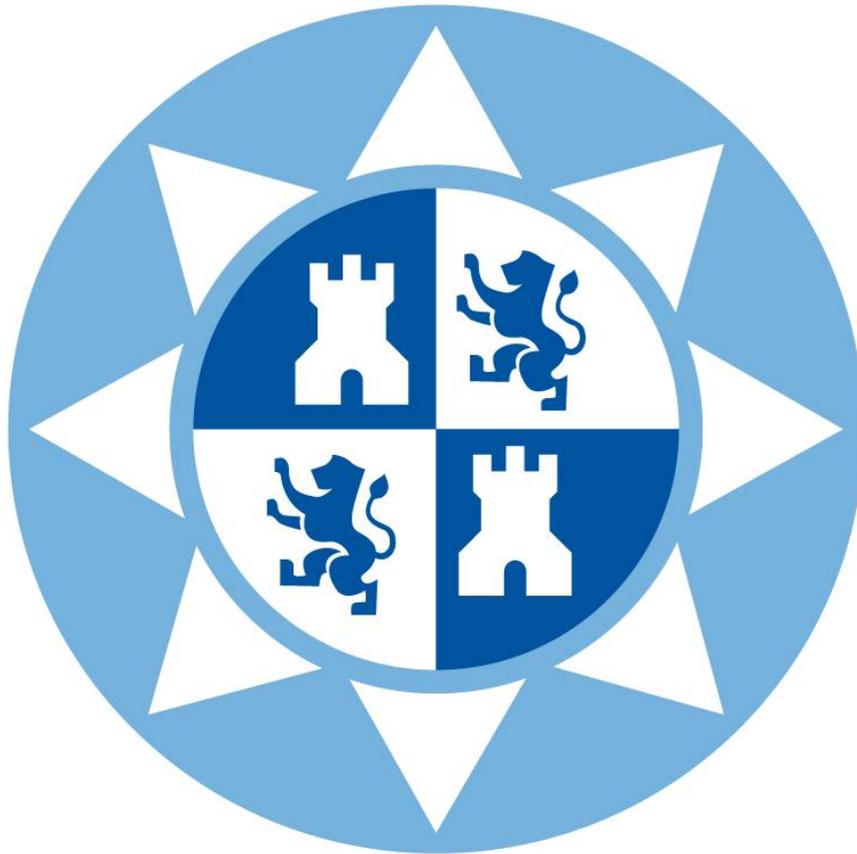


**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Naval y Oceánica**



***Estudio de recubrimientos protectores en ambiente marino para la aleación de magnesio AZ31B mediante el líquido iónico LMP-102***

**Titulación:** Ingeniería Técnica Naval.

**Alumno/a:** Blanca Roncero Peña.

**Directores:** Ginés Martínez Nicolás.

Ana Eva Jiménez Ballesta.

**Estudio de recubrimientos protectores en  
ambiente marino para la aleación de  
magnesio AZ31B mediante el líquido iónico  
LMP-102.**

Blanca Roncero Peña

Universidad Politécnica de Cartagena

# Agradecimientos

Al Dr. Ginés Martínez Nicolás por dirigir este proyecto, su constante dedicación, supervisión y ayuda.

A la Dra. Ana Eva Jiménez Ballesta por estar a mi lado en todo momento, por su paciencia y gran dedicación.

A la Dra. M<sup>a</sup> Dolores Bermúdez Olivares por poner a mi disposición su conocimiento y toda la ayuda prestada durante la realización de este proyecto.

Al Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación de la Universidad Politécnica de Cartagena por poner a mi disposición los medios necesarios para la realización de este proyecto.

A mis padres y hermanos por su ayuda y por su comprensión en los momentos difíciles pasados durante mis años de estudio. Gracias por todo.

A Paco por todo su apoyo, por estar ahí en todo momento, sacar lo mejor de mí y compartir conmigo esa ilusión por ser Ingeniera.

# ÍNDICE

---

## PRESENTACIÓN.

## ABREVIATURAS.

## CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.

### 1. Corrosión. Fundamentos.

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Clasificación y características de los procesos de corrosión | 8  |
| 1.2 Corrosión electroquímica                                      | 10 |
| 1.3 Potencial de corrosión de un sistema                          | 12 |
| 1.4. Series galvánicas  | 12 |
| 1.5 El problema de la corrosión en ambiente marino. Factores      | 12 |
| 1.6 Protección de los metales frente a la corrosión               | 13 |

### 2. Curvas de polarización.

|   |    |
|---|----|
| 2.1 Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión  | 14 |
| 2.2 Características generales de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión | 15 |

### 3. Pasivación.

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Concepto   | 16 |
| 3.2 Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivables | 16 |

### 4. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picadura

19

### 5. Líquidos iónicos.

|   |    |
|---|----|
| 5.1. Introducción                         | 21 |
| 5.2 Propiedades físico-químicas           | 21 |
| 5.3. Comportamiento frente a la corrosión | 23 |
| 5.4 Aplicaciones de los líquidos iónicos  | 23 |

## **6. El Magnesio y sus aleaciones.**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>6.1 Introducción</b>                                 | <b>24</b> |
| <b>6.2. Obtención del magnesio</b>                      | <b>25</b> |
| <b>6.3 Especificación de las aleaciones de magnesio</b> | <b>25</b> |
| <b>6.4 El magnesio y la corrosión</b>                   | <b>25</b> |

## **CAPÍTULO II: OBJETIVOS DEL PROYECTO**

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| <b>1. Objetivos</b> | <b>27</b> |
|---------------------|-----------|

## **CAPÍTULO III: MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN**

### **1. Materiales utilizados**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| <b>1.1 Aleación de magnesio AZ31B</b> | <b>29</b> |
| <b>1.2 Líquido iónico LMP-102</b>     | <b>30</b> |
| <b>1.3 Agua de mar</b>                | <b>31</b> |

### **2. Equipos utilizados.**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.1 Preparación de las probetas</b>   | <b>32</b> |
| 2.1.1 Cortadora de precisión             | 32        |
| 2.1.2 Pulidora Metalográfica             | 32        |
| 2.1.3 Papeles de desbaste                | 33        |
| 2.1.4 Toma de medidas                    | 34        |
| <b>2.2 Medida de la rugosidad</b>        | <b>34</b> |
| 2.2.1 Perfilómetro óptico de no contacto | 34        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.3 Ensayos electroquímicos</b>              | <b>35</b> |
| 2.3.1 Potenciostato                             | 35        |
| 2.3.2 Electrodo de referencia                   | 37        |
| 2.3.3 Medidor de pH                             | 37        |
| 2.3.4 Medidor de conductividad                  | 38        |
| <b>2.4 Estudio de los resultados</b>            | <b>39</b> |
| 2.4.1. Microscopio óptico                       | 39        |
| 2.4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM) | 39        |

## **CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **1 Ensayos de corrosión electroquímica**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1.1 Corte de las probetas</b>                 | <b>42</b> |
| <b>1.2 Desbaste general de las probetas</b>      | <b>43</b> |
| <b>1.3 Medida de la rugosidad</b>                | <b>43</b> |
| <b>1.4 Preparación de la celda electrolítica</b> | <b>44</b> |
| <b>1.5 Conexión al potenciostato</b>             | <b>44</b> |
| 1.5.1 Ensayo de potencial de circuito abierto    | 45        |
| 1.5.2 Trazado de la curva de polarización        | 45        |
| 1.5.3 Cronoamperimetría                          | 45        |
| <b>1.6 Obtención de los resultados</b>           | <b>46</b> |

### **2. Ensayos de inmersión**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.1. Corte, desbaste y medida de la rugosidad</b> | <b>47</b> |
| <b>2.2 Inmersión de las probetas</b>                 | <b>47</b> |
| <b>2.3 Obtención de los resultados</b>               | <b>48</b> |

## **CAPÍTULO V: DISCUSIÓN DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN.**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Ensayos sobre discos magnesio en agua de mar</b> | <b>50</b> |
|--|-----------|

|  |    |
|--|----|
| 1.1 Ensayo de Potencial de circuito abierto                          | 51 |
| 1.2 Trazado de las curvas de polarización                            | 56 |
| 2. Ensayos sobre discos de magnesio en líquido iónico                | 58 |
| 2.1 Ensayo de Potencial de circuito abierto                          | 58 |
| 2.2 Trazado de las curvas de polarización                            | 63 |
| 2.3 Cronoamperimetría  | 64 |
| 3. Ensayos sobre discos de magnesio con recubrimiento en agua de mar | 75 |
| 3.1 Ensayo de Potencial de circuito abierto                          | 75 |
| 3.2 Trazado de las curvas de polarización                            | 79 |
| 4. Ensayos de inmersión  | 81 |
| 4.1 Ensayo de inmersión 24h  | 82 |
| 4.2 Ensayo de inmersión 48h  | 83 |

## **CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES.**

|              |    |
|--------------|----|
| Conclusiones | 89 |
|--------------|----|

## **ANEXOS**

## **BIBLIOGRAFÍA**

# ABREVIATURAS UTILIZADAS

---

|                       |  |
|-----------------------|--|
| <b>s</b>              | Segundos   |
| <b>h</b>              | horas  |
| <b>EDS</b>            | Electron Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia Electrónica de Barrido) |
| <b>LI</b>             | Líquido Iónico   |
| <b>LMP102</b>         | 1-Ethyl-3-methylimidazolium methyl-phosphonate                           |
| <b>AZ31B</b>          | Aleación de Magnesio (Aleantes: Aluminio 3%, Zinc 1%)                    |
| <b>OCP</b>            | Ensayo electroquímico de potencial libre.                                |
| <b>Rpm</b>            | Revoluciones Por Minuto  |
| <b>Ra</b>             | Rugosidad media  |
| <b>Rt</b>             | Rugosidad total  |
| <b>Sa</b>             | Altura media   |
| <b>Sq</b>             | Altura total   |
| <b>Ecorr</b>          | Potencial de Corrosión   |
| <b>atm</b>            | Atmósfera (presión)  |
| <b>Ef</b>             | Potencial de Flade   |
| <b>Ep</b>             | Potencial de pasivación  |
| <b>E<sub>TP</sub></b> | Potencial de transpasivación   |
| <b>E*p</b>            | Potencial de picadura  |
| <b>Er</b>             | Potencial de ruptura   |
| <b>Epr</b>            | Potencial de protección  |
| <b>I<sub>cr</sub></b> | Intensidad de corriente crítica  |

# PRESENTACIÓN

---

El objetivo del presente proyecto es evaluar los distintos conceptos teóricos relacionados con la corrosión y analizar las medidas de protección para evitarla. En concreto, el estudio se basa en la protección de una aleación de magnesio frente a uno de los mayores problemas desde el punto de vista de la industria que nos enfrentamos hoy en día: la corrosión.

Tal es mi preocupación por este campo, no sólo por las pérdidas económicas que está generando a las instituciones sino también por las vidas humanas que se han perdido a lo largo de los años. La corrosión la considero un problema que los ingenieros debemos estudiar, analizar y aportar soluciones eficientes y reales.

Asimismo decir que si el estudio de las causas de la corrosión nos permite aumentar el conocimiento pudiendo reducir la frecuencia de los fallos estaremos aportando nuestro granito de arena a la ciencia. También es motivo de mi agradecimiento a esos expertos profesores con los que me he ido encontrando a lo largo de mi paso por la Universidad Politécnica de Cartagena, aquellos que imparten con ilusión y entusiasmo sus asignaturas, habiendo despertado en mí esa inquietud e interés por este campo de la ingeniería.

Este Proyecto Fin de Carrera consta de una parte teórica donde se explica al lector los conceptos previos y necesarios para facilitar la comprensión de dicho estudio, y una parte experimental, donde se realizará un estudio del Magnesio en diferentes medios y condiciones, analizando todo resultado mediante microscopía óptica y electrónica.

Dicha presentación es un resumen al margen de tecnicismos que serán introducidos en los siguientes capítulos para posteriormente poder definir los verdaderos objetivos de esta investigación.

Por último y sin adelantar ningún resultado, el lector podrá encontrar al finalizar la lectura de este proyecto una conclusión final con los resultados de dicha investigación.

Cartagena, 10 de Septiembre de 2011



# CAPÍTULO I

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

---

### 1. CORROSIÓN. FUNDAMENTOS

La **corrosión** se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque por su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna.

La importancia de la corrosión dentro de la Ingeniería de Materiales moderna surge a partir de la sustitución parcial de los materiales utilizados típicamente por el hombre en sus albores (oro, plata, cobre) a través de unos nuevos que son menos nobles y más económicos.

La corrosión causa un enorme daño a la economía de los países. Esto se manifiesta en las pérdidas irreversibles anualmente de millones de toneladas de metales, es más entre el 3 y el 4% del PIB de un país se pierde como consecuencia de los procesos de corrosión y degradación de materiales. También se estima que entre el 20 y el 25% de estas pérdidas puede evitarse si se utilizan los materiales y métodos de protección adecuados. Por tanto, el estudio de fenómenos de corrosión y métodos de protección sigue siendo de gran importancia tecnológica hoy en día.

#### 1.1 Clasificación y características de los procesos de corrosión.

Es posible clasificar los distintos procesos de corrosión recurriendo a criterios muy variados. A continuación se expondrán las dos clasificaciones más importantes para clasificar dicho proceso:

- Clasificación según la morfología del ataque:

*a) Corrosión uniforme, homogénea o generalizada.* El ataque se extiende de forma homogénea, sobre toda la superficie metálica y, por tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos.



*b) Corrosión en placas o selectiva.* El ataque no redistribuye de forma homogénea, localizándose, por el contrario, en determinadas zonas de la superficie metálica. Uno de los casos más característicos en que se da esta forma de corrosión es en aleaciones que presentan distintas fases con diferentes contenidos en los diversos metales en los que están constituidas. Estas fases, con diversa composición química, presentan también diferente comportamiento frente a la corrosión en determinados medios agresivos, originándose, en ocasiones, el ataque selectivo sobre alguna de ellas permaneciendo inalteradas otras. Esta corrosión puede considerarse un caso intermedio entre la corrosión uniforme y la corrosión por picadura.

*c) Corrosión por picaduras.* El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez. El fenómeno se da preferentemente en materiales metálicos pasivables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva. La pérdida de material es pequeña debido a lo reducido de la superficie afectada, pero los daños que puede causar a menudo son importantes.

*d) Corrosión en resquicio.* Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas, y en general en aquellas regiones mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo está condicionada y es, en general, difícil. Muy a menudo el ataque en resquicio se debe a la formación de pilas de aireación diferencial. El ataque se localiza en las regiones mal aireadas y pobres en oxígeno. La formación de productos sólidos de corrosión dificulta con el tiempo, aún más, el acceso de oxígeno y contribuye a favorecer el fenómeno.

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

*f) Corrosión bajo tensión.* Se da cuando la aleación (es muy poco habitual en metales puros) está sometida a tensión mecánica de tracción, y se encuentra en contacto con un medio agresivo que suele ser específico para cada material. Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión.

- Clasificación según el mecanismo:

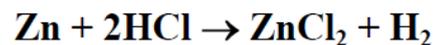
Esta clasificación es, sin duda, la más importante desde el punto de vista científico, los dos tipos de que contempla esta clasificación son corrosión directa y corrosión electroquímica, la cual se detallará en el siguiente apartado.

## 1.2 Corrosión electroquímica.

Este tipo de corrosión es la más frecuente entre los metales y sus aleaciones. En las reacciones que se producen, los reaccionantes intercambian electrones, los cuales van viajando de unas regiones a otras del metal.

A lo largo de los tiempos numerosos científicos han investigado dicho proceso, destacando *De La Rive, Faraday, Evans y Hoar*, siendo éstos últimos los que demostraron el paso de corriente por aireación diferencial entre zonas anódicas y catódicas de una placa de metal pre corroída y en posición vertical en una disolución salina, por último asentarían las bases de las técnicas electroquímicas Wagner y Traud en 1938, imaginando la corrosión como superposición de semirreacciones parciales electroquímicas.

El mecanismo de corrosión electroquímica se puede entender imaginando un trozo de zinc (Zn) metálico sumergido en un recipiente que contiene ácido clorhídrico (HCl) diluido. Así el zinc se corroe o se diluye produciéndose cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) e hidrógeno. Véase la siguiente reacción:



Asimismo en este proceso se pueden distinguir dos reacciones, oxidación del zinc y reducción del hidrógeno para formar hidrógeno gas.

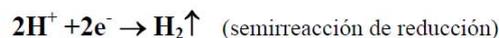
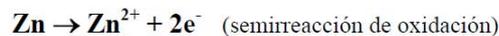
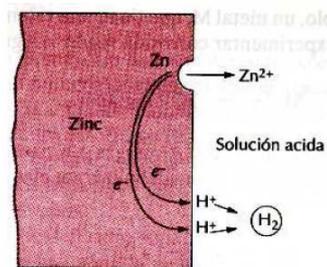


Figura 1.1: Reacción reducción-oxidación

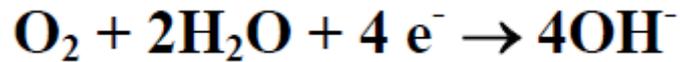
Siendo el ánodo el lugar donde se produce la reacción de oxidación, y denominándose cátodo al lugar donde se produce la reducción de valencia.

Como se comentó anteriormente, según Wagner y Traud, al haber dos semirreacciones, los electrones liberados en la reacción anódica, tienen a emigrar a las regiones catódicas, donde éstos reaccionan con alguna sustancia y la reducen.

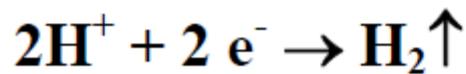
La reacción anódica o de oxidación del metal, se puede esquematizar de la siguiente forma:



La reacción catódica puede ser cualquier proceso de reducción, dependiente del medio, siendo las más frecuentes en medios ácidos, básicos y neutros, pudiéndose esquematizar de la siguiente forma:



Esquema en medios neutros y básicos



Esquema en medios ácidos

En dicho proceso de corrosión es importante destacar que no es condición única para que se produzca que dos metales distintos estén en contacto, la misma presencia de heterogeneidades o incluso impurezas en un único metal, favorecen la aparición de regiones con distinto potencial electroquímico dando lugar a la aparición de pilas de corrosión.

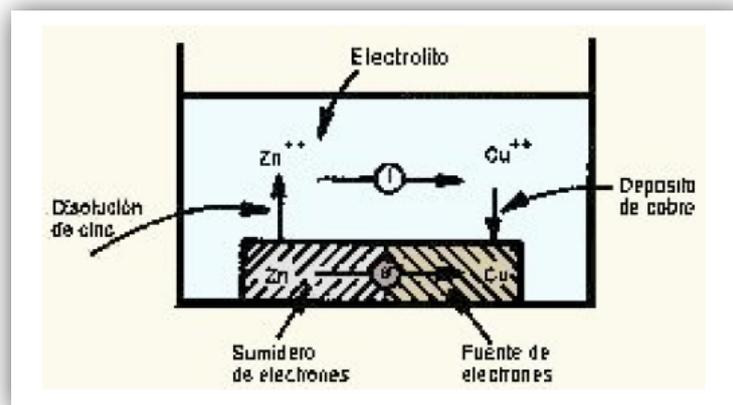


Figura 1.2: Pila de corrosión.

Para finalizar habría que destacar que una vez que se produzca una diferencia de potencial entre las reacciones de electronización y deselectronización en la fuente y sumidero de electrones y motivadas por distintas causas se pueden originar pilas de corrosión.



### 1.3. Potencial de corrosión de un sistema.

El potencial de un metal que se corroe libremente, sin imponer ningún tipo de señal externa, es lo que llamamos potencial de corrosión del sistema ( $E_{corr}$ ). Este valor está relacionado con los procesos de formación y ruptura de películas de un metal.

### 1.4. Series galvánicas.

Para comprender el fenómeno de corrosión es de vital importancia conocer el potencial electroquímico para cada sistema, ya que al constituirse un par galvánico, el metal con potencial de reducción inferior actuará como ánodo de la pila, total o parcialmente, y sobre él se producirá el deterioro, mientras que el que presente potencial superior quedará total o parcialmente protegido.

Con el fin de conocer dichos valores, se establecen las llamadas series electroquímicas de potenciales normales, en las que se ordena los distintos sistemas de equilibrio metal/catión en función de su tendencia a la reducción u oxidación. Estos valores se dan referidos al sistema  $H^+/H_2$  para 1 atm y 25°C

Sin embargo, estos valores son poco utilizados en la práctica, por lo que es más habitual el manejo de las series galvánicas, que permiten conocer el comportamiento anódico o catódico de los materiales metálicos que forman un par galvánico, y se sitúan en contacto con algún medio agresivo concreto.

### 1.5 El problema de la corrosión en ambiente marino. Factores.

En las industrias navales y portuarias se presenta un problema adicional al de las industrias terrestres. Al estar los materiales en contacto con el agua del mar y/o una considerable humedad, el problema de la corrosión se incrementa de manera ingente.

La corrosión marina como todo fenómeno de corrosión en soluciones acuosas, es un proceso de naturaleza electroquímica. Hay un flujo de electricidad de unas a otras áreas de la superficie metálica a través del electrolito, agua de mar, capaz de conducir la corriente

La elevada conductividad del agua de mar permite una rápida conducción iónica sin impedimento alguno.

#### Factores influyentes en la corrosión marina:

1.-*El pH* En general el pH del agua del mar está comprendido entre 8,1 y 8,3 resultando de un balance entre los iones básicos existentes en el agua de mar y el anhídrido carbónico procedente de la atmósfera, aunque en aguas estancas y por la formación de ácido sulfhídrico el pH puede ser inferior a 7.



2.-*La resistividad* Otra de las características que presenta el agua de mar es su baja resistividad, su alto contenido salino la convierte en un excelente electrolito par el funcionamiento de las pilas de corrosión.

3.-*La temperatura* La temperatura del agua del mar es un factor a tener en cuenta, esta varía en función de la estación del año y del lugar, resultando del balance entre la absorción y desprendimiento de calor. Como toda reacción química el proceso de corrosión puede estar influenciado por la temperatura del medio en que se produce.

4.-*La velocidad del flujo* A mayor velocidad, mayor probabilidad de que aparezcan fenómenos de corrosión por turbulencia que aceleran notablemente el proceso corrosivo.

5.- *La profundidad*, La velocidad máxima de corrosión del casco del buque se presenta en la zona de salpicaduras. Esto es debido a que el metal en esta zona, está continuamente mojado por una delgada capa de agua de mar, altamente aireada.

Las burbujas de aire disuelto en el agua de mar tiende a hacerla más destructiva, al eliminar las películas de protección y recubrimientos.

## 1.6. Protección de los metales frente a la corrosión.

El inicio de la corrosión en las estructuras metálicas es una certeza observable con toda claridad y permite tomar medidas oportunas. Hay por tanto, muchas técnicas empleadas para la protección de los metales contra la corrosión, a continuación se citarán las más comunes:

En primer lugar hay que hablar de la importancia del diseño así como la buena elección del material en función del ambiente y los materiales que estén en contacto con éste, un buen diseño en las estructuras metálicas puede retrasar e incluso eliminar la posibilidad de que se produzca corrosión. Es importante que todo personal técnico esté informado acerca de los distintos aspectos de la corrosión, degradación y protección contra estos fenómenos, asimismo es importante un fomento en la investigación de los materiales y la degradación de los mismos.

Otros métodos muy comunes son el galvanizado, el niquelado, e incluso la protección catódica, este último es un sistema de protección muy difundido hoy día tanto en el campo naval como en el de la industria.

