



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Sistema de autoensamblaje de monocapas
de silano y cera microcristalina como un
sistema de recubrimiento para la
conservación de artefactos históricos de
acero.”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Rocio Becerril Pardo



Ciudad Universitaria CDMX

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. MONTOYA LÓPEZ RODRIGO

VOCAL: DRA. RONCAGLIOLO BARRERA PAOLA

SECRETARIO: DR. LÓPEZ LEON SERGIO

1er. SUPLENTE: M.I. FLORES ALVAREZ JOSÉ FERNANDO

2º SUPLENTE: DRA. ESPINOZA VAZQUEZ ARACELI

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CORROSIÓN, EDIFICIO D, LABORATORIO 112, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Roncagliolo Barrera Paola

SUSTENTANTE :

Becerril Pardo Rocio

Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées.

Marie Curie

AGRADECIMIENTOS

A Juan Francisco Becerril Chávez y a María de los Ángeles Pardo Zúñiga por apoyarme en todas mis decisiones, escuchar todas mis aventuras, demostrarme su amor incondicional cada día y ser ellos mi más grande ejemplo de vida. Los amo.

A Carolina Becerril Pardo por ser el mejor regalo de mi vida.

A mis abuelos Juan e Inés, tíos y primos por acompañarme en este recorrido y animarme a seguir. Infinitas gracias por su apoyo.

A la Dra. Paola Roncagliolo Barrera que además de ser mi asesora, se convirtió en una gran amiga.

A todos mis maestros que me enseñaron con paciencia y dedicación cada área de la carrera generando la presión suficiente para convertir un carbón en diamante en 5 años.

Al Dr. Montoya López Rodrigo, al Dr. López León Sergio, al M.I. Flores Álvarez José Fernando y a la Dra. Espinoza Vásquez Araceli por sus múltiples comentarios a mi proyecto y la apertura para poder entender y pulir este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	10
OBJETIVO	11
HIPÓTESIS	11
1. MARCO TEÓRICO	12
1.1 ¿Qué es la corrosión?	12
1.2 Corrosión Atmosférica	13
1.3 Recubrimientos temporales	14
1.4 Cera microcristalina.....	15
1.5. Silano	17
1.6. Tetraetil ortosilicato (TEOS)	18
1.7 Síntesis por Sol-gel.....	21
1.8 Dip Coating	22
1.9 Sistema auto ensamblado	24
1.10 Técnicas electroquímicas.....	24
1.11 Ensayo de Preece ASTM A239	36
1.12 Estándar militar MIL-STD-8106.....	38
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
2.1 Caracterización de material	40
2.2 Aplicación del sistema.....	40
2.3 Evaluación electroquímica.....	42
2.4 Ensayo de corrosión atmosférica acelerada	43

2.5	Análisis en microscopio electrónico de barrido.	44
2.5	Ensayo de Preece	44
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	45
3.1	Microestructura y análisis químico	45
3.2	Caracterización electroquímica en inmersión	46
3.3	Análisis visual del ensayo de corrosión acelerada.	58
3.4	Ensayo de Preece	64
4.	CONCLUSIONES	65
5.	REFERENCIAS	66

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. 1. Tipos de corrosión (Cerrud Sánchez, 2003).....	12
Figura 1. 2 Esquema de un ciclo húmedo-seco, corrosión de hierro y consumo de oxígeno en función del tiempo.....	14
Figura 1. 3 Cera Ozoquerita	17
Figura 1. 4 Mecanismo de adición con silanos. (Sandra R. Kunst, 2011)	18
Figura 1. 5. Estructura química del Tetraetil ortosilicato. (Acosta, 2007).....	19
Figura 1. 6. Estructura química del silanol y de polisiloxanos (Acosta,2007)	21
Figura 1. 7. Etapas del proceso Sol-gel (Tecnopolvos,2013)	22
Figura 1. 8. Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión.....	23
Figura 1. 9. Dip coating (Innovations, 2012).....	23
Figura 1. 10. Esquema de curva en OCP.....	26
Figura 1. 11. Diagrama de Polarización, en coordenadas semilogarítmicas, para un electrodo mixto, con gran diferencia entre los potenciales de equilibrio de las reacciones parciales (Fernández J. G., 1989).....	27
Figura 1. 12. Gráfica de resistencia a la polarización (R_p)	30
Figura 1. 13. Representación del vector impedancia en coordenadas polares, por medio del módulo $ Z $ y el ángulo de fase j , o en coordenadas cartesianas, por medio de los componentes Z' y Z'' (Gutiérrez, 2007)	32
Figura 1. 14. El lugar geométrico de la sucesión de puntos por el extremo del vector impedancia con la frecuencia constituye el diagrama de impedancia (Gutiérrez, 2007).	33
Figura 1. 15. Simulación del sistema electroquímico mediante el modelo de Randles de un condensador y una resistencia en paralelo. También incluye la resistencia del electrolito en aire (Gutiérrez, 2007).	33
Figura 1. 16. Diagrama de Nyquist con sus componentes.	33

Figura 1. 17. Ejemplo de diagramas de Bode.....	35
Figura 2. 1. Limpieza ultrasónica de láminas de acero.....	40
Figura 2. 2. Sistema de dip coating utilizado.	41
Figura 2. 3. Secado de piezas después de dip coating.	41
Figura 2. 4. Celda utilizada para las pruebas electroquímicas.	42
Figura 2. 5. Cámara de atmósfera controlada para ensayo de corrosión acelerada.	43
Figura 2. 6. Piezas con película de silano (Izquierda), Silano+Ozoquerita (derecha) y solución de CuSO_4 1M.	44
Figura 3. 1. Micrografías en MEB con electrones secundarios (SED) x1000 (izquierda) y x5000 (derecha).....	45
Figura 3. 2. Rp Silano.....	46
Figura 3. 3. Potencial vs tiempo Silano de tiempo cero a 72 horas.	47
Figura 3. 4. Potencial vs tiempo silano 12-72 horas.	48
Figura 3. 5. Diagrama de Nyquist silano.....	49
Figura 3. 6. Diagramas de Bode a) módulo y b) ángulo- silano.....	50
Figura 3. 7. Curvas de polarización silano.....	51
Figura 3. 8. Rp Silano+Ozoquerita	52
Figura 3. 9. Potencial vs tiempo Silano+Ozoquerita desde tiempo cero hasta 72 horas	53
Figura 3. 10. Potencial vs tiempo Silano+Ozoquerita 12-72 horas.....	53
Figura 3. 11. Diagrama de Nyquist Silano+Ozoquerita.....	54
Figura 3. 12. Diagramas de Bode- a) módulo y b) ángulo- Silano+Ozoquerita.	55
Figura 3. 13. Curva de polarización Silano+Ozoquerita.	56

Figura 3. 14. Ensayo de corrosión acelerada Silano 58

Figura 3. 15. Ensayo de corrosión acelerada Silano+Ozoquerita..... 60

Figura 3. 16. Micrografía en MEB x240 (BED-C) y XRF puntuales 12 horas Testigo 61

Figura 3. 17. Micrografía en MEB x240 (BED-C) y XRF puntuales 12 horas Silano+Ozoquerita..... 62

Figura 3. 18. Mapeo de 7 elementos en MEB 12 horas Testigo (izquierda) y Silano+Ozoquerita (derecha)..... 62

Figura 3. 19. Micrografía en MEB x240 (BED-C) y XRF puntuales 24 horas Testigo. 63

Figura 3. 20. Micrografía en MEB x240 (BED-C) y XRF puntuales 12 horas Silano+Ozoquerita..... 63

Figura 3. 21. Mapeo de 7 elementos para 24 horas a) testigo y b) Silano+Ozoquerita. 64

Figura 3. 22. Ensayo de Preece antes y después. 64

RESUMEN

La restauración y conservación de metales históricos en México tiene la particularidad de estar subvalorada por desconocimiento, pues suele pensarse que sólo se limita en dar a los objetos un pulido abrillantador, toda vez que para intervenir este tipo de patrimonio cultural se requiere de una valoración de cada bien, que responda a su composición física y diseño. (INAH, 2019). Estos objetos necesitan un delicado equilibrio entre consideraciones históricas, de ingeniería, selección de materiales y ética. Dentro de estos criterios de intervención, se tiene el interés en la reversibilidad de las intervenciones hechas por el profesional en conservación.

Existen diversos recubrimientos para aceros en atmósferas marinas, pero estos no siempre cumplen con los 4 pilares éticos de la conservación de artefactos históricos los cuales son: reversibilidad, no alteración de la composición química, no alterar la apariencia física y no ser tóxicos; por lo que este trabajo busca proponer un sistema auto ensamblado de monocapas de silano y cera ozoquerita que permita llevar a cabo la conservación sin infringir la ética de la conservación.

La reversibilidad consiste en que cualquier sistema de protección temporal, ya sea recubrimiento, inhibidor o método anticorrosivo, el cual debe poder removerse en su totalidad, además, no modificar la apariencia estética original del artista.

Por lo tanto, el objetivo de la presente investigación fue desarrollar para un acero una capa protectora que podría ser fácilmente aplicada sin equipo de laboratorio especial, renovable, transparente, reversible y presentar riesgos mínimos de seguridad durante y después de su uso.

Basado en un concepto de dos capas: una delgada monocapa de silano auto ensamblada sobre acero que sirva como barrera a nano escala, cubierta por una capa de cera más gruesa, que se aplica a través del sistema de dip coating que permite realizar este recubrimiento a una velocidad controlada y fija en superficies metálicas. Logrando así que puedan mantenerse en las mejores condiciones ante un sistema de corrosión atmosférico no controlado (temperatura, humedad y agentes contaminantes).

OBJETIVO

- Evaluar la resistencia a la corrosión de un recubrimiento multicapa de silano y cera microcristalina sobre una superficie de acero como posible sistema anticorrosivo de protección para artefactos metálicos expuestos a ambientes marinos.

HIPÓTESIS

- ❖ El sistema de monocapas de silano y cera microcristalina es un sistema de protección que presenta alta resistencia a la corrosión del acero a pesar de ser aplicado en bajos espesores. Además, permite un sistema de protección reversible con un desempeño anticorrosivo resistente en función del tiempo de exposición.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ¿Qué es la corrosión?

La corrosión ha sido definida como el “*desgaste paulatino de los cuerpos metálicos por acción de agentes externos*”. (Fernández J. A., 1984) Dicho de otro modo, entendemos la corrosión como el desgaste de un metal fruto de reacciones químicas producidas entre él y el ambiente que lo rodea.

Para efectos prácticos, es casi imposible eliminar la corrosión y el secreto efectivo de la ingeniería en este campo radica más en su control, que en su eliminación siendo necesario tomar en cuenta el fenómeno corrosivo desde el diseño de las instalaciones y no después de ponerlas en operación.

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

1. Naturaleza de la sustancia corrosiva: La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que, para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.
2. Mecanismo de corrosión: Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.
3. Apariencia del metal corroído: La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

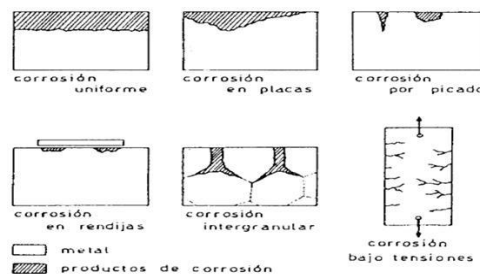


Figura 1. 1. Tipos de corrosión (Cerrud Sánchez, 2003)

La clasificación por apariencia, uniforme o localizada es muy útil para una discusión preliminar que, en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

La siguiente reacción representa a la corrosión: $Mi \rightleftharpoons Min^+ + ne^-$ (Ec. 1)

Los enlaces metálicos fomentan el transferir y recibir electrones, creando zonas catódicas y anódicas en la estructura del metal. La velocidad de corrosión depende múltiples factores. Una vez iniciada la corrosión se crea una capa fina de material en la superficie (productos de corrosión). A temperatura ambiente este suceso sólo se lleva a cabo en presencia de un electrolito. En una reacción de oxidación los electrones son liberados dirigiéndose a las regiones catódicas donde se lleva a cabo la inmunidad del metal, mientras que en las zonas anódicas se produce la disolución de este (corrosión) (Cerrud Sánchez, 2003).

1.2 Corrosión Atmosférica

La contaminación atmosférica puede definirse como cualquier condición atmosférica en la que ciertas sustancias alcanzan concentraciones lo suficientemente elevadas sobre su nivel ambiental normal como para producir un efecto perjudicial en el hombre, los animales, la vegetación o los materiales. Entendiendo por sustancia cualquier elemento o compuesto químico, natural o artificial capaz de permanecer o ser arrastrado por el aire. Estas sustancias pueden existir en la atmósfera en forma de gases, de gotas o de partículas sólidas. (Seinfeld, 2012)

La contaminación atmosférica acelera de forma irreversible los procesos de alteración de los bienes que constituyen el Patrimonio de cada país. Por tanto, es necesario el conocimiento de las condiciones de estabilidad de las obras, que sólo puede definirse en función de su entorno, ya que entre ambos se establece frecuentemente un equilibrio que se rompe, por ejemplo, cuando las condiciones ambientales varían, las alteraciones de todos los fenómenos meteorológicos, constituciones topográficas, etc., asociados íntimamente con la difusión y concentración de contaminantes.

En la corrosión atmosférica, la superficie del metal debe encontrarse en contacto con un electrolito, que puede ser desde una película de humedad extremadamente delgada originada, por ejemplo, por condensación de humedad atmosférica, hasta una película acuosa, cuando el metal aparece perceptiblemente mojado. Se puede por tanto afirmar que para que el proceso corrosivo tenga lugar, la superficie del metal debe estar humedecida. Así, el proceso de corrosión depende fundamentalmente de la humedad relativa del aire y de los contaminantes presentes en el mismo.

Una consecuencia que trae la alteración de las condiciones iniciales de la atmosfera por presencia de contaminantes es el aumento de la corrosividad atmosférica, que es un proceso electroquímico de deterioro metálico consecuencia de la acción de factores físicos y químicos de la atmósfera.

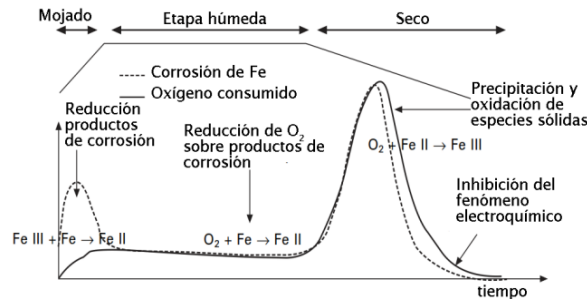


Figura 1. 2 Esquema de un ciclo húmedo-seco, corrosión de hierro y consumo de oxígeno en función del tiempo.

