed in this research.

**Keywords:** coating, corrosion, impedance.

**Introducción**

El desarrollo histórico de la evolución industrial de los materiales para fabricar elementos estructurales ha buscado mejorar sus propiedades. Es por ello, que se ha visto la necesidad de mejorar las propiedades de los materiales, entre ellas las superficiales, para así aumentar su utilidad y durabilidad. Una alternativa económica y competitiva ha sido la aplicación de recubrimientos, los cuales son empleados ampliamente en la industria metal-mecánica por que mejoran la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos, que se encuentran sometidos a ambientes agresivos como puede ser el agua salina [1]. Los recubrimientos pueden ser orgánicos o inorgánicos y cuyas características predominantes en el momento de la selección son, además de una buena estabilidad química, un costo razonable tanto en la obtención como en la aplicación, estabilidad en el tiempo y en muchas ocasiones una buena apariencia física.

En este contexto, el uso de recubrimientos orgánicos anticorrosivos constituye una excelente alternativa para aumentar la durabilidad y protección de los materiales utilizados en instalaciones industriales y que están sometidos a ambientes severos de corrosión. En la actualidad la investigación en este campo, busca recubrimientos con versatilidad, alta eficiencia, bajo costo y de bajo impacto ambiental [2]. Dentro de los recubrimientos orgánicos más importantes para mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros se encuentras las pinturas que tiene una resina tipo epóxica o epoxy. Las pinturas epóxicas consisten de dos componentes que reaccionan entre ellos para formar un recubrimiento duro e inerte. Estas dos partes, llamadas parte A y parte B, consisten en una resina epóxica con pigmentos y extendedores y un agente curante, llamado endurecedor, respectivamente. Estos recubrimientos son muy utilizadas como recubrimientos primarios en tuberías, barcos y cualquier estructura que se encuentre inmersa en agua de mar [2-3], debido a que tienen buena resistencia química y al desgaste, excelente adhesión, buena impermeabilidad y resistencia a los álcali.

Por otro lado, el cromo en forma de recubrimiento, es un material ampliamente utilizado en la protección de piezas de uso industrial y en la recuperación de piezas desgastadas, como cigüeñales, cojinetes, asientos de válvulas, troqueles y herramientas que se encuentran sometidas a medios altamente corrosivos y a grandes esfuerzos mecánicos [4]. Además, el cromo negro, obtenido por baños electrolíticos, es usado en celdas solares y superficies antireflectantes, dadas su alta absorción, baja emisividad y resistencia a altas temperaturas. De igual forma, el cromo poroso se ha convertido en otra opción para el recubrimiento de anillos de pistones, cilindros de aviones y motores diesel. Estas aplicaciones se deben a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, entre las que se destacan, baja conductividad eléctrica, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción y durezas superiores a 700 HV [4-5]. En la actualidad, la técnica más común para la obtención de los recubrimientos de cromo es la electroquímica a partir de cromo hexavalente [Cr(VI)], esto debido a sus bajos costos, alta eficiencia y la posibilidad de producción en masa [4-6].

En los últimos años el volumen de aplicaciones a base de recubrimientos de CrN ha aumentado considerablemente. El CrN ha venido reemplazando en muchas aplicaciones al TiN debido a que sus propiedades mecánicas son muy similares, con la ventaja de que las tasas de depósito para el CrN son hasta 3 veces mayores que la del TiN [6-7]. Por otro lado, los recubrimientos de CrN se producen con técnicas limpias ambientalmente, con una combinación de buenas propiedades en cuanto a densidad, adherencia y dureza comparada con las capas galvánicas. Es así, que en los últimos años está reemplazando a los recubrimientos de cromado duro, los cuales son producidos por procesos electrometalúrgicos que se asocian a problemas de contaminación ambiental debido a la producción de Cromo hexavalente, el cual es conocido por sus efectos cancerígenos [7-8].