Por último, es necesario nombrar la pasivación, dicho concepto será desarrollado en los siguientes apartados. Este procedimiento tiene como fundamento la polarización, a potenciales más negativos, de la superficie metálica hasta alcanzar un grado de polarización, en el cual se acepta que dicha superficie metálica es inmune a la corrosión.

## 2. CURVAS DE POLARIZACIÓN

Para profundizar en el estudio de la cinética de la corrosión es interesante tratar el fenómeno de la *polarización*. Este fenómeno se puede definir como la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos, que tiene lugar al cerrarse lo que sería el circuito eléctrico del que forman parte. Puede ser consecuencia de la variación de condiciones en la interfase metal-líquido y provoca una variación de las velocidades de las reacciones anódica y catódica. Dependiendo de las causas que generan la aparición de la polarización, existen tres tipos de mecanismos: a) Polarización de concentración o difusión; b) Polarización de resistencia; y c) Polarización de activación.

### 2.1 Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión.

Cuando se alcanza el potencial de Nernst para el equilibrio,  $(Me \rightleftharpoons Me^{+} + ne^{-})$ , al imponer al sistema potenciales superiores, el equilibrio se desplaza en oxidación y comienza a registrarse respuesta en intensidad

En general, con el aumento de la densidad de corriente, y si no sobreviene antes la pasivación, se llega a un punto en el que el proceso anódico queda restringido por la máxima velocidad de difusión que permite a los cationes abandonar la superficie anódica. El cambio de pendiente en la curva de polarización anódica se produce, por tanto, debido a la aparición de fenómenos de pasivación (este fenómeno se describirá en el siguiente apartado), o como consecuencia de haberse alcanzado la corriente límite de difusión.

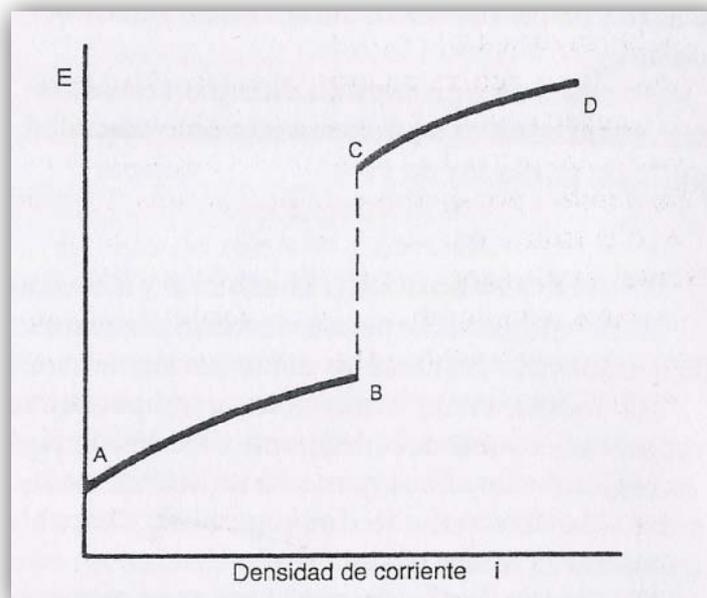
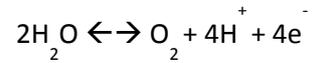


Figura 1.3: Trazado característico de las curvas de polarización anódica correspondientes a fenómenos de corrosión.

A potenciales superiores, si se alcanza el correspondiente a la oxidación del disolvente de acuerdo con el equilibrio de nuevo se observará paso de corriente, ahora como consecuencia del intercambio de electrones correspondiente al equilibrio descrito (tramo C-D).



## 2.2 Características generales de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión.

Las reacciones catódicas más habituales son la reducción de  $\text{O}_2$  en medios aireados a pH neutro o alcalino y la reducción de  $\text{H}^+$  en fenómenos de corrosión en medio ácido.

En la curva de polarización catódica los cambios de pendiente no pueden deberse a fenómenos de pasivación, que son típicamente anódicos, de manera que los saltos obedecen exclusivamente a haberse alcanzado la corriente límite de difusión

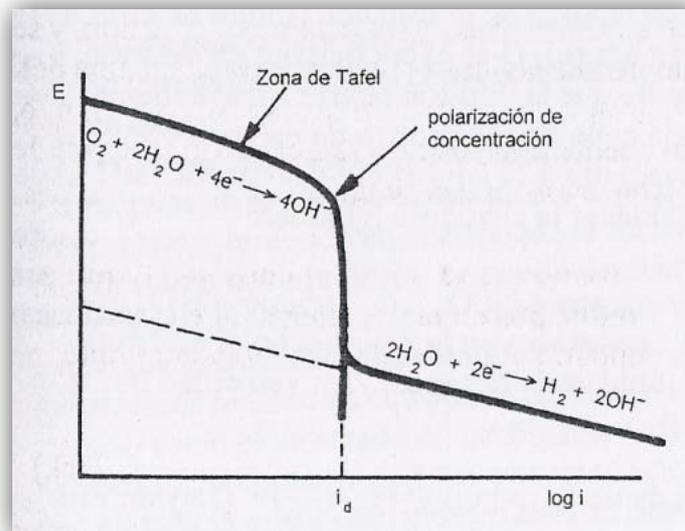


Figura 1.4: Trazado general de la curva de polarización catódica para un material metálico en contacto con un medio aireado a pH neutro



## 3. PASIVACIÓN

### 3.1. Concepto.

Se entiende por *pasividad* la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios, en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y disolverse con cierta velocidad a través de mecanismos de corrosión electroquímica.

El fenómeno de la pasivación suele ser consecuencia de la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla el metal de medio.

Un material metálico se considera pasivable cuando al aumentar la concentración de un agente oxidante (aumento del potencial en circuito abierto para la reacción catódica, y consiguiente aumento del potencial de corrosión del material) la velocidad de corrosión es inferior a la registrada a concentraciones más bajas de oxidante.

El fenómeno de la pasividad puede ser consecuencia de:

- a) La formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta y adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio.
- b) La presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, absorbidas sobre la superficie metálica.

Se requieren condiciones electroquímicas adecuadas en cuanto a pH y potencial para que la película pueda formarse. Además otros factores como la presencia de agua condicionan a menudo el que se forme o no la película pasiva.

### 3.2 Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivables.

Cuando se registran datos de intensidad para distintos valores de potencial anódico impuestos a un material metálico pasivable mediante un montaje potencioestático, se obtiene en general un registro como el que muestra la figura siguiente.

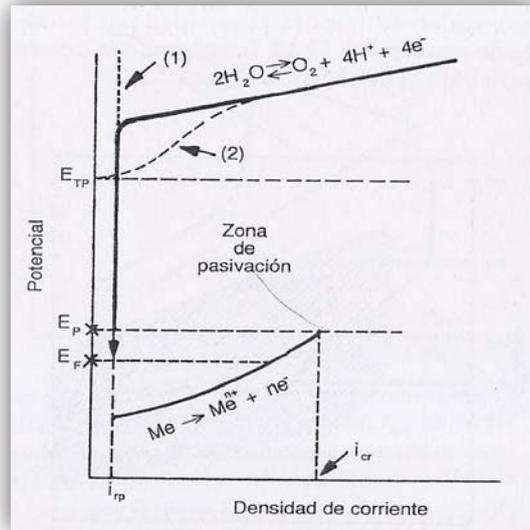


Figura 1.5: Curva polarización anódica.

Cuando se imponen potenciales superiores al de Nerst para el equilibrio siguiente

$Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$  se produce el desplazamiento del mismo en oxidación, obteniéndose registros en intensidad que crecen al aumentar el potencial de forma similar al trazado general de las curvas de polarización anódica para materiales convencionales. Sin embargo, si el material es pasivable, para un determinado valor de potencial, conocido como potencial de pasivación ( $E_p$ ), y antes de que el sistema alcance la corriente límite de difusión, se produce una caída significativa de la respuesta en intensidad hasta un valor conocido como densidad de corriente residual de pasivación ( $i_{rp}$ ). La disminución de la intensidad se debe a la aparición del fenómeno de pasivación originado fundamentalmente por la aparición de una capa pasiva de productos oxidados.

El valor máximo de corriente que se registra justo al situar el material al potencial de pasivación, se conoce como densidad de corriente crítica ( $i_{cr}$ ).

La película pasiva se mantiene estable en un margen de potenciales para los cuales la respuesta en intensidad es  $i_{rp}$ . Este intervalo de potenciales define la zona de pasivación.

Si la película pasiva es conductora de electrones, a potenciales suficientemente altos se puede desplazar en oxidación otro equilibrio de oxidación-reducción distinto al correspondiente a la oxidación del metal. Concretamente se producirá la oxidación del agua puesto que, en prácticamente todos los casos, este compuesto estará presente sobre la superficie metálica. Cuando se alcanza, por tanto, el potencial de oxidación del agua se produce el transvase de los electrones correspondientes a este nuevo equilibrio y comienza otra vez a registrarse un aumento en la respuesta en intensidad.



Antes de que se alcance el potencial de oxidación del agua, puede ocurrir que comiencen a registrarse aumentos en el valor de la intensidad. Este fenómeno recibe el nombre de transpasivación y tiene lugar en determinadas situaciones, que dependen de la composición de la capa pasiva a esos valores altos de potencial y del medio en que se encuentre el material metálico.

Se da el fenómeno cuando inicialmente, a potenciales más bajos, la capa pasiva está constituida por productos oxidados de muy baja o nula solubilidad en el medio y, por tanto, es estable, pero en condiciones más oxidantes se forman productos de oxidación distintos solubles en el medio.

El metal pasa entonces de la zona pasiva, en la que la corrosión es despreciable, a la zona transpasiva en la que la corrosión vuelve a ser relevante.

Si se lleva a cabo el trazado de la curva de retorno, es decir, si después de completar el trazado de la curva de pasivación se van imponiendo potenciales cada vez más bajos, al llegar al potencial de pasivación y superarlo no se produce un aumento brusco de intensidad como sería previsible si la curva de retorno coincidiera en la original. Solo hasta alcanzar un potencial muy próximo pero algo inferior a  $E_p$ , se produce el aumento en el registro de intensidad. A este potencial de reactivación se le conoce como potencial de Flade ( $E_f$ ). Ver la figura 1.8.1. La diferencia entre  $E_p$  y  $E_f$  se debe a impedimentos cinéticos en el proceso de disolución de la película pasiva que están muy ligados a las características de la propia capa pasiva y del medio agresivo en su contacto. La película pasiva, una vez formada, se mantiene estable en el intervalo de potenciales comprendido entre  $E_{TP}$  y  $E_f$ . Potenciales de Flade positivos denotan condiciones favorables para la formación de la capa pasiva y estabilidad de la misma, mientras que valores negativos indican poca estabilidad de la película.

La curva de pasivación para un determinado material puede sufrir cambios cuando aumenta la concentración de ciertos aniones agresivos, en especial, el anión  $Cl^-$ , de gran importancia debido a su abundancia en la naturaleza. Este además de producir aumentos en la corrosión generalizada puede provocar roturas locales de la película pasiva y, como consecuencia de ello, fenómenos de ataque localizado (corrosión por picadura).

La entrada del anión agresivo en la red reticular del óxido la distorsiona y establece canales de comunicación entre la superficie del material metálico y el medio agresivo. Para que se produzca el fenómeno de ataque por picadura se requiere, además de un anión agresivo que rompa localmente la película pasiva, que el material opere por encima de un cierto valor de potencial conocido como potencial de picadura ( $E_p^*$ ).

## 4. EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN POR PICADURA. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.

Para conocer si un material es sensible a sufrir corrosión por picadura, es necesario conocer una serie de potenciales críticos que nos indicaran los límites para los cuales el material está protegido frente a este tipo de corrosión. Estos potenciales son:

- **Potencial de ruptura ( $E_r$ )**, que representa el límite de potencial por encima del cual comienza la formación de picaduras.
- **Potencial de protección ( $E_{pr}$ )**. Por debajo de este valor de potencial la cavidad se sitúa en condiciones de inmunidad termodinámica, es decir, la picadura deja de ser activa.

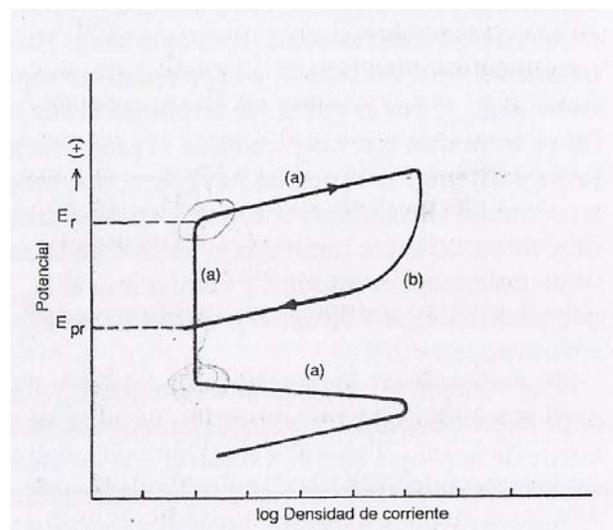


Figura 1.6: Puntos significativos curva polarización.

Si el material trabaja a un potencial situado entre  $E_r$  y  $E_{pr}$  no se formarán nuevas picaduras, pero progresarán las ya existentes.

El procedimiento más adecuado para determinar estos potenciales consiste en el trazado de la curva potencioquinética cíclica, que consiste en imponer una variación continua de potenciales con una determinada velocidad de barrido (ir aumentando una serie de mV por segundo a partir del potencial de corrosión), hasta alcanzar el  $E_r$  que se detecta por un aumento de la densidad de corriente a pesar de estar situados en la zona de pasivación, tal y como se muestra en la figura (parte (a) de la curva) y posteriormente completar el trazado con la curva de retorno hacia el potencial de corrosión (parte (b) de la curva). Esta curva de retorno cortará a la curva inicial a un valor de potencial superior o inferior al de corrosión. El punto de corte define el potencial de protección (Potencial de Flade).



Cuanto mayor sea la diferencia entre  $E_r$  y el  $E_{corr}$  mayor será la resistencia a la corrosión por picadura del material metálico, es decir, será menos probable la aparición de picaduras.

Si  $E_{pr}$  se sitúa por encima de  $E_{corr}$  tal como hemos venido diciendo, el metal tendrá capacidad para regenerar la capa pasiva ante una posible ruptura local de la misma por efecto del anión agresivo. La pérdida de actividad de las picaduras será más fácil cuanto mayor sea la diferencia entre  $E_{pr}$  y  $E_{corr}$ .

Si  $E_{pr}$  es inferior al  $E_{corr}$  la cavidad no regenerará la capa pasiva y, en consecuencia, las picaduras avanzarán.



## 5. LIQUIDOS IÓNICOS

### 5.1 Introducción.

Los líquidos iónicos pueden ser vistos como un nuevo y destacado tipo de disolventes, el interés por su investigación comienza a partir de 1995, con un crecimiento exponencial hasta la actualidad.

Este visible interés es debido a las numerosas aplicaciones que poseen estos materiales, creciendo el número de patentes de una forma desmesurada. El número de patentes de aplicaciones ha crecido desde unas pocas en 1980 a más de 800 en 2004.

Se podría definir líquido iónico como sales fundidas convencionales, o como sales con temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua, siendo éstos con frecuencia estables en dicha sustancia.

La composición química general de estos materiales es sorprendentemente consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades físicas y químicas varían enormemente. La mayoría tiene una estructura compuesta por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de  $10^{18}$ . Descubrir un nuevo tipo es relativamente fácil, pero determinar su utilidad requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Inicialmente, estos materiales fueron desarrollados para su uso como electrolitos, aunque como un nuevo tipo no convencional de disolvente, estos materiales han ido ganando importancia y un particular interés. Esto es debido a las importantes características que poseen: una volatilidad prácticamente nula, con una presión de vapor casi cero ya que están compuestos completamente de iones; inflamabilidad despreciable; un amplio rango de líquidos, es decir, una alta estabilidad térmica y un bajo punto de fusión; y una miscibilidad controlada con los compuestos orgánicos y con agua.

### 5.2 Propiedades físico-químicas.

Las propiedades físicas y químicas de los LI vienen determinadas por la composición y estructura de los aniones y cationes que los forman. De esta forma, podemos ajustarlas variando la estructura y combinaciones de cationes y aniones, siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales. A continuación se explican brevemente las ya mencionadas propiedades físico químicas en función del tipo de cadena presente en el LI.+



- *Punto de fusión.* Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden:  $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ .

Se ha comprobado que los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3-metilimidazolio con cadenas con un número de átomos de carbono  $n=2-10$  cristalizan al enfriar por debajo de  $-80^\circ\text{C}$ , mientras que con cadenas de  $n=12-18$  son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido. Un comportamiento parecido se puede observar para las sales de hexafluorofosfato

- *Temperatura de descomposición.* El límite superior del rango de liquidus es usualmente fronterizo con la temperatura de descomposición térmica en los LI, ya que la mayoría de líquidos iónicos no son volátiles. La presencia de cationes orgánicos restringe la estabilidad, teniendo lugar la pirólisis a temperaturas entre  $350$  y  $450^\circ\text{C}$ . Así, las temperaturas de descomposición varían con el tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden general de estabilidad térmica:  $\text{Cl}^- < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ .
- *Viscosidad.* Las viscosidades de los LI a temperatura ambiente van desde unos  $10$  cP hasta valores de más de  $500$  cP, dependiendo su valor fuertemente de la temperatura, la presión y las impurezas. Para LI con el mismo anión, la tendencia es que a cadenas alquilo más largas, se obtengan fluidos más viscosos.
- *Densidad.* Las densidades registradas para los LI varían entre  $1,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y  $2,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ésta parece ser la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura, como se ha observado en algunos estudios.
- *Miscibilidad.* La miscibilidad de los LI con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible, cambiando el anión de  $\text{Cl}^-$  a  $\text{PF}_6^-$ . Sin embargo, el agua es la impureza más común en los LI, encontrándose incluso en los hidrófobos, que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente. En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los LI tienden a ser inmiscibles con ellos. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los LI, en función de la naturaleza de los mismos.
- *Polaridad.* Se ha determinado [40] que la constante dieléctrica “ $\epsilon$ ” de los LI se encuentra entre  $8,8$  y  $15,2$ , disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica. Para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión, pudiendo ajustarse el valor de  $\epsilon$  mediante cambios del catión y el anión del LI.



### 5.3 Comportamiento frente a la corrosión.

Las importantes aplicaciones industriales de los LI, ponen de manifiesto la necesidad de conocer el comportamiento corrosivo de los LI frente a aleaciones metálicas y materiales de ingeniería en general.

Pese a este hecho, no existen muchos trabajos realizados acerca de esta área de conocimiento. Las investigaciones sobre corrosión llevadas a cabo con diversas sales de imidazolio para acero inoxidable 316 y acero al carbono 1018 muestran unos ratios de corrosión de 0.36-1.30 mm/año y 3.1-13 mm/año respectivamente.

En la mayoría de los casos se ha detectado un comportamiento de corrosión activo/pasivo, excepto para los líquidos iónicos con iones cloruro que no permiten la formación de películas pasivas estables.

Estos estudios muestran una buena resistencia a la corrosión en LI puros para todos los materiales estudiados a temperatura ambiente e incluso hasta 70 °C.

Se han observado procesos de pasivación para diversos LI, pudiendo producir el catión de imidazolio la inhibición de la corrosión en ensayos de inmersión para LI puros. Sin embargo, la presencia de agua puede dar lugar a la hidrólisis del anión, provocando la formación de ácidos y la aparición de una corrosión no uniforme.

Recientemente se ha descubierto que no se producen fenómenos de corrosión del Aluminio 2011 por el LI tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio en estado puro. Ahora bien, si dicho LI está disuelto en agua, debido a su naturaleza polar, éste se hidroliza y se produce el ataque corrosivo por parte de los iones. Estos fenómenos se ven incrementados también por la formación de fluoruros.

### 5.4 Aplicaciones de los líquidos iónicos.

Las importantes aplicaciones industriales de los LI, ponen de manifiesto la necesidad de conocer el comportamiento corrosivo de los LI frente a aleaciones metálicas y materiales de ingeniería en general.

Los líquidos iónicos son fácilmente recuperables, poseen una alta estabilidad térmica y electroquímica y no son inflamables. Debido a estas características han sido probados en diversos procesos como catalizadores, disolventes, medios de separación y extracción, fluidos térmicos y lubricantes, así como en procesos de electroquímica, petroquímica, bioquímica y en otras áreas obteniendo resultados positivos. Ante este panorama tan prometedor, pueden ser empleados en la industria como disolventes de diseño, optimizando de este modo el proceso en el que se utilicen.

## 6. EL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

El **magnesio** como elemento químico de símbolo **Mg** y número atómico 12, es el octavo elemento en abundancia constituyendo del orden del 2% de la corteza terrestre y el tercero más abundante disuelto en el agua de mar, lo cual lo hace un metal prácticamente inagotable. No es posible encontrarlo como metal puro en la naturaleza, por ello a través de sales de magnesio este metal alcalino-térreo es utilizado como un elemento de aleación.

Reconocido elemento químico por el inglés Joseph Black en 1755, y debido a su ligereza las aleaciones de Magnesio han sido siempre muy atractivas para los diseñadores debido a su baja densidad (1,74 g/cm<sup>3</sup>), son muy fáciles de mecanizar, pueden ser conformados y fabricados por la mayoría de los procesos de trabajado de metales.

### 6.1 Obtención del Magnesio.

El magnesio fue aislado por primera vez en 1808 por el científico Humphrey Davey. El método que utilizó fue la electrólisis en la pila de Volta a partir de una mezcla pastosa de magnesia y sulfuro de mercurio. Esta pasta, después de la evaporación del mercurio, pasa a una amalgama que deja al mercurio en forma de polvo.

Para la extracción del magnesio se utilizan distintos métodos basados en dos procedimientos generales), la electrólisis ígnea del MgCl<sub>2</sub> anhidro fundido (que representa el 80 % de lo obtenido) y la reducción térmica del MgO.

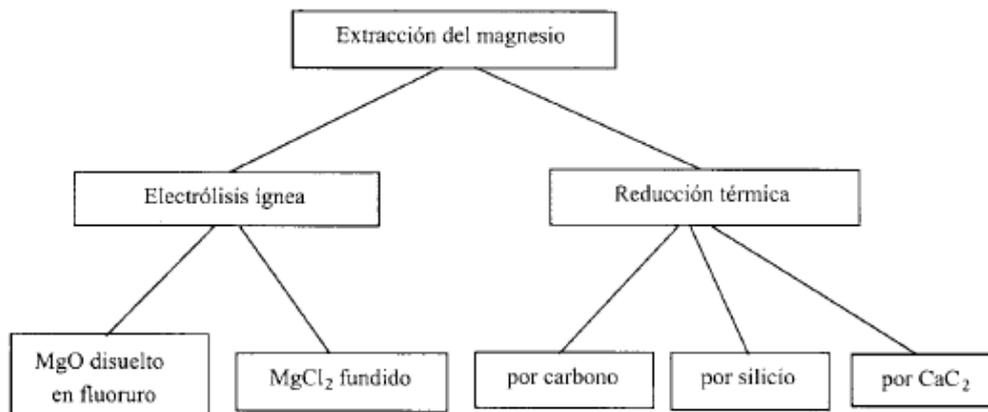


Figura 1.7: Obtención del Magnesio



## 6.2 Especificación de las aleaciones de Magnesio.

Las aleaciones de magnesio son designadas por un sistema establecido por la A.S.T.M. (Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales).

