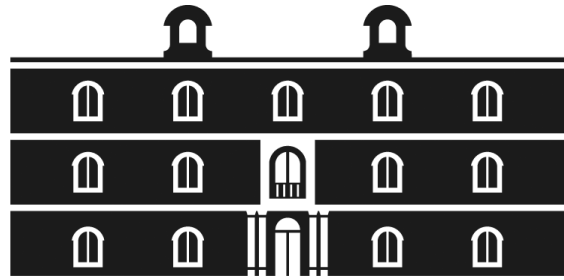




Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales

etsii UPCT

**RESISTENCIA A LA ABRASIÓN DE
RECUBRIMIENTOS SOBRE
ALEACIONES DE ALUMINIO
OBTENIDOS POR INMERSIÓN Y POR
ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS A
PARTIR DE LÍQUIDOS IÓNICOS.**

Titulación: Ingeniería Industrial.

Alumno: David Dakir Martínez Ben Amar.

Directoras: Dra. Ana Eva Jiménez Ballesta.

Dra. María Dolores Bermúdez Olivares.

Cartagena, 14 de Marzo de 2013

AGRADECIMIENTOS:

A Dra. M^a Dolores Bermúdez Olivares, por dirigir este proyecto y por su continua dedicación, supervisión y ayuda.

A Dra. Ana Eva Jiménez Ballesta, por su incondicional apoyo y gran ayuda a lo largo de estos meses, sin la cual, nada de este proyecto hubiera sido posible.

A todos los miembros del Dpto. de Ingeniería de Materiales y Fabricación de la UPCT, por su ayuda a lo largo de estos meses.

A mi padres y hermanos por todos estos años de apoyo incondicional.

Deseo agradecer ante todo a mi esposa Rocío Tejero Garrido, por sus valiosas y sugestivas palabras, que con su amor y comprensión siempre me ha apoyado; así como su ayuda y paciencia, especialmente en el tratamiento de imágenes de este proyecto.

A mi hijo Izhan José Martínez Tejero

Índice.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	8
1.- CORROSIÓN.....	8
1.1.- Formas de la corrosión.....	8
1.1.1.- Corrosión galvánica y uniforme.....	9
1.1.2.- Corrosión localizada.....	10
1.1.2.1.- Por erosión.....	10
1.1.2.2.- Por hendidura.....	11
1.1.2.3.- Por picadura.....	11
1.1.2.4.- Por exfoliación y disolución selectiva.....	12
1.1.2.5.- Intergranular o intercrystalina.....	12
1.1.2.6.- Fractura por corrosión bajo tensión.....	12
1.2.- Química y electroquímica de la corrosión [2].....	14
1.2.1.- Química de la corrosión.....	14
1.2.2.- Electroquímica de la corrosión.....	14
1.2.2.1.- Reacciones anódicas.....	15
1.2.2.2.- Reacciones catódicas.....	16
1.2.3.- Potencial de corrosión.....	17
1.2.4.- Criterio para corrosión.....	17
1.2.5.- Diagramas de potencial ion pH.....	18
2.- CURVAS DE POLARIZACIÓN.....	20
2.1.- Características de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión.....	20
2.2.- Características de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión.....	21
2.3.- Pasivación.....	21
2.3.1.- Concepto.....	21
2.3.2.- Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivables.....	22
2.4.- Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picadura. Métodos electroquímicos.....	24
3.- ALUMINO.....	26
3.1.- Características.....	26
3.1.1.- Características mecánicas.....	27
3.1.2.- Características químicas.....	27
3.2.- Aplicaciones y usos.....	27
3.2.1.- Aleaciones de Aluminio.....	28
3.3.- Aleaciones.....	29
3.3.1.- Tratamientos protectores superficiales.....	30
3.3.1.1.- Anodizado.....	30
3.4.- Corrosión del Aluminio [9].....	30
4.- LIQUIDOS IÓNICOS.....	32
4.1.- Introducción.....	32
4.2.- Propiedades físico-químicas.....	33
4.3.- Estructura y organización de los Líquidos iónicos.....	34
4.4.- Clasificación.....	35
4.5.- Aplicaciones.....	35
4.6.- Puntos débiles.....	37

4.7.- Formación de capas protectoras a partir de líquidos iónicos.	37
4.8.- Comportamiento frente a la corrosión.	38
CAPÍTULO II: OBJETIVOS.	40
5.- OBJETIVOS DEL PROYECTO.	40
CAPÍTULO III: MATERIALES Y EQUIPOS.	41
6.- MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.	41
6.1.- Aleación de Aluminio 60-61 T6.	41
6.1.1.- Características químicas.	41
6.1.2.- Características mecánicas.	42
6.1.3.- Usos.	42
6.1.3.1.- 6061.	42
6.1.3.2.- 6061-T6.	42
6.2.- Líquidos Iónicos [14].	42
6.2.1.- Líquido Iónico LMP101.	43
6.2.1.1.- Descripción.	43
6.2.1.2.- Propiedades.	43
6.2.1.3.- Solubilidad.	44
6.2.2.- Líquido Iónico LMP102.	44
6.2.2.1.- Descripción.	44
6.2.2.2.- Propiedades.	44
6.2.2.3.- Solubilidad.	45
6.2.3.- Líquido Iónico LEP102.	45
6.2.3.1.- Descripción.	45
6.2.3.2.- Propiedades.	45
6.2.3.3.- Solubilidad.	46
7.- EQUIPOS UTILIZADOS DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN.	47
7.1.- Preparación de las probetas.	47
7.1.1.- Cortadora de precisión.	47
7.1.2.- Pulidora metalográfica.	47
7.1.3.- Papeles de desbaste.	48
7.1.4.- Limpador por ultrasonidos.	48
7.1.5.- Horno de secado.	48
7.2.- Toma de medidas.	49
7.2.1.- Dimensionamiento.	49
7.2.2.- Peso.	49
7.2.3.- Medida de la rugosidad.	50
7.3.- Ensayos electroquímicos.	50
7.3.1.- Agitador magnético con calefactor.	50
7.3.2.- Potenciostato.	51
7.3.3.- Electrodo de referencia Ag/AgCl.	52
7.3.4.- Celda electrolítica.	52
7.3.5.- Ensayo de rayado.	53
7.4.- Estudio de los resultados.	53
7.4.1.- Microscopio óptico.	53
7.4.2.- Microscopio electrónico de barrido (SEM).	53
7.4.3.- Perfilómetro óptico de no contacto.	54
CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	56
8.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	56

8.1.- Ensayos de inmersión.	56
8.1.2.- Preparación de las probetas.	57
8.1.2.1.- Corte de las probetas.	57
8.1.2.2.- Desbaste general de las probetas.	57
8.1.2.3.- Medida de la rugosidad.	58
8.1.2.4.- Medida de las probetas.	58
8.1.2.5.- Limpieza con acetona.	58
8.1.2.6.- Limpieza con ultrasonidos.	58
8.1.2.7.- Secado en el horno.	58
8.1.2.8.- Pesado de las probetas.	58
8.1.3.- Inmersión de las probetas.	59
8.1.4.- Obtención de los resultados.	59
8.2.- Ensayos de electroquímicos.	59
8.2.1.2.- Corte de las probetas.	60
8.2.1.3.- Desbaste general de las probetas.	61
8.2.1.4.- Medida de la rugosidad.	61
8.2.2.- Ensayo electroquímico.	62
8.2.2.1.- Preparación de la celda electrolítica.	62
8.2.2.2.- Conexión al potencióstato.	63
8.2.2.3.- Ensayos con el potencióstato.	63
8.2.3.- Ajustes del ensayo con VersaStudio.	64
8.2.3.2.- Ensayos de potencial en circuito abierto (OCP).	65
8.2.3.3.- Curva de polarización Al 6061 T6 y LMP101.	65
8.2.3.4.- Curva de polarización Al 6061 T6 y LMP102.	66
8.2.3.5.- Curva de polarización Al 6061 T6 y LEP102.	67
8.2.3.6.- Ensayos de cronoamperimetría.	67
8.2.4.- Ensayo de rayado.	67
8.2.5.- Obtención de los resultados.	68
CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE RESULTADOS.	69
9.- ANÁLISIS DE RESULTADOS.	69
9.1.- Ensayos de inmersión.	69
9.1.1.- Al 6061 T6 en LMP101.	69
9.1.2.- Al 6061 T6 en LMP102.	71
9.1.3.- Al 6061 T6 en LEP102.	72
9.1.4.- Variación de peso en los ensayos de inmersión.	73
9.2.- Ensayos electroquímicos.	74
9.2.1.- Curvas de polarización.	74
9.2.1.1.- Al 6061 T6 y LMP101.	74
9.2.1.2.- Al 6061 T6 y LMP102.	75
9.2.1.3.- Al 6061 T6 y LEP102.	76
9.2.1.4.- Velocidad de corrosión. Ajuste Tafel.	77
9.2.2.- Cronoamperimetría de Al 6061 T6 y LEP102.	80
9.2.2.1.- Estudio del SEM.	82
9.2.2.2.- Realización de ensayo de rayado o scratch.	95
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES.	98
10.- CONCLUSIONES.	98
CAPÍTULO VII: BIBLIOGRAFÍA.	100
11.- BIBLIOGRAFÍA.	100

Índice de Figuras.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.	8
Figura 1.1 : Medición experimental del potencial de corrosión.....	17
Figura 1.2 : Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua.	19
Figura 2.1 : Trazado característico de las curvas de polarización anódica correspondientes a fenómenos de corrosión.	20
Figura 2.2 : Trazado general de la curva de polarización catódica.	21
Figura 2.3 : Curva polarización anódica.	22
Figura 2.4 : Puntos significativos curva polarización [7].	24
Figura 4.1 : Estructura cristalina del hexafluorofosfato de 1,3-dimetilbenzilimidazolio.(los octaedros representan los aniones de hexafluorofosfato).....	34
Figura 4.2 : Estructura de recubrimientos de Líquidos iónicos sobre metales; donde M son aleaciones de Mg, Al, Zn; X son aniones de los Líquidos iónicos.	38
CAPÍTULO II: OBJETIVOS.	40
CAPÍTULO III: MATERIALES Y EQUIPOS.	41
Figura 6.1 : Estructura molecular del líquido iónico LMP101.	43
Figura 6.2 : Estructura molecular del líquido iónico LMP102.	44
Figura 6.3 : Estructura molecular del líquido iónico LEP102.	45
Figura 7.1 : Cortadora de precisión.	47
Figura 7.2 : Pulidora metalográfica.	47
Figura 7.3 : Placas y papeles de desbaste.	48
Figura 7.4 : Limpiador por ultrasonidos.	48
Figura 7.5 . Horno de vacío.	49
Figura 7.6 : Pie de rey.	49
Figura 7.7 . Báscula digital.	49
Figura 7.8 : Rugosímetro SM-7.	50
Figura 7.9 : Agitador magnetico con calefactor.	51
Figura 7.10 : Potenciostato VersaSTAT MC.	51
Figura 7.11 : Electrodo de referencia AgCl 3,5 M.	52
Figura 7.12 : Celda electrolítica.	52
Figura 7.13 : Scratch microtest.	53
Figura 7.14 : Microscopio óptico Nikon.	53
Figura 7.15 : Microscopio electrónico de barrido.	54
Figura 7.16 : Perfilómetro óptico.	55
CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	56
Figura 8.1 : Procedimiento experimental seguido en los ensayos de inmersión.....	57
Figura 8.2 : Ensayo de inmersión con placa calefactada a 60 °C.	59
Figura 8.3 : Procedimiento experimental seguido para los ensayos electroquímicos.	60
Figura 8.4 : Probeta de aleación Al 6061 T6 usada en el experimento.	61
Figura 8.5 : Evolución del proceso de desbaste, con detalle de la superficie a 30X.	61
Figura 8.6 : Esquema de la celda electrolítica.	63
Figura 8.7 : Montaje y diseño de célula electrolítica.	63
Figura 8.8 : Ajustes comunes VersaStudio para ensayos electroquímicos.	65
Figura 8.9 : Ajustes curva polarización Al 6061 T6 con LMP101 y potencial aplicado.	66
Figura 8.10 : Ajustes curva polarización Al 6061 T6 con LMP102 y potencial aplicado.	66
Figura 8.11 : Ajustes curva polarización Al 6061 T6 con LEP102 y potencial aplicado.	67

CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	69
Figura 9.1 : Resultados ensayos inmersión Al 6061 T6 y LMP101.	70
Figura 9.2 : Resultados ensayos inmersión Al 6061 T6 y LMP102.	71
Figura 9.3 : Resultados ensayos inmersión Al 6061 T6 y LEP102.	72
Figura 9.4 : Curva de polarización Al 6061 T6 y LMP101.	74
Figura 9.5 : Capa formada después de realizar la curva de polarización en el Al 6061 T6 y LMP101.....	74
Figura 9.6 : Curva de polarización Al 6061 T6 y LMP102.	75
Figura 9.7 : Capa formada después de realizar la curva de polarización en el Al 6061 T6 y LMP102.....	75
Figura 9.8 : Curva de polarización Al 6061 T6 y LEP102.	76
Figura 9.9 : Capa formada después de realizar la curva de polarización en el Al 6061 T6 y LEP102.....	76
Figura 9.10 : Ajuste Tafel realizado en la curva de polarización del Al 6061 T6 con LMP101. .	77
Figura 9.11 : Ajuste Tafel realizado en la curva de polarización del Al 6061 T6 con LMP102. .	77
Figura 9.12 : Ajuste Tafel realizado en la curva de polarización del Al 6061 T6 con LEP102. .	78
Figura 9.13 : Curvas de polarización obtenidas para el Al 6061 T6 con cada líquido iónico.	79
Figura 9.14 : Nucleación en el ensayo de cronoamperimetría Al 6061 T6 y LEP102.	80
Figura 9.15 : Evolución de la superficie de ensayo en la cronoamperimetría Al 6061 T6 y LEP102.....	81
Figura 9.16 : Micrografía superficie Al 6061 T6.....	82
Figura 9.17 : Espectro EDS de la aleación de Aluminio Al 6061 T6.	82
Figura 9.18 : Micrografía Al 6061 T6 detalle de la superficie.....	83
Figura 9.19 : Micrografía Al 6061 T6 tras 136 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	83
Figura 9.20 : Micrografía y espectro EDS de la zona marcada de Al 6061 T6 tras 136 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	84
Figura 9.21 : Micrografía y espectro EDS del punto marcado de Al 6061 T6 tras 136 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	84
Figura 9.22 : Micrografía Al 6061 T6 tras 248 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	85
Figura 9.23 : Micrografía y espectro EDS de la zona marcada de Al 6061 T6 tras 248 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	85
Figura 9.24 : Micrografía Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	86
Figura 9.25 : Micrografía y espectro EDS de la zona marcada de Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	86
Figura 9.26 : : Mapping EDS del Aluminio Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.....	87
Figura 9.27 : Borde de capa del Aluminio Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.....	88
Figura 9.28 : Interior de capa del Aluminio y espectro EDS del Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	88
Figura 9.29 : Micrografía y espectro EDS del Al 6061 T6 tras 3500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.....	89
Figura 9.30 : Composición de micrografías de la zona de ensayo del Al 6061 T6 tras 3500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	90

Figura 9.31 : Mapping EDS del Al 6061 T6 tras 3500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	91
Figura 9.32 : Composición de micrografías en la zona de ensayo del Al 6061 T6 tras 7000 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	92
Figura 9.33 : Micrografía y espectro EDS del Al 6061 T6 tras 7000 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	93
Figura 9.34 : Mapping EDS del Al 6061 T6 tras 7000 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.	94
Figura 9.35 : Disposición de los ensayos de rayado en la probeta de Al 6061 T6.	95
Figura 9.36 : Gráfica de penetración en μm frente a la fuerza aplicada en N.	95
Figura 9.37 : Gráfica de penetración media en μm frente a la fuerza aplicada en N.	96
Figura 9.38 : Evolución del valor del coeficiente de fricción a lo largo del ensayo de rayado. ...	96
Figura 9.39 : Micrografía de ensayo de rayado progresivo y espectro EDS de la zona final de ensayo de la capa formada entre la aleación de Aluminio Al 6061 T6 y el líquido iónico LEP102.	97
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES.	98
CAPÍTULO VII: BIBLIOGRAFÍA.	100

Índice de Tablas.

Tabla 1. Diferentes formas de corrosión.	9
Tabla 2. Potenciales standard Redox a 25°C	18
Tabla 3. Tabla de valores Mohs.	27
Tabla 4. Aplicaciones típicas de las diferentes series de aleaciones de Aluminio.....	28
Tabla 5. Aleaciones del Aluminio.....	29
Tabla 6. Cationes y aniones típicos utilizados para preparar líquidos iónicos.....	35
Tabla 7. Composición química Al 6061.....	41
Tabla 8. Solubilidad LMP101.	44
Tabla 9. Solubilidad LMP102.	45
Tabla 10. Solubilidad LEP102.	46
Tabla 11. Dimensiones, peso y rugosidad de las probetas.	59
Tabla 12. Medida de rugosidad de las probetas.	62
Tabla 13. Variación de peso y rugosidad de las probetas en los ensayos de inmersión.....	73
Tabla 14. Resultados ajuste Tafel.....	78

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.

1.- CORROSIÓN.

1.1.- Formas de la corrosión.

Dependiendo de los especialistas o a la bibliografía a la que acudamos [1], podemos encontrar diversas y muy variadas formas de clasificar las formas de corrosión, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

1.- *Naturaleza de la sustancia corrosiva*. La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

2.- *Mecanismo de corrosión*. Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.

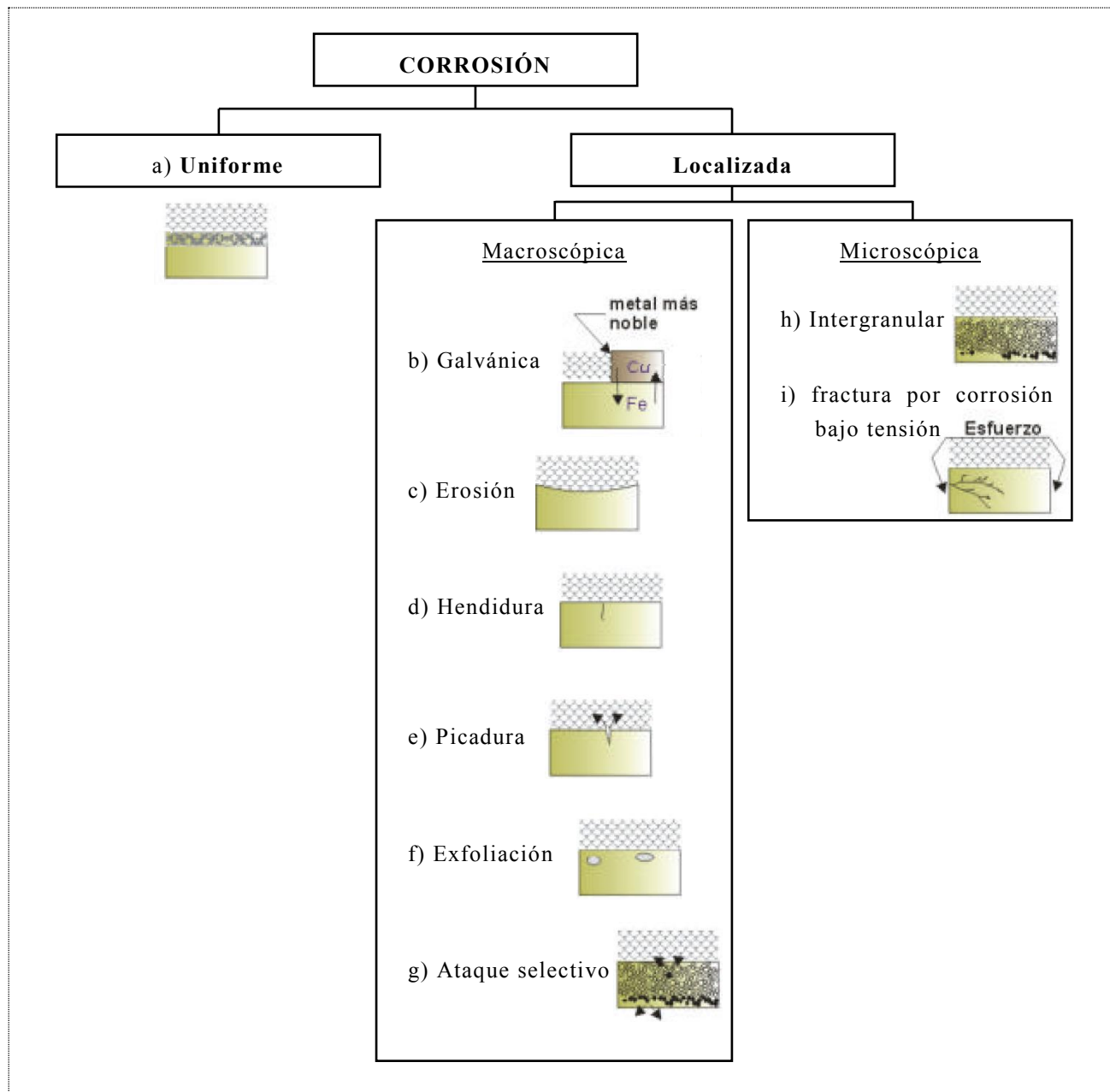
3.- *Apariencia del metal corroído*. La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

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

En el ataque microscópico, la cantidad de metal disuelto es mínima y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible.

Los diferentes tipos de corrosión se presentan en la Tabla 1 y se esquematizan de la siguiente forma:

Tabla 1. Diferentes formas de corrosión.



1.1.1.- Corrosión galvánica y uniforme.

El ataque uniforme sobre grandes áreas de una superficie metálica (Tabla 1a) es la forma más común de la corrosión y puede ser húmeda o seca, electroquímica o química, siendo necesario seleccionar los materiales de construcción y los métodos de protección como pintura, para controlarla.

Por otra parte, la corrosión uniforme es la forma más fácil de medir, por lo que las fallas inesperadas pueden ser evitadas simplemente por inspección regular.

La corrosión galvánica se presenta, cuando dos metales diferentes en contacto o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora. En este caso, existe una diferencia en potencial eléctrico entre los metales diferentes y sirve como fuerza directriz para el paso de la corriente eléctrica a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo de corriente corroe uno de los metales del par formado.

Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los metales, mayor es la probabilidad de que se presente la corrosión galvánica debiéndose notar que este tipo de corrosión sólo causa deterioro en uno de los metales, mientras que el otro metal del par casi no sufre daño.

El metal que se corroe recibe el nombre de metal activo, mientras que el que no sufre daño se le denomina metal más noble.

La relación de áreas entre los dos metales es muy importante, ya que un área muy grande de metal noble comparada con el metal activo, acelerará la corrosión, y por el contrario, una mayor área del metal activo comparada con el metal noble disminuye el ataque del primero.

La corrosión galvánica a menudo puede ser reconocida por el incremento del ataque junto a la unión de los metales, como se indica en la Tabla 1b) y este tipo puede ser controlado por el uso de aislamientos o restringiendo el uso de uniones de metales cuando ellos forman diferencias de potencial muy grande en el medio ambiente en el que se encuentran.

Otro método para reducir la corrosión galvánica, es evitar la presencia de grandes áreas de metal noble con respecto a las de metal activo.

1.1.2.- Corrosión localizada.

Este tipo de corrosión es mucho menos previsible y mas difícil de controlar, veamos los principales tipos de corrosión localizada,

1.1.2.1.- Por erosión.

Cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica incrementa la velocidad de ataque debido a desgaste mecánico, este recibe el nombre de corrosión por erosión. La importancia relativa del desgaste mecánico y la corrosión, es a menudo difícil de establecer y varia grandemente de una situación a otra, y el mecanismo de la erosión generalmente se atribuye a la remoción de películas superficiales protectoras, como por ejemplo, películas de óxido formadas por el aire, o bien, productos adherentes de la corrosión.

La corrosión por erosión, generalmente tiene la apariencia de picaduras poco profundas de fondo terso, como se ve en la Tabla 1c), y el ataque puede presentar también una distribución direccional debido al camino seguido por el agente agresivo cuando se mueve sobre la superficie del metal.

La corrosión por erosión prospera en condiciones de alta velocidad, turbulencia, choque, etc., y frecuentemente se observa en impulsores de bombas, agitadores y en codos y cambios de dirección de tuberías. Los líquidos con suspensión conteniendo partículas sólidas duras pueden igualmente causar este tipo de problema.

La corrosión por erosión puede ser evitada por cambios de diseño o por selección de materiales más resistentes.

La corrosión por *cavitación* y *desgaste* (fretting) son formas especiales de la corrosión por erosión.

La primera es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie del metal. Las altas presiones producidas por este colapso pueden disolver el metal, remover las partículas protectoras, etc.

La corrosión por desgaste (fretting) ocurre cuando las piezas de metal se deslizan una sobre la otra, causando daño mecánico a una o ambas piezas y el deslizamiento es generalmente un resultado de la vibración.

La corrosión se cree que juega uno de los siguientes papeles: el calor de la fricción oxida el metal y a continuación el óxido se desgasta, o bien, la remoción mecánica de las partículas protectoras de óxido, o los productos de la corrosión resultantes, dan como resultado la exposición de superficies limpias del metal al medio agresivo, en tal forma que el fenómeno corrosivo se acelera.

La corrosión por deslizamiento se atenúa utilizando materiales de construcción más duros, empleando lubricación o bien incrementando la fricción hasta un punto tal en que el deslizamiento es imposible.

1.1.2.2.- Por hendidura.

Las condiciones ambientales en una grieta, pueden con el tiempo volverse muy diferentes de las existentes en una superficie limpia y abierta, por lo que un medio ambiente muy agresivo puede desarrollar y causar corrosión en las grietas, Tabla 1d).

Las grietas o hendiduras generalmente se encuentran en los tornillos, remaches, etc., y también pueden formarse por depósitos de suciedad, productos de la corrosión y raspaduras en las películas de recubrimiento.

La corrosión por hendidura, generalmente se atribuye a los siguientes factores:

- a) Cambios de acidez en la grieta o hendidura.
- b) Escasez de Oxígeno en la grieta.
- c) Desarrollo de iones diferentes en la hendidura.
- d) Agotamiento de inhibidor en la grieta.

Al igual que todas las formas de corrosión localizada, la corrosión por hendidura no ocurre en todas las combinaciones metal-agente corrosivo, y algunos materiales son más susceptibles para producirla que otros, como por ejemplo aquellos que dependen de las películas protectoras de óxido formadas por el aire para adquirir su resistencia a la corrosión, tal y como sucede con el acero inoxidable y el Titanio. Estos materiales pueden ser aleados para mejorar su resistencia y el diseño deberá hacerse de tal manera, que se reduzcan las hendiduras, tratando de mantener las superficies limpias para combatir este tipo de corrosión.

1.1.2.3.- Por picadura.

La corrosión por picadura se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente inatacada y las picaduras pueden tener varias formas Tabla 1e).

La forma de una picadura es a menudo responsable de su propio avance, por las mismas razones mencionadas en la corrosión por agrietamiento, es decir, una picadura puede ser considerada como una grieta o hendidura formada por si misma.

Para reducir la corrosión por picadura se necesita una superficie limpia y homogénea, por ejemplo, un metal homogéneo y puro con una superficie muy pulida deberá ser generalmente, mucho más resistente que una superficie que tenga incrustaciones, defectos o rugosidad.

La corrosión por picadura es un proceso lento que puede llevarse meses y años antes de ser visible, pero que naturalmente, causará fallas inesperadas. El pequeño

tamaño de la picadura y las minúsculas cantidades de metal que se disuelven al formarla, hacen que la detección de ésta sea muy difícil en las etapas iniciales.

La limpieza de la superficie y la selección de materiales conocidos, resistentes a la formación de picaduras en un medio ambiente determinado, es generalmente el camino más seguro para evitar este tipo de corrosión.

1.1.2.4.- Por exfoliación y disolución selectiva.

La corrosión por exfoliación es una corrosión subsuperficial que comienza sobre una superficie limpia, pero se esparce debajo de ella y difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar.