En campo, los recubrimientos se aplican en estructuras y están sometidos a cambios en la temperatura, debido tanto a las condiciones atmosféricas, como a las condiciones del proceso en el cual se emplean, se hace necesario conocer su desempeño a fenómenos de corrosión a altas temperaturas. Para ello, se puede realizar un ensayo acelerado de laboratorio para evaluar la influencia de la temperatura sobre las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de los recubrimientos.

Dentro de ese contexto, esta investigación busca estudiar el efecto de la temperatura del electrolito sobre el comportamiento a la corrosión de películas de CrN cristalinas y cerámicas depositadas con el sistema de spuettering con magnetrón desbalanceado, el cual ofrece como ventaja la posibilidad de variar de forma sistemática el bombardeo iónico (la energía y el flujo de iones) para lograr recubrimientos de excelente calidad en cuanto a dureza, adherencia, tenacidad y densidad. Para determinar el desempeño de los recubrimientos de CrN, se utilizan recubrimientos industriales de amplio uso en Colombia, conocidos como cromo duros producidos por vía electroquímica y recubrimientos orgánicos tipo pinturas epóxicas. Estos tres sistemas (cerámico, metálico y orgánico) fueron sometidos a ensayos de corrosión con cíclicos de temperatura y la degradación del recubrimiento se determinó con ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica. De esta forma se podrá establecer la aplicabilidad de los recubrimientos producidos con el sistema UBM como una alternativa ambiental y eficiente para reemplazar los recubrimientos electroquímicos o mejorar la durabilidad que ofrecen las pinturas.

**Desarrollo experimental**

Los recubrimientos cerámicos de CrN fueron fabricados con el sistema de UBM utilizando un blanco de Cr (99,9%) de 10 cm de diámetro. Para generar el plasma se utilizó una presión de trabajo de 5 x 10-1Pa, con el sustrato a temperatura ambiente, con una corriente de descarga de 400 mA y una potencia de descarga ~160 W. Se empleó un flujo de Ar de 9 sccm y nitrógeno con un flujo de 3 sccm. Todos los recubrimientos se depositaron con una distancia blanco – sustrato de 5 cm. El tiempo de depósito fue ajustado para que el espesor fuera de ~ 1 μm. Con estas condiciones de depósito los recubrimientos presentaron la fase cristalina FCC (determinada mediante un equipo de difracción de rayos X, X-pertPro Panalytical en el modo Bragg-Brentano) y una adecuada adherencia a los sustratos. Los recubrimientos de CrN se depositó una película de Cr entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la adherencia. Los recubrimientos de CrN fueron depositados sobre sustratos cuadrados de 2 x 2 cm en aceros ASTM A36, sin embargo previo al depósito, los sustratos de acero fueron pulidos hasta obtener un acabado de brillo espejo, posteriormente fueron limpiados con ultrasonido en baños de acetona e isopropanol sucesivamente durante 1 minuto.

Los recubrimientos orgánicos fueron aplicados usando una pintura epóxica que fue suministrado y aplicada por la empresa SIKA S.A. de Colombia. Dicho recubrimiento fue aplicado mediante rociado (spray) hasta lograr un espesor aproximado de 100μm sobre sustratos redondos con diámetro de 2 cm en acero al carbono ASTM A36 con grado de preparación superficial SP2, obteniendo perfiles de anclaje entre 50 y 60 μm Todas las probetas fueron preparadas bajo las mismas condiciones de temperatura y humedad.

Los recubrimientos metálicos de cromo duro fueron suministrados por la empresa ALFACROM S.A. bajo estándares propios de la misma. Los recubrimientos fueron proporcionados con espesores entre 10 y 12μm aproximadamente. Los recubrimientos fueron depositados sobre sustratos cuadrados de 2x2 cm en acero estructural, ASTM A36, los cuales fueron pulidos hasta un acabado con lija #600.