Las primeras dos letras de la designación identifican los dos elementos aleantes presentes en mayor cantidad. Las letras son ordenadas en forma decreciente según porcentajes (o alfabéticamente si los elementos se encuentran en igual proporción). Las letras son seguidas de sus respectivos porcentajes redondeados a números enteros, seguidos por una letra final de serie. Esta letra de serie indica alguna variación en composición de algún constituyente aleante menor, o impurezas.

Las letras que designan los constituyentes aleantes más comunes son:

|                      |                          |                    |                     |                  |
|----------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| <b>-A: Aluminio</b>  | <b>-E: Tierras raras</b> | <b>-H: Torio</b>   | <b>-K: Circonio</b> | <b>-L: Litio</b> |
| <b>-M: Manganeso</b> | <b>-Q: Plata</b>         | <b>-S: Silicio</b> | <b>-Z: Zinc</b>     |                  |

## 6.3 El magnesio y la Corrosión.

Un problema con el magnesio ha sido siempre su carencia de suficiente resistencia a la corrosión para muchas aplicaciones, expuesto a ambientes no salitrosos se le genera una capa gris que no altera notablemente las propiedades mecánicas, pero si se acumulan sustancias externas sobre la superficie, que retengan la humedad, se producirá picado y corrosión generalizada.

La investigación en metalurgia de magnesio ha evidenciado que la habilidad del magnesio para resistir corrosión en un ambiente salitroso depende fuertemente del mantenimiento de las impurezas (hierro, níquel, cobre) bajo sus límites máximos durante toda la operación de producción.

En cuanto a la corrosión galvánica, el magnesio posee el más elevado potencial de electronegatividad de los metales estructurales y en consecuencia una gran tendencia a polarizarse anódicamente en soluciones salinas. En función de prevenir este problema, deben tomarse las siguientes medidas: el metal a unirse no debe ser muy disímil, poseer tratamientos protectores adecuados, utilizar algún dispositivo que incremente la resistencia, o inhibir la celda galvánica químicamente. El aluminio de altísima pureza (99%) es compatible galvánicamente con el magnesio, pero pequeñas cantidades de impureza (0,02%), hierro o cobre, disminuyen la compatibilidad.

Debido a las características mencionadas es usualmente utilizado para protección catódica de otras piezas.



## **CAPÍTULO II**

# CAPÍTULO II

## OBJETIVOS

---

De acuerdo a las líneas de investigación del *Departamento de Ingeniería de los Materiales y Fabricación de la Universidad Politécnica de Cartagena*, el principal objetivo de este proyecto será conseguir la formación de un recubrimiento sobre la aleación AZ31B a partir de un líquido iónico LMP102, que sea capaz de mejorar las propiedades de la aleación de magnesio frente a la corrosión en ambiente marino

El procedimiento a seguir será:

- Obtención de los parámetros de corrosión para la aleación AZ31B en agua de mar.
- Obtención de los parámetros de corrosión para la aleación AZ31B en líquido iónico LMP102.
- Determinación de los parámetros para la creación del recubrimiento protector sobre la aleación AZ31B a partir del líquido iónico LMP102.
- Evaluación de los parámetros de corrosión para la aleación AZ31B con recubrimiento previamente formado.
- Evaluación de la interacción líquido iónico-aleación mediante ensayos de inmersión.
- Evaluación de los recubrimientos por microscopía óptica y electrónica.



## **CAPÍTULO III**

# CAPÍTULO III

## MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.

### 1. MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

A continuación se van a describir de manera breve los materiales utilizados para la realización de este proyecto, dichas descripciones se apoyarán en las explicaciones dadas en la introducción como conceptos previos.

#### 1.1 La aleación de Magnesio AZ31B.

Se trata de la aleación con la que se va a trabajar en este proyecto de investigación. Ciertamente es la aleación más difundida del Magnesio, se produce en una variedad de formas, desde láminas y placas, hasta barras.

Comúnmente usado como una alternativa a las aleaciones de aluminio debido a su bajo peso y su alta resistencia, también cabe destacar algunas de sus propiedades mecánicas:

| Aleación                      | AZ31B                |                       |                      |                                 |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------------|
| Composición                   | química              | Al=3.0%,              | Zn=1.0%,             | Mg principal                    |
| PROPIEDAD                     | Unidades             | Sistema Internacional | Unidades             | Sistema Americano (US)          |
| Densidad                      | $1.77 \cdot 10^3$    | kg/m <sup>3</sup>     | 110                  | lb/ft <sup>3</sup>              |
| Modulo de elasticidad         | 45                   | GPa                   | 6350                 | ksi                             |
| Expansión térmica a 20°C      | $26.0 \cdot 10^{-6}$ | °C <sup>-1</sup>      | $14.4 \cdot 10^{-6}$ | n/(in* °F)                      |
| Calor específico              | 1000                 | J/(kg*K)              | 0.239                | BTU/(lb*°F)                     |
| Conductividad térmica         | 96                   | W/(m*K)               | 666                  | BTU*in/(hr*ft <sup>2</sup> *°F) |
| Resistividad                  | $9.2 \cdot 10^{-8}$  | Ohm*m                 | $9.2 \cdot 10^{-6}$  | Ohm*cm                          |
| Dureza                        | 54                   | HB(500)               | 54                   | HB(500)                         |
| Temperatura de liquiefacción  | 632                  | °C                    | 1170                 | °F                              |
| Temperatura de solidificación | 605                  | °C                    | 1120                 | °F                              |

Tabla 2.1: Propiedades mecánicas para AZ31B laminado

En cuanto a la composición está formada por Aluminio y Zinc en mayor medida, pero no hay que olvidar que existen en su composición otros elementos, el balance viene expresado en la siguiente tabla:

| Elemento químico |           | Porcentaje en la composición de la aleación (%) |
|------------------|-----------|---|
| <b>Magnesio</b>  | <b>Mg</b> | Principal elemento                              |
| <b>Aluminio</b>  | <b>Al</b> | 2,5-3,5   |
| <b>Zinc</b>      | <b>Zn</b> | 0,6-1,4   |
| <b>Hierro</b>    | <b>Fe</b> | 0,005 máx                                       |
| <b>Manganeso</b> | <b>Mn</b> | 0,2 mín   |
| <b>Cobre</b>     | <b>Cu</b> | 0,05 máx  |
| <b>Níquel</b>    | <b>Ni</b> | 0,005 máx                                       |
| <b>Silicio</b>   | <b>Si</b> | 0,1 máx   |

Tabla 2.2: Composición AZ31B

## 1.2 Líquido Iónico LMP-102.

El LI que se ha elegido para realizar los ensayos de corrosión de este proyecto es el denominado *1-Ethyl-3-methylimidazolium methyl-phosphonate* de la casa SOLVIONIC que abreviadamente llamamos LMP-102.

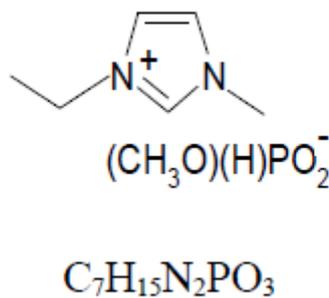


Figura 2.1: Estructura molecular LMP-102

A simple vista se trata de un líquido iónico:

- Aspecto amarillento
- Estable en presencia de agua y oxígeno.
- Baja viscosidad
- Fácilmente reciclable.



En cuanto a su solubilidad se sabe que:

| Disolvente | Solubilidad          |
|------------|----------------------|
| Agua       | Soluble              |
| Etanol     | Soluble              |
| Metanol    | Soluble              |
| Acetona    | Parcialmente Soluble |
| Tolueno    | Insoluble            |
| Hexano     | Insoluble            |
| Éter       | Insoluble            |

Tabla 2.3: Solubilidad LMP-102. Fuente SOLVIONIC

### 1.3 Agua de mar.

El agua de mar es el electrolito natural de mayor concentración salina. Aproximadamente equivale a una solución acuosa de NaCl al 3 % aunque de formulación más compleja, pues participan todos los elementos de la corteza terrestre y sustancias orgánicas. El agua de mar deja un residuo sólido que contiene 79% de NaCl y un 11% de  $MgCl_2$ . En la tabla siguiente aparecen los principales iones que componen el agua oceánica, siendo el Cl el que provoca efectos más nocivos.

Disueltos en el agua se encuentran también gases atmosféricos  $N_2$ ,  $O_2$ , y  $CO_2$ . De todos ellos, el más importante es el  $O_2$  ya que interviene decisivamente en la reacción catódica. La cantidad de oxígeno disuelto varía con la profundidad, siendo mayor en su superficie por estar en contacto directo con la atmósfera y también debido a la fotosíntesis de las plantas marinas.

#### Agua de mar utilizada en el experimento.

Para la realización del siguiente proyecto se ha utilizado agua de mar creada artificialmente en el laboratorio, con agua destilada, a la que se le ha añadido 2,7 gr/litro de cloruro sódico.

## 2. EQUIPOS UTILIZADOS DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN.

A continuación se describirán los equipos utilizados para el desarrollo del siguiente Proyecto Fin de Carrera.

### 2.1 Preparación de las probetas.

#### 2.1.1 Cortadora de precisión.

Se partirá de una barra cilíndrica de aleación AZ31B de 25,4 mm, la cual será cortada mediante la cortadora Mecatome modelo T 201-A.



Figura 2.2: Cortadora de precisión

#### 2.1.2 Pulidora metalográfica.

Para el desbaste de las probetas se utilizó una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoneix Beta, aunque permite el pulido de las muestras de manera automática, éste fue realizado manualmente y la velocidad de giro era de aproximadamente 150 rpm.



Figura 2.3: Pulidora metalográfica.

### 2.1.3 Papeles de desbaste.

Se acoplaron a la pulidora metalográfica papeles de desbaste de la casa Presi con números de granulaciones 600, 1200 y 2500 en este orden para cada probeta de magnesio.



Figura 2.4: Papeles de desbaste

### 2.1.4 Toma de medidas.

Para determinar las dimensiones de las probetas utilizadas en los experimentos, se empleó un calibrador de rango 0 a 150 mm, conocido como Pie de Rey, con una graduación de 0.02.



Figura 2.5: Pie de rey.

## 2.2 Medida de la rugosidad.

### 2.2.1 Perfilómetro óptico de no contacto.

Para obtener la topografía de la superficie de las probetas se ha utilizado un perfilómetro de no contacto confocal (ver figura 4). Este es un instrumento de medición de la topografía superficial. Esto significa que el indicador mide la altitud de tan sólo un punto en un momento, y la probeta en estudio se mueve en una bandeja móvil con el fin de explorar la zona de medición completa.

Normalmente, el sistema está concebido para la medición sin contacto con una lente óptica confocal con un único punto del sensor. También puede ser equipado con un indicador de láser de triangulación. Incluso permite ser equipado con un indicador de diamante inductivo.



Figura 2.6: Perfilómetro óptico.

## 2.3 Ensayos electroquímicos.

### 2.3.1 Potenciostato.

A la hora de realizar los ensayos electroquímicos se utilizó un nuevo equipo de reciente adquisición, VersaSTAT MC de la casa Princeton Applied Research, por ello para toda comprobación de resultados se utilizó un segundo equipo, VoltaLab 21/PGP201 de la casa Radiometer Analytical. Éste impone a la probeta del metal a estudio, al que nos referimos como electrodo de trabajo, el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia por el que no circula corriente.

Los experimentos se realizan con un elemento sensor, que recibe el nombre de célula electroquímica, que utiliza un electrodo auxiliar para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hacer pasar una corriente entre los dos. Este electrodo auxiliar suele ser de platino, como sucede en este caso, o de otro material inerte, para no influir en el sistema estudiado metal/medio agresivo, reproducido en la célula electroquímica.

Los datos obtenidos a partir de los experimentos son procesados por el software VersaSTUDIO, el cual muestra los resultados de forma gráfica. Además está dotado de diversas herramientas matemáticas de tratamiento de resultados.

- **Potenciostato/Galvanostato VersaSTUDIO MC.**



Figura 2.7: Potenciostato VersaSTAT MC

### Características:

- Rendimiento versátil en 1-4 canales
- Rango de polarización  $\pm 650\text{mA}$  /  $\pm 10\text{V}$
- Capacidad de medición de la impedancia estándar en todos los canales para la operación simultánea y/o independientes de  $10\ \mu\text{Hz}$  a  $1\ \text{MHz}$  sin analizador por separado normalmente requerido.
- Opciones para cada canal entre  $\pm 2\text{A}$ , y amplificador de hasta  $\pm 20^{\text{a}}$
- Alta velocidad de medición de corriente continua y secuenciación del experimento

Los datos obtenidos de los experimentos son procesados por el software VersaStudio, mostrando los resultados en forma de gráficos y facilitando una tabla con todos los puntos que representan el gráfico.

- **Potenciostato VoltaLab 21/PGP201.**

Este aparato nos permite realizar los ensayos electroquímicos de corrosión. El potenciostato que se utilizó fue el VoltaLab 21/PGP201 (fig 2.20), de la casa comercial Radiometer Analytical. Se trata de un potenciostato/galvanostato capaz de alcanzar un período de muestreo de  $10\ \text{mV/s}$ . Sus características generales son:



Figura 2.8: Potenciostato Voltalab

### Características:

- Máximo voltaje aplicado:  $\pm 20\ \text{V}$
- Máxima corriente:  $\pm 1\ \text{A}$
- Máximo voltaje de polarización:  $\pm 4\ \text{V}$
- Precisión de corriente:  $0,1\ \text{nA}$
- Precisión de voltaje:  $1\ \text{mV}$

Los datos obtenidos a partir de los experimentos son procesados por el software VoltaMaster 4, el cual muestra los resultados de forma gráfica. Además está dotado de diversas herramientas matemáticas de tratamiento de resultados.

### 2.3.2 Electrodo de referencia AgCl.

Este electrodo se prepara plateando, por electrólisis, un alambre de platino sellado en un tubo de vidrio, empleando como electrolito cianuro de plata de alta pureza. Después, la capa de plata se convierte parcialmente en cloruro de plata haciendo que actúe como ánodo de HCl diluido. En este caso ha sido proporcionado por la empresa BAS Inc.

El potencial del electrodo se debe contrastar con frecuencia con electrodos recién preparados o con el electrodo de calomelanos, debido a que, con el tiempo, se produce un cambio gradual en el potencial.



Figura 2.9: Electrodo de referencia AgCl 3,5 M

Para su mantenimiento se ha preparado una solución de agua con NaCl 3M, donde se mantendrá sumergido el electrodo cuando no se esté utilizando.

### 2.3.3 Medidor de pH.

El CyberScan pH 600 viene con avanzada tecnología para realizar una comunicación inalámbrica, sin cables. Se pueden enviar los datos del medidor al PC con sólo pulsar un botón. Además, una gran pantalla completa con luz de fondo hace muy fácil su manejo en la oscuridad.



Figura 2.10: Medidor pH.

### 2.3.4 Medidor de la conductividad.

Este aparato permite ver lecturas, selección de células y de los límites de alarma y calibración de todos los datos en una pantalla. El CyberScan COND serie 600 viene con tecnología avanzada de comunicaciones inalámbricas, y acepta y detecta automáticamente 2-células y 4 sondas de conductividad, que permite la medición desde agua ultra pura hasta el agua de mar.



Figura 2.11: Medidor de conductividad

## 2.4 Estudio de los resultados.

### 2.4.1 Microscopio óptico.

Para el estudio de los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos se utilizó el microscopio óptico Nikon con cabeza binocular. Utilizando los objetivos 10x, 20x y 40x.



Figura 2.12: Microscopio óptico Nikon

### 2.4.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N con las siguientes características:

- Resolución de imagen de electrones secundarios: 3,5 nm.
- Aumentos: x8 – x300.000 (> 60 etapas).
- Voltaje de aceleración: 0,5 – 30 KV, ajustable por pasos.
- Corriente de sonda: 1 pA – 1 mA ajustables.
- Fuente de electrones: Filamento de W, polarización automática, con alineamiento electrónico del cañón.
- Lentes: Supresión de histéresis, corriente de sonda con ajuste manual o automático, corrección de astigmatismo manual y electrónica.
- Enfoque manual y automático con ajuste grueso y fino, rastreo automático de foco.
- Cámara y platina con motorización de los ejes X e Y.
- Detectores:
  1. Secundarios.
  2. Retrodispersados en modo composición y topográfico.

El equipo lleva acoplados dos microanalizadores por dispersión de energía de rayos X (EDS):

- Detector de Rayos X Xray: Es un detector de Si(Li) de 138 eV de resolución, con ventana ultrafina para detección de elementos desde B hasta U (ver figura 2.31.a).
- Detector de Rayos X Xflash detector: Detector de Si, con sistema de enfriamiento Peltier y ventana de Be de 7,5  $\mu\text{m}$  (ver figura 2.31.b).
- Estos analizadores nos permiten la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen. La profundidad de estos análisis realizados mediante EDS varía entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  [2], aumentando al disminuir el número atómico de la muestra.

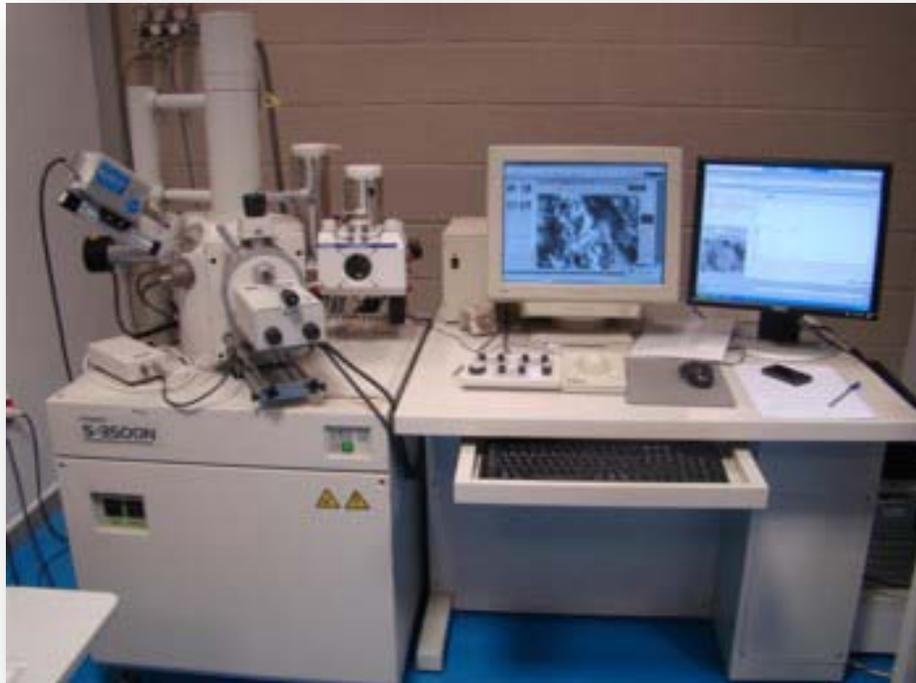


Figura 2.12: Microscopio electrónico SEM.



## **CAPÍTULO IV**

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

### 1. ENSAYOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

El procedimiento seguido se puede resumir en el siguiente esquema:



Figura 4.1: Procedimiento experimental seguido en los ensayos de corrosión electroquímica

#### 1.1 Corte de las probetas.

El primer paso será obtener las probetas a utilizar en la experimentación a partir de una barra cilíndrica de aleación AZ31B, para lo cual se utilizó la cortadora de precisión de la casa MECATONE descrita ya anteriormente.

Las probetas obtenidas tendrán unas dimensiones de 25,4 mm de diámetro y un espesor óptimo de 3mm para asegurar que puedan ser acopladas correctamente a la celda de trabajo.



Figura 4.2: Probeta de aleación AZ31B usada en el experimento

## 1.2 Desbaste general de las probetas.

Una vez cortada la probeta, se procedió al desbaste siguiendo un procedimiento básico. En primer lugar se eliminó con agua cualquier impureza o grano que pueda quedar inmediatamente después del corte.

Posteriormente se inició el proceso de desbaste mediante la ayuda de la pulidora metalográfica utilizando discos de carburo de silicio de granulometrías 400, 600, 1200, para materiales NO FÉRREOS blandos, manteniendo en dicho proceso el caudal de agua constante para mantener refrigerados tanto el disco como la aleación. Cada vez que se cambie un papel de carburo de silicio, la probeta es limpiada con etanol para poder eliminar impurezas y granos que hubieren quedado en la superficie de la probeta y evitar la contaminación de los discos.

Una vez terminado el desbaste, la probeta es limpiada con etanol, secada con una pistola de aire frío y por último es numerada mediante un rotulador permanente para mantener identificada cada probeta en todo momento.

## 1.3 Medida de la Rugosidad.

Posteriormente a lo anterior, es importante en este estudio llevar un riguroso control de la rugosidad de las probetas, para asegurar que todas tienen condiciones iniciales de rugosidad equivalente y poder comparar la condición de partida con la final después de los ensayos. El estudio se llevó a cabo con un perfilómetro óptico.

De acuerdo a las normas ISO 25178 y 4287, se midieron los parámetros de altura  $S_a$  y  $S_q$ , siendo la altura media y total respectivamente, y los valores que miden el perfil de rugosidad  $R_a$  y  $R_t$ , rugosidad media y total.

| Probeta | Ra ( $\mu\text{m}$ ) | Rt ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------|----------------------|----------------------|
| 1       | 0,208                | 1,91                 |
| 2       | 0,121                | 1,39                 |
| 3       | 0,231                | 2,19                 |
| 4       | 0,217                | 1,41                 |
| 5       | 0,187                | 1,82                 |
| 6       | 0,150                | 1,60                 |
| 7       | 0,301                | 2,67                 |
| 8       | 0,258                | 2,21                 |

Tabla 4.1: Medida de la rugosidad en las probetas

#### 1.4. Preparación de la celda electrolytica.

Se utilizó una celda compuesta por dos bloques de teflón rectangulares, unidas mediante dos tornillos. Uno de estos bloques posee un orificio donde se coloca otra pieza de teflón circular con 2 orificios, uno para colocar el electrodo de referencia de AgCl y otro para el electrodo auxiliar de platino, en el interior de dicho orificio y mediante la ayuda de una pipeta, se introducirá la cantidad necesaria de agua de mar o líquido iónico que harán la función de electrolito dependiendo del ensayo a realizar.



Figura 4.3: Celda Electrolytica

#### 1.5. Conexión al potenciostato.

La conexión al potenciostato será realizada de la misma forma independientemente del ensayo de corrosión realizado, atendiendo al siguiente patrón:

- Se llamará electrodo de trabajo a la probeta de AZ31B preparada anteriormente.
- Electrodo de referencia (ref), será un electrodo de AgCl 3,5 M (Cloruro de Plata).
- Contraelectrodo será el electrodo de platino.