Capas completas de material son corroídas (Tabla 1f) y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y en ocasiones ampollado de la superficie.

Al final del ataque, una muestra tiene la apariencia de un mazo de barajas en el cual algunas de las cartas han sido extraídas. Este mecanismo es bien conocido en las aleaciones de Aluminio y se combate utilizando aleaciones y tratamientos térmicos.

La corrosión por disolución selectiva se produce al efectuarse la remoción de uno de los elementos de una aleación siendo el ejemplo más común la eliminación del Zinc en aleaciones de Cobre-zinc, conocido con el nombre de dezincificación. Este fenómeno corrosivo produce un metal poroso (Tabla 1g) que tiene propiedades mecánicas muy pobres y obviamente el remedio a este caso es el empleo de aleaciones que no sean susceptibles a este proceso.

1.1.2.5.- Intergranular o intercrystalina.

Para entender este tipo de ataque es necesario considerar que cuando un metal fundido se cuela en un molde, su solidificación comenzó con la formación de núcleos al azar, cada uno de los cuales crece en un arreglo atómico regular para formar lo que se conoce con el nombre de granos o cristales.

El arreglo atómico y los espaciamentos entre las capas de los granos, son los mismos en todos los cristales de un metal dado; sin embargo, debido a la nucleación al azar, los planos de los átomos en las cercanías de los granos no encajan perfectamente bien y el espacio entre ellos recibe el nombre de límite de grano.

Los límites de grano son a veces atacados preferencialmente por un agente corrosivo y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite. La corrosión generalmente ocurre, porque el agente corrosivo ataca preferencialmente el límite de grano o una zona adyacente a él, que ha perdido un elemento necesario para tener una resistencia a la corrosión adecuada.

En un caso severo de corrosión inter cristalina, granos enteros se desprenden debido a la deterioración completa de sus límites (Tabla 1h), en cuyo caso, la superficie aparecerá rugosa al ojo desnudo y se sentirá rasposa debido a la pérdida de los granos.

El fenómeno de límite de grano que causa la corrosión intercrystalina, es sensible al calor por lo que la corrosión de este tipo, de un tratamiento térmico como la soldadura y puede ser corregido por otro tipo de tratamiento térmico o por el uso de una aleación modificada.

1.1.2.6.- Fractura por corrosión bajo tensión.

La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio ambiente corrosivo, dará como resultado en algunos casos, la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las

aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente el número de combinaciones aleación - corrosivo que causan este problema, son relativamente pocas. Sin embargo, hasta la fecha, este es uno de los problemas metalúrgicos más serios.

Los esfuerzos que causan las fracturas provienen de trabajos en frío, soldadura, tratamiento térmicos, o bien, pueden ser aplicados en forma externa durante la operación del equipo.

Las fracturas pueden seguir caminos intercristalinos o transcristalinos Tabla 1i) que a menudo presentan una tendencia a la ramificación.

Algunas de las características de la corrosión, son las siguientes:

- a) Para que esta corrosión exista, se requiere un esfuerzo de tensión.
- b) Las fracturas se presentan quebradizas en forma macroscópica, mientras que las fallas mecánicas de la misma aleación, en ausencia de un agente corrosivo específico, generalmente presentan ductibilidad.
- c) La corrosión por esfuerzos depende de las condiciones metalúrgicas de la aleación.
- d) Algunos medios ambientes específicos, generalmente causan fractura en una aleación dada. El mismo medio ambiente no causa fracturas en otras aleaciones.
- e) La corrosión puede ocurrir en medios ambientes considerados no agresivos para una aleación dada, por ejemplo la velocidad de corrosión uniforme es baja hasta que se presenta una fractura.
- f) Largos periodos de tiempo, a menudo años, pueden pasar antes de que las fracturas sean visibles, pero entonces al presentarse, se propagan rápidamente con el resultado de una falla inesperada.
- g) La corrosión por esfuerzo, no está completamente entendida en la mayoría de los casos; sin embargo, en la actualidad se dispone de muchos datos para ayudar al ingeniero a evitar este problema.

Para combatir la corrosión, es necesario realizar el relevado de esfuerzo o seleccionar un material más resistente.

La corrosión por fatiga, es una forma especial del tipo de corrosión de fractura por tensión y se presenta en ausencia de medios corrosivos, debido a esfuerzos cíclicos repetidos. Estas fallas son muy comunes en estructuras sometidas a vibración continua.

La corrosión por fatiga, se incrementa naturalmente con la presencia de un medio agresivo, de tal forma que el esfuerzo necesario para producir la corrosión por fatiga, se reduce en algunas ocasiones hasta la mitad del necesario, para producir la falla en aire seco.

Los métodos para evitar la corrosión por fatiga, necesitan prevenir la fractura producida por ésta desde el principio, ya que es muy difícil detener la propagación de las fracturas, una vez que se inician.

De lo indicado anteriormente, se ve la necesidad de reconocer en primer lugar, las diferentes formas en las que se presenta la corrosión para así tomar medidas pertinentes que permitan establecer los métodos correctivos para atenuarla, los cuales son mejor comprendidos si se conoce la teoría de la corrosión.

1.2.- Química y electroquímica de la corrosión [2].

1.2.1.- Química de la corrosión.

La corrosión como una reacción química, para poder comprender el fenómeno corrosivo como el resultado de una reacción química, es necesario disponer de algunos principios elementales de química, los cuales se enunciarán brevemente a continuación.

1.2.2.- Electroquímica de la corrosión.

Una reacción electroquímica [3] se define como una reacción química en la cual existe una transferencia de electrones, es decir, es una reacción química que comprende el fenómeno de oxidación y reducción.

Como la corrosión metálica es casi siempre un proceso electroquímico, es muy importante comprender la naturaleza básica de las reacciones electroquímicas.

La definición anterior de reacción electroquímica puede ser mejor comprendida observando en detalle una reacción típica de corrosión, así por ejemplo la reacción del Zinc con el ácido clorhídrico, queda mejor expresada recordando que el ácido clorhídrico y el cloruro de Zinc están ionizados en soluciones acuosas, por lo que podemos escribir:



Cuando la reacción se escribe en esta forma es obvio que el ión – cloruro no participa en forma directa en la reacción puesto que el ión – cloruro aparece en ambos miembros de la ecuación y no es alterado por la reacción de corrosión, es decir, la valencia del ión – cloruro permanece sin cambio.

De acuerdo a lo anterior, la reacción 1 se puede escribir en forma simplificada como:



Esta última ecuación indica que la corrosión del Zinc en ácido clorhídrico consiste simplemente en la reacción entre el Zinc y los iones hidrógeno que producen iones – Zinc y gas hidrógeno.

Durante esta reacción el Zinc es oxidado a iones Zinc es decir, la valencia del Zinc se incrementa y simultáneamente los iones hidrógeno son reducidos a gas hidrógeno disminuyendo su valencia.

Por lo anterior, la reacción 2 puede ser simplificado aún más al dividirla en una reacción de oxidación y una reacción de reducción.

- Oxidación (reacción anódica)



- Reducción (reacción catódica)



Cuya suma nos da:



Una reacción de oxidación tal como la reacción 3, significa un incremento en el estado de oxidación o valencia con producción de electrones y en forma similar, la reacción de reducción representa una disminución en el estado de oxidación o valencia y el consumo de electrones tal y como se ve en la reacción 4. La suma de las reacciones 3 y 4 nos dan la reacción total (reacción 2).

En términos de corrosión, una reacción de oxidación recibe el nombre de reacción anódica, mientras que a la reacción de reducción se le denomina reacción catódica.

Todo proceso de corrosión necesita por lo menos una reacción de oxidación y una reacción de reducción, por lo que podemos resumir que las reacciones de corrosión son electroquímicas en naturaleza y debido a esto es posible dividir el proceso de la corrosión, en reacciones anódicas y reacciones catódicas que permiten simplificar la presentación de la mayoría de los procesos.

1.2.2.1.- Reacciones anódicas.

Durante el ataque corrosivo la reacción anódica siempre es la oxidación de un metal a un estado superior de valencia, por ejemplo las reacciones 5, 6, 7 y 8.



Todas ellas, representan la reducción de los iones hidrógeno a gas hidrógeno en forma semejante a la reacción 4 y la única diferencia entre ellas, es la naturaleza de sus procesos anódicos de oxidación. Lo anterior permite ver que la reacción por ácidos es muy simple ya que en cada caso, la reacción catódica es simplemente el desprendimiento de gas hidrógeno de acuerdo a lo explicado en la reacción 4.

Este desprendimiento de hidrógeno ocurre con una gran variedad de metales y de ácidos, tales como el clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico, acético, fórmico y otros ácidos orgánicos solubles en agua.

Separando las reacciones 5, 6, 7 y 8 en reacciones anódicas y catódicas, vemos que las reacciones 5 y 6 representan la oxidación del Zinc a sus iones, tal como se indica en las siguientes reacciones anódicas:



De acuerdo con estas reacciones, la reacción anódica se puede representar en forma general como sigue:



Es decir, la corrosión del metal M da por resultado su oxidación para formar iones con valencia $+n$ y la liberación de n electrones.

El valor de n depende de la naturaleza del metal, así por ejemplo, la plata es monovalente mientras que otros metales como el hierro, Titanio y uranio son polivalentes y algunos pueden tener cargas positivas tan elevadas como 8. La ecuación 11 es entonces general y se aplica a todas las reacciones de corrosión.

1.2.2.2.- Reacciones catódicas.

Hay varias reacciones catódicas que se encuentran durante la corrosión de los metales, tales como las que se enlistan a continuación:

- desprendimiento de hidrógeno



- reducción de Oxígeno (en soluciones ácidas)



- reducción de Oxígeno (en soluciones neutras o alcalinas)



- reducción de iones metálicos



- depósito de metal

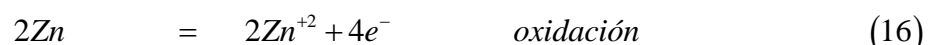


La reducción de iones hidrógeno con desprendimiento de hidrógeno ya fue considerada. La reducción del Oxígeno, ecuaciones 12 y 13, es una reacción catódica muy común ya que el Oxígeno está presente en la atmósfera y las soluciones están expuestas a la misma.

La reducción de iones metálicos y el depósito de metales aunque es menos frecuente, causa problemas de corrosión muy severos.

Todas estas reacciones tienen en común que consumen electrones y todas las reacciones de corrosión son simplemente combinaciones de una o más de las reacciones catódicas indicadas, unidas con una reacción anódica similar a la ecuación 11.

Podemos establecer entonces que la mayoría de los casos de corrosión metálica pueden ser reducidos a estas seis ecuaciones ya sea en forma aislada o en combinaciones, así por ejemplo, el Zinc se corroe en agua o aire húmedo en la siguiente forma:



Los productos de esta reacción son iones Zinc Zn^{+2} y iones OH^{-} , que inmediatamente reaccionan para formar el hidróxido de Zinc $Zn(OH)_2$, insoluble.

1.2.3.- Potencial de corrosión.

El potencial de un metal que se corroe es muy útil en los estudios de corrosión y se puede obtener fácilmente en el laboratorio y en condiciones de campo y se determina midiendo la diferencia de potencial existente entre el metal sumergido en un medio corrosivo y un electrodo de referencia apropiado.

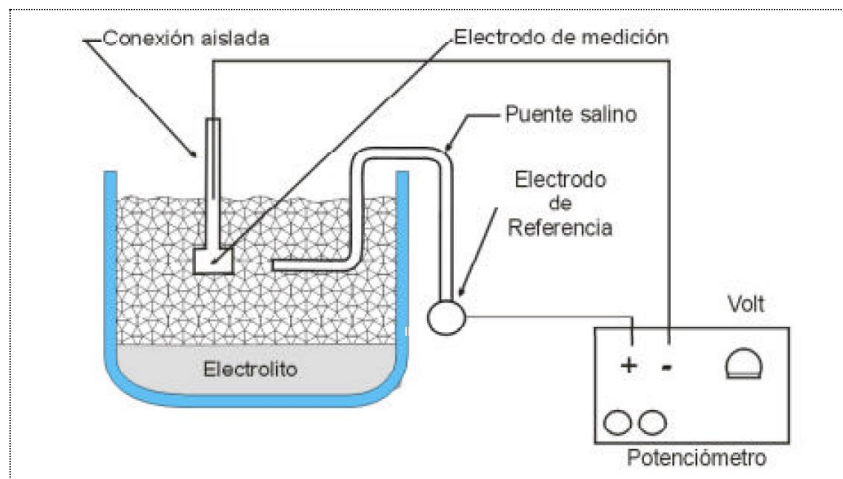


Figura 1.1: Medición experimental del potencial de corrosión.

Los electrodos de referencia más utilizados son el electrodo saturado de calomel, el electrodo de Cobre - sulfato de Cobre y el electrodo de platino - hidrógeno.

La medición de la diferencia de potencial entre el metal que se corroe y el electrodo de referencia se lleva a cabo con la ayuda de un potenciómetro, ver Figura 1.1

Al medir y reportar los potenciales de corrosión es necesario indicar la magnitud y el signo de voltaje obtenido.

La magnitud y el signo del potencial de corrosión es una función del metal, composición del electrolito y temperatura y agitación del mismo.

1.2.4.- Criterio para corrosión.

Los potenciales de óxido reducción son muy útiles ya que pueden ser utilizados para predecir si un metal es o no corroído en un medio ambiente dado. Esto se puede establecer por medio de la siguiente regla generalizada: “En cualquier reacción electroquímica la media celda más negativa tiende a oxidarse, mientras que la media celda más positiva tiende a reducirse”.

Aplicando esta regla al caso del Zinc que se corroe en soluciones ácidas, podemos ver que la media celda Zinc metálico - iones Zinc, es más negativa que la media celda iones hidrógeno - hidrógeno gaseoso, por lo que aplicando la regla anterior se ve que el Zinc deberá ser corroído en soluciones ácidas.

Se puede ver que todos los metales que tienen potenciales Redox más negativos que la media celda iones hidrógeno - gas hidrógeno, serán corroídos por soluciones ácidas lo cual incluye a metales como el plomo, estaño, níquel, hierro y Aluminio junto con los metales con potenciales negativos.

Por otra parte, el Cobre, mercurio, plata, paladio y los otros metales con potenciales más positivos que la media celda iones hidrógeno - gas hidrógeno, no serán

corroídos por soluciones ácidas, es decir, el Cobre por ejemplo, podría ser un buen material para guardar ácidos, sin embargo el Cobre se corroe si el ácido contiene Oxígeno ya que el potencial Redox del Cobre es menos positivo que el potencial de las dos medias pilas de Oxígeno, tal y como se muestra en la tabla de los potenciales Redox a 25°C. Tabla 2.

Tabla 2. Potenciales standard Redox a 25°C

$\text{Au}=\text{Au}^{+3}+3\text{e}^{-}$	1,42	Noble
$\text{Pt}=\text{Pt}^{+2}+2\text{e}^{-}$	1,2	
$\text{O}_2+4\text{H}^{+}+4\text{e}^{-}=2\text{H}_2\text{O}$	1,23	
$\text{Pd}=\text{Pd}^{+2}+2\text{e}^{-}$	0,83	
$\text{Ag}=\text{Ag}^{+}+\text{e}^{-}$	0,799	
$2\text{Hg}=\text{Hg}_2^{+2}+2\text{e}^{-}$	0,798	
$\text{Fe}^{+3}+\text{e}^{-}=\text{Fe}^{+2}$	0,771	
$\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^{-}=4\text{OH}^{-}$	0,401	
$\text{Cu}=\text{Cu}^{+2}+2\text{e}^{-}$	0,34	
$\text{Sn}^{+4}+2\text{e}^{-}=\text{Sn}^{+2}$	0,154	
$2\text{H}^{+}+2\text{e}^{-}=\text{H}_2$	0,000	Referencia
$\text{Pb}=\text{Pb}^{+2}+2\text{e}^{-}$	-0,126	
$\text{Sn}=\text{Sn}^{+2}+2\text{e}^{-}$	-0,140	
$\text{Ni}=\text{Ni}^{+2}+2\text{e}^{-}$	-0,23	
$\text{Co}=\text{Co}^{+2}+2\text{e}^{-}$	-0,27	
$\text{Cd}=\text{Cd}^{+2}+2\text{e}^{-}$	-0,402	
$\text{Fe}=\text{Fe}^{+2}+2\text{e}^{-}$	-0,44	
$\text{Cr}=\text{Cr}^{+3}+3\text{e}^{-}$	-0,71	
$\text{Zn}=\text{Zn}^{+2}+2\text{e}^{-}$	-0,763	
$\text{Al}=\text{Al}^{+3}+3\text{e}^{-}$	-1,66	
$\text{Mg}=\text{Mg}^{+2}+2\text{e}^{-}$	-2,38	
$\text{Na}=\text{Na}^{+}+\text{e}^{-}$	-0,71	
$\text{K}=\text{K}^{+}+\text{e}^{-}$	-2,92	Activo

1.2.5.- Diagramas de potencial ion pH.

El uso de los potenciales Redox puede ser extendido, representando los potenciales Redox como función del pH de la solución. Estos diagramas se conocen como diagramas de Pourbaix y se elaboran utilizando cálculos electroquímicos, datos de solubilidad y constantes de equilibrio.

Es necesario recordar que el pH es simplemente el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno de tal manera que un pH de 7 indica que se tiene 10^{-7} iones gramo de hidrógeno por litro de solución y corresponde a una solución neutra, mientras que un pH = 0 representa una solución muy ácida y un pH = 14, es una solución muy alcalina.

2.- CURVAS DE POLARIZACIÓN.

Para profundizar en el estudio de la cinética de la corrosión es interesante tratar el fenómeno de la polarización [5]. 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:

- Polarización de concentración o difusión:* Representa la variación en el potencial de un electrodo a consecuencia de los cambios de concentración en la inmediata vecindad de su superficie y motivados por el flujo de corriente, que altera la composición del electrolito.
- Polarización de resistencia:* También llamada *polarización óhmica*, se origina en cualquier caída óhmica en la inmediata vecindad del electrodo. Puede estar causada por la formación de películas o precipitados sobre la superficie metálica, que se opongan en cierta medida al paso de la corriente.
- Polarización de activación:* Se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad dada y es resultado inmediato de la barrera de energía en la intercara electrodo / electrolito.

2.1.- Características de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión.

Cuando se alcanza el potencial de Nernst para el equilibrio, $M = M^{+n} + ne^{-}$, al imponer al sistema potenciales superiores, el equilibrio se desplaza en oxidación y comienza a registrarse respuesta en intensidad (tramo A-B Figura 2.1).

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.

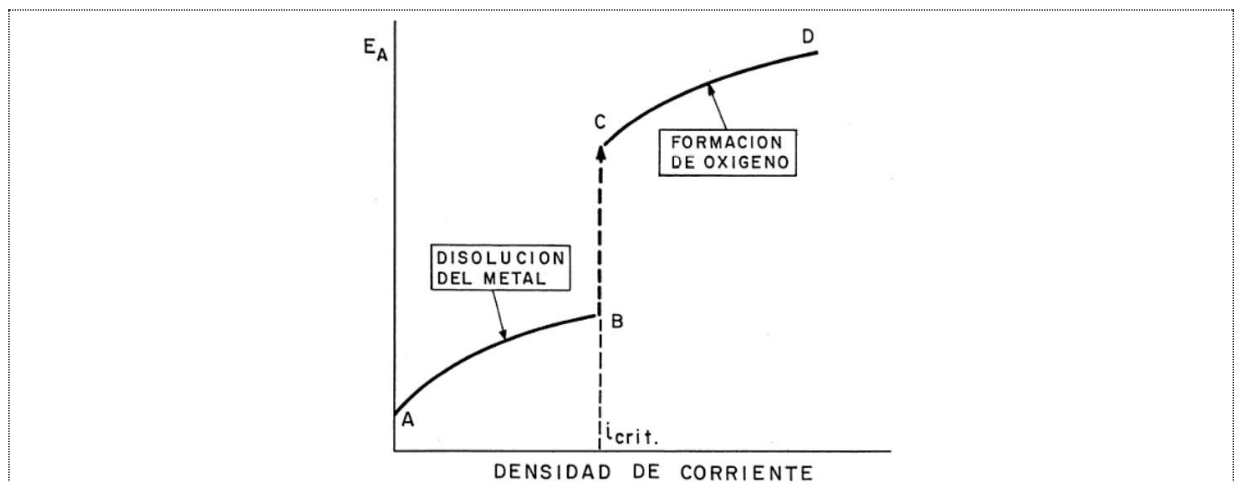


Figura 2.1: Trazado característico de las curvas de polarización anódica correspondientes a fenómenos de corrosión.

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 Figura 2.1).



2.2.- Características de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión.

Las reacciones catódicas más habituales son la reducción de O_2 en medios aireados a pH neutro o alcalino y la reducción de H^+ en fenómenos de corrosión en medio ácido [6].

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

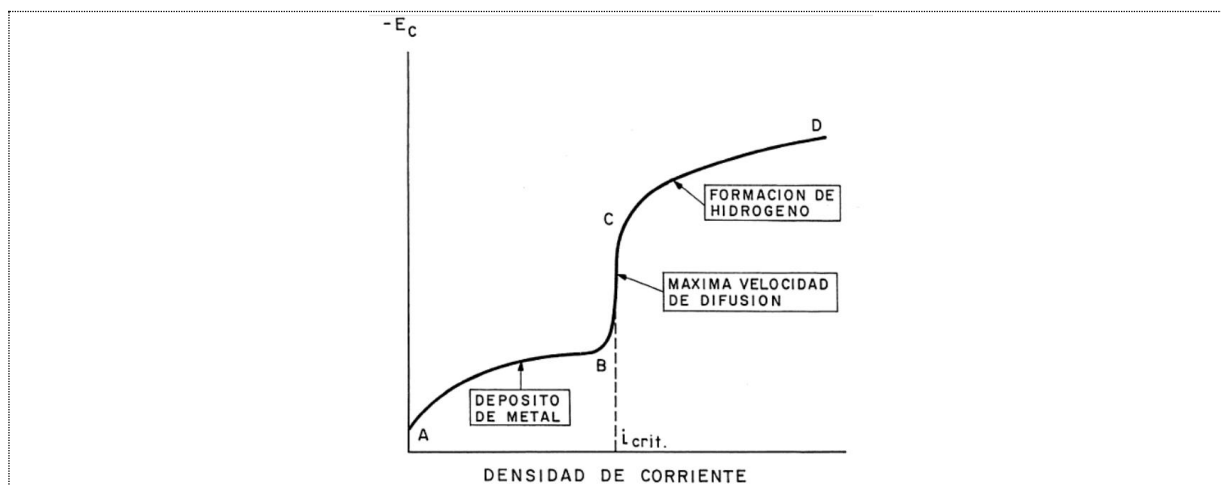


Figura 2.2: Trazado general de la curva de polarización catódica.

El primer tramo de la curva corresponde al depósito de algún catión metálico presente en el baño $M = M^{+n} + ne^-$ (tramo A-B Figura 2.2). En B la densidad de corriente alcanza un valor límite equivalente a la máxima velocidad de difusión de dichos electrones hacia el electrodo. En C el potencial aplicado es suficiente para que se verifique una nueva reacción catódica, como puede ser la descarga de hidrógeno $2H^+ + 2e^- = H_2$.

2.3.- Pasivación.

2.3.1.- 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:

- 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.
- 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.

2.3.2.- 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.

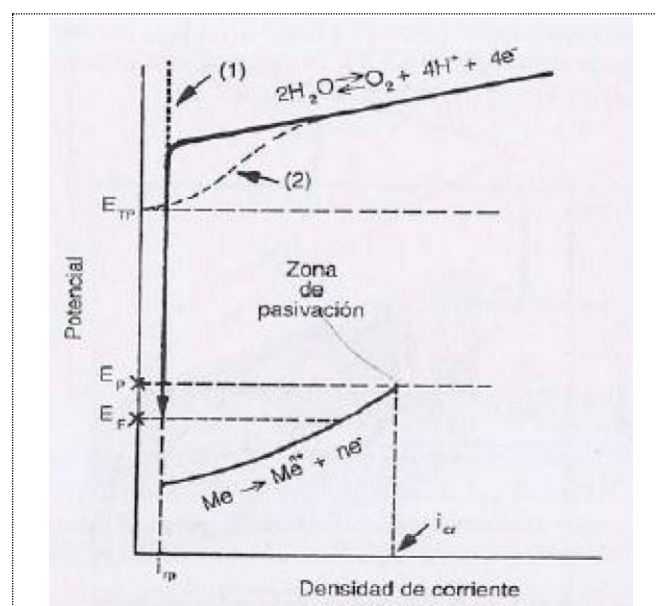


Figura 2.3: Curva polarización anódica.

Cuando se imponen potenciales superiores al de Nerst para el equilibrio siguiente $M = M^{+n} + ne^-$ 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).

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_p 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^*).

En el presente trabajo se van a obtener las curvas de polarización de la aleación de Magnesio en tres líquidos iónicos para determinar el potencial de pasivación y su comportamiento electroquímico.

2.4.- 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.

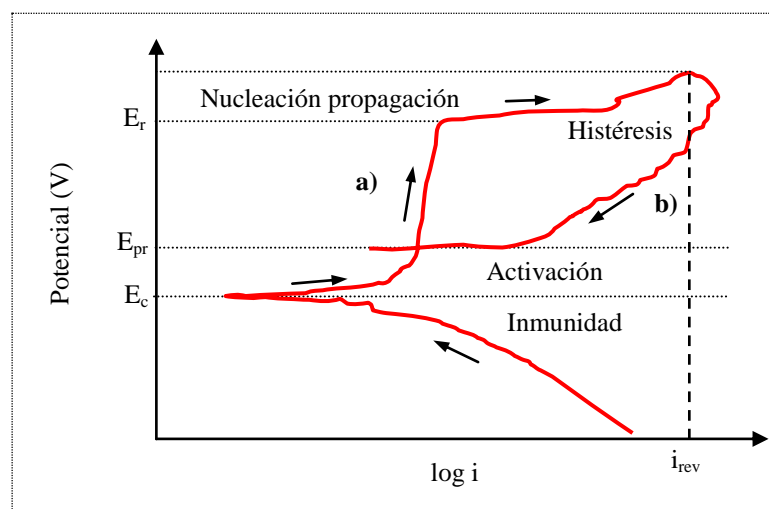


Figura 2.4: Puntos significativos curva polarización [7].

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 potenciocinética 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.

3.- ALUMINO.

El Aluminio es un elemento químico, de símbolo Al y número atómico 13. Se trata de un metal no ferromagnético. Es el tercer elemento más común encontrado en la corteza terrestre. Los compuestos de Aluminio forman el 8% de la corteza de la tierra y se encuentran presentes en la mayoría de las rocas, de la vegetación y de los animales. En estado natural se encuentra en muchos silicatos (feldespatos, plagioclasas y micas). Como metal se extrae únicamente del mineral conocido con el nombre de bauxita, por transformación primero en alúmina mediante el proceso Bayer y a continuación en Aluminio metálico mediante electrólisis.

Sus propiedades de baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica, bajo punto de fusión y buenas propiedades mecánicas cuando se usa aleado; su aspecto y capacidad de ser coloreado y pulido; su maleabilidad y autopasivación y su no toxicidad han hecho muy útil en ingeniería de materiales [4]. Mediante aleaciones adecuadas se puede aumentar sensiblemente su resistencia mecánica, esto ha hecho posible su creciente aplicación en la industria del transporte aéreo y terrestre; la conducción de corriente eléctrica; la fabricación de perfiles y estructuras para construcción y la elaboración de envases, principalmente.

Fue aislado por primera vez en 1825 por el físico danés H. C. Oersted. El principal inconveniente para su obtención reside en la elevada cantidad de energía eléctrica que requiere su producción. Este problema se compensa por su bajo coste de reciclado, su extendida vida útil y la estabilidad de su precio.

3.1.- Características.

