



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



**“DESARROLLO DE UNA NUEVA METODOLOGÍA DE
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA (CORROSIÓN) EN
SISTEMAS METÁLICOS RECUBIERTOS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTAN:

MAYORGA NÁJERA MARITZA MIDORY
SÁNCHEZ LORENZO YARA IVONNE

CIUDAD DE MÉXICO, CDMX

2017



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: Francisco Javier Garfias Vasquez

VOCAL: Vianey Torres Mendoza

SECRETARIO: Miguel Ángel Hernández Gallegos

1er. SUPLENTE: Octavio Manero Brito

2° SUPLENTE: Ana Laura Maldonado

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO PML4, EDIFICIO U, ESTUDIO DE POSGRADO DE INGENIERÍA “DR. BERNARDO QUINTANA ARRIOJA” CU

ASESOR DEL TEMA:

DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS _____

SUSTENTANTES:

MARITZA MIDORY MAYORGA NÁJERA _____

YARA IVONNE SÁNCHEZ LORENZO _____

Agradezco a mi mamá por sus cuidados, paciencia, apoyo y por
transmitirme su mundo de caramelo.

A Indra por recordarme que la vida es sencilla.

A Denisse porque ha sido quien ha guiado mi vida académica y profesional.

A Virobizcancio por enseñarme que la vida es mejor con papitas y coca light.

A todos ellos muchas gracias por estar conmigo, porque sin ellos no podría ser
quien soy.

**Battersi è molto più bello che vincere, viaggiare è molto più divertente che arrivare:
quando sei arrivato o hai vinto, avverti un gran vuoto. E per superare
quel vuoto devi metterti in viaggio di nuovo, creare nuovi scopi.**

Agradezco a mi mamá por ser mi ejemplo a seguir, por ser esa mujer fuerte que me demostró que no se necesita a nadie más para salir adelante y que siempre me apoyó a cumplir mis sueños. A mi hermano por los momentos de risas y por brindarme su cariño.

A mis abuelitos por ser la fortaleza de mi familia, particularmente a mi abuelito, ese hombre de pocas palabras que me enseñó el valor y el coraje necesario para seguir adelante y por motivarme cuando creía no poder continuar.

A Ricardo por su apoyo incondicional en los momentos más difíciles, por la comprensión que me brindó a lo largo del tiempo que este proyecto ha tomado.

A la facultad de Química y a los profesores que a lo largo de estos años me ayudaron, enseñaron, y formaron académicamente a la persona que soy el día de hoy.

Objetivo General

Desarrollar una nueva metodología no destructiva que permita la evaluación de la corrosión electroquímica en sistemas metálicos recubiertos (acero, aluminio).

Objetivos particulares

- Establecer una metodología de evaluación electroquímica que utilice termografía para medir el grado de corrosión por debajo y sobre distintos tipos de recubrimiento.
- Evaluar la respuesta de la cámara termográfica ante diferentes sistemas metálicos recubiertos con diferentes espesores.
- Correlacionar los resultados de la cámara termográfica con los resultados obtenidos por las técnicas de ruido e impedancia electroquímica con el propósito de establecer limitaciones y ventajas de las técnicas.

Resumen

En el presente trabajo se desarrolla una metodología para evaluar el estado electroquímico de un sistema metálico. Esto fue posible gracias a la utilización de una cámara termográfica que registra la energía en forma de calor y la emisividad irradiada por un objeto.

Para este fin se utilizaron placas de acero y aluminio, a las cuales se les aplicó un recubrimiento de tipo orgánico o Sol-Gel, y se probó el comportamiento de las placas al exponerlas a un sistema corrosivo de solución salina de cloruro de sodio (NaCl). Se agregó una variante a las pruebas que consiste en aplicar a algunas de las placas una incisión, que a fin de cuentas tuvo impacto directo en la velocidad con la que se corroían las placas. Para acelerar el proceso algunas de las placas se sometieron a un medio corrosivo al que se le aplicó corriente mediante una fuente de poder que permitía llevar a cabo el proceso de delaminación catódica de las superficies metálicas trabajadas.

La metodología antes mencionada se llevó a cabo para poder medir el daño provocado en las placas y para poder relacionar y corroborar los resultados obtenidos, mediante pruebas electroquímicas con la información obtenida de la cámara termográfica.

Las pruebas electroquímicas utilizadas para evaluar el grado de daño en los sistemas trabajados fueron Impedancia (EIS por sus siglas en inglés) y Ruido electroquímico.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos así como las limitantes que llevaron a plantear conclusiones contundentes.

Indice

Objetivos generales y particulares	5
Resumen	6
Introducción	9

Capítulo 1: Antecedentes

1. Corrosión	10
1.1 Procesos de Corrosión	10
2. Materiales	11
2.1 Acero	11
2.2 Aluminio	12
3. Recubrimientos	13
3.1 Recubrimientos de tipo industrial	13
3.2 Recubrimiento Sol-Gel	16
3.2.1 Dipcoating y Spin coating	17
4. Termografía.....	17
5. Pruebas electroquímicas	20
5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	20
5.2 Ruido electroquímico	24
5.3 Delaminación Catódica	26
Bibliografía	29

Capítulo 2: Método experimental

2.1 Fabricación del sistema de trabajo para la cámara termográfica	32
2.1.2 Cámara Termográfica	33
2.2 Fabricación de celdas electroquímicas	34
2.3 Preparación del sustrato	36
2.3.1 Acero	36
2.3.2 Aluminio	39

2.4 Sistema de trabajo para celdas electroquímicas	39
2.4.1 Caja de Faraday	39
2.4.2 Sistema Gill Ac	40
2.4.3 Sistema completo armado	41
2.4.4 Delaminación	41
Bibliografía	43

Capítulo 3: Resultados y Análisis

3.1.2 Compresora sin defecto –223.66 micrómetros	46
3.1.3 Compresora con defecto – 218.93 micrómetros	48
3.1.4 Mano con defecto – 248.37 micrómetros	50
3.1.5 Mano sin defecto- 269.54 micrómetros	52
3.1.6 Sol-gel Con Defecto- 13.16 micrómetros	53
3.1.7 Sol-gel Sin Defecto- 13.28 micrómetros	57
3.2 Resultados de EIS y Termografía para placas con delaminación ...	58
3.2.3 Compresora con defecto y delaminación- 232.87 micrómetros ...	60
3.2.4 Mano con defecto y delaminación– 251.73 micrómetros	62
3.2.5 Mano sin defecto y delaminación– 257.22 micrómetros	64
3.2.6 Sol-Gel con defecto y delaminación– 13.20 micrómetros	65
3.2.7 Sol-Gel sin defecto y delaminación– 13.25 micrómetros	67
Resumen Final de placas con recubrimiento comercial y sol-gel	68
3.3 Resultados de ruido electroquímico	70
Conclusiones	75
Bibliografía	77
Anexos	78

Introducción

“Cada año alrededor de un 10-20% de la producción mundial de metal se pierde completamente a causa de la corrosión. Muchos productos acabados como maquinaria y estructuras, son irreparablemente inutilizados por la corrosión, en cuyo caso el simple precio del metal incrementa por los costos del mecanizado, soldadura, tratamiento térmico, tratamiento de superficie, etc.

Las tendencias en el desarrollo de la ingeniería se orientan hacia una mayor intensificación de los procesos, con la aplicación de cargas mecánicas, presiones y temperaturas cada vez más elevadas, y la utilización de medios cada vez más agresivos, fluyendo a una mayor velocidad.

No hace falta insistir en la trascendencia de las medidas anticorrosivas que, evidentemente, contribuyen a la conservación de los recursos económicos, naturales y energéticos. “ [1]

Sin temor a exagerar puede decirse que conforme aumenta la industrialización en México y se hace mayor uso de los metales, el combatir la corrosión pasa a ser un problema de carácter nacional; por ejemplo en el estado de Veracruz, se resaltan los niveles de mayor corrosividad registrado en todo México (resultado obtenido de un estudio realizado en 2007 por la Universidad Veracruzana)[2]

Se observó que al cabo de diez años los habitantes habrán ahorrado \$4053, tan solo por dar mantenimiento, con un costo aproximado de \$2205 a sus tanques estacionarios evitando así su pérdida.

Por lo tanto el examen y previsión de los posibles problemas de corrosión ocupa hoy en día un lugar muy importante en la industria química, puesto que ofrece la doble posibilidad de reducción de los costos de conservación y de una utilización óptima de las grandes plantas industriales; cuanto mayor sea la confianza depositada en la integridad de los materiales de construcción más se podrán espaciar los paros por mantenimiento.

Es por ello que, el presente trabajo pretende desarrollar nuevas alternativas de evaluación de estructuras que no sean destructivas, además de ser un campo

con bastante potencial; en algún futuro ahorrará costos y horas hombre así como un mejor mantenimiento y tiempo de vida.

1 Corrosión^[3]

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material, generalmente metálico, por reacción química o electroquímica con su medio (atmósfera, suelo, agua, etc.)

El término corrosión, suele referirse normalmente al ataque de los metales; aunque otros materiales no metálicos, como los cerámicos y los polímeros, también pueden ser deteriorados por ataques químicos directos, pero en estos casos suele utilizarse el término *degradación*.

La reacción que se produce en el fenómeno de la corrosión depende de la naturaleza química del entorno y su efecto provoca un cambio en las propiedades de los materiales.

En los materiales metálicos el proceso de corrosión es normalmente electroquímico, es decir, una reacción química en la cual hay transferencia de electrones de una especie a otra.

1.1 Procesos de Corrosión^[4]

Los mecanismos por los que puede desarrollar el proceso de corrosión son básicamente dos:

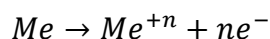
- a) *Corrosión seca*, a través de una oxidación directa de toda la superficie metálica.
- b) *Corrosión húmeda o acuosa*, la cual implica la intervención de una disolución acuosa que genera la aparición sobre el metal de zonas con diferente comportamiento.

Por un lado el mecanismo de oxidación seca implica un proceso de reacción puramente químico y supone una pérdida de electrones del metal en toda su

superficie. Esta situación ocurre cuando los metales trabajan a elevadas temperaturas, en las que no es posible la existencia de agua en estado líquido. Mientras que la oxidación húmeda en la mayoría de los casos detectados ocurre debido a la presencia de agua en estado líquido en todos los medios naturales o sintéticos (suelos, atmósfera, ríos, mar, ácidos, bases, sales, etc). En este caso el proceso transcurre mediante un mecanismo electroquímico que genera zonas en las que el metal se disuelve (zonas anódicas) y otras en las que permanece inalterado (zonas catódicas).

Este tipo de corrosión es el resultado de dos reacciones (oxidación y reducción) con intercambio de electrones sobre la superficie del metal, de tal forma que en las zonas donde se produce la oxidación (ánodo) el metal se disuelve, liberando electrones que emigran a través del metal hasta la otra región (cátodo), en la que reaccionan con alguna sustancia del medio para reducirla.

La reacción anódica es siempre la oxidación del metal:



pero la reacción catódica dependerá de las especies en disolución y sus potenciales óxido-reducción.

2 Materiales^[5]

En la actualidad, México ocupa el segundo lugar a nivel mundial en la producción de plata, bismuto y fluorita (ésta última es usada en la producción del acero); de igual forma sobresale en la producción de arsénico, plomo, cadmio, antimonio, zinc, barita, grafito y yeso, entre otros.

Mientras que la importación por parte del país de cobre, aluminio y fosforita; representa un número muy grande debido a su valor agregado cuyos principales países de origen son Chile, Venezuela y Brasil, respectivamente.^[5]

2.1 Acero^[6]

El acero es un material estructural sumamente versátil debido a su gran resistencia, mediano peso, fabricación sencilla y muchas otras propiedades deseables como:

Uniformidad. Propiedades del acero que no cambian apreciablemente con el tiempo, como sucede con las del concreto reforzado.

Durabilidad. Las estructuras de acero, con mantenimiento adecuado durarán indefinidamente.

Ductilidad. La propiedad que le permite al material soportar deformaciones generales sin fallar, de lo contrario este sería duro, quebradizo, vítreo, y posiblemente se rompería al recibir un golpe súbito.

Gracias a todo esto, el acero representa muchas ventajas como material de construcción; por lo que sus productos se han utilizado en una gran variedad de aplicaciones, sin embargo, el problema más común con la utilización de este es su susceptibilidad a la corrosión.

Para que el acero se corroa, debe quedar expuesto al oxígeno o al aire, además de que lo hace mucho más de prisa en presencia de agentes atmosféricos como el agua (lluvia o aire húmedo) y la sal.

2.2 Aluminio^[7]

El aluminio presenta alta afinidad por el oxígeno y bajo peso específico el cual es de solo 1/3 con respecto al del acero o al de una aleación.

El material puro es relativamente blando y débil de manera que, para la mayor parte de sus aplicaciones se usa en condición de aleación a fin de mejorar sus propiedades mecánicas, tales como resistencia, dureza, rigidez, etc.

La alta afinidad del aluminio por el oxígeno es al mismo tiempo, desventajosa y útil ya que si bien el costo de extracción del metal aumenta también la separación de éste resulta ser económica al realizarse por medios electrolíticos.

Aún cuando el aluminio tiene una mayor afinidad por el oxígeno, su resistencia a la corrosión es relativamente alta. Esto se debe a la película de óxido impermeable y densa que se forma sobre la superficie del metal y que lo protege de la oxidación.

Puesto que el óxido de aluminio es extremadamente duro, su resistencia al desgaste también aumenta con la capa de óxido y la naturaleza ligeramente

porosa de la superficie de la película, permite colorearla con tintes, ya sea orgánico o inorgánico.

Las aleaciones de aluminio poseen una gran resistencia a la corrosión, rigidez y resistencia al impacto por lo que son sumamente adecuadas en diversas condiciones de trabajo.

La industria del aluminio conformada por envases, latas de refresco, piezas automotrices y cables conductores de electricidad; es un negocio que en México podría crecer exponencialmente en los próximos años(basado en estadísticas de años anteriores).

Durante 2012, el valor total de la producción en la industria del aluminio alcanzaba los 15,768 millones de pesos (mdp), lo cual se traduce en un incremento de 13.6% respecto a 2011, cuando alcanzó un monto superior a los 13,879 mdp, de acuerdo con datos anualizados del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (Inegi) sobre la industria siderúrgica en México.^[8]

Mientras que durante 2014 se produjeron 19,008 toneladas de acero en México. La producción de acero líquido se concentra en 11 estados del país, entre los que se encuentran: Coahuila, Michoacán, Nuevo León, Guanajuato y Veracruz, por mencionar algunos, los cuales en 2013 representaron 82.1% de la producción combinada del total nacional.^[9]

3 Recubrimientos^[10]

3.1 Recubrimientos de tipo industrial

Aunque los recubrimientos han sido usados por muchos años para propósitos decorativos y de identificación, su importancia en la industria radica en la protección ya que alrededor de un tercio de la producción de los recubrimientos es usada para salvaguardar superficies ya sea en el transporte como son: trenes, barcos, automóviles, aviones, estructuras enterradas bajo tierra, tanques, tuberías de aceite y gas; todas las estructuras y equipo metálico requiere el uso de recubrimientos.

La relevancia de recubrimientos puede ser juzgada por el hecho que no pueden ser ignorados en ningún esquema de protección contra la corrosión.

El resguardo contra la corrosión de estructuras sobre el suelo y subterráneas por medio de recubrimientos protectores es uno de los métodos más usados.

Si la resistencia iónica de un electrolito se incrementa y el flujo de electrones se retarda, la velocidad de corrosión también decrece, por lo que al aplicar recubrimientos de alta resistividad, el flujo de corriente eléctrica a la superficie del metal es impedido. También entre mayor sea el espesor de el recubrimiento aplicado, mayor podrá ser la resistencia eléctrica del recubrimiento. Este incremento a la resistencia eléctrica en los metales por medio de recubrimientos, ofrece un excelente método de prevención contra la corrosión.

Para una buena resistencia a la corrosión los recubrimientos deben tener las siguientes características:

- alto grado de adhesión con el sustrato
- mínima discontinuidad del recubrimiento (porosidad)
- alta resistencia al flujo de electrones
- suficiente espesor (a mayor espesor, mayor resistencia)
- una baja velocidad de difusión de iones como Cl^- y para H_2O .

Algunos de los objetivos de los recubrimientos son:

- protección de equipo y estructuras del medio ambiente ya que actúan como una barrera entre el sustrato y el entorno agresivo, como el medio ambiente marino e industrial.
- control de pérdidas de solvente
- reducción de la fricción (un recubrimiento reduce la fricción entre dos superficies).
- modificación química, mecánica, térmica y propiedades ópticas de los materiales entre otras.
- una aplicación delgada de recubrimiento sobre sustratos de bajo costo resulta en un incremento de eficiencia y un ahorro de costos.

Clasificación de los recubrimientos

Los recubrimientos pueden ser clasificados de acuerdo a su resistencia a la corrosión en las siguientes categorías:

- recubrimientos barrera
- recubrimientos de conversión
- recubrimientos anódicos
- recubrimientos catódicos

Los recubrimientos barrera son de cuatro tipos, óxidos anódicos, recubrimientos inorgánicos, recubrimientos de inhibición y recubrimientos orgánicos.

Para este estudio se utilizó un recubrimiento de tipo orgánico, el cual es extensivamente usado en la industria y sirve como barrera contra el agua y el oxígeno, como consecuencia, previene la formación de reacciones catódicas debajo del recubrimiento. Este tipo de recubrimiento se aplica como líquido, que consista de solvente, resina y pigmento para posteriormente pasar a una etapa de secado y/o reticulado.

La corrosión indica una pérdida importante de material, por esta razón es necesario adoptar ciertas medidas de protección para prevenir sus efectos, así como realizar ensayos de los que se pueda obtener información acerca de la evolución de su estado.

En el caso de la corrosión metálica es posible, sino evitarla siempre, si hacerla más lenta y conseguir que la vida útil de los metales se alargue. Este control de la corrosión surge de la necesidad de evitar grandes pérdidas económicas y de lograr que ésta no se produzca, lo que implica un enorme ahorro en el futuro.

Debido a que la agresividad de las atmósferas ha aumentado y a que los procesos tecnológicos imponen condiciones cada vez más severas, la tecnología de recubrimientos y pinturas se ha adaptado a los requerimientos del medio ambiente. Se han desarrollado recubrimientos a base de agua y libres de solventes lo que implica nuevas tendencias de salud y seguridad en la tecnología de los recubrimientos.

3.2 Recubrimiento Sol-Gel^[11-14]

El recubrimiento sol-gel ha recibido gran renombre, como uno de los métodos usados para modificar las propiedades de una superficie, y está siendo empleado para una amplia gama de materiales. Este recubrimiento es usado principalmente en vidrio o cerámicos pero también es reconocido por proveer propiedades protectoras para substratos metálicos como acero inoxidable, acero galvanizado y aluminio.

El término sol-gel es tan ampliamente usado que cubre gran parte de sistemas macromoleculares y coloidales, por ende requiere una sub-clasificación.

En general, se puede considerar como un término que parte del sistema de un sol. En todos los casos el sol es un sistema que permite, a todas las especies químicas que se encuentran inmersas, ser estables con determinado tamaño de partícula o masa molecular, y si alguna de las condiciones de éste cambia (exista solvatación ó suspensión) el sistema pierde estabilidad.

De manera general se puede decir que mientras se tengan las tres etapas siguientes, se evitará la desestabilización del Sol-gel.

- El punto inicial de la formación del sol
- La naturaleza del solvente
- La manera en que se cataliza el gel formado

Los recubrimientos sol-gel representan una gran ventaja debido a la uniformidad, homogeneidad y pureza que presentan, así como al tamaño pequeño de partícula que permite que pueda ser aplicado con muy bajos espesores.

Preparación de partículas monodispersas de silica

Las partículas de sílica son sintetizadas mediante el proceso de Stöber en el cual se mezclan tetraetilortosilicato (TEOS), agua, alcohol y amoniaco en un reactor. Las partículas de sílica se sintetizan y al encontrarse dispersas en la disolución de agua, alcohol y amoniaco se agrega gota a gota el TEOS en la disolución. Estas crecen y se convierten en partículas más largas. Después de agregar el tetraetilortosilicato la solución pasa por un período que dura dos horas de agitación, al cual se le conoce como envejecimiento y es convertido en una dispersión de sílica en agua mediante la evaporación del alcohol y el amoniaco de la solución.

Después la dispersión de sílica es secada en frío para evitar la conglomeración de partículas de sílica. Finalmente el gel seco es calentado a una determinada temperatura por debajo de los 1000°C.

El recubrimiento sol-gel debe presentar una buena elasticidad ya que de lo contrario se presentarán defectos en él, también es importante prestar suma atención al pre-tratamiento del metal que se requiere recubrir, ya que se debe tener una buena adhesión con el sustrato o de lo contrario no se obtendrá una buena película de recubrimiento.

Por ello como mejora a los recubrimientos sol-gel, se encuentran los recubrimientos híbridos, con una parte orgánica e inorgánica que aporta (al igual de sol-gel) flexibilidad y mayor resistencia a la corrosión.

3.2.1 DIP COATING Y SPIN COATING ^[15]

Entre los procesos de aplicación del Sol-Gel se encuentran la inmersión (dipping) y giro (spinning). En el proceso de DipCoating, el sustrato (en movimiento) se extrae verticalmente del baño del recubrimiento a una velocidad constante; mientras que para Spin Coating el líquido depositado en la parte central de la superficie, fluye radialmente dirigido por la fuerza centrífuga y el exceso de líquido se desprende en forma de gotas.

4 Termografía

La termografía infrarroja (TI) es una técnica que registra la energía en forma de calor irradiado por un objeto, el cual es emitido en un rango del espectro electromagnético que la visión humana no es capaz de identificar.