1.3 Recubrimientos temporales

La protección de corrosión temporal es, por definición, un material que puede ser retirado fácilmente de la superficie metálica después del tratamiento. La importancia del término temporal radica tanto en la duración de la protección aplicada, sino en el hecho de que puede eliminarse fácilmente, de modo que las superficies protegidas, si es necesario, pueden restaurarse a su estado original, por lo tanto, no está diseñado para ser permanente, como un sistema de pintura o revestimiento de plástico. Durante este periodo temporal, debe proporcionar una adecuada protección contra la corrosión del metal, ya sea en la fabricación, el montaje, el almacenamiento o exposiciones fijas (Horie, 2013).

Muchos artículos de metal tienen que ser transportados y almacenados, a veces durante largos períodos de tiempo, y luego se utilizan con sus superficies de trabajo en estado puro. A menos que estas superficies estén protegidas entre la fabricación y el uso, la mayoría de ellas se oxidarán y se corroerán debido al efecto de la humedad o la contaminación atmosférica. Los materiales utilizados para dicha protección se denominan protectores temporales ya que proporcionan protección principalmente para el período de transporte y almacenamiento.

Proporcionan una barrera resistente al agua y al oxígeno debido a su efecto de cobertura y / o debido a la presencia de inhibidores naturales o añadidos que forman una capa adsorbida en la superficie del metal. El material que se utilice debe proporcionar protección cuando se expone a una variedad de diferentes atmósferas corrosivas, en interiores, al aire libre, ya sea bajo cubierta o completamente expuestas, en ambiente marino, bajo los efectos de la luz solar directa, tal vez en un flujo de radiación, en la presencia de corrosivos químicos específicos en un entorno industrial, etc. (Diaz, 2011)

Es necesario que sean compatibles con etapas posteriores de restauración, particularmente compatibilidad con cualquier material como pinturas, adhesivos, selladores, etc. El método de recubrimiento protector es una protección pasiva contra la corrosión. La capa protectora aísla las superficies metálicas de los medios agresivos, como la humedad, las sales, los ácidos, etc.

1.4 Cera microcristalina

Las ceras microcristalinas (del griego antiguo ὄζω “oze” que significa hedor y κηρός “kero” que significa cera). son un tipo de ceras producido por el desengrase del petróleo, como parte del proceso de refinamiento del petróleo.

En contraste con la cera de parafina, que contiene sobre todo alcanos no ramificados, la cera microcristalina contiene un porcentaje más alto de hidrocarburos ramificados isoparafínicos y de hidrocarburos nafténicos.

Los primeros datos oficiales de la utilización del mineral ozoquerita son del Siglo XIX y su primera utilización fue para la iluminación con candelabros en la ciudad de Biroslav (hoy Ucrania) la cual se dice entre mediados del siglo XVIII e inicios del siglo XIX se encontraban los mayores yacimientos de Ozoquerita del mundo. Hoy los yacimientos más importantes se encuentran en Galitzia (Polonia) uno de lo más antiguo del mundo; Utah (EE. UU), Departamento de Caaguazú, parte de Paraguarí y Cordillera (Paraguay), Guizhou (China), Ucrania, Uzbekistán y Turkmenistán.

La ozoquerita natural conlleva un proceso de refinamiento; primero con un tratamiento de ácido sulfúrico y después con carbón vegetal. Finalmente, el producto obtenido es lo que conocemos como ozoquerita refinada o ceresina (cera mineral o parafina natural), de color blanco a amarillo. Dentro de sus múltiples usos, los usos comunes son en velas, recubrimientos, aisladores eléctricos, uso en termoterapia, farmacéuticos, lubricantes, barnices, etc.

La ozoquerita, en su estado natural la podemos encontrar desde una cera blanda a una de color negro con una dureza de 2 en la escala de Mosh.

Tiene una alta capacidad calorífica y una baja conductividad térmica, pero muchos dicen que su olor natural no es nada agradable, incluso lo asocian al queroseno. (Mary Ann Liebert, 2014).

Las principales características de la cera microcristalina se muestran en la Tabla 1.1 y su apariencia se muestra en la figura 1.3

Característica	Descripción
Color	Blanco, amarillo o marrón
Apariencia	Pellets
Punto de Fusión	72-79°C
Punto de congelación	66-68°C
Es soluble en	Aceite, gasolina, cloroformo trementina, etc.
Insoluble en	Agua
Almacenamiento	Bajo techo entre 5-30°C



Figura 1. 3 Cera Ozoquerita

Otros usos de la ozoquerita son fabricación de cremas de pulimento para muebles, cuero y zapatos, en la radio e ingeniería eléctrica se utiliza como material aislante. Por su mayor punto de fusión se emplea para realizar velas para climas cálidos en lugar de la parafina y en la industria química se emplea en la fabricación de barnices.

1.5. Silano

La pintura en aceros constituye una solución eficaz para la protección anticorrosiva de superficies expuestas a ambientes corrosivos. Ha sido comprobado que en los casos donde materiales como el acero es expuesto a ambientes altamente agresivos y de difícil acceso, requieren por lo tanto periodos muy largos para su mantenimiento, la pintura promueve una buena protección (Child, 1999).

Dos factores son críticos para el desempeño de una pintura aplicada sobre aceros galvanizados: la adherencia y la resistencia a la corrosión. La adherencia es alcanzada por la utilización de un recubrimiento adecuado que promueva la base para las capas siguientes.

La utilización de pinturas incompatibles y su aplicación directa en acabados inadecuados, sin un recubrimiento corrector o sin un pretratamiento adecuado resultará en la falla prematura de la pintura promoviendo la corrosión. Tradicionalmente, el cromatado o pasivación son empleados en aceros para mejorar las características frente a la corrosión y para promover una mayor adherencia a la capa orgánica que será aplicada posteriormente (Child, 1999).

Los silanos organofuncionales poseen un terminal de cadena, un grupo hidrolizable Si-VR y en el otro terminal un grupo orgánico funcional. El grupo alcóxido Si-VR produce silanol (Si-VH) en la hidrólisis, que típicamente se enlaza a la superficie del metal por condensación, a través del grupo hidroxilo presente en la misma, formando el enlace Si-V-Metal, que, dependiendo de la naturaleza del metal, puede ser muy estable.

El otro terminal de la cadena consiste en grupos orgánicos específicos, como por ejemplo los grupos epoxi y amino que se pueden enlazar con una matriz de pintura.

La estructura química del silano, el pH, el tiempo de curado y la concentración de la solución que contiene el silano organofuncional deben ser optimizados para cada combinación de pintura y metal. Una vez que esos parámetros son determinados, la película puede ser obtenida por inmersión del metal en la solución de silano, recubrimiento por aspersion, o pintando con la solución de silano al metal (Sandra R. Kunst, 2011). Las etapas del mecanismo de adición (Figura 1.4) son:

1. Hidrólisis y activación del silano
2. Integración química con el grupo de acoplamiento
3. Auto condensación del grupo silano = formación de la película
4. Interacción con el metal base

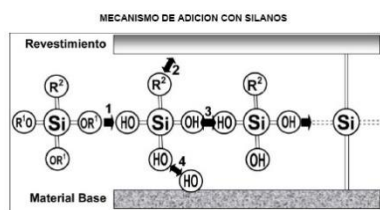


Figura 1. 4 Mecanismo de adición con silanos. (Sandra R. Kunst, 2011)

1.6. Tetraetil ortosilicato (TEOS)

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de compuestos metalorgánicos, los cuales tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide. El ejemplo más ampliamente estudiado es el tetraetoxido de silicio (o tetraetoxi-silano, o tetraetil ortosilicato, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (Figura 1.5) (Morales, 2004).

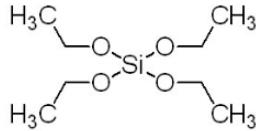


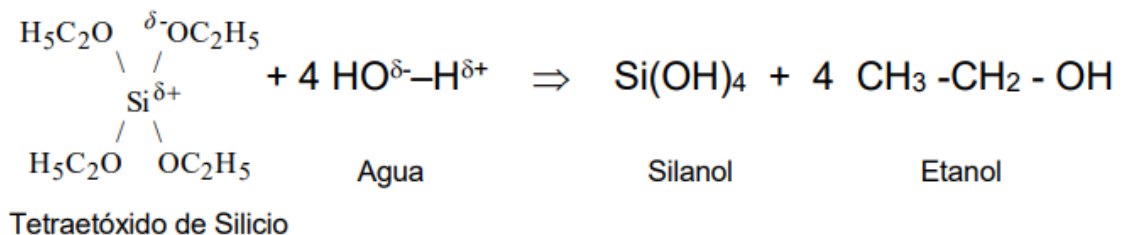
Figura 1. 5. Estructura química del Tetraetil ortosilicato. (Acosta, 2007)

De los alcóxidos de silicio disponibles, el tetraetil ortosilicato TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) es el más comúnmente usado porque reacciona relativamente lento con el agua, llega al equilibrio como un silanol complejo y en un cuarto estado hidrolizado tiene una vida media de seis meses. Los otros dos ingredientes que forman el mayor volumen del material son alcohol y agua.

El etanol, o algún otro solvente orgánico, sirve como el solvente mutuo para el TEOS y el agua. La razón molar agua/alcóxido, K ($R = \text{H}_2\text{O} / \text{TEOS}$), es uno de los principales parámetros que afectan el proceso sol-gel. Tan pronto como el TEOS es disuelto en etanol para hacerlo soluble en agua, comienzan las reacciones de hidrolización y polimerización (Gutierrez., 2007).

Las reacciones químicas son básicamente:

- Hidrolización:



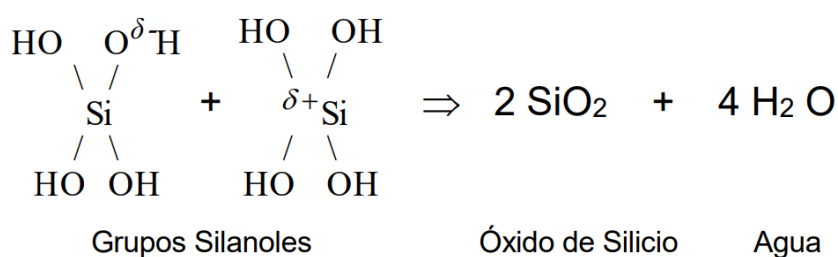
La reacción se denomina hidrólisis, debido a que, mediante la disociación del agua, un ión hidroxilo se une al átomo metálico.

Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador, la reacción de hidrólisis puede llegar a completarse (lo que significa que todos los grupos OR fueron reemplazados por grupos OH), y detenerse cuando el metal está solo parcialmente hidrolizado, $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$.

La reacción en la hidrolización se lleva a cabo por un ataque nucleofílico del agua, sobre el átomo de silicio, formándose grupos silanoles. Como un subproducto de la reacción se forma etanol, debido a la unión de los grupos etilos desprendidos del TEOS y el hidrógeno de la molécula de agua (Gutierrez., 2007).

- Polimerización:

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación, en la forma:



Por definición, la condensación libera una molécula pequeña, como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar, para construir más y mayores moléculas que contienen silicio, por el proceso de polimerización.

Un átomo metálico, M, con cuatro ligandos, $22 \text{MR}_2(\text{OH})_2$, de los cuales dos son grupos no-reactivos R y dos son hidroxilos reactivos. Este compuesto solo puede polimerizar en forma de cadenas lineales o anillos.

La polimerización de alcóxido de silicio puede conducir a una compleja ramificación del polímero, ya que un monómero completamente hidrolizado $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ puede formar cuatro enlaces (tetra funcional) (Gutierrez., 2007).

Comúnmente, se agrega un ácido para controlar las velocidades de estas reacciones. La hidrólisis completa de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ a $\text{Si}(\text{OH})_4$ daría ácido silícico, pero esto no ocurre.

En su lugar, puede suceder una condensación entre un silanol y un grupo etoxi, para formar un oxígeno enlazado o grupo siloxano ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Los intermedios, que permanecen solubles en el medio alcohol-agua son: silanoles, etoxisilanoles y polisiloxanos (Figura 1.6)

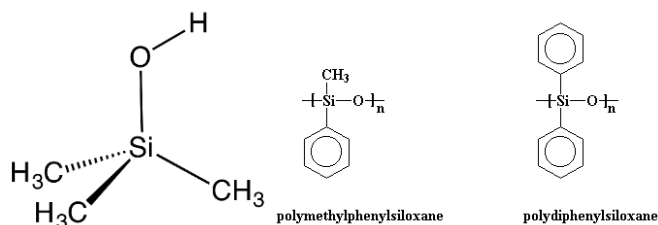


Figura 1. 6. Estructura química del silanol y de polisiloxanos (Acosta,2007)

1.7 Síntesis por Sol-gel

El proceso sol-gel representa una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. Este proceso se utiliza en la obtención de materiales cerámicos y consiste en la preparación de un sol, la gelación de este y la remoción del solvente para formar el sólido.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano.

Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida (Acosta, 2007). En el proceso sol-gel la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos.

Los precursores más comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos. Estos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación (que es prácticamente una polimerización) hasta conducir a un óxido metálico amorfo, el alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso. El término “sol-gel” se aplica entonces ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional.

Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios y cerámicos a partir de polvos. El producto de las transiciones sol-gel se conoce como alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel. Si se remueve a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel (Acosta, 2007).

La remoción del solvente, de los poros del alcogel, tiene efectos dramáticos en las propiedades del producto final. Los aerogeles tienen baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos cuando son colocados entre placas de vidrio.

Los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen un área superficial grande y son a menudo mesoporosos; estos pueden usarse como soporte de catalizadores, conductor iónico (cuando es dopado apropiadamente), y como precursor para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos y fibras, dependiendo del método de preparación.

Una de las aplicaciones más importantes del proceso sol-gel es la producción de recubrimientos, que pueden exhibir una amplia variedad de propiedades. La obtención de recubrimientos con características específicas se ha intensificado en los últimos años. Por este proceso se pueden recubrir interior y/o exteriormente objetos con formas complejas. Además, los recubrimientos aplicados son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y adherentes. Adicionalmente, el equipo no es caro y los recubrimientos pueden aplicarse a diversos tipos de materiales como metales, plásticos y cerámicos. La aplicación de los recubrimientos se logra a baja temperatura; aunque en muchos casos son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos. Adicionalmente los recubrimientos aplicados pueden prepararse con estructura cristalina o amorfa (Morales, 2004).

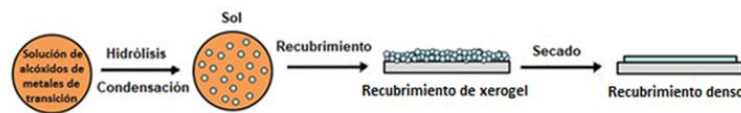


Figura 1. 7. Etapas del proceso Sol-gel (Tecnopolvos,2013)

1.8 Dip Coating

Procedimiento de recubrimiento, según el cual el soporte es sumergido en un fluido polimérico, una solución o una dispersión. Posteriormente se extrae y se somete a calentamiento o a secado para solidificar la capa fina depositada (Scriven, 1988).