Las propiedades mas relevantes del metal son:

- Número atómico: 13
- Peso atómico : 26,7
- Densidad a 20°C: 2,7 g·cm⁻³
- Punto de fusión : 659,8 °C
- Punto de ebullición: 2,67 °C
- E° a 298 K (Al³⁺ + 3e⁻ = Al): -1,67 V
- Electronegatividad: 1,5
- Estados de oxidación (valencias): +3
- Conductividad eléctrica (20°C): 0,36 Ωμ·cm⁻¹ (62% del Cobre)
- Conductividad térmica (20°C): 216,4 W·m⁻¹·°C⁻¹ (56% del Cobre)
- Calor latente de fusión: 395,14 J·g⁻¹
- Calor específico: 0,90 J·g⁻¹·°C⁻¹

- Estructura cristalina: C.C.C.
- Dureza: 2 - 2,9 Mohs (ver Tabla 3).
- Límite elástico: $62,06 \cdot 10^6$ kPa.
- Coef. de expansión lineal entre 20-100°C: $0,0239 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Tabla 3. Tabla de valores Mohs.

Dureza	Mineral	Comentario	Composición
1	Talco	Se raya fácilmente con la uña.	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2	Yeso	Se raya con la uña con mas dificultad.	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	Calcita	Se raya con una moneda de Cobre.	CaCO_3
4	Fluorita	Se raya con un cuchillo de acero.	CaF_2
5	Apatito	Se raya dificilmente con un cuchillo.	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$
6	Ortosa	Se raya con una lija para el acero.	KAlSi_3O_8
7	Cuarzo	Raya el vidrio.	SiO_2
8	Topacio	Rayado por herramientas de carburo de Wolframio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$
9	Corindón	Rayado por herramientas de carburo de Silicio.	Al_2O_3
10	Diamante	El mas duro, solo se altera con otro diamante.	C

3.1.1.- Características mecánicas.

Mecánicamente es un material blando (Escala de Mohs: 2-3) y maleable. En estado puro tiene un límite de resistencia en tracción de 160-200 MPa. Todo ello le hace adecuado para la fabricación de cables eléctricos y láminas delgadas, pero no como elemento estructural. Para mejorar estas propiedades se alea con otros metales, lo que permite realizar sobre él operaciones de fundición y forja, así como la extrusión del material. También de esta forma se utiliza como soldadura.

3.1.2.- Características químicas.

La capa de valencia del Aluminio está poblada por tres electrones, por lo que su estado normal de oxidación es III. Esto hace que reaccione con el Oxígeno de la atmósfera formando con rapidez una fina capa gris mate de alúmina Al_2O_3 , que recubre el material, aislándolo de ulteriores corrosiones [4]. Esta capa puede disolverse con ácido cítrico. A pesar de ello es tan estable que se usa con frecuencia para extraer otros metales de sus óxidos. Por lo demás, el Aluminio se disuelve en ácidos y bases. Reacciona con facilidad con el ácido clorhídrico y el hidróxido sódico.

3.2.- Aplicaciones y usos.

La utilización industrial del Aluminio ha hecho de este metal uno de los más importantes, tanto en cantidad como en variedad de usos, siendo hoy un material polivalente que se aplica en ámbitos económicos muy diversos y que resulta estratégico en situaciones de conflicto. Hoy en día, tan sólo superado por el hierro/acero. El Aluminio se usa en forma pura, aleado con otros metales o en compuestos no metálicos. En estado puro se aprovechan sus propiedades ópticas para fabricar espejos domésticos e

industriales, como pueden ser los de los telescopios reflectores. Su uso más popular, sin embargo, es como papel Aluminio, que consiste en láminas de material con un espesor tan pequeño que resulta fácilmente maleable y apto por tanto para embalaje alimentario. También se usa en la fabricación de latas y tetrabriks.

Los principales usos industriales de las aleaciones metálicas de Aluminio son:

- *Transporte*; como material estructural en aviones, automóviles, tanques, superestructuras de buques y bicicletas.
- *Estructuras portantes* de Aluminio en edificios.
- *Embalaje de alimentos*; papel de Aluminio, latas, tetrabriks, etc.
- *Carpintería metálica*; puertas, ventanas, cierres, armarios, etc.
- *Bienes de uso doméstico*; utensilios de cocina, herramientas, etc.
- *Transmisión eléctrica*. Aunque su conductividad eléctrica es tan sólo el 60% de la del Cobre, su mayor ligereza disminuye el peso de los conductores y permite una mayor separación de las torres de alta tensión, disminuyendo los costes de la infraestructura.
- *Recipientes criogénicos* (hasta -200 °C), ya que contrariamente al acero no presenta temperatura de transición dúctil a frágil. Por ello la tenacidad del material es mejor a bajas temperaturas.
- *Calderería*; por ejemplo en la construcción de los calderines.
- Debido a su gran reactividad química, el Aluminio se usa finamente pulverizado como *combustible sólido* de cohetes espaciales y para aumentar la potencia de los explosivos.
- También se usa como *ánodo de sacrificio* y en procesos de aluminotermia (termita) para la obtención y soldadura de metales.

3.2.1.- Aleaciones de Aluminio.

Aunque desarrollaremos las aleaciones de Aluminio en el punto 3.3.-, a continuación mostramos las aplicaciones típicas de las diferentes series de aleaciones de Aluminio.

Tabla 4. Aplicaciones típicas de las diferentes series de aleaciones de Aluminio.

Aleaciones con sus elementos	Serie	Aplicación típica
99,00% min Aluminio	1XXX	Hoja, chapas para litografía, chapas.
Cobre	2XXX	Industria aeronáutica.
Manganeso	3XXX	Latas, radiadores de edificios.
Silicio	4XXX	Intercambiadores de calor e ingeniería.
Magnesio	5XXX	Latas, automóviles, fachadas, construcción y transporte.
Magnesio y Silicio	6XXX	Automóviles, construcción, transporte.
Zinc	7XXX	Industria aeronáutica, radiadores.

Aleaciones con sus elementos	Serie	Aplicación típica
Otros elementos	8XXX	Hoja (Fe), industria aeronáutica (Li).

3.3.- Aleaciones.

El Aluminio puro es un material blando y poco resistente a la tracción. Para mejorar estas propiedades mecánicas se alea con otros elementos, principalmente Magnesio, Manganeso, Cobre, Zinc y Silicio, a veces se añade también Titanio y cromo. La primera aleación de Aluminio, el popular duraluminio fue descubierta casualmente por el metalúrgico alemán Alfred Wilm y su principal aleante era el Cobre. Actualmente las aleaciones de Aluminio se clasifican en series, desde la 1000 a la 8000, según el siguiente cuadro.

Tabla 5. Aleaciones del Aluminio.

Serie	Designación	Aleante principal	Principales compuestos
Serie 1000	1XXX	99% al menos de Aluminio	-
Serie 2000	2XXX	Cobre (Cu)	Al_2Cu - Al_2CuMg
Serie 3000	3XXX	Manganeso (Mn)	Al_6Mn
Serie 4000	4XXX	Silicio (Si)	-
Serie 5000	5XXX	Magnesio (Mg)	Al_3Mg_2
Serie 6000	6XXX	Magnesio (Mg) y Silicio (Si)	Mg_2Si
Serie 7000	7XXX	Zinc (Zn)	$MgZn_2$
Serie 8000	8XXX	Otros elementos	-

Las series 2000, 6000 y 7000 son tratadas térmicamente para mejorar sus propiedades. El nivel de tratamiento se denota mediante la letra T seguida de varias cifras, de las cuales la primera define la naturaleza del tratamiento. Así T3 es una solución tratada térmicamente y trabajada en frío.

- Serie 1000: realmente no se trata de aleaciones sino de Aluminio con presencia de impurezas de hierro o Aluminio, o también pequeñas cantidades de Cobre, que se utiliza para laminación en frío.
- Serie 2000: el principal aleante de esta serie es el Cobre, como el duraluminio o el avional. Con un tratamiento T6 adquieren una resistencia a la tracción de 442 MPa, que lo hace apto para su uso en estructuras de aviones.
- Serie 3000: el principal aleante es el Manganeso, que refuerza el Aluminio y le da una resistencia a la tracción de 110 MPa. Se utiliza para fabricar componentes con buena mecanibilidad, es decir, con un buen comportamiento frente al mecanizado.
- Serie 4000: el principal aleante es el Silicio.
- Serie 5000: el principal aleante es el Magnesio que alcanza una resistencia de 193 MPa después del recocido.

- Serie 6000: se utilizan el Silicio y el Magnesio. Con un tratamiento T6 alcanza una resistencia de 290 MPa, apta para perfiles y estructuras.
- Serie 7000: el principal aleante es el Zinc. Sometido a un tratamiento T6 adquiere una resistencia de 504 MPa, apto para la fabricación de aviones.

3.3.1.- Tratamientos protectores superficiales.

El Aluminio es un metal con una resistencia superior a la corrosión, sin embargo, si se aplican diversos tratamiento superficiales al Aluminio, con los que podemos mejorar sus características o proporcionar características adicionales.

Los métodos típicos de tratamiento del Aluminio incluyen anodizado, coloración, revestimiento, tratamiento mecánico de superficies, recubrimiento de película química, anodizado brillante, recubrimiento de esmalte y enchapado.

3.3.1.1.- Anodizado.

Este metal, después de extruido o decapado, para protegerse de la acción de los agentes atmosféricos, forma por sí solo una delgada película de óxido de Aluminio; esta capa de Al_2O_3 , tiene un espesor más o menos regular del orden de 0,01 micras sobre la superficie de metal que le confiere unas mínimas propiedades de inoxidación y anticorrosión.

Existe un proceso químico electrolítico llamado anodizado que permite obtener de manera artificial películas de óxido de mucho más espesor y con mejores características de protección que las capas naturales.

El proceso de anodizado llevado a cabo en un medio sulfúrico produce la oxidación del material desde la superficie hacia el interior, aumentando la capa de óxido de Aluminio, con propiedades excelentes por resistencia a los agentes químicos, dureza, baja conductividad eléctrica y estructura molecular porosa, esta última junto con las anteriores, que permite darle una excelente terminación, que es un valor determinante a la hora de elegir un medio de protección para este elemento.

Según sea el grosor de la capa que se desee obtener existen dos procesos de anodizados:

- Anodizados decorativos coloreados.
- Anodizados de endurecimiento superficial

Las ventajas que tiene el anodizado son:

- La capa superficial de anodizado es más duradera que la capas obtenidas por pintura.
- El anodizado no puede ser pelado porque forma parte del metal base.
- El anodizado le da al Aluminio una apariencia decorativa muy grande al permitir colorearlo en los colores que se desee.
- Al anodizado no es afectado por la luz solar y por tanto no se deteriora.

3.4.- Corrosión del Aluminio [9].

El Aluminio metálico se recubre espontáneamente de una delgada capa de óxido que evita su corrosión. Sin embargo, esta capa desaparece en presencia de ácidos, particularmente del perclórico y clorhídrico; asimismo, en soluciones muy alcalinas de

hidróxido potásico (KOH) o hidróxido sódico (NaOH) ocurre una enérgica reacción. La presencia de CuCl_2 o CuBr_2 también destruye el óxido y hace que el Aluminio se disuelva enérgicamente en agua. Con mercurio y sales de éste, el Aluminio reacciona si está limpio formando una amalgama que impide su pasivación. Reacciona también enérgicamente en frío con bromo y en caliente con muchas sustancias, dependiendo de la temperatura, reduciendo a casi cualquier óxido (proceso termita). Es atacado por los haloalcanos. Las reacciones del Aluminio a menudo van acompañadas de emisión de luz.

No obstante, las aleaciones de Aluminio se comportan bastante peor a corrosión que el Aluminio puro, especialmente si llevan tratamientos de recocido, con los que presentan problemas graves de corrosión intercrystalina y bajo tensiones debido a la microestructura que presentan en estos estados.

4.- LIQUIDOS IÓNICOS.

4.1.- Introducción.

Cuando un compuesto iónico se encuentra en fase líquida se dispone de un líquido que está formado exclusivamente por iones. El cloruro sódico disuelto en agua no es un líquido iónico porque el agua es el disolvente molecular de los iones que forman la disolución. Sin embargo, el cloruro sódico fundido es un líquido iónico porque es un líquido formado únicamente por iones. La temperatura a la que este compuesto se encuentra en fase líquida es de unos 800 °C, demasiado elevada para efectuar la mayor parte de las reacciones químicas. Además, es excesivamente reactivo para que se comporte como mero disolvente. Por ello, a pesar de ser un líquido iónico, sus propiedades impiden que pueda emplearse como un medio líquido para efectuar transformaciones químicas.

Las sales fundidas son líquidos que están constituidos por iones pero, debido a su elevada temperatura de fusión, gran poder de corrosión y alta viscosidad, no pueden utilizarse como fase líquida para efectuar reacciones químicas. Por esta razón, el término de líquido iónico no se utiliza, a pesar de que formalmente lo son, para designar a las sales fundidas. Con este término, líquidos iónicos, se designa a otros compuestos que también son líquidos formados exclusivamente por iones pero sus propiedades son muy diferentes a las que tienen los líquidos procedentes de sales fundidas.

La singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos y ha impulsado su estudio con el objetivo de explorar las posibilidades de este tipo de compuestos como un nuevo medio líquido en el que efectuar reacciones químicas.

La bibliografía científica lo mismo que la literatura de patentes reserva el término líquido iónico para designar a los compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (puede considerarse que su límite superior es del orden de los 100 °C). Existen referencias de este tipo de compuestos desde 1914 pero es en la segunda mitad del siglo XX cuando Hurley y Weir descubren que se pueden sintetizar sales que son líquidas a temperatura ambiente, mezclando cloruro de alquilpiridinio con cloruro de Aluminio se produce una reacción cuyo resultado es un líquido iónico incoloro.

Este descubrimiento permanece mucho tiempo como una curiosidad sin suficiente interés para los químicos hasta que se van conociendo sus propiedades singulares como líquidos y se inician los estudios electroquímicos. A medida que se van realizando estudios de diferentes reacciones químicas en líquidos iónicos se va poniendo de manifiesto que su comportamiento es diferente al observado en medios, tanto polares como apolares, convencionales. La atención que despiertan los primeros resultados de las reacciones en líquidos iónicos impulsa la síntesis de este tipo de compuestos.

Utilizando diferentes precursores del catión y del anión se obtiene un gran número de compuestos cuya caracterización pone de manifiesto la gran variedad de propiedades que ofrecen los líquidos iónicos.

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 [9].

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.

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 10¹⁸. 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 liquidus, es decir, una alta estabilidad térmica y un bajo punto de fusión; y una miscibilidad controlada con los compuestos orgánicos y con agua.

4.2.- Propiedades físico-químicas.

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos [12] 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 [13]. A continuación se explican brevemente las ya mencionadas propiedades físico-químicas en función del tipo de cadena presente en el líquido iónico.

- ❖ *Punto de fusión.* Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados (BF_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3COO^- , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta [15]. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.

En los últimos años se está realizando un esfuerzo para poder comprender por qué ciertas combinaciones catión-anión dan lugar a puntos de fusión muy bajos [16], llegando a desarrollarse recientemente un modelo predictivo para calcular el punto de fusión de un LI dado a partir de su constante dieléctrica y viceversa

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 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ [17], 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 líquidos iónicos, 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 $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Así, las temperaturas de descomposición varían con el tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden general de estabilidad térmica: $\text{Cl}^- < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ [11].

- ❖ *Viscosidad.* Las viscosidades de los líquidos iónicos 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 líquidos iónicos 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 líquidos iónicos con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmisible, cambiando el anión de Cl^- a PF_6^- . Sin embargo, el agua es la impureza más común en los líquidos iónicos, 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 líquidos iónicos tienden a ser inmiscibles con ellos. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los líquidos iónicos, en función de la naturaleza de los mismos.
- ❖ *Polaridad.* Se ha determinado que la constante dieléctrica “ ϵ ” de los líquidos iónicos 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 líquido iónico decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión, pudiendo ajustarse el valor de ϵ mediante cambios del catión y el anión del líquido iónico.

4.3.- Estructura y organización de los Líquidos iónicos.

Como hemos podido ver en los apartados anteriores, el conocimiento de la estructura de los líquidos iónicos puede jugar un papel muy importante a la hora de su diseño y aplicación.

Por ello, se están llevando a cabo intentos para relacionar la fuerza de los enlaces entre el catión y el anión, la simetría o el tamaño de los aniones con las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos.

En estado sólido se ha comprobado que, efectivamente, los líquidos iónicos puros forman una red de cationes y aniones conectados por puentes de hidrógeno en la que cada anillo de imidazolio se encuentra rodeado por tres aniones y viceversa. Diversos estudios indican que el ordenamiento tridimensional se realiza de forma estratificada, con zonas diferenciadas de cationes y aniones formando una extensa red.

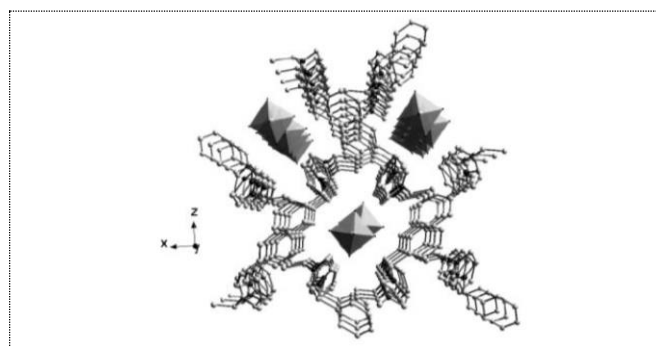
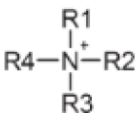
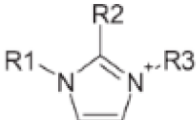
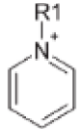
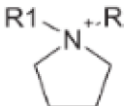
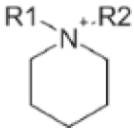
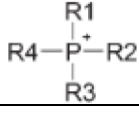
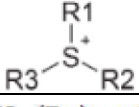


Figura 4.1: Estructura cristalina del hexafluorofosfato de 1,3-dimetilbenzilimidazolio.(los octaedros representan los aniones de hexafluorofosfato).

4.4.- Clasificación.

Teniendo en cuenta su estructura catiónica, los líquidos iónicos se pueden clasificar en siete familias, como se observa en la Tabla 6:

Tabla 6. Cationes y aniones típicos utilizados para preparar líquidos iónicos.

Familia	Nombre del catión	Símbolo
1	Tetralquilamonio $R_1R_2R_3R_4N^+$	
2	Trialkylimidazolio $R_1R_2R_3Im^+$	
3	Alquilpiridinio R_1Py^+	
4	Dialquilpirrolidinio $R_1R_2Pyr^+$	
5	Dialquilpiperidinio $R_1R_2Pip^+$	
6	Tetralquilfosfonio $R_1R_2R_3R_4P^+$	
7	Trialkilsulfonio $R_1R_2R_3S^+$	
Cadenas laterales comunes	CH_3 (Me), C_2H_5 (Et), $n-C_3H_7$ (Pr), $n-C_4H_9$ (Bu), $n-C_6H_{13}$ (Hex), $n-C_8H_{17}$ (Oct), $n-C_{10}H_{21}$ (Dec), $n-C_{16}H_{33}$ (Hexde), $CH_2(OH)C_2H_4$ (HydroPr), CH_3OCH_2 (MeOMe), $CH_3OC_2H_4$ (MeOEt)	
Aniones comunes	BF_4^- , $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $CH_2CHBF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $C_2F_5BF_3^-$, $n-C_3F_7BF_3^-$, $n-C_4F_9BF_3^-$, PF_6^- , $(C_2F_5)_3PF_3^-$ (FAP), $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$ (TfO ⁻), $N(SO_2CF_3)_2^-$ (TfN ⁻), $N(COCF_3)(SO_2CF_3)^-$, $N(SO_2F)_2^-$, $EtOSO_3^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^- , $SeCN^-$, $CuCl_2^-$, $AlCl_4^-$, $ZnCl_4^{2-}$, etc.	

4.5.- Aplicaciones.

Debido a su extremadamente baja volatilidad, los Líquidos iónicos son llamados a menudo “disolventes verdes”, en contraste con los tradicionales compuestos orgánicos volátiles.

Debido a sus propiedades únicas, han sido extensamente usados como disolventes o como catalizadores en una gran variedad de reacciones. También se ha explorado su habilidad como disolventes en procesos de extracción y separación, gracias a su hidrofobicidad regulable y a su capacidad de disolución [18].

En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los Líquidos iónicos se están aplicando como nuevos materiales “verdes”:

- Sistemas de energía solar.

La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales.

Los Líquidos iónicos tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado las características térmicas y de corrosión de varios Líquidos iónicos que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares, debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.

- Industria electroquímica.

La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4 V y $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivamente) de los Líquidos iónicos, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Se ha demostrado que los Líquidos iónicos miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en campos como la electrocatálisis y la síntesis bioelectroquímica, así como para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero.

- Cristales líquidos.

Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los líquidos iónicos.

- Membranas líquidas soportadas (SLM).

Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo, tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los líquidos iónicos.

- Química analítica.

Los Líquidos iónicos han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.

- Plastificantes.

La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los Líquidos iónicos en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).

- Dispersantes y tensoactivos.

En general, se han utilizado LI “no-convencionales” como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.

- Biosensores.

Se ha demostrado recientemente que diversos Líquidos iónicos de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.

- Combustible para reactores de uso espacial.

La naturaleza de los Líquidos iónicos está siendo investigada para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes.

- Mineralogía.

La síntesis de Líquidos iónicos con índices de refracción mayores de 1,4 permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales.

- Lubricantes.

Los Líquidos iónicos tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez.

- Otras.

Otras aplicaciones más puntuales de los líquidos iónicos han sido el desarrollo de un termómetro

óptico y de una tinta libre de disolventes orgánicos.

Desde 1990, y de forma gradual, las compañías han ido incorporando los Líquidos iónicos a sus procesos industriales: en el proceso de cloración y de extracción de ácido de BASF; en procesos de fase líquida de Eastman Chemical; en un proyecto de baterías de Degussa.

4.6.- Puntos débiles.

Sin embargo, la implementación de los líquidos iónicos en la industria tiene aún ciertos retos:

- La falta de datos sistemáticos de sus propiedades físicas. Se están realizando esfuerzos para recopilar datos de las distintas familias de LI, así como para desarrollar bases de datos que puedan ser consultadas a la hora de decidir qué LI utilizar para una reacción o aplicación particular.
- Sintetizar Líquidos iónicos libres de impurezas como el agua, haluros, plata y otros iones metálicos. Como se ha comentado anteriormente, estas impurezas tienen un gran impacto en sus propiedades físicas.
- Determinar si los Líquidos iónicos son de verdad “verdes”: si se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo, cómo manejar sus residuos, etc.

Existen grupos de investigación conjuntos con la industria para determinar los peligros eco-toxicológicos de los Líquidos iónicos y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Diversos grupos trabajan en el reciclaje y tratado de los residuos producidos por los Líquidos iónicos.

4.7.- Formación de capas protectoras a partir de líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos (Líquidos iónicos) presentan excelentes propiedades físico-químicas que los convierten en sustitutos de otros compuestos convencionales en numerosas aplicaciones industriales. Se han estudiado las interacciones entre líquidos iónicos y las superficies de algunos metales.

A partir de líquidos iónicos derivados de fosfonato se han desarrollado nuevos recubrimientos superficiales nanoestructurados que incrementan la resistencia a la corrosión y al desgaste en las aleaciones ligeras, en el presente proyecto estudiaremos la formación de estas capas y su influencia en la resistencia al rayado y a la corrosión.

En los últimos años, el uso de aleaciones ligeras como las de base Aluminio, Titanio y Magnesio está en rápida expansión debido a las buenas propiedades específicas de éstas. En la estrategia de proteger las aleaciones ligeras frente al desgaste y la corrosión, recientemente se han utilizado líquidos iónicos que contienen F, P y S para modificar la superficie mediante la deposición electroquímica de capas protectoras sobre aleaciones de Magnesio obtenidos por técnicas electroquímicas e inmersión en Líquidos iónicos derivados de fosfonatos, libres de haluros y azufre [19] y [20].

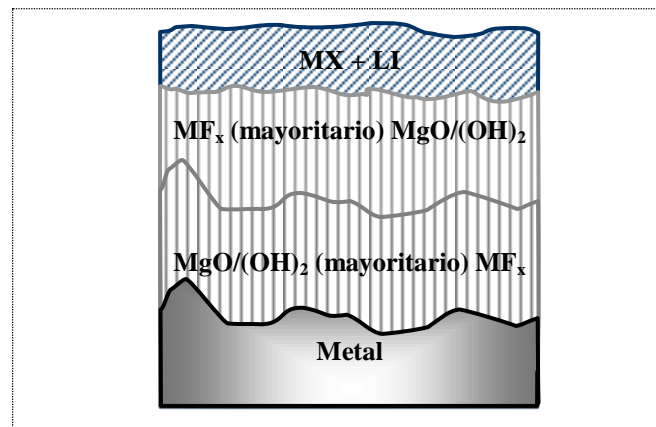


Figura 4.2: Estructura de recubrimientos de Líquidos iónicos sobre metales; donde M son aleaciones de Mg, Al, Zn; X son aniones de los Líquidos iónicos.

El uso de aleaciones ligeras en sectores como el automovilístico o el aeroespacial está en rápida expansión debido a sus buenas propiedades específicas. Sin embargo, presentan altas tasas de desgaste en comparación con las aleaciones base hierro, y son muy difíciles de lubricar debido a su elevada reactividad con los aditivos de lubricantes convencionales.

4.8.- Comportamiento frente a la corrosión.

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

Respecto a la corrosión, hay que tener en cuenta tres aspectos: la corrosión causada por los Líquidos iónicos en la superficie en la que se encuentran, la oxidación del propio LI y el desarrollo de reacciones triboquímicas en las superficies de deslizamiento.

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 $0,36 - 1,30 \text{ mm/año}$ y $3,1-13 \text{ mm/año}$ respectivamente [11].

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 [11].

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 líquido iónico 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 [11].

CAPÍTULO II: OBJETIVOS.

5.- OBJETIVOS DEL PROYECTO.

De acuerdo a las líneas de investigación del Departamento de Ingeniería de los Materiales y Fabricación de la Universidad Politécnica de Cartagena, los principales objetivos de este proyecto son:

1. Estudiar el comportamiento frente a la corrosión por inmersión de la aleación de Aluminio Al 6061 T6 en líquidos iónicos derivados de fosfanato a temperatura ambiente y a 60 °C.
2. Estudiar el comportamiento electroquímico de la aleación Al 6061 T6.
3. Estudiar la formación de capas de reacción sobre la superficie de Al 6061 T6 mediante ensayos electroquímicos de cronoamperimetría a diferentes potenciales y tiempos.
4. Evaluar la resistencia a la abrasión del metal base y de las capas formadas mediante ensayos de rayado.
5. Analizar la composición y morfología de las capas de reacción formada mediante microscopía óptica, SEM y EDS

CAPÍTULO III: MATERIALES Y EQUIPOS.

6.- 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.

6.1.- Aleación de Aluminio 60-61 T6.

La aleación que se va a utilizar para llevar a cabo los ensayos de obtención de recubrimientos y de curvas de polarización es el Aluminio 6061 T6

Como hemos visto en los apartados anteriores se trata de un Aluminio de la serie 6XXX lo que indica que está aleado con Magnesio y Silicio, al ser su segundo dígito 0 indica que no posee impurezas. Los dos últimos dígitos solo sirven para diferenciar entre distintos grupos.

6.1.1.- Características químicas.

En cuanto a su composición química, la proporción de Aluminio debe oscilar entre el 95,85 y el 98,56%, mientras que el resto de elementos de la aleación atiende a los márgenes establecidos en la siguiente tabla, sin que existan otros elementos (distintos a los señalados en la tabla) en proporciones superiores a 0,05% de forma individual ni el 0,15% en total [11]:

Tabla 7. Composición química Al 6061.