Tabla 1. Espectro electromagnético con longitudes de onda y rangos de frecuencia.^[16]*Nota :Los valores entre grupos no están bien definidos

Espectro electromagnético con longitudes de onda y rangos de frecuencia				
Longitud de Onda	Frecuencia	Tipo	Longitud de Onda (m)	Frecuencia (Hz)
Baja	Alta	Radiación Gamma	$<10^{-11}$	$>3 \times 10^{19}$
		Rayos X	$10^{-9}-10^{-11}$	$3 \times 10^{17}-3 \times 10^{19}$
		Radiación ultravioleta	$4 \times 10^{-7}-10^{-9}$	$7.5 \times 10^{14}-3 \times 10^{17}$
		Radiación visible	$7 \times 10^{-7}-4 \times 10^{-7}$	$4.3 \times 10^{14}-7.5 \times 10^{14}$
		Radiación infrarroja	$1 \times 10^{-5}-7 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{19}-3 \times 10^{12}$
		Microondas	$0.01-1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^9-3 \times 10^{12}$
Alta	Baja	Ondas de Radio	>0.01	$<3 \times 10^9$

Diversos trabajos han concluido que la termografía es una tecnología de gran validez y tiene ventajas como su bajo costo, no invasiva, rápida e inocua, altamente productible, sin necesidad de contacto físico con el objeto evaluado y que posibilita realizar un seguimiento en tiempo real de la temperatura del sujeto. Esta técnica se emplea actualmente con mucha frecuencia en diversas áreas siendo en la industria su mayor aplicación. Un ejemplo específico de ello es en los contenedores nucleares así como en sus sistemas de enfriamiento, en la inspección de instalaciones eléctricas, en la ingeniería civil ampliamente usada para evaluaciones cuantificables en las construcciones, monitoreo y

mantenimiento de las tuberías frías y calientes dentro de las paredes, el desarrollo de tecnología que conlleva todo tipo de aparatos electrónicos, en veterinaria, el deporte y la aviación por mencionar algunas.

Todos los objetos irradian energía infrarroja. La cantidad de energía irradiada depende de la temperatura real de la superficie y la emisividad del objeto. Muchos materiales y objetos comunes tales como el metal pintado, la madera, el agua, la piel y la tela son eficientes para irradiar energía y es muy fácil obtener mediciones relativamente exactas.

La emisividad “es una medida de la capacidad de un material para radiar y absorber energía; generalmente esto representa obstáculo común a la hora de usar termografía infrarroja. Como ya se mencionó, las superficies no metálicas tienen un alta emisividad (>0.8); lo cual facilita su medición con ayuda de una cámara termográfica infrarroja. Por otra parte las superficies metálicas con baja emisividad actúan como reflejantes y no emiten eficientemente energía por lo que es difícil asegurar la exactitud de la medición.

El funcionamiento de la termografía infrarroja y los rayos infrarrojos tienen su fundamento en la teoría de Radiación térmica o también llamada radiación calorífica y se describen brevemente a continuación:

Radiación puede comprenderse como un grupo de partículas discretas llamadas fotones o cuantios, transmitidas en forma de ondas electromagnéticas. Cada fotón tiene energía medida en Joules dada la siguiente ecuación:

$$e = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde $h = 6.626 \times 10^{-34} Js$ es la constante de Planck,

c : rapidez de la luz

λ : longitud de onda; se refiere a la longitud entre puntos iguales de ondas sucesivas

c y λ dependen del medio por el cual viaja la onda, v es constante porque la energía de un fotón debe conservarse.

El espectro electromagnético está dividido en intervalos de onda como se muestra en la Tabla 1. (ver página17).

La termografía infrarroja transforma la radiación a una imagen visible y cada nivel de energía se representa por un color.

La cámara térmica infrarroja tiene un detector de infrarrojo usado para escanear hasta en lugares con poca iluminación. La diferencia de los valores en los pixeles de la imagen simbolizan diferentes intensidades de infrarrojo.

Sin embargo, entre las limitantes que posee esta técnica se encuentra el que únicamente puede ser usada para sólidos. También su estudio está delimitado por la profundidad del área a examinar (preferentemente mediciones cercanas a la superficie), además que debe de ser conocida la emisividad y la temperatura emitida para poder tener datos más precisos.

Existen otras posibles fuentes de error, no menos importantes, que podrían interferir con la exactitud de la medición como: las partículas de la atmósfera, la temperatura ambiente (diferente a la del objeto de estudio), la velocidad del viento y la distancia del objeto de estudio con respecto a la cámara infrarroja.

5 Pruebas electroquímicas

5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

EIS es un método electroquímico en el cual una señal de corriente alterna es usada. La señal es aplicada a un electrodo de acuerdo al metal y a la respuesta medida. Usualmente una señal de voltaje pequeña es aplicada y la corriente resultante es medida. El equipo usado procesa medidas de corriente-tiempo y voltaje-tiempo para proveer la impedancia a diferentes frecuencias, es decir, el espectro de impedancia.

Impedancia es el término usado para describir el equivalente de corriente alterna a la resistencia de corriente directa.

Para corriente directa la relación entre voltaje y corriente es dada por la Ley de Ohm:

$$V = IR$$

donde V está dada en volts, I en amperes y R en ohm.

Para señales alternativas: $V = IZ$

Donde Z es la impedancia del circuito. A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito dependerá de la frecuencia de la señal aplicada. Para una señal de corriente alternativa la frecuencia f , en hertz, es el número de ciclos por segundo.

La admitancia Y de un circuito es el recíproco de la impedancia, del mismo modo la conductancia es el recíproco de resistencia de tal modo que:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{V}$$

Es importante destacar que al trabajar con una entrada de voltaje controlada se está estrictamente midiendo admitancia y no impedancia, sin embargo, convencionalmente los datos son referidos como impedancia.

La impedancia de un sistema a una frecuencia dada es definida por medio de dos términos que relacionan la salida de corriente y el voltaje de entrada. Estos son la amplitud de corriente alterna dividida entre la amplitud del voltaje de corriente alterna y el ángulo de fase (proporcional al cambio en tiempo entre el pico de corriente y el de voltaje). Estos parámetros para diferentes frecuencias son el espectro de impedancia electroquímica.

El espectro de impedancia puede ser usado para identificar y cuantificar capacitancias de un sistema y para separar diferentes resistencias (resistencia de la solución y la resistencia del substrato). A altas frecuencias es posible cuantificar la resistencia de la solución utilizada. A bajas frecuencias diferentes tipos de procesos ocurren en diferentes escalas de tiempo (a diferentes frecuencias).

El método de espectroscopía de impedancia electroquímica es usado y aplicado para pruebas de corrosión. Los datos que esta prueba proporciona se presentan de dos maneras:

- Módulo de impedancia $|Z|$ y ángulo de fase ϕ
- Las partes real Z' e imaginaria Z'' de impedancia

En donde:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'}$$

$$Z' = |Z| \cos \phi$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi$$

Estos dos modos de describir los datos son la base de los métodos comunes para la presentación de datos, el diagrama de Bode y Nyquist, respectivamente.

Diagrama de Nyquist

El diagrama de Nyquist es también conocido como diagrama de plano complejo y es un diagrama que representa la parte imaginaria de la impedancia Z'' contra la parte real Z' .

Para estudios de corrosión se grafica Z'' vs Z' ya que la mayoría de los metales presentan una respuesta negativa para Z'' .

El diagrama de Nyquist se interpreta mediante los semicírculos generados y cada punto en el diagrama representa la impedancia del sistema a una determinada frecuencia.

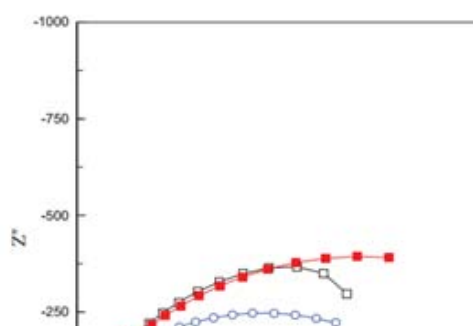


Figura 1. Ejemplo de Diagrama de Nyquist en ^[18]

Diagrama de Bode

Existen diferentes formas en las que se puede representar el diagrama de Bode, sin embargo, para este estudio se utilizó el que presenta el modulo de impedancia ($|Z|$) contra la frecuencia en Hz.

Este diagrama se lee de derecha a izquierda, de modo que a altos valores de frecuencia se tiene la respuesta de las propiedades protectoras del recubrimiento y conforme los valores de frecuencia se vuelven menores estaremos hablando de la resistencia de la interface metal-recubrimiento, de modo tal que el recubrimiento será más efectivo contra la corrosión entre mayor sea el modulo de impedancia del sistema en el diagrama de Bode.

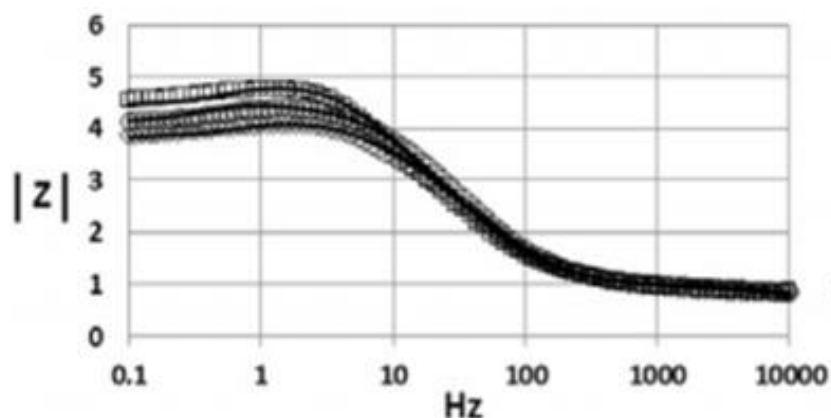


Figura2. Ejemplo de Diagrama de Bode ^[19]

5.2 Ruido electroquímico^[20]

Generalmente el término ruido hace referencia a un sonido indeseable, sin embargo, esto no significa que no contenga información significativa. Al hacer referencia al ruido electroquímico no se habla de fluctuaciones acústicas de ruido sino de fluctuaciones de potencial y corriente electroquímicas.

Este potencial electroquímico de ruido, es la fluctuación en el potencial electroquímico de un electrodo relativo a un electrodo de referencia, mientras que la corriente electroquímica de ruido es la fluctuación en una corriente electroquímica.

El ruido en potencial ($E(t)$), es muy sensible en procesos de rompimiento de película y en etapas de iniciación de corrosión localizada, mientras que el ruido, en corriente (cuyo símbolo es $I(t)$), es más sensible una vez que el proceso alcanza la propagación.

La fluctuación del potencial de ruido va de un electrodo relativo a uno de referencia y las propiedades del ruido cambiarán conforme a la corrosión que presente el sistema de estudio.

Para el caso de corrosión metálica la reacción en este caso es controlada por el transporte de oxígeno a la superficie del metal, probablemente el ruido observado podrá asociarse a las fluctuaciones del transporte de oxígeno.

En esta prueba resulta fácil que influencias externas al sistema produzcan efectos en la medición por lo que se necesita tener un gran cuidado para evitarlos. Una vez que la medición ha sido hecha resultará sumamente difícil separar estos efectos del real ruido electroquímico.

➤ Resistencia del ruido (R_n)

Un sistema electroquímico puede entenderse como un circuito equivalente, para el cual se asume que el electrodo del metal corroído provee una fuente de corriente de ruido como resultado de las fluctuaciones de las corrientes de

corrosión mientras que la impedancia del metal-solución se interpreta como resistencia de polarización (R_p).

Teniendo en cuenta que el electrodo de trabajo provocará una diferencia de potencial de ruido (E_n) con el electrodo de referencia, es de esperarse que por la ley de ohm se produzca una corriente (*corriente de ruido electroquímico*, I_n^*), para en el sistema. De lo anterior se obtiene que:

$$I_n^* = \frac{E_n}{R_p}$$

Dado que no es posible calcular R_p del potencial y corriente instantáneos; se consideran a ambos como fuerzas, por lo que se reescribe la ecuación anterior como sigue:

$$\bar{I}_n^* = \frac{\bar{E}_n}{R_p}$$

De igual manera, si se considera que el principio de la técnica de ruido electroquímico se basa en la medición simultánea de dos electrodos de trabajo, entonces, se duplica la fuerza y se observa que el cálculo de la resistencia del ruido electroquímico (R_n); es idéntico a la resistencia de polarización R_p .

$$R_n = \sqrt{\frac{2\bar{E}_n^2}{2\bar{I}_n^2}} = \sqrt{R_p^2} = R_p$$

Hay que tomar en cuenta que, el análisis anterior no toma en cuenta la fuente de corriente del ruido o su naturaleza hablando de la amplitud, frecuencia, etcétera; así que se espera un resultado fiable ya que los electrodos tienen valores iguales de R_p . Mientras que R_n , es calculado mediante las desviaciones estándar de E_n y I_n .

➤ Índice de localización [20]

El índice de localización, es obtenido a partir de las series de tiempo mediante la siguiente ecuación:

$$IL = \frac{\sigma_1}{\sqrt{I^2 + \sigma_1}}$$

En donde: IL es el índice de localización, σ_1 es la desviación estándar y I^2 es la corriente al cuadrado. La siguiente tabla muestra los intervalos de índice de localización para el tipo de corrosión calculada:

Tipo de Corrosión	IL
Localizada	1-0.1
Mixta	0.1 - 0.01
Generalizada o Pasiva	0.1 - 0.001

Tabla 1. Índice de localización

5.3 Delaminación Catódica^[21]

Se ha definido a la delaminación como “una de las formas de rotura habituales en los compuestos laminados. Consiste en la fractura del laminado a lo largo del plano que separa las distintas capas del mismo. Esta fractura conduce a una reducción de la rigidez y capacidad resistente del compuesto, que puede desembocar en el fallo del mismo”. ^[23]

Estudios han revelado que, la delaminación catódica es causada por la oxidación catódica del oxígeno y que la difusión o migración de los cationes tal vez sea la etapa determinante para la reacción de delaminación. ^[23] Es posible identificar y darle seguimiento, midiendo el potencial de corrosión como función del tiempo y de una posición puntual.

En consecuencia, este proceso está fuertemente unido a la difusión, por esta razón, su reacción debe ser estudiada en función de la actividad del agua, y tipo de aniones y cationes, la concentración del electrolito y la presión parcial del oxígeno en la atmósfera.

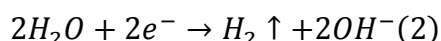
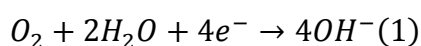
De igual forma como ya se mencionó la concentración de los cationes en el defecto, puede influir demasiado en el proceso; por ello entre más concentrada sea la disolución, más rápidamente se llevará a cabo la delaminación.

Al igual que el agrietamiento en algún material metálico, la delaminación crece de manera estable hasta que alcanza un tamaño crucial, con lo cual el crecimiento de éste se lleva de un modo inestable.

La resistencia al desprendimiento catódico o también conocido como resistencia a la delaminación, son términos comúnmente usados para hacer referencia a la capacidad que un recubrimiento orgánico tiene para soportar la delaminación provocada por una reacción catódica (liberación de hidrógeno).

Pese a que se ha investigado vastamente la delaminación catódica, poco se ha dedicado al estudio del mecanismo ya que es muy complejo, no obstante, la mayoría atribuye este proceso al ambiente alcalino debajo del recubrimiento afectando su buen estado, esto es, el óxido formado entre el metal y el polímero.

A continuación se presenta la reacción que se lleva a cabo en el cátodo, en la cual se observa la reducción del oxígeno (1) y la transformación del hidrógeno (2).



La industria dedicada a la producción de recubrimientos usualmente sigue los métodos aprobados por ASTM (American Society of Testing and Materials) o ISO (International Organization for Standardization) con el objetivo de comprobar su resistencia a la delaminación catódica.^[21]

Finalmente, cuantiosas mediciones de Corriente Directa (CD) y Corriente Alterna (CA) muestran que un recubrimiento libre de defectos asegura suficiente protección contra la corrosión del metal, así mismo las pequeñas moléculas de oxígeno y agua pueden atravesar fácilmente los recubrimientos delgados.

La delaminación catódica de los recubrimientos orgánicos, es afectado por dos tipos de parámetros:

- Parámetros del diseño del recubrimiento
- Parámetros físicos y pruebas . [21]

Mientras se pueda retrasar el tiempo en que un recubrimiento sufra algún daño la delaminación catódica será minimizada ya que será más difícil que el agua lo penetre y consecuentemente que el oxígeno se difunda en el recubrimiento.[24]

Bibliografía

[1]McCormac, J. . (2010). *Diseño de estructuras de acero*. Massachusetts: Alfaomega.

[2]Ramírez, J. & Pereyra, D. & García, N. & Valencia, L. & Juárez, V. (2011, Abril). *La corrosión atmosférica y su impacto en la economía veracruzana*. Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana, XXIV, p. 3.

[3] Gómez, F.. (2004). *Manual básico de corrosión para ingenieros*. España: Universidad de Murcia. pp. 13-15.

[4]Andrade, C. &Feliu, S. (1991). *Corrosión y protección metálicas*. Madrid: CSIC. pp. 3-8.

[5] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). Consultado 04-04-2016 en

<http://cuentame.inegi.org.mx/economia/secundario/mineria/default.aspx?tema=>

E

[6] Schuhman, R. & Patiño, A.. (1968). *Ingeniería metalúrgica*, La producción del hierro y del acero. España: Continental.

[7] Schuhman, R. & Patiño, A.. (1968). *Ingeniería metalúrgica*, Aluminio y sus aleaciones. España: Continental.

[8] Arteaga, J.. (2014, febrero 6). *México 'se dobla' en el mercado de aluminio*. Forbes, XXIV, p.76.

[9] Arteaga, J.. (2015, mayo 13). *El dragón chino amenaza a la industria del acero en México*. Forbes, IV, p. 20.

[10] Denny, J. (1996) Principles and prevention of corrosion. United States of America: Pretice Hall. Pp 478-494.

[11] Kajiwara, K. & Osada, Y. (2001) *Gels handbook*. United States of America: Academic Press. P. 6.

[12] Schmidt, H. (1998). *Sol.Gel production*. United Kingdom: Trans tech. Pp 2-87.

[13] Jones, R. (1989). *Fundamental principles of Sol-gel technology*. London: The institute of metals. Pp. 1-87.

[14] A. Nithya Deva Krupa & R. Vimala . (2016, January 6). *Evaluation of tetraethoxysilane (TEOS) sol-gel coatings, modified with green synthesized zinc oxide nanoparticles for combating microfouling*. Materials Science and Engineering C, 61, pp. 228-235.

[15] Covelo, A. (Vigo, 2011). Síntesis y caracterización de recubrimientos sol-gel como pretratamiento de aleaciones de base aluminio.

[16] Manickavasagan, M. & Jayasuriya, H.. (2014). *Imaging with electromagnetic spectrum*. London: Springer.

[17] Pérez, M.. (2014). *Aplicaciones avanzadas de los materiales compuestos en la obra civil y la edificación*. Barcelona: Monographs.

[18] X. Yuan*, Z.F. Yue*, X. Chen, S.F. Wen, L. Li, T. Feng. (2015). EIS study of effective capacitance and water uptake behaviors of silicone-epoxy hybrid coatings on mild steel. EL SEVIER, 86, pp. 41-48.

[19]Samuel Cruz-Manzo a,César Perezmitre-Cruz a , Paul Greenwood b , Rui Chen b. (2016). An impedance model for analysis of EIS of polymer electrolyte fuel cells under platinum oxidation and hydrogen peroxide formation in the cathode. *EL SEVIER*, 771, pp. 94-105.

[20]W. Sánchez-Ortiz, H. Puebla, M. Palomar-Pardave, H. Herrera-Hernández, M. Romero-Romo, J. UruchurtuChavarin. Análisis de las series de tiempo obtenidas por la técnica de ruido electroquímico en un sistema de corrosión en aceros sintetizados. Sociedad mexicana de electroquímica. XXV congreso de la sociedad mexicana de electroquímica.

[21]SubrahmanyaShreepathi .(21 Noviembre 2015).*Physicochemical parameters influencing the testing of cathodic delamination resistance of high build pigmented epoxy coating*.*Progress in Organic Coatings*, 90, 438-447.

[22]Gutierrez, M. (1993). *Compendio de teledetección geológica*. Oviedo: Servicio de Publicaciones, p. 163.

[23]The delamination of polymeric coatings from steel. Part 1.

[24]R. Montoya , F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales & J.C. Galván. (9 January 2014). *A cathodic delamination study of coatings with and without mechanical defects*.*CorrosionScience*, 82, pp.432-436.

Capítulo 2

2 Método experimental

A continuación, se describe de manera resumida el procedimiento experimental empleado. En los siguientes apartados se abundará sobre algunos puntos del mismo.

- i. Se realizó el montaje de las celdas electroquímicas en el equipo, es decir, se limpió la celda con agua destilada, se colocaron las placas de acero y

aluminio en contacto con la disolución y posteriormente se conectó al equipo Gill Ac dentro de una caja de Faraday.

- ii. Se realizaron las pruebas de impedancia y ruido electroquímicas, tomando en cuenta el tipo de metal, el área de trabajo y la frecuencia empleada.
- iii. Al finalizar las pruebas electroquímicas se desmontó la placa de la celda y se preparó para realizar la prueba termográfica, por lo que se secó la placa con aire.
- iv. Después se tomó una fotografía termográfica de la placa a temperatura ambiente en el interior de una caja de madera, acompañada de una fotografía normal. Esta segunda imagen, permitió tener una comparación del estado de corrosión a simple vista de la placa.
- v. Se colocó la parrilla eléctrica dentro de la caja de madera, y se reguló la temperatura a aproximadamente 80°C. En seguida se colocó la placa sobre ésta, con el propósito de alcanzar el equilibrio térmico entre la parrilla, la placa y la caja.
- vi. Una vez que la placa llegó a la temperatura correcta (entre 80°C y 90°C), se tomó una segunda fotografía termográfica.
- vii. Al terminar la prueba termográfica, la placa volvió a montarse en la celda electroquímica y se volvió a dejar en contacto con la disolución hasta la siguiente prueba (aproximadamente cada 24h).

2.1 Fabricación del sistema de trabajo para la cámara termográfica

Para poder elaborar el sistema de trabajo (se muestra en la **Figura 1.**), en el cual se usó la cámara termográfica se utilizaron 6 tablas de madera con medidas de 30 cm de largo y 30 cm de ancho, con el fin de formar un cubo, empleando una de las caras como tapa para poder tener acceso al sistema.

A dichas tablas se les aplicó pintura color negro mate con el objetivo de evitar errores de medición por agentes ajenos al sistema, como la emisividad producida por los cuerpos.



Figura 1. Sistema de trabajo para la cámara termográfica

De igual manera, para que el sistema fuera lo más adiabático e isotérmico posible, se le hicieron únicamente dos orificios; el primero sirvió para meter la cámara termográfica y el segundo para poder pasar el cable de la parrilla, ya que para el experimento se necesitó calentar las placas dentro de un rango de 80°C a 90°C.

2.1.2 Cámara Termográfica^[1]

Se utilizó una cámara termográfica marca Fluke (**Figura 2.**) cuyo modelo es Ti125, el intervalo en el que se puede hacer mediciones de temperatura es desde -20°C hasta 350°C.

La distancia recomendada para tomar fotografías es < 122cm y >12 cm de tal modo que en este rango se puede obtener una mejor resolución de imagen sin

que la profundidad de campo afecte; por esa razón se buscó que la distancia entre el objeto a fotografiar y la cámara fuese entre 30cm y 40 cm.