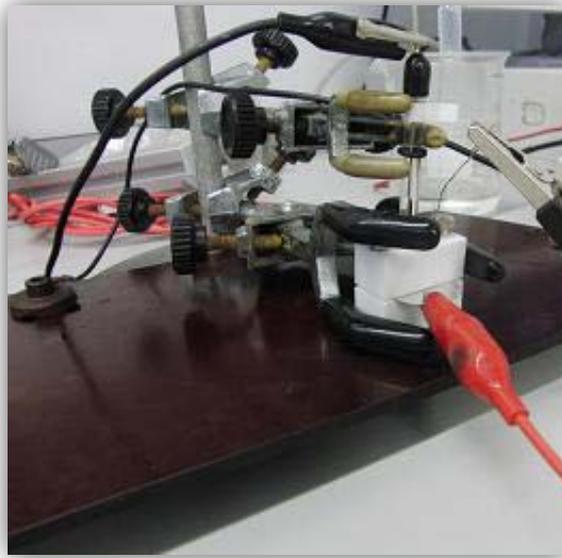


Figura 4.4: Montaje célula electrolítica.

Mediante la ayuda del potencióstato se realizaron tres ensayos diferentes de corrosión:

#### **1.5.1 Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP: Open Circuit Potencial).**

Este ensayo se basa en no aplicar ningún potencial externo al sistema y dejar que éste evolucione de forma natural. Cada cierto tiempo el equipo registra un valor del potencial, y al final se obtiene una gráfica donde se puede observar la evolución con respecto al tiempo.

#### **1.5.2 Trazado de la curva de polarización.**

Impondremos una variación continua de potenciales hasta alcanzar la zona donde se produce la transpasivación que se detecta por un aumento de la densidad de corriente a pesar de estar situados en la zona de pasivación. Posteriormente, se completa el trazado de la curva de retorno hacia el potencial de corrosión. Esta curva cortará a la inicial en un valor de potencial conocido como potencial de Flade. Por debajo del potencial de pasivación se producirá corrosión generalizada que promueva la creación de un recubrimiento sobre la aleación AZ31B.

#### **1.5.3 Cronoamperimetría.**

La cronoamperimetría es una técnica electroanalítica en las que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo (electrodo de trabajo) sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad eléctrica que circula por este electrodo.



La intensidad medida es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente.

### **1.6 Obtención de los resultados.**

Una vez finalizados todos los experimentos descritos anteriormente, el potenciostato devolverá unos gráficos con los datos de potencial, intensidad y tiempo recogidos en cada experimento.

Por último las probetas serán analizadas mediante microscopio y de nuevo mediante el perfilómetro óptico de no contacto para comprobar si se ha producido algún cambio en la superficie de la aleación.

## 2. ENSAYOS DE INMERSIÓN.

Estos ensayos no se llevarán a cabo mediante la ayuda de un potencióstato, la idea general será comprobar si se es capaz de obtener la formación de una película protectora sobre la superficie de la aleación AZ31B sin la ayuda de ningún potencial adicional a partir del líquido iónico LMP102

Se realizaron dos ensayos de 24h y 48h respectivamente.

El proceso experimental se puede resumir en:

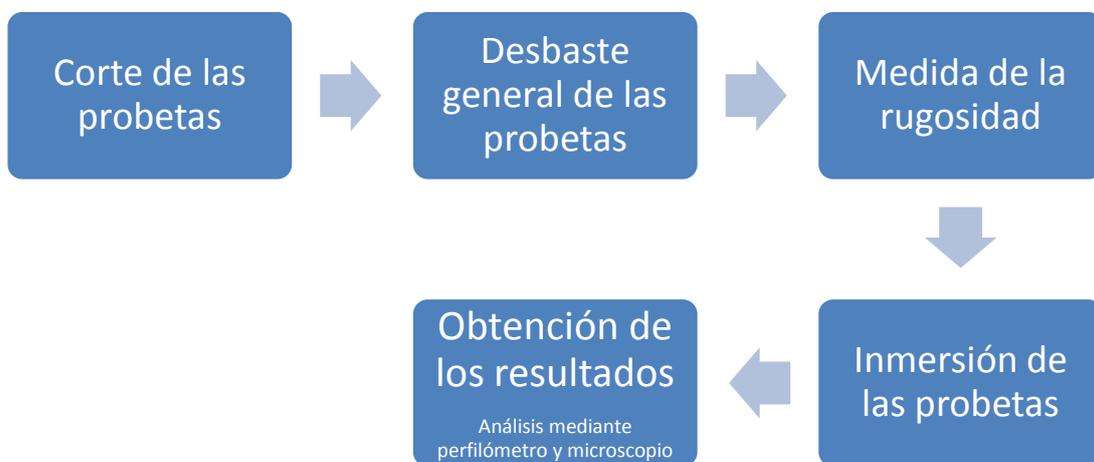


Figura 4.5: Procedimiento experimental seguido en los ensayos de inmersión

### 2.1 Corte, desbaste y medida de la rugosidad.

El procedimiento seguido será el mismo que el anterior, la única diferencia serán las dimensiones de las probetas, en este caso se cortaron probetas de 0,5x0,5 cm.

En cuanto al procedimiento de desbaste y medida de la rugosidad es idéntico.

### 2.2. Inmersión de las probetas.

Los ensayos de inmersión fueron realizados en diferentes viales. Se introdujo la probeta en el vial de manera que la superficie preparada estuviera expuesta al líquido Iónico



### **2.3. Obtención de los resultados.**

Una vez cumplidas las 24 y 48 horas en inmersión, las probetas fueron retiradas de sus respectivos viales y analizadas mediante microscopio y perfilómetro óptico.



# **CAPÍTULO V**

# CAPÍTULO V

## DISCUSIÓN DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN

---

En los sucesivos apartados se discutirán los resultados obtenidos para cada ensayo realizado a lo largo de este proyecto.

### 1. ENSAYOS SOBRE DISCOS DE MAGNESIO EN AGUA DE MAR

Antes de comenzar cualquier ensayo, se procedió a la toma de medidas de pH y conductividad del agua de mar, de esta manera nos aseguramos estar trabajando siempre en condiciones semejantes, la media de las medidas obtenidas fue de:

|                     | pH   | CONDUCTIVIDAD ( mS) |
|---------------------|------|---------------------|
| Agua de mar a 24 °C | 6,50 | 5,87                |

Tabla 5.1: Condiciones del agua de mar a temperatura ambiente.

Para todos los ensayos realizados los siguientes valores permanecerán constantes, ya que se trabajará siempre con el mismo electrodo de referencia y trabajo, introduciéndolos siempre en el programa del potencióstato.

|  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| <b>Electrodo de Referencia</b>         | <b>Ag Ag/KCl (3,5M) (0,205 V)</b> |
| <b>Tipo de Electrodo de Referencia</b> | Sólido                            |
| <b>Área del Electrodo de Trabajo</b>   | 0,42 cm <sup>2</sup>              |
| <b>Densidad</b>                        | 1,738 g/cm <sup>3</sup>           |
| <b>Peso atómico del Mg</b>             | 24,31 g/mol                       |

Tabla 5.2: Propiedades del electrodo de referencia y trabajo.

## 1.1 Ensayo de potencial de circuito abierto. (OCP).

La primera prueba a realizar es el cálculo del potencial libre que circula por la pila, sin imponer ningún parámetro externo. De esta manera se obtendrá el valor del potencial de corrosión y cuándo comienza a estabilizarse.

Primeramente se fijó la probeta a la celda electrolítica, introduciendo con la ayuda de una pipeta 1 mL de agua de mar. A continuación introducimos los valores siguientes en el programa del potenciostato correspondientes a la aleación de Magnesio AZ31B:

| Parámetros OCP | Valor numérico |
|----------------|----------------|
| Tiempo         | 86400 s (24 h) |

Tabla 5.3: Valores introducidos en el cuadro de diálogo del programa del potenciostato. OCP

Y obteniendo como resultado el siguiente gráfico en un tiempo de 24 horas de exposición entre la aleación y el agua de mar.

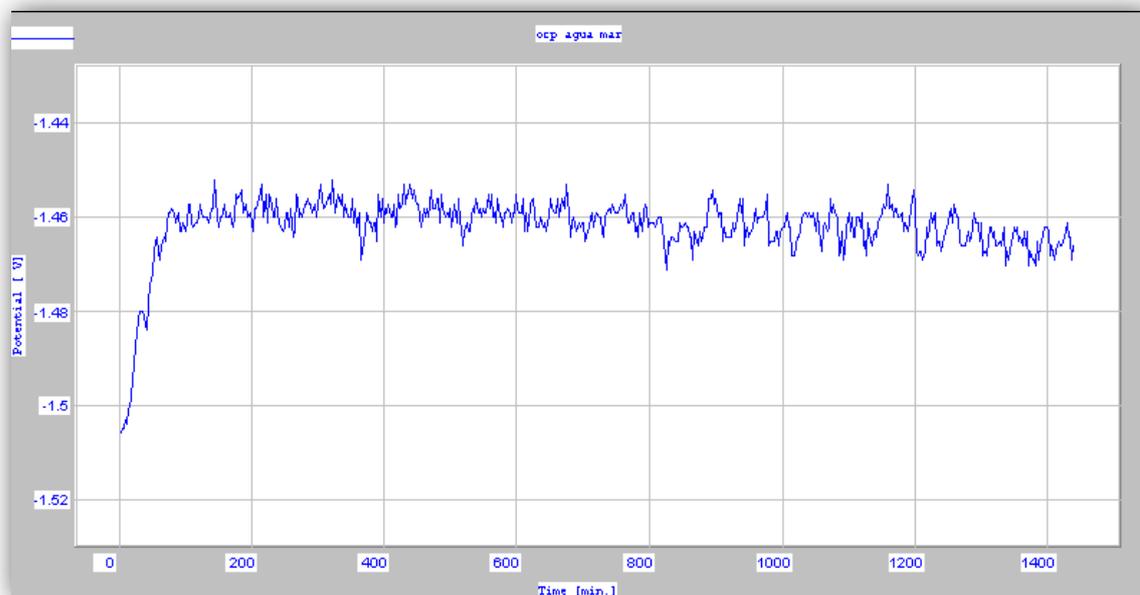


Figura 5.1: Gráfico OCP 24 h. agua de mar

| Potencial de corrosión (V) | Tiempo de estabilización (s) |
|----------------------------|------------------------------|
| -1,465 V                   | 90 s                         |

Tabla 5.4: Resultados OCP 24 h. agua de mar

El siguiente paso una vez obtenido el potencial de corrosión y el tiempo en el que se estabiliza la aleación AZ31B, será analizar los resultados obtenidos mediante tres vías:

- **Medida de la rugosidad.**

El primer paso, será comprobar si ha habido un importante cambio en la rugosidad de la probeta, para ello la probeta fue llevada al perfilómetro óptico.

| Rugosidad | Inicial ( $\mu\text{m}$ ) | Final ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------|---------------------------|-------------------------|
| Ra        | 0,301                     | 0,598                   |
| Rt        | 2,67                      | 7,86                    |

Tabla 5.5: Medida de la rugosidad inicial y final en probetas.

- **Análisis mediante microscopio óptico.**

Las siguientes imágenes muestran la superficie de aleación tomadas con el microscopio a 20 aumentos. Se puede observar que se ha formado una capa discontinua de oxido sobre la superficie expuesta al agua de mar.

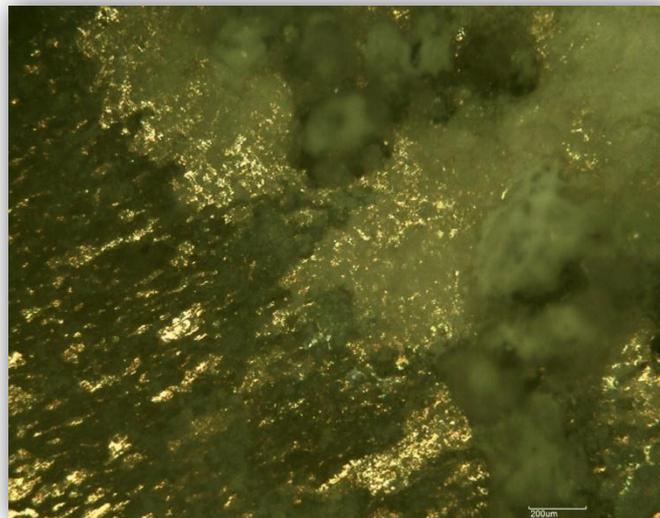


Figura 5.2: Imágenes tomadas mediante microscopio óptico.

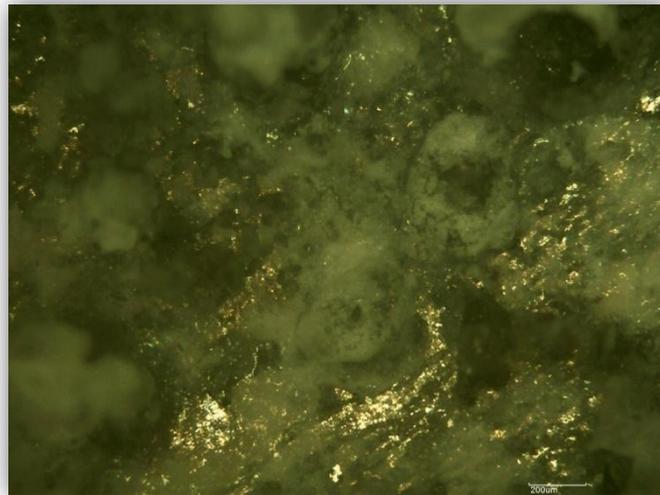


Figura 5.3: Imágenes tomadas mediante microscopio óptico.

- **Análisis mediante microscopio electrónico de barrido. SEM.**

Las siguientes imágenes muestran diferentes zonas de la muestra de la aleación de Magnesio, en contacto con agua de mar, y sometida al ensayo de potencial libre durante 24 horas. Las micrografías obtenidas y los espectros EDS revelan las partículas que mayoritariamente forman la capa superficial.

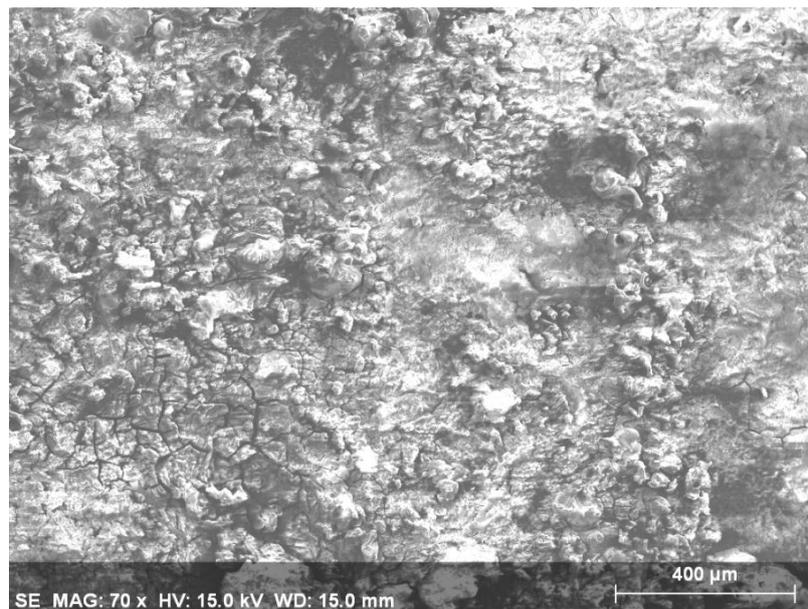


Figura 5.4: Micrografía de la superficie de la aleación después 24h OCP

Las micrografías empleadas y los espectros EDS revelan que la superficie de aleación está compuesta principalmente por el Magnesio base, oxígeno, presente en el aire, y cloro, presente en el cloruro sódico utilizado para crear el agua de mar artificial. También se aprecian los principales componentes de la aleación, aluminio y zinc.

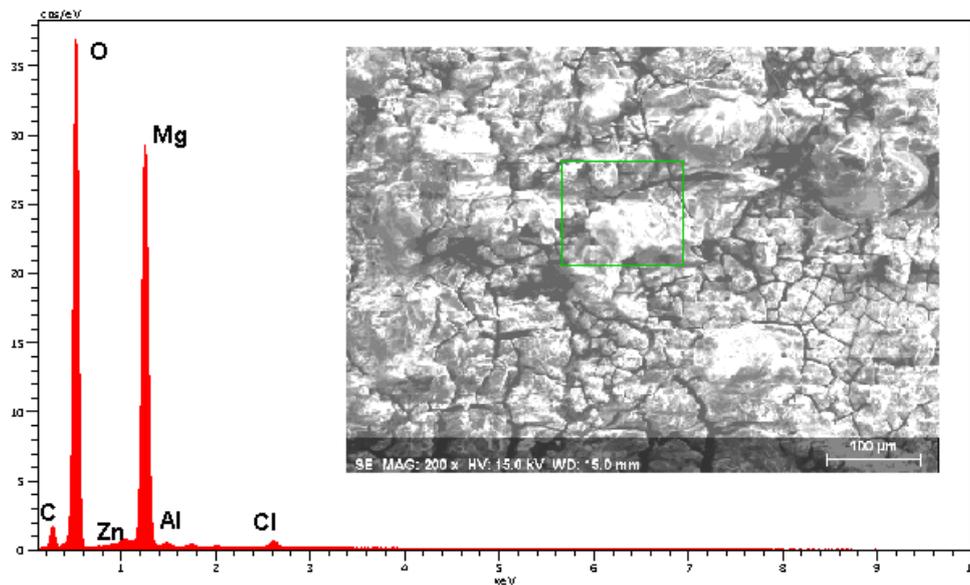


Figura 5.5: Micrografía y espectro EDS superficie aleación. OCP

A continuación se realizó un "mapping EDS" de la superficie de aleación. En esta técnica, a través de diferentes colores se identificarán los diferentes elementos químicos presentes en la superficie de la aleación. En esta prueba se demostró que la superficie de la aleación está formada por una capa gruesa y discontinua de óxido de magnesio con pequeños depósitos que contienen cloro.

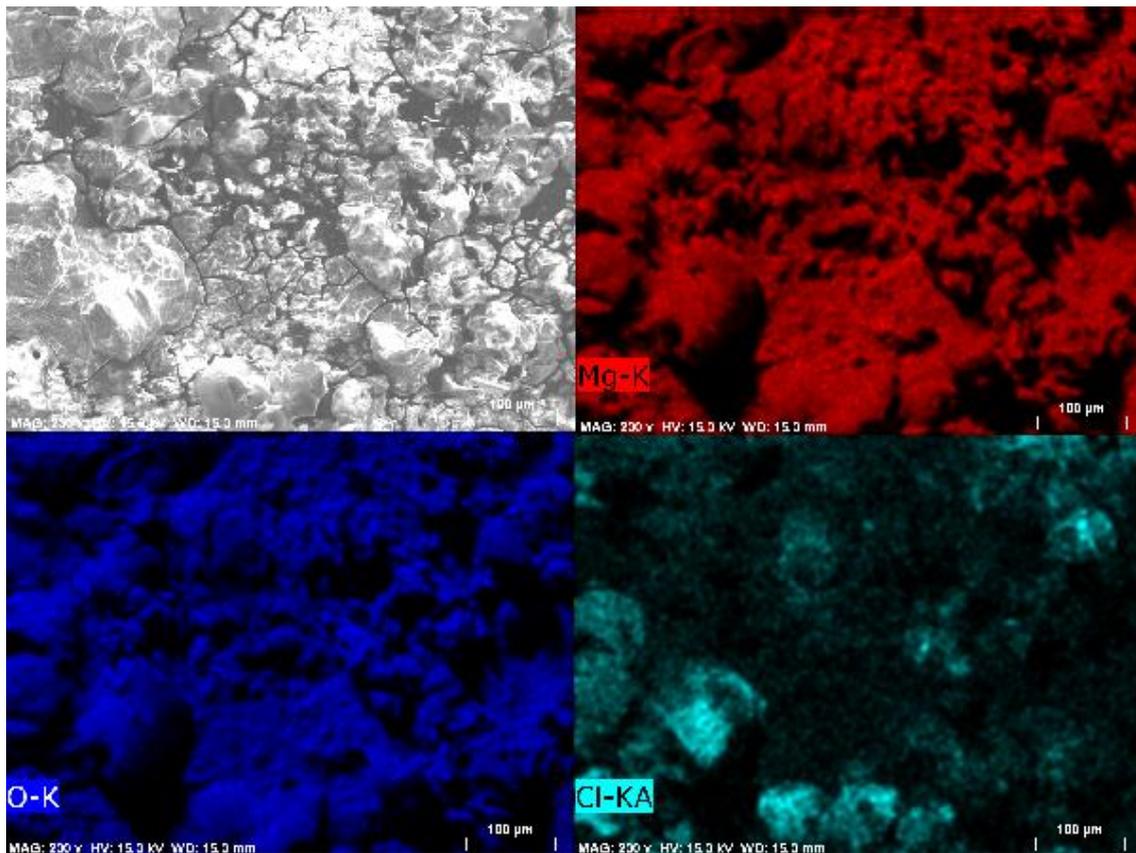


Figura 5.6: Mapping EDS a la superficie de la aleación AZ31B. OCP

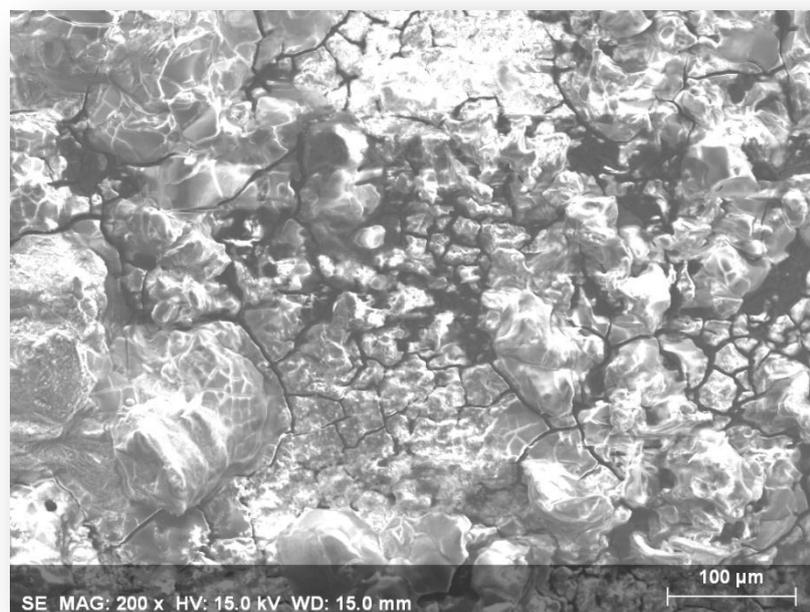


Figura 5.7: Micrografía de la superficie de la aleación AZ31B. OCP

## 1.2 Trazado de las curvas de polarización.

El principal fin de este ensayo será comprobar a qué potencial se produce el bloqueo intenso del proceso anódico, creándose una barrera que aisle la superficie de aleación. Se siguió el procedimiento de preparación de la célula electrolítica, e introduciendo aproximadamente 1mL de agua de mar, se fueron probando diferentes valores para el potencial, hasta conseguir que la curva de retorno corte con la curva inicial para la aleación-agua de mar.

Los valores introducidos en el potenciostato con los que se obtuvieron los resultados fueron de:

| Parámetros           |          |
|----------------------|----------|
| Potencial Inicial    | -2 V     |
| Potencial de Retorno | -0,8 V   |
| Potencial Final      | - 1,8 V  |
| Velocidad            | 5 mV/s   |
| Tiempo               | 24 horas |

Tabla 5.6: Valores introducidos en el potenciostato. Polarización.