Elemento	% fabricante	% SPECTRO MAXx
Silicio	0,69	0,81
Hierro	0,40	0,39
Cobre	0,28	0,29
Manganeso	0,11	0,11
Magnesio	0,90	0,84
Cromo	0,06	0,07

Elemento	% fabricante	% SPECTRO MAXx
Zinc	0,18	0,16
Titanio	0,04	0,04
Aluminio	resto (97,34)	resto (97,29)

6.1.2.- Características mecánicas.

La forma templada T6 presenta una resistencia máxima a la tracción de 300 MPa y un límite elástico de 241 MPa. Otros valores que pueden alcanzarse son 310 MPa y 275 MPa respectivamente. En formas de 6,35 mm o menor sección, la elongación es del 8% o más; en secciones mayores la elongación ronda el 10%. La forma templada T651 tiene propiedades mecánicas similares.

El valor típico de conductividad térmica para la 6061-T6 a 80 °C se encuentra alrededor de los $152 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

6.1.3.- Usos.

Podemos destacar los siguientes usos a los que se dedica esta aleación.

6.1.3.1.- 6061.

Es usado en todo el mundo para la construcción de estructuras de aeronaves, como las alas y el fuselaje de aviones comerciales y de uso militar. La aleación de Aluminio 2024 es algo más resistente, pero la 6061 es más fácil de manipular y es resistente a la corrosión incluso cuando la superficie ha sido erosionada a diferencia de la 2024 que debe ser recubierta con una fina película de Alclad para evitar la corrosión.

- En la construcción de yates, incluidos pequeñas embarcaciones.
- En piezas de automóviles como separadores para las ruedas.
- En la manufactura de latas de Aluminio para el empaquetado de comida y bebidas.
- En la fabricación de botellas de aire comprimido para buceo y equipos de respiración autónoma a partir de 1995.

6.1.3.2.- 6061-T6.

Se emplea habitualmente:

- En la construcción de los cuadros y otros componentes de bicicletas.
- En la fabricación de carretes para la pesca con mosca.
- Junto con la aleación de Aluminio 7075, se emplea frecuentemente en sistemas de supresión de sonido (silenciadores), fundamentalmente en armas cortas para reducir el peso y ganar funcionalidad.

6.2.- Líquidos Iónicos [14].

Como hemos visto, es un fluido constituido exclusivamente por iones, considerándose como tales a las sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición

del agua (100 °C al nivel del mar, ya que varía de acuerdo a la presión atmosférica) y que a menudo son hidrolíticamente estables.

Los líquidos iónicos los suministra la empresa Solvionic y como propiedades comunes, podemos destacar que:

- No son volátiles ni inflamables, lo que facilita su manipulación.
- Son estables a altas temperaturas, hasta los 200 °C (o incluso los 400 °C dependiendo del líquido).
- Muy buenos conductores.
- Pueden ser hidrofílicos o hidrofóbicos.
- Muy estables con agua y oxígeno.

En los ensayos realizados para la elaboración del proyecto hemos utilizado tres tipos de líquidos iónicos:

6.2.1.- Líquido Iónico LMP101.

El primer líquido iónico que se ha elegido para realizar los ensayos, es el denominado *1,3 dimethylimidazolium methyl-phosphonate* que abreviadamente llamamos LMP101.

6.2.1.1.- Descripción.

Su fórmula molecular es: $C_6H_{13}N_2PO_3$. Siendo su estructura molécula la representada en la Figura 6.1.

Siendo el catión el 1,3 dimethylimidazolium cuya estructura podemos apreciar en la Figura 6.1a) mientras que el anión es el methyl-phosphonate, Figura 6.1b).

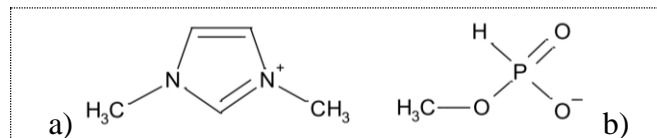


Figura 6.1: Estructura molecular del líquido iónico LMP101.

Lo suministra la empresa Solvionic con un pureza mayor del 98%, con un contenido de agua menor al 1%.

6.2.1.2.- Propiedades.

Destacamos las siguientes propiedades del líquido iónico:

- *Hidrofílico.*
- *Apariencia:* líquido.
- *Peso molecular:* $192,15 \frac{gr}{mol}$.
- *pH* (1M en agua): 2,6.
- *Densidad* a 20 °C: $1,18 \frac{gr}{cm^3}$.
- *Viscosidad* a 25 °C: 50,3 cP.

6.2.1.3.- Solubilidad.

En la siguiente tabla podemos apreciar la solubilidad del LMP101 con distintos tipos de solventes y azúcares:

Tabla 8. Solubilidad LMP101.

Solventes	Agua	Si
	Metanol	Si
	Etanol	Si
	Acetona	Parcial
	Tolueno	No
	Hexano	No
	Éter	No
Azúcares (25°C) en gr/l	Lactosa	631,38
	Fructosa	608,06
	Galactosa	561,80

6.2.2.- Líquido Iónico LMP102.

El segundo líquido iónico que se ha elegido para realizar los ensayos, es el denominado *1-ethyl-3-methylimidazolium methyl-phosphonate* que abreviadamente llamamos LMP102.

6.2.2.1.- Descripción.

Su fórmula molecular es: $C_7H_{15}N_2PO_3$. Siendo su estructura molécula la representada en la Figura 6.2.

Siendo el catión el 1-ethyl-3-methylimidazolium cuya estructura podemos apreciar en la Figura 6.2a) mientras que el anión es el methyl-phosphonate, Figura 6.2b).

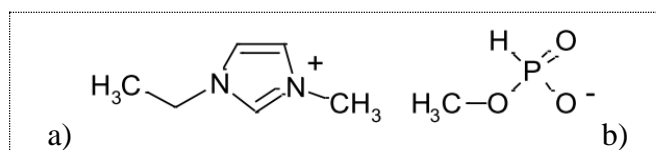


Figura 6.2: Estructura molecular del líquido iónico LMP102.

Lo suministra la empresa Solvionic con un pureza mayor del 98%, con un contenido de agua menor al 1%.

6.2.2.2.- Propiedades.

Destacamos las siguientes propiedades del líquido iónico:

- *Hidrofílico.*
- *Apariencia:* líquido.
- *Peso molecular:* 206,18 gr/mol .
- *pH* (1M en agua): 2,6.

- Viscosidad a 25 °C: 107 cP.

6.2.2.3.- Solubilidad.

En la siguiente tabla podemos apreciar la solubilidad del LMP102 con distintos tipos de solventes:

Tabla 9. Solubilidad LMP102.

Solventes	Agua	Si
	Metanol	Si
	Etanol	Si
	Acetona	Parcial
	Tolueno	No
	Hexano	No
	Éter	No

6.2.3.- Líquido Iónico LEP102.

El tercer líquido iónico que se ha elegido para realizar los posteriores ensayos, es el denominado *1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl-phosphonate* que abreviadamente llamamos LEP102.

6.2.3.1.- Descripción.

Su fórmula molecular es: $C_8H_{17}N_2PO_3$. Siendo su estructura molécula la representada en la Figura 6.3.

Siendo el catión el 1-ethyl-3-methylimidazolium cuya estructura podemos apreciar en la Figura 6.3a) mientras que el anión es el ethyl-phosphonate, Figura 6.3b).

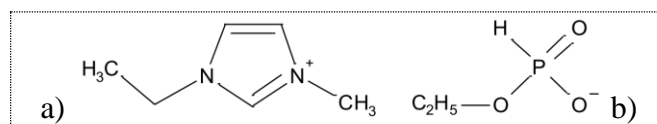


Figura 6.3: Estructura molecular del líquido iónico LEP102.

Lo suministra la empresa Solvionic con un pureza mayor del 98%, con un contenido de agua menor al 1%.

6.2.3.2.- Propiedades.

Destacamos las siguientes propiedades del líquido iónico:

- *Hidrofílico.*
- *Apariencia:* líquido.
- *Peso molecular:* 220,2 gr/mol.
- *pH* (1M en agua): 2,6.
- *Densidad* a 20 °C: 1,134 gr/cm³.

- *Viscosidad a 25 °C: 140 cP.*

6.2.3.3.- Solubilidad.

En la siguiente tabla podemos apreciar la solubilidad del LEP102 con distintos tipos de solventes:

Tabla 10. Solubilidad LEP102.

Solventes	Agua	Si
	Metanol	Si
	Etanol	Si
	Acetona	Parcial
	Tolueno	No
	Hexano	No
	Éter	No

7.- EQUIPOS UTILIZADOS DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN.

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

7.1.- Preparación de las probetas.

Los equipos empleados en la preparación de las probetas son los siguientes:

7.1.1.- Cortadora de precisión.

MECATOME T-201A es una máquina de precisión de corte micro con avance automático de alimentación para una amplia gama de aplicaciones. Puede alojar muchos tipos de muestras, debido a parámetros de control y sujeción versátil.

Su panel de control electrónico, muy sencillo de utilizar, permite memorizar la velocidad de rotación, la alimentación de avance y la longitud de corte, con una velocidad de alimentación de 6 a 100 mm por minuto, con longitud de corte de 2520 mm.

La rotación de velocidad variable de 300 a 5000 rpm permite cortes óptimos. El movimiento vertical de los discos de corte (60 mm motorizados) permite realizar ajustes para compensar la gama de tamaños de las ruedas y para acomodar muestras grandes. Retorno automático de velocidad alta cuando se completa el corte.

Está equipada con un motor de 750W, y un depósito de refrigerante de 5 L.



Figura 7.1: Cortadora de precisión.

7.1.2.- Pulidora metalográfica.

Para el desbaste de las probetas se utilizó una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoneix Beta, permite el desbaste y el pulido de las muestras de manera automática de varias probetas a la vez, además posee un control manual de la velocidad de giro del disco que oscila entre 50 y 600 rpm.



Figura 7.2: Pulidora metalográfica.

7.1.3.- Papeles de desbaste.

Se acoplaron a la pulidora metalográfica papeles de desbaste de la casa Buehler para usar con agua con números de granulaciones 400, 600, 1200 y 2500 granos por cm^2 , usadas en este orden para cada probeta de Aluminio.



Figura 7.3: Placas y papeles de desbaste.

7.1.4.- Limpador por ultrasonidos.

El principio de la limpieza por ultrasonidos consiste en la utilización de las ondas sonoras de alta frecuencia (40 KHz) que un generador produce a un transductor y éste las propaga mecánicamente en el interior de la cuba, produciendo un efecto de cavitación que origina la formación de millones de burbujas microscópicas de baja presión que ejercen una limpieza molecular, eliminando las impurezas, contaminantes y suciedad de las piezas o materiales que deben ser limpiados. Las piezas complicadas pueden limpiarse sin necesidad de desmontarlas, ya que la cavitación penetrará en cualquier parte donde la solución limpiadora esté en contacto con la superficie.

El generador trabaja por el sistema de “Frecuencia de Barrido” que asegura una cavitación uniforme en todo los puntos de la cuba de resonancia.



Figura 7.4: Limpador por ultrasonidos.

7.1.5.- Horno de secado.

El horno empleado para el secado de las probetas es un horno de vacío de la casa Binder.

Los efectos de tratar los componentes al vacío presentan dos vertientes:

- En la región de vacío medio y alto, la presión parcial del aire residual dentro del horno, se reduce considerablemente, lo que ofrece un entorno en el que procesar los componentes con escasa o nula oxidación de la superficie. La reducción del nitrógeno residual también resulta beneficiosa para los materiales, en los que de otro modo se formarían nitruros.
- Puede producirse la descomposición de los óxidos existentes en la superficie de los materiales en función de la temperatura y del tipo de material.



Figura 7.5. Horno de vacío.

7.2.- Toma de medidas.

Los instrumentos empleados en la realización de este proyecto para medir tanto las dimensiones como la rugosidad y el peso de las probetas; son los siguientes:

7.2.1.- Dimensionamiento.

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 mm.



Figura 7.6: Pie de rey.

7.2.2.- Peso.

Para medir el peso de las probetas utilizaremos una balanza digital de alta precisión de la casa Sartorius modelo ED224S, el peso máximo admisible es de 220 gr, con una precisión de 0,1 mgr. Su calibración es totalmente automática y posee protector contra corrientes de aire.



Figura 7.7. Báscula digital.

7.2.3.- Medida de la rugosidad.

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7. Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En el presente trabajo se ha utilizado la norma DIN 4768.

Tanto con la norma DIN como con la ISO se puede seleccionar tanto el recorrido entre puntos de lectura o cut off (a elegir entre 0,25, 0,8 y 2,5 mm) como el número de puntos de lectura (entre 2 y 32). El valor de cut off se elegirá en función de la rugosidad media esperada en las probetas.

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.



Figura 7.8: Rugosímetro SM-7.

7.3.- Ensayos electroquímicos.

Para la realización de los ensayos hemos utilizado los siguientes equipos.

7.3.1.- Agitador magnético con calefactor.

Un agitador magnético consiste de una pequeña barra magnética (llamada barra de agitación) la cual está normalmente cubierta por una capa de plástico (usualmente Teflón) y una placa debajo de la cual se tiene un magneto rotatorio o una serie de electromagnetos dispuestos en forma circular a fin de crear un campo magnético rotatorio. Es muy frecuente que tal placa tenga un arreglo de resistencias eléctricas con la finalidad de dotarle de calor necesario para calentar algunas soluciones químicas. Durante la operación de un agitador magnético típico, la barra magnética de agitación (también llamada pulga, frijol o bala magnética) es deslizada dentro de un contenedor ya sea un matraz o vaso de precipitados conteniendo algún líquido para agitarle. El contenedor es colocado encima de la placa en donde los campos magnéticos o el magneto rotatorio ejercen su influencia sobre el magneto recubierto y propician su rotación mecánica.

Para la realización de los ensayos no hemos precisado de la agitación, por lo que su comportamiento ha sido como una placa calefactada, para ello dejamos en cero el control de revoluciones por minuto que posee el equipo.



Figura 7.9: Agitador magnético con calefactor.

7.3.2.- 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.



Figura 7.10: 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 μ Hz a 1 MHz sin analizador por separado normalmente requerido.
- Opciones para cada canal entre ± 2 A, y amplificador de hasta $\pm 20^a$
- 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.

7.3.3.- Electrodo de referencia Ag/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 7.11: Electrodos 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.

7.3.4.- Celda electrolítica.

La celda está compuesta por dos bloques rectangulares de teflón unidos mediante dos tornillos, entre las cuales colocaremos las probetas ya preparadas de Aluminio.

Uno de estos bloques posee un orificio donde se coloca otra pieza de teflón circular con dos orificios, uno para colocar el electrodo de referencia de AgCl y otro más pequeño para el electrodo de platino, en donde se ha introducido mediante la ayuda de una pipeta la cantidad de líquido iónico necesaria para el ensayo.



Figura 7.12: Celda electrolítica.

7.3.5.- Ensayo de rayado.

Para la realización de los ensayos de rayado se ha utilizado el equipo Scratch Tester de la casa MicroTest, modelo MTR3/50-50/NI, con fuerza máx. (X,Z) de 50 N y n° de serie V1115.

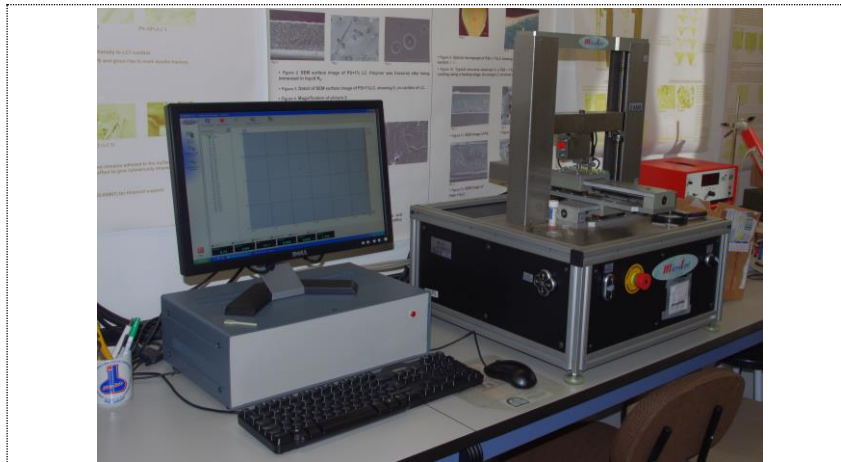


Figura 7.13: Scratch microtest.

7.4.- Estudio de los resultados.

Una vez realizados los ensayos, utilizamos los siguientes equipos para observar los resultados.

7.4.1.- 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 7.14: Microscopio óptico Nikon.

7.4.2.- 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 μm (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 μm [2], aumentando al disminuir el número atómico de la muestra.



Figura 7.15: Microscopio electrónico de barrido.

7.4.3.- Perfilómetro óptico de no contacto.

Para obtener la topografía de la superficie de las probetas se ha utilizado un perfilómetro de no contacto confocal. 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 7.16: Perfilómetro óptico.

CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

8.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

8.1.- Ensayos de inmersión.

Estos ensayos se llevarán a cabo para comprobar si se produce alguna reacción de corrosión de forma espontánea entre los líquidos iónicos derivados del fosfanato y la aleación de Aluminio 6061 T6.

El proceso experimental fue:

- ❖ Preparación de las probetas.

Donde cortamos las probetas, preparamos su superficie, medimos sus dimensiones, las limpiamos con acetona y por ultrasonidos para posteriormente secarlas y proceder a su pesado.

- ❖ Realización de los ensayos de inmersión.

El ensayo consistió en introducir las probetas en vialres con líquido iónico, primero a temperatura ambiente y posteriormente a 60 °C, procediendo en distintos puntos del ensayo a su pesado y comprobación del estado superficial de las probetas.

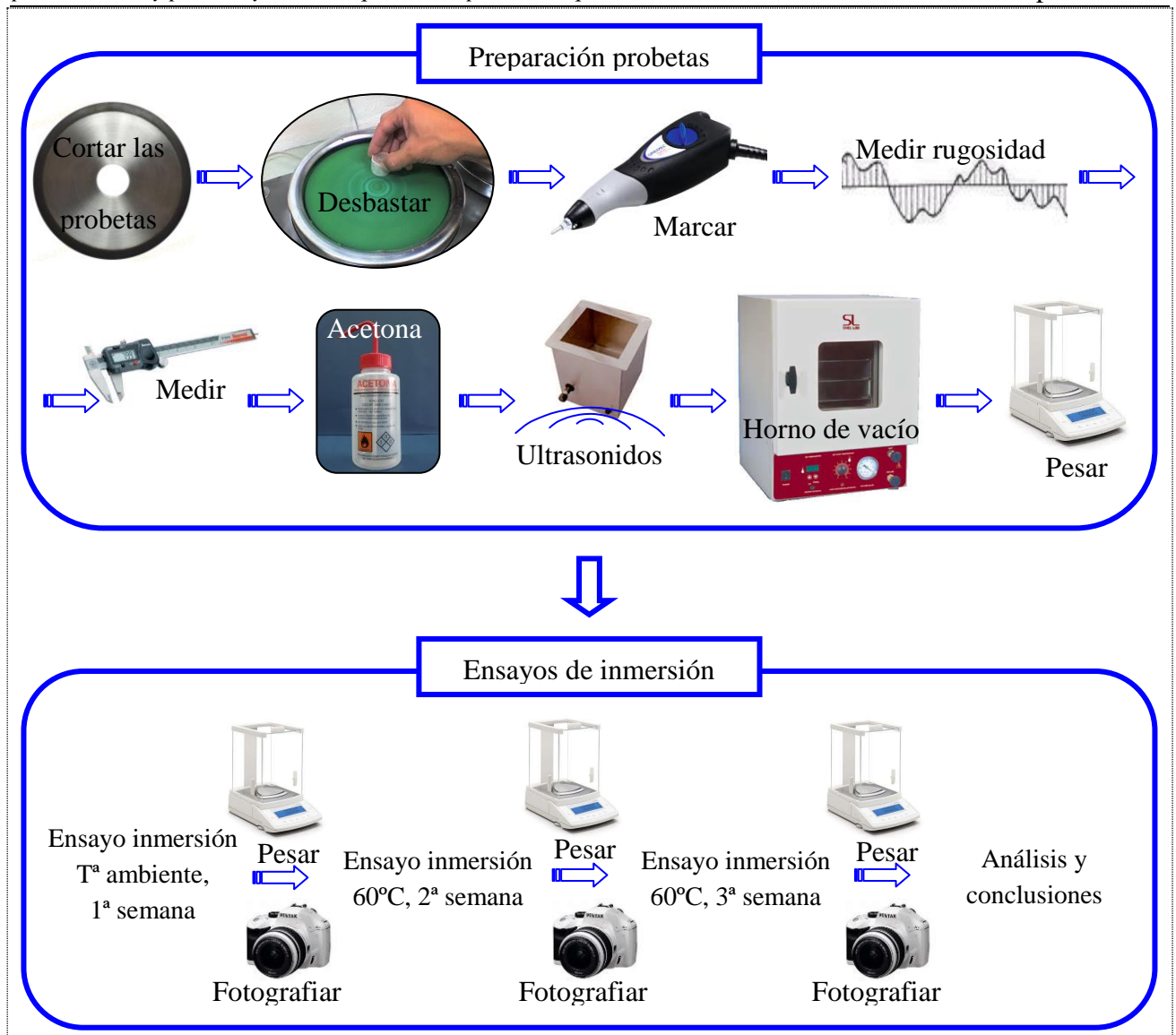


Figura 8.1: Procedimiento experimental seguido en los ensayos de inmersión.

8.1.2.- Preparación de las probetas.

En la preparación de las probetas tenemos una primera fase que es análoga a los ensayos electroquímicos, para posteriormente limpiarla, medirla y pesarla.

8.1.2.1.- Corte de las probetas.

Se parte de una barra de sección rectangular, con 20mm de largo por 18mm de ancho, de Aluminio 6061 T6, la cual será cortada mediante la cortadora de precisión Mecatome modelo T 201-A en pequeñas secciones del orden de 2mm de espesor.

Se cortaron probetas de aproximadamente 11 x 10 mm aproximadamente para introducirlas en los viales (de 30 ml de capacidad) y unos 2mm de espesor (las medidas de las probetas aparecen reflejadas en la Tabla 11).

8.1.2.2.- Desbaste general de las probetas.

Una vez cortada la probeta, se procedió al desbaste siguiendo un procedimiento básico.

Con las probetas ya cortadas eliminamos las rebabas de material y limpiamos los restos de suciedad y lubricante de las probetas antes de proceder al desbastado.

En el proceso de desbaste y pulido utilizamos discos de carburo de Silicio de granulometrías 400, 600, 1200 y 2500 para materiales no férreos blandos, manteniendo en dicho proceso el caudal de agua constante para mantener refrigerados tanto el disco como la aleación, girando la pieza 90° para conseguir un acabado uniforme. Cada vez que se cambió un papel de carburo de Silicio, la probeta era 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 proceso de desbaste y pulido, la probeta es limpiada con etanol, secada con una pistola de aire frío y por último es numerada en el canto para mantener identificada cada probeta en todo momento.

8.1.2.3.- Medida de la rugosidad.

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 de contacto. De acuerdo a las normas ISO 25178 y 4287, se midieron los valores de rugosidad R_a y R_t , rugosidad media y máxima, en tres direcciones: longitudinal, transversal y diagonalmente; tomando dos medidas por dirección.

Las probetas cuya rugosidad máxima (R_t) fuera igual o superior a 2 μm y la rugosidad media (R_a) fuera superior a 0,2 μm , se volvían a pulir hasta cumplir con la rugosidad requerida. El valor medio de las medidas tomadas de rugosidad media en ambas caras de las probetas se puede ver en la Tabla 11

8.1.2.4.- Medida de las probetas.

Las medidas fueron realizadas con un calibre digital, procedimos a medir el largo, ancho y espesor de las probetas, estas medidas aparecen reflejadas en la Tabla 11.

8.1.2.5.- Limpieza con acetona.

Una vez medidas, procedemos a limpiar las probetas con acetona y papel de secado, la acetona al evaporarse arrastra los restos de humedad.

8.1.2.6.- Limpieza con ultrasonidos.

Procedemos a introducir las piezas inmersas en acetona en la cubeta para realizar la limpieza por ultrasonidos, tenemos las piezas sumergidas durante 5 min.

8.1.2.7.- Secado en el horno.

Para el secado de las piezas, previamente limpiadas con acetona y por ultrasonidos, utilizaremos un horno de secado a una temperatura media de 100 °C durante unos tiempos que irán desde los 5 a los 10 minutos.

8.1.2.8.- Pesado de las probetas.

Pesamos las probetas antes de realizar el ensayo y en distintos puntos del mismo; para ello empleamos una balanza digital de precisión. En la Tabla 11 aparecen los pesos de cada una de las probetas antes de empezar el ensayo.

Tabla 11. Dimensiones, peso y rugosidad de las probetas.

Probeta	Líquido iónico	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Peso (gr)	R _a (μm)	
1	LMP101	11,22	10,90	1,16	0,3590	0,17	0,14
2	LMP102	11,35	8,67	2,05	0,4394	0,14	0,10
3	LEP102	10,83	9,89	1,88	0,5213	0,13	0,15
4	probeta de ref.	10,54	9,60	1,73	0,4613	0,16	0,16

8.1.3.- Inmersión de las probetas.

Los ensayos de inmersión fueron realizados en diferentes viales de 30 ml de capacidad, donde se introdujo la probeta y 2 ml de líquido iónico, de manera que toda la pieza quedara inmersa en el líquido iónico.

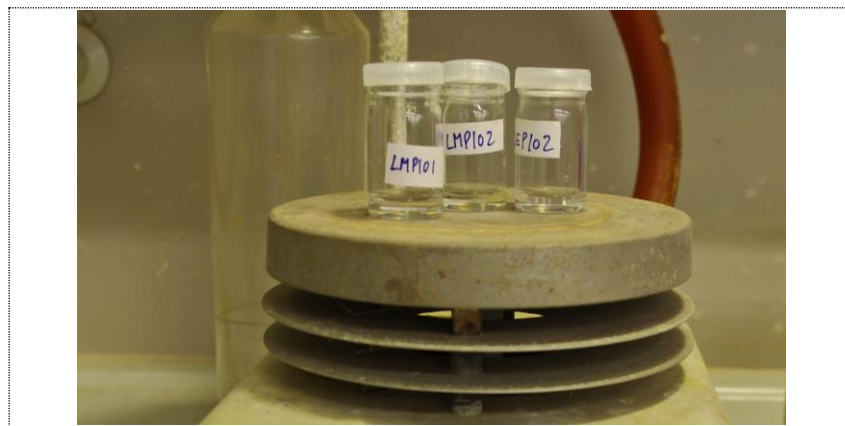


Figura 8.2: Ensayo de inmersión con placa calefactada a 60 °C.

8.1.4.- Obtención de los resultados.

Una vez cumplidas las tres semanas de duración del ensayo de inmersión, las probetas fueron retiradas de sus respectivos viales, pesadas y analizadas mediante microscopio y perfilómetro óptico.

8.2.- Ensayos de electroquímicos.

Para realizar los ensayos electroquímicos hemos realizado el siguiente proceso experimental representado en la Figura 8.3.

Este proceso lo podemos dividir en tres partes:

❖ Preparación de probetas.

Donde hemos procedido al corte de las probetas, su desbastado, su posterior marcado y por último hemos medido su rugosidad mediante el rugosímetro de contacto.

❖ Realización del ensayo electroquímico.

Primeramente preparamos la celda de ensayo, que conectamos al potenciostato para realizar uno de los siguientes ensayos:

- Curva de polarización.
- Ensayo de potencial en circuito abierto (OCP Open Circuit Potencial).
- Cronoamperimetría.

❖ Evaluación del recubrimiento resultante.

Una vez realizado los ensayos electroquímicos, analizamos con el microscopio óptico y electrónico la superficie de las probetas y si procede realizamos el ensayo de rayado y posterior estudio con el perfilómetro.