Cabe mencionar que en vista de que la cámara detecta la radiación infrarroja, su medición es muy sensible a cualquier tipo de radiación y se tuvo especial cuidado para evitar errores.

Conjuntamente a las fotografías termográficas, se tomaron anotaciones gracias a su función IR-PhotoNotes, con las cuales por medio del Software SmartView[®] se obtuvieron imágenes normales así como gráficas en 3D para cada placa.



Figura 2. Cámara termográfica Fluke Ti125

2.2 Fabricación de celdas electroquímicas

Se construyeron celdas electroquímicas de acrílico (**Figura 3.**) en las que se puso la placa a medir por debajo, sujeta por dos tornillos metálicos. Después se rellena la celda con una solución salina de Cloruro de Sodio 0.5M.



Figura 3. Celda electroquímica de acrílico terminada.

Para la construcción de las placas se usó acrílico comercial de 5 mm de espesor, y para cada una de las seis celdas fabricadas se cortaron las siguientes piezas de acrílico:

- 1 pieza de 11x11cm con una perforación en el centro de 9x9cm a cuyas esquinas se les realizó un biselado.
- 4 piezas cuadradas de 9x9 cm
- 3 piezas rectangulares de 4x9cm
- 4 piezas rectangulares de 4x2 cm

También se usaron piezas de madera de 4x10 cm que sirvieron de base para las celdas.

Para realizar la unión de las piezas acrílicas estas se limpiaron, dejándolas libres de grasa o cualquier otra contaminación. También es importante considerar que los cortes en las piezas debían encontrarse libres de imperfecciones por lo que a cada pieza se le dio un acabado final que consistió en lijar todos los bordes

para que de esta manera el área de contacto para la adhesión de las superficies se encontrara libre.

Una vez tomadas las precauciones se unieron las piezas con Cloroformo (CHCl_3), el cual disolvió el acrílico y al evaporarse el solvente el acrílico se endureció y quedó unido como una sola pieza.

Para fijar las piezas se usaron dos tornillos de acero inoxidable (**Figura 4.**) que a su vez sirvieron de contacto entre el sistema y el equipo con el que se realizaron las pruebas electroquímicas.



Figura 4. Tornillos de acero inoxidable

Con el fin de evitar derrames o escurrimientos de la disolución salina en la celda electroquímica, se usó un empaque plástico de 1 cm de ancho (**Figura 5**). Dicho empaque resultó de fácil aplicación permitiendo un buen afianzamiento.

Al terminar las celdas se tuvo un área de contacto entre la placa y la solución salina de 64cm^2 .



Figura 5. Vista superior de la celda electroquímica en la que se aprecia el empaque utilizado.

2.3 Preparación del sustrato

2.3.1 Acero

Se trabajaron ocho placas de acero al carbono de 11x11 cm a las cuales se les dio un tratamiento de tipo abrasivo (**Figura 6.**).

El pre-tratamiento aplicado consistió en lijar las superficies con lija de agua del número 600 para dejarlas lisas y libres de imperfecciones ya que esto permitió una mejor adherencia de la superficie con el recubrimiento aplicado.



Figura 6. Placa de acero con pre-tratamiento aplicado

El recubrimiento utilizado fue una pintura orgánica mate negra de la marca Comex; ésta se aplicó a las placas de tal manera que se tuvieron cuatro placas a las que se les aplicó el recubrimiento manualmente (**Figura 7.**) con ayuda de una brocha (**Tabla 1**) y cuatro placas con el recubrimiento aplicado con compresora (**Tabla 2**).

Las placas dos, cuatro, seis y ocho presentan una incisión de aproximadamente 5 cm (defecto) en las cuales se esperó notar una diferencia notable respecto a la velocidad de corrosión de las placas uno, tres, cinco y siete que no se les hizo defecto alguno.

Recubrimiento aplicado a mano		
No. Placa	Sin defecto	Con defecto
1	x	
2		x
3	x	
4		x

Tabla 1.Placas pintadas a mano



Tabla 2.Placas pintadas con compresora

Recubrimiento aplicado con compresora		
No. Placa	Sin defecto	Con defecto
5	x	

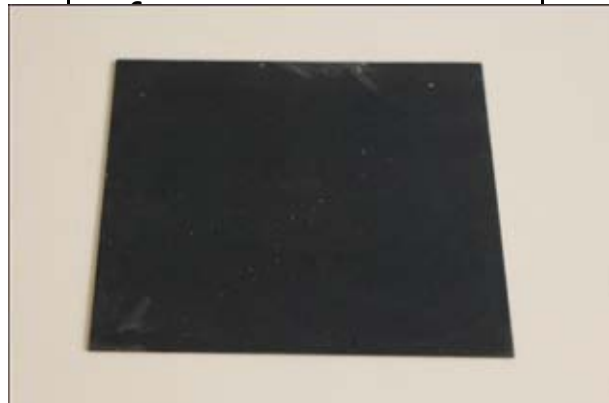


Figura 7.Placas pintadas a mano con y sin defecto

Una vez aplicado el recubrimiento se midieron los espesores de las placas con el equipo **Extech CG204** para pruebas de espesor de recubrimiento.

2.3.2 Aluminio

El experimento se llevó a cabo también en sistemas de aluminio por lo que de igual manera se cortaron 4 placas de aluminio de 11x11 cm.

La superficie a trabajar requirió también de un pre-tratamiento de abrasión con lija de agua 600, con el fin de eliminar capas delgadas de óxido e impurezas.

Recubrimiento Sol-gel		
No. Placa	Sin defecto	Con defecto

9	x	
10		x
11	x	
12		x

2.4 Sistema de trabajo para celdas electroquímicas

2.4.1 Caja de Faraday

Se utilizó una caja de Faraday hecha de acero galvanizado para minimizar la interferencia electromagnética ajena al sistema^[2]. **(Figura 8.)**



Figura 8. Caja de Faraday

2.4.2 Sistema Gill Ac

El equipo utilizado fue un potencióstato ACM Instruments, modelo Gill Ac estándar que cuenta con varias terminales^[3], **Figura 9.**



Figura 9. Equipo ACM Instruments

2.4.3 Sistema completo armado

Como se mencionó en el punto anterior, el equipo contó con varias terminales que se conectaron como sigue: el tornillo de acero inoxidable se conectó a la terminal de electrodo de trabajo WE1 (Working Electrode), el electrodo de calomel a la terminal RE (Reference Electrode) y la barra de grafito a la terminal AE (Auxiliar Electrodo). El sistema armado como se describió anteriormente se muestra en la **Figura 10**.



Figura 10. Sistema armado

2.4.4 Delaminación

Con la finalidad de delaminar algunas placas de metal, se empleó una fuente de poder Copenhagen PGP201. El sistema armado consistió un electrodo de grafito (barra), mientras que el otro electrodo (placa de acero o aluminio) se puso en contacto con el tornillo de acero inoxidable, **Figura 11**. La placa estaba inmersa en una solución 0.5M. Para medir el potencial de corriente se usó un voltímetro y un electrodo de calomel.

Se determinaron pruebas en las que se aplicaron diferentes potenciales a las placas para asegurar que estas se deterioraran de manera tal que el recubrimiento no se botara y a su vez para acelerar el deterioro de las placas.

Se encontró que, el potencial de trabajo ideal para lograr el fin deseado era de -0.9V, este se aplicó durante las 24 horas del día; el número de horas totales fue diferente para cada uno de los recubrimientos.

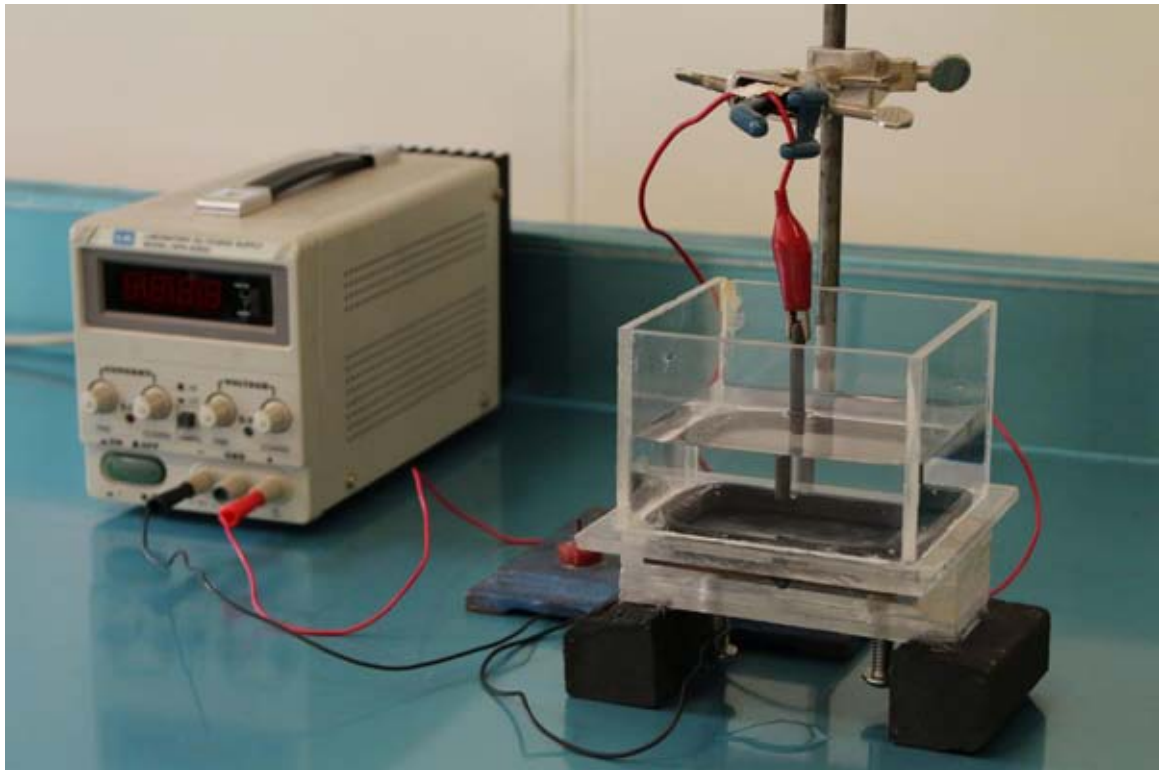


Figura 11. Sistema empleado para la técnica de delaminación

Bibliografía

[1] *Ti100, Ti100, Ti125, TiR110, TiR125 Thermallmagers Manual de uso.* FlukeCorporation, USA , 2012.

[2] González Parra, Jesús Rafael. *Caracterización y conservación de material histórico metálico (artillería) por medio de técnicas electroquímicas y*

arquimetría. Dirección: Hernández Gallegos Miguel Ángel, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, 2015, México, DF.

[3] ACM Instruments Corrosion Monitoring. Consultado 17-11-2016 en: <http://www.acminstruments.com/products/lab-instruments/gill-ac>

Capítulo 3. Resultados y análisis

3.1 Resultados de EIS y Termografía para placas de acero con recubrimiento y sin delaminación.

Como se mencionó en el Capítulo 1, para la prueba de EIS se aplica una señal de corriente alterna, en donde también se presentan la capacitancia y resistencia de la disolución; la combinación de estos tres componentes se conoce como circuito equivalente (Figura 1.) de donde se encuentra que R_{coat} es la resistencia del recubrimiento, C_{coat} es la capacitancia del recubrimiento, C_{dl} es la doble capa del metal y R_p es la resistencia a la polarización representados en la Figura 1.

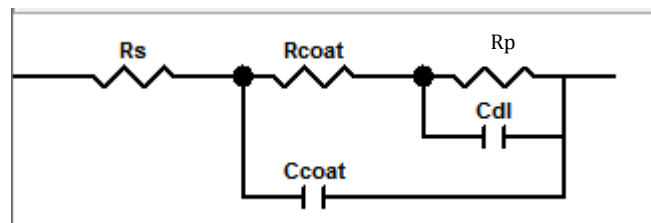


Figura 1. Circuito equivalente empleado en el experimento

Los circuitos equivalentes, ayudan frecuentemente a poder visualizar gráficamente las contribuciones de la medida de EIS para así identificarlos.

Una vez analizados los resultados de la prueba de EIS con el software Sequencer y habiendo utilizado el software Zview para poder simular los resultados obtenidos se pudo identificar claramente el momento en el que el recubrimiento empezó a fallar o presentó algún daño considerable.

Ese ajuste se hizo durante todo el tiempo de medición de EIS, en cuanto se determinó el día del fallo importante. Se buscó la imagen termográfica y la fotografía normal correspondiente a ese día con el fin de comprobar si las imágenes mostraban defectos superficiales que indicaran el fallo macroscópico del recubrimiento. Con todo este procedimiento anterior, se pretendía correlacionar los resultados electroquímicos con los resultados visuales de la cámara termográfica.

En seguida se presenta la tabla de espesores de cada una de las placas empleadas, separadas de acuerdo al tipo de experimento esto es; si se delaminó o no.

Tabla 1. Espesores de las placas empleadas, con y sin delaminación

Espesores de placas sin delaminación	
Placa	Espesor (μm)
Compresora sin defecto	223.66
Compresora con defecto	218.93
Mano con defecto	248.37
Mano sin defecto	269.54
Sol-Gel con defecto	13.16
Sol-Gel sin defecto	13.28

Espesores de placas con delaminación	
Placa	Espesor (μm)
Compresora sin defecto	221.96
Compresora con defecto	232.87
Mano con defecto	251.73
Mano sin defecto	257.22
Sol-Gel con defecto	13.20
Sol-Gel sin defecto	13.25

A continuación, se presentan los resultados en conjunto con las pruebas electroquímicas y las mediciones con la cámara termográfica para el día inicial de fallo y para el día de deterioro total; de acuerdo con la información obtenida de los datos simulados con el circuito equivalente mostrado en el Figura 2. Es decir, se simularon todos los resultados de impedancia en función del tiempo de prueba para cada sistema. Después se analizaron en conjunto los resultados de Rcoating, Ccoating, Cdl y Rt para ver en qué momento los datos indicaban un deterioro inicial del recubrimiento y qué momento los datos indicaban un deterioro total.

3.1.2 Aplicación a compresora, sin defecto y 223.66 micrómetros de espesor

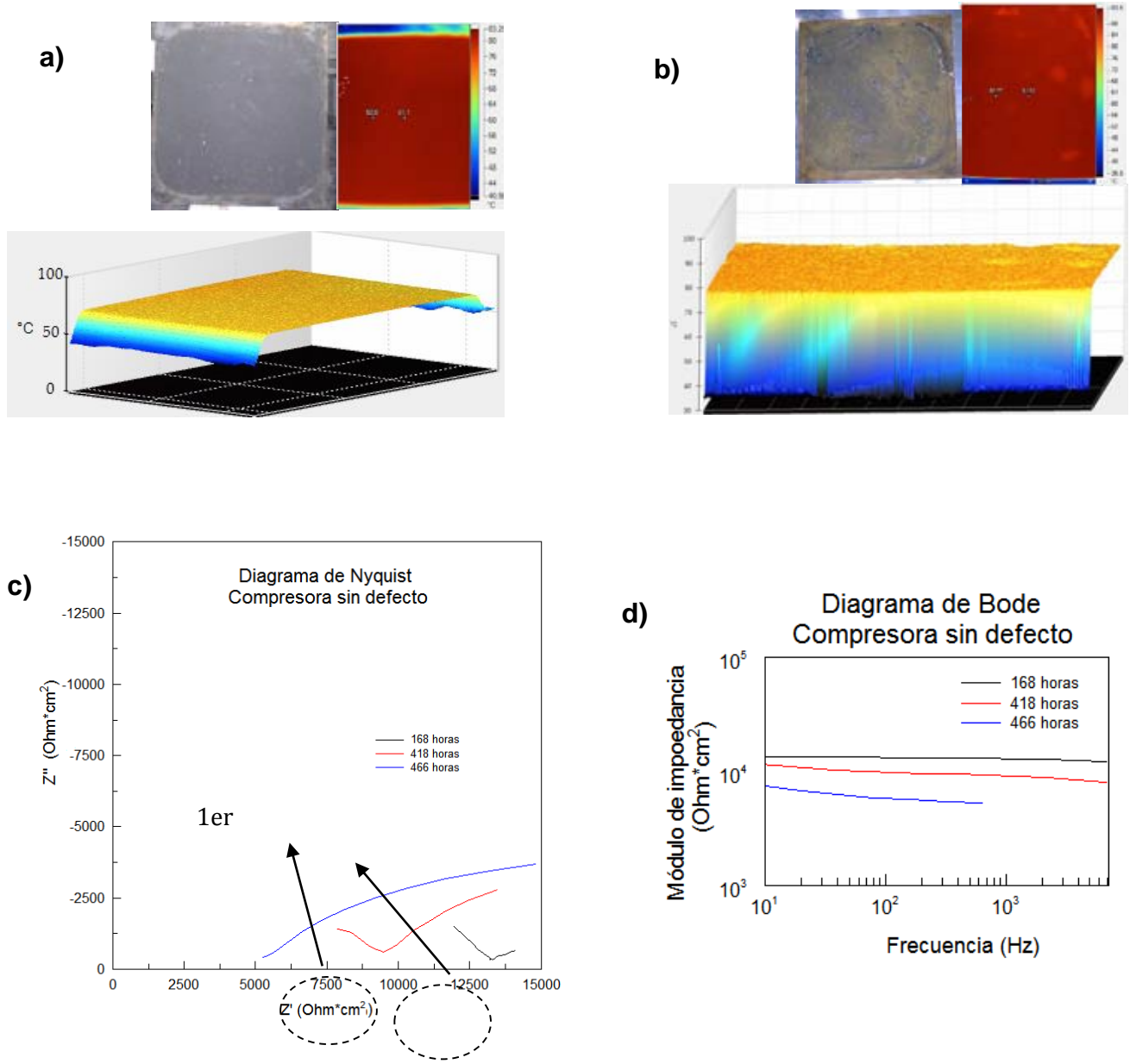


Figura 2. a) Fotografía termográfica a 168 horas, b) Fotografía termográfica a 466 horas, c) Diagrama de Nyquist y d) Diagrama de Bode para 168, 418 y 466 h de ensayo

A partir de los resultados obtenidos se observa que, a 168 horas el recubrimiento presentó los primeros indicios de fallo mientras que para 466 horas, existe un deterioro muy importante en el recubrimiento. El diagrama de Nyquist (Fig.2c) se interpreta con los semicírculos formados, es decir, entre mayor sea la intersección del primer semicírculo con el eje X (Z') que corresponde a la parte real, mayor será la resistencia del recubrimiento y/o los óxidos a la corrosión^[1].

De esta manera como se observa, la prueba que corresponde a 168 horas presentó mayor resistencia a la corrosión, ya que el primer semicírculo tiende a registrar valores del orden de 13,100 ohm-cm²; posteriormente la prueba de 418 horas presentó valores en torno a los 9,000 ohm-cm². Sin embargo, la prueba de 466 horas no presentó la formación de este primer semicírculo, lo que quiere decir que la degradación del recubrimiento fue tal, que ya no existió una barrera física de protección. Por lo que se registró únicamente la respuesta directa del sustrato metálico.

Comparando la prueba electroquímica con las fotografías termográficas en tercera dimensión, se advierte que a las 168 horas del experimento (Fig.2a) fué perceptible el defecto; aun cuando la placa fué calentada a 82°C, no así para la prueba de 466 horas (Fig. 2b), en la cual se encontraron algunas irregularidades en la superficie (manchas blancas).

Para complementar el análisis de impedancia, se utiliza el diagrama de Bode (Fig. 2d). Este diagrama se interpreta de derecha a izquierda, las altas frecuencias (derecha) proporcionan información sobre el recubrimiento y conforme disminuye la frecuencia, se proporciona información sobre la interfaz metal-recubrimiento y el metal. El módulo de impedancia mayor a frecuencias altas, sugiere una mayor resistencia a la corrosión^[2].

Como se esperaba, la prueba de 168 horas (Fig.2d) es la que tuvo una mayor resistencia a la corrosión, seguida de la prueba a 418 horas y finalmente por la prueba a 466 horas donde hubo un deterioro muy importante del recubrimiento.

3.1.3 Aplicación a compresora, con defecto y 218.93 micrómetros de espesor

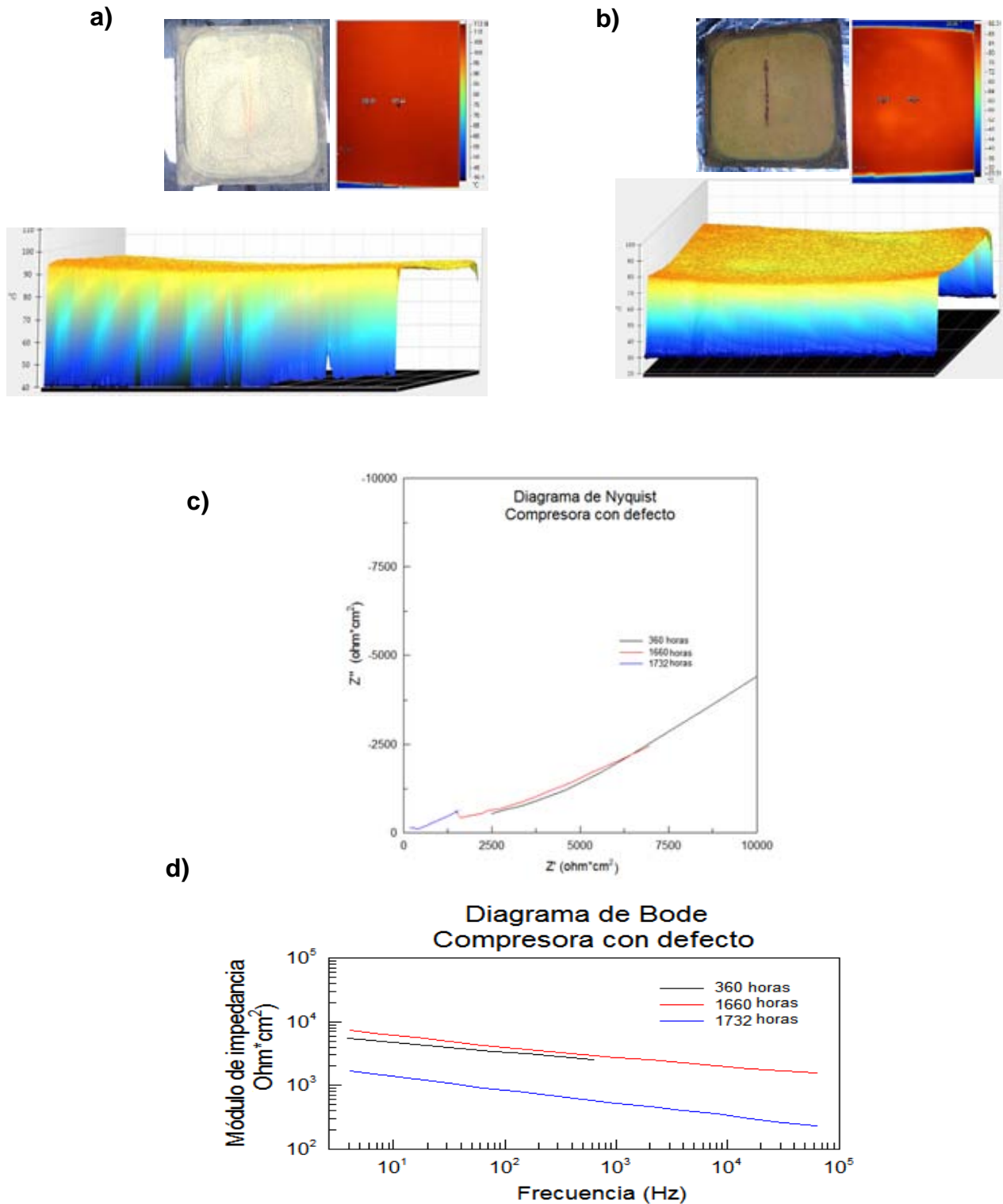


Fig.3 a) Fotografía termográfica a 360 horas, b) Fotografía termográfica a 1660 horas, c) Diagrama de Nyquist y d) Diagrama de Bode para 360 y 1660 h de ensayo.