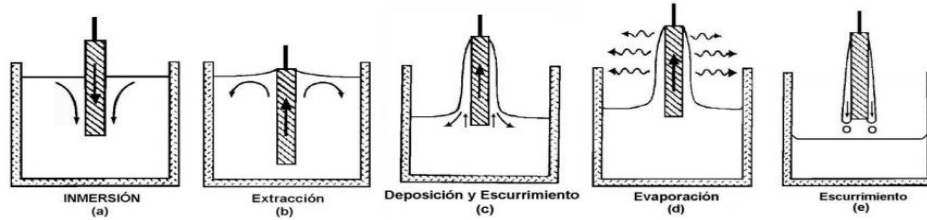


Figura 1. 8. Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión.

La porosidad de la película depende de las velocidades relativas de condensación (controlada por el pH) y evaporación (controlada por la presión de solvente en el ambiente de la película). La disminución del pH reduce la velocidad de condensación durante la deposición y secado causando que el índice de refracción de la película aumente y que la porosidad disminuya ($V_p \sim 3\%$ con un pH de 1.2). El aumento de la velocidad de extracción de 5 a 76 cm/min provoca un aumento del índice de refracción de 1.24 a 1.35 debido a la reducción en la porosidad de un 50% a un 25%.

Respecto a los recubrimientos por inmersión, aquellos con un espesor de 50-500 nm son relativamente fáciles de obtener, pero los recubrimientos más gruesos implican algunas complicaciones en su producción. Inmersiones repetidas producen una película más gruesa (Scriven, 1988). Realizando el contenido de sólidos mediante una sílice vaporizada o gel sinterizado se logra obtener una capa más gruesa por cada inmersión. Sin embargo, es muy difícil obtener buenos recubrimientos de capas múltiples.



Figura 1. 9. Dip coating (Innovations, 2012)

1.9 Sistema auto ensamblado

El sistema de monocapas de silano y cera microcristalina que se busca generar es un sistema auto ensamblado gracias a la mesoporosidad del silano. Un material mesoporoso es un material que contiene poros con diámetros entre 2 y 50 nm, de acuerdo con la nomenclatura IUPAC.

La aplicación de la película de silano sobre el metal busca que el silano se adhiera a los poros del metal y que una vez seca, la película de cera microcristalina se ensamble automáticamente en la mesoporosidad del silano. Evitando así que la cera interactúe con la superficie del metal, permitiendo una reversibilidad del sistema de monocapas auto ensamblado a nano escala.

1.10 Técnicas electroquímicas

1.10.1 *Potencial de Circuito Abierto (OCP)*

Potencial de un electrodo medido con respecto a un electrodo de referencia cuando no circula intensidad de corriente desde o hacia él.

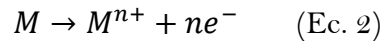
La naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión de un metal en medio acuoso permite que se relacionen las cantidades eléctricas de potencial (E), corriente (I) y resistencia (R) con los procesos químicos y de transporte de materia que se dan lugar durante la corrosión metálica.

El potencial de electrodo se relaciona directamente con las variables termodinámicas que determinan la espontaneidad del proceso. Por otro lado, la corriente eléctrica generada por el transporte de carga eléctrica de los iones en solución y por los electrones en el metal, da una idea de la velocidad de las reacciones o procesos involucrados.

En todo proceso corrosivo existen, necesariamente, dos tipos de reacciones electrónicas, unas anódicas y otras catódicas.

Dichas reacciones se dan simultáneamente en áreas diferentes de la superficie del metal. Normalmente las reacciones no son reversibles, pues no corresponden a procesos en equilibrio e involucran especies reactivas diferentes. En las áreas anódicas suceden

reacciones de disolución u oxidación metálica, generalmente del tipo:



El potencial en las áreas anódicas estará definido por la relación metal/ión metálico (ecuación (3)), mientras que el potencial en las áreas catódicas lo definirá el tipo de reacción o reacciones que predominen en el proceso catódico.

Teniendo en cuenta el principio de que toda la superficie electródica es equipotencial, es decir, posee el mismo potencial eléctrico en toda la superficie, el metal que sufre corrosión tiende a asumir un único potencial de electrodo, haciendo que todas las áreas anódicas y catódicas se polaricen entre sí para alcanzar un solo valor de potencial, el cual se conoce como potencial de circuito abierto (OCP) o potencial de corrosión (E_{corr}).

El análisis de OCP es en la actualidad una técnica útil para la estimación de la velocidad de corrosión de un metal inmerso en un medio específico (Calderon, 2006).

La corriente relacionada con las fluctuaciones de potencial eléctrico de un metal inmerso en un medio conductor puede escribirse de manera simple de acuerdo con la ley de Ohm como:

$$I = \frac{E_c - E_a}{\sum R} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde E_c y E_a son los potenciales de las áreas catódicas y anódicas. $\sum R$ es la suma de todas las resistencias encontradas durante el paso de la corriente en el sistema metal-medio. El potencial de las áreas anódicas depende esencialmente de la interacción del metal con sus iones en solución en la superficie del metal. Este potencial (E_e) está dado por la ecuación de Nernst en el momento en que se establezca un equilibrio:

$$E_e = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde E_0 es el potencial de electrodo cuando todas las especies están en estado estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura, n es el número de cargas involucradas y F es la constante de Faraday. Si en la superficie del metal se forma un

producto insoluble involucrando los iones metálicos liberados durante la oxidación, el potencial estará determinado por el producto de solubilidad del precipitado.

Por otro lado, existe una energía de activación asociada a la transferencia de carga y a la remoción de los iones metálicos desde la superficie del electrodo que pasan a la solución.

Cuanto mayor sean dichas energías de activación, mayor será la polarización de las áreas anódicas. Esto último tiene un efecto directo en el potencial de electrodo.

El potencial del metal medido por el electrodo de referencia siempre estará entre los potenciales de las áreas anódicas y catódicas. Cuando las resistencias de las áreas anódicas y catódicas R_a y R_c sean de similar magnitud y la resistencia del electrolito sea comparativamente pequeña, el potencial de corrosión del metal estará en un valor de potencial intermedio entre el potencial de las áreas anódicas A y catódicas C no polarizadas, como se muestra en la Figura 1.10.

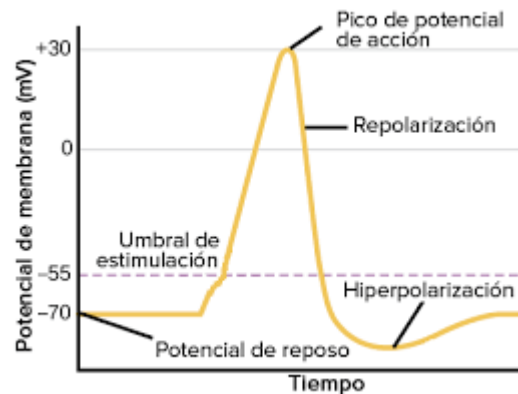


Figura 1. 10. Esquema de curva en OCP

En este caso, debido a que la resistencia del electrolito es pequeña, el potencial del metal es independiente de la ubicación del electrodo de referencia B. Sin embargo, cuando la resistencia del electrolito es alta, el potencial de circuito abierto del metal dependerá de la distancia de separación entre los dos electrodos.

1.10.2 Curvas de Polarización

La relación del cambio de potencial con la densidad de corriente en cada instante, se denomina curva de polarización y muestra la relación entre el potencial del electrodo y la intensidad de corriente (i vs E). Esto sucede cuando se hace actuar a un metal como electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Su potencial cambia con el tiempo, en función del propio sistema metal-medio y de la polarización que se aplica externamente, lo cual se conoce como procedimiento potencioestático (Andrés, 2000).

Las curvas de polarización son una valiosa herramienta para el estudio de la corrosión, ya que suministran información básica del fenómeno y ponen de manifiesto procesos como la pasivación, activación, formación o destrucción de películas protectoras sobre el electrodo.

Esta técnica permite determinar la densidad de corriente de corrosión $-i_{\text{corr}}$. Para poder determinarla, se realiza una extrapolación en la curva de polarización mediante las rectas de Tafel anódica y catódica, ba y bc , las cuales se determinan a partir de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica η vs. $\log i$, como se muestra en la Figura 1.11.

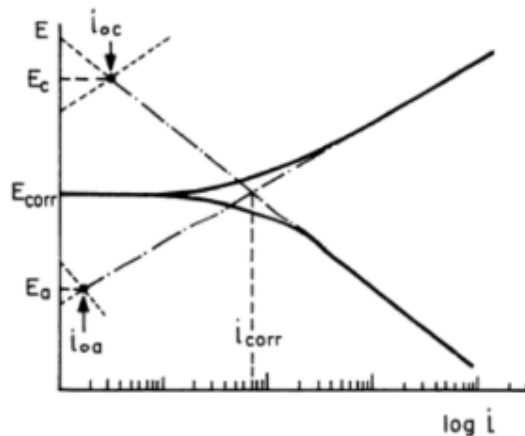


Figura 1. 11. Diagrama de Polarización, en coordenadas semilogarítmicas, para un electrodo mixto, con gran diferencia entre los potenciales de equilibrio de las reacciones parciales (Fernández J. G., 1989).

Estas están descritas por la ecuación de Butler y Volmer.

$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{\beta n F}{RT} na \right) - \exp \left(-(1 - \beta) \frac{n F}{RT} nc \right) \right) \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde:

i: Corriente de fluye entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo (A)

i_0 : Corriente de intercambio (A)

β : Pendiente de Tafel (mV/década)

F: Constante de Faraday (96500 C/mol)

R: Constante Universal de los gases (8.31 J/mol K)

T: Temperatura (K)

n: Potencial de Polarización (V)

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

$$i_a = i_0 \left(\exp \left(\beta \frac{F}{RT} na \right) \right) \quad (\text{Ec. 6})$$

$$\log(i_a) = \log(i_0) + \frac{\beta * F * n * na}{2.303 * R * T} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$na = \frac{2.303 * R * T}{\beta * F * n} \log \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad (\text{Ec. 8})$$

$$na = ba * \log \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad (\text{Ec 9})$$

Esta ecuación es de manera general para ambas ramas:

$$n = b * \log \left(\frac{i}{i_{corr.}} \right) \rightarrow n = b(\log i \pm \log i_{corr}) \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde: b son las pendientes de Tafel,

en la representación gráfica n vs log i debe ser una recta de pendiente b y ordenada al origen log (icorr).

La extrapolación de Tafel es una aproximación de alto campo de la ecuación general de Butler-Volmer para una reacción controlada por el proceso de transferencia de carga. Para determinar las pendientes se deben considerar valores de ± 300 mV a partir del potencial de corrosión (E_{corr}). El punto donde se interceptan las rectas tangentes a las curvas -pendientes de Tafel- por extrapolación determinan el punto de corte en el eje de corriente, siendo este punto la corriente de corrosión (i_{corr}).

1.10.3 Resistencia a la polarización (R_p)

Esta técnica se utiliza para medir la Resistencia de Polarización (R_p), que se define como la resistencia de un espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión está relacionada directamente con la R_p y se puede calcular de ella. Además, esta técnica se encuentra fundamentada en la ecuación de Butler-Volmer (Fernández J. G., 1989).

En esta ocasión tanto la contribución anódica como la catódica tienen gran importancia en un experimento de R_p en Acero al carbono se obtienen datos variando un rango de ± 20 mV alrededor del potencial de corrosión y la velocidad típica para un acero al carbono es de 0.1 mV/s.

Se grafica el potencial aplicado vs. corriente medida. La aplicación más útil de la medición de R_p está en el cálculo de la velocidad de corrosión.

La R_p se determina calculando la pendiente de la región lineal de la curva, Figura 1.14. Se puede observar que la pendiente tiene unidades de resistencia, por ello el nombre de Resistencia de polarización. Para calcular la velocidad de corrosión, primero se debe obtener la corriente de corrosión, i_{corr} . Para determinar esta corriente, se necesitan las pendientes de Tafel (Uruchurtu, 1990). Éstas se pueden obtener de una ejecución previa de la curva de Tafel o se pueden utilizar valores estimados o conocidos. La siguiente fórmula muestra la relación entre el valor de R_p , las pendientes de Tafel, y la velocidad de corrosión.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a * b_c}{2.303 i_{\text{corr}}(b_a + b_c)} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde: ΔE : Diferencia de potencial se expresa en Volts (V),

R_p : Pendiente de la región lineal ,

Δi : Diferencia de corriente se expresa en microamperes (μA),

b_a : Pendiente de Tafel anódica $\left(\frac{V}{\text{década}}\right)$,

b_c : pendiente de Tafel catódica $\left(\frac{V}{\text{década}}\right)$

2.303 es el factor de conversión de del logaritmo natural base diez

i_{corr} es la corriente de corrosión (μA).

El valor de R_p ayuda a estimar la vida útil de un material para resistir la corrosión. Puesto que la R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, es fácil clasificar un número de materiales de acuerdo con sus valores de R_p . Asumiendo que todas las muestras tienen la misma área de superficie, los materiales con el valor de R_p más altos presentaran una resistencia mayor ante al ataque corrosivo teniendo una menor cinética de corrosión. (Figura 1.12).

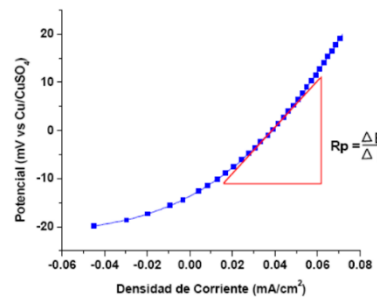


Figura 1. 12. Gráfica de resistencia a la polarización (R_p)

Ventajas de la R_p :

- Se trata de una técnica no destructiva pues emplea varias perturbaciones
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea
- No hace falta instrumentación muy sofisticada pues solamente se necesita un potencióstato y, en consecuencia, es una técnica económica.
- Para aplicar la metodología no hace falta personal especializado.

Limitaciones de la Rp:

- Es necesario que el potencial sea estable
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace poco recomendable y es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuada. (Gómez)

1.10.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Impedancia una técnica de corriente alterna, que desde los años 60 ha tenido un vertiginoso avance. El procesamiento de los resultados, control de los experimentos e interpretación de los resultados se ha facilitado mucho con la utilización de los aparatos electrónico-digitales. La corriente alterna puede pasar a través de la interfase metal-disolución, como consecuencia de la reacción electroquímica, corriente faradaica, o debido a la carga y descarga de la doble capa eléctrica, corriente no faradaica donde la suma de ambas representa la corriente total (Capela, 2003).

Esta técnica utiliza mediciones de impedancia sobre un intervalo de frecuencias que proporcionan gran cantidad de información en estudios fundamentales de electroquímica, su aplicación a la ciencia de corrosión es relativamente nueva. En la actualidad, esta técnica se ha implantado de tal manera que ha tenido un enorme impacto en el estudio de diversos problemas de corrosión.

La espectroscopia de impedancia electroquímica permite distinguir diferentes procesos que se llevan a cabo en la intercara electrodo-medio corrosivo; tales como:

- 1) Transferencia de carga
- 2) Adsorción de compuestos
- 3) Fenómenos de transporte de materia, entre otros.