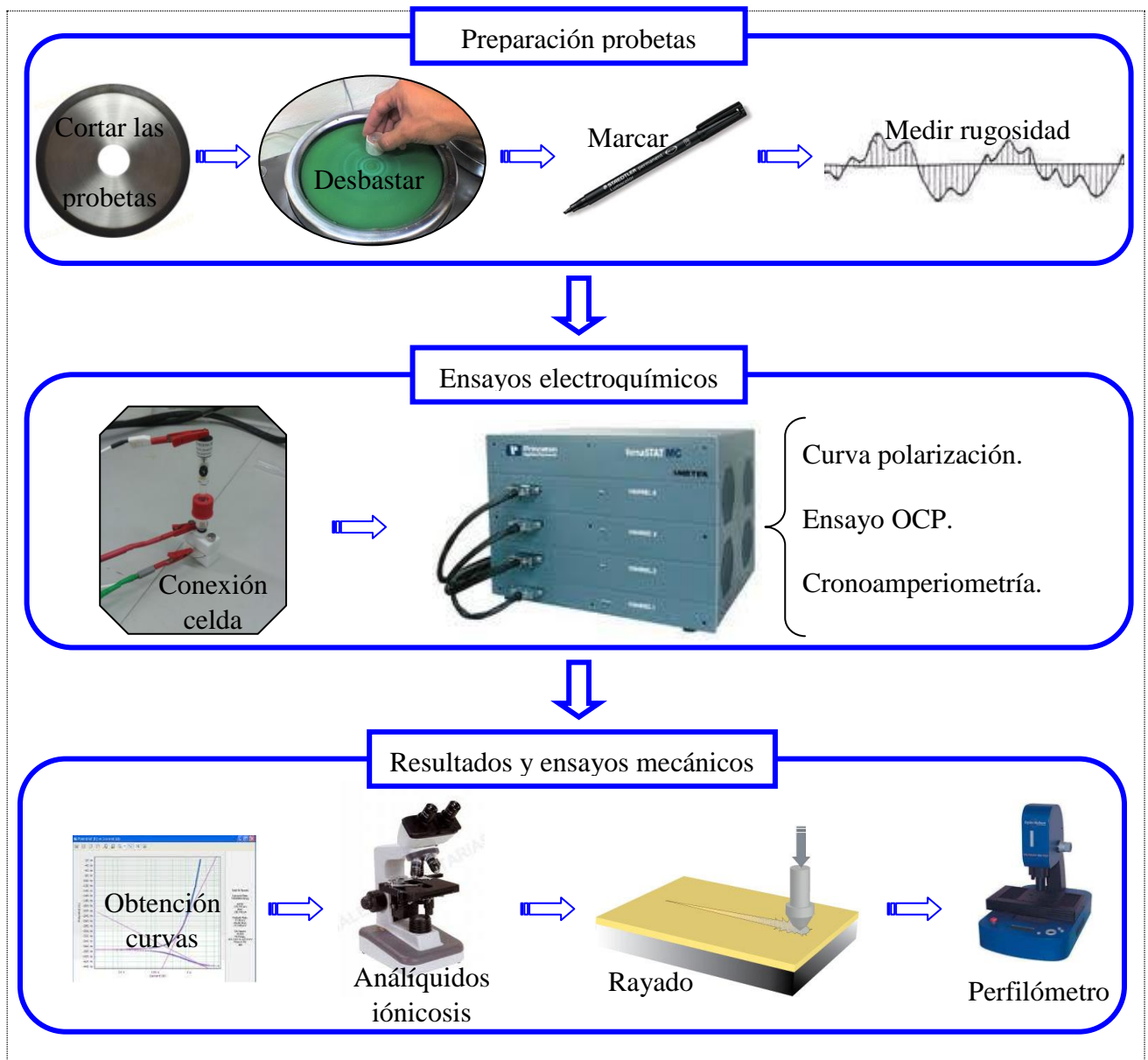


Figura 8.3: Procedimiento experimental seguido para los ensayos electroquímicos.

8.2.1.2.- Corte de las probetas.

Al igual que en los ensayos de inmersión, se parte de una barra de sección rectangular, con 20mm de largo por 18mm de ancho, de Aluminio 6061 T6, la cual será cortada mediante la cortadora de precisión Mecatome modelo T 201-A en pequeñas secciones del orden de 2mm de espesor.

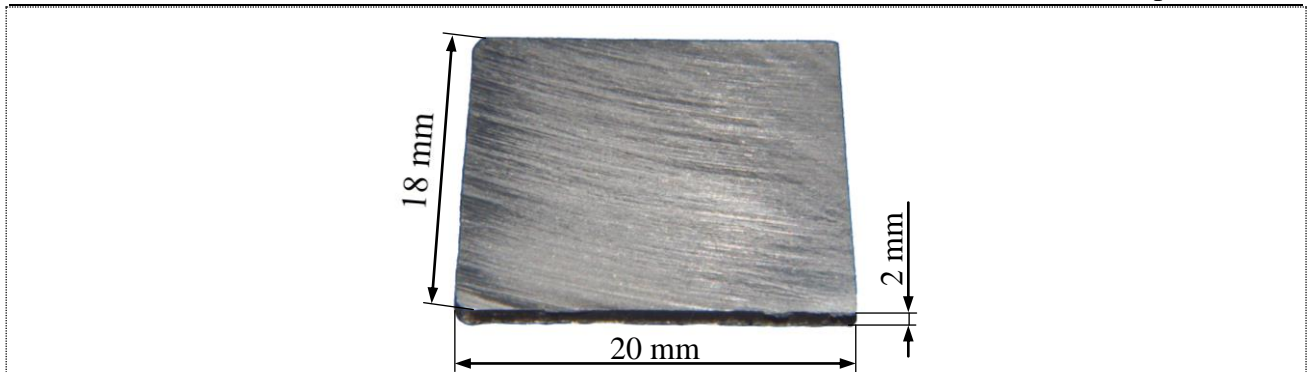


Figura 8.4: Probeta de aleación Al 6061 T6 usada en el experimento.

En la Figura 8.4 podemos apreciar la calidad superficial así como las rebabas de la probeta una vez cortada.

8.2.1.3.- *Desbaste general de las probetas.*

Una vez cortada la probeta, se procedió al desbaste siguiendo el mismo procedimiento que el usado para las probetas del ensayo de inmersión.

En la Figura 8.5, podemos apreciar como queda el acabado superficial de la probeta después de cada fase del lijado.

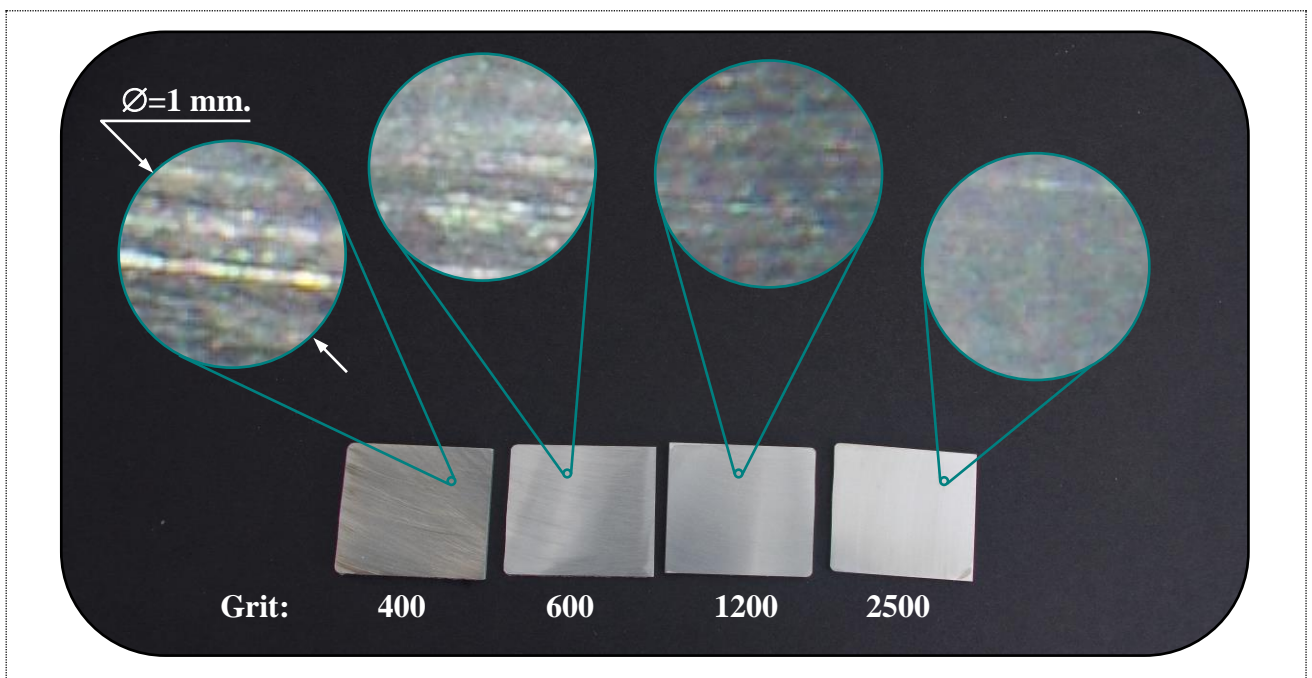


Figura 8.5: Evolución del proceso de desbaste, con detalle de la superficie a 30X.

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.

8.2.1.4.- *Medida de la rugosidad.*

Como en el caso anterior realizamos las medidas de rugosidad con un perfilómetro de contacto, se midieron los valores de rugosidad R_a y R_t , rugosidad media y máxima, en tres direcciones: longitudinal, transversal y diagonalmente; tomando dos medidas por dirección.

Tabla 12. Medida de rugosidad de las probetas.

Probetas		Longitudinal		Transversal		Diagonal		media
1	R _t (μm)	1,54	0,75	0,87	1,08	1,32	0,71	1,05
	R _a (μm)	0,13	0,11	0,13	0,15	0,13	0,14	0,13
2	R _t (μm)	1,97	0,87	1,00	0,93	0,92	0,84	1,09
	R _a (μm)	0,18	0,12	0,12	0,13	0,12	0,12	0,13
3	R _t (μm)	0,80	0,88	1,17	0,80	0,83	0,86	0,89
	R _a (μm)	0,11	0,12	0,16	0,10	0,12	0,12	0,12
4	R _t (μm)	0,97	0,98	1,14	0,96	0,99	0,95	1,00
	R _a (μm)	0,14	0,13	0,13	0,14	0,14	0,16	0,14
5	R _t (μm)	1,07	1,09	1,16	1,11	1,12	1,01	1,09
	R _a (μm)	0,14	0,14	0,15	0,15	0,14	0,13	0,14
6	R _t (μm)	1,05	0,88	0,93	0,93	1,02	0,82	0,94
	R _a (μm)	0,13	0,11	0,12	0,12	0,12	0,11	0,12
7	R _t (μm)	1,17	0,90	0,83	0,93	1,40	1,13	1,06
	R _a (μm)	0,14	0,12	0,13	0,16	0,18	0,14	0,15

Las probetas cuya rugosidad máxima (R_t) fuera igual o superior a 2 μm y la rugosidad media (R_a) fuera superior a 0,2 μm, se volvían a lijar con el papel de desbaste mas fino hasta cumplir con la rugosidad requerida.

8.2.2.- Ensayo electroquímico.

Una vez preparadas las probetas, procedemos a la realización de los ensayos electroquímicos, distinguiendo los siguientes pasos:

8.2.2.1.- Preparación de la celda electrolítica.

Se utilizó una celda compuesta por dos bloques de teflón rectangulares, unidas mediante dos tornillos (ver Figura 7.12) entre los cuales se coloca la probeta de Aluminio y sellado con una junta tórica cuyo diámetro interior es de 7,31 mm. Uno de estos bloques posee un orificio donde se coloca un tapón de teflón circular con 2 orificios, uno para colocar el electrodo de referencia de Ag/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 líquido iónico (1,5 ml) que harán la función de electrolito dependiendo del ensayo a realizar.

En la Figura 8.6, podemos apreciar como se coloca la probeta en la celda electrolítica, así como el resto de componentes a falta de conectarlos al potencióstato. Cuando coloquemos tanto el electrodo de referencia como el electrodo de platino, debemos procurar que estén en contacto con el líquido pero que no estén en contacto con la probeta de Aluminio.

❖ 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.

❖ Trazado de la curva de polarización.

Impondremos una variación continua de potencial en la dirección anódica (polarización anódica) hasta alcanzar la zona donde se produce la transpasivación que se detecta por un aumento importante de la densidad de corriente.

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.

❖ 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.

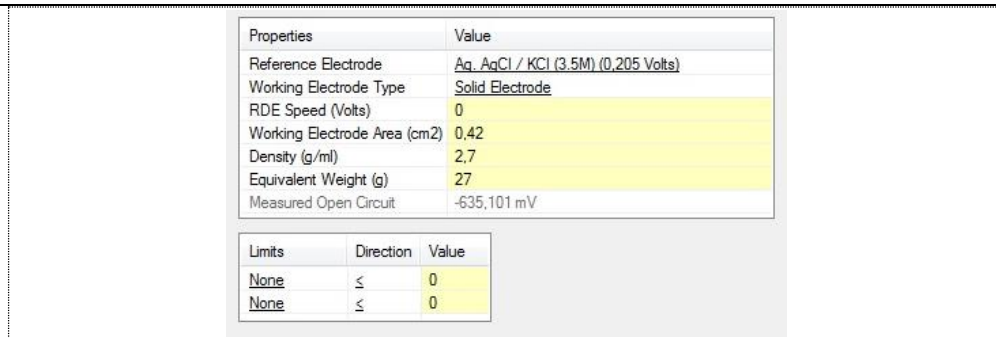
8.2.3.- Ajustes del ensayo con VersaStudio.

A continuación mostraremos la configuración efectuada para la realización de cada uno de los ensayos con el potenciostato. Hay unos ajustes que son comunes para todos los ensayos donde indicamos el electrodo de referencia, superficie de trabajo, área de contacto, etc; y también hay unos ajustes propios para cada ensayo realizado.

❖ Ajustes comunes:

- El electrodo de referencia: Ag, AgCl / KCl 3,5M (0,205V).
- Tipo de electrodo de trabajo: Electrodo sólido.
- Área del electrodo de trabajo (cm²): 0,42 (El círculo de contacto tiene un diámetro de 7,31mm ver Figura 8.6).
- Densidad (gr/ml): 2,7.
- Peso equivalente (gr): 27 (peso molecular).

En la Figura 8.8, se muestra una captura de pantalla con los ajustes comunes establecidos.



Properties	Value
Reference Electrode	Ag-AgCl / KCl (3.5M) (0,205 Volts)
Working Electrode Type	Solid Electrode
RDE Speed (Volts)	0
Working Electrode Area (cm2)	0,42
Density (g/ml)	2,7
Equivalent Weight (g)	27
Measured Open Circuit	-635,101 mV

Limits	Direction	Value
None	≤	0
None	≤	0

Figura 8.8: Ajustes comunes VersaStudio para ensayos electroquímicos.

8.2.3.2.- Ensayos de potencial en circuito abierto (OCP).

En este ensayo no aplicaremos ningún potencial, simplemente dejaremos que el sistema evolucione de forma natural y el potenciostato irá registrando los valores cada determinado tiempo, para ver hacia que potencial evoluciona asintóticamente.

Los ajustes para este ensayo son:

- Tiempo entre registro de valores en segundos: 60.
- Tiempo total de ensayo en segundos: 86400 (24 h).

8.2.3.3.- Curva de polarización Al 6061 T6 y LMP101.

Para realizar la curva de polarización estableceremos un voltaje inicial, un voltaje máximo y un voltaje final, además indicaremos los incrementos de potencial y de tiempo. Los ajustes establecidos para este ensayo son:

- Voltaje inicial: -0,7 V.
- Voltaje máximo: 4,5 V.
- Voltaje final: -0,7 V.
- Incremento de voltaje: 0,5 mV.
- Incremento de tiempo: 1s.

En la Figura 8.9, podemos apreciar los ajustes establecidos, el programas nos indica la velocidad con la que varía la carga ($0,5 \text{ mV/s}$), así como el número de puntos que medirá el potenciostato (20801).

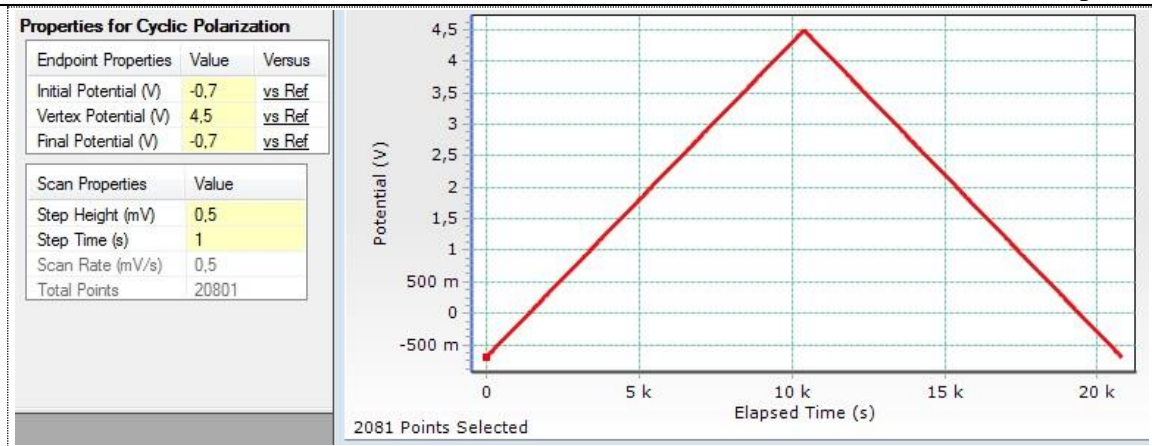


Figura 8.9: Ajustes curva polarización Al 6061 T6 con LMP101 y potencial aplicado.

Una vez establecidos todos los ajustes y revisado las conexiones pulsamos el botón “Run” y comenzará el ensayo.

8.2.3.4.- Curva de polarización Al 6061 T6 y LMP102.

Al igual que con el primer líquido iónico para realizar la curva de polarización estableceremos un voltaje inicial, un voltaje máximo y un voltaje final, además indicaremos los incrementos de potencial y de tiempo. Los ajustes establecidos para este ensayo son:

- Voltaje inicial: -0,7 V.
- Voltaje máximo: 8 V.
- Voltaje final: -0,7 V.
- Incremento de voltaje: 1 mV.
- Incremento de tiempo: 1s.

En la Figura 8.10, podemos apreciar los ajustes establecidos, el programas nos indica la velocidad con la que varía la carga (1 mV/s), así como el número de puntos que medirá el potenciostato (17401).

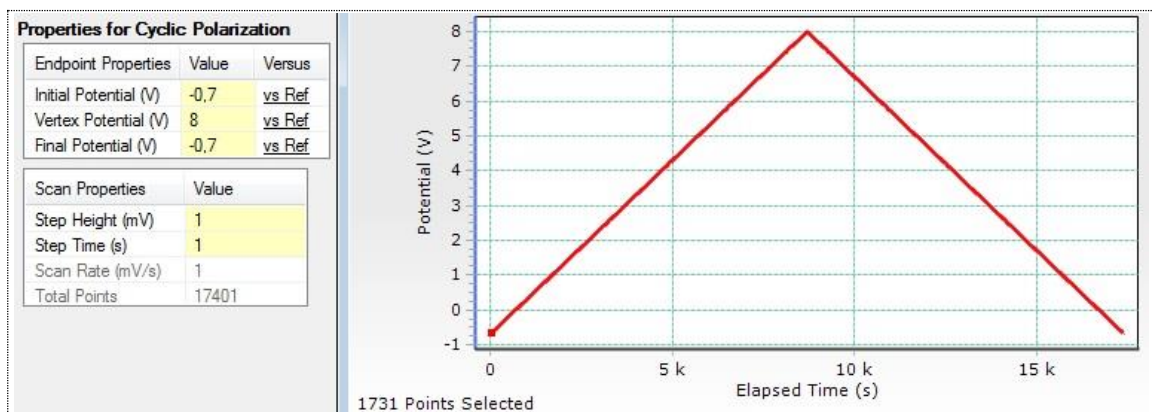


Figura 8.10: Ajustes curva polarización Al 6061 T6 con LMP102 y potencial aplicado.

Una vez establecidos todos los ajustes y revisado las conexiones pulsamos el botón “Run” y comenzará el ensayo.

8.2.3.5.- Curva de polarización Al 6061 T6 y LEP102.

Análogamente a los casos anteriores, para realizar la curva de polarización estableceremos un voltaje inicial, un voltaje máximo y un voltaje final, además indicaremos los incrementos de potencial y de tiempo. Los ajustes establecidos para este ensayo son:

- Voltaje inicial: -0,7 V.
- Voltaje máximo: 8 V.
- Voltaje final: -0,7 V.
- Incremento de voltaje: 0,5 mV.
- Incremento de tiempo: 1s.

En la Figura 8.11, podemos apreciar los ajustes establecidos, el programa nos indica la velocidad con la que varía la carga ($0,5 \text{ mV/s}$), así como el número de puntos que medirá el potenciostato (34801).

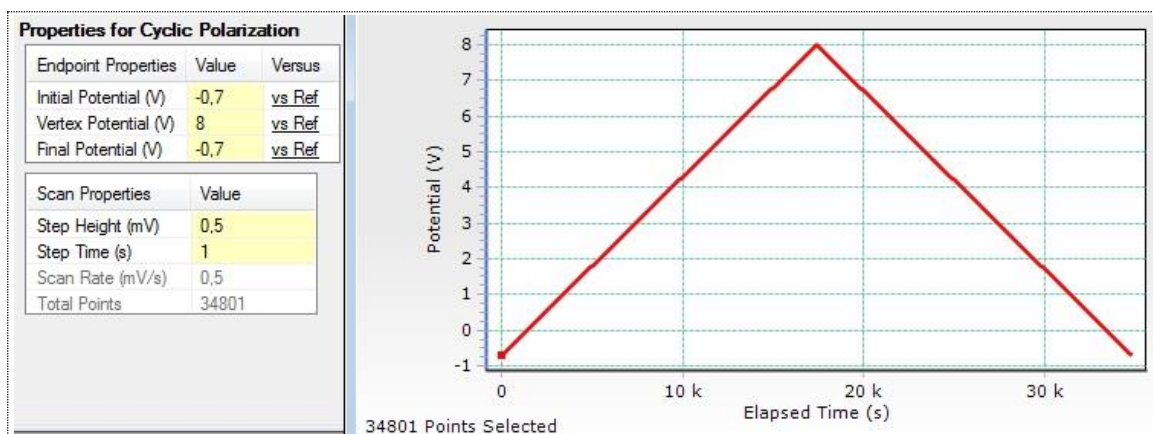


Figura 8.11: Ajustes curva polarización Al 6061 T6 con LEP102 y potencial aplicado.

Una vez establecidos todos los ajustes y revisado las conexiones pulsamos el botón “Run” y comenzará el ensayo.

8.2.3.6.- Ensayos de cronoamperimetría.

En este ensayo aplicamos un potencial constante al electrodo de trabajo (el suficiente como para causar una reacción electroquímica) y se estudia la variación de la corriente frente al tiempo.

8.2.4.- Ensayo de rayado.

Para el ensayo de rayado utilizaremos la máquina Scratch Tester con la siguiente configuración:

- Longitud del ensayo: 3,2 mm.
- Fuerza máxima de arañado: 30 N.
- Velocidad de incremento de carga: 10 N/mm.
- Velocidad de arañado: 1 mm/min.

8.2.5.- 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 microscopia óptica y electrónica y realizaremos una prueba de rayado o scratch y análisis de su superficie mediante el perfilómetro óptico de no contacto para comprobar si se ha producido algún cambio en la superficie de la aleación.

CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE RESULTADOS.

9.- ANÁLISIS DE RESULTADOS.

9.1.- Ensayos de inmersión.

9.1.1.- Al 6061 T6 en LMP101.

A lo largo del ensayo realizamos fotos a la probeta, tanto dentro del vial como fuera del mismo.

Tiempo	Probeta sumergida dentro del vial			Probeta seca	
	superior	lateral	inferior	Cara superior	Cara inferior
0h (Tªamb)					
24h (Tªamb)		<i>Sin cambios en la probeta ni en el liquido iónico.</i>			
48h (Tªamb)					
168h (Tªamb)					


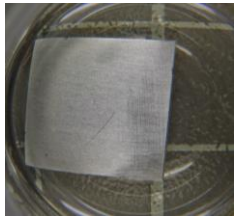
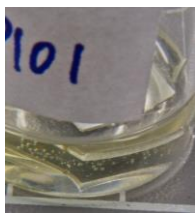
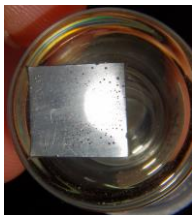
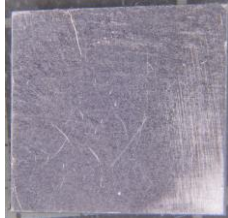
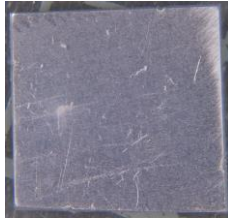
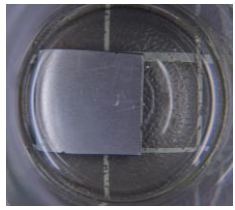
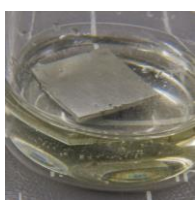
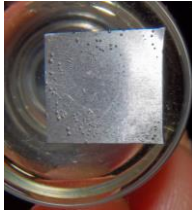
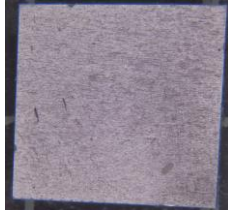
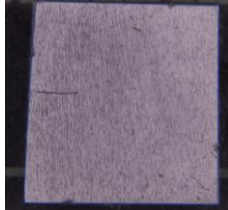
Tiempo	Probeta sumergida dentro del vial			Probeta seca	
	superior	lateral	inferior	Cara superior	Cara inferior
192h (T ^a amb)		<i>Sin cambios en la probeta ni en el líquido iónico.</i>			
384h (60°C)					
576h (60°C)					

Figura 9.1: Resultados ensayos inmersión Al 6061 T6 y LMP101.

Como podemos observar, después de tener sumergidas las probetas una semana en líquido iónico a temperatura ambiente no se apreciaron cambios ni en la probeta ni en el líquido iónico, además tampoco hubo variación de peso apreciable.

Sin embargo cuando aplicamos calor al ensayo, sí se pudo apreciar un cierto cambio de coloración del líquido iónico y la formación de una serie de burbujas en la cara inferior de la probeta, pero no se aprecia la formación de ningún depósito en su superficie.

9.1.2.- Al 6061 T6 en LMP102.

A lo largo del ensayo realizamos fotos a la probeta, tanto dentro del vial como fuera del mismo.

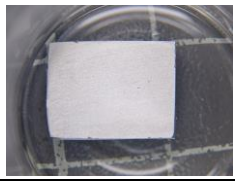
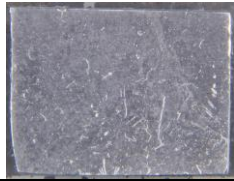

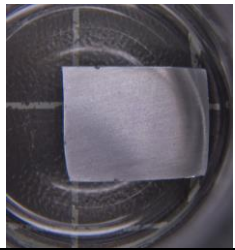
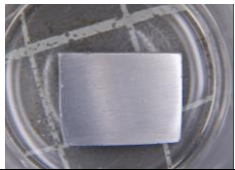
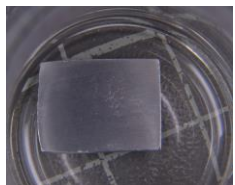
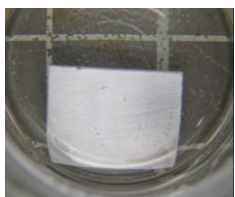
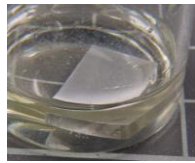
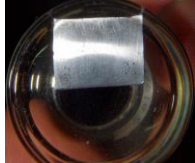


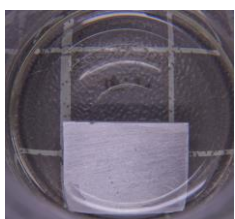
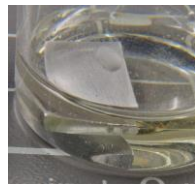
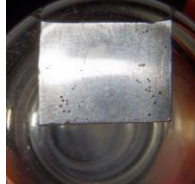

Tiempo	Probeta sumergida dentro del vial			Probeta seca	
	superior	lateral	inferior	Cara superior	Cara inferior
0h (T ^a amb)					
24h (T ^a amb)		<i>Sin cambios en la probeta ni en el líquido iónico.</i>			
48h (T ^a amb)		<i>Sin cambios en la probeta ni en el líquido iónico.</i>			
168h (T ^a amb)		<i>Sin cambios en la probeta ni en el líquido iónico.</i>			
192h (T ^a amb)		<i>Sin cambios en la probeta ni en el líquido iónico.</i>			
384h (60°C)					
576h (60°C)					

Figura 9.2: Resultados ensayos inmersión Al 6061 T6 y LMP102.