De los resultados obtenidos en el sistema de Compresora con Defecto (Fig. 3c), se puede decir que este recubrimiento mostró propiedades constantes durante todo el tiempo de ensayo, y que falló en sitios específicos a partir de las 360 horas; por ello su comportamiento es casi similar para las pruebas a 360 horas y 1660 horas. El fallo como se esperaba se inició en el defecto intencional.

Ahora bien, la fotografía termográfica a 360 horas en tercera dimensión (Fig. 3a) no mostró cambios visiblemente importantes y se puede presumir que la superficie se observa prácticamente plana; sin embargo, al ver la fotografía normal de la placa (primer recuadro superior izquierda en la Fig. 3a), se advierte ya una capa de óxido naranja sobre ella, este óxido se acentúa mayoritariamente a lo largo del defecto evidente en el defecto. En la fotografía termográfica no se pudo detectar el deterioro ni el defecto.

Como se mencionó, las condiciones de este sistema permanecieron constantes durante el tiempo de experimentación (de acuerdo a la simulación hecha en Zview), que la cámara termográfica fue capaz de notar un cambio importante hasta la prueba a 1660 horas (Fig. 3b). En este punto, se observa que la placa se parece demasiado a la de la (Fig. 3a) aunque con un poco más de óxido sobre toda la superficie y el defecto. Estos resultados sugieren que, si el recubrimiento no se desprende o no presenta un deterioro profundo, la cámara termográfica no registra el efecto de una capa oxidada generalizada. La (Fig. 3b) para 1660 horas en tercera dimensión exhibió una superficie irregular, con un par de cavidades perceptibles en la fotografía en dos dimensiones (segunda imagen parte superior derecha de la Fig. 3b).

En cuanto al diagrama de Bode (Fig. 3d), se observa que la prueba con mayor resistencia fue la de 360 horas, mientras tanto la última prueba que se hizo para esta placa a 1660 horas, presentó la menor resistencia a la corrosión como se esperaba.

3.1.4 Aplicación a mano con defecto—248.37 micrómetros de espesor

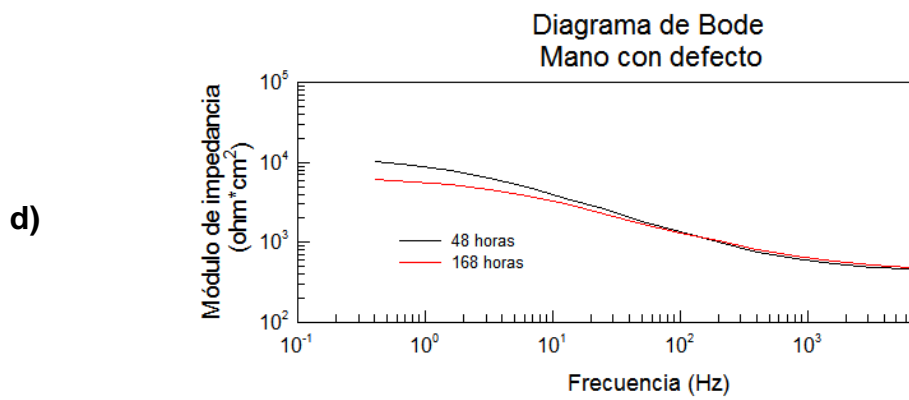
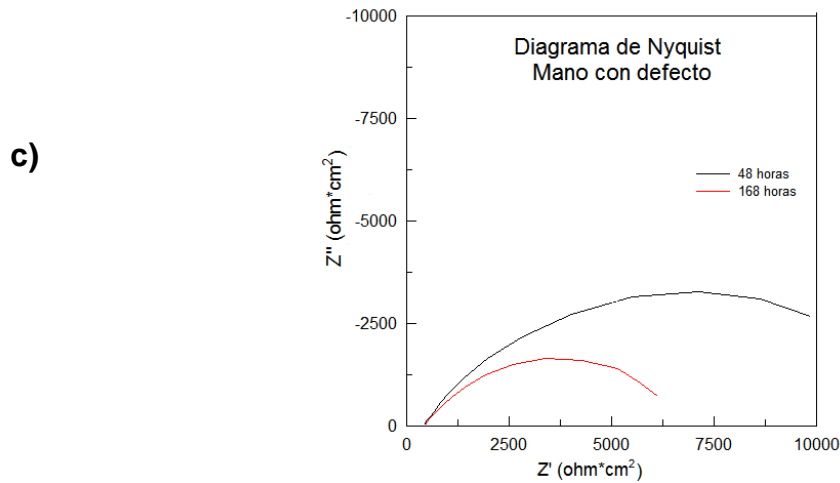
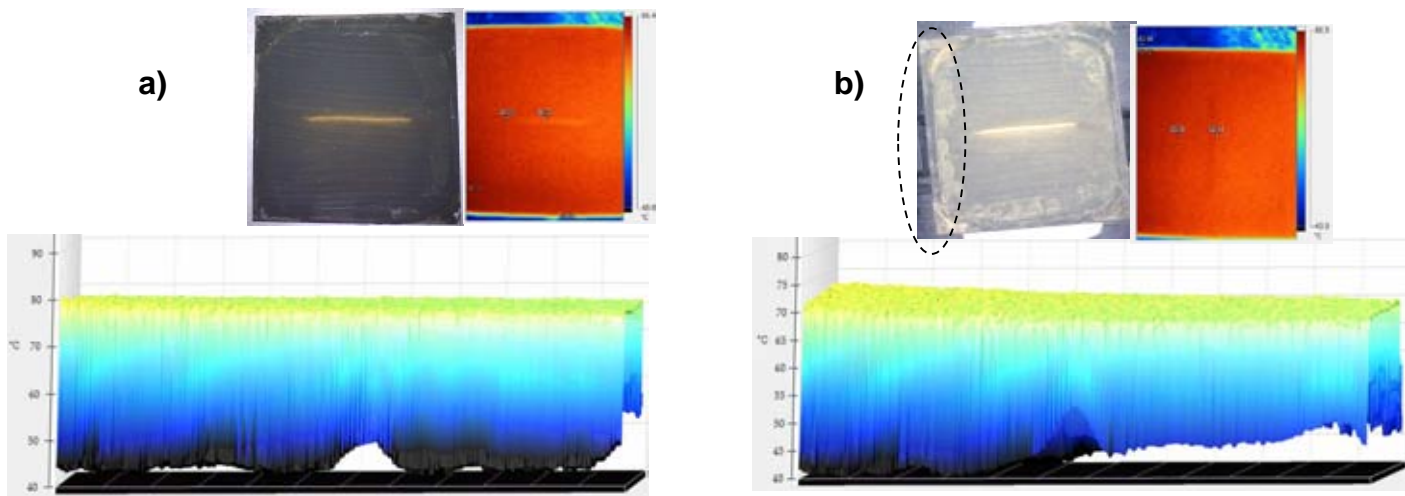


Fig.4 a) Fotografía termográfica a 48 horas **b)** Fotografía termográfica a 168 horas
A partir de las 50 horas de ensayo el recubrimiento empezó a fallar, de acuerdo a los ajustes obtenidos por el circuito equivalente, sin embargo termográficamente no fue visible (Fig. 4a), ya que se registra una superficie totalmente plana. Para 168 horas, de acuerdo con el ajuste realizado por Zview, se apreció una fuerte degradación del recubrimiento, sin embargo en la (Fig. 4b) 3D únicamente apareció un ligero relieve, mientras que para la 2D (fotografía superior derecha) apareció con un color más intenso el defecto.

En el diagrama de Nyquist (Fig. 4c) el recubrimiento que presentó menor resistencia a la corrosión fue el de 168 horas. Comparando con el diagrama de Bode (Fig. 4d), las pruebas a 48 horas y 168 horas presentaron casi el mismo comportamiento, lo que parecería indicar que no hubo mucha variación importante durante todo el ensayo, por ello no se aprecia variación en los resultados con la cámara termográfica. Sin embargo, al observar a detalle la imagen normal de la placa (Fig. 4b) es visible que, a lo largo de toda la orilla de la muestra se desarrolló un óxido blanquecino intenso. Esta oxidación se llevó a cabo por debajo del empaque sobre la placa e indicó una condición adversa del proceso electroquímico, es decir, cuando se ajustó la placa con el empaque; se formaron resquicios debajo del empaque en presencia de disolución por lo que se generó lo que se llama corrosión por resquicios o corrosión tipo *crevice*^[3] que afectó considerablemente la respuesta del resto del sistema. Cuando se lleva a cabo este mecanismo normalmente el resultado electroquímico es dudoso e incierto ya que, éste predomina sobre el resto. Por ello, sería incorrecto asegurar que este sistema denominado Mano con Defecto no se corroyó con el paso del tiempo. Si se corroyó pero no de la superficie libre del recubrimiento sino por entre éste y el empaque de sujeción, por ello las imágenes termográficas no revelan nada.

Es necesario recalcar que el diagrama de Nyquist no mostrará claramente la respuesta del recubrimiento debido a la presencia de óxidos de corrosión de tipo *crevice*.

3.1.5 Aplicación a mano, sin defecto y 269.54 micrómetros de espesor

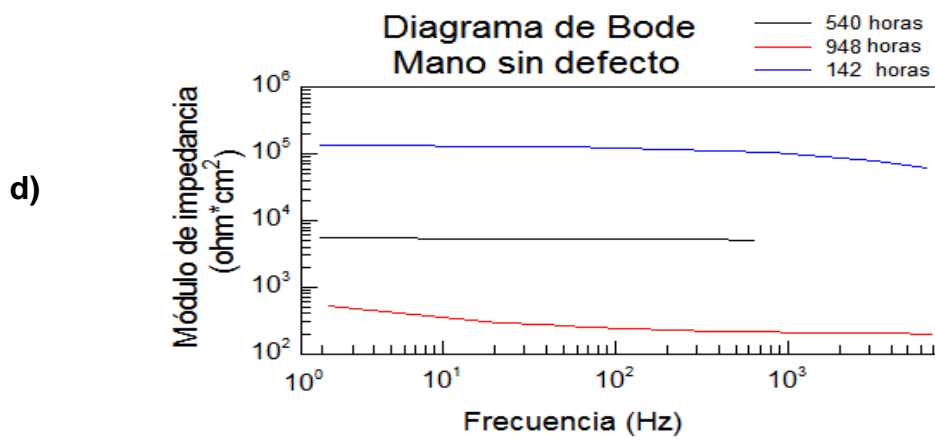
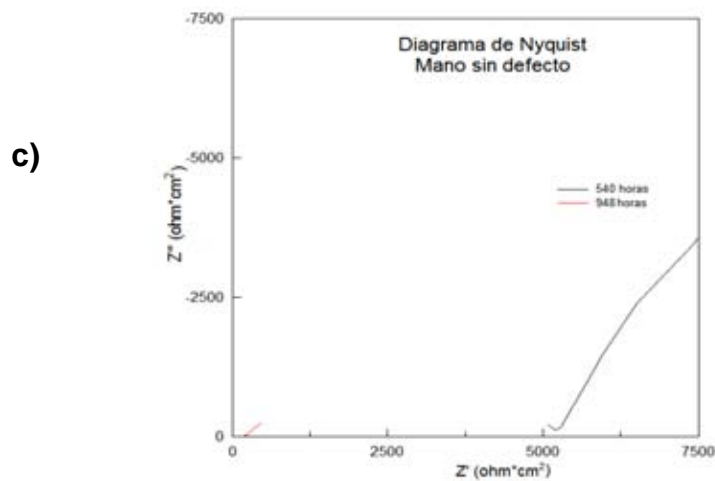
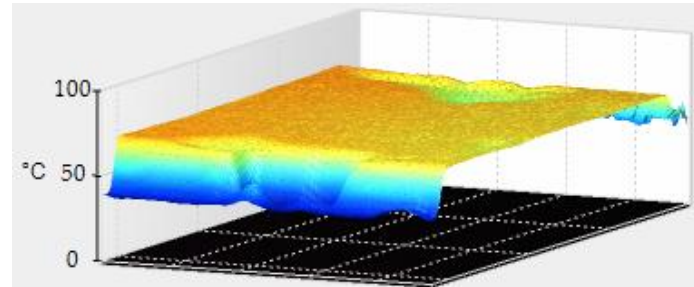
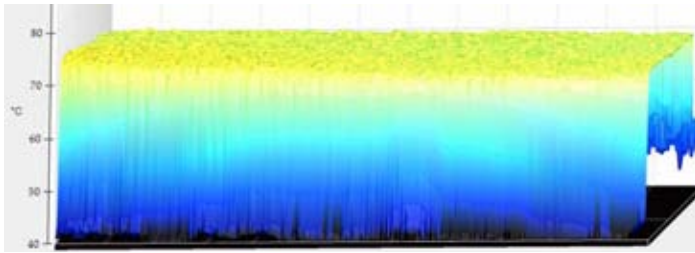
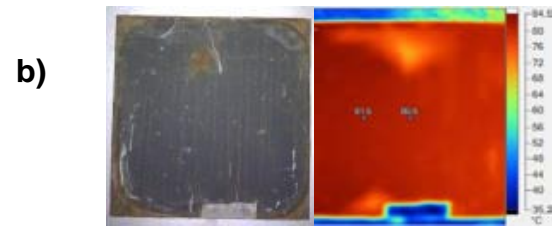
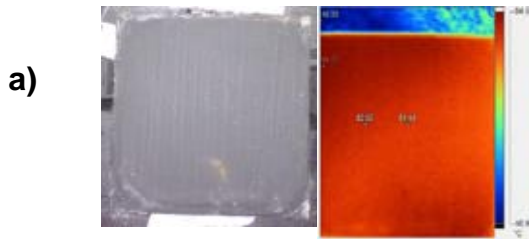


Fig. 5a) Fotografía de este sistema a 142 horas de ensayo tal como se observa en la Fig. 5a que corresponde a la fotografía normal en donde se encuentran pequeñas anomalías, no obstante en la fotografía termográfica no se presentó defecto alguno. Para 540 horas (Figura. 5b), el recubrimiento estaba muy deteriorado y tanto en la fotografía normal como en 2D y 3D, la superficie presentó diversas irregularidades y fisuras.

b) Fotografía termográfica a 540 horas. **c)** Diagrama de Nyquist y **d)** Diagrama de Bode para 142, 540 y 948 h de ensayo

En el diagrama de Nyquist (Fig. 5c) el recubrimiento presentó menor resistencia a la corrosión a las 948 horas como era esperado, en cambio la prueba a 540 horas fue más resistente que la anterior a su vez la prueba a 142 horas mostró el mismo comportamiento, sin embargo no se agregó en el diagrama ya que estaba muy desplazada a la derecha y por cuestiones de escala fue omitida, ya que de lo contrario no se hubiera apreciado las otras dos curvas. En el diagrama de Bode se confirma el comportamiento del recubrimiento ya que la resistencia del sistema a 142h es mucho mayor que la mostrada a 948h.

3.1.6 Análisis final de placas con pintura comercial sin delaminación

Los recubrimientos sin defecto (de acuerdo a Zview, el cuál como ya se mencionó al inicio de este capítulo, es únicamente una herramienta que sirvió para determinar teóricamente la hora de fallo del recubrimiento, no obstante los resultados reales se obtuvieron de la técnica electroquímica de impedancia), presentaron mayor resistencia a la corrosión en comparación con aquellos que tenían defecto.

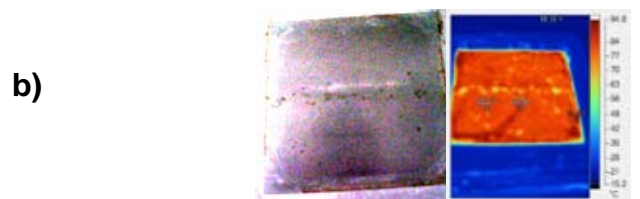
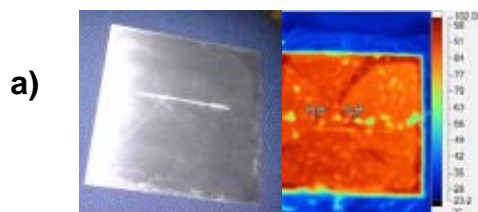
Es importante tener en cuenta que el espesor del recubrimiento, indicado en cada uno de los casos, el cual en este caso fue casi igual; puede ser determinante a la hora de tomar la fotografía.

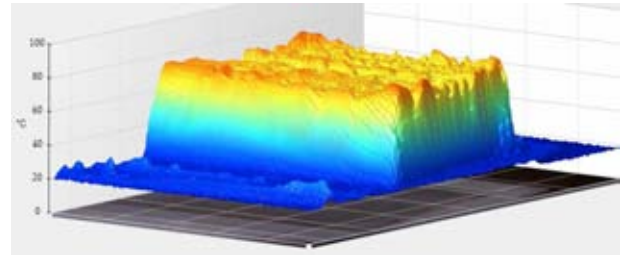
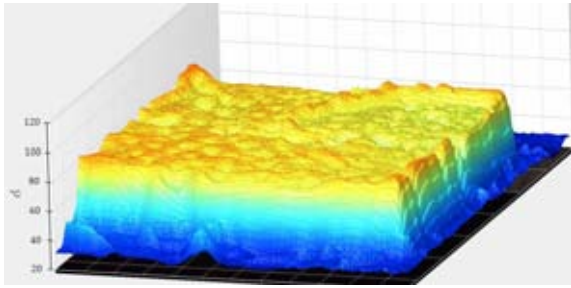
Por otra parte no se toma en cuenta a la placa pinatada a mano porque se presume que presentó corrosión tipo crevice debido posiblemente al sellado del empaque en el sistema.

En todos los casos al comparar la grafica en 3D con los resultados de impedancia simulados en el programa Zview, no se aprecia en todos los casos una correlación debido a que la cámara presenta limitantes de profundidad de campo (descritos en el Capítulo 2).

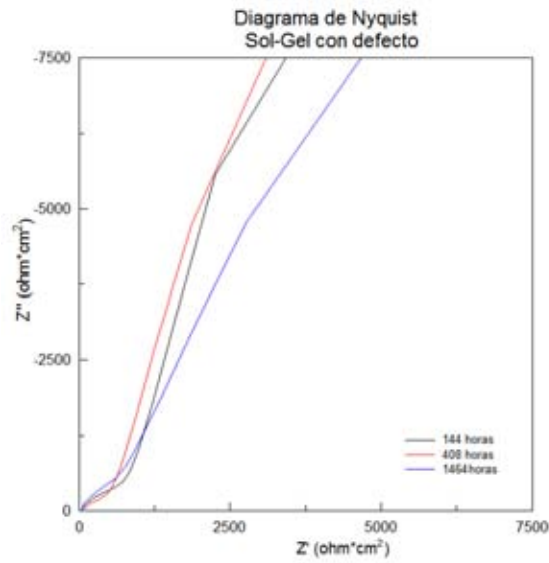
Sin embargo al comparar la fotografía normal con los resultados de EIS simulados en Zview, si son perceptibles los daños y se observa como con el paso del tiempo las placas presentan menos resistencia a la corrosión dado su recubrimiento dañado.

3.1.6 Sol-gel Con Defecto- 13.16 micrómetros

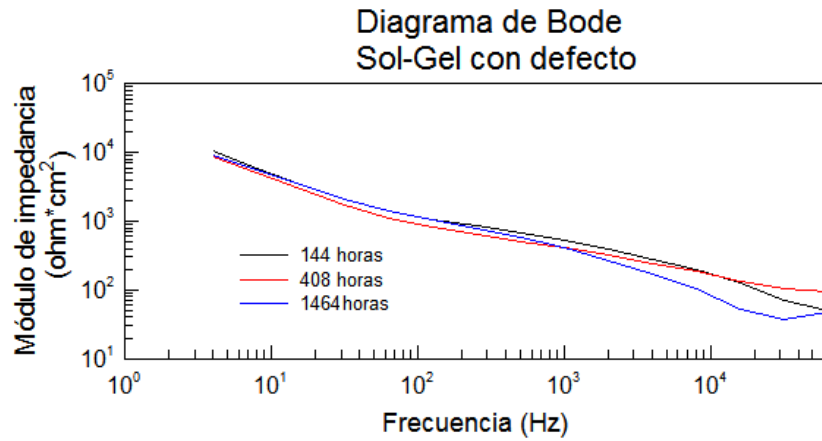




c)



d)



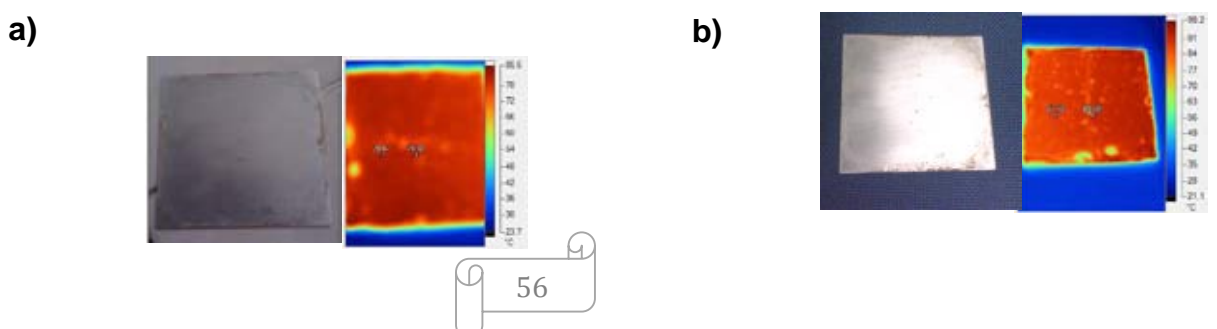
A partir de los resultados obtenidos para el sistema Sol-gel aplicado en placas de aluminio.