Unas de las principales ventajas de la técnica de impedancia es que la utilización de una señal periódica proporciona la relación señal-ruido para señales pequeñas, y que a una frecuencia suficientemente baja el módulo de impedancia igualará la resistencia a la polarización (Child, 1999)

La impedancia de un sistema electroquímico está completamente definida por una magnitud o módulo, $|Z|$, y un ángulo de fase o argumento, φ . En electroquímica, las impedancias capacitivas se representan en la parte superior del eje imaginario.

Utilizando notación compleja, el vector impedancia se expresa:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + (-jZ''(\omega)) \quad (\text{Ec. 12})$$

Siendo:

$j = (-1)^{\frac{1}{2}}$, la unidad imaginaria

$\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia impuesta

$Z' = |Z| \cos \varphi$, la parte real

$Z'' = |Z| \sin \varphi$, la parte imaginaria

1.10.4.1 Diagrama de Nyquist

La variación de Z en función de ω , cuando se representa en el plano complejo, forma lo que se conoce como diagrama de impedancia, o diagrama de Nyquist. Este último constituye el lugar geométrico de las posiciones ocupadas por la extremidad del vector Z en su recorrido por el plano complejo (Figura 1.15). Cada punto del diagrama representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia dada.

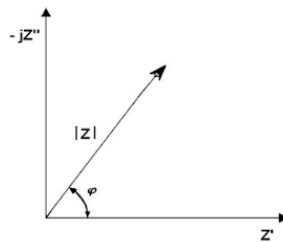


Figura 1. 13. Representación del vector impedancia en coordenadas polares, por medio del módulo $|Z|$ y el ángulo de fase φ , o en coordenadas cartesianas, por medio de los componentes Z' y Z'' (Gutiérrez, 2007)

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en un sistema electroquímico es de gran utilidad recurrir al concepto de circuito equivalente, circuito constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos que dé un comportamiento similar al del electrodo estudiado.

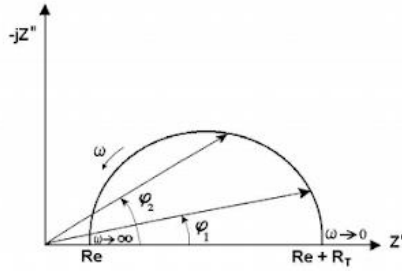


Figura 1. 14. El lugar geométrico de la sucesión de puntos por el extremo del vector impedancia con la frecuencia constituye el diagrama de impedancia (Gutiérrez, 2007).

Según Randles, la interfase electroquímica se puede representar por una impedancia faradaica, también llamada resistencia de transferencia de carga, R_{TC} , que informa del proceso de corrosión, en paralelo con la doble capa electroquímica, C_{dl} . Finalmente, en serie incluye R_e , que simula la resistencia óhmica del sistema metal-medio electrolítico. (Figura 1.15).

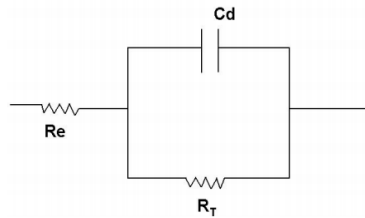


Figura 1. 15. Simulación del sistema electroquímico mediante el modelo de Randles de un condensador y una resistencia en paralelo. También incluye la resistencia del electrolito en aire (Gutiérrez, 2007).

La Figura 1.16. muestra el diagrama de impedancia que dibuja el circuito de Randles de la Figura 1.15 es posible demostrar que el diámetro de la circunferencia resulta ser R_{TC} . El punto de corte de la semicircunferencia con el eje real a frecuencias elevadas, lado izquierdo del diagrama, equivale a R_e .

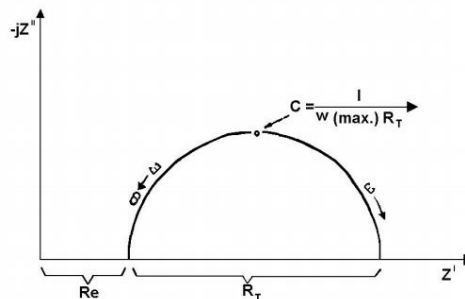


Figura 1. 16. Diagrama de Nyquist con sus componentes.

También resulta fácil demostrar que la frecuencia, ω_{max} , a la cual la semicircunferencia alcanza el punto más alto en el eje imaginario, está dada por:

$$\omega_{max} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{R_{TC}C_{dl}} \quad (Ec. 9)$$

siendo τ la constante de tiempo del sistema electrónico. Ello permite calcular la capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dl} .

1.10.4.2 Diagramas de Bode

Un diagrama de Bode es, una gráfica semi logarítmica de la magnitud (en decibeles) y de la fase (en grados) de una función de transferencia en función de la frecuencia.

Con los diagramas de Bode es posible representar gráficamente el comportamiento de un circuito eléctrico ante variaciones en la frecuencia de excitación. Es decir, cuando un circuito es sometido a señales de alimentación de frecuencia variable, se utiliza el diagrama de Bode para analizar la amplitud de la ganancia y la fase de las corrientes y los voltajes en el circuito.

Los diagramas de Bode (figura 1.17) normalmente están compuestos por un diagrama de magnitud o de ganancia y un diagrama de fase, ambos dependientes de la frecuencia angular, denotada por Φ . Debido a que esta frecuencia angular suele cubrir un amplio rango de valores, se acostumbra a utilizar una escala logarítmica en el eje horizontal para una representación de la gráfica más fácil de analizar. En el caso del diagrama de módulo, el eje vertical está formado por la ganancia del circuito, dada en decibelios (dB). En el Diagrama de Fase, el eje vertical está formado por ángulos de desfase, dados en grados.

Entonces los diagramas de Bode son un par de gráficos que representan la ganancia de un sistema y el desfase entre una señal de salida frente a una señal de entrada.

La ganancia y el ángulo de desfase se obtienen a partir de una función de transferencia, para la cual se construye el diagrama de Bode.

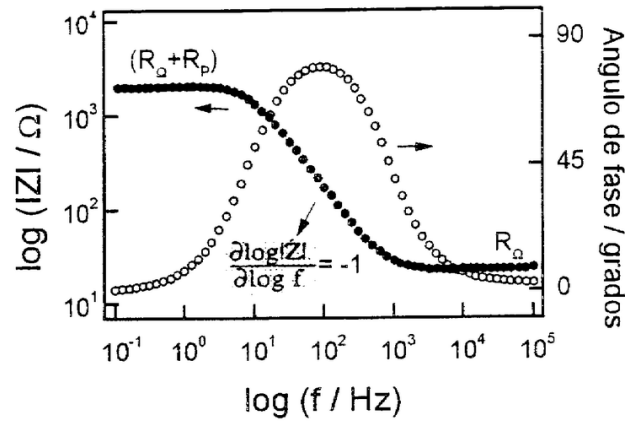


Figura 1. 17. Ejemplo de diagramas de Bode.

Sin embargo, como el eje horizontal en los diagramas de Bode se utiliza una escala de frecuencia angular, esto quiere decir que las funciones de transferencia deben estar en función de la frecuencia angular y no en función de «s».

Debido a que los sistemas para los cuales se hace el análisis de Bode son excitados por fuentes del tipo sinusoidal, es posible reemplazar las «s» de la función de transferencia $H(s)$ por « $j\omega$ », donde « j » es el operador imaginario (raíz cuadrada de -1) y « ω » es la frecuencia angular del sistema, dada en rad/s. Así, se expresa la función de transferencia $H(s)$ como $H(j\omega)$ en la Ec. 10:

$$H(\omega) = \frac{j\omega RC}{LC(j\omega)^2 + RCj\omega + 1} \quad (\text{Ec. 10})$$

Una vez se expresa la función de transferencia en función de $j\omega$ se puede construir el diagrama de Bode. (Ancor, 2020) Esta herramienta gráfica de visualización de la respuesta de frecuencia tiene varias utilidades:

- Permite visualizar cómo es la respuesta de un sistema en todo el rango de frecuencia de forma sencilla, se puede saber en qué frecuencia atenúa, en qué frecuencia amplifica, dónde hay un pico de resonancia, etc.

- Permite conocer características de la estabilidad en sistemas realimentados, en sistemas de control.
- Es aplicable en el diseño de controladores.

Los diagramas de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes.

Los diagramas de Bode más comunes son logaritmo base 10 del módulo de la impedancia $|Z|$ contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) y ángulo de fase (Φ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones del Diagrama de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS (medición de espectroscopía de impedancia electroquímica), ya que las frecuencias se identifican claramente. (Flores, 2015)

1.11 Norma ASTM A239

El Ensayo de Preece descrito en la norma “Práctica estándar para ubicar el punto más delgado en un revestimiento de zinc (galvanizado) en artículos de hierro o acero” ASTM A239 está diseñado para identificar aquellas áreas donde el recubrimiento no es uniforme mediante el uso de una solución de CuSO_4 logrando encontrar a través de depósito de Cobre sobre la superficie fallas en el recubrimiento.

Para la disolución de sulfato de cobre se preparan 36 partes en peso de sulfato de cobre en 100 partes en peso de agua destilada, se calienta la solución para lograr su completa disolución, posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se procede a Neutralizar la solución mediante la adición de hidróxido cúprico en cantidad de 18g por cada 201 ml de disolución. Se deja reposar por 24 horas y se filtra procediendo a su envasado y etiquetado en espera de su uso.

La verificación de la uniformidad de la capa de zinc o cobre se realiza según la norma (ASTM A-123 y A-239) a través del siguiente procedimiento:

- a) Se limpian las muestras con benceno o tricloroetileno, se enjuagan con agua destilada y se secan con un algodón o paño limpio.
- b) Utilizar acetona o algún otro disolvente adecuado, antes de lavarlas.
- c) Se sumergen parcialmente las muestras en la solución de ataque (CuSO_4 1M) a 20°C , donde deben quedar inmóviles exactamente 1 minuto, sin tocar las paredes del vaso ni tocarse entre sí. La relación de volumen de solución / volumen de la muestra debe mantenerse aproximadamente igual a 10/1.
- d) Después se lava con agua la superficie atacada y se seca suavemente con paño con mucho cuidado.
- e) Se repiten las inmersiones con los lavados y secados, hasta que se forme un depósito de cobre adherente, que indica que el hierro ha quedado en contacto con la solución.
- f) Una vez terminado el Ensayo la solución debe desecharse para su posterior tratamiento de residuos.

No deben tenerse en cuenta los depósitos de cobre formados a menos de 10 mm de cualquier superficie de corte o de los bordes, ni los depósitos pulverulentos y no adherentes. N.º de inmersiones: Según especificaciones del cliente o según norma ASTM 153.

El recubrimiento deberá ser liso, continuo y presentar una cierta tonalidad de brillo.

1.12 Método 509.5 del estándar militar MIL-STD-8106.

El método de niebla salina se realiza para determinar la efectividad de los recubrimientos protectores y acabados en los materiales. También se puede aplicar para determinar los efectos de los depósitos de sal en los aspectos físicos y eléctricos del material.

Este método se utiliza con la finalidad de evaluar la eficacia y la calidad de los recubrimientos protectores y acabados en materiales para localizar posibles áreas problemáticas, con deficiencias en control de calidad, diseño, defectos, etc. En un periodo de tiempo relativamente corto.

Aunque no es representativo del medio natural, este ensayo se ha utilizado para proporcionar una indicación de las posibles zonas problemáticas asociadas al medio salado.

Por lo que este método se debe aplicar a materiales que experimenten una exposición significativa a altos niveles de sal (cloruros) en la atmósfera y tener las siguientes consideraciones al llevarlo a cabo:

- ✓ Es importante mantener siempre una temperatura estable dentro del rango de los $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- ✓ Procurar que la circulación de aire en la cámara sea mínima (esencialmente nula).
- ✓ El tiempo de duración común es de 48 horas en húmedo x 48 de secado. Aunque puede reducir el tiempo siempre y cuando sea el mismo tiempo de exposición en húmedo que en seco.

El procedimiento del método es:

1. Mantener la niebla salina a $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ dos horas antes de introducir el material.
2. Atomizar el desecador con solución salina al 98% de NaCl dos horas antes de introducir el material.
3. Introducir la muestra y cronometrar el tiempo de estancia en el desecador.

4. Al querer sacar el material de la niebla salina se deja secar a temperatura ambiente procurando que fuera haya menos del 50% de humedad en comparación con la que hay en la cámara.
5. Una vez seco el material se puede proceder a la inspección física y/o química documentando el resultado obtenido.
6. Si se requiere al final se puede fotografiar el resultado.

Tiene como limitante que la representación del medio natural no es exacta por lo que sólo se considera un entorno altamente estresante para el material, situación que permite revelar posibles áreas problemáticas en éste. Por lo que es importante tener en cuenta ciertos puntos al considerar aplicar el método:

- ▣ La atmósfera marina es un medio muy complejo de duplicar debido a la vida marina y ecosistemas que añaden grandes sustancias al entorno natural.
- ▣ No se ha demostrado que resistir los efectos de esta prueba garantice que el material sobrevivirá en todas las condiciones naturales corrosivas en el medio marino.
- ▣ En esta prueba no se considera la corrosión microbiológica de microorganismos presentes en el medio. (DEFENSE, 2008)

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de material

Se caracterizó el acero a través de un análisis microestructural en Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) con electrones secundarios y retrodispersados, así como la composición química con ayuda de un espectrómetro de masas (chispa).

2.2 Aplicación del sistema

2.2.1 Limpieza

Para la aplicación de sistema de recubrimiento se hizo una preparación superficial con lija de grano número 1000 y después una limpieza ultrasónica con etanol (figura 2.1) por 15 minutos.



Figura 2. 1. Limpieza ultrasónica de láminas de acero.

2.2.2 Síntesis Sol-gel

La síntesis de la solución de sol-gel fue partiendo del alcóxido organometálico que contiene la solución precursora de silanos (TEOS) agregando etanol como disolvente y agua destilada para hidrolizar el alcóxido. La solución se preparó bajo las siguientes condiciones en proporciones molares: TEOS/H₂O/C₂H₅OH/HCl 1:4:5:0.1; el ácido se agregó para catalizar la reacción.

La mezcla fue agitada durante una hora a temperatura ambiente para completar la hidrólisis y formar así la solución de sol-gel. Posteriormente el recipiente contenedor fue sellado en su totalidad para evitar evaporación del solvente. (León, 2013)

2.2.3 Película de Silano

La película se obtuvo por la técnica “dip coating”, la placa se sumergió por 10 minutos tiempo en el cual se obtienen las mejores condiciones de síntesis de película reportados en la literatura (Nusbaum, 2017) controlando la velocidad de inmersión y retiro fijada a 1 mm/s como se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2. 2. Sistema de dip coating utilizado.

2.2.4 Secado

Después de la aplicación del recubrimiento se dejó secar a temperatura ambiente por 1 hora (figura 2.3) para después someterlo a un tratamiento térmico de 150 °C por 24 horas y posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente dentro de un disecador al vacío para su posterior manipulación.



Figura 2. 3. Secado de piezas después de dip coating.