Como podemos apreciar, después de tener sumergidas las probetas una semana en líquido iónico a temperatura ambiente no se apreciaron cambios ni en la probeta ni en el líquido iónico, además tampoco hubo variación de peso.

Al igual que para el líquido LMP101, cuando aplicamos calor al ensayo, se produjo un cambio de coloración del líquido iónico y se formaron una serie de burbujas en la

cara inferior de la probeta, además se puede apreciar la formación de un leve depósito sobre la superficie de la probeta.

9.1.3.- Al 6061 T6 en LEP102.

A lo largo del ensayo realizamos fotos a la probeta, tanto dentro del vial como fuera del mismo.

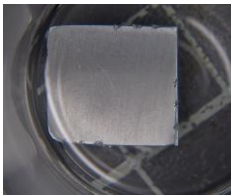


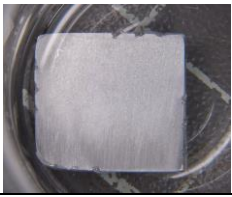
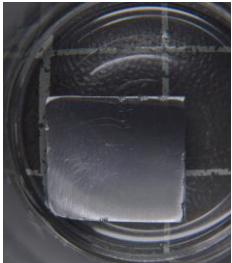
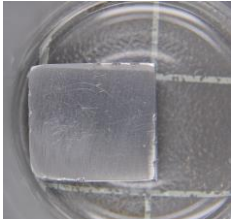
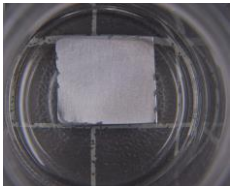
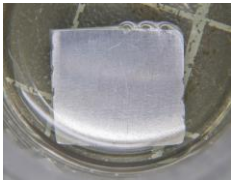
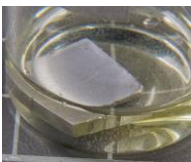



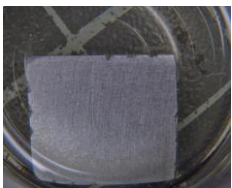

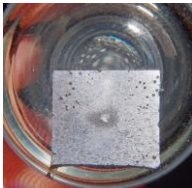


Tiempo	Probeta sumergida dentro del vial			Probeta seca	
	superior	lateral	inferior	Cara superior	Cara inferior
0h (T ^a amb)					
24h (T ^a amb)		<i>Sin cambios en la probeta ni en el liquido iónico.</i>			
48h (T ^a amb)					
168h (T ^a amb)		<i>Sin cambios en la probeta ni en el liquido iónico.</i>			
192h (T ^a amb)					
384h (60°C)					
576h (60°C)					

Figura 9.3: Resultados ensayos inmersión Al 6061 T6 y LEP102.

Como podemos apreciar, después de tener sumergidas las probetas una semana en líquido iónico a temperatura ambiente no se apreciaron cambios ni en la probeta ni en el líquido iónico, además tampoco hubo variación de peso.

Sin embargo, si aparece un cambio en la coloración del líquido iónico y la generación de burbujas (más que en los casos anteriores) en la cara inferior de la probeta, acompañado de un apreciable cambio de coloración en la zona central de la probeta.

9.1.4.- Variación de peso en los ensayos de inmersión.

En la Tabla 13 indicamos los pesos de las probetas en los diferentes ensayos de inmersión así como la variación de rugosidad producida en la superficie inferior que fue la mas atacada.

Tabla 13. Variación de peso y rugosidad de las probetas en los ensayos de inmersión.

Probeta	Líquido iónico	Peso 0h(gr)	Peso 192h T ^a amb (gr)	Peso 386h T ^a amb (gr)	Peso 576h T ^a amb (gr)	R _a inferior (μm) 0h	R _a inferior (μm) 576h
1	LMP101	0,3590	0,3591	0,3576	0,3550	0,14	0,26
2	LMP102	0,4394	0,4395	0,4394	0,4386	0,10	0,30
3	LEP102	0,5213	0,5213	0,5201	0,5167	0,15	0,80

Podemos apreciar cómo no se produjeron cambios en los pesos de las probetas con el ensayo de inmersión a temperatura ambiente, mientras que en la primera semana a 60 °C se producen pequeñas variaciones en las probetas 1 y 3 de -1,4mg y -1,2 mg respectivamente; y en la segunda semana a 60 °C se produjeron variaciones en la probeta 1 de -2,6 mg, en la probeta 2 de -0,8 mg y en la probeta 3 de -3,4 mg. Aunque las variaciones son mínimas, es en la probeta 3 sumergida en LEP102 en las que estas pérdidas de masa son mayores.

En cambio sí es posible apreciar un cambio en la rugosidad de la cara inferior de las probetas debida a la reacción entre el líquido iónico y la superficie del Aluminio. De nuevo la variación de rugosidad es apreciablemente mayor para la probeta sumergida en LEP102.

9.2.- Ensayos electroquímicos.

9.2.1.- Curvas de polarización.

9.2.1.1.- Al 6061 T6 y LMP101.

Una vez realizado el ensayo, hemos obtenido la siguiente curva de polarización:

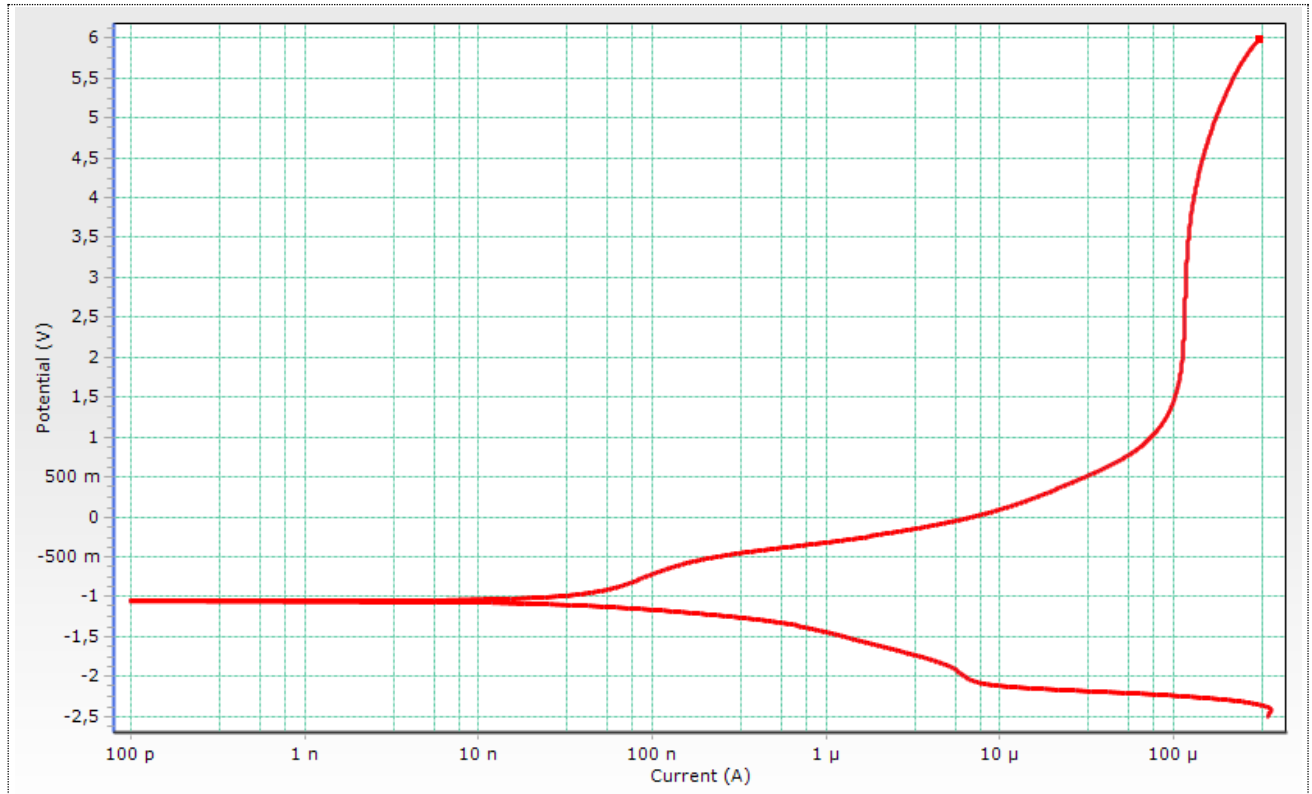


Figura 9.4: Curva de polarización Al 6061 T6 y LMP101.

En la Figura 9.4 podemos apreciar que se ha obtenido la zona de pasivación para el Al 6061 sumergido en LMP101 y comprende los potenciales de 1,5 a 4 V.

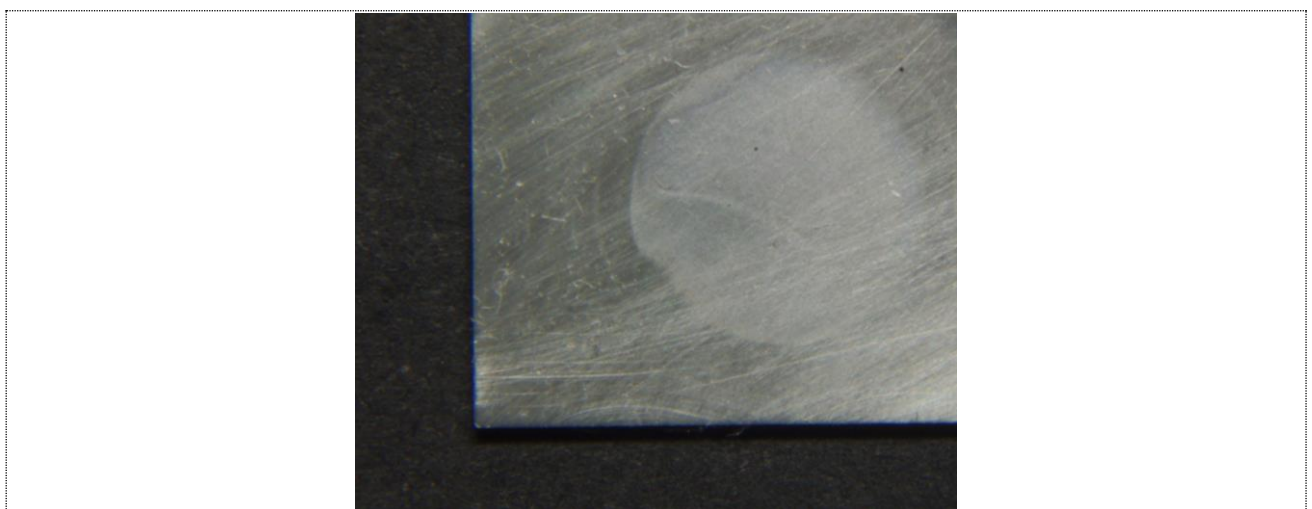


Figura 9.5: Capa formada después de realizar la curva de polarización en el Al 6061 T6 y LMP101.

Podemos observar en la Figura 9.5 como la superficie del Aluminio apenas se ve afectada, apareciendo simplemente una coloración blanquecina debido posiblemente a la pasivación del Aluminio.

9.2.1.2.- Al 6061 T6 y LMP102.

Una vez realizado el ensayo, la curva obtenida es la siguiente:

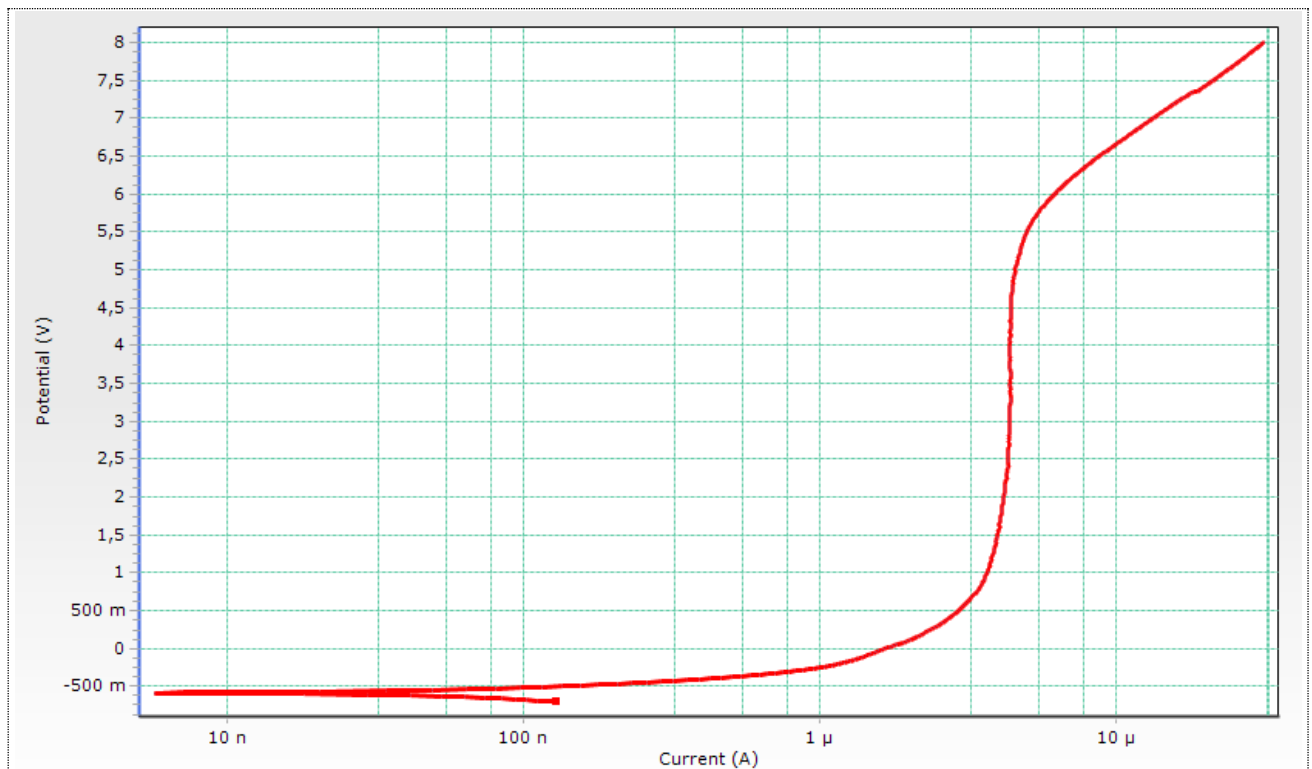


Figura 9.6: Curva de polarización Al 6061 T6 y LMP102.

Podemos ver en esta figura que para el LMP102, la zona de pasivación se encuentra comprendida entre los potenciales de 1,5 y 4,5 V.

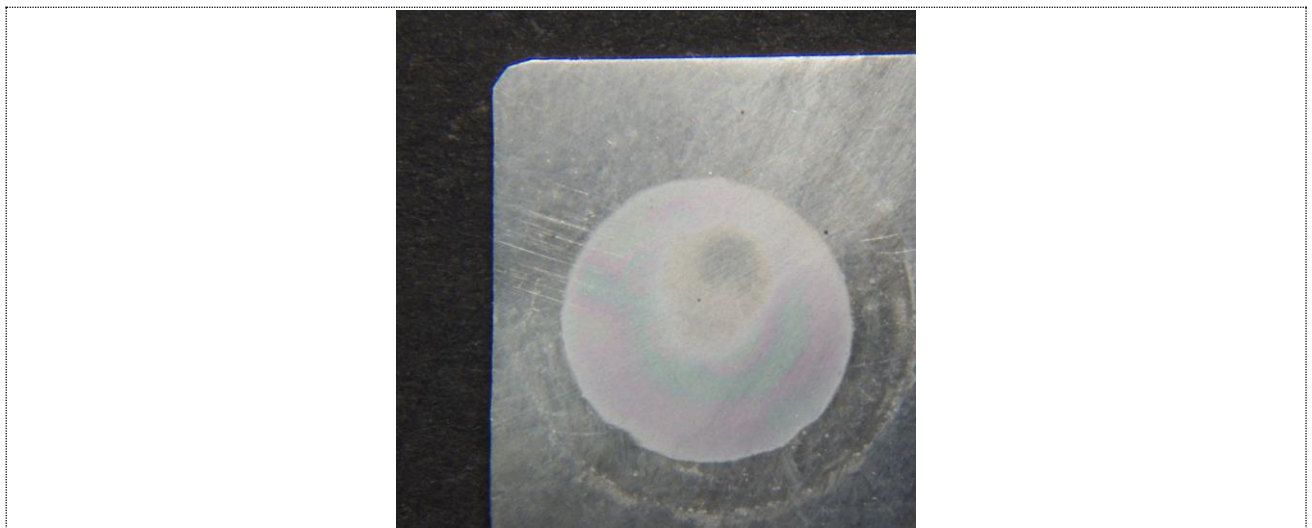


Figura 9.7: Capa formada después de realizar la curva de polarización en el Al 6061 T6 y LMP102.

Podemos observar en la Figura 9.7 como, en esta ocasión, la zona de la probeta donde se ha realizado el ensayo electroquímico con el LMP102 se ve una coloración blanquecina de mayor intensidad que para el LMP101. Esto puede ser debido a la mayor zona de pasivación que el Al 6061 T6 muestra para este líquido iónico, lo que provocaría una mayor capa de pasivación.

9.2.1.3.- Al 6061 T6 y LEP102.

Una vez realizado el ensayo las curva obtenida es la siguiente:

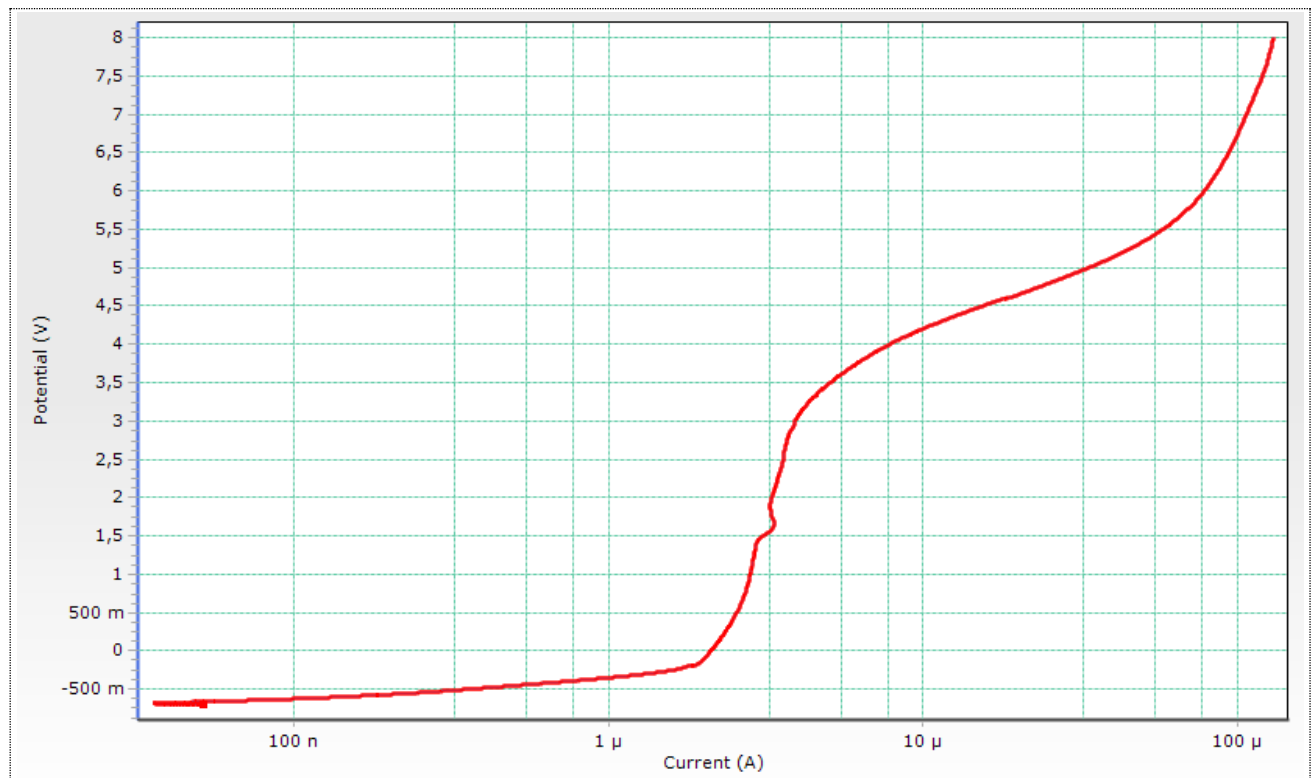


Figura 9.8: Curva de polarización Al 6061 T6 y LEP102.

De igual forma que para los otros líquidos iónicos, con la curva de polarización del Al 6061 inmerso en LEP102 podemos ver que la zona de pasivación se encuentra entre 0 y 2,5 V.

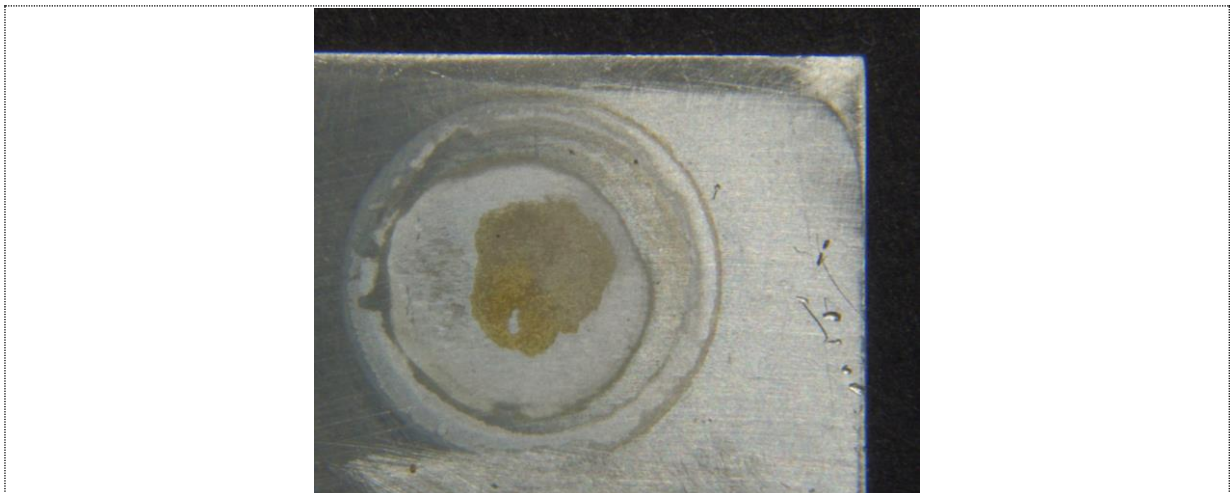


Figura 9.9: Capa formada después de realizar la curva de polarización en el Al 6061 T6 y LEP102.

Podemos observar en la Figura 9.9 como con el líquido iónico LEP102, se produce una zona de reacción de color amarillento central rodeado de una zona blanca. Es decir, que para este líquido iónico, de la misma forma que habíamos observado en los ensayos de inmersión, hay una mayor reactividad con la aleación Al 6061 T6 dando lugar a la formación de una capa de reacción en la superficie del Aluminio.

9.2.1.4.- Velocidad de corrosión. Ajuste Tafel.

Las curvas representadas potencial frente a la corriente, pueden ser simplificadas mostrando solo la parte lineal, a estos diagramas se les llama de Tafel, por ser el primero que propuso este tipo de simplificación y son diagramas donde se representa el potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente neta o total.

Mediante la aplicación que nos permite el software VersaStudio podemos realizar el ajuste Tafel para calcular la velocidad de corrosión, el potencial de corrosión y la intensidad de corrosión. Veamos el método Tafel aplicado a cada una de las curvas:

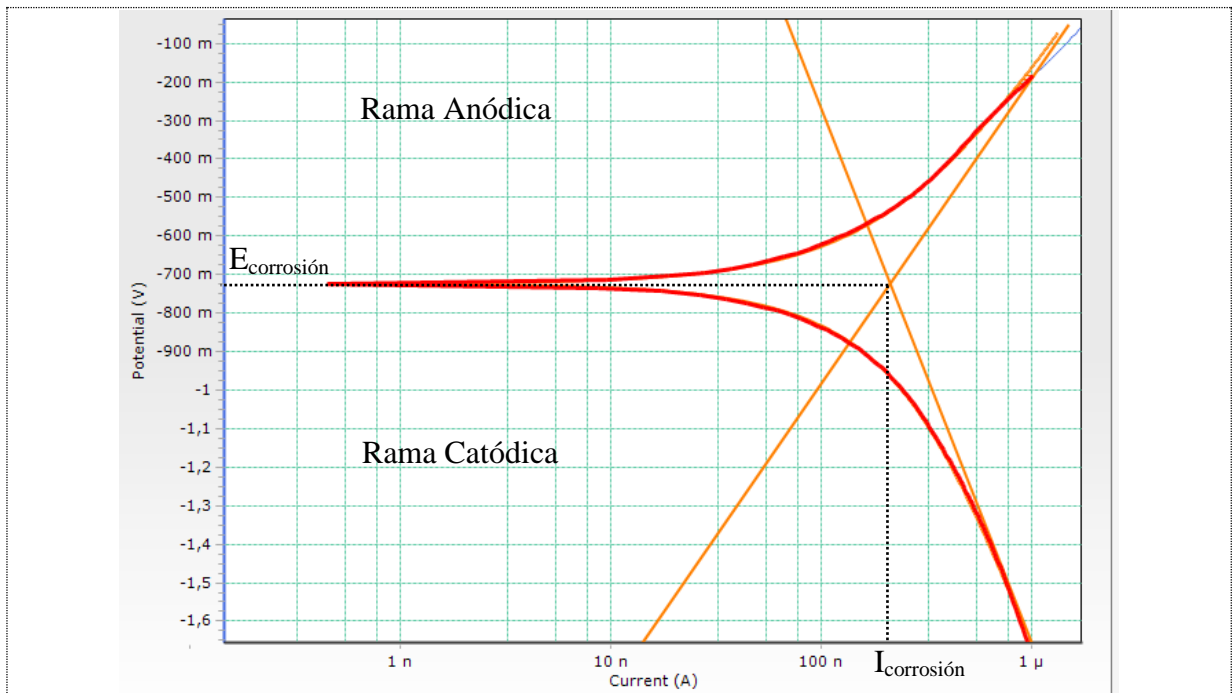


Figura 9.10: Ajuste Tafel realizado en la curva de polarización del Al 6061 T6 con LMP101.

Repitiendo el método Tafel con la curva obtenida para el LMP102, obtenemos el siguiente ajuste.