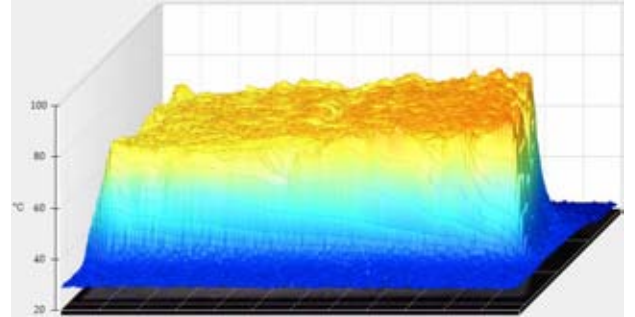
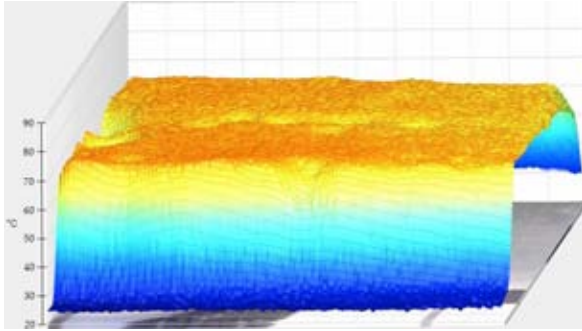
En el sistema denominado Sol-gel con Defecto (Fig. 6a), el recubrimiento comenzó a deteriorarse a partir de las 144 horas de experimento, esto no se puede apreciar totalmente en la fotografía normal pero sí es posible notarlo en la fotografía termográfica en 2D y 3D en las que se observa una superficie deforme correspondiente al óxido formado. A las 408 horas (Fig. 6b) de experimento, el recubrimiento tuvo una desmejora muy importante presentando en toda el área de la placa irregularidades mucho más visibles que aquellas presentadas en la (Fig. 6a).

Los resultados de EIS mostraron que de las 144 horas de ensayo a las 408 horas se presenta un aumento en la resistencia del recubrimiento lo que indica un comportamiento anormal que se puede atribuir a la presencia de corrosión de tipo crevice en todo el borde de la placa, por lo que los resultados de EIS posiblemente no reflejen la actividad electroquímica del recubrimiento sobre el aluminio.

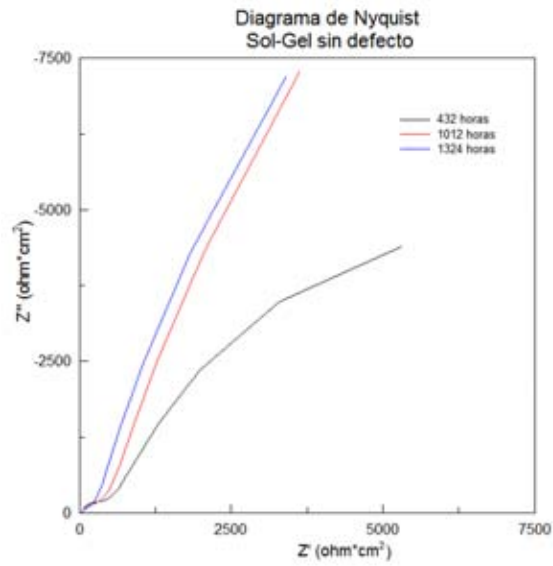
Por otro lado, los resultados del sistema Sol-gel sin Defecto Fig. 7, mostraron que a 432 horas, efectivamente se reflejó el deterioro identificado por los resultados provenientes del ajuste electroquímico en las imágenes obtenidas ya que se apreciaron puntos de corrosión muy localizados de tamaño variable sobre la superficie. Para 1012 h de ensayo fue evidente el deterioro de este sistema en toda la muestra. Los resultados de EIS mostraron notables diferencias entre un ensayo y otro. El momento de mayor resistencia correspondió a 432 horas seguido por los demás. Debido a que se apreció un fenómeno de corrosión importante, es altamente probable que debajo del recubrimiento se hubiera formado una importante capa de óxidos, lo que dio origen a la alta resistencia obtenida del sistema en EIS (bajas frecuencias) aún y a 132 horas de ensayo.

3.1.7 Sol-gel Sin Defecto- 13.28 micrómetros de espesor





c)



d)

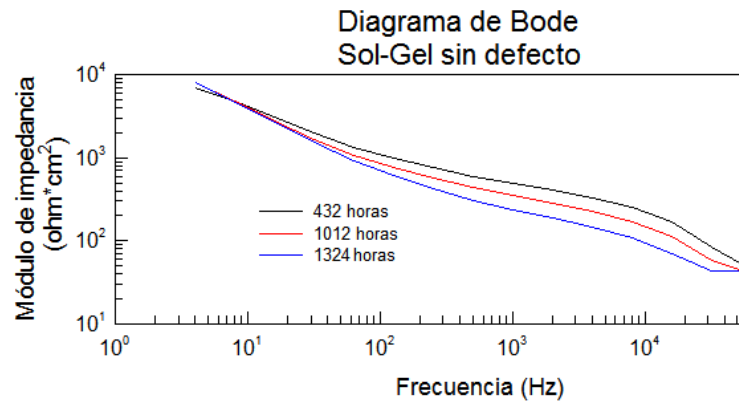


Fig.7 a) Fotografía termográfica a 432 horas **b)**Fotografía termográfica a 1012 horas,
c)Diagrama de Nyquist y **d)** Diagrama de Bode a 432, 1012 y 1324 h de ensayo

3.2 Resultados de EIS y Termografía para placas con delaminación

Se realizaron pruebas adicionales para poner a prueba la resistencia del recubrimiento, utilizando la técnica de delaminación catódica; ésta consiste en polarizar catódicamente el sistema durante el tiempo que se desprenda (delamine), ampole o fisure el recubrimiento. Debido a que se aplica corriente al sistema, se acelera la velocidad de corrosión de los sistemas de trabajo.

3.2.1 Aplicación a compresora sin defecto, con delaminación y 221.96 micrómetros de espesor

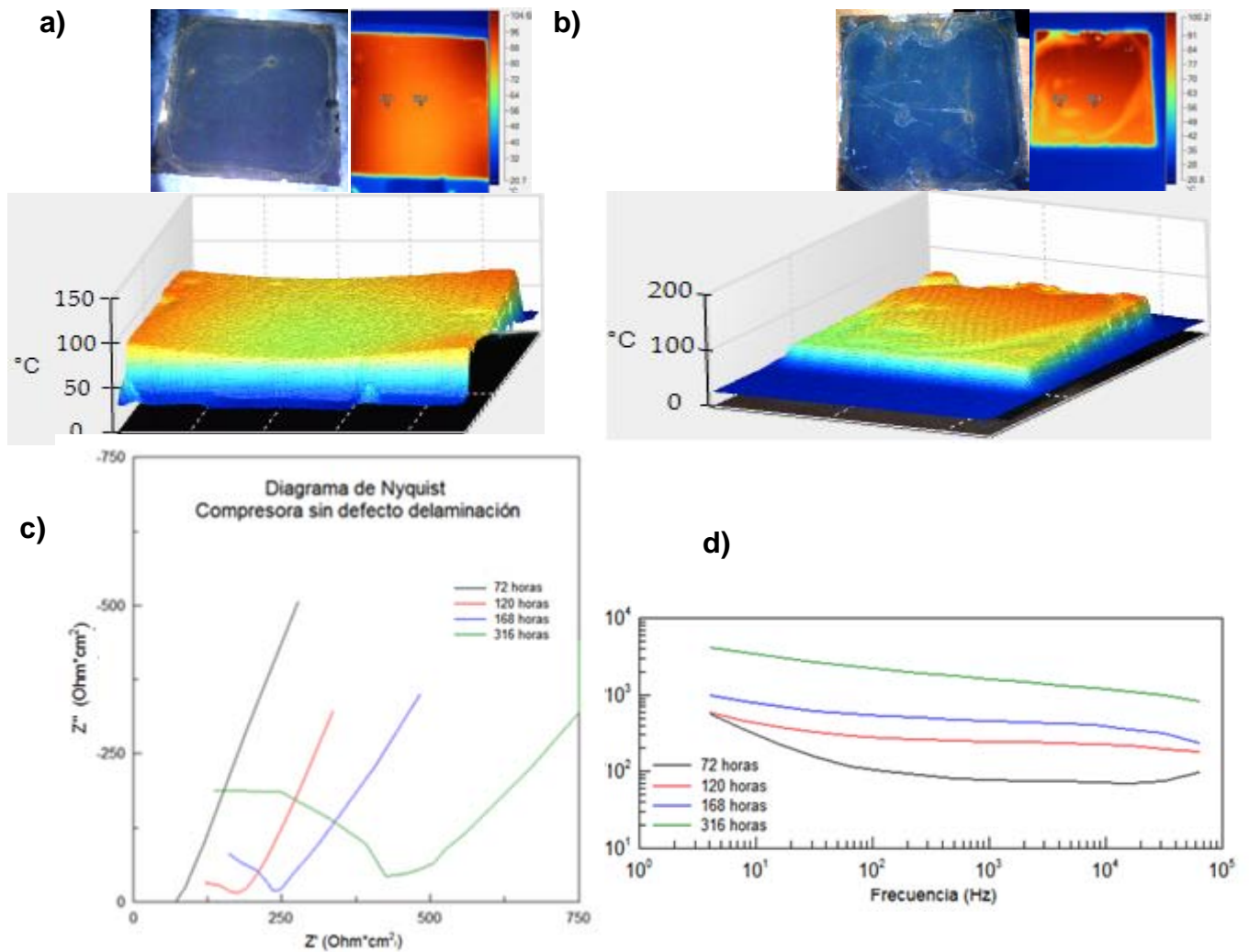


Fig. 8 a) Fotografía termográfica a 168 horas, b) Fotografía termográfica a 316 horas. Los resultados obtenidos del ajuste eléctrico indican que, a partir de las 168 horas de ensayo el recubrimiento empieza a deteriorarse y que para las 316 horas se tiene un deterioro muy importante del recubrimiento; por lo cual se tomaron

mediciones extras para dar un mejor seguimiento al avance del defecto en la placa.

Al observar el diagrama de Nyquist se aprecia que la prueba que corresponde a 168 horas presentó menor resistencia a la corrosión que la prueba a 316 horas. Aparentemente la resistencia a la corrosión de esta placa, tendió a incrementar conforme pasó el tiempo; lo que no es lógico. Al observar nuevamente los bordes de la placa se encontró una fuerte corrosión, lo cual indica la presencia de corrosión tipo crevice^[3]. Como ya se mencionó con anterioridad este tipo de corrosión generó una corrosión muy localizada, debido al efecto que se llama Celda de Concentración Diferencial, lo que quiere decir que la parte con menos oxígeno (en la interfaz recubrimiento-empaquetado) actuó como ánodo mientras que el resto de la superficie con mayor concentración de oxígeno se comportó como cátodo. Este fenómeno generó la oxidación rápida de la zona anódica, siendo el mecanismo predominante de corrosión. Por ello, es altamente posible que la señal de EIS estuvo dominada por este efecto y que la resistencia de corrosión obtenida es contraria a lo esperado y a lo monitoreado en los casos anteriores.

Al comparar las pruebas electroquímicas con las fotografías termográficas en tercera dimensión, se tuvo que a las 168 horas del experimento (Fig.8a) se pudieron observar defectos en la placas; sin embargo, estos defectos no fueron notorios sino hasta las 316 horas (Fig.8b). En donde se presentaron zonas irregulares que representaron el defecto provocado a lo largo de toda la placa. Cabe mencionar que, estos defectos son las zonas más frías de la placa, debido a que por medio de ellas se provocó la liberación de calor, y son las mismas zonas que evidenciaron la falla del recubrimiento.

Para este sistema la fotografía termográfica fue capaz de detectar el daño en la placa en las horas predichas por el ajuste realizado por el software ZView, sin embargo, esto no fue del todo bueno ya que también a simple vista se pudo detectarse el daño del recubrimiento en la placa.

3.2.3 Aplicación a compresora con defecto, delaminación y 232.87 micrómetros de espesor

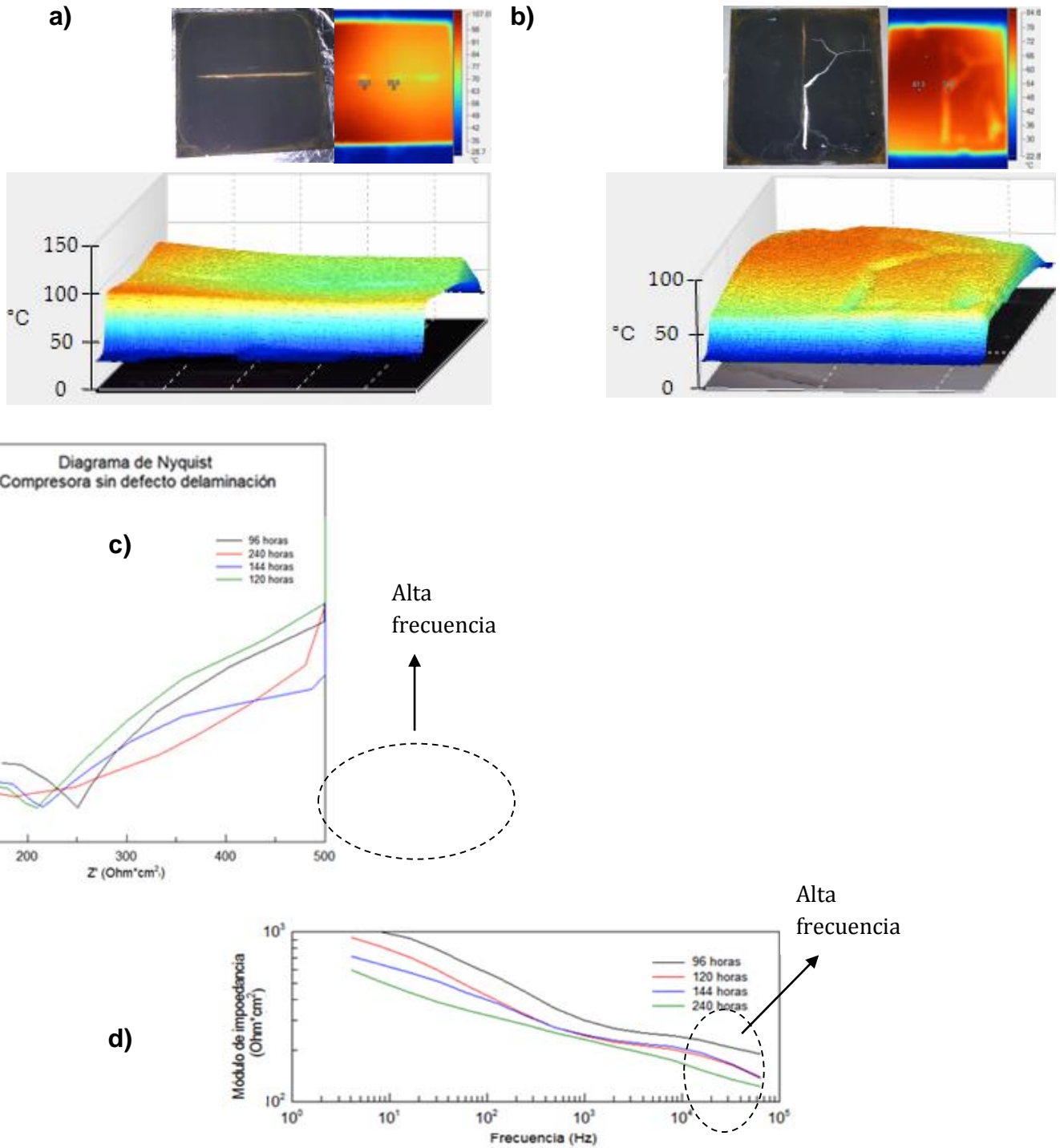


Fig. 9 a) Fotografía termográfica a 96 horas. b) Fotografía termográfica a 240 horas de delaminación. c) Diagrama de Nyquist. d) Diagrama de Bode. En 120, 144 y 240 horas se comenzó a presentar un cambio en el comportamiento del recubrimiento y en efecto la fotografía termográfica en 3D (Fig. 9a) evidenció un cambio en la temperatura de

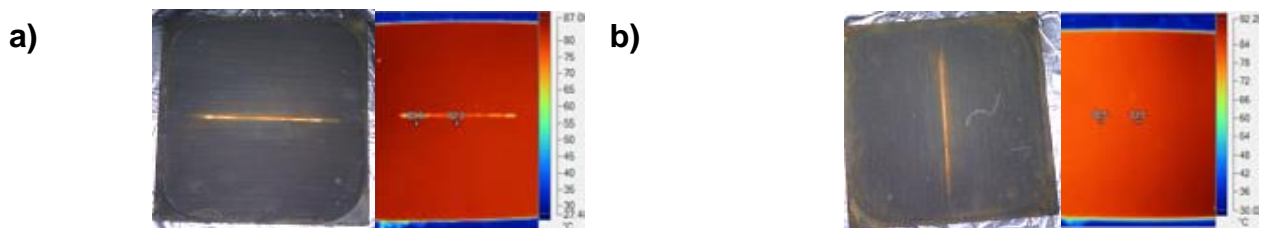
ciertas zonas de la placa, lo cual indicó un fallo del recubrimiento, sin embargo, la fotografía termográfica en 2D no presentó más que el defecto inicial provocado.

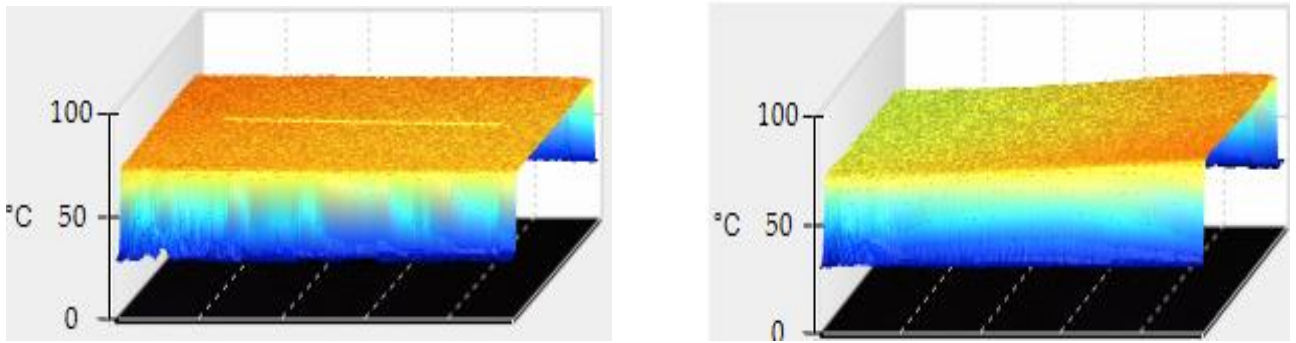
A las 240H (Fig. 9b) se observó un cambio importante en el recubrimiento y esto es respaldado por la fotografía termográfica, en la que se observó una fractura grande del recubrimiento que provocó zonas irregulares y frías. Este resultado no fue de gran ayuda puesto que, aunque en la fotografía termografía se observó el defecto también fue posible detectarlo a simple vista. Por lo que se puede decir que la cámara es capaz de detectar fallas únicamente cuando éstas ya son muy evidentes y no en una etapa temprana en la que el deterioro comienza a presentarse.

En el diagrama de Bode (Fig. 9d), se puede apreciar que inicialmente se tuvo un recubrimiento protector y resistente como se observa con los valores obtenidos a altas frecuencias; sin embargo a las 96 h del ensayo se presentó una ligera disminución de la resistencia la cual al avanzar el tiempo disminuyó considerablemente de modo tal que a 240 horas se observa el decaimiento de la resistencia. Esto puede verse también en el diagrama de Nyquist (Fig. 8c) en el que en la primeras horas en que se inicia la prueba se tiene una alta resistencia y a 240 horas también se observa una disminución de la resistencia del recubrimiento.

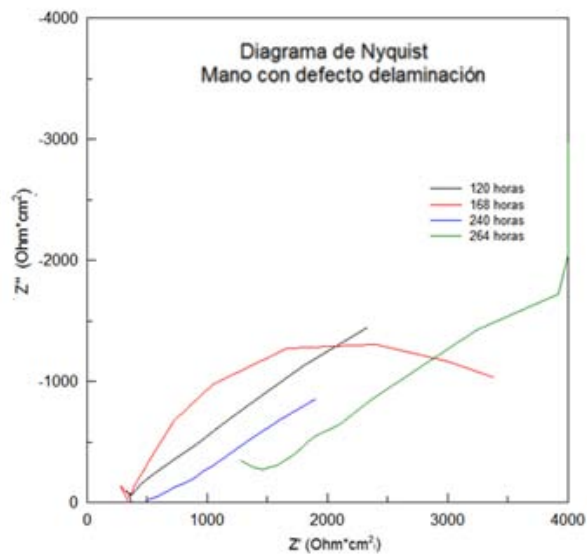
Este tipo de comportamiento es esperado y resulta lógico ya que deja claro que para este caso los efectos por la corrosión tipo “crevice” no se presentan. Esto se debe a que este tipo de recubrimiento presenta un espesor muy grande y esto evita que la presión que ejerce el empaque para sellar la placa no la dañe.