2.2.5 Película de Cera microcristalina

Posterior a la aplicación del recubrimiento de silano se recubrió con cera Ozoquerita fundida a una temperatura de 80°C dejando en inmersión por 10 segundos bajo la misma técnica de dip coating mencionada en el punto 2.2.3.

2.2.6 Secado

Después de la aplicación del recubrimiento de cera se dejó secar a temperatura ambiente por 4 hora para después reservar dentro de un disecador al vacío, teniendo así el sistema auto ensamblado Silano+Ozoquerita.

2.3 Evaluación electroquímica

Se evaluaron las muestras recubiertas a través de técnicas electroquímicas en una solución de cloruro de sodio al 5% en peso durante 3 días tomando una medición para 12, 24, 48 y 72 horas.

Se utilizó un potenciostato ACM Instruments Modelo Gill AC, como electrolito NaCl 5% en peso, un electrodo de Ag/AgCl de referencia, una barra de grafito como contraelectrodo y las placas de acero como electrodos de trabajo, el acomodo se aprecia en la figura 2.4.

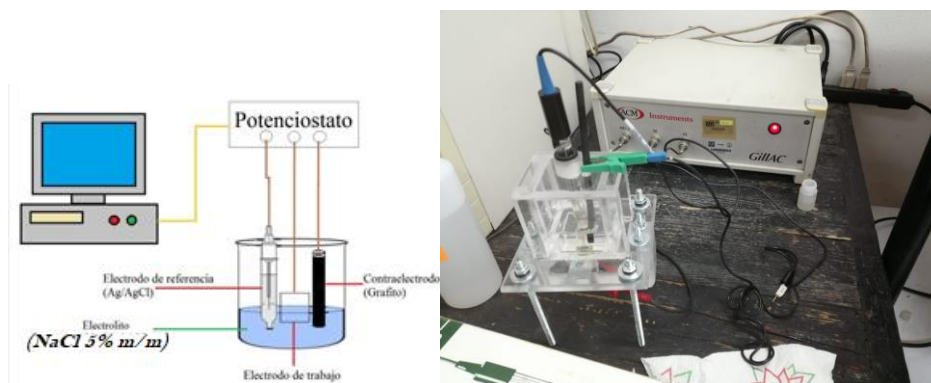


Figura 2. 4. Celda utilizada para las pruebas electroquímicas.

Las pruebas siguieron la siguiente secuencia:

- a) Monitoreo de potencial contra tiempo por 30 minutos.
- b) Espectroscopia de impedancia electroquímica con una amplitud de 20 mV en un intervalo de frecuencias de 10^4 a 10^{-2} Hz, tomando 10 puntos por década.
- c) Resistencia a la polarización con un sobrepotencial de ± 20 mV con respecto al potencial de corrosión.

2.4 Ensayo de corrosión atmosférica acelerada

En un desecador de vidrio donde se aplicó una solución sobresaturada de sal de grado analítico (KSO_4) disuelta parcialmente en agua destilada (30g KSO_4 /100g H_2O) a 20°C logrando así una humedad relativa (HR) de 98% en el sistema. (Barrera, 2020) Esta humedad fue seleccionada ya que se busca un medio lo suficientemente húmedo para poder favorecer la humectación de la superficie y el proceso corrosivo. Para el trabajo experimental se usó un desecador como el que se muestra en la figura 2.5.

Dentro del desecador se colocaron piezas por triplicado (un testigo y dos recubiertas) de Silano y Silano+Ozoquerita que se mantuvieron a 12, 24, 48 y 72 horas dentro del desecador a una HR de 98% con ciclos cada 12 horas de inmersión en solución de coluros (NaCl 5% en peso) por 5 minutos y secado al aire. Regresando al desecador en alta humedad las piezas que aún no cumplieran su tiempo dentro.



Figura 2. 5. Desecador que permite tener una atmósfera controlada para ensayo de corrosión acelerada.

Cada que las piezas se retiraban del disecador una vez terminando su tiempo, se generaba la evidencia fotográfica de su desempeño en el ensayo. Finalmente se preparaban para un análisis en MEB y microanálisis por emisión de Rayos X.

2.5 Análisis en microscopio electrónico de barrido.

El análisis microestructural en MEB se llevó a cabo utilizando Electrones Retrodispersados y Electrones Secundarios.

Para el análisis del sistema Silano+Ozoquerita se aplicó una película de grafito en aerosol para hacerlo conductor y utilizar el MEB.

2.5 Ensayo de Preece

Se realizó ensayo de Preece de acuerdo con la norma “Práctica estándar para ubicar el punto más delgado en un revestimiento de zinc (galvanizado) en artículos de hierro o acero” ASTM A239 en las superficies recubiertas de silano y de Silano+Ozoquerita en una solución de CuSO_4 1M por 1 minuto (figura 2.6), después se enjuagó delicadamente y se repitió el ciclo de inmersión al menos 3 veces, finalmente se tomaron evidencias fotográficas.

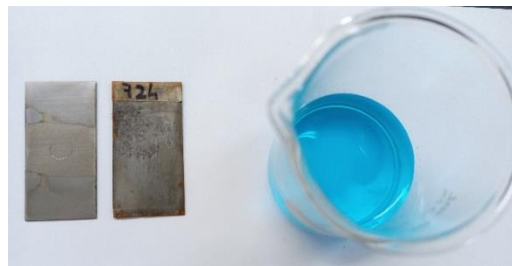


Figura 2. 6. Piezas con película de silano (Izquierda), Silano+Ozoquerita (derecha) y solución de CuSO_4 1M.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Microestructura y análisis químico

Se realizó una caracterización del material empleado durante la experimentación, para garantizar homogeneidad en las pruebas electroquímicas y en ensayo de corrosión acelerada.

En la tabla 3.1 se muestran los resultados al determinar la composición química del acero por espectroscopia de masas (chispa) y en las figuras 3.1 se muestra la microestructura del acero con aumentos de x1000 y x5000 en electrones secundarios (SED).

Tabla 3.1 Análisis Químico.

ELEMENTO	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Mg%	Fe
Muestra 1	0.1128	0.0201	0.1952	0.0103	0.0106	0.0356	99.6154
Muestra 2	0.1088	0.0197	0.1934	0.0099	0.01	0.0357	99.6225
Promedio	0.1108	0.0199	0.1943	0.0101	0.0103	0.03565	99.61895

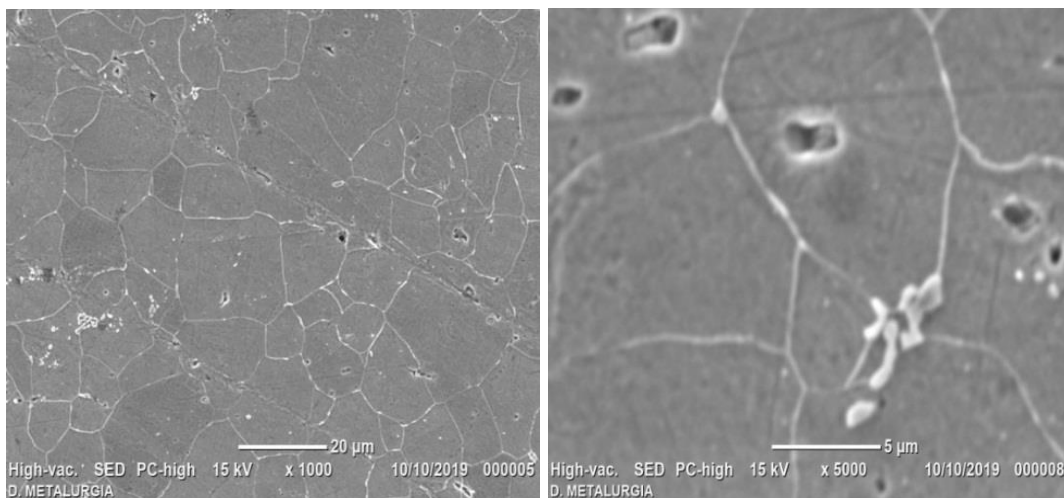


Figura 3. 1. Micrografías en MEB con electrones secundarios (SED) x1000 (izquierda) y x5000 (derecha).

Analizando la composición química es una matriz ferrítica con bajo porcentaje de carbono, y elementos como el Si, P, S, Mg y Mn están en concentraciones adecuadas para un acero bajo carbono. Con base en las micrografías la estructura de granos bien definidos y unas pequeñas colonias de ferrita corrobora lo antes mencionado, sin embargo, el material fue laminado y por ende su concentración de carbono es más baja por lo que podemos asumir que el acero con el que se trabaja es un SAE 1018.

3.2 Caracterización electroquímica en inmersión

Para tener una visión más clara del análisis de resultados de las diferentes condiciones experimentales, los resultados se organizaron por recubrimiento a continuación se abordará la película de silano evaluado por las técnicas electroquímicas ya mencionadas (R_p , OCP, EIS y CP).

3.2.1 Película de silano

3.2.1.1 Resistencia a la polarización (R_p)

Dentro de las técnicas electroquímicas se puede aplicar corriente continua a bajo campo obteniendo como respuesta la Resistencia a la polarización de la película de silano aplicada sobre la superficie metálica del acero, a continuación, se muestran los resultados de R_p obtenidos en 72 horas de inmersión en electrolito.

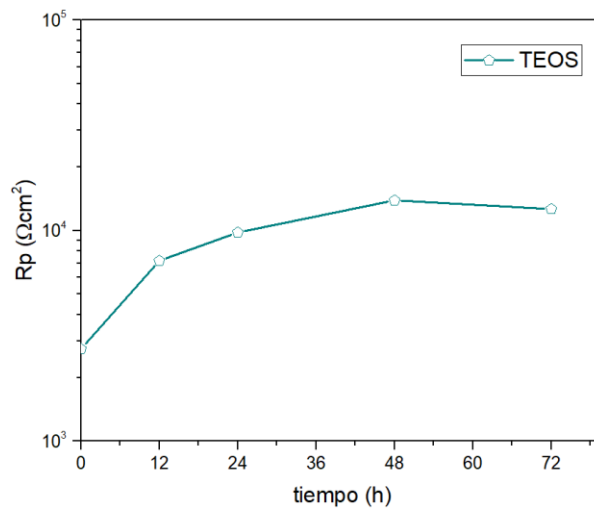


Figura 3. 2. R_p Silano

En la Figura 3.2 se observa la resistencia a la polarización de la película de silano. Indicando que en tiempo cero la R_p es de $10^{3.2} \Omega\text{cm}^2$, a 12,24,48 y 72 horas es de $10^{3.7}$, $10^4 \Omega$, $10^{4.05}$ y $10^4 \Omega\text{cm}^2$ respectivamente.

Lo que demuestra que la película de silano comienza a tener fisuras de corrosión localizada a las 12 horas y a las 48 horas de inmersión los productos de corrosión reducen considerablemente la resistencia de la película, aumentando la resistencia total.

3.2.1.2 Potencial de circuito abierto (OCP)

En la figura 3.3 se muestra la respuesta de potencial contra tiempo para el acero recubierto con una película de TEOS.

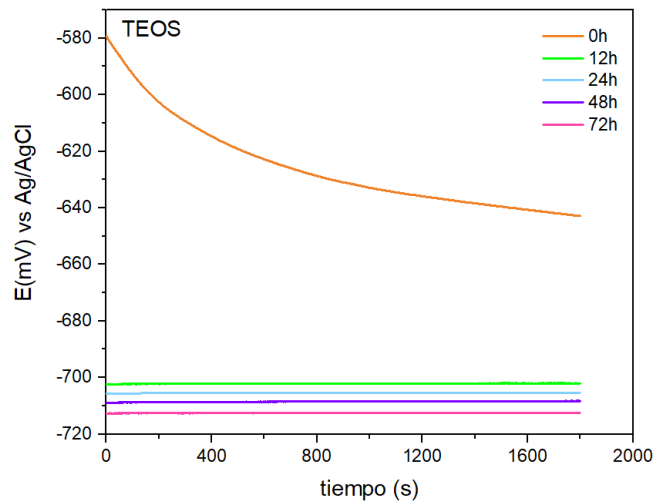


Figura 3. 3. Potencial vs tiempo Silano de tiempo cero a 72 horas.

Para hacer más claro el análisis de la respuesta del monitoreo de potencial en función del tiempo se removió la curva obtenida para el tiempo cero ya que no está en estado estacionario y no es representativo del comportamiento en función del tiempo. En la figura 3.4 se muestra el monitoreo del OCP para 12, 24, 48 y 72 horas respectivamente.

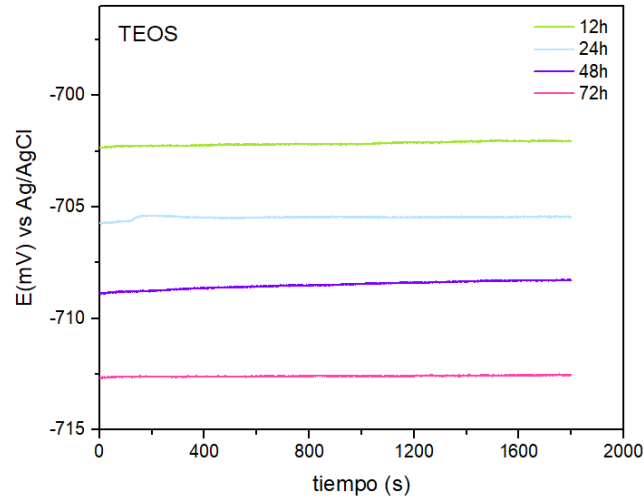


Figura 3. 4. Potencial vs tiempo silano 12-72 horas.

En 12, 24 y 48 horas el sistema se encuentra en estado estacionario, para 12 horas el potencial es de $-702.00 \text{ mV } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, para 24 horas es de $-705.00 \text{ mV } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, para 48 horas es de $-708.00 \text{ mV } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y para 72 horas este potencial no presenta grandes cambios tomando un valor promedio de $-712.69 \text{ mV } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, lo que refiere a la permanencia de la película en función de tiempo.

El desplazamiento del potencial a valores negativos representa termodinámicamente una respuesta donde la película comienza a presentar defectos teniendo una posible respuesta del acero, es decir, conforme pasa el tiempo el silano se va degradando y se tiene una superficie más activa.

3.2.1.3 Impedancia electroquímica

En la figura 3.5 se muestra el diagrama de Nyquist para la película de silano en solución de cloruro de sodio al 5% m/m en función de tiempo, donde, se observa que conforme pasa el tiempo la resistencia de la película no decrece como se muestra en el primer semicírculo que está presente en altas frecuencias, pero incrementa la resistencia total del sistema.