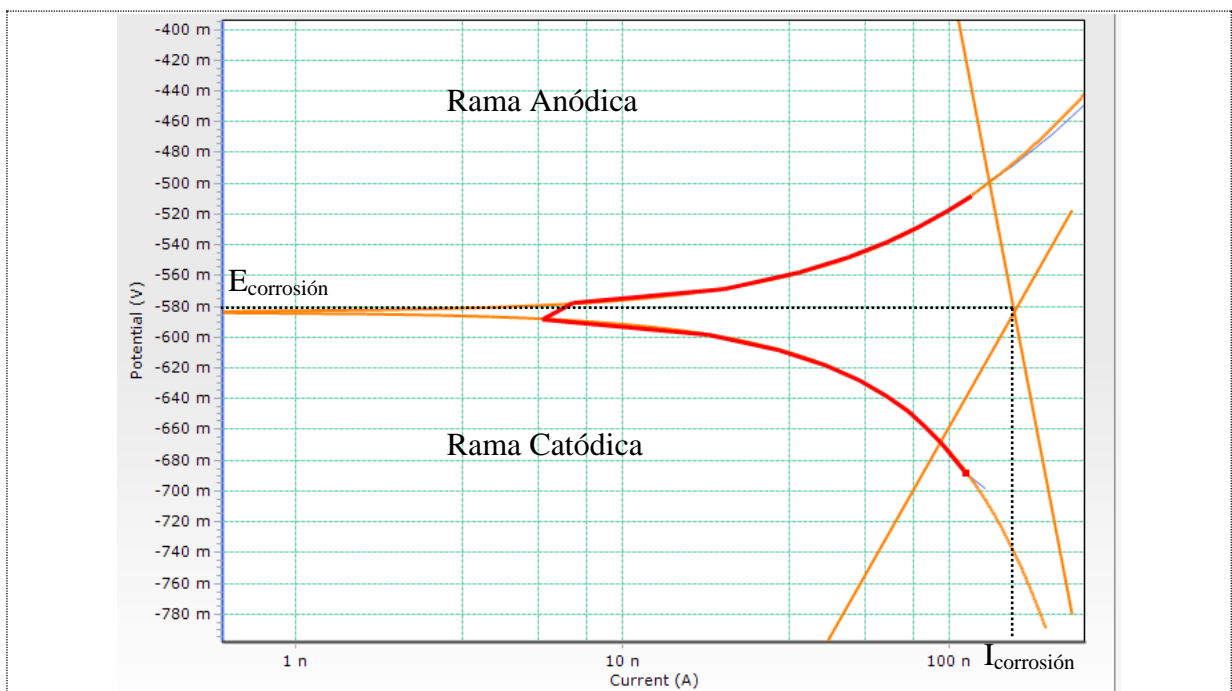


Figura 9.11: Ajuste Tafel realizado en la curva de polarización del Al 6061 T6 con LMP102.

Por último el ajuste obtenido con el tercer líquido iónico.

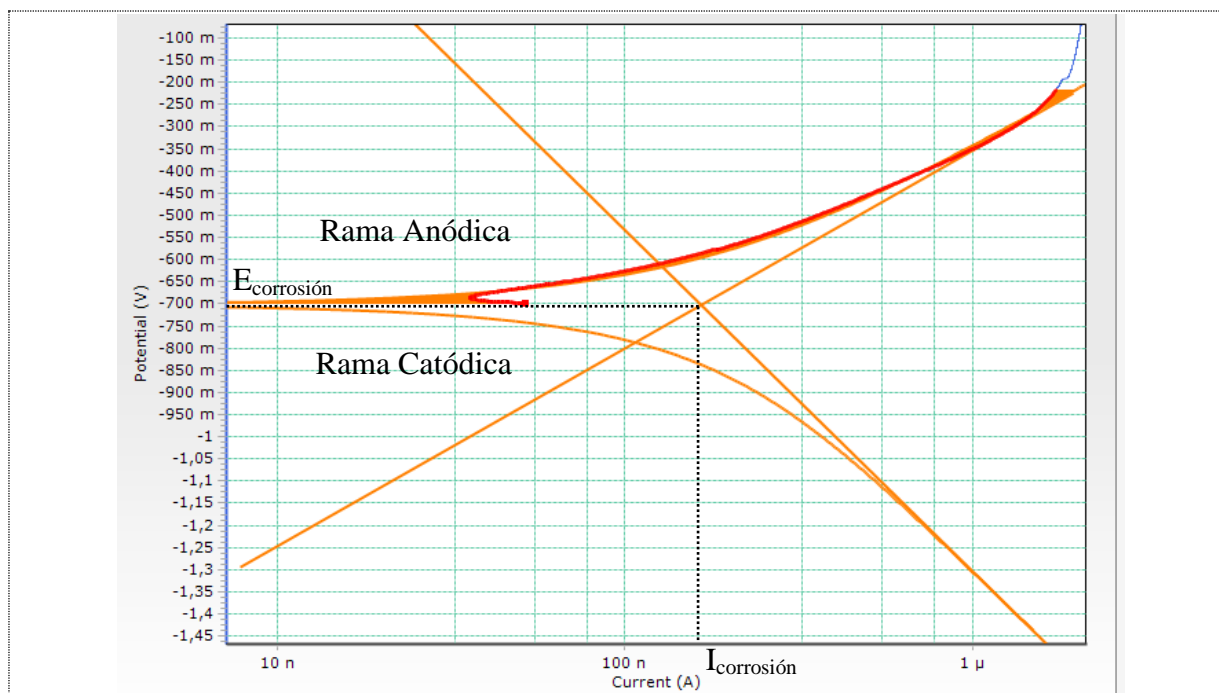


Figura 9.12: Ajuste Tafel realizado en la curva de polarización del Al 6061 T6 con LEP102.

En la Tabla 14 mostramos los resultados obtenidos al aplicar el modelo Tafel.

Tabla 14. Resultados ajuste Tafel.

	$V_{\text{corrosión}}$ mm/año	$E_{\text{corrosión}}$ mV	$I_{\text{corrosión}}$ mA
LMP101	0,014417	-723,266	0,211691
LMP102	0,012235	-583,601	0,157199
LEP102	0,012925	-701,986	0,166059

Los valores obtenidos de velocidad de corrosión mediante el método de Tafel son similares para los tres líquidos iónicos, obteniéndose valores inferiores a 0,015 mm/año (ver Tabla 14). Esta baja velocidad de corrosión se corresponde con un estado de pasivación de la superficie del Aluminio en los tres medios, debido posiblemente a la formación de una capa de óxido de Aluminio cuando se encuentra inmerso en los líquidos iónicos derivados del fosfonato y que impide que se produzca la corrosión del mismo. Este resultado concuerda con lo observado en los ensayos de inmersión a temperatura ambiente realizados, en los que no se podía apreciar la aparición de corrosión en la superficie del Aluminio. Los valores del potencial de corrosión ($E_{\text{corrosión}}$) son muy similares para los tres líquidos iónicos, aunque se debe señalar que para el LMP102 resulta ligeramente más catódico que para los otros dos líquidos iónicos. Estas pequeñas diferencias podrían deberse no sólo a las diferencias de composición del líquido iónico sino también a la mayor o menor presencia de impurezas o humedad en el mismo.

Si realizamos la representación de las tres curvas de polarización en un mismo gráfico podemos observar con mayor claridad que el comportamiento del Al 6061 es distinto para cada líquido iónico (ver Figura 9.13).

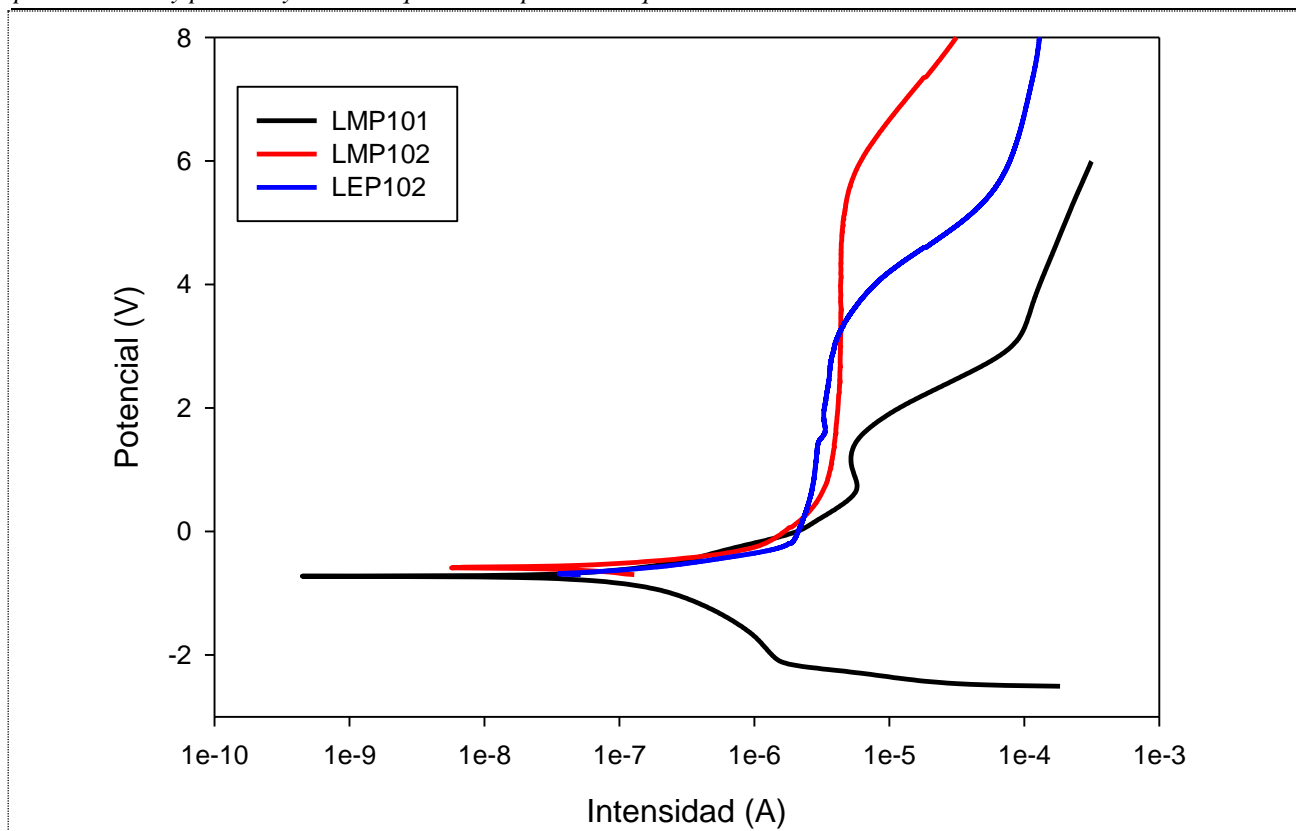


Figura 9.13: Curvas de polarización obtenidas para el Al 6061 T6 con cada líquido iónico.

En esta figura se puede ver que para el líquido iónico LMP101 apenas aparece una pequeña zona de pasivación (línea negra) mientras que para el LMP102 y el LEP102 sí se puede apreciar una amplia zona vertical correspondiente a la zona de pasivación y que comprende un rango entre 1 V y 5,5 V para el LMP102, y entre 0,25 V y 3,5 V para el LEP102.

A pesar de no existir una zona de pasivación clara para el Al 6061 con el electrolito de LMP101, el aspecto de la superficie del mismo muestra únicamente un pequeño cambio de coloración (Figura 9.5). Es decir, el Aluminio parece pasivarse en presencia del LMP101 de forma suficiente como para que esta capa de óxido de Aluminio proteja al mismo de la corrosión. Sin embargo, el posterior comportamiento activo puede deberse a la presencia de humedad en el LMP101, ya que no se ha detectado ningún signo de reacción con el líquido iónico. La presencia de humedad en este líquido iónico puede ser importante y es un aspecto que deberá estudiarse en el futuro para poder determinar las interacciones superficiales que tienen lugar.

Para el LMP102 (línea roja), el amplio rango de pasivación queda reflejado en el aspecto de la probeta después de realizar la curva de pasivación (Figura 9.7), donde puede verse que en la zona de ensayo se ha producido la formación de una capa blanquecina de óxido de Aluminio. Esta gruesa capa de alúmina que se forma con este líquido iónico impediría que el Aluminio reaccionase con el Fósforo del anión del líquido iónico, además de provocar que la zona de transpasivación se mueva hacia potenciales muy altos.

En cambio, el comportamiento intermedio observado para el LEP102 (línea azul), resulta interesante para la obtención de una capa de reacción sobre la superficie del Aluminio. La existencia de una zona pasiva con una transición a una zona activa permite que, a pesar de crearse una capa de pasivación, al aumentarse el potencial por encima de 3,5 V y entrar en la zona de transpasivación, esta capa se rompa y reaccione con los

elementos activos del líquido iónico. El aspecto de la probeta después de realizar la curva de polarización nos indica este hecho (ver Figura 9.9). En la Figura 9.9 podemos ver diferentes coloraciones en la zona de ensayo: una zona exterior más blanquecina que parece corresponder a la capa de pasivación y una zona central amarillenta donde esa capa se ha roto y el Aluminio ha reaccionado con el LEP102.

A la vista de estos resultados se decidió realizar los ensayos de cronoamperimetría únicamente con el LEP102, buscando el potencial más adecuado en la zona donde se inicia la transpasivación, es decir, a partir de 3,5 V.

9.2.2.- Cronoamperimetría de Al 6061 T6 y LEP102.

A la vista de los resultados obtenidos en las curvas de polarización, el ensayo de cronoamperimetría sólo fue realizado con el líquido iónico LEP102 al ser el líquido que más ha reaccionado con la aleación de Aluminio; en este caso se ha realizado el ensayo varias veces, variando en cada ocasión el potencial aplicado hasta poder hallar el valor que nos permita obtener una capa de reacción sobre la superficie del Aluminio de forma acelerada. El potencial aplicado se mantiene durante un mínimo de 30 minutos.

De estos ensayos se puede ver que el potencial óptimo para que se produzca la reacción entre el LEP102 y el Aluminio es la realizada a 4 V, donde se puede ver cómo se produce un acusado incremento de la intensidad al comienzo del ensayo.

En la Figura 9.14 se puede ver esta variación de la corriente y su ajuste matemático que se corresponde con una nucleación tipo 3D instantánea. Es decir, según este modelo matemático, al inicio del experimento se produce la nucleación de las partículas que forman la capa de reacción y posteriormente estas partículas van creciendo hasta unirse.

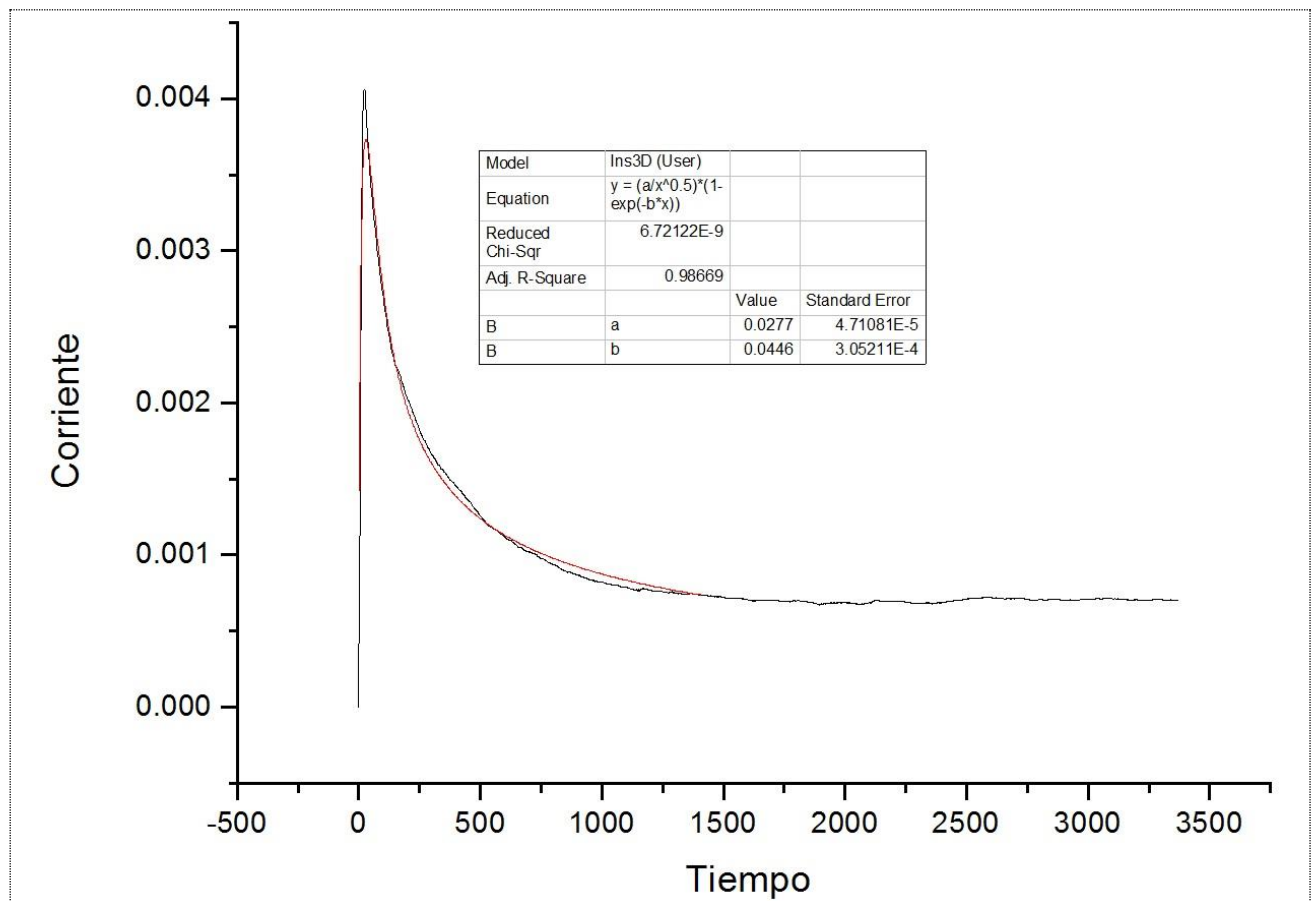


Figura 9.14: Nucleación en el ensayo de cronoamperimetría Al 6061 T6 y LEP102.

Para poder estudiar en mayor profundidad cómo se produce la formación de esta capa, se han realizado diversos ensayos de cronoamperimetría a 4 V con LEP102 deteniéndolos en diversos instantes. En la Figura 9.15 se pueden observar los tiempos a los que se han detenido los ensayos y la apariencia de la superficie del Aluminio.

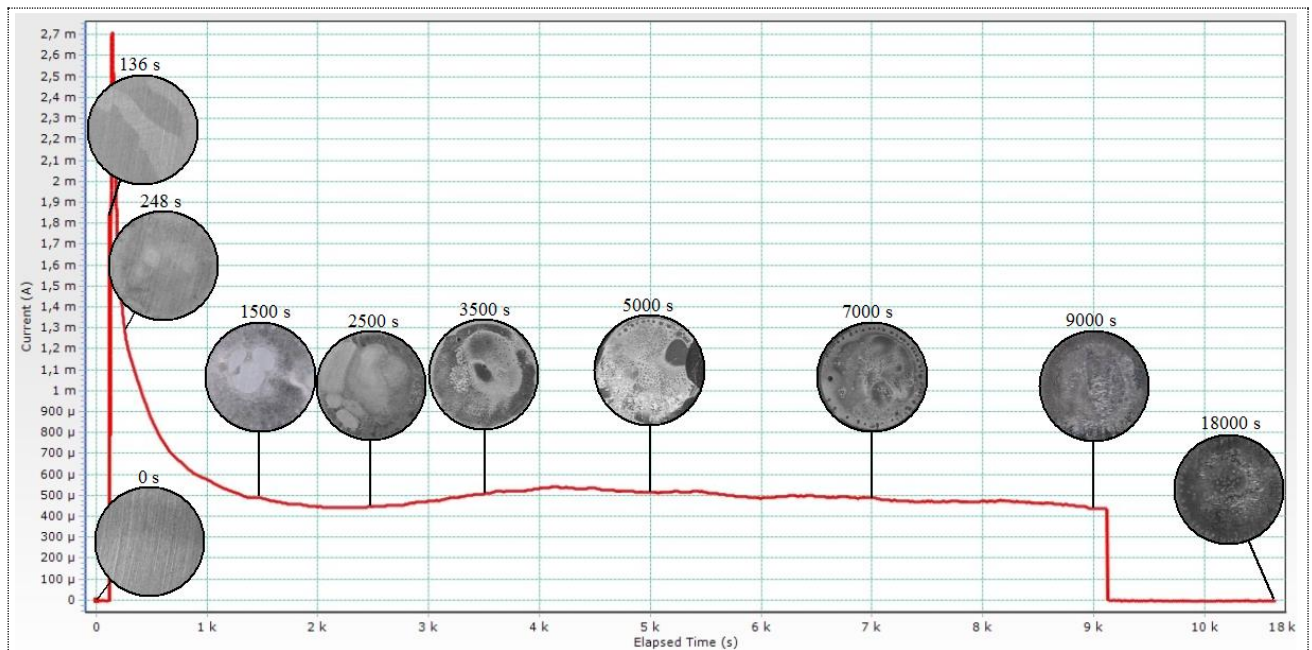


Figura 9.15: Evolución de la superficie de ensayo en la cronoamperimetría Al 6061 T6 y LEP102.

En términos generales, podemos apreciar cómo desde los primeros instantes del ensayo comienza a crearse la capa, como nos indica el modelo matemático, además ésta conforme avanza el ensayo se hace más uniforme, gruesa y oscura. En lo que respecta al líquido iónico conforme avanza el ensayo va cogiendo un color amarillento y cada vez más oscuro. A continuación se realiza el estudio por microscopía electrónica de las distintas fases de la formación de la capa.

9.2.2.1.- Estudio del SEM.

Se ha realizado el análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de la evolución en la formación de la capa de reacción, de forma que podamos ver en mayor detalle la composición y morfología de la misma.

❖ 0 segundos.

Antes de empezar el aspecto de la superficie de la probeta, es el siguiente, así como el análisis de su superficie:

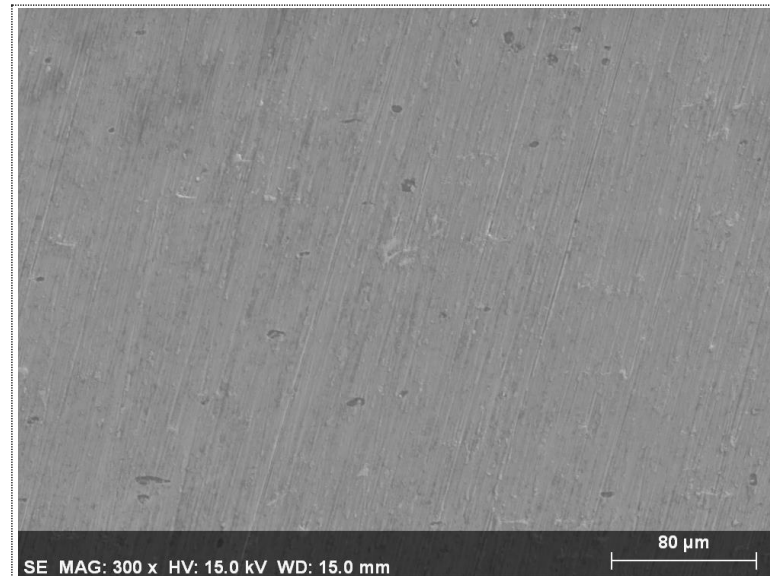


Figura 9.16: Micrografía superficie Al 6061 T6.

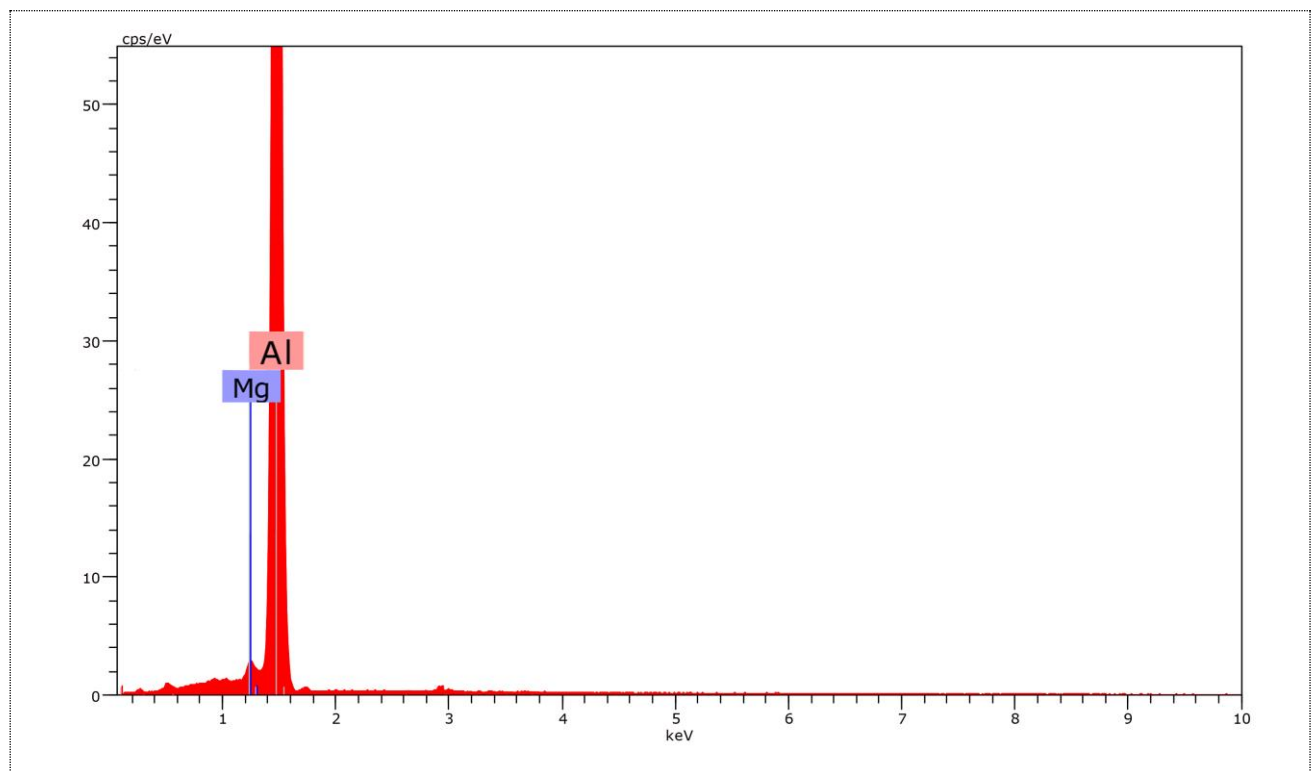


Figura 9.17: Espectro EDS de la aleación de Aluminio Al 6061 T6.

En este caso se observan los principales elementos que componen la aleación Al 6061 T6 como son el Aluminio y el Magnesio.