3.2.4 Aplicación a mano con defecto, delaminación y 251.73 micrómetros de espesor





c)



d)

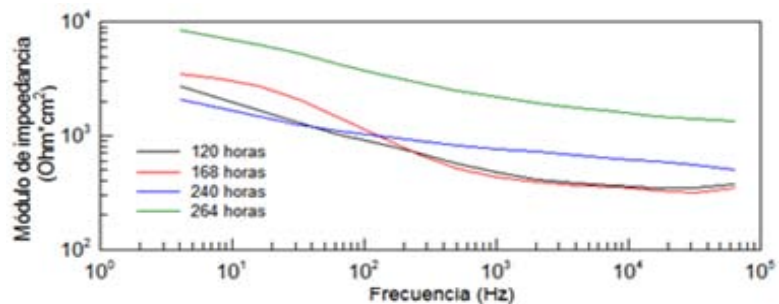


Fig.10 a) Fotografía termográfica a 168 horas, **b)**Fotografía termográfica a 264 horas

Para esta placa los resultados obtenidos por Zview predicen un cambio a las 168

c)Diagrama de Nyquist y **d)** Diagrama de Bode a 120, 168, 240 y 264 h de ensayo

horas de ensayo, sin embargo en la fotografía termográfica (Fig 10a) no es

evidente más que el defecto central provocado, es decir, que la fotografía no es

capaz de detectar el deterioro electroquímico identificado por EIS. A 264 horas

(Fig. 10b) se tiene un cambio importante y se puede apreciar en la placa una

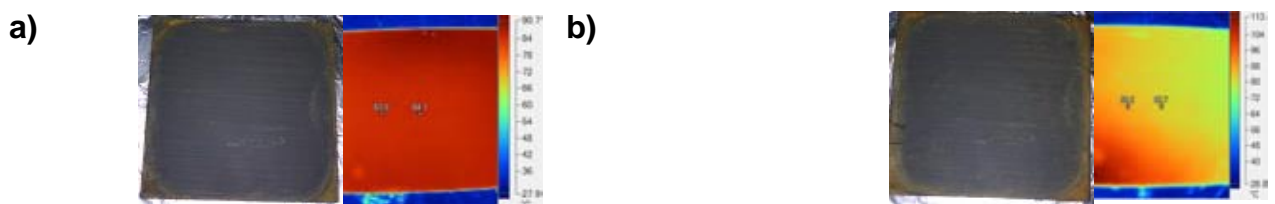
ruptura de la capa de recubrimiento que se evidencia también en la termografía en tercera dimensión ya que ésta muestra zonas frías que corresponden a un defecto y acumulación de corrosión en la placa. En la termografía de dos dimensiones no se notan estos cambios debido a que la corrosión de la placa se ha unificado de tal manera que incluso el defecto central provocado comienza a ser difícil de detectar para la cámara (Fig. 10b)

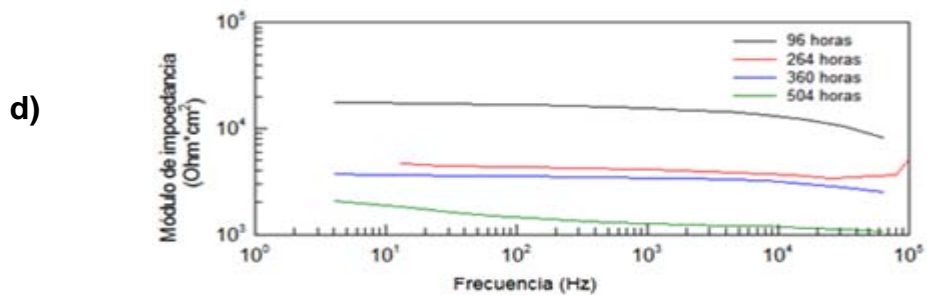
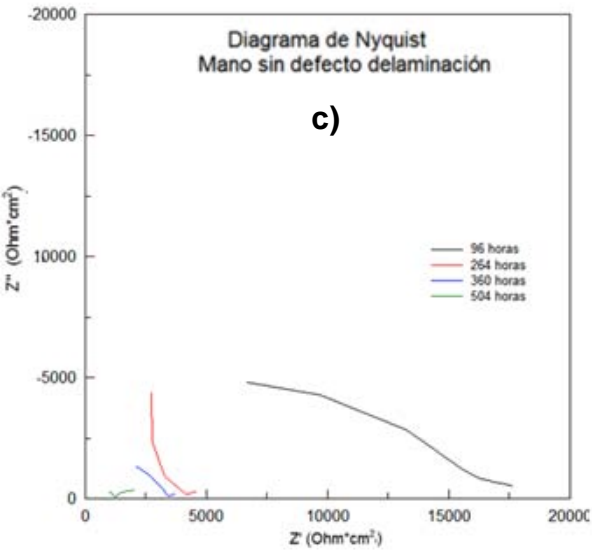
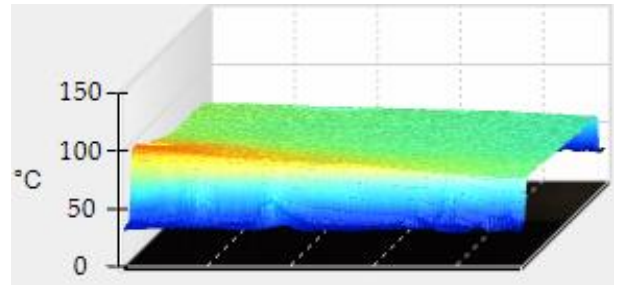
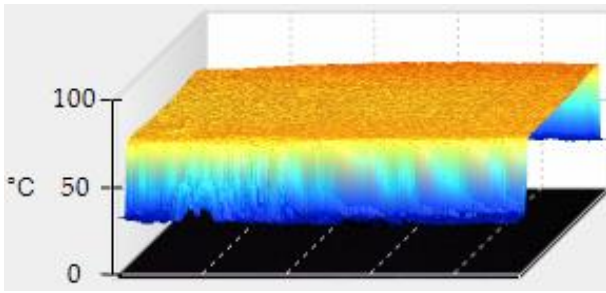
En los diagramas de Nyquist (Fig.10c) y Bode (Fig.10d) se observa que a 168 horas el recubrimiento no es bueno ya que a altas frecuencias su resistencia es baja sin embargo a 264 horas se observa una resistencia mayor a altas frecuencias, conforme aumenta el período de tiempo esta resistencia incrementa. Esto indica que la corrosión generalizada desarrollada por debajo del recubrimiento bloquea momentáneamente los defectos superficiales del recubrimiento logrando una mayor resistencia del sistema.

Respecto a los resultados del sistema de Mano sin defecto y delaminación, los datos electroquímicos obtenidos del ajuste indican que a partir de las 264 horas (Fig.11a) se presenta un cambio en el recubrimiento que en la fotografía termográfica es apenas perceptible y que a 360 horas (Fig.11b) el cambio y/o defecto es grande y por ende observable en la fotografía termográfica que confirma la presencia de fracturas del recubrimiento que provocan la entrada de disolución al sistema.

En los diagramas de Nyquist (Fig.11c) y Bode (Fig.11d) para este sistema se puede apreciar la disminución de la impedancia, es decir, de la resistencia del recubrimiento en función del tiempo. Al analizar la fotografía termográfica a 264H es posible apreciar una ligera falla de recubrimiento así como la acumulación de óxido en las orillas de la placa que no afectan los resultados de EIS.

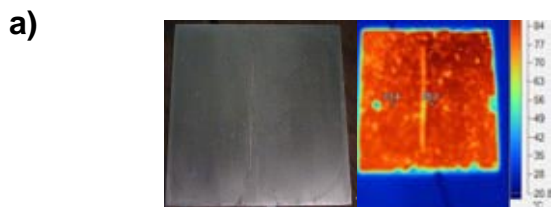
3.2.5 Aplicación a mano sin defecto, delaminación y 257.22 micrómetros de espesor.

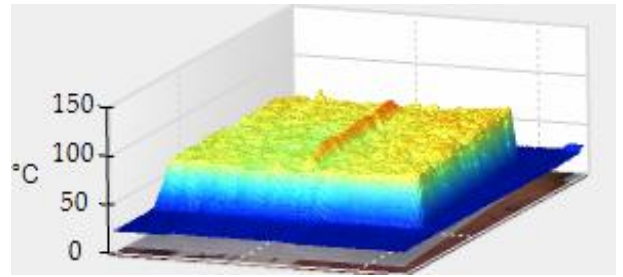
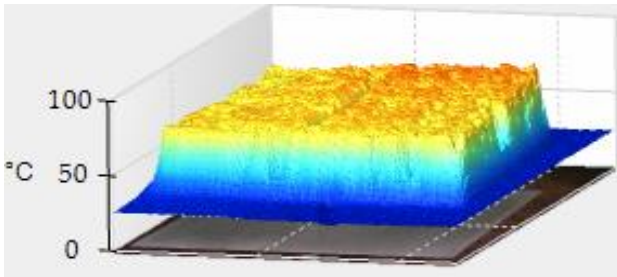




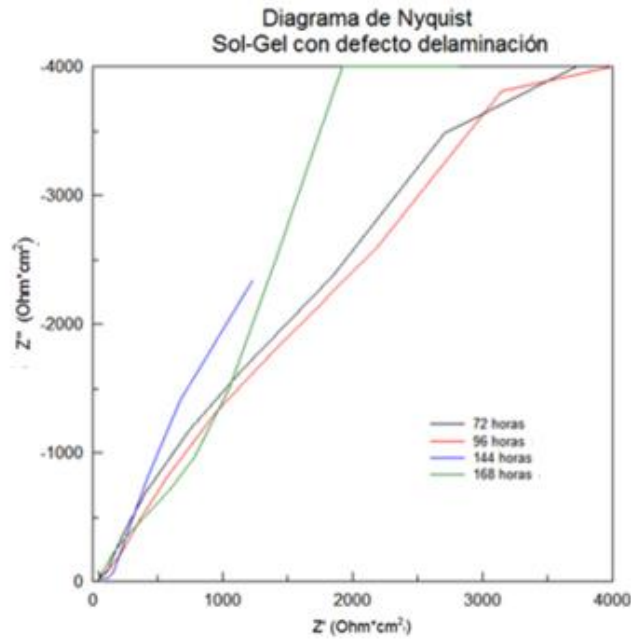
3.2.6 Sol-Gel con defecto de delaminación y 13.20 micrómetros de

espesor) Diagrama de Nyquist y **d)** Diagrama de Bode a 96, 264, 360 y 504 h de ensayo





c)



d)

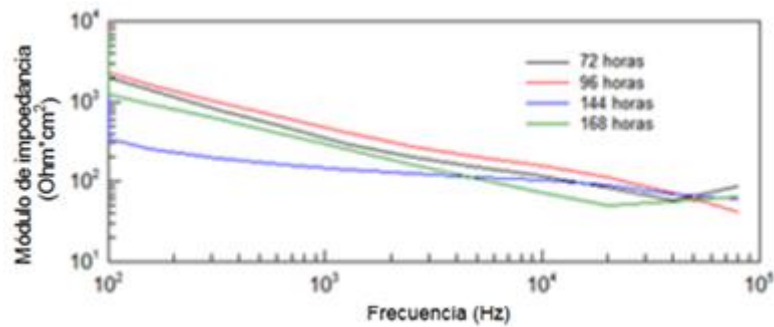


Fig. 12 a) Fotografía termográfica a 96 horas; **b)** Fotografía termográfica a 144 horas. Los datos del ajuste electroquímico con Zview indican que a las 96 horas del experimento comienza a haber **c)** Diagrama de Nyquist a 72, 96, 144 y 168 horas de la placa y **d)** Diagrama de Bode a 72, 96, 144 y 168 horas de la placa y que a 144 horas el cambio es más que evidente, es decir es un cambio importante.

Al revisar la fotografía termográfica se puede notar que a 96 horas (Fig.12a) se tienen efectivamente cambios en toda la placa que indican la acumulación de

capas de óxido en ciertas zonas que incluso son mayores que las acumuladas en el defecto central provocado. Esta situación no se aprecia a simple vista. A 144 horas (Fig.12b) el defecto provocado es importante ya que presenta una alta acumulación de las capas de óxido.

En los diagramas de Nyquist (Fig.11c) y Bode (Fig.11d) se observa que a altas frecuencias y a 96 horas el recubrimiento presenta una alta resistencia a la corrosión pero a 144 horas esta resistencia disminuye considerablemente, lo que indica que la respuesta electroquímica proviene del interior de placa y no de los bordes en los que se aprecia incipiente puntos de oxidación (Fig. 12b).

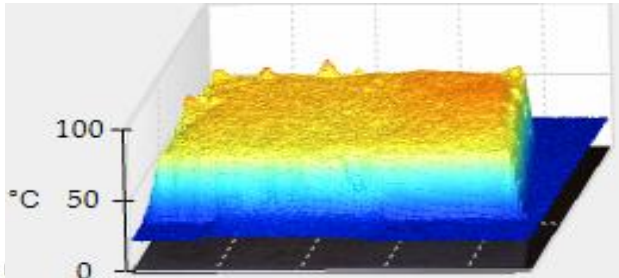
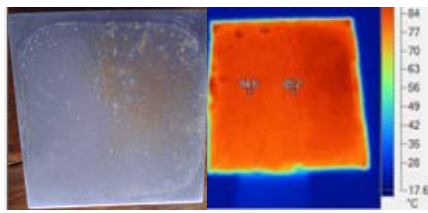
Por otro lado, los resultados electroquímicos del sistema son Sol-gel sin defecto y delaminación indican que a 216 horas se presenta un cambio en el comportamiento del recubrimiento mientras que a 672H el cambió ya es importante. La termografía a estas horas respalda la información electroquímica y evidencia que efectivamente a 216 horas (Fig.13a) el cambio y corrosión presentada en la superficie es detectable por la cámara ya que la coloración más oscura mostrada por la imagen muestra que el calor emitido por la superficie corroída es mayor. A 672 horas (Fig.13b) el cambió es grande y también es detectado por la cámara. Es preciso mencionar que no se presentó corrosión alguna tipo crevice, por lo que señal de EIS proviene de la degradación del interior de la superficie.

A 672 horas se observa que la mancha de corrosión se ha extendido, evidenciándose con la imagen termográfica los diferentes puntos y zonas más oscuras presentes en toda la placa.

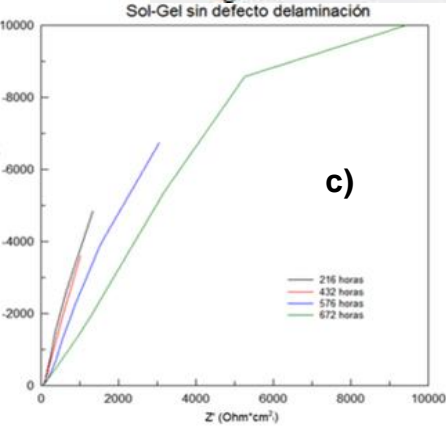
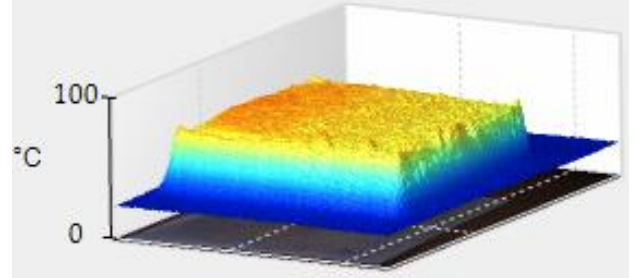
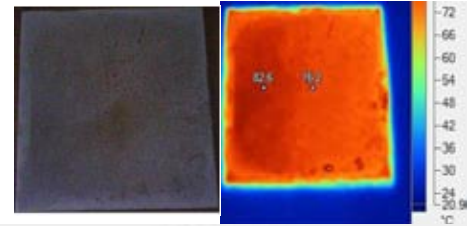
En el diagrama de Nyquist (Fig. 13c) y Bode (Fig.13d) se puede apreciar que a 216 horas el recubrimiento presenta baja resistencia a la corrosión pero a 672 horas se observa una mayor resistencia a altas frecuencias, lo que quiere decir que la capa de óxido acumulada en las zonas de los defectos actúa como efecto sellador temporal que incrementa la resistencia del sistema.

3.2.7 Sol-Gel sin defecto, delaminación y 13.25 micrómetros de espesor

a)



b)



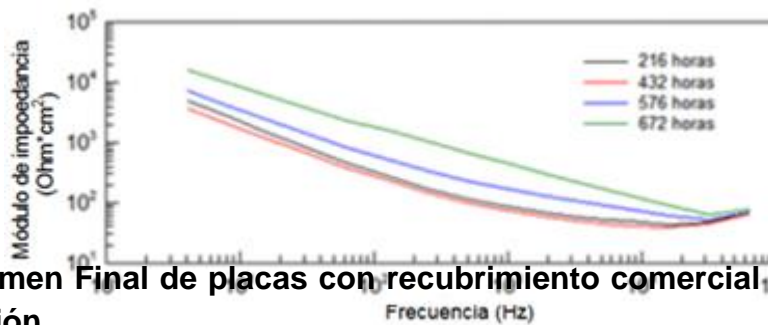
c)

Fig.13 a) Fotografía termográfica a 216 horas,

b)Fotografía termográfica a 672 horas

c)Diagrama de Nyquist y

d) Diagrama de Bode a 216, 432, 576 y 672h



d)

3.2.8 Resumen Final de placas con recubrimiento comercial y sol-gel con delaminación.

Las placas de acero con delaminación catódica reafirmaron los resultados obtenidos con las placas sin delaminación ya que en la mayoría de ellas se pudo detectar un daño en el recubrimiento aplicado únicamente cuando éste ya era evidente a simple vista.

Se puede decir que en el caso de las placas con sol-gel se notó una gran correlación entre las fotografías termográficas y los resultados obtenidos por

medio de técnicas electroquímicas, mientras que en las placas con recubrimiento comercial se tienen fallas en los resultados debido a la resolución de la cámara que no permitió obtener gran información y el hecho de que en algunas de las placas se presentó corrosión tipo Crevice lo cual no arrojó resultados que pudieran tomarse en consideración para nuestro sistema.

Los resultados obtenidos de las placas con recubrimiento comercial son diferentes a los obtenidos con recubrimiento sol-gel.

Una de estas diferencias radica en que en las placas con recubrimiento sol-gel no se presentó una corrosión tipo Crevice, esto nos permitió hacer conciencia de la importancia que tiene el controlar la presión ejercida en la celda (del empaque a la superficie trabajada) para no dañar el recubrimiento y con ello evitar el desarrollo de corrosión tipo crevice, la cual no permitió obtener resultados fidedignos de lo que realmente ocurrió en el sistema.

Cabe destacar que la técnica de sol-gel permitió trabajar con espesores muy bajos, lo cual permitió enfatizar el hecho de que existió una correspondencia directa entre las pruebas electroquímicas y la medición obtenida de la cámara termográfica, sin embargo, se tuvo una limitante debido a la resolución de la cámara que no permitió detectar lo que ocurrió por debajo del recubrimiento a menos que se hubiera trabajado con espesores pequeños.

Uno de los objetivos de este trabajo fue proponer un sistema de medición no destructivo para evaluar el grado de corrosión que sea capaz de identificar los daños presentes por debajo de un recubrimiento que no pueden ser detectados a simple vista. Con los resultados obtenidos se evidencia que sí es posible lograrlo tomando en cuenta la resolución de la cámara y el espesor de los recubrimientos.

3. Resultados de ruido electroquímico

Para la técnica de ruido electroquímico, se empleo el método de análisis estadístico para calcular R_n (Resistencia de ruido electroquímico), el cual consiste en dividir la desviación estándar de los valores de potencial entre los valores de desviación estándar de corriente.

Estos valores de corriente deben ser multiplicados por el área de contacto en las celdas electroquímicas la cual fue de 64cm^2 .

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I}$$

Este valor de Rn se obtiene con unidades de Ohm y proporciona información puntual de la resistencia total del sistema (metal más recubrimiento). [1]