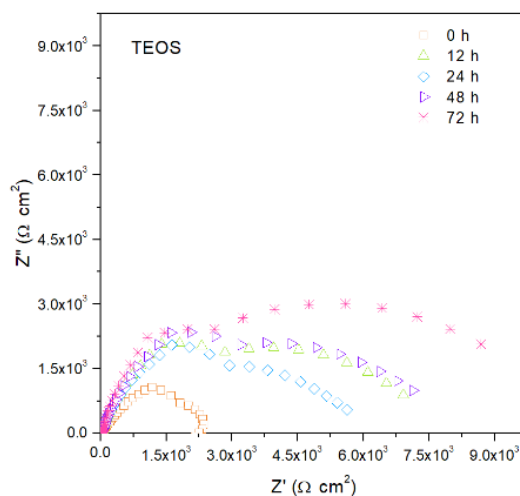


Figura 3. 5. Diagrama de Nyquist silano.

Como resultado la caracterización de otras componentes resistivas se presenta en el diagrama al presentar dos semicírculos que cambian en función del tiempo, se puede asumir que dicha respuesta (segundo semicírculo) corresponde a la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) del metal (bajas frecuencias). El silano presenta defectos puntuales que se degradan, dando lugar a fenómenos localizados de corrosión sobre el acero.

3.2.1.3.2 Diagramas de Bode

A continuación, se muestra el diagrama de Bode-módulo y Bode -ángulo para la película de silano.

En la figura 3.6 a) muestra el diagrama de Bode módulo donde el análisis se realizó solamente en bajas frecuencias ya que se asume que son los fenómenos que ocurren sobre la superficie metálica a través de la película.

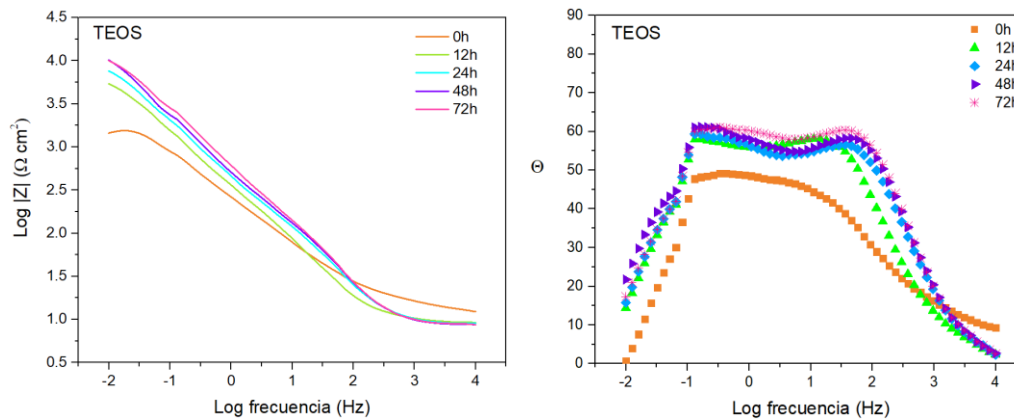


Figura 3. 6. Diagramas de Bode a) módulo y b) ángulo- silano.

Donde, para el tiempo cero el valor absoluto de la impedancia $|Z|$ es de $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ y conforme pasa el tiempo, aumenta hasta $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ para 72 horas en inmersión debido a la presencia de defectos en la superficie generando que las resistencias totales aumenten.

En la figura 3.6 b) se muestra el diagrama de Bode ángulo donde el análisis se realizó en altas frecuencias para analizar el comportamiento de desfase de señal que presenta la película en función de tiempo de inmersión. La respuesta en alta frecuencia (10^3 Hz) es aproximadamente de 65° lo que nos habla de su pobre respuesta capacitiva o aislante del silano sobre el acero, pero este desfase de señal no es nada despreciable para una delgada película que tiene la función de auto ensamblarse con el metal para evitar que la aplicación de la cera sea irreversible.

3.2.1.4 Curvas de polarización

Para el análisis de resultados de las curvas obtenidas no se realizó extrapolación de Tafel ya que el mecanismo de control es óhmico dando lugar a fenómenos de corrosión localizada, solo se determinó la densidad de corrosión por extrapolación en cambios de pendiente de la curva de polarización.

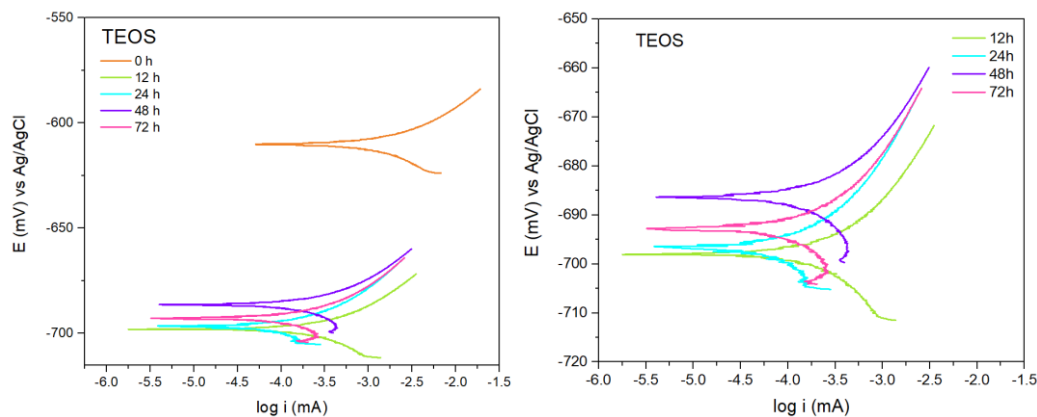


Figura 3. 7. Curvas de polarización silano.

Se tiene interés en el comportamiento de la película de silano en relación con la degradación y cambios en fenómenos localizados al modificarse la densidad de corriente ($\log i$) en función del tiempo de inmersión.

En la Figura tal 3.7 se observa que conforme pasa el tiempo, la densidad de corriente disminuye. En tiempo cero la densidad de corriente es de $10^{-2.83}$ mA/cm²; a 12, 24, 48 y 72 horas su densidad de corriente es de $10^{-3.43}$, $10^{-3.14}$, $10^{-3.28}$ y $10^{-3.30}$ mA/cm² respectivamente, este cambio demuestra nuevamente la tendencia descrita anteriormente con relación a la película en función del tiempo.

3.2.2 Sistema auto ensamblado de Silano+Ozoquerita

3.2.2.1 Rp

La Resistencia a la polarización permite conocer el comportamiento resistivo del sistema en función del tiempo de inmersión en solución de cloruros.

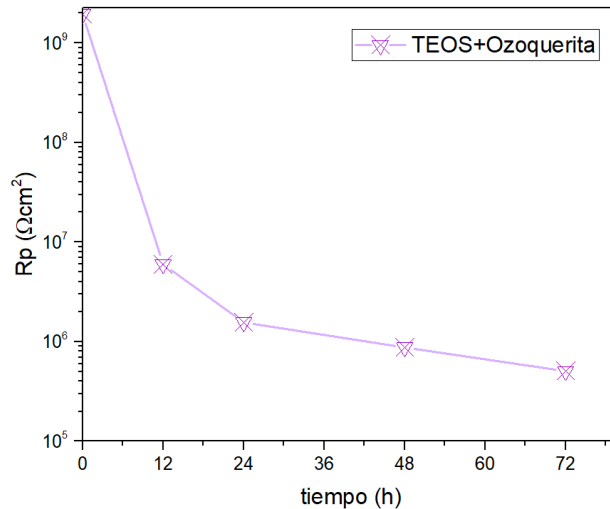


Figura 3. 8. Rp Silano+Ozoquerita

En la figura 3.8 se observa la resistencia a la polarización del sistema auto ensamblado de Silano+Ozoquerita. Indicando que en tiempo cero la Rp es de $10^{9.1} \Omega\text{cm}^2$, a 12,24,48 y 72 horas es de $10^{6.5}$, $10^{6.05} \Omega$, $10^{5.8}$ y $10^{5.4} \Omega\text{cm}^2$ respectivamente. Lo que demuestra que el sistema Silano+Ozoquerita tiene una muy alta resistencia a la polarización en comparación de una sola película delgada de silano, ya que incluso después de 72 horas de inmersión el sistema es 3 órdenes de magnitud más resistente a la polarización que la película de silano.

3.2.2.2 OCP

En la figura 3.9 se muestra la respuesta de potencial contra tiempo para el acero recubierto con el sistema auto ensamblado de Silano+Ozoquerita.

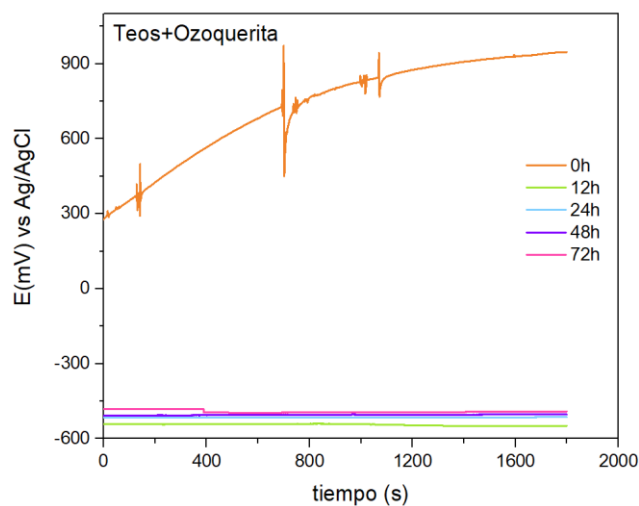


Figura 3. 9. Potencial vs tiempo Silano+Ozoquerita desde tiempo cero hasta 72 horas

Para un mejor análisis se remueve la curva obtenida para el tiempo cero dado que no está en estado estacionario por lo que no es representativo del funcionamiento en función del tiempo. En la figura tal 3.10 se muestra el monitoreo del OCP para 12, 24, 48 y 72 horas respectivamente.

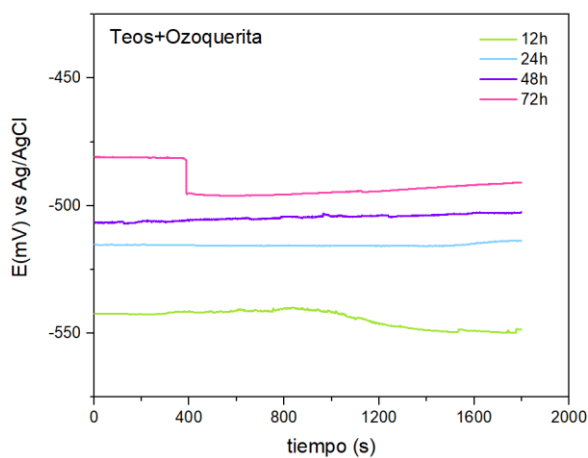


Figura 3. 10. Potencial vs tiempo Silano+Ozoquerita 12-72 horas.

El potencial cambia significativamente porque a tiempo cero está el sistema Silano+Ozoquerita en contacto con la superficie del metal.

En 12, 24 y 48 horas el sistema se encuentra en estado estacionario, para 12 horas el potencial es de $-542.10 \text{ mV } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, para 24 horas es de $-515.91 \text{ mV } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, para 48 horas es de $-504.28 \text{ mV } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y para 72 horas logra su estado estacionario después de 400 segundos este potencial no presenta grandes cambios en lo que resta de la prueba tomando un valor promedio de $-494.56 \text{ mV } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, lo que refiere a la permanencia del sistema en función de tiempo. El desplazamiento del potencial a valores negativos representa termodinámicamente una respuesta donde el sistema comienza a presentar defectos teniendo una posible respuesta del acero, es decir, conforme pasa el tiempo el sistema Silano+Ozoquerita se va degradando y se tiene una superficie más activa.

3.2.2.3 Impedancia

3.2.2.3.1 Diagrama de Nyquist

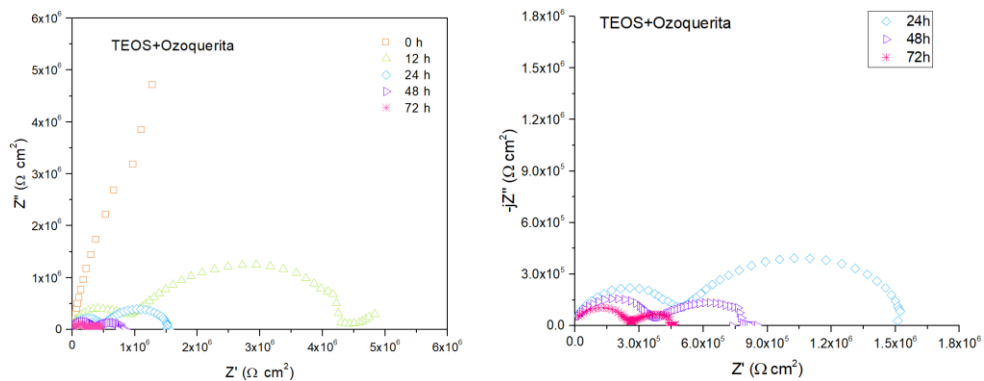


Figura 3. 11. Diagrama de Nyquist Silano+Ozoquerita.

En la figura 3.11 se muestra el diagrama de Nyquist para el sistema auto ensamblado Silano+Ozoquerita en solución de cloruro de sodio al 5% m/m en función de tiempo, donde, se observa que conforme pasa el tiempo la resistencia del sistema decrece como se muestra en el primer semicírculo que está presente en altas frecuencias, pero también decrece la resistencia total del sistema.

Como resultado la caracterización de otras componentes resistivas se presenta en el diagrama al presentar dos semicírculos que cambian en función del tiempo, se puede asumir que dicha respuesta corresponde a la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) del metal (bajas frecuencias). El sistema presenta defectos puntuales que se degradan haciendo que la cera se hidrate, dando lugar a fenómenos localizados de corrosión sobre el acero.

La película auto ensamblada no está diseñada para inmersión y por eso se rompe generando fisuras, sin embargo, al no estar en inmersión es altamente capacitiva funcionando como un recubrimiento temporal perfectamente en artefactos de hierro que se busque conservar.

3.2.2.3.2 Diagramas de Bode

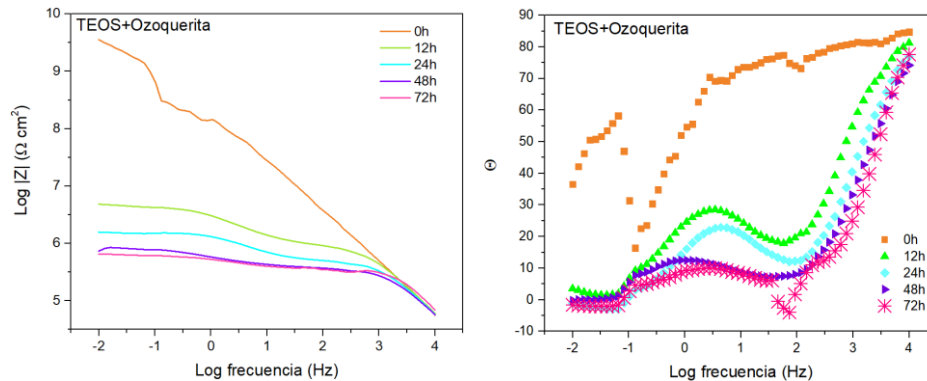


Figura 3. 12. Diagramas de Bode- a) módulo y b) ángulo- Silano+Ozoquerita.