Obteniéndose el siguiente gráfico:

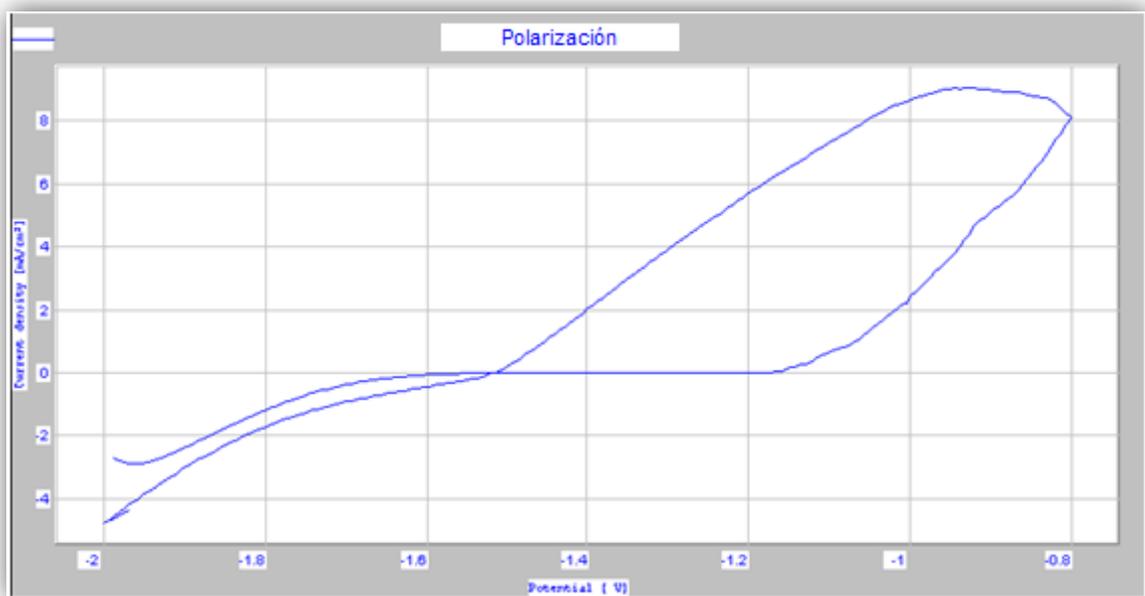


Figura 5.8: Curva de polarización Mg-Agua de mar.

| Puntos de interés      | Potencial (V) | Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> ) | Intensidad (mA) |
|------------------------|---------------|---|-----------------|
| <b>Pasivación</b>      | -1,700        | -1,410                                      | 0,592           |
| <b>Flade</b>           | -1,520        | 0   | 0               |
| <b>Transpasivación</b> | -1,092        | 0,775                                       | -0,325          |

Tabla 5.7: Puntos de interés en las curvas de Polarización

Se ha determinado la curva de polarización, cuyos puntos principales son el potencial de pasivación a -1,700 V, el de Flade a -1,520 V y el potencial de transpasivación a -1,092 V.

Durante todo el proceso se observaron burbujas en toda la celda electroquímica.



Figura 5.9: Detalle del desprendimiento de burbujas.

Estas burbujas se deben al desprendimiento del hidrógeno gaseoso que se forma en la reacción de oxidación del magnesio por reacción con el agua de mar

## 2. ENSAYOS SOBRE DISCOS DE MAGNESIO EN LÍQUIDO IÓNICO

Antes de comenzar como es habitual se procedió a la toma de medidas de pH y conductividad del líquido iónico, para conocer en qué condiciones se está trabajando:

|         | pH  | Conductividad (mS) |
|---------|-----|--------------------|
| LMP-102 | 8,6 | 4,118              |

Tabla 5.8: Condiciones del líquido iónico a temperatura ambiente

Para todos los ensayos realizados los siguientes valores permanecerán constantes, ya que se trabajará siempre con mismo electrodo de referencia y de trabajo, introduciéndolos siempre en el programa del potencióstato.

|  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| <b>Electrodo de Referencia</b>         | <b>Ag Ag/KCl (3,5M) (0,205 V)</b> |
| <b>Tipo de Electrodo de Referencia</b> | Sólido                            |
| <b>Área del Electrodo de Trabajo</b>   | 0,42 cm <sup>2</sup>              |
| <b>Densidad</b>                        | 1,738 g/cm <sup>3</sup>           |
| <b>Peso específico del Mg</b>          | 24,31 g/mol                       |

Tabla 5.9: Propiedades del electrodo de referencia y trabajo.

### 2.1 Ensayo de potencial de circuito abierto. OCP.

En este experimento se hallará el potencial de corrosión en presencia de líquido iónico y el tiempo que tarda la aleación AZ31B en estabilizarse, la preparación de la celda electrolítica será igual que en el resto de los casos, e introduciendo con la ayuda de una pipeta aproximadamente 1 mL del L.I. LMP-102.

A continuación, introducimos los valores siguientes en el programa del potencióstato, correspondientes a la muestra de aleación de Magnesio AZ31B:

| Parámetros OCP | Valor numérico |
|----------------|----------------|
| <b>Tiempo</b>  | 86400 s (24 h) |

Tabla 5.10: Valores introducidos en el cuadro de diálogo del programa del potencióstato. OCP

Y obteniendo como resultado el siguiente gráfico en un tiempo de 24 horas de exposición entre la aleación y el líquido iónico.

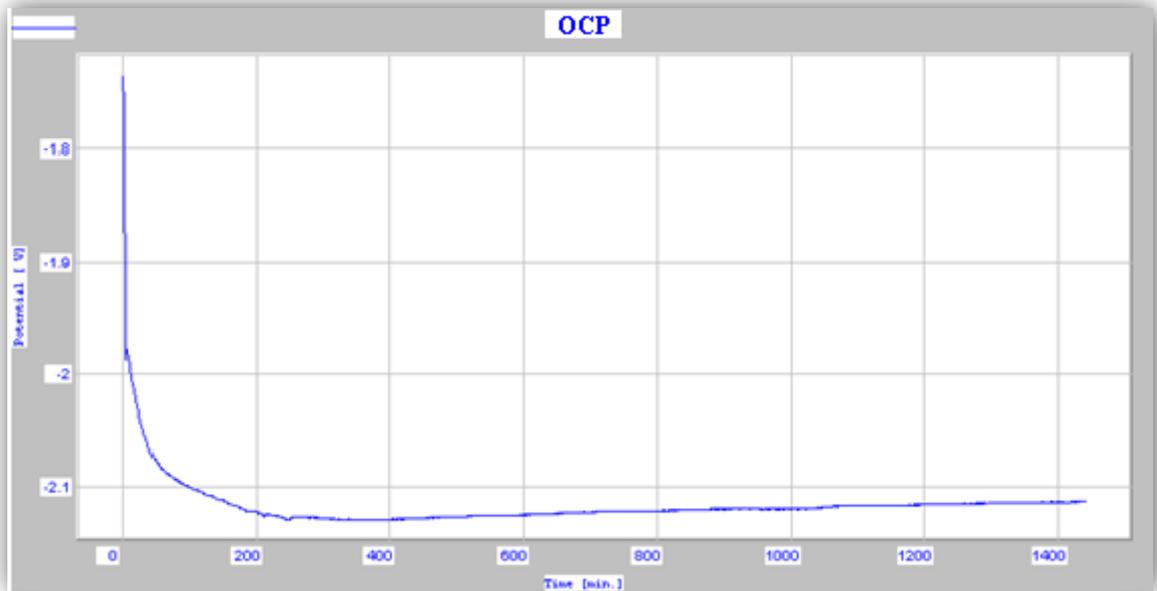


Figura 5.10: Gráfico OCP Líquido Iónico 24 horas.

| Potencial de corrosión (V) | Tiempo de estabilización (s) |
|----------------------------|------------------------------|
| -2,120 V                   | 12000 s                      |

Tabla 5.11: Resultados OCP 24 h. LI LMP-102

El siguiente paso, una vez finalizado el ensayo electroquímico, será analizar la muestra obtenida. Se analizó la nueva rugosidad de la probeta, no se apreció cambio en la rugosidad, seguidamente se buscó cualquier indicio de corrosión o la deposición de partículas en la superficie de la aleación:

- **Análisis de resultados mediante microscopio de barridoSEM.**

Las siguientes imágenes muestran diferentes zonas de la muestra de la aleación de Magnesio, en contacto con el LI LMP-102, y sometida al ensayo de potencial libre durante 24 horas. Las micrografías obtenidas y los espectros EDS revelan las partículas que mayoritariamente forman la capa superficial.

El aspecto que presenta la aleación de magnesio es en gran medida uniforme, acompañado por pequeños depósitos de partículas que serán analizadas a continuación.

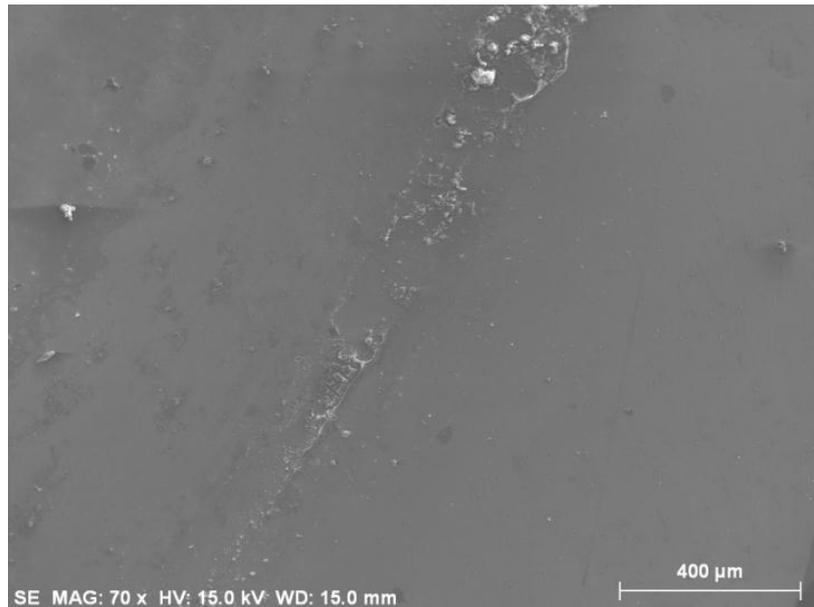


Figura 5.11: Micrografía electrónica de la superficie de la aleación AZ31B.

Las micrografías empleadas y los espectros EDS revelan que la superficie de aleación está compuesta principalmente por el Magnesio base, los pequeños depósitos que hay sobre la superficie del magnesio son mayoritariamente partículas formadas a partir de los elementos presentes en el LI como el fósforo, (el fósforo presente en el anión del LMP-102), así como los principales componentes de la aleación, aluminio y zinc, y oxígeno presente en el aire que se une para formar óxido.

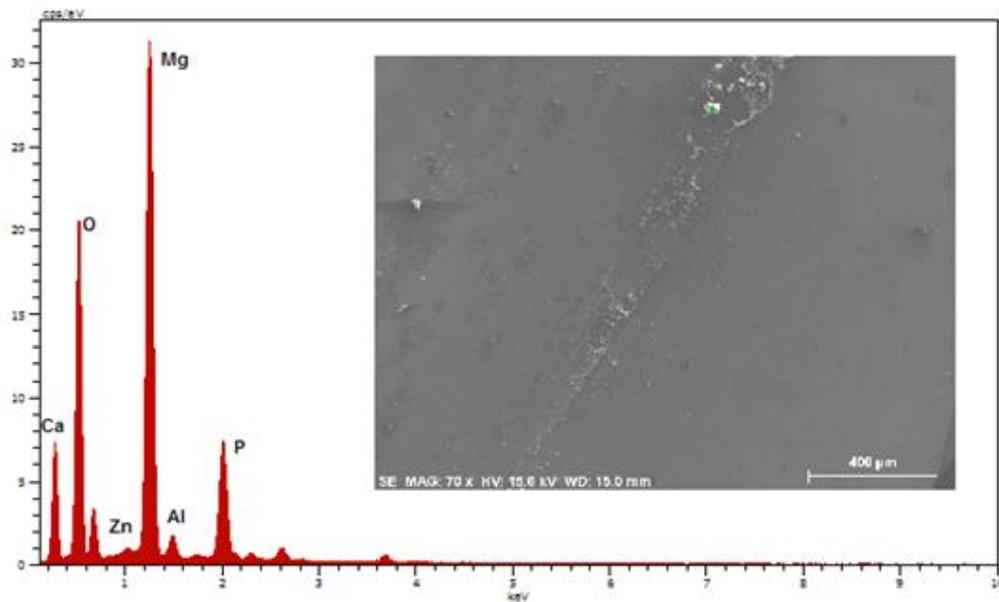


Figura 5.12: Micrografía electrónica y espectro EDS AZ31B.

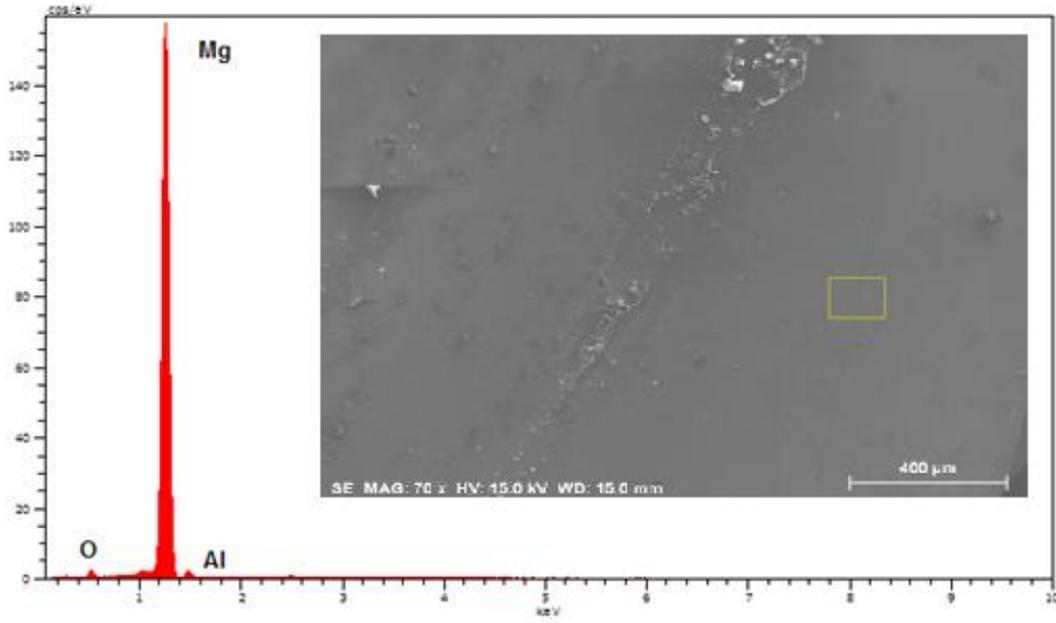


Figura 5.13: Micrografía electrónica y espectro EDS AZ31B.

También se pudieron apreciar algunas zonas afectadas por corrosión

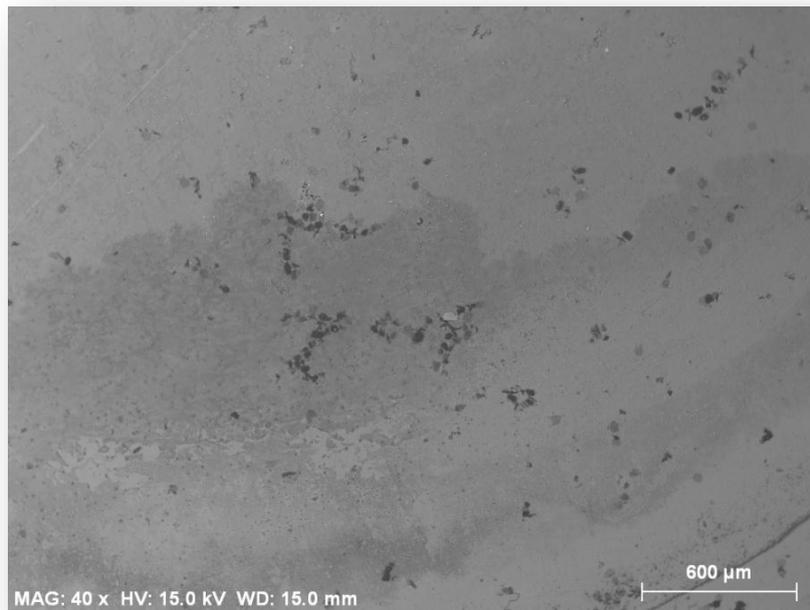


Figura 5.14: Micrografía electrónica AZ31B.

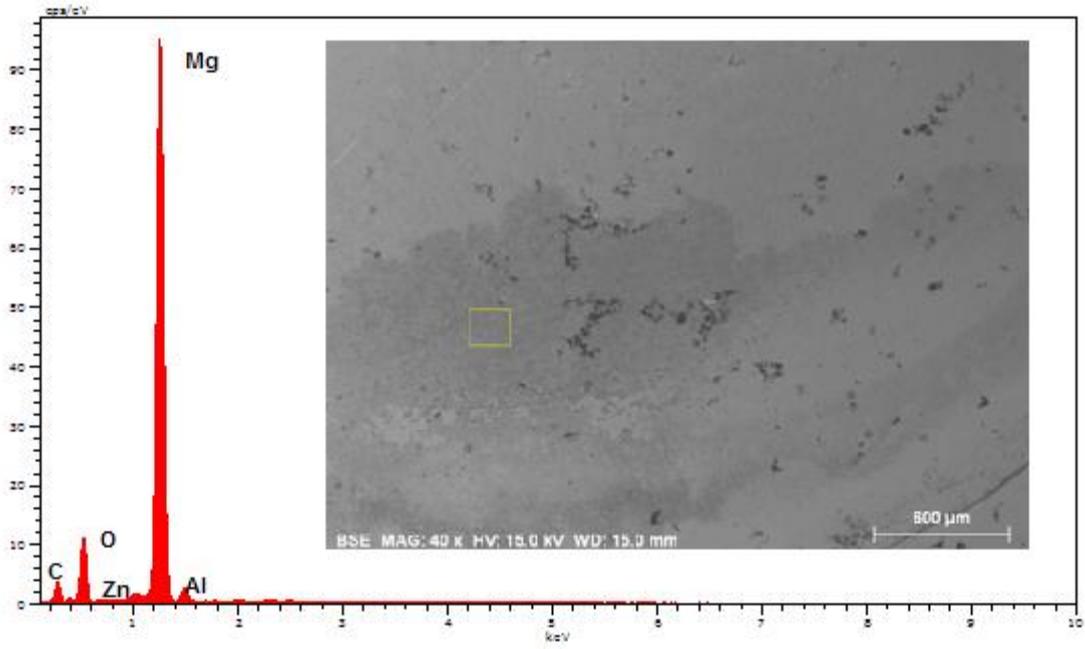


Figura 5.15: Micrografía electrónica.

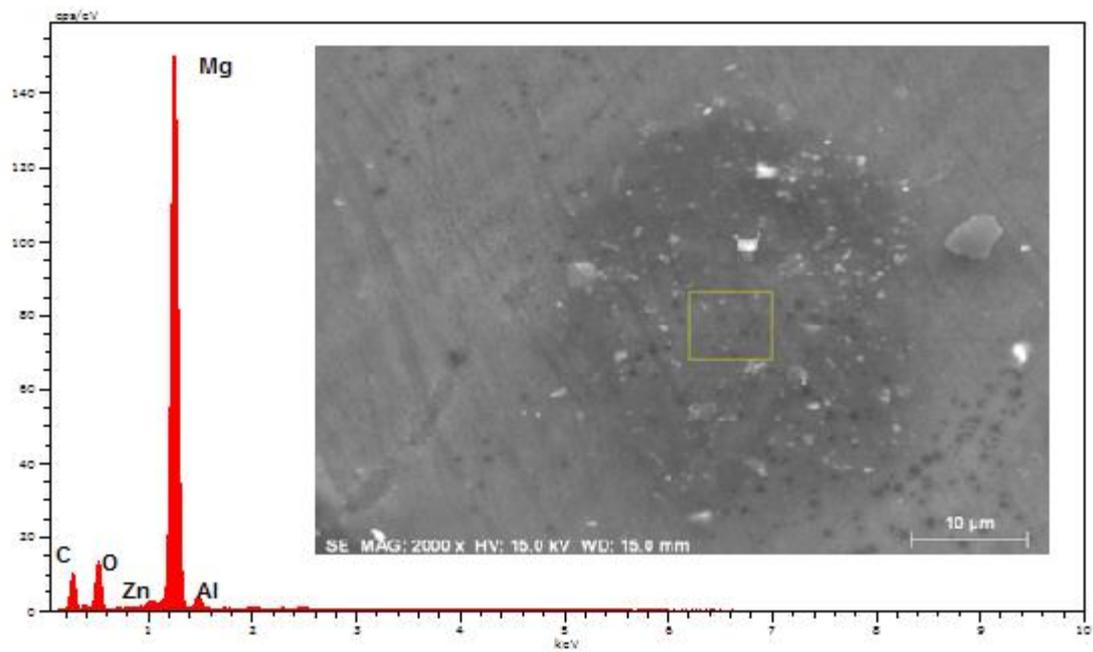


Figura 5.16: Micrografía electrónica AZ31B.

## 2.2 Trazado de las curvas de polarización.

De nuevo el principal fin de este ensayo será comprobar a qué potencial se produce el bloqueo intenso del proceso anódico, creándose una barrera que aisle la superficie de aleación.

Se siguió el procedimiento de preparación de la célula electrolítica, e introduciendo aproximadamente 1mL de LMP-102, se fueron probando diferentes valores para el potencial, hasta obtener la curva de polarización correspondiente al magnesio-LI LMP-102.

Los valores introducidos en el potenciostato con los que se obtuvieron los resultados fueron de:

| Parámetros Polarización |         |
|-------------------------|---------|
| Potencial Inicial       | -4 V    |
| Potencial de Retorno    | 5 V     |
| Potencial Final         | -4 V    |
| Velocidad               | 5 mV/s  |
| Tiempo                  | 86400 s |

Tabla 5.12: Valores introducidos en el potenciostato. Polarización.

Y obteniéndose el siguiente gráfico:

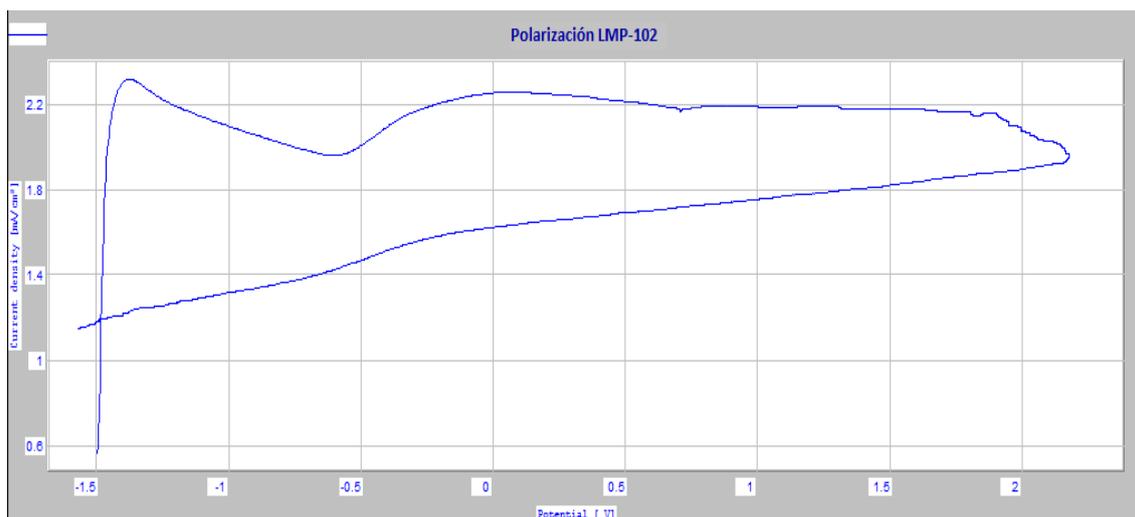


Figura 5.17: Gráfico polarización LMP-102.

| Puntos de interés     | Potencial (V) | Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> ) | Intensidad (mA) |
|-----------------------|---------------|---|-----------------|
| <b>Pasivación</b>     | -0,572        | 2,018                                       | 0,848           |
| <b>Traspasivación</b> | 1,928         | 1,984                                       | 0,833           |

Tabla 5.13: Puntos de interés en las curvas de Polarización.