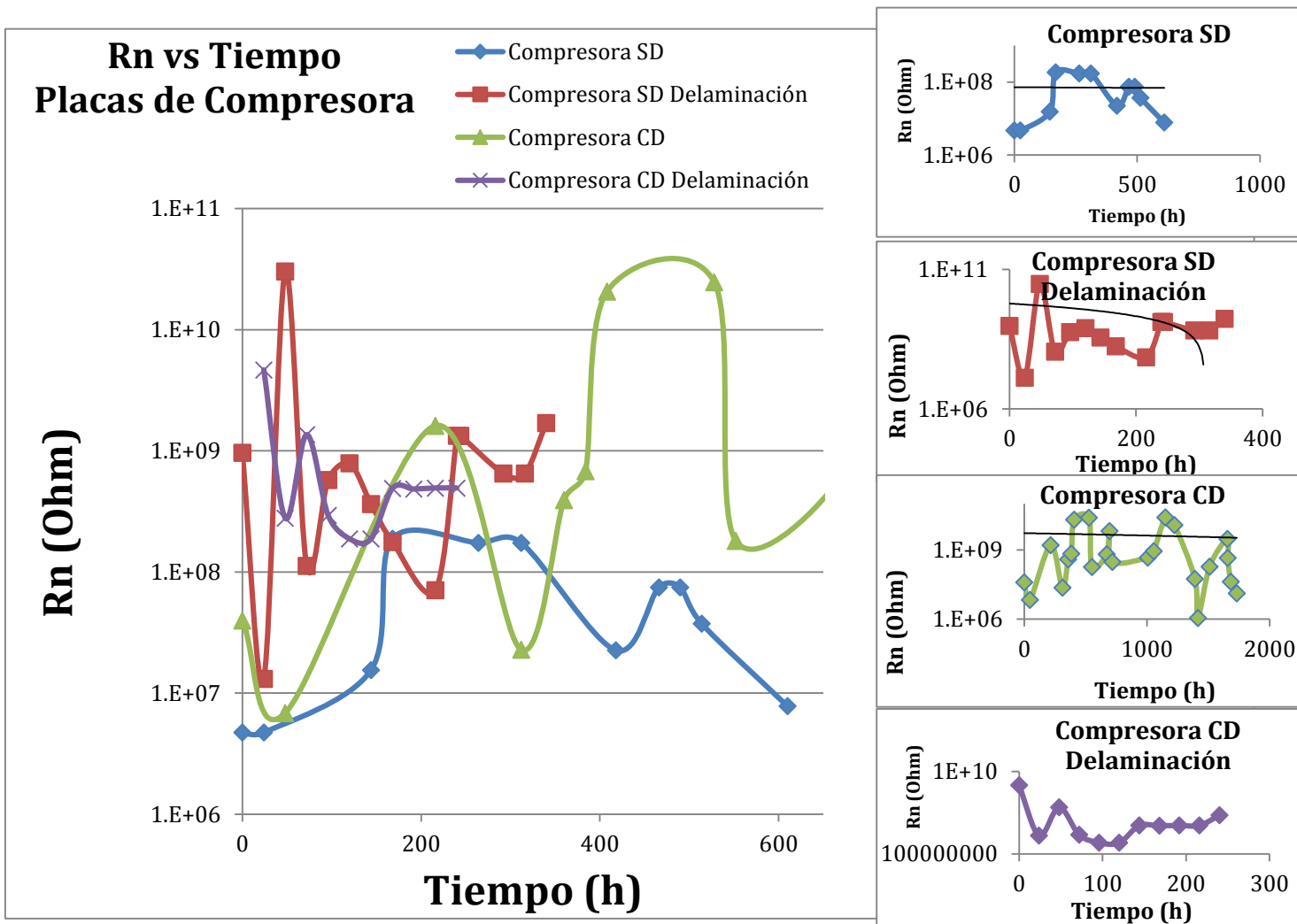
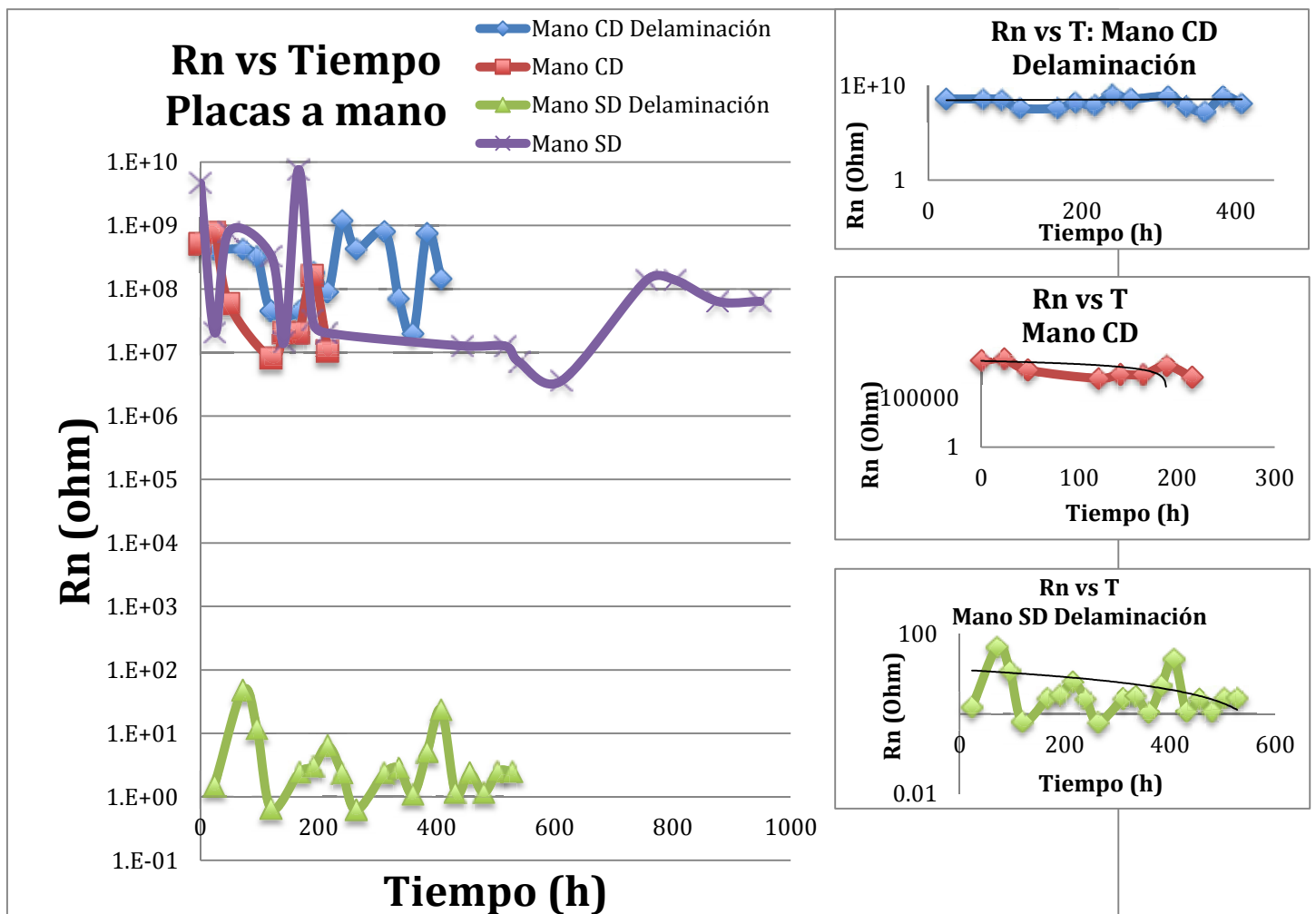


Figura. 14. Resultados de Resistencia de ruido electroquímico para el sistema de placas con recubrimiento aplicado con compresora

Como se puede observar en la Figura. 14 el comportamiento de cada una de las placas fue muy diferente, pero el valor de Rn que presentaron es grande con valores que oscilan entre 1×10^7 a 1×10^{11} ohm en un área de 64 cm^2 como se menciona en el capítulo 2.

El recubrimiento que presentó menor resistencia, fue el que correspondió a compresora sin defecto mostrando valores de Rn muy por debajo de los del resto; mientras que la placa de compresora con y sin defecto con delaminación tuvo la mayor resistencia.

Por otro lado al comparar la placa de compresora con defecto mostró valores constantes con tendencia prácticamente lineal hasta las 360 horas con los resultados obtenidos por EIS (de acuerdo a la simulación ZView); después de esta hora se puede asumir que se tuvo un defecto en la placa, sin embargo, este fue mínimo. Este mismo sistema obtuvo los valores más altos con ruido electroquímico a largos tiempos de inmersión, por lo que existe una correspondencia entre ruido e EIS.



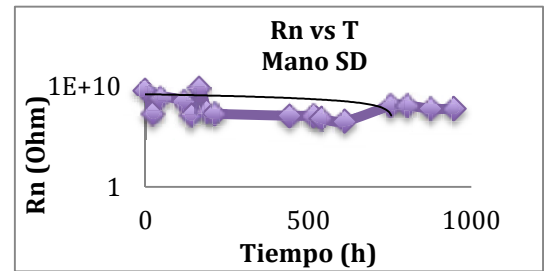
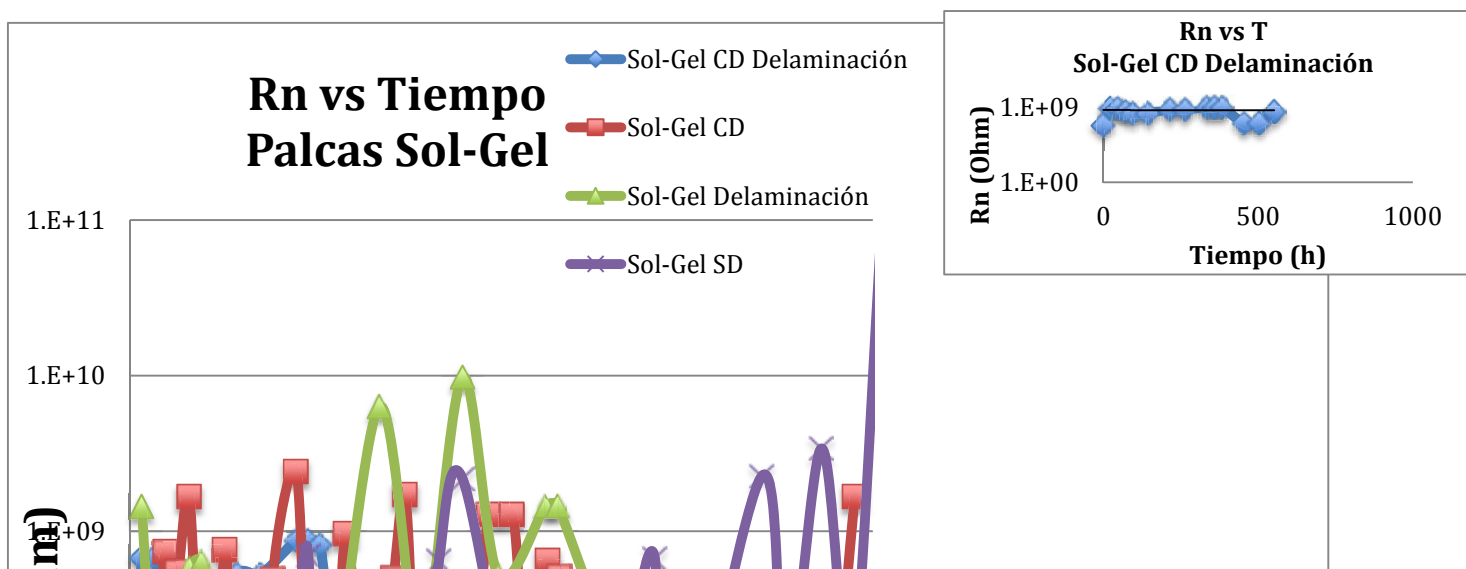


Figura 15. Resultados de Resistencia de ruido electroquímico para el sistema de placas con recubrimiento aplicado a mano.

En la Figura. 15 se puede observar que la placa que presentó menor resistencia a la corrosión es la correspondiente a mano sin defecto con delaminación la cual tuvo un valor de R_n muy por debajo de las otras tres placas cuyos valores de R_n oscilaron entre 1×10^7 a 1×10^{10} ohms.

De manera general la placa de mano con defecto con delaminación mostró la mayor resistencia ya que fue la que presentó los valores más constantes en amplios rangos en contraste con la placa de mano sin defecto que a pesar de tener amplios intrvalos no presentó valores constantes.

Para las cuatro placas se observa una tendencia lineal descendente que representa la disminución de la resistencia a la corrosión del recubrimiento lo cual es lo esperado. Este resultado se comprueba con los resultados de impedancia electroquímica en los diagramas de Bode y Nyquist (sección 3.1 de este capítulo).



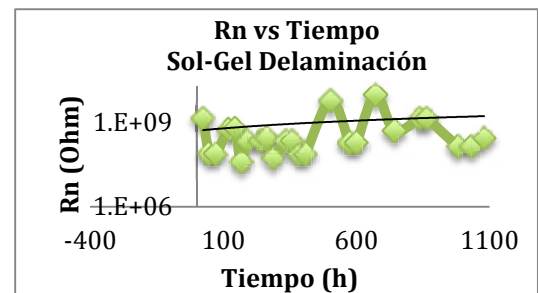
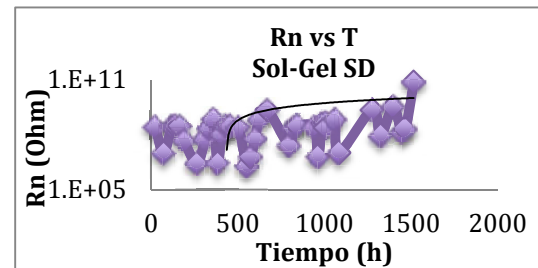
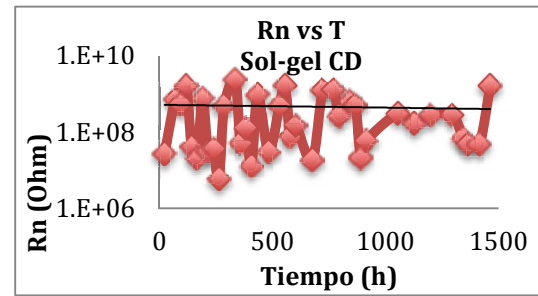


Figura 16. Resultados de Resistencia de ruido electroquímico para el sistema de placas con recubrimiento Sol-Gel.

De acuerdo con la Figura 16. se puede decir que es el sistema más estable a pesar de ser el recubrimiento de menor espesor ya que presentó para las cuatro placas valores altos de Rn con valores constantes aunque variantes de resistencia. Todas las placas muestran un comportamiento lineal que tiende a la disminución de la resistencia con respecto al tiempo.

De entre estos sistemas se puede diferenciar que la placa de sol-gel con defecto presentó una mayor resistencia a la corrosión mientras que la de sol-gel sin defecto presentó la menor resistencia en comparación con los demás sistemas. Las cuatro placas presentaron una tendencia prácticamente lineal con una disminución casi imperceptible a lo largo del tiempo lo cual indica que este sistema es de los más estables y de los que presentan una mayor resistencia a la corrosión. Este es el sistema que Nyquist y Bode de EIS también detectaron como uno de los mejores recubrimientos.

Conclusiones

Se utilizaron dos técnicas diferentes de aplicación de recubrimiento con compresora y a Mano con y sin defecto intencional así como, con y sin el efecto de la delaminación catódica. Cada una de las condiciones anteriores repercutió en los valores de la resistencia del recubrimiento debido a los diferentes espesores obtenidos. Se evidenció que cada condición también tuvo una adherencia metal-recubrimiento diferente y como consecuencia un distinto grado de protección a la corrosión en medio salino.

Al evaluar y comparar los sistemas trabajados se puede observar que el espesor del recubrimiento aplicado influye directamente en la capacidad de la cámara trabajada para detectar o no un defecto, ya que en los recubrimientos con espesores delgados, se pudo observar en la fotografía termográfica, los defectos presentes en la placa; mientras que para los recubrimientos de espesores gruesos, éstos son casi imperceptibles, lo que indica que la capacidad de detectar defectos con técnica termográfica depende principalmente de la sensibilidad del equipo disponible.

Para fines del experimento se intentó acelerar el proceso de corrosión por medio de una incisión y de la técnica de delaminación para aumentar el grado de daño en las placas, sin embargo la cámara utilizada no fue capaz de detectarlo porque nuevamente, el daño por corrosión se fue generando lentamente. Esto representa una gran limitante ya que la cámara termográfica muestra los daños de la placa cuando éstos ya son evidentes a simple vista, lo cual resulta inservible para fines de monitorear progresivamente el avance del proceso de corrosión.

La metodología propuesta puede ser llevada a cabo pero es necesario tener una cámara con mayor capacidad de detección del daño al mismo tiempo que las técnicas electroquímicas miden un cambio superficial. Se encontró que cuando la técnica termográfica detecta cambios superficiales éstos se correlacionan con los cambios registrados por las técnicas de ruido e impedancia electroquímica, lo que indica y valida que la técnica termográfica puede llegar a convertirse en una técnica no destructiva *in situ* para la detección tanto de recubrimientos gruesos depositados en acero, como de películas delgadas depositadas en aluminio solo si se tiene un equipo con la capacidad de detectar los detalles a determinada distancia con mayor eficacia que el equipo que se utilizó en el presente trabajo.

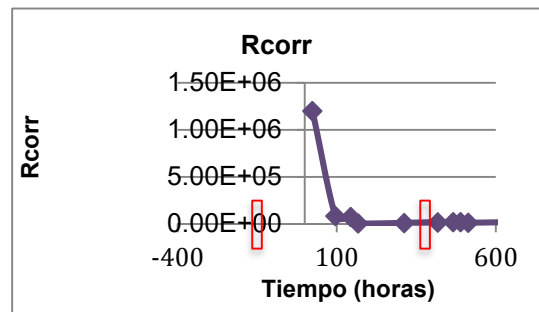
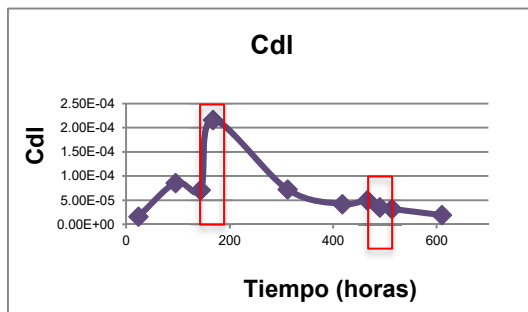
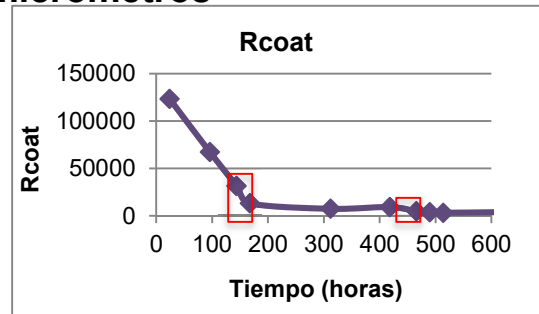
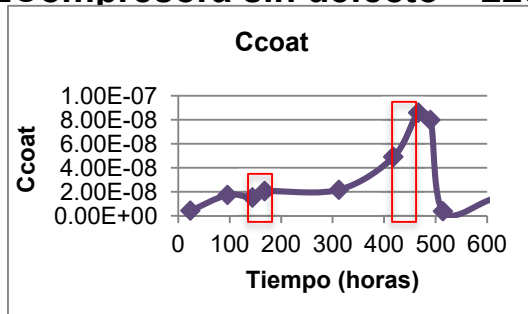
Bibliografía

- [1] Ramos, C. (2013). *Preparación de nanocompuestos de grafeno y su incorporación a recubrimientos híbridos sol-gel*. Dirección: Hernández, M. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México D.F.
- [2] González, R. (2015). *Caracterización y conservación de material histórico metálico (artillería) por medio de técnicas electroquímicas y de arqueometría*. Dirección: Hernández, M. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México D.F.
- [3] González, J. (1989). Control de la corrosión estudio y medición por medio de pruebas *electroquímicas*. España: C.S.I.C.

Anexos

En el presente anexo se muestran las simulaciones en el Software Zview así como una breve explicación para cada sistema.

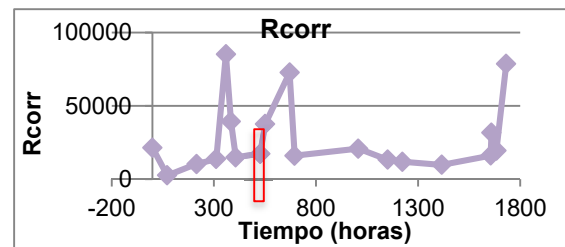
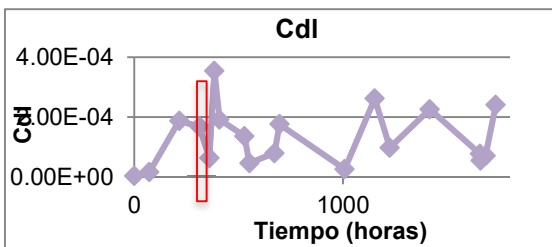
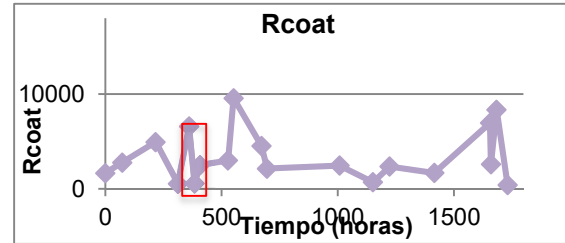
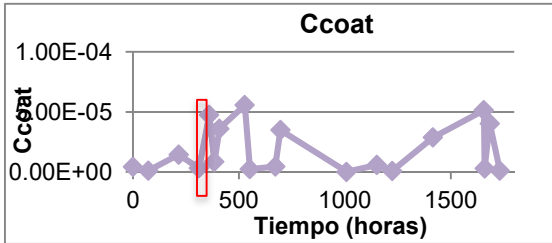
1.2 Compresora sin defecto – 223.66 micrómetros



Como se muestra en las gráficas, los resultados indican que a partir de 168 horas el recubrimiento cambia, de tal forma que Ccoat presenta un ligero aumento con respecto a su tenciencia, Rcoat muestra una disminución es ese valor, Cdl exhibe la curva más alta durante el periodo de tiempo total de la prueba y Rcorr tiene un aumento (el más grande) para el tiempo de la prueba.

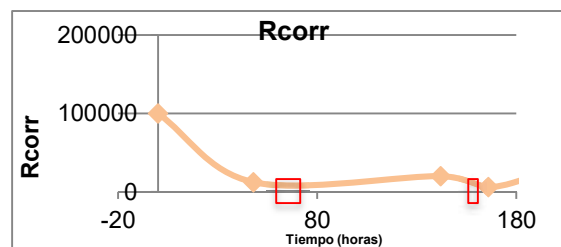
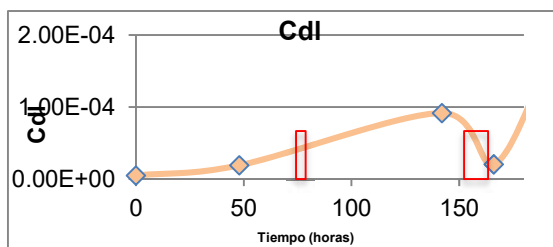
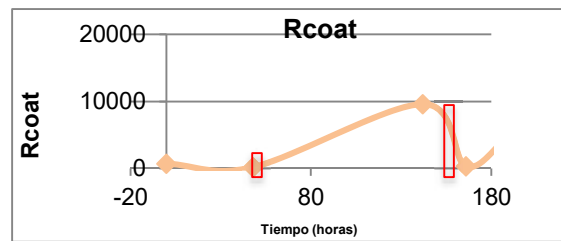
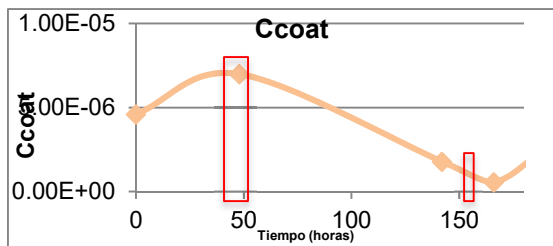
Análogamente, la simulación arrojó que a 466 horas habría ya un deterioro muy importante del recubrimiento por esta razón, Ccoat para esa medida cuenta con la mayor pendiente, Rcoat muestra la disminución más grande, Cdl cambia súbitamente y Rcorr cambia a un poco. Con lo anterior se resume que, existe una correlación entre las cuatro gráficas para poder determinar las horas a las cuales el recubrimiento falló.