A continuación, se muestra el diagrama de Bode-módulo y Bode -ángulo para el sistema Silano+Ozoquerita.

En la figura 3.12 a) muestra el diagrama de Bode módulo donde el análisis se realizó solamente en bajas frecuencias ya que se asume que son los fenómenos que ocurren sobre la superficie metálica a través del sistema. Donde, para el tiempo cero el valor absoluto de la impedancia $|Z|$ es de $10^{9.5} \Omega \text{ cm}^2$ y conforme pasa el tiempo, decrece hasta $10^{5.8} \Omega \text{ cm}^2$ para 72 horas en inmersión teniendo una disminución de 3.5 órdenes de magnitud demostrando la capacitancia del sistema al no estar en inmersión y después de 72 horas de estarlo, no disminuye abruptamente su desempeño.

En la figura 3.12 b) se muestra el diagrama de Bode ángulo donde el análisis se realizó en altas frecuencias para analizar el comportamiento de desfase de señal que presenta el sistema en función de tiempo de inmersión.

La respuesta en alta frecuencia (10^3 Hz) en el tiempo cero es aproximadamente de 85° , para 12,24,48 y 72 horas la respuesta es de 80,75,74 y 76° respectivamente lo que nos habla de su alta respuesta capacitiva o aislante del sistema sobre el acero logrando que haya un ángulo de desfase mayor a 70° en altas frecuencias en todos los tiempos, lo que indica que se puede considerar como un recubrimiento aislante.

3.2.2.4 Curvas de polarización

A continuación, se determinó la densidad de corrosión por extrapolación en cambios de pendiente de la curva de polarización para el sistema Silano+Ozoquerita.

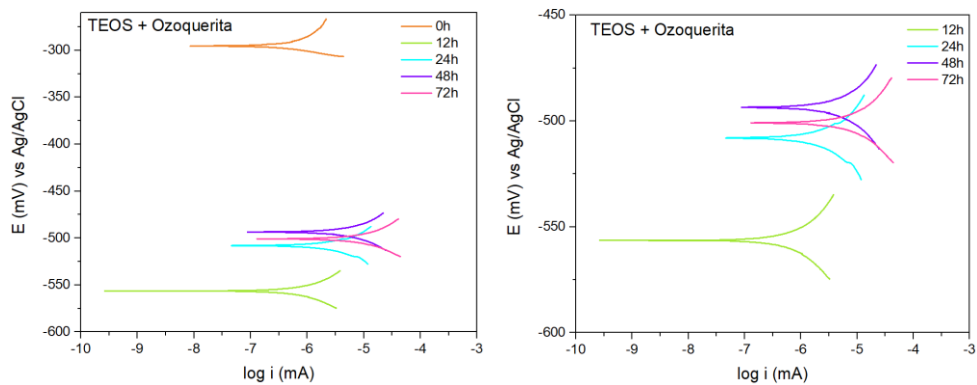


Figura 3. 13. Curva de polarización Silano+Ozoquerita.

En la figura 3.13 se muestra el comportamiento del sistema auto ensamblado en relación con la degradación y cambios en fenómenos localizados al modificarse la densidad de corriente ($\log i$) en función del tiempo de inmersión. Se observa que conforme pasa el tiempo, la densidad de corriente disminuye.

En tiempo cero la densidad de corriente es de $10^{-6.36}$ mA/cm²; a 12, 24, 48 y 72 horas su densidad de corriente es de $10^{-6.10}$, $10^{-5.39}$, $10^{-5.22}$ y $10^{-5.06}$ mA/cm² respectivamente, este cambio demuestra nuevamente la tendencia descrita anteriormente con relación al sistema en función del tiempo desplazando las curvas hacia la derecha lo que indica que hay sitios de mayor flujo de corriente, es decir, hay sitios donde el recubrimiento falla ya que no está diseñado para estar en inmersión.

3.3 Análisis visual del ensayo de corrosión acelerada.

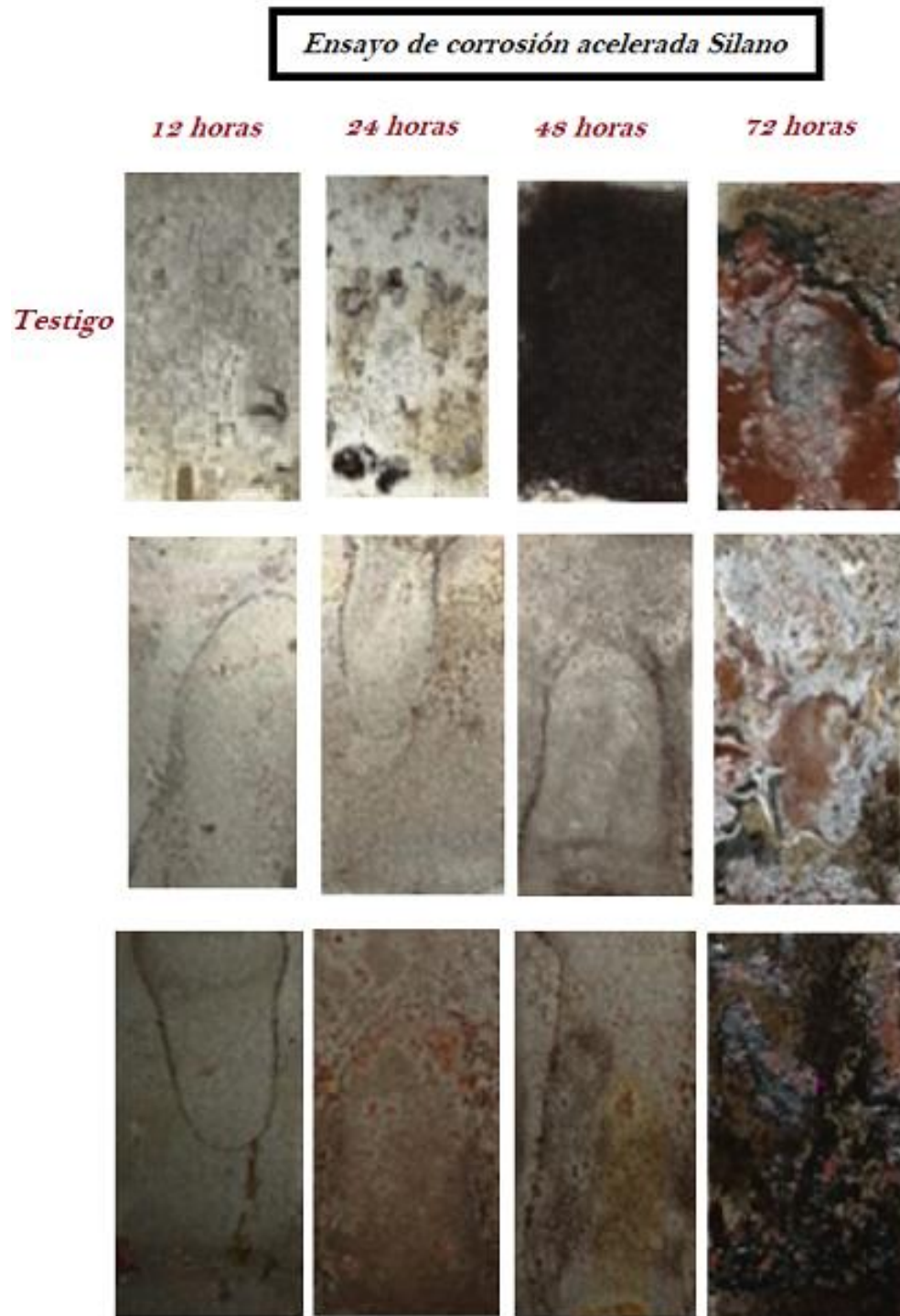


Figura 3. 14. Ensayo de corrosión acelerada Silano

En la figura 3.14 se aprecia los resultados del ensayo de corrosión sobre las placas de acero, en la primera fila se tiene los testigos de cada hora donde está la placa sin película, en las siguientes dos filas se tienen placas cubiertas con una capa de Silano por duplicado las cuales se sometieron a una cámara de atmósfera controlada.

Como se puede ver, en la fila de las placas testigo, la cantidad de productos de corrosión va aumentando conforme aumenta la cantidad de horas en exposición a la humedad y a la temperatura fija. Haciendo énfasis en las placas de 48 y 72 horas donde se aprecian productos de corrosión en gran cantidad, pero diferente coloración, esto debido a que el producto de corrosión que se aprecia en tono negro se llama óxido ferroso (FeO), altamente estudiado y referenciado (Rodríguez, 2019) es insoluble en agua y magnético, se produce por el simple contacto del oxígeno de la cámara y la placa de acero. En la placa de 72 horas se aprecia un producto de color naranja-rojizo y este se conoce como goethita el cual es un oxi-hidróxido de hierro III ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) insoluble en agua, el cual se produce por el contacto de humedad en el ambiente y en la superficie suele aparecer como precipitado primario en ambientes hidrotermales, marinos y pantanosos después de la oxidación de aguas que contengan Fe^{2+} .

Al ver las filas siguientes, estas se recubrieron con una capa de Silano y la prueba se hizo por duplicado, donde se puede apreciar que la cantidad de productos de corrosión en comparación con las placas testigos disminuyó considerablemente teniendo presencia de goethita en todas excepto en el duplicado de 72 horas donde se obtuvo óxido ferroso. Además, hay que resaltar que los productos de corrosión en las placas con película de silano se depositaron en las orillas y en donde se generó corrosión localizada.

Ensayo de corrosión acelerada Silano+Ozoquerita

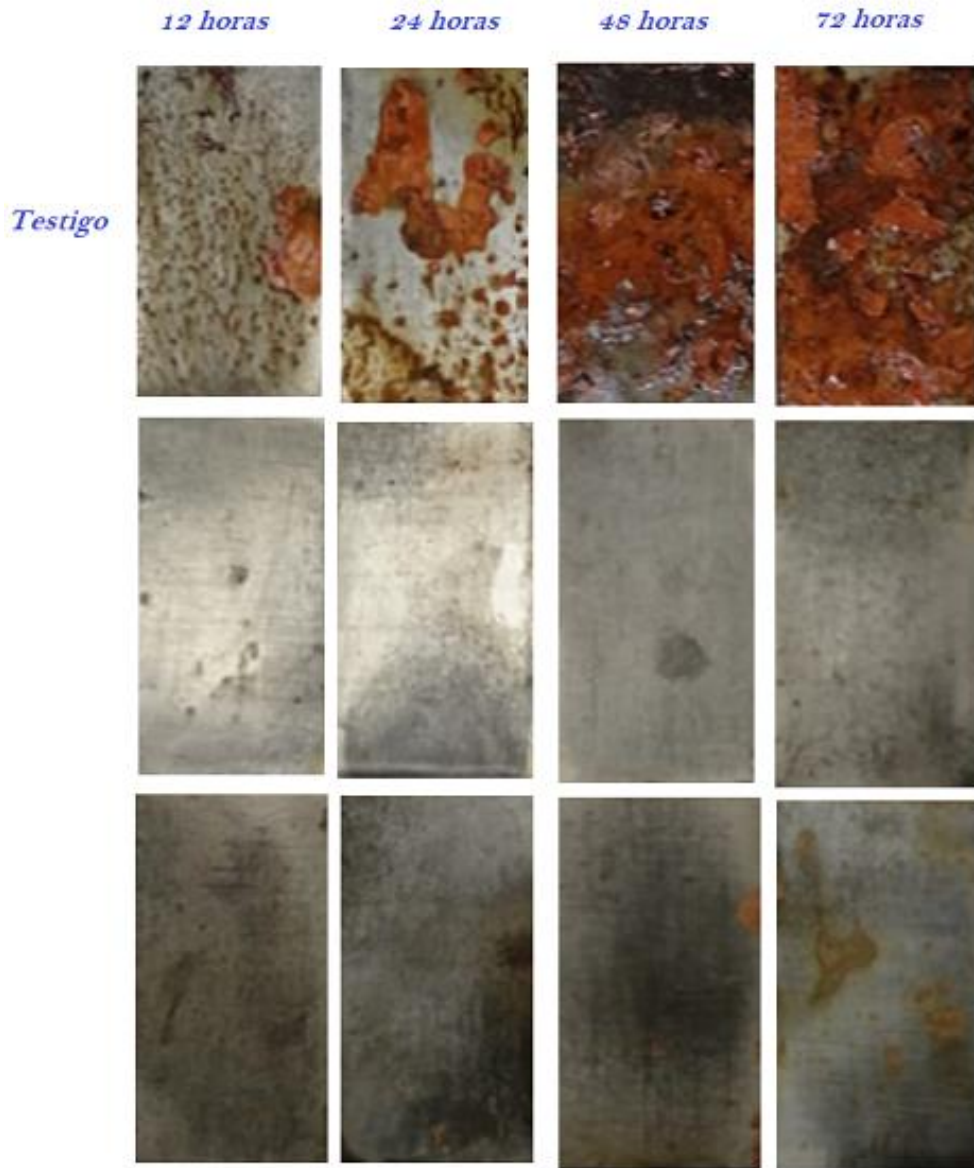


Figura 3. 15. Ensayo de corrosión acelerada Silano+Ozoquerita.

En la figura 1.15 se aprecia el mismo orden de placas, en la primera fila las piezas testigo y en las dos subsecuentes las placas cubiertas con una película de silano y otra película de cera Ozoquerita por duplicado expuestas por 12, 24, 48 y 72 horas en la cámara de atmósfera controlada.

Se puede apreciar que los productos de corrosión en la superficie fueron en aumento conforme se prolongó su estancia en la cámara de atmósfera controlada. En las cuatro placas de la fila de testigos se aprecia la goethita, pero en la de 48 horas también se presentó el óxido ferroso, aunque en menor cantidad en la parte superior. En las filas subsecuentes se aprecia una gran resistencia a la corrosión en comparación con las piezas testigo y con las piezas que sólo tienen la película de silano. Por lo que se aprecia que una capa de Silano no es resistente a la corrosión en inmersión en medio marino, pero el ensamble de ambas películas (Silano+Ozoquerita) brindan una mayor resistencia a la corrosión incluso a exposiciones de alta humedad y tiempo prolongado.

3.3.1 12 horas

3.3.1.1 Micrografía y análisis puntual

Tomando el análisis visual como punto de partida, se llevaron las piezas al MEB para realizar un análisis puntual a x240 de los defectos superficiales presentes. Se aprecia en la figura 3.16 la pieza testigo donde la composición de los productos de corrosión son mayormente goethita. En la figura 3.17 está la pieza con el sistema Silano+Ozoquerita presenta en la superficie hay una gran presencia de carburos.