Para evaluar la resistencia a la corrosión se realizaron ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica. Los ensayos se hicieron con un electrolito de NaCl al 3% en peso y se manejó un rango de frecuencias entre 10mHz y 1MHz, midiendo 10 puntos por década. Estos ensayos se realizaron con el fin de observar los posibles cambios en los comportamientos de los recubrimientos al variar la temperatura del electrólito. El ciclo de temperaturas que se manejó se muestra en la Figura 1 y se hizo de acuerdo al trabajo de San Martin para recubrimientos epóxicos [9]. Para ello se varió la temperatura desde la temperatura ambiente (20ºC) hasta 80ºC (teniendo en cuenta que la temperatura máxima de servicio húmedo es de 90ºC) y viceversa, con un paso de 20ºC diarios. Cada punto en la Figura 1 indica una medición y que se realizaron cada 24 horas. Al hacer la variación de temperatura, el sistema se dejó estabilizar durante una hora antes de realizar la medición. Para estos ensayos el área de recubrimiento expuesta en este ensayo fue de 1,86cm2 y la muestra fue aislada del montaje con lámina de baquelita.



**Figura 1. Ciclo de temperatura durante ensayo EIS. Cada punto corresponde a una medición de corrosión.**

La morfología de la superficie de los recubrimientos y los productos de corrosión fue estudiada a través de microscopía electrónica de barrido (SEM), con un equipo FEI QUANTA 200 en alto vacío y un voltaje de 30kV.

**Resultados y discusión**

Las mediciones de EIS se realizaron en función de la temperatura del electrolito y el tiempo de inmersión. En estos experimentos se varío la temperatura del electrolito desde 20ºC hasta 80ºC y viceversa, con un paso de 20ºC y tomando mediciones cada 24h, para un total de 14 mediciones. En la Figura 2 se observa el comportamiento electroquímico del recubrimiento cerámico de CrN sobre sustrato de acero estructural. En ella se hacen evidentes las dos constantes de tiempo explicadas para EIS a temperatura ambiente. Así, en la primera parte del ciclo cuando la temperatura aumenta (Figura 2 (a) y (b)) se nota una rápida disminución en la impedancia del sistema con el tiempo de inmersión y con la variación de temperatura. De igual forma, se observa en la gráfica de ángulo de fase la disminución de la intensidad de la constante de tiempo correspondiente al recubrimiento (altas frecuencias), probablemente debido al impacto negativo del aumento de la temperatura. Además, se nota la disminución de la resistencia de la solución, esto también debido al aumento de la temperatura, lo cual implica un ligero aumento de la disociación de los iones de NaCl y también de la movilidad de los mismos y por tanto un aumento en la conductividad del electrolito [10-11].

Por otro lado, en la segunda parte del ciclo cuando la temperatura del sistema comienza a descender (Figura 2 (c) y (d)), se observa una leve recuperación del valor de la resistencia a la polarización del sistema, así como un aumento gradual de la resistencia del electrolito. De igual forma, en la gráfica de ángulo de fase se nota que la constante de tiempo del sustrato (bajas frecuencias) presenta un corrimiento hacia la izquierda, es decir que el tiempo de carga del circuito aumenta y por tanto las propiedades dieléctricas (resistencia y capacitancia) del sistema comienzan a aumentar.


(a) (b)

 (c) (d)

**Figura 2. Diagramas de Bode para recubrimientos de CrN sobre sustrato de ASTM A36. (a) y (b) presentan los resultados con el aumento de temperatura de 20ºC(ensayo a) a 80ºC (ensayo 7) y (c) y (d) presentan los resultados con la disminución de temperatura desde 80º C (ensayo 8) a 20ºC (ensayo 14)**

En la figura 3 se presentan las micrografías SEM del recubrimiento de CrN después de 7 días de exposición. Se observa la presencia de agrietamiento seguramente debido a que los productos de corrosión se han difundido desde la interfase recubrimiento – sustrato hacia la superficie del recubrimiento. Además, es importante tener en cuenta que al aumentar la temperatura del sistema, el recubrimiento y el sustrato sufren dilataciones térmicas, que como muestran los trabajos de Kirchlechner et al. [12] son irreversibles para sistema CrN-acero dados los esfuerzos térmicos y posterior falla del recubrimiento, resultados coherentes con esta investigación.