Una vez más después del estudio realizado, se pudo conocer el potencial de Flade, -1,481, y el potencial de pasivación, de -0,572V.

Para el siguiente ensayo elegiremos un potencial perteneciente a una zona activa de las curvas de polarización, el potencial elegido será de -0,8 V.

### 2.3 Cronoamperimetría.

Se siguió el procedimiento habitual de preparación de la célula electrolítica, introduciendo 2mL de LI LMP-102, asegurando que en la formación del recubrimiento no se consume todo el LI., posteriormente se aplicará un potencial fijo de -0,8 V durante 24 horas. Transcurridas las 24 horas, el potenciostato devolverá un gráfico donde se registra la variación de corriente frente al tiempo. Se utilizará de nuevo el potenciostato, donde en el cuadro de diálogo introduciremos los valores de:

| Parámetros Cronoamperimetría | Valor numérico  |
|------------------------------|-----------------|
| <b>Potencial</b>             | -0,8 V (Vs REF) |
| <b>Tiempo</b>                | 86400 s         |

Tabla 5.14: Valores introducidos en el programa del potenciostato. Cronoamperimetría.

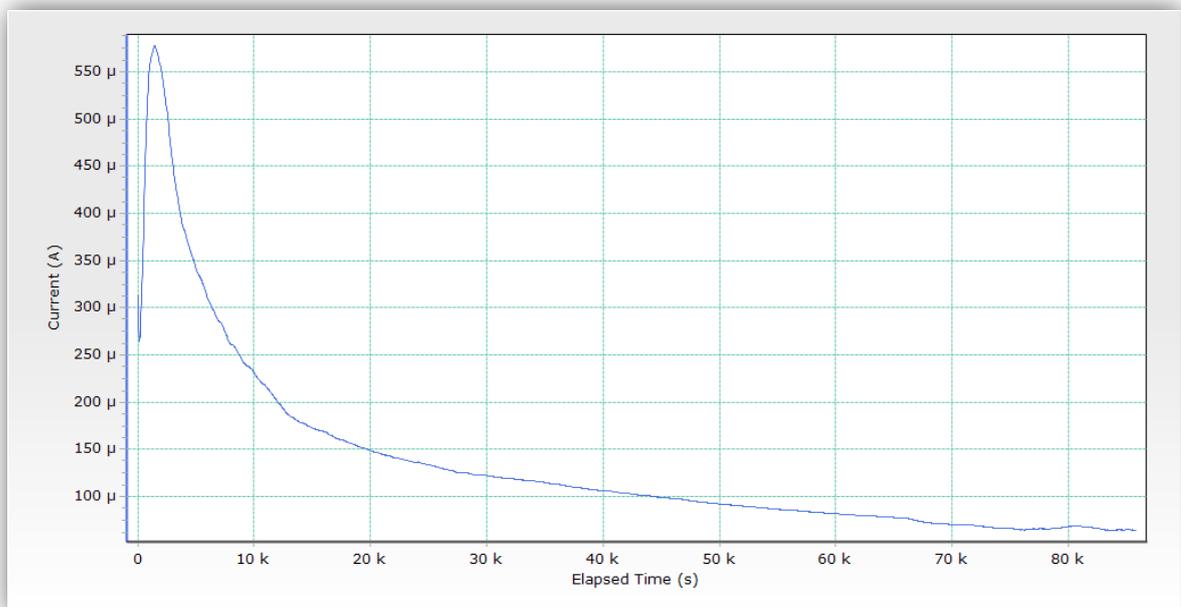


Figura 5.18: Cronoamperimetría 24 h LMP-102.

El siguiente paso será verificar que se ha formado un recubrimiento sobre la superficie de aleación AZ31B, así como identificar sus componentes químicos. El análisis se realizará mediante:

- **Medida de la rugosidad.**

El primer paso, será comprobar si ha habido un importante cambio en la rugosidad de la probeta, para ello la probeta fue llevada al perfilómetro óptico, pudiendo deducirse que ha habido un cambio en la superficie de la aleación.

| Rugosidad | Inicial ( $\mu\text{m}$ ) | Final ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------|---------------------------|-------------------------|
| Ra        | 0,231                     | 1,45                    |
| Rt        | 2,190                     | 13,3                    |

Tabla 5.15: Medida de la rugosidad inicial y final en probetas.

- **Análisis mediante microscopio óptico.**

De las siguientes imágenes se puede apreciar con facilidad que sobre la superficie de aleación se ha formado una película pasiva bastante homogénea y a lo largo de toda la superficie de aleación.

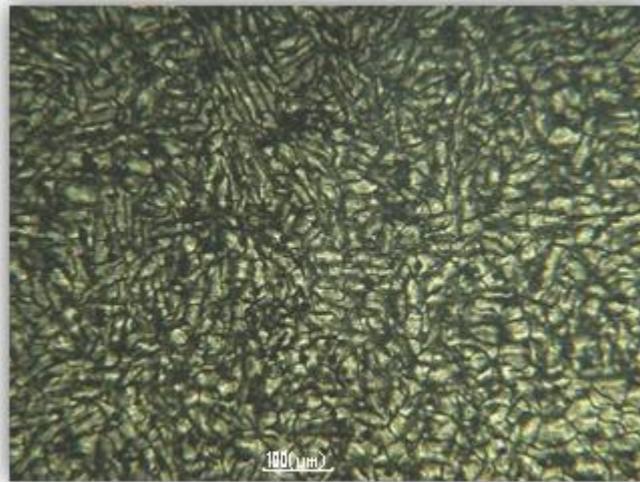


Figura 5.19: Superficie de la aleación AZ31B.

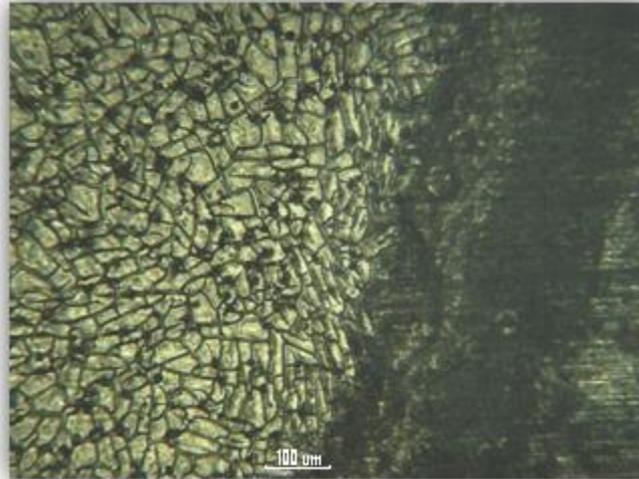


Figura 5.20: Superficie de la aleación AZ31B. Borde de la muestra.

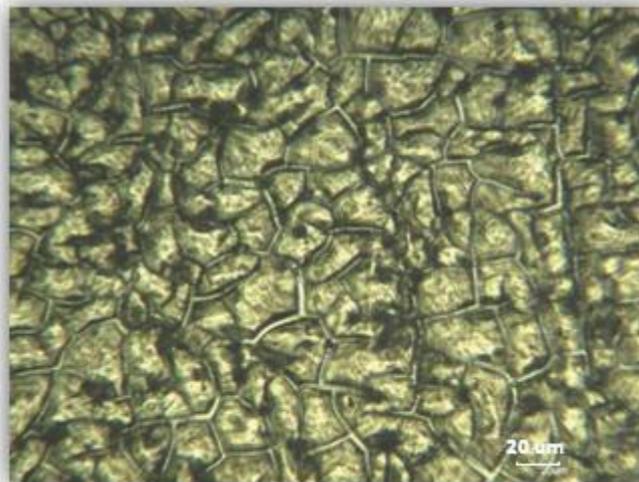


Figura 5.21: Superficie de la aleación AZ31B.

Con el microscopio óptico se ha verificado la existencia de una película sobre la superficie de la aleación, el siguiente paso será obtener su composición química. Para ello será necesario utilizar el microscopio electrónico de barrido, esto será desarrollado en el siguiente apartado.

- **Análisis mediante microscopio electrónico. SEM.**

Las siguientes imágenes muestran diferentes zonas de las muestras de aleación de magnesio. Asimismo, las micrografías empleadas y los espectros EDS revelan las partículas que mayoritariamente forman la capa superficial.

Del análisis de la huella con el microscopio electrónico, en diferentes zonas de la parte de la probeta expuesta al líquido iónico se observa la formación de una capa totalmente continua y uniforme a lo largo de toda la superficie, donde se observa con verdadera facilidad la forma de los granos.

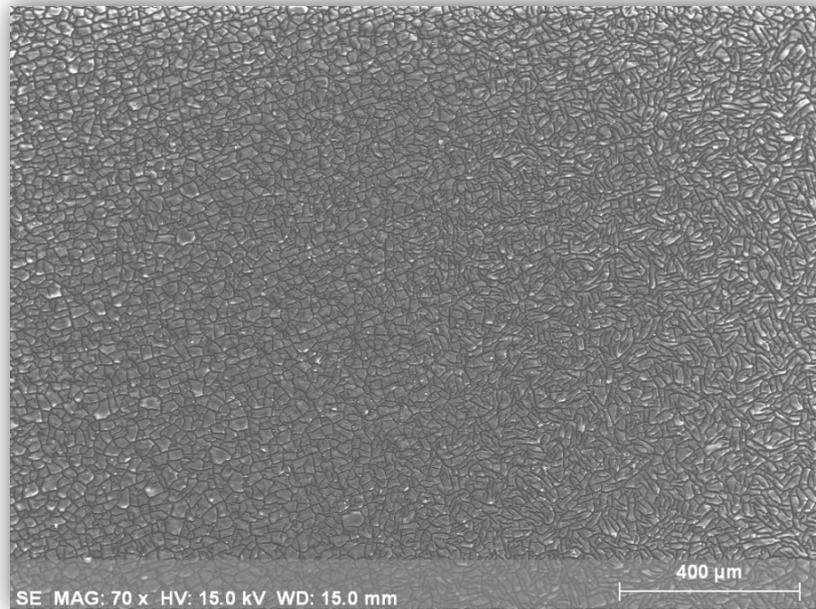


Figura 5.22: Micrografía de la superficie de la aleación AZ31B.

Se realizaron varios ensayos, verificando que la capa que se formaba era similar en todos los experimentos. En uno de ellos se observó una pequeña zona donde hubo un desprendimiento de la capa. Este pequeño desprendimiento nos sirvió para verificar la composición de dicha capa protectora, para ello se realizó un "mapping EDS" a la superficie de aleación, donde por colores se identificarán los diferentes elementos químicos presentes en la superficie de la aleación.

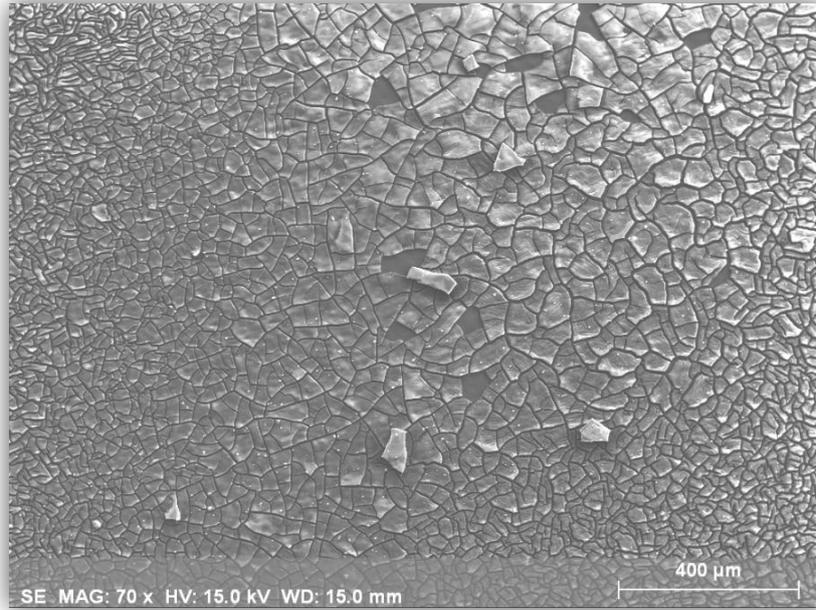


Figura 5.23: Micrografía de la superficie de la aleación.



Figura 5.24: Micrografía de la superficie de la aleación AZ31B.

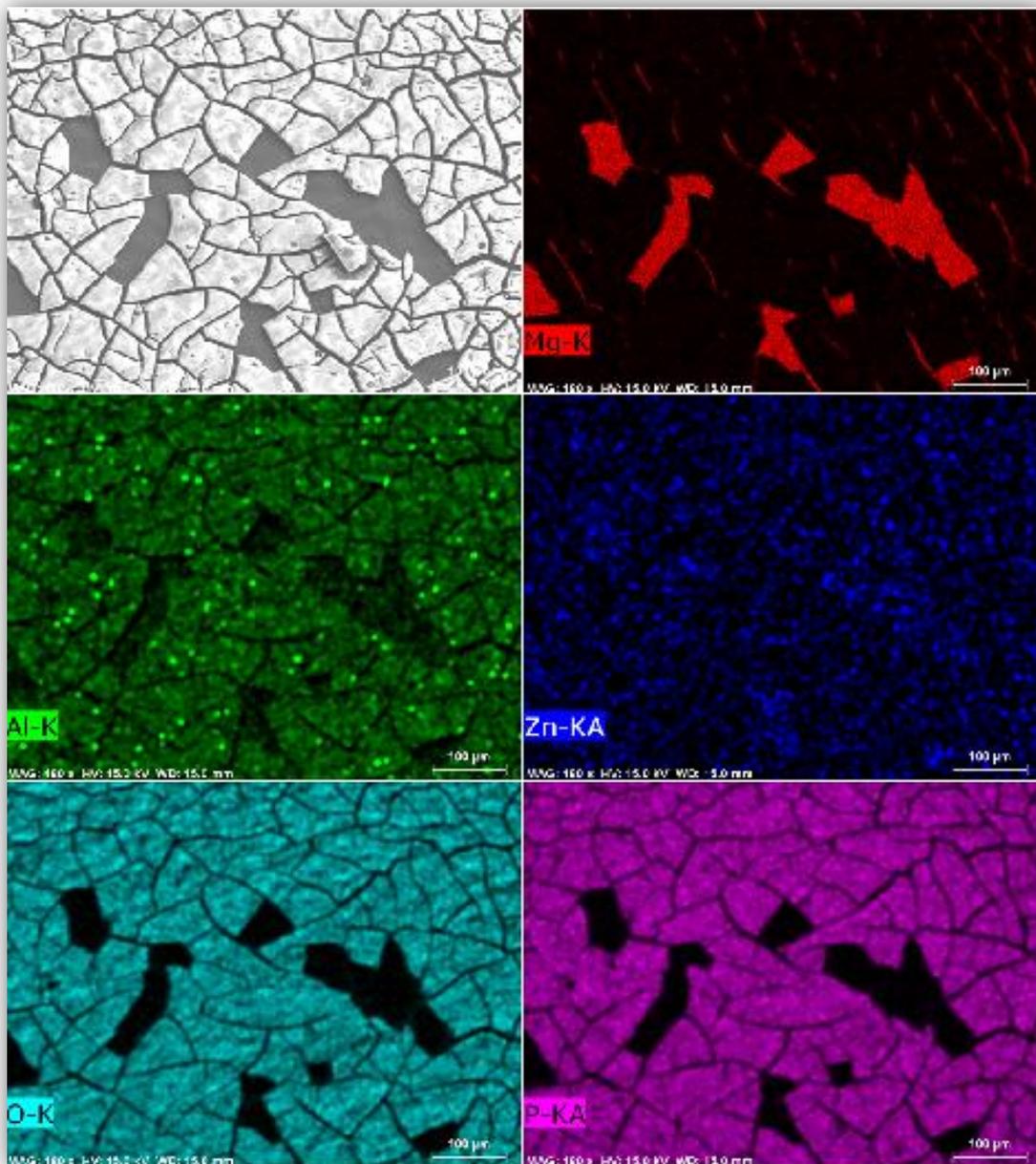


Figura 5.25: Mapping EDS superficie de la aleación AZ31B.

Asimismo, dentro de las características de la capa que se había formado, se observó que en todas las probetas, los granos toman las direcciones del pulido, y además que bordean cualquier defecto que pueda quedar del pulido.



Figura 5.26: Muestra el borde de la zona expuesta al LI LMP-102.

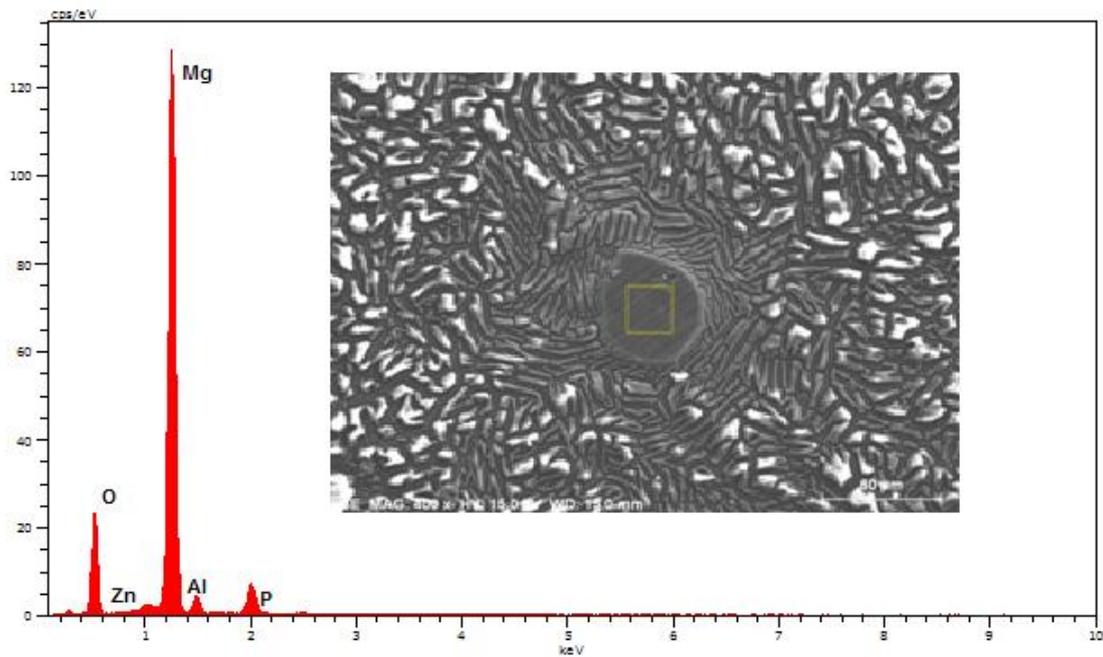


Figura 5.27: Micrografía y espectro EDS.

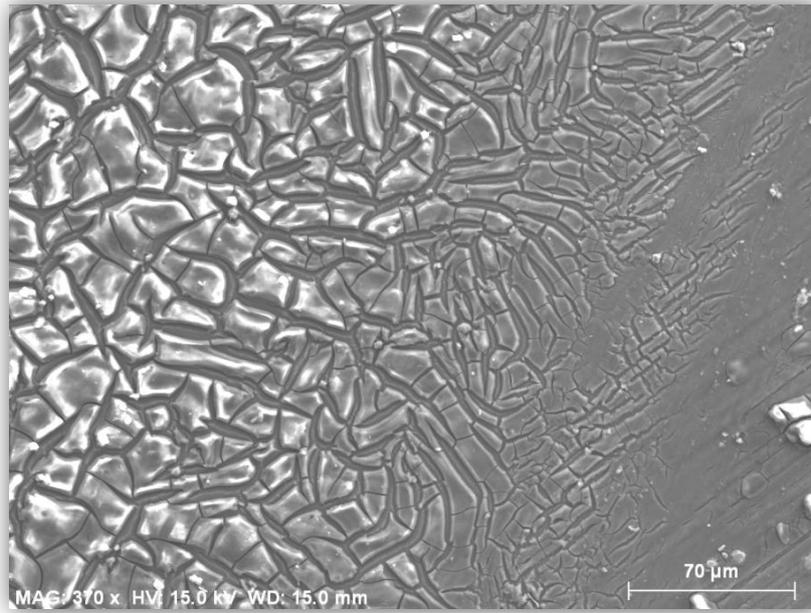


Figura 5.28: Superficie aleación para mapping EDS.

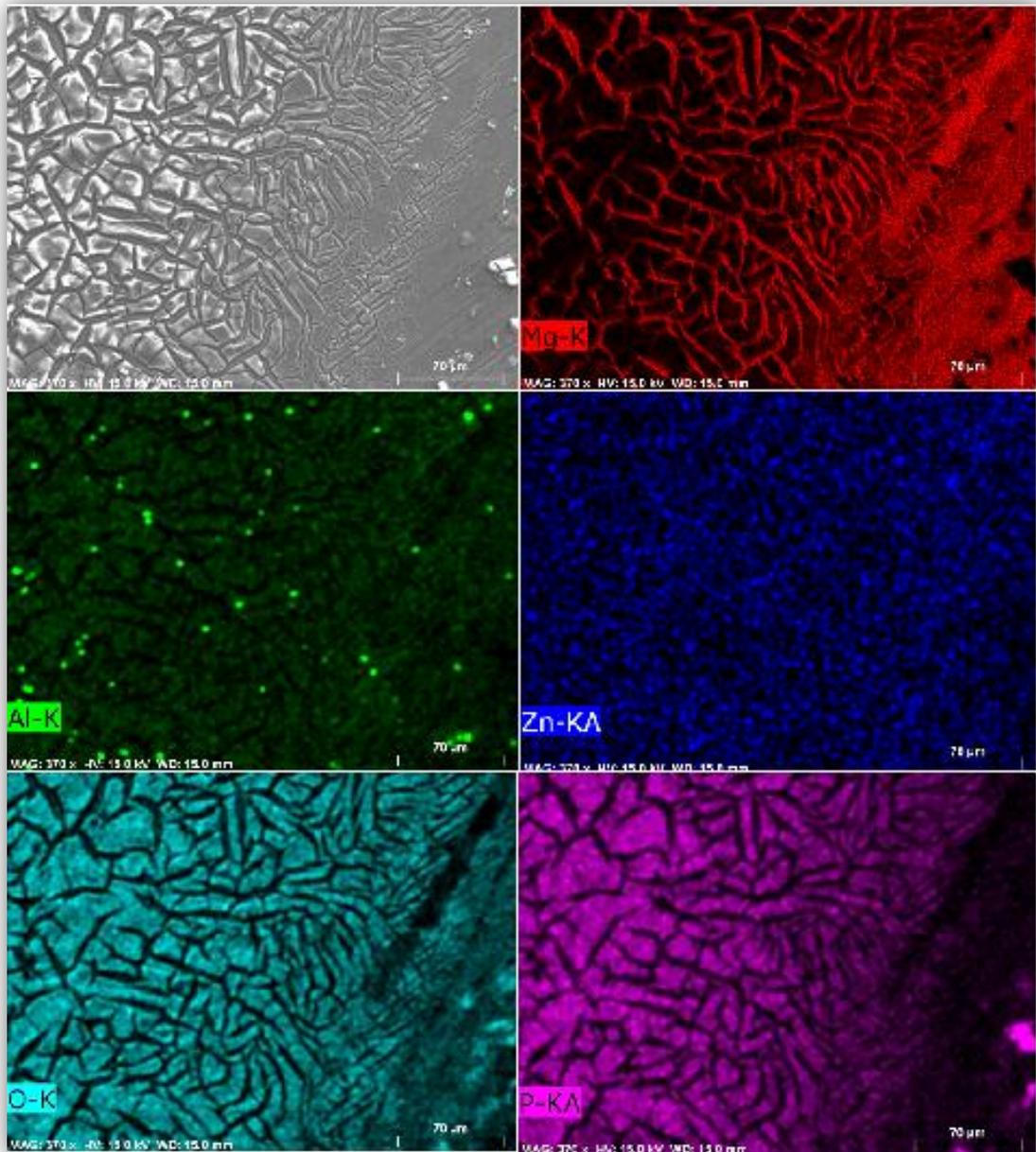


Figura 5.29: Mapping EDS superficie de la aleación AZ31B.