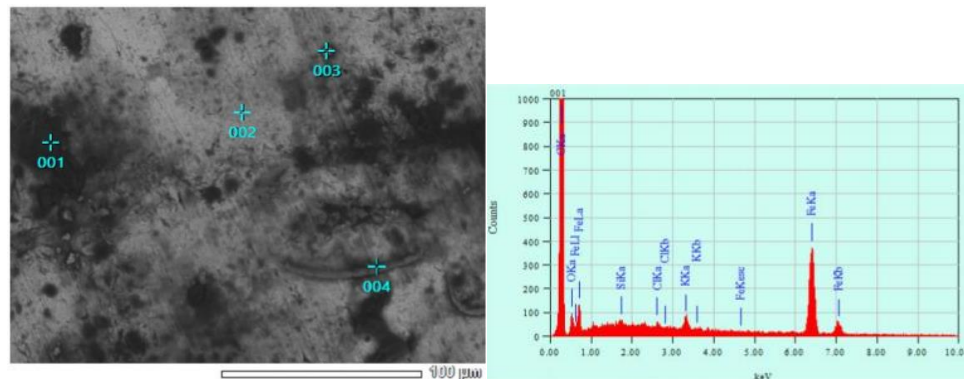


Figura 3. 16. Micrografía en MEB x240 (BED-C) y XRF puntuales 12 horas Testigo

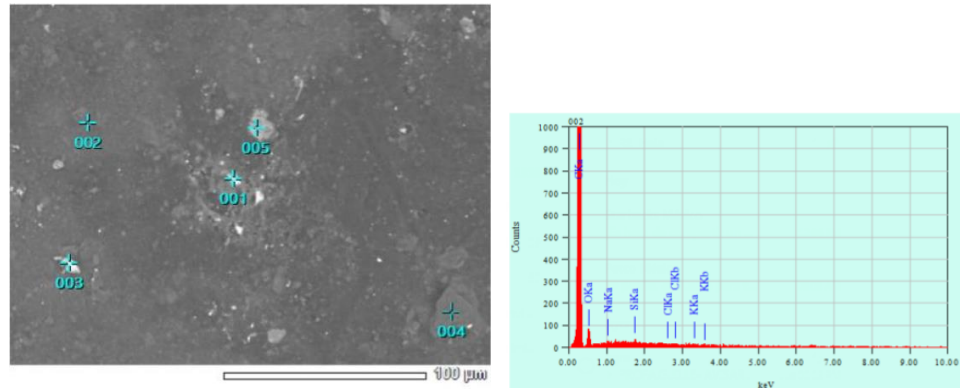


Figura 3. 17. Micrografía en MEB x240 (BED-C) y XRF puntuales 12 horas Silano+Ozoquerita.

3.3.1.2 Mapeo de 7 elementos

Una vez teniendo visualización y análisis puntual se puede ver la variación de presencia de 7 elementos en un mapeo superficial de ambas piezas en la figura 3.18. En la pieza testigo los carburos, óxidos, cloruros y hierro son muy abundantes. Mientras que en la superficie de la pieza recubierta el carburo se aprecia similar, el oxido aumenta y los cloruros disminuyen.

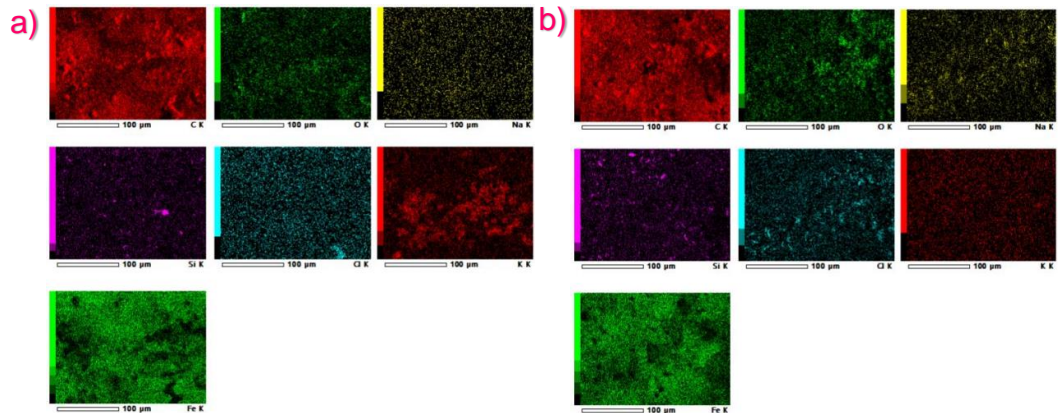


Figura 3. 18. Mapeo de 7 elementos en MEB 12 horas Testigo (izquierda) y Silano+Ozoquerita (derecha).

3.3.2 24 horas

3.3.2.1 Micrografía y análisis puntual

Después de realizar su análisis visual se llevaron las piezas al MEB para realizar un análisis puntual de los defectos en la superficie de ambas piezas.

La figura 3.19 muestra la superficie de la pieza testigo y se aprecia que existe una gran cantidad de carburos, hierro, sodio y cloruros. La figura 3.20 muestra la pieza recubierta con alta presencia de carburos, hierro, sodio, aluminio y silicio. Lo que indica que el recubrimiento tiene fisura y permitió el contacto de varios iones con el metal.

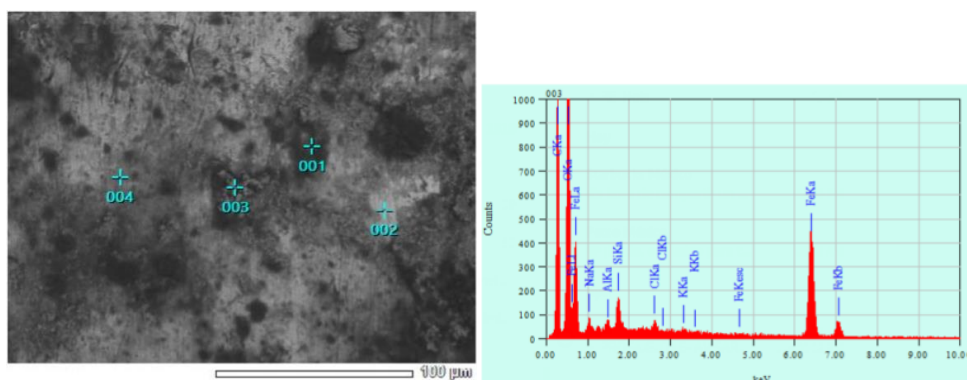


Figura 3. 19. Micrografía en MEB x240 (BED-C) y XRF puntuales 24 horas Testigo.

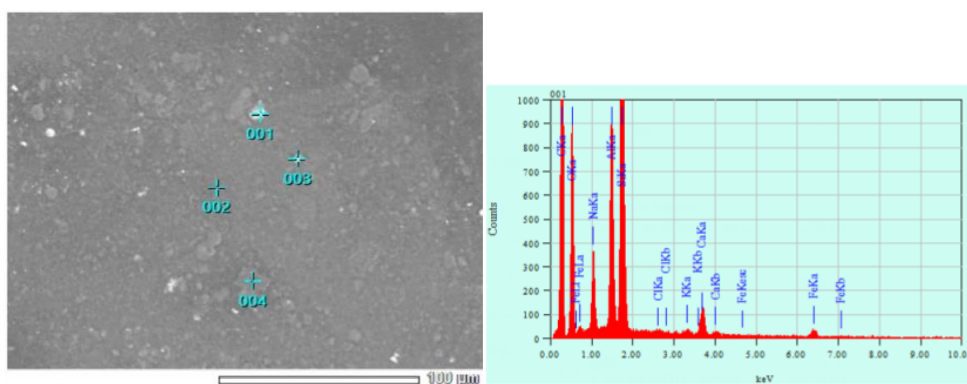


Figura 3. 20. Micrografía en MEB x240 (BED-C) y XRF puntuales 12 horas Silano+Ozoquerita.

3.3.2.2 Mapeo de 7 elementos

Una vez analizadas ambas superficies se realizó un mapeo de 7 elementos donde se busca visualizar mayor o menor presencia de ciertos elementos sobre la superficie. En la figura 3.21 a) se analizó la pieza testigo y se aprecia que la concentración de carbono, oxígeno, sodio, cloro, y hierro es considerablemente más alta que la pieza recubierta que se muestra en la figura 3.21 b).

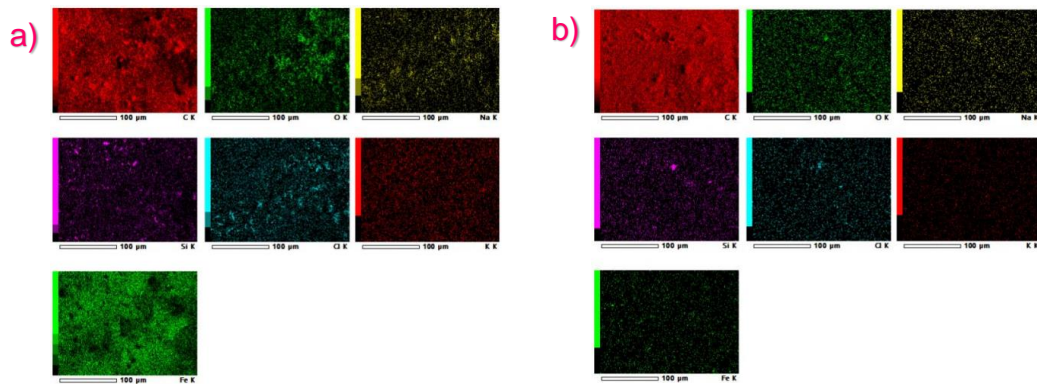


Figura 3. 21. Mapeo de 7 elementos para 24 horas a) testigo y b) Silano+Ozoquerita.

3.4 Ensayo de Preece

En las Figuras 3.31 y 3.32 se aprecia el antes y el después del ensayo de Preece, el cual mostró que, en la pieza recubierta con Silano, los poros son grandes y permiten el contacto de los iones del CuSO_4 con la superficie del acero, generando un depósito de cobre en las partes donde la capa no es homogénea, esté mal sellada o sea muy porosa. El caso contrario sucedió con la pieza recubierta de Silano+Ozoquerita donde no hubo depósitos de cobre visible, pues al ser una capa más gruesa la porosidad es casi nula.



Figura 3. 22. Ensayo de Preece antes (izquierda) y después(derecha).

4. CONCLUSIÓN

- ✓ Basado en el análisis de resultados este recubrimiento sirve como una barrera de corrosión efectiva que mejora la resistencia a la corrosión de los artefactos en vías de conservación.

5. REFERENCIAS

- ▣ Acosta, D. M. (2007). Síntesis y Caracterización de materiales híbridos versátiles Pmma-SiO₂ para el desarrollo de recubrimientos. *Tesis*, 5,7,11,12. México: CIDETEQ.
- ▣ Ancor, D. A. (2020). *Realización de un sistema básico para la ecualización de señales de audio*. Universidad de La Laguna, Ingeniería Industrial. Santa Cruz de Tenerife, España: Universidad deLa Laguna. Recuperado el 03 de octubre de 2021
- ▣ Andrés, F. J. (2000). Corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma base cobre para aplicaciones tecnológicas. En J. M. Casademon, *Caracterización de la cinetica de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma base cobre para aplicaciones tecnológicas*. (pág. 300). Barcelona, España: Universidad Politecnica de Cataluya.
- ▣ Barrera, P. R. (2020). *EVALUACIÓN DE NUEVOS RECUBRIMIENTOS PARA LA CONSERVACIÓN DE PATRIMONIO CULTURAL METÁLICO A TRAVÉS DE GRÁFICOS RECURSIVOS*. CDMX: Tesis Doral .
- ▣ Calderon, J. A. (Septiembre de 2006). Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino. *Revista Facultad de Ingenieria N° 38*, 20-30.
- ▣ Capela, J. (2003). Generalización of a linear model of electrochemical impedance. *Eclética Química*, 28, 28-35.
- ▣ Cerrud Sánchez, S. M. (Julio de 2003). Corrosión y Protección. UDIATEM.

- ▣ Child, T. F. (1999). *Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion*. 1999: Transactions of the Institute of Metals Finishing.

- ▣ DEFENSE, D. a. (31 de Octubre de 2008). ENVIRONMENTAL ENGINEERING CONSIDERATIONS. *MIL-STD-810G, TEST METHOD STANDARD*, 199-208. AMSC.

- ▣ Diaz, E. G. (2011). *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálic*.

- ▣ Fernández, J. A. (1984). Teoría y Práctica en La Lucha Contra la Corrosión. *Tesis*. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, España.

- ▣ Fernández, J. G. (1989). *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Madrid, España: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

- ▣ Flores, J. M. (11 de Noviembre de 2015). *depa.fquim.unam.mx*. Recuperado el 03 de Octubre de 2021, de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>

- ▣ Gómez, F. J. (s.f.). *Técnicas Electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión*. Ciudad de México: Dpto. Ing. Metalúrgica, FQ. UNAM.

- ▣ Gutierrez., K. M. (2007). Obtención y Caracterización de alcóxidos a partir de precursores de Silicio para síntesis de SiO₂. *Tesis*. Bogotá, Colombia: Dpto de Ingeniería Química. Universidad de los Andes.

- ▣ Horie, C. V. (2013). *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings: Elsevier Science*.

- ▣ INAH. (08 de junio de 2019). *Instituto Nacional de Antropología e Historia*. Obtenido de Especialistas del metal: <https://inah.gob.mx/boletines/2046-especialistas-del-metal>

- ▣ León, S. L. (2013). *TESIUNAM*. Obtenido de Tesis doctoral: https://tesiunam.dgb.unam.mx/F/NNMUGCTSVTAXAKBG3HTXL3SSV424UNSV7G7FEMFA3EQIDLTSTT-00869?func=full-set-set&set_number=310281&set_entry=000001&format=999

- ▣ Mary Ann Liebert, I. P. (2014). Final Report on the Safety Assessment of Fossil and Synthetic Waxes . *JOURNAL OF THE AMERICAN COLLEGE OF TOXICOLOGY*, 48-94.

- ▣ Morales, M. C. (Octubre de 2004). Recubrimientos de SiO₂ híbrida obtenidos por Sol-gel como protección frente a la corrosión ácida. *Tesis*. Nuevo León, Monterrey, México: Universidad Autónoma de Nuevo León.

- ▣ Nusbaum, D. A. (Abril de 2017). A method of conserving ancient iron artefacts retrieved from shipwrecks. *El SEVIER*, 1-15.

- ▣ Rodríguez, R. C. (2019). *Evaluación de la corrosión atmosférica del acero expuesto en diversas atmósferas*. Nuevo Leon, Monterrey, México: UNAL.

- ▣ Sandra R. Kunst, J. F. (2011). Obtención y Caracterización de Revestimientos Protectores a Base de Silanos para la Protección de Aceros Galvanizados. *Información Tecnológica*, 22(5), 67-78.

- ▣ Scriven, L. (1988). *Physics and applications of dip coating and spin coating*. Reino Unido, Inglaterra: Better ceramics through chemistry.

- ▣ Seinfeld, J. H. (2012). Chemical Engineering: An Introduction. *Aiche Journal*, 58(4), 1306-1308.

- ▣ Uruchurtu, C. J. (1990). *Técnicas Electroquímicas aplicadas al control y seguimiento de la corrosión*. México: IMICORR.