.



1. (b)

**Figura 3. Micrografía SEM de la superficie del recubrimiento de CrN/A36, luego de siete días de inmersión en NaCl al 3% y variación de temperatura (a) Magnificación 200X (b) Magnificación 800X de la zona de agrietamiento cercana a la falla corrosiva**

Al realizar el mismo ensayo sobre el recubrimiento metálico de cromo en la primera parte del ciclo (Figura 4 (a) y (b)), se nota la disminución gradual de la resistencia a la polarización del sistema o impedancia y un aumento de la conductividad del electrolito hasta los 60ºC. Sin embargo al aumentar la temperatura a 80ºC se observa un aumento en la resistencia a la polarización y en la resistencia de la solución, esto puede ser atribuido a la formación de una película pasiva de oxido de cromo [13] o la acumulación de productos de corrosión en los defectos del recubrimiento. De igual forma, en el ángulo de fase se nota la disminución de las intensidades de las dos constantes de tiempo, observadas también en EIS a temperatura ambiente, este comportamiento sugiere la disminución de las propiedades protectoras del Cr y por tanto su degradación acelerada en el tiempo de inmersión debido al aumento de la temperatura.


(a) (b)

(c) (d)

**Figura 4. Diagramas de Bode para recubrimientos de Cromo sobre sustrato de ASTM A36 (a) y (b) Aumento de temperatura de 20ºC a 80ºC y (c) y (d) Disminución de temperatura de 80ºC a 20ºC**

En la segunda parte del ciclo (Figura 4 (c) y (d)) es posible observar una leve recuperación de la resistencia a la polarización del sistema o impedancia, sin embargo, también se observa que la forma de meseta presente en el espectro de ángulo de fase desapareció, lo cual indica que el sistema no recobra sus características iníciales, debido a las fallas ya presentes en el recubrimiento generadas en la primera parte del ciclo. Por otra parte, también se observa la presencia de ruido en la última parte del ciclo, resultado que, probablemente se debe a que Cr y Fe se han desprendido del recubrimiento en el transcurso del proceso, lo cual se traduce en interferencia de la señal entre el electrolito y el electrodo de referencia [9].

La morfología superficial del recubrimiento de Cr sometido a cambios de temperatura y después de 7 días de ensayo muestra que dicho recubrimiento sufre agrietamiento como se observa en la parte inferior izquierda de la figura 5, esto puede ser causado a esfuerzos térmicos diferenciales debido a la dilatación térmica del recubrimiento y del sustrato [50, 51] y la aceleración del proceso de corrosión.



**Figura 5. Micrografía SEM de la superficie del recubrimiento de Cr, luego de siete días de inmersión en NaCl al 3% y variación de temperatura**

El comportamiento de los recubrimientos poliméricos sobre sustrato ASTM A36 se muestra en la Figura 6. En los resultados relacionados a los diagramas de bode se observa la presencia de ruido en las mediciones y su gradual disminución al aumentar la temperatura y el tiempo de inmersión, lo cual puede ser debido a la alta resistividad del recubrimiento y su gradual deterioro durante el ensayo [9]. Además, como se observa en la Figura 6 (a) y (b), la disminución progresiva de la resistencia a la polarización o impedancia, de aproximadamente cinco órdenes de magnitud, hasta la medición 6 (60ºC – 24hr), luego un ligero aumento para las mediciones 7 y 8. En la segunda parte del ciclo (Figura 6 (c) y (d)) se observa una leve recuperación de las propiedades protectoras del recubrimiento. Este comportamiento puede ser atribuido a productos de corrosión que se generan por el contacto del electrolito con los diversos pigmentos de la pintura e incluso con el sustrato, los cuales pueden sellar posibles defectos formados durante el proceso, como lo presenta San Martin en su trabajo sobre envejecimiento in situ de pinturas epóxicas [9]. De igual forma, se puede observar que la resistencia de la solución disminuye conforme la temperatura aumenta y viceversa, mostrando un comportamiento similar que en los ensayos de CrN y Cr.