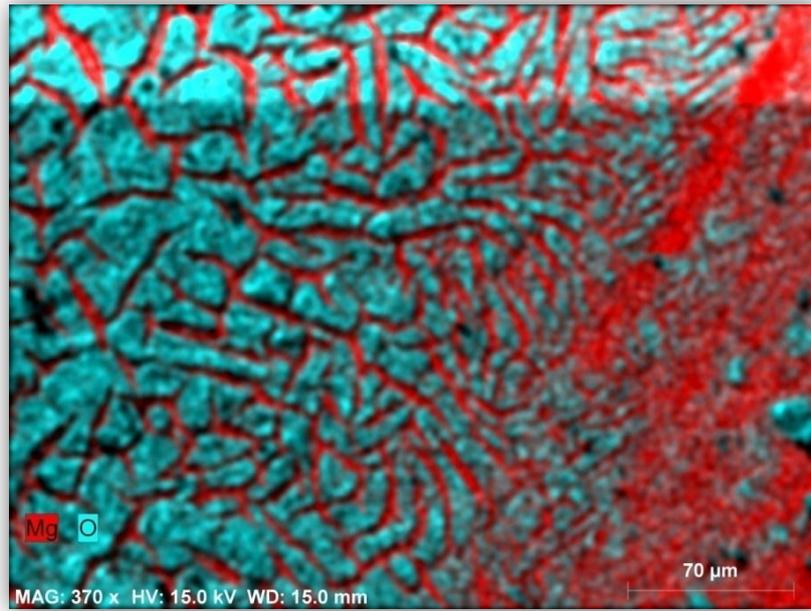


Figura 5.30: Comparación oxígeno-magnesio superficie de la aleación.

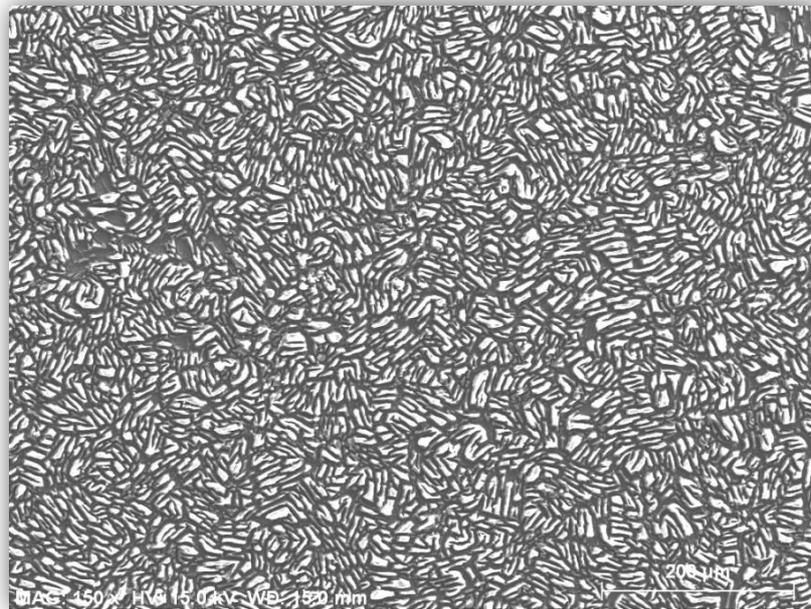


Figura 5.31: Superficie de la aleación AZ31B.

(Observe la continuidad de la capa a lo largo de toda la superficie de aleación.)



Inmediatamente se ha podido deducir:

- El magnesio, aluminio y zinc están presentes en la aleación AZ31B por la propia composición de ésta.
- Sobre la superficie de aleación se ha formado una capa continua y a lo largo de toda la superficie expuesta al líquido iónico.
- El recubrimiento formado sobre la superficie presenta una composición básica de Oxígeno, y Fósforo presente en el anión del LI LMP-102.
- Los granos que forman la capa superficial tienden a seguir la dirección del pulido.
- No se ha observado ningún indicio de corrosión sobre la superficie de aleación.

Una vez concluido este estudio el siguiente paso será comprobar si dicha capa proporciona al Magnesio algún tipo de protección en presencia de agua de mar. Esto será discutido en el siguiente apartado.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EN DISCOS DE MAGNESIO CON RECUBRIMIENTO EN AGUA DE MAR.

En este experimento se partirá de una probeta de aleación AZ31B, la cual fue sometida anteriormente 24h a potencial constante de  $-0.8V$  en presencia del LI LMP-102 (Cronoamperimetría descrita en el apartado anterior) donde se formó un recubrimiento sobre la superficie de la aleación.

Con este ensayo se pretenderá comprobar si dicho recubrimiento ofrece protección a la aleación AZ31B, respecto a la aleación a la misma aleación sin ningún recubrimiento en su superficie, todo ello frente a la corrosión marina.

Antes de comenzar, se procedió a la toma de medidas de pH y conductividad del agua de mar, asegurándonos estar trabajando en condiciones semejantes.

|                     | pH   | CONDUCTIVIDAD ( mS ) |
|---------------------|------|----------------------|
| Agua de mar a 24 °C | 6,52 | 5,990                |

Tabla 5.16: Condiciones del agua de mar a temperatura ambiente.

Para todos los ensayos realizados los siguientes valores permanecerán constantes, ya que se trabajará siempre con mismo electrodo de referencia y trabajo, introduciéndolos siempre en el programa del potencióstato.

|  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| <b>Electrodo de Referencia</b>         | <b>Ag Ag/KCl (3,5M) (0,205 V)</b> |
| <b>Tipo de Electrodo de Referencia</b> | Sólido                            |
| <b>Área del Electrodo de Trabajo</b>   | 0,42 cm <sup>2</sup>              |
| <b>Densidad</b>                        | 1,738 g/cm <sup>3</sup>           |
| <b>Peso específico del Mg</b>          | 24,31 g/mol                       |

Tabla 5.17: Propiedades del electrodo de referencia y trabajo.

#### 3.1 Ensayo de potencial de circuito abierto. OCP.

Nuevamente en este experimento se hallará el potencial de corrosión en presencia de agua de mar y el tiempo que tarda la aleación AZ31B en estabilizarse, la preparación de la celda electrolítica será igual que en el resto de los casos, e introduciendo con la ayuda de una pipeta aproximadamente 1 ml de agua de mar.

A continuación introducimos los valores siguientes en el programa del potencióstato, correspondientes a la muestra de aleación de Magnesio AZ31B:

| Parámetros OCP | Valor numérico |
|----------------|----------------|
| <b>Tiempo</b>  | 86400 s (24 h) |

Tabla 5.18: Valores introducidos en el cuadro de diálogo del programa del potencióstato. OCP

Y obteniendo como resultado el siguiente gráfico en un tiempo de 24 horas de exposición entre la aleación y el agua de mar.

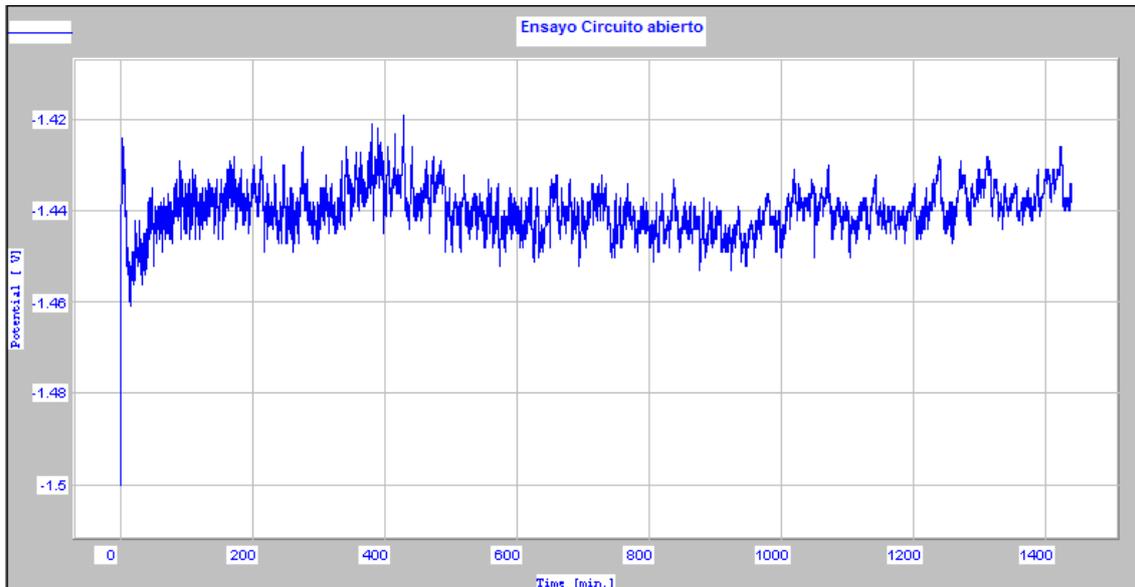


Figura 5.32: Curva OCP agua de mar

| Potencial de corrosión (V) | Tiempo de estabilización (s) |
|----------------------------|------------------------------|
| -1,425                     | 10000                        |

Tabla 5.19: Resultados OCP 24 h.

El siguiente paso, una vez finalizado el ensayo electroquímico, será analizar la muestra obtenida, buscando cualquier indicio de corrosión o la deposición de partículas en la superficie de la aleación, el análisis de los resultados lo realizaremos de la siguiente manera:

- **Medida de la rugosidad.**

El primer paso, será comprobar si ha habido un importante cambio en la rugosidad de la probeta, para ello la probeta fue llevada al perfilómetro óptico, se observó un pequeño cambio en la rugosidad de la probeta.

Se recuerda que la medida inicial corresponde a una probeta sometida 24h a un potencial constante de -0,8 V (Cronoamperimetría)

| Rugosidad | Inicial | Final |
|-----------|---------|-------|
| Ra        | 1,45    | 1,06  |
| Rt        | 13,3    | 12,4  |

Tabla 5.20: Medida de la rugosidad inicial y final en probetas.

- **Análisis de resultados mediante microscopio de barrido SEM.**

Las siguientes imágenes muestran diferentes zonas de la muestra de la aleación de Magnesio, en contacto con agua de mar, y sometida al ensayo de potencial libre durante 24 horas. Las micrografías obtenidas y los espectros EDS revelan las partículas que mayoritariamente forman la capa superficial.

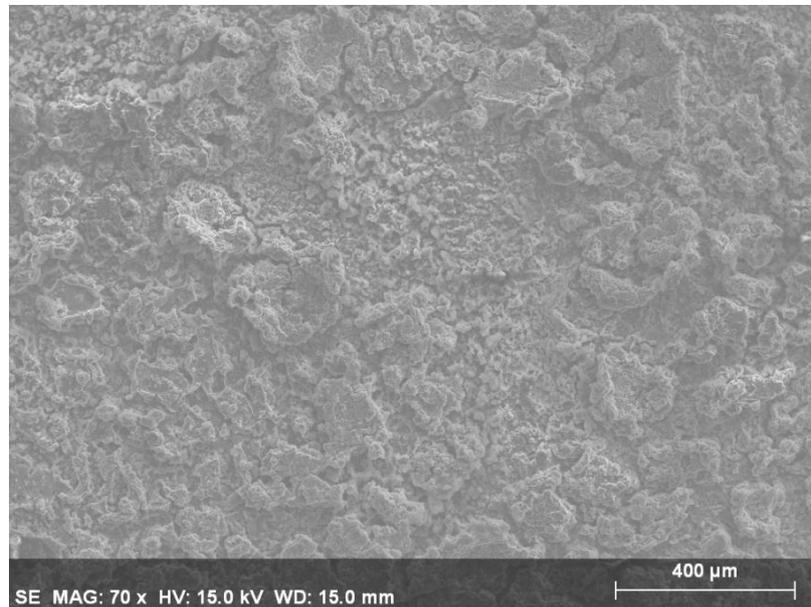


Figura 5.33: Micrografía de la superficie de la aleación AZ31B.

Las micrografías empleadas y los espectros EDS revelan que la superficie de aleación está compuesta principalmente por el magnesio base, el oxígeno y el fósforo, procedentes del LI LMP102, así como los principales componentes de la aleación, aluminio y zinc. Pero también se observaron picos de cloro y sodio, procedentes de la interacción con el agua de mar.

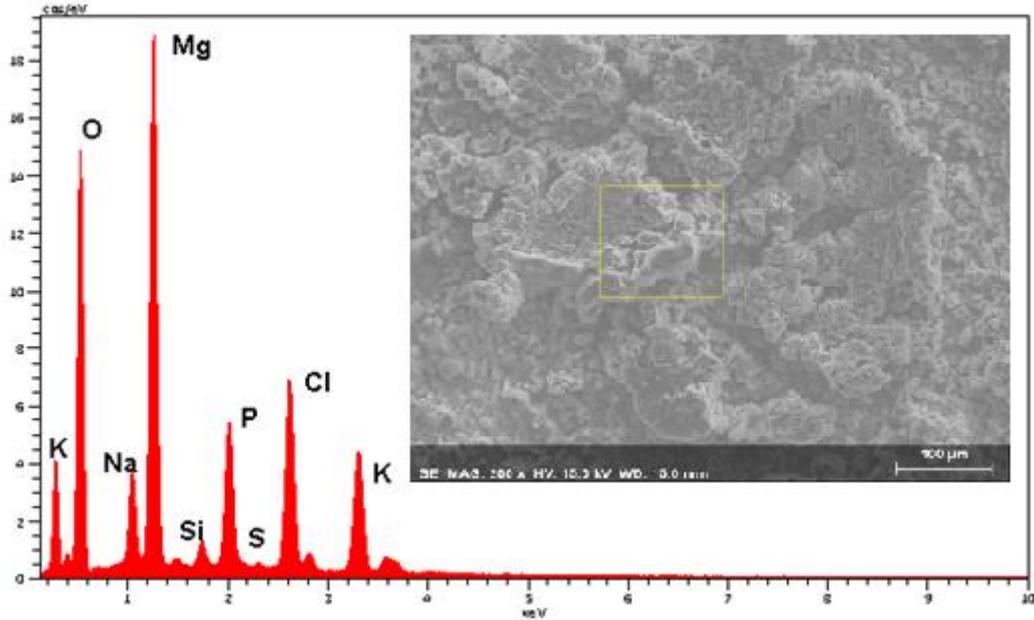


Figura 5.34: Micrografía y espectro EDS superficie aleación

Seguidamente se realizó un “mapping EDS” a la superficie de aleación, donde por colores se identificarán los diferentes elementos químicos presentes en la superficie de la aleación, los resultados confirmaron que sobre la superficie de la aleación se había formado una capa de mayor grosor compuesta principalmente por el magnesio base, el fósforo (I), oxígeno, y cloro, presente en el cloruro sódico del agua de mar.

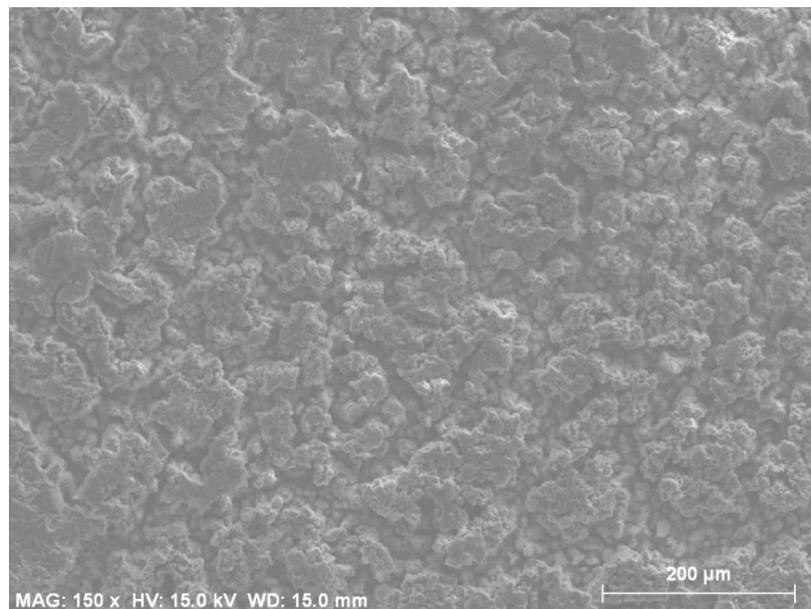


Figura 5.35: Micrografía de la superficie de la aleación AZ31B. OCP

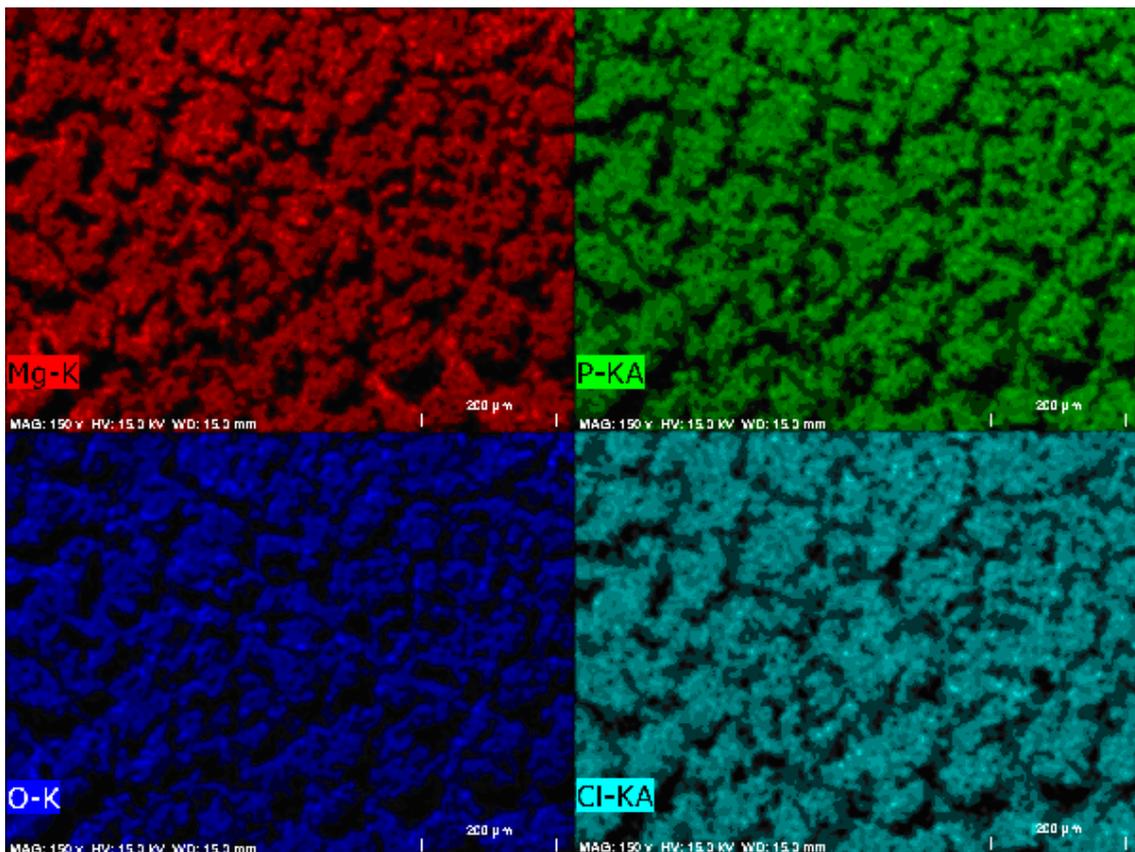


Figura 5.36: Mapping EDS superficie de AZ31B

## 1.2 Trazado de las curvas de polarización.

De nuevo el principal fin de este ensayo será comprobar a que potencial se produce el bloqueo intenso del proceso anódico, creándose una barrera que aisle la superficie de aleación.

Se siguió el procedimiento de preparación de la célula electrolítica, e introduciendo aproximadamente 1mL de agua de mar, se fueron probando diferentes valores para el potencial, hasta obtener la curva de polarización correspondiente al magnesio con recubrimiento-agua de mar.

Los valores introducidos en el potenciostato con los que se obtuvieron los resultados fueron de:

| Parámetros Polarización |          |
|-------------------------|----------|
| Potencial Inicial       | -3 V     |
| Potencial de Retorno    | 1 V      |
| Potencial Final         | - 2,8 V  |
| Velocidad               | 5 mV/s   |
| Tiempo                  | 24 horas |

Tabla 5.21: Valores introducidos en el potenciostato. Polarización.

Y obteniéndose como resultado el siguiente gráfico:

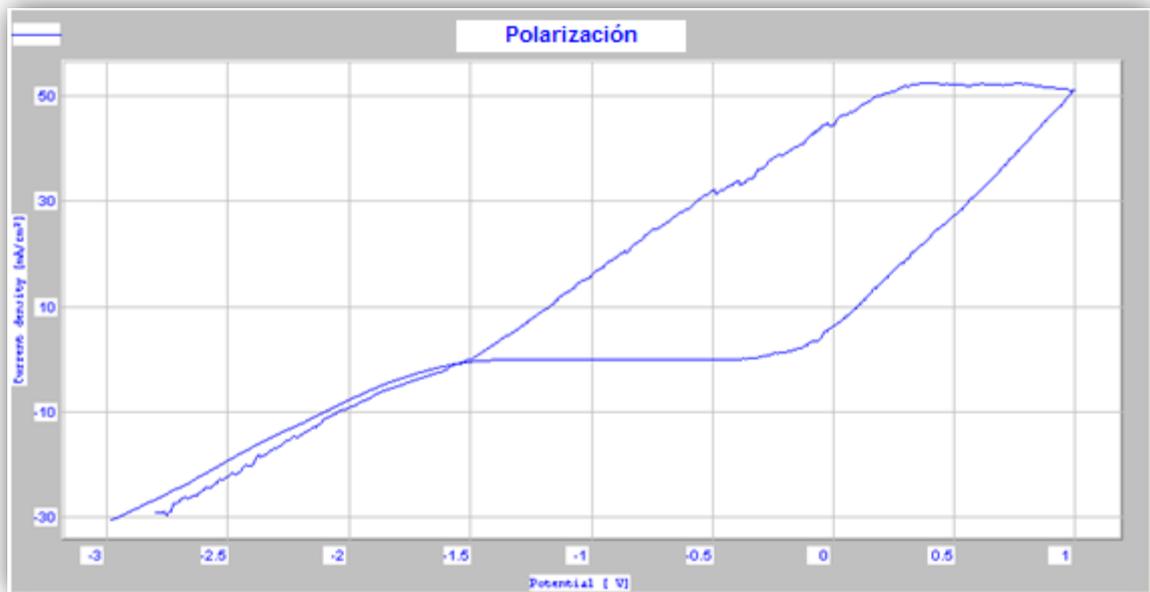


Figura 5.37: Curva de polarización Mg (CAPA)-Agua de mar.

| Puntos de interés     | Potencial (V) | Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> ) | Intensidad (mA) |
|-----------------------|---------------|---|-----------------|
| <b>Pasivación</b>     | -1,790 V      | -5,341                                      | 2,243           |
| <b>Flade</b>          | -1,590 V      | 0   | 0               |
| <b>Traspasivación</b> | -0,170 V      | 3,810                                       | 1,600           |

Tabla 5.22: Puntos de interés en las curvas de Polarización.