1.2 Compresora con defecto – 218.93 micrómetros



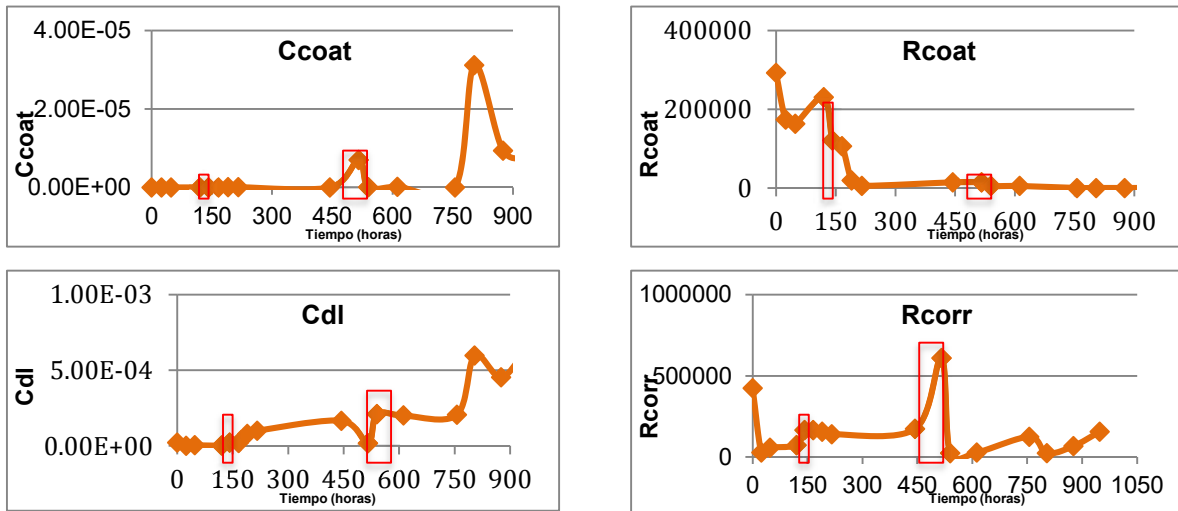
Con los resultados de Zview, se puede asumir que el recubrimiento mostró sus propiedades constantes durante todo el tiempo de ensayo y que no falló totalmente, sino que quizás en sitios muy específicos a partir de las 360 horas teniendo así que, Coat presenta la primera pendiente con cambio más importante, Cdl en esa hora tiene la pendiente más elevada de toda la serie, Cdl una vez más la cruva más alta y Rcorr presenta un aumento en latendencia.

1.3 Mano con defecto – 248.37 micrómetros



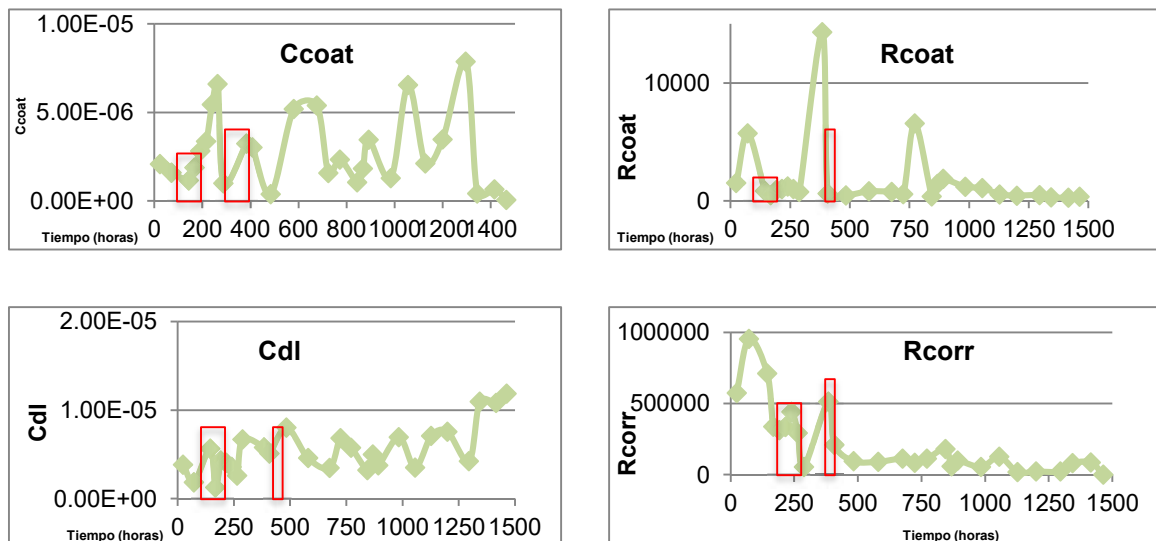
Al observar las gráficas se puede deducir que, a partir de 50 horas el recubrimiento empieza a fallar, basta ver los cambios que se presentan en Ccoat, Rcoat, Cdl y Rcorr. Para 166 horas ya se aprecia una fuerte degradación del recubrimiento, en donde una vez más se muestran cambios de tendencia para cada una de las gráficas.

1.4 Mano sin defecto- 269.54 micrómetros



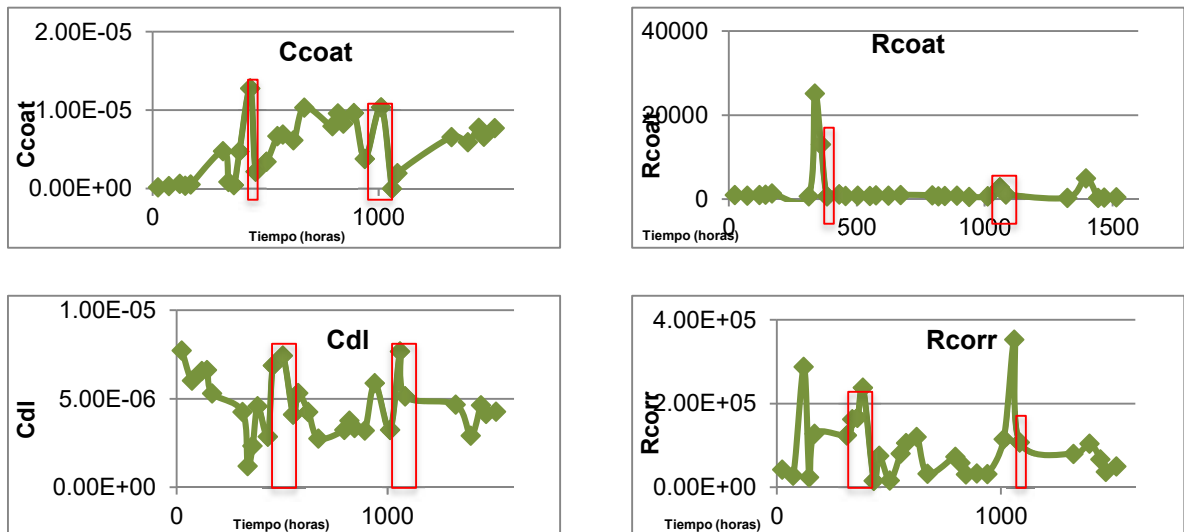
En las gráficas anteriores se revela que a 142 horas, el recubrimiento empieza a fallar, en consecuencia Rcoat disminuye, Cdl comienza a formar la curva y Rcorr exhibe un aumento en la tendencia. A las 540, se aprecia que está muy deteriorado el recubrimiento teniendo para Rcorr la curva más alta también para Cdl y Ccoat aumenta abruptamente.

1.5 Sol-gel Con Defecto- 13.16 micrómetros



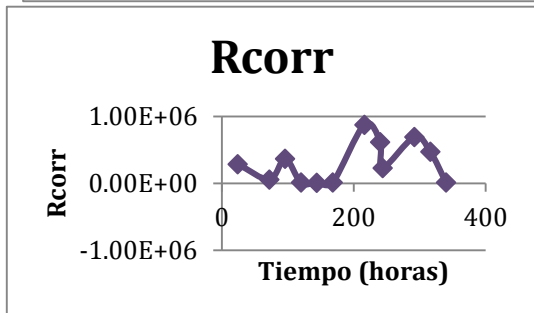
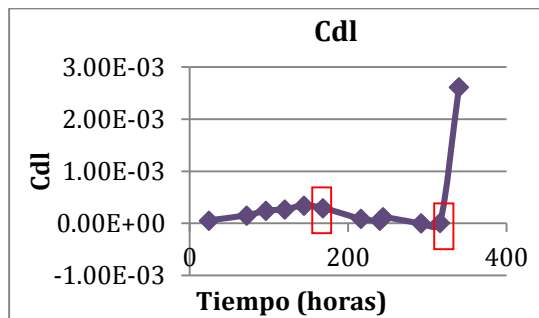
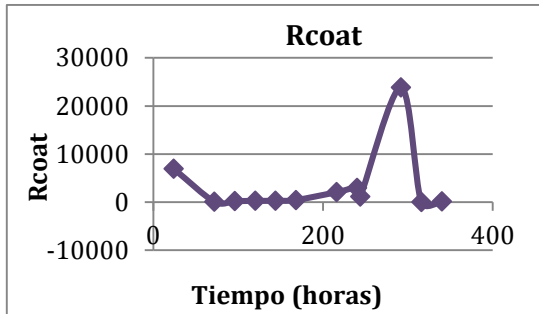
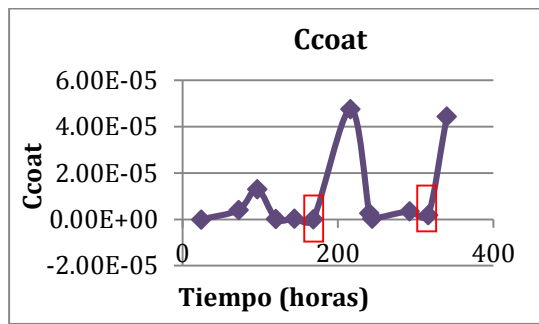
Las gráficas muestran que a 144 horas el recubrimiento empezó a fallar, encontrando en Ccoat, Rcoat, Cdl y Rcorr las primeras diferencias para la línea de tiempo de su sistema. Ahora bien en 408 horas, se manifiesta un deterioro muy importante del recubrimiento con un Rcoat con mayor disminución, Rcorr más grande que a 144 horas, Ccoat igualmente aumentando y Cdl creciente.

1.6 Sol-gel Sin Defecto- 13.28 micrómetros



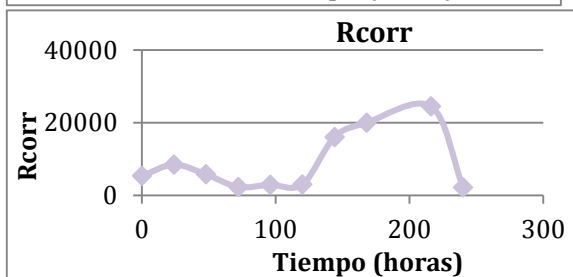
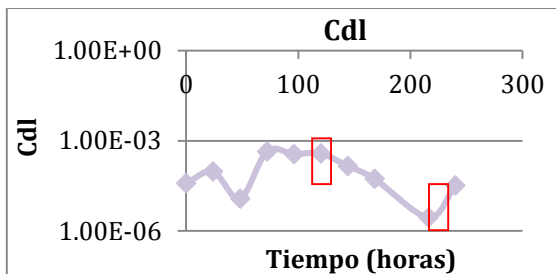
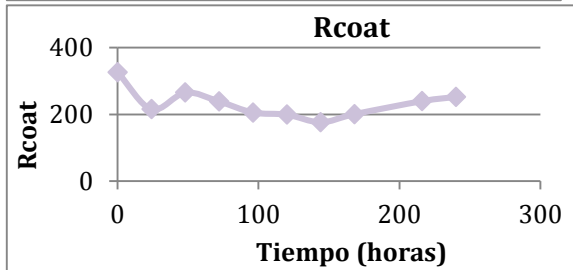
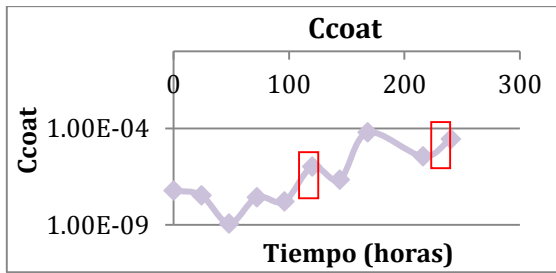
Finalmente, Ccoat a 432 horas tiene el mayor aumento cercano a cero de la curva, Rcoat también la mayor disminución de curva cercana a cero, Cdl cuenta con la curva más alta; por lo que se asume que a 432 horas el recubrimiento empezó a fallar. En 1012 horas existe un deterioro muy importante y las curvas (a esas horas), tienen casi el mismo comportamiento.

1.7 Compresora sin defecto con delaminación – 221.96 micrómetros



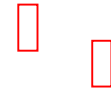
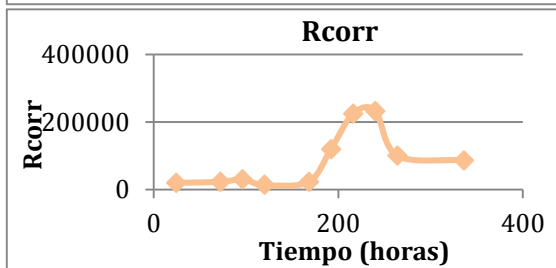
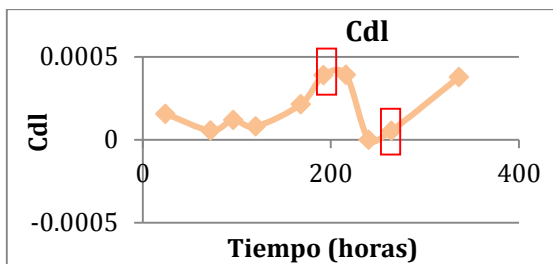
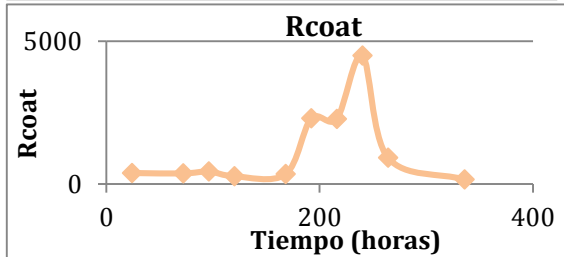
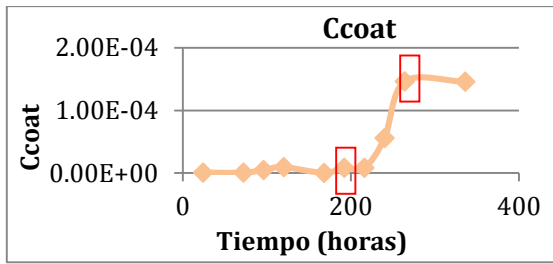
En las gráficas se observa que a 168 horas, el recubrimiento empieza a fallar, en consecuencia Rcoat disminuye, Cdl comienza a formar la curva y Rcorr exhibe un aumento en la tendencia. A las 316 horas, se aprecia que está muy deteriorado el recubrimiento teniendo para Rcorr, Cdl, Ccoat y Rcoat un cambio abrupto.

1.8 Compresora con defecto con delaminación – 232.87 micrómetros



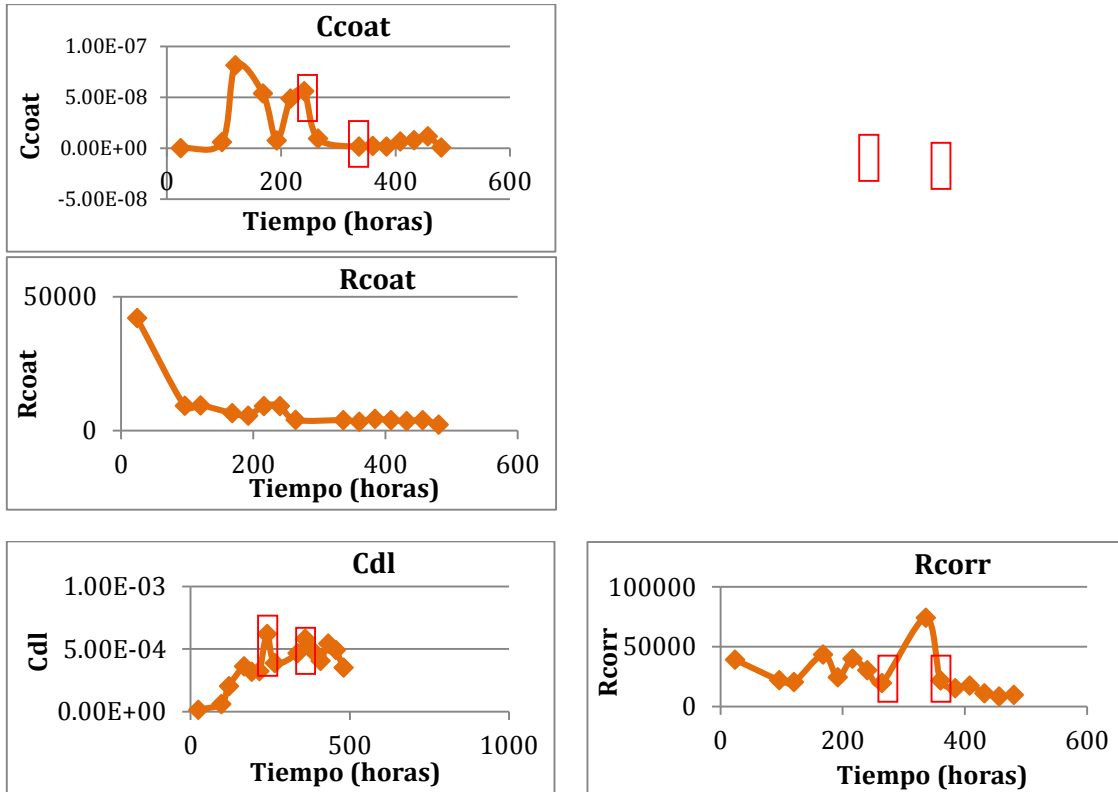
Las gráficas muestran que a 96 horas el recubrimiento empezó a fallar, encontrando en Ccoat, Rcoat, Cdl y Rcorr las primeras diferencias en el sistema. Ahora bien en 240 horas, se manifiesta un deterioro muy importante del recubrimiento mostrándose de igual manera cambios importantes en el Rcorr, Rcoat, Cdl y Ccoat.

1.9 Mano con defecto con delaminación – 251.73 micrómetros



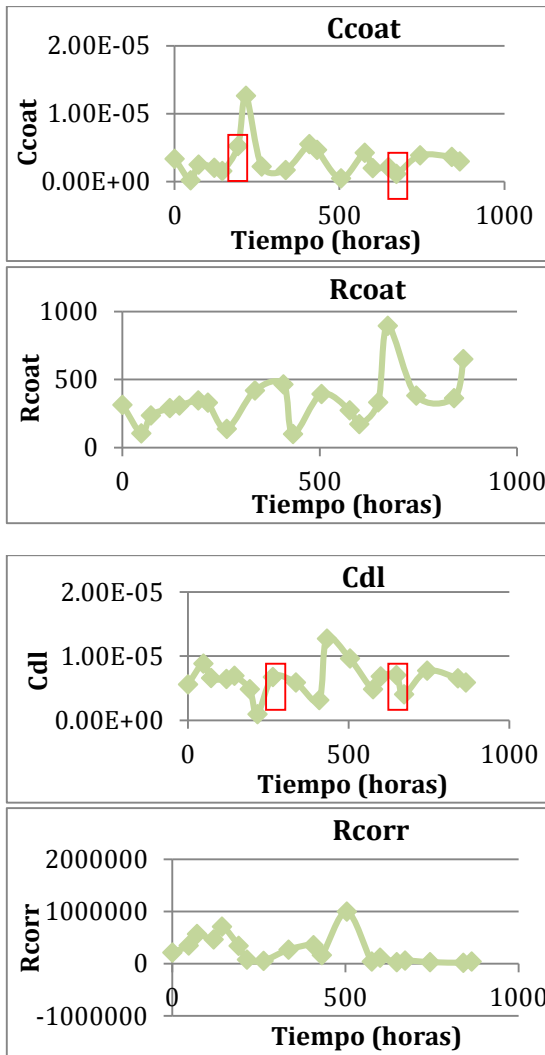
En las gráficas anteriores se revela que a 168 horas, el recubrimiento empieza a fallar y se notan cambios en las cuatro gráficas. A las 264 horas se aprecia que está muy deteriorado el recubrimiento teniendo para Rcorr una disminución importante de la tendencia y para Cdl y Ccoat aumenta.

1.10 Mano sin defecto con delaminación – 257.22 micrómetros



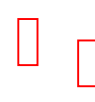
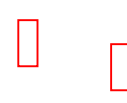
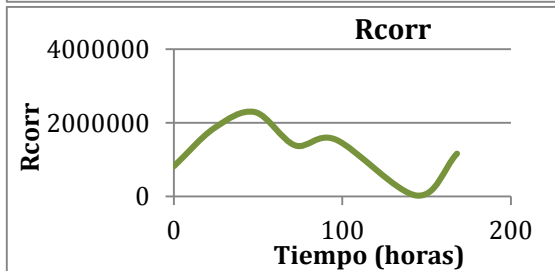
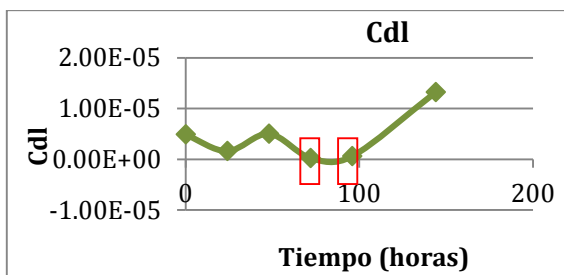
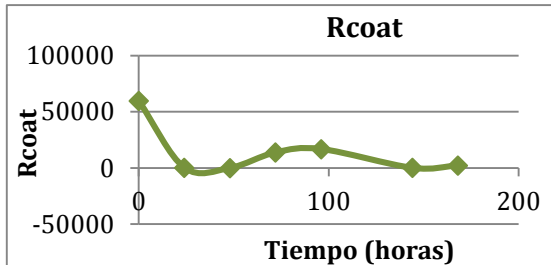
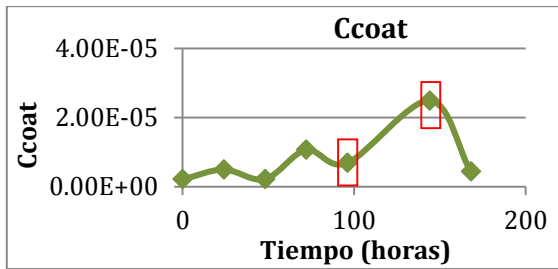
En las gráficas se observa que a 264 horas el recubrimiento empieza a fallar, en consecuencia Rcoat disminuye, Cdl comienza a formar la curva y Rcorr exhibe un aumento en la tendencia. A las 360 horas se aprecia que está muy deteriorado el recubrimiento teniéndose una disminución importante en el comportamiento de las gráficas.

1.11 Sol-Gel sin defecto con delaminación – 13.25 micrómetros



En las gráficas anteriores se revela que a 216 horas el recubrimiento empieza a fallar, en consecuencia Rcoat disminuye y Rcorr exhibe una ligera disminución de la tendencia. A las 672horas se aprecia que está muy deteriorado el recubrimiento teniendo para Rcoat la curva más alta también para Ccoat.

1.12 Sol-Gel con defecto con delaminación – 13.20 micrómetros



En las gráficas anteriores se observa que a 96 horas el recubrimiento empieza a fallar, en consecuencia Rcoat disminuye, Cdl comienza a formar la curva y Rcorr exhibe un aumento en la tendencia. A las 144 horas se aprecia que está muy deteriorado el recubrimiento teniendo en las cuatro gráficas cambios abruptos del comportamiento.