En las gráficas de ángulo de fase de la Figura 6 (b) y (d) se observa en la segunda parte del ciclo la presencia de dos constantes de fase, lo cual podría demostrar que existe una interacción del electrolito con el sustrato, debido, posiblemente a que el agua y el aumento de temperatura tienen un efecto relajante en las cadenas del polímero de las resinas. Esto puede permitir la absorción del agua y facilitar el paso del electrolito hacia la intercara recubrimiento-sustrato, generando de esta forma la constante de tiempo a bajas frecuencias y posibles fallas por ampollamiento [1, 16]. Ahora bien, en la Figura 6 (d) no se puede observar las constantes de tiempo dentro del rango del ensayo. Posiblemente una constante se encuentra a frecuencias menores a 10-2 Hz mientras que la segunda está a frecuencias mayores que 105 Hz, de esto, se puede pensar que aún cuando el electrolito está en contacto con el sustrato, el tiempo para cargar el circuito que representa la interfase es mayor y por tanto, la resistencia y la capacitancia del mismo son altos. Asimismo, la ubicación de la segunda constante de fase revela que el efecto del electrolito sobre el recubrimiento después de variar la temperatura es significativo, disminuyendo las propiedades dieléctricas del mismo.


(a) (b)

 (c) (d)

**Figura 6. Diagramas de Bode para recubrimientos de Epoxy sobre sustrato de ASTM A36, durante un ciclo de temperatura entre 20ºC y 80ºC.**



**Figura 7. Micrografía SEM de la superficie del recubrimiento epoxy/A36 después de siete días de inmersión en NaCl al 3% y variación de temperatura**

La micrografía SEM de la superficie del recubrimiento se muestra en la Figura 7. Se puede observar la formación de poros sin embargo, el recubrimiento no presenta fallas aparentes en su superficie, es decir que el acero no ha quedado expuesto a la intemperie después del ensayo. También se aprecia precipitación de cristales blancos que posiblemente corresponden a NaCl de la solución corrosiva.

Los espectros de impedancia fueron modelados mediante dos circuitos en paralelo, que se han utilizado con éxito en otros investigaciones [17-19] . El primer circuito en paralelo (CPE1Rpo) representa las propiedades de un recubrimiento que protege el metal, en donde resistor es interpretado como la resistencia del recubrimiento a la penetración de electrolito a través de defectos permeables, tales como poros, áreas dañadas o defectos del mismo [20-21]; y el elemento de fase constante es el comportamiento dieléctrico del recubrimiento en medio del electrolito y el sustrato [21]. En tanto que el segundo circuito es el circuito Randles (CPE2Rct), que simula los procesos electroquímicos en la interfase recubrimiento/metal a través de los defectos mencionados. Del resultado del moldeamiento de estos circuitos se calculó el valor de la resistencia de polarización. En la figura 8 se presentan los resultados al comparar la resistencia a la polarización con cambio de temperatura de los recubrimientos epóxicos, CrN y Cr. Se observa la gran diferencia en el comportamiento del recubrimiento orgánico, mostrando altos valores de resistencia en las primeras mediciones del ensayo, pero disminuye bastante con respecto a los recubrimientos metálicos y cerámicos durante el ciclo de temperatura, lo que sugiere un gran cambio en las propiedades del recubrimiento orgánico cuando es sometido a altas temperaturas.