Con este ensayo, concluimos la parte experimental de ensayos electroquímicos, ahora el siguiente paso será comparar las curvas de polarización Mg-Agua de mar con Mg LMP-102-Agua de mar, evaluando una posible mejora de la resistencia a la corrosión para nuestra aleación. (Véase Anexo)

## 4. ENSAYOS DE INMERSIÓN

La finalidad de este ensayo será estudiar la formación de un recubrimiento, la existencia de corrosión local o corrosión generalizada sobre la superficie de la aleación AZ31B expuesta al líquido iónico LMP-102.

Para ello tras el desbaste se introdujo la probeta en un vial de 9mm, y a continuación y con la ayuda de una pipeta se depositó una cantidad de 4 mL cubriendo toda la superficie de la aleación AZ31B.

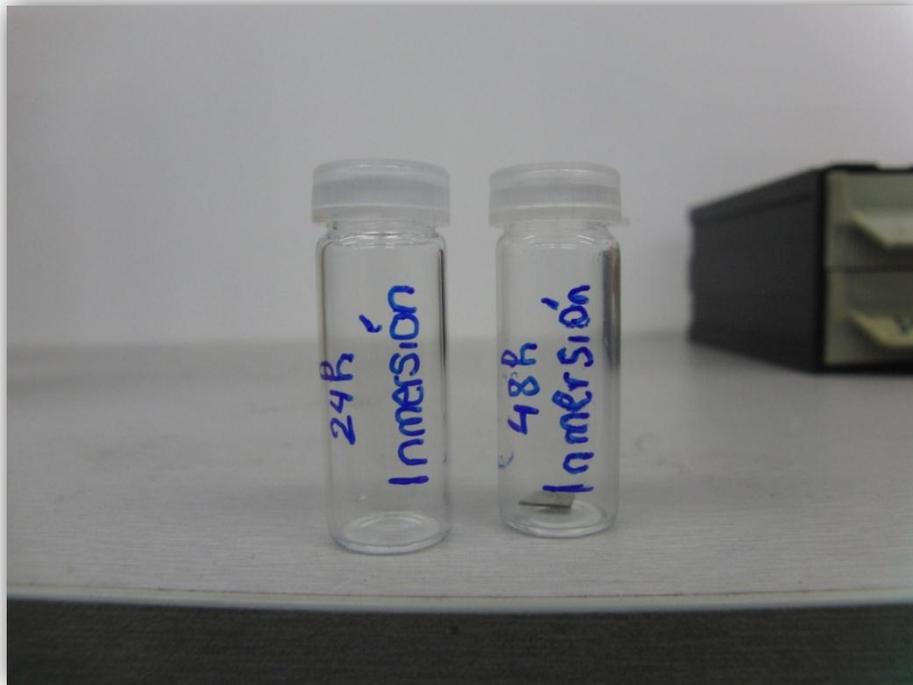


Figura 5.38: Viales de los ensayos de inmersión.

Los ensayos se hicieron en tiempos de 24 y 48 horas, reutilizando las probetas.

## 4.1 Ensayo de inmersión 24 h.

Tras 24 horas de exposición, la probeta fue extraída del vial, y analizada por tres vías:

- Primera se comprobó la rugosidad final tras el ensayo de inmersión observándose ningún cambio aparente en la rugosidad.

| Parámetro | Inicial ( $\mu\text{m}$ ) | Final ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------|---------------------------|-------------------------|
| Rt        | 1,510                     | 1,568                   |
| Ra        | 0,146                     | 0,191                   |

Tabla 5.23: Rugosidad inicial y final 24 h inmersión.

- Seguidamente la probeta fue pesada obteniéndose los siguientes resultados:

|              |          |
|--------------|----------|
| Peso inicial | 0,0290 g |
| Peso final   | 0,0280 g |

Tabla 5.24: Peso inicial y final 24h inmersión.

La variación de peso puede observarse que es bastante pequeña e insignificante.

- Por último, se observó la superficie de aleación al microscopio obteniéndose la siguiente imagen:

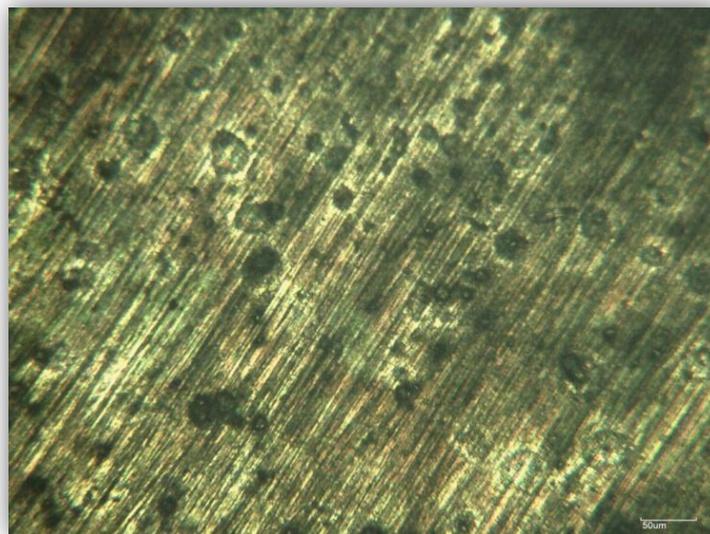


Figura 5.39: Superficie aleación AZ31B. Ensayo inmersión.

## 4.2 Ensayo de inmersión 48 horas.

Nuevamente, tras 48 h de inmersión en el líquido iónico LMP-102 la probeta fue analizada por 3 vías:

- Primero se comprobó la rugosidad final tras el ensayo de inmersión observándose un importante cambio en la rugosidad de la superficie de aleación AZ31B

| Parámetros | Inicial ( $\mu\text{m}$ ) | Final ( $\mu\text{m}$ ) |
|------------|---------------------------|-------------------------|
| Rt         | 2,21                      | 7,23                    |
| Ra         | 1,02                      | 1,21                    |

Tabla 5.25: Rugosidad Inicial y final AZ31B.

- Seguidamente la probeta fue pesada obteniéndose los siguientes resultados:

|              |           |
|--------------|-----------|
| Peso inicial | 0,02519 g |
| Peso final   | 0,02500 g |

Tabla 5.26: Peso inicial y final probetas AZ31B.

La variación de peso puede observarse que es bastante pequeña y prácticamente insignificante.

- Se observó la superficie de aleación al microscopio óptico obteniéndose la siguiente imagen:

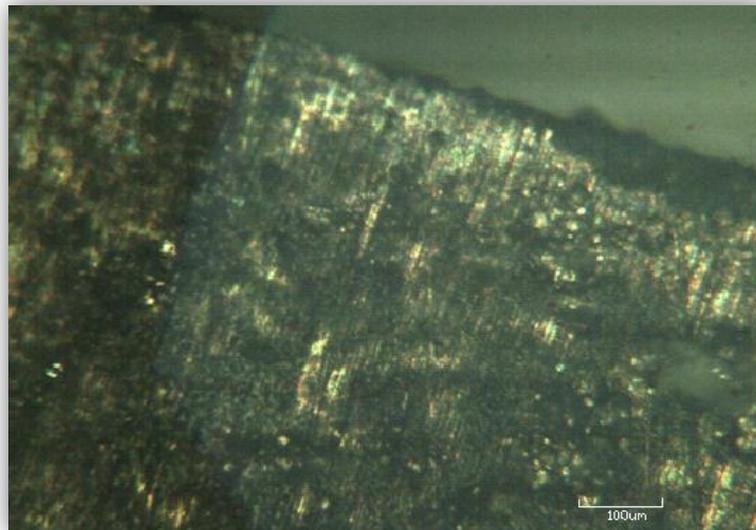


Figura 5.40: Borde de la probeta de aleación AZ31B. Ensayo inmersión.

- Al haber un aparente cambio en la rugosidad de la probeta, se observó mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) para ver el depósito de posibles sustancias sobre su superficie, los resultados obtenidos se detallan a continuación:

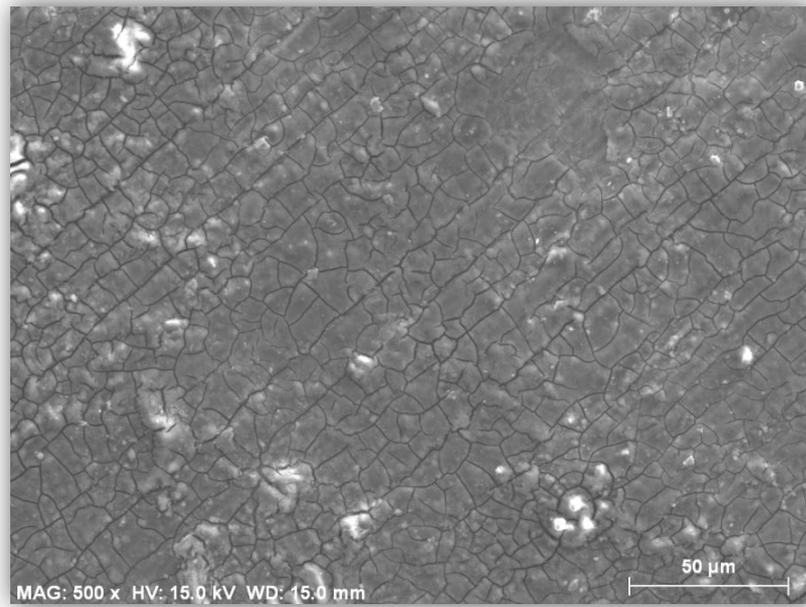


Figura 5.41: Microscopía de la superficie de la aleación AZ31B.

Las micrografías empleadas y los espectros EDS revelarán las partículas que hay sobre la superficie, en este caso se realizará un análisis del área encerrada en el recuadro amarillo.

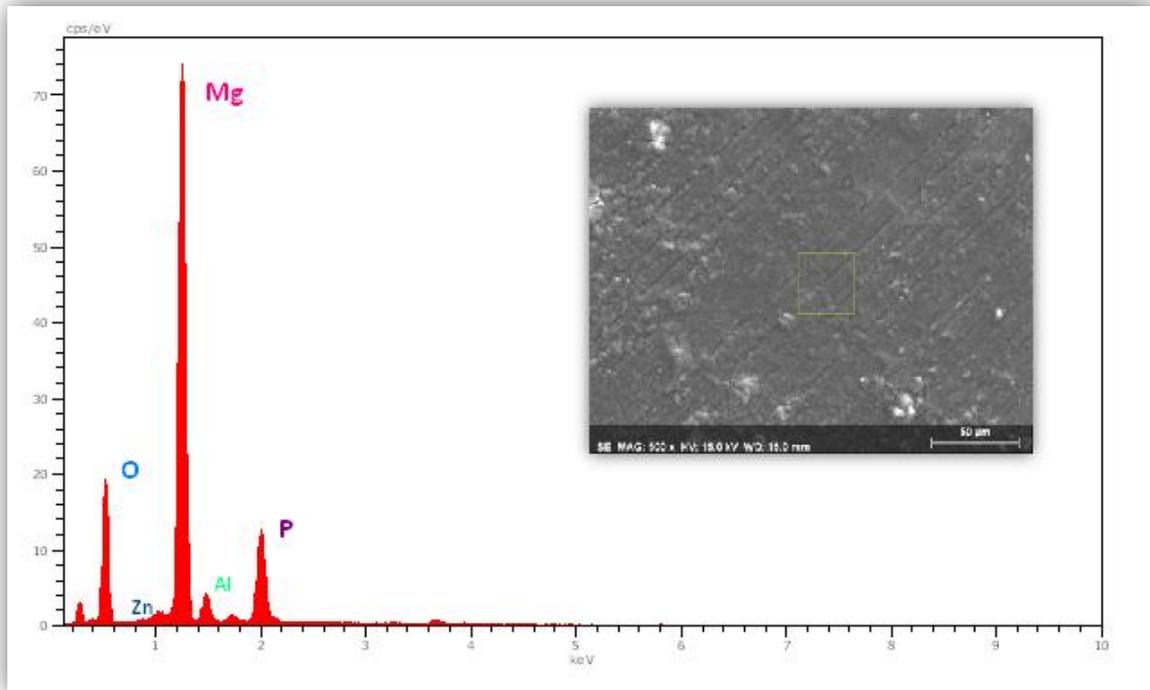


Figura 5.42: Micrografía electrónica y espectro EDS.

Inmediatamente se observó que se había formado un recubrimiento sobre toda la superficie de la probeta, como se puede observar según el espectro EDS, dicho recubrimiento está formado por los principales elementos que componen la aleación AZ31B (Mg, Al, Zn) además de fósforo (P), procedente del LI LMP-102.

Para obtener más detalles, se realizó un “*mapping EDS*”, donde por colores se identificarán los diferentes elementos químicos presentes en la superficie de la aleación, el brillo de cada color, será el que determinará las concentraciones de dicho elemento en la superficie de aleación.

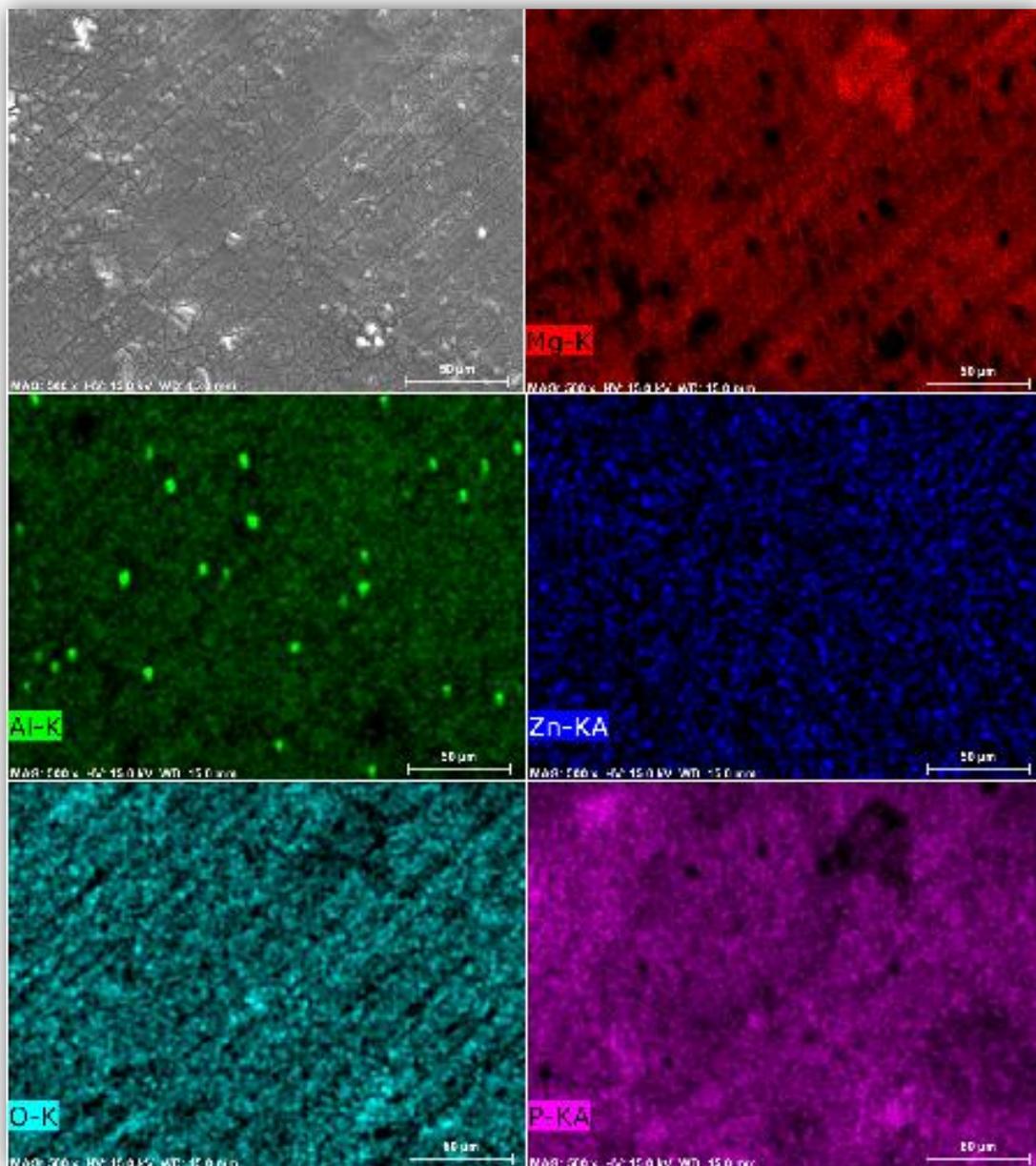


Figura 5.43: Mapping EDS sobre la superficie de aleación AZ31B.



Del *mapping* se puede deducir que:

- El magnesio, aluminio y zinc están presentes en la aleación AZ31B por la propia composición de ésta.
- Las zonas donde el Magnesio (Mg) está presente en mayor medida, son las zonas donde el rojo es más brillante, estas zonas son precisamente donde la proporción de oxígeno (O) y fósforo (P) es más pobre y viceversa.
- Las zonas donde la concentración de magnesio es mayor que de fósforo y oxígeno, son zonas correspondientes a defectos del pulido.

Finalmente podemos llegar a la conclusión de que se ha empezado a formar una película protectora uniforme a lo largo de toda la superficie de aleación, en un tiempo estimado de 48 horas.



## **CAPÍTULO VI**

# CAPÍTULO VI

## CONCLUSIONES

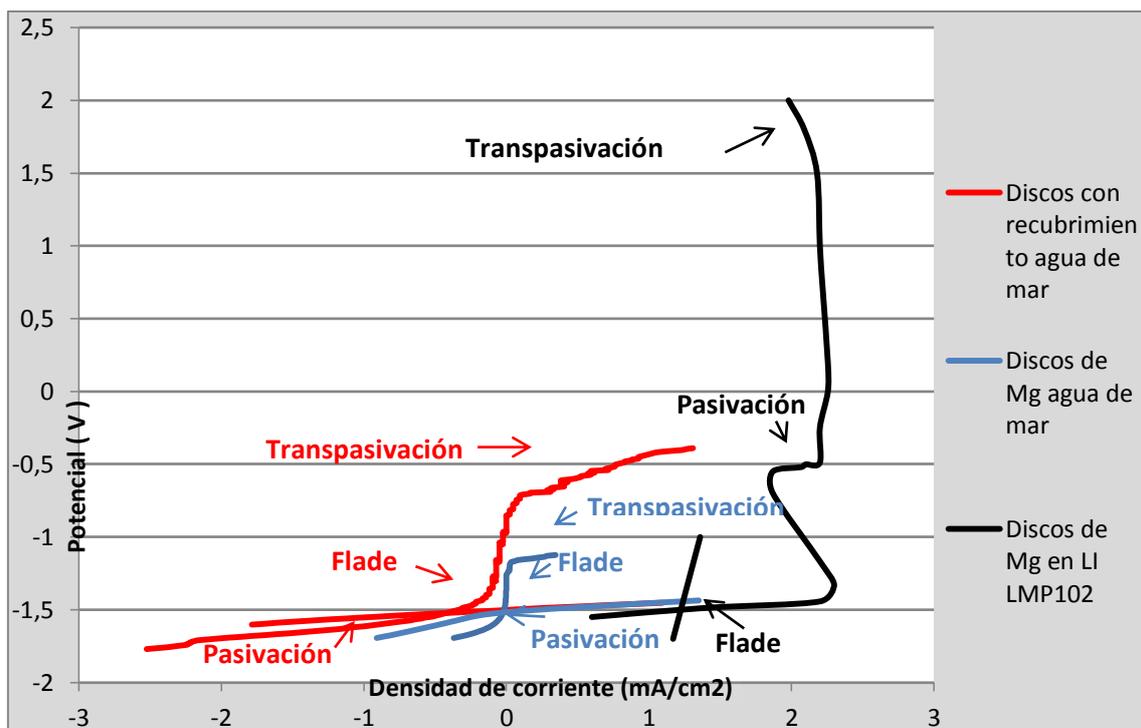
---

- 1.** Se han determinado los parámetros de la aleación de magnesio AZ31B en dos medios corrosivos:
  - 1.1. Agua del mar artificial.
  - 1.2. Un líquido iónico derivado del imidazolio y fosfato.
- 2.** Los parámetros de corrosión ensayados han sido el potencial en circuito abierto y la curva de polarización.
- 3.** A partir de los resultados obtenidos, se confirma que, en agua de mar, el intervalo de pasivación es muy limitado.
- 4.** La presencia de líquido iónico genera un recubrimiento superficial por reacción del magnesio con el anión fosfato.
- 5.** El recubrimiento formado por el líquido iónico incrementa el intervalo de pasivación de la aleación de Mg en un 166,44% con respecto al agua de mar. Por tanto, el tratamiento con líquido iónico puede ser un método de protección contra la corrosión marina.



**ANEXOS**

**GRÁFICO COMPARATIVO PARA LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN REALIZADAS DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN.**





# **BIBLIOGRAFÍA**

# BIBLIOGRAFÍA

---

-**"A Review of Magnesium/Magnesium Alloys Corrosion and its Protection"**.

-Kelvii Wei Guo.

-**"Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment"**. Elsevier B.V., 2006.

-Nick Birbilis y otros.

-**"Potenciostatic Control of Ionic Liquid Surface Film Formation on ZE41 Magnesium Alloy"**.  
Universidad de Monash, Australia, 2009.

-Efthimiadis Jim y otros.

-**"Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero"** Tesis Doctoral. Universidad  
Politécnica de Cartagena, 2007 .

-Dra. Ana Eva Jiménez Ballesta.

-**"Apuntes de clase de Corrosión Marina"**. Universidad Politécnica de Cartagena, 2011.

-Dr. Ginés Martínez Nicolás.

-**"Corrosión y degradación de materiales"**. Editorial Síntesis, 2001.

-Enrique Otero Huerta.

-**"Determination of Roughness Parameters Ra, Rz, Rmax by Means of Stylus Instruments,  
Terms, Measuring Condition"**.

- DIN 4768, 1990.

- **SOLVIONIC (Página web)**.