En los recubrimientos orgánicos se debe tener en cuenta que la temperatura de trabajo en calor húmedo recomendada para las pinturas es de 90ºC, por lo que al llevar el sistema hasta 80ºC, es posible que se esté acercando a la temperatura de transición vítrea, en la que el recubrimiento pasa de ser rígido a blando como consecuencia de la relajación de sus cadenas poliméricas aumentando su permeabilidad, mostrando la disminución de la resistencia a la polarización en un el proceso irreversible, ya que al finalizar el ensayo la resistencia a la polarización ha disminuido en ocho órdenes de magnitud. Sin embargo, como se observó en las micrografías SEM, el recubrimiento epóxico fue el único que no presentó fallas apreciables en la superficie.

La degradación de las películas cerámicas de CrN con el tiempo de ensayo se puede atribuir por una la pérdida de adherencia en el recubrimiento, generada por la difusión del electrolito través de los defectos del recubrimiento y por los esfuerzos residuales propios de los procesos PVD, tal como lo exponen Lamastra et al. [22]. Mientras que en los recubrimientos metálicos de Cr se generan esfuerzos térmicos debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento y el sustrato. En estos recubrimientos se observa con la disminución de la temperatura desde 80ºC hasta 60ºC una reducción de las propiedades protectoras del recubrimiento, esto puede ser generado por un desprendimiento parcial o total de la capa pasiva, lo cual genera la disminución de los valores de resistencia y productos de corrosión que quedan inmersos en el electrolito.

Por último, al observar la Figura 8, es importante notar que al final del ensayo (en las medición 13 y 14), los tres sistemas evaluados muestran valores de resistencia a la polarización semejantes. Lo cual indica que las propiedades protectoras de las pinturas epóxicas son severamente afectadas por el cambio de temperatura y humedad en el ambiente de trabajo.



**Figura 8. Comparación del comportamiento de la resistencia a la polarización de recubrimientos epóxico, metálico y cerámico sobre sustrato ASTM A36, con respecto a la medición, para ensayo EIS variando la temperatura**

**Conclusiones**

En este trabajo se logró presentar una metodología para evaluar con éxito la resistencia a la corrosión de recubrimientos mediante ensayos electroquímicos elevando la temperatura del electrolito para acelerar la degradación del recubrimiento. Se demostró que la temperatura del electrolito influyó de forma diferente dependiendo de estequiometria en la resistencia a la corrosión. A continuación se presentan las conclusiones que se alcanzaron en esta investigación:

A temperatura ambiente, el sistema orgánico epóxico muestra un desempeño excelente cuando está expuesto a ambientes salinos que puedan causar deterioro de la película y generación de procesos farádicos.

Los recubrimientos de CrN presentaron la menor resistencia a la corrosión. Esto posiblemente se debe a la baja adherencia que tienen los recubrimientos depositados con técnicas de PVD sobre aceros al carbono. Sin embargo, con el tiempo de ensayo los valores de resistencia a la polarización aumentaron posiblemente debido a su mayor punto de fusión y su naturaleza cerámica.

La aplicación de un ciclo de temperatura a los recubrimientos sobre acero estructural muestra la gran variación y la rápida tendencia hacia la degradación de los recubrimientos epóxicos, mientras que los recubrimientos cerámicos y metálicos muestran una mayor resistencia frente a cambios de temperatura. En la parte final del ciclo de temperaturas los valores de resistencia de polarización fueron muy similares en los tres sistemas estudiados en esta investigación: recubrimientos de CrN, cromo duro y pintura epoxica.

**Referencias**

[1] TORRES, M., *Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas*. Tesis de Maestría. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Departamento de ingeniería mecánica y macatrónica, 2010.

[2] OCAMPO, L.M., GUZMAN, A*. Evaluación de la resistencia a la corrosión del sistema primer epoxico rico en zinc/acabado polisiloxano por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica.* Dyna. 2011, vol. 78, núm. 167, pp. 87-95

[3] ZHANG, J. et al. Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS. *Progress in Organic Coatings.* 2004, vol. 51, núm. 2, pp. 145-151.

[4] LAUSMANN G, et al. [Electrolytically deposited hardchrome](http://www.bases.unal.edu.co:2053/science/article/pii/S0257897296029738?_alid=1802842578&_rdoc=1&_fmt=high&_origin=search&_docanchor=&_ct=1&_zone=rslt_list_item&md5=78aed95e2128282294c57b7f39b45e4f). *Surface Coating Technology*.1996, vol. 86-87, pp. 814-820,

 [5] NAVINSEK, B. et al. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes. *Surface and Coatings Technology*. 1999, vol. 116-119, pp. 476-487.

[6] SUAREZ GARCIA, O. J. *Obtención y caracterización electroquímica y estructural de recubrimientos de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente*. Tesis de Maestría. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Departamento de ingeniería mecánica y macatrónica, 2010.

[7] OLAYA, J, et al. Comparative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*.2005, vol. 474, num. 1-2, pp. 119-126.

[8] TORRES, M. et al. Estudio comparativo de la evaluación a la corrosión de recubrimientos de CrN y CrN/Cr con recubrimientos de cromo electrodepositado y pinturas tipo epoxy*. Ingeniería e investigación*. 2010, vol. 30, num. 3, pp.8-15.

[9] Martin. M. “*Efecto de la temperatura en la evaluación de recubrimientos anticorrosivos*,” Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de México, México D.F., Mexico. 2006.

 [10] CHANG, R. and COLLEGE, W. Química General. 7th Ed. México: McGrawHill, 2002, pp. 475-476.

[11] QUIÑONES, S.; et al. *E. Electroconductividad de las soluciones electrolíticas, en Fundamentos de electroquímica,* México: Instituto Politécnico Nacional, 1988, pp. 28-41.

[12] KIRCHLECHNER, et al. Residual stresses in thermally cycled CrN coatings on steel. *Thin Solid Films*. 2008, vol. 517, num3, pp. 1167-1171.

[13] GALVELE, J.; DUFFÓ, G. *Degradación de materiales - Corrosión*. 1th ed. Buenos Aires: Jorge Baudino, 2006, pp. 409.

[14] DINI, J. *Electrodeposition, the material science of coatings and substrate.* 1th ed. New Jersey: William Andrew Inc, 1993, pp. 390.

[15] PLETCHER, D.; WALSH F. Industrial electrochemistry. 2th ed. London:Chapman and Hall, 1982, pp. 653.

[16] FORSGREN, A. *Corrosion control through organic coatings*. 1th ed. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2006, pp. 162.

[17] LIU, C. et al. [An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling](http://www.bases.unal.edu.co:2053/science/article/pii/S0010938X02002135?_alid=1802862448&_rdoc=1&_fmt=high&_origin=search&_docanchor=&_ct=2&_zone=rslt_list_item&md5=6b27fc9eade5b83ee970a3860212dae7).  *Corrosion Science.* 2003, vol. 45, pp. 1243-1256.

[18] LIU, C. et al. [An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour](http://www.bases.unal.edu.co:2053/science/article/pii/S0010938X02002147?_alid=1802862448&_rdoc=2&_fmt=high&_origin=search&_docanchor=&_ct=2&_zone=rslt_list_item&md5=9f74b24aa88c9abbf1ed00505c8cf33c). *Corrosion Science.* 2003, vol. 45 ,pp. 1257-1273.

[19] BEDOYA, F, et al. Performance Assessment of Organic Coatings through Accelerated Tests and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Revista Ingeniería y Universidad,* 2011, vol.55, num.1, pp. 244-252

[20] ITAGAKI, M, et al. Analysis on organic film degradation by dynamic impedance measurements. *Corrosion Science.* 2006, vol. 48, num. 11, pp. 3802-3811.

[21] FLORES, J, et al. Corrosion behaviour of TaN thin PVD films on steels. Corrosion, *Engineering, Science & Technology*. 2006, vol. 41, num. 2, pp. 168-176.

[22] LAMASTRA., et al. G.X-ray residual stress analysis on CrN/Cr/CrN multilayer PVD coatings deposited on different steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, num. 22-23,pp. 6172-6175.