Si ampliamos la micrografía y estudiamos con la sonda de rayos X la zona marcada en la Figura 9.18:

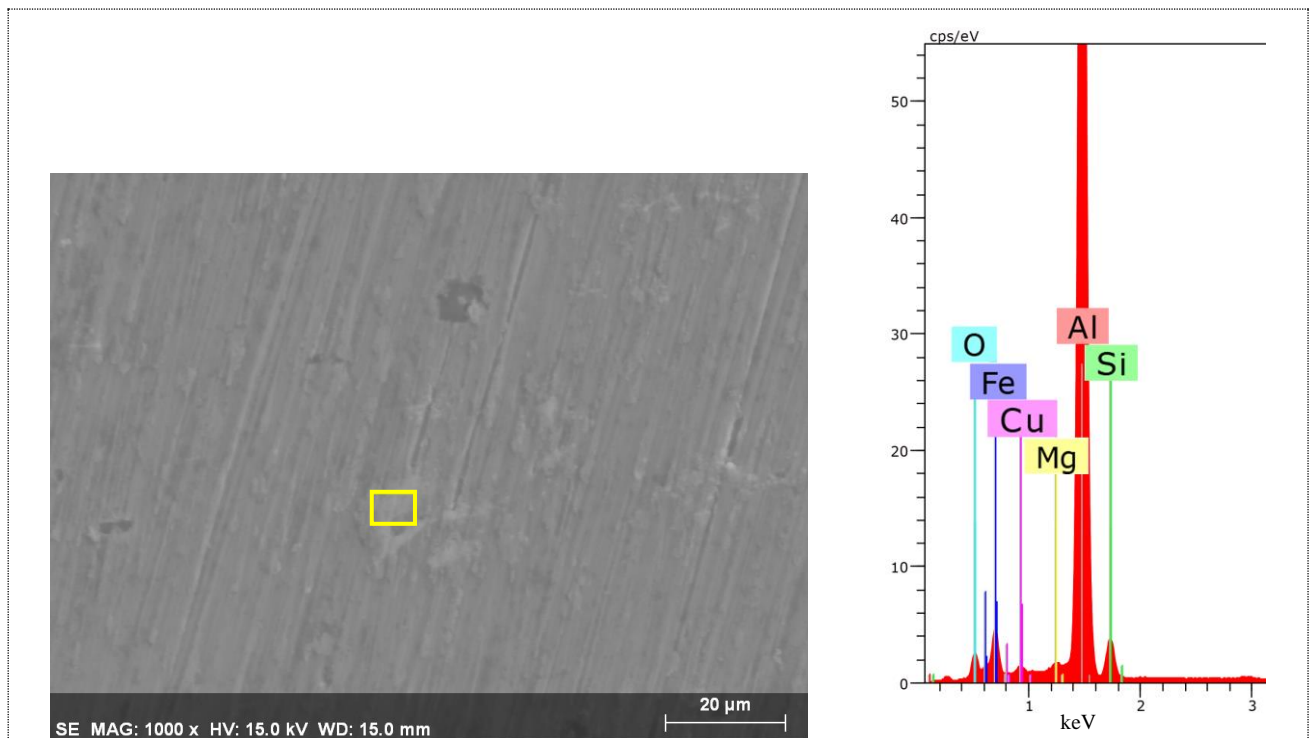


Figura 9.18: Micrografía Al 6061 T6 detalle de la superficie.

Vemos que las pequeñas partículas que se forman en la superficie del Aluminio corresponden a precipitados de segundas fases compuestas de Fe, Cu, Mg y Si.

❖ **136 segundos.**

Trascurridos 136 segundos del ensayo, y antes de que la curva de intensidad llegue a su máximo, hemos interrumpido el ensayo. La superficie de la probeta muestra el aspecto mostrado en la Figura 9.19.

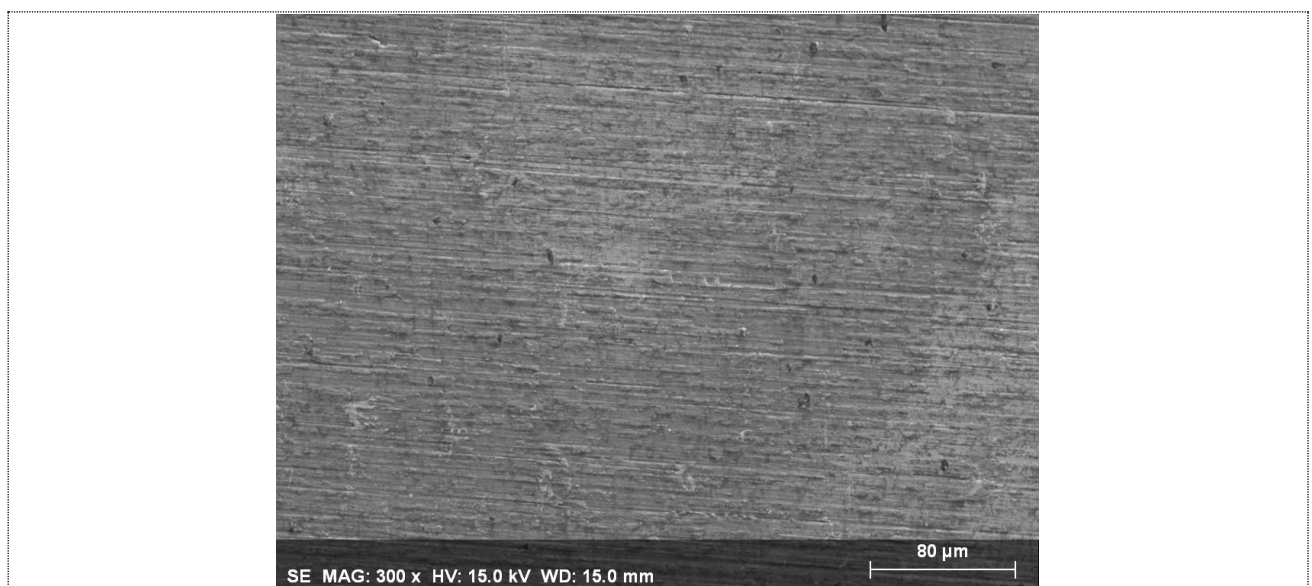


Figura 9.19: Micrografía Al 6061 T6 tras 136 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

Si analizamos la superficie del Aluminio (Figura 9.20) podemos ver que su análisis es muy similar al de la probeta antes de realizar el ensayo, aunque debemos señalar que

la cantidad de Oxígeno parece haber aumentado debido al ensayo de cronoamperimetría.

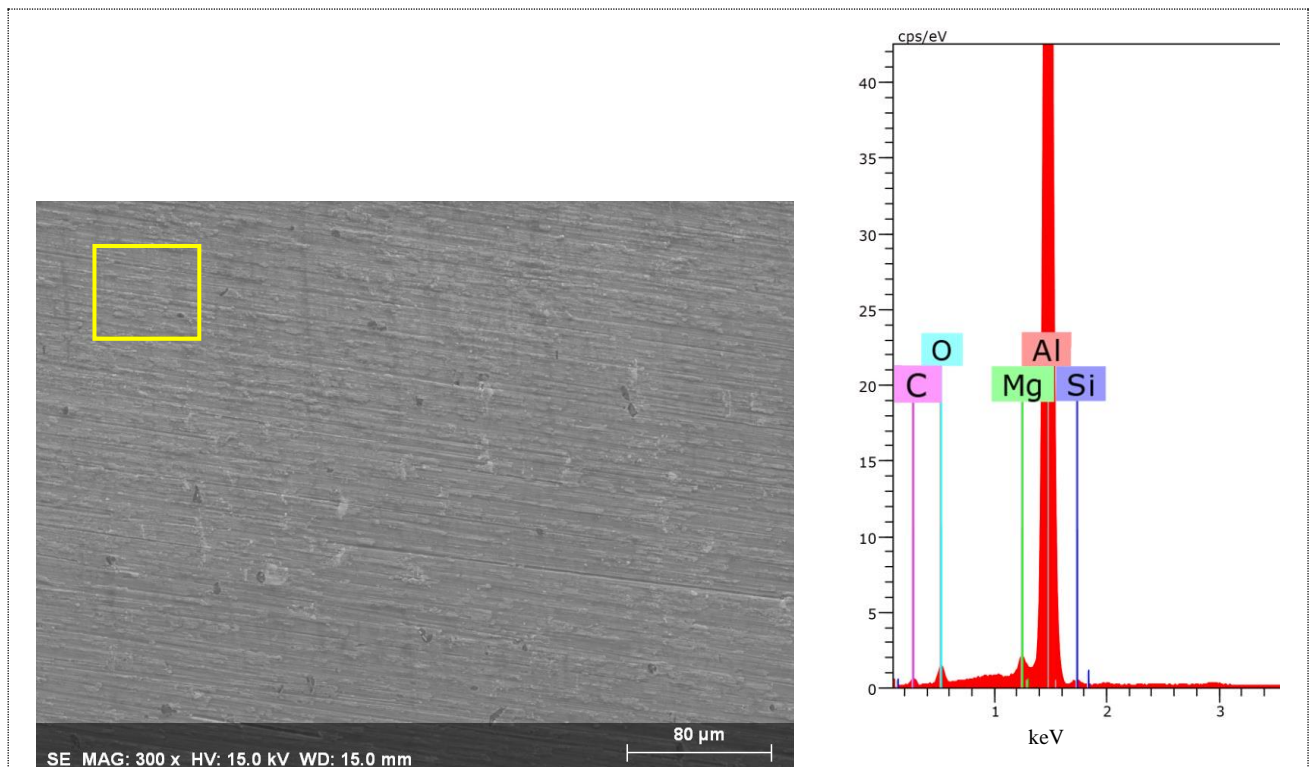


Figura 9.20: Micrografía y espectro EDS de la zona marcada de Al 6061 T6 tras 136 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

Si analizamos en detalle la zona marcada con un aspa verde en la Figura 9.21.

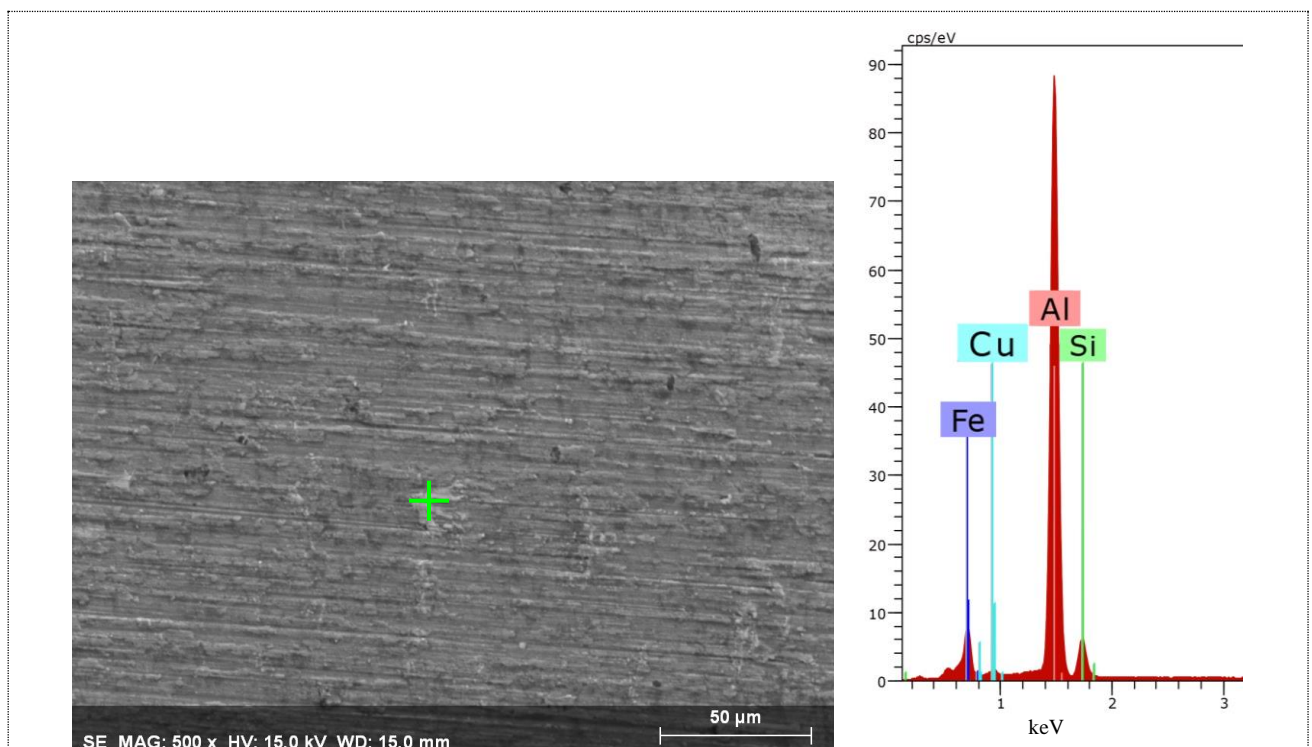


Figura 9.21: Micrografía y espectro EDS del punto marcado de Al 6061 T6 tras 136 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

De nuevo vemos la presencia de una partícula correspondiente a un compuesto intermetálico de Fe, Cu, Mn y Si.

❖ **248 segundos.**

Una vez alcanzado el máximo valor de intensidad, paramos el ensayo, el aspecto de la superficie es el mostrado en la Figura 9.22:

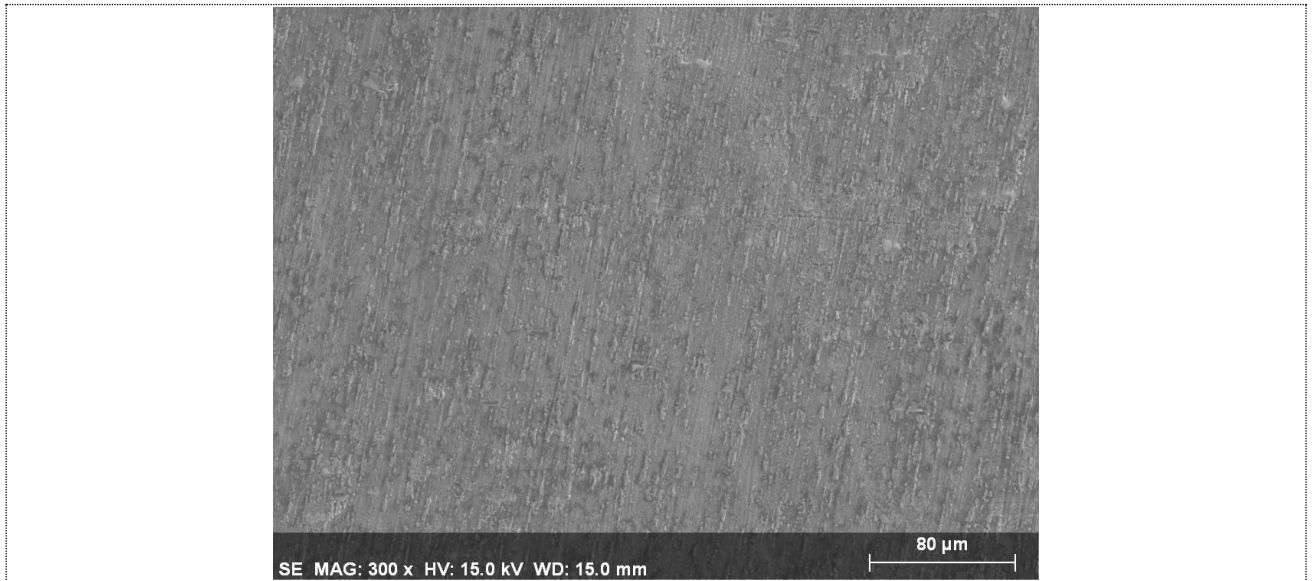


Figura 9.22: Micrografía Al 6061 T6 tras 248 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

Si analizamos en detalle una de las partículas que se observan en la superficie vemos que nuevamente corresponde a un compuesto intermetálico de la aleación (Figura 9.23). Sin embargo en esta ocasión podemos apreciar como estas partículas parecen sobresalir de la superficie. También podemos comprobar que la presencia de Fósforo en estas partículas es muy pequeña. Estas partículas podrían ser los núcleos a partir de los cuales se produce la formación de la capa de reacción.

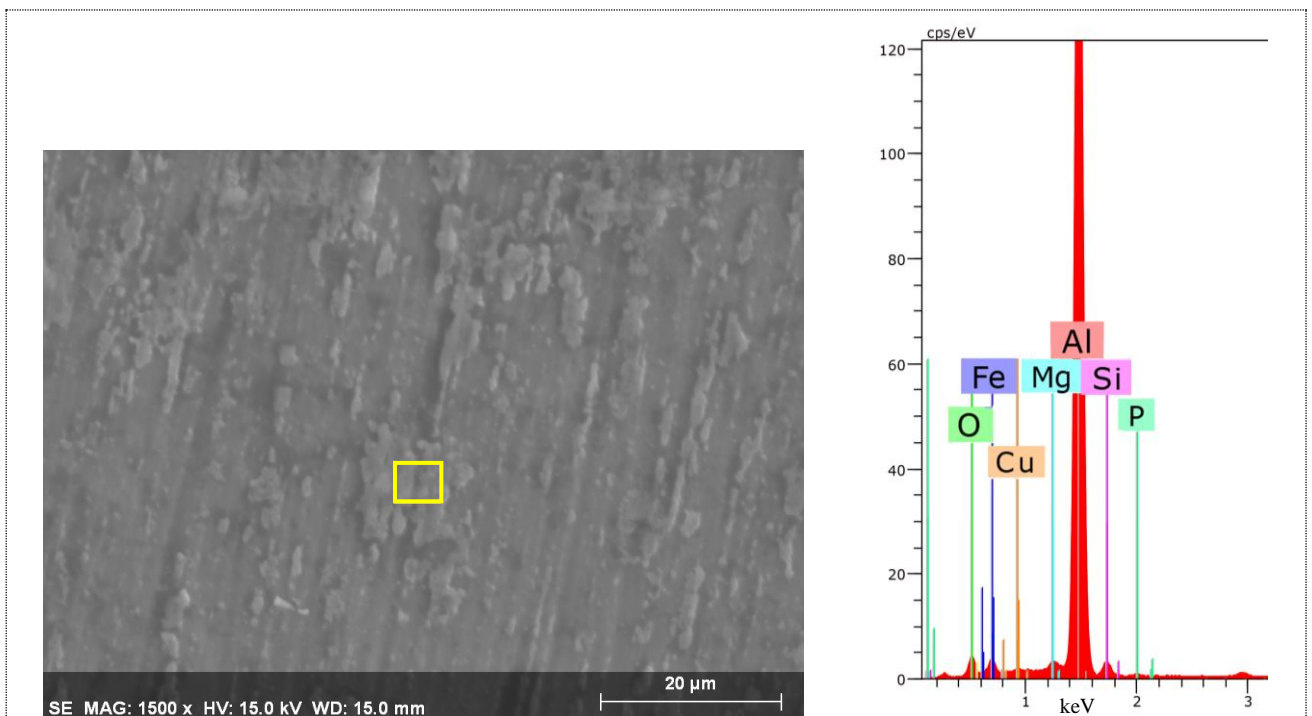


Figura 9.23: Micrografía y espectro EDS de la zona marcada de Al 6061 T6 tras 248 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

En la Figura 9.23 podemos apreciar como aparece Fósforo en la superficie de la capa creada proveniente del líquido iónico LEP102.

❖ **1500 segundos.**

Trascurridos 25 minutos de ensayo y una vez que la intensidad ya ha bajado y comienza a hacerse asintótica, lo interrumpimos y analizamos con el microscopio electrónico la superficie de la muestra. En esta ocasión podemos ver como ya ha empezado a formarse la capa en algunas zonas (Figura 9.24).

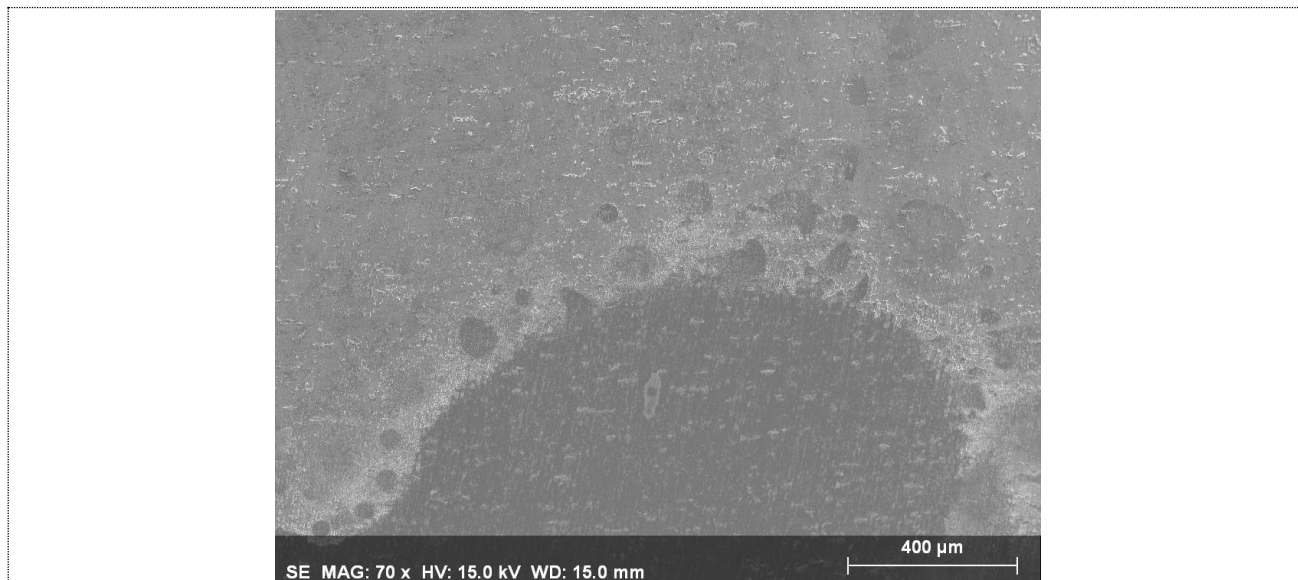


Figura 9.24: Micrografía Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

Si analizamos en detalle la zona marcada con un cuadrado amarillo en la Figura 9.25.

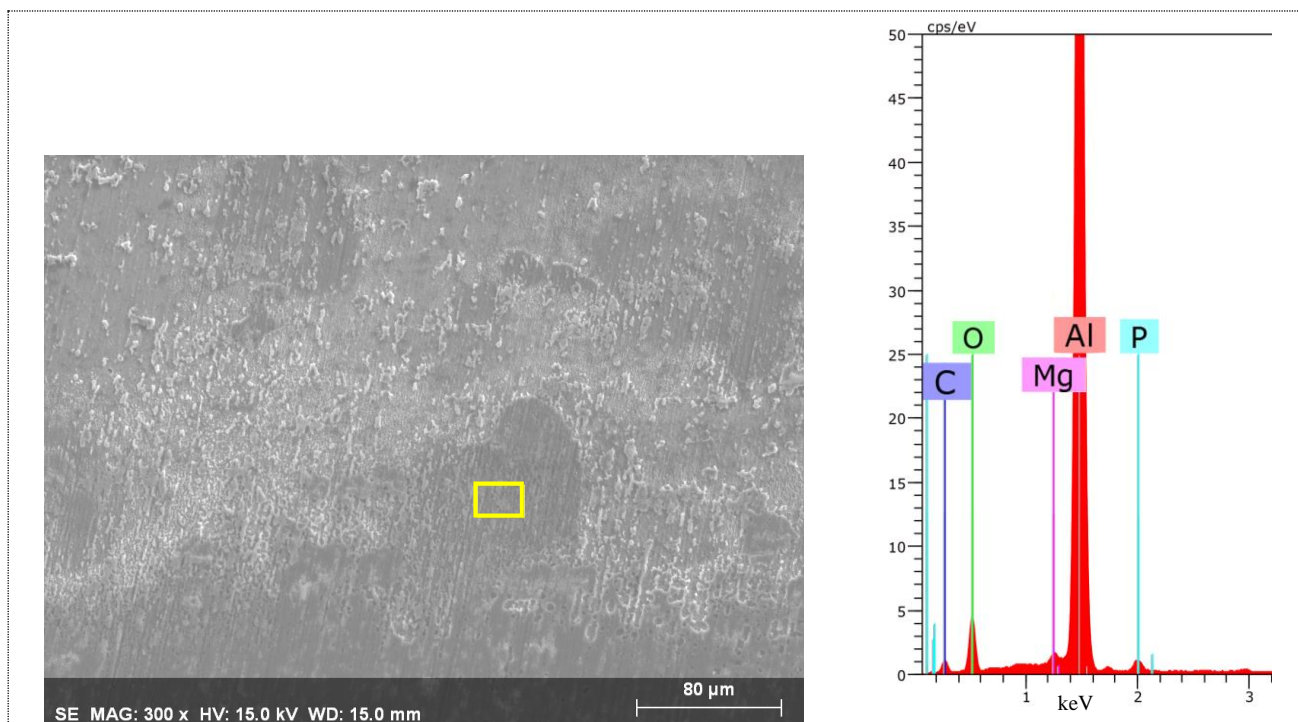


Figura 9.25: Micrografía y espectro EDS de la zona marcada de Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

Podemos apreciar como empieza a aparecer Fósforo procedente de la reacción con el líquido iónico.

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, además el brillo de cada color será el que determinará las concentraciones de dicho elemento en la superficie de aleación.

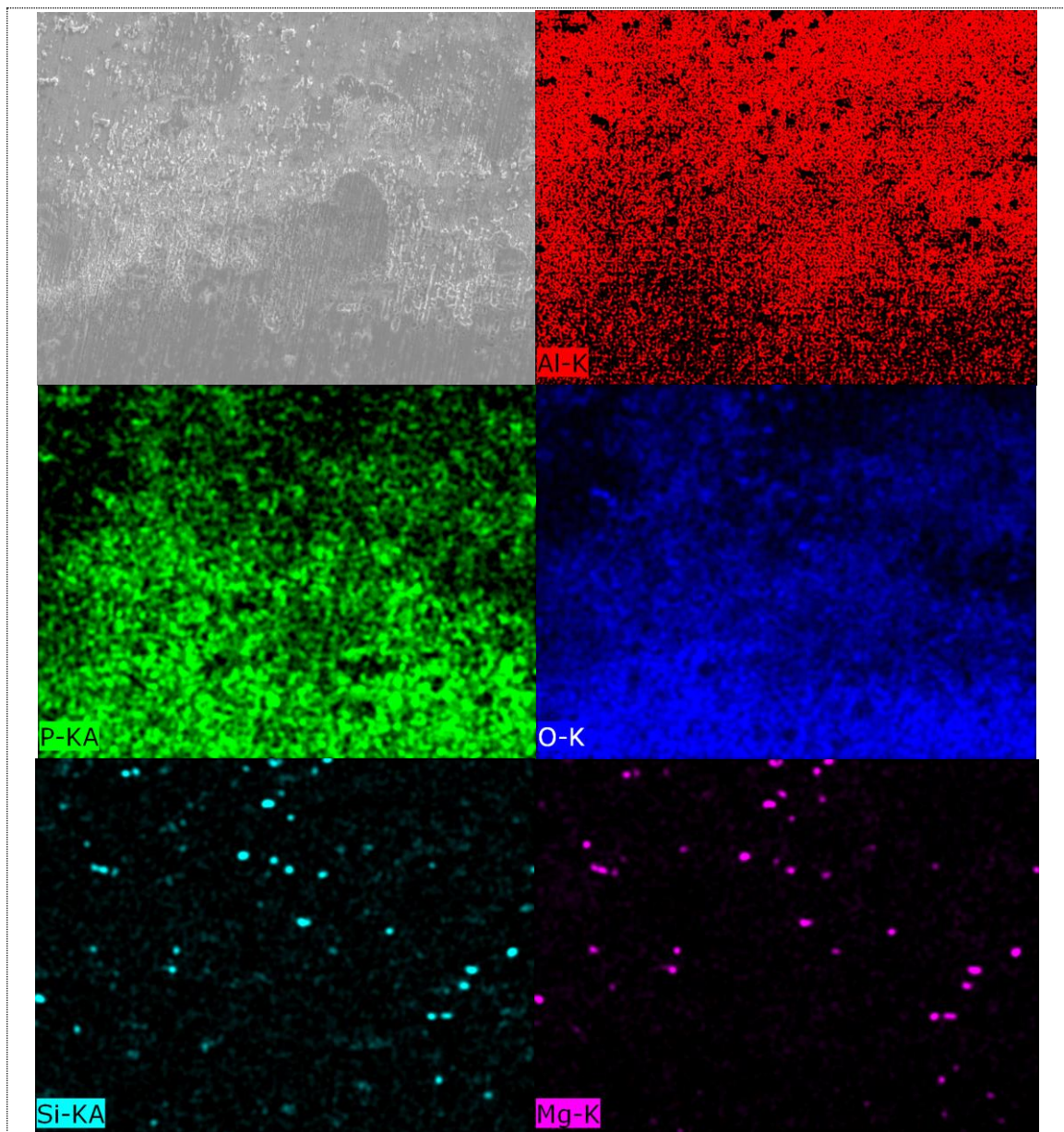


Figura 9.26: : Mapping EDS del Aluminio Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

A continuación se muestra una micrografía del borde de capa (Figura 9.27), así como del interior de la misma (Figura 9.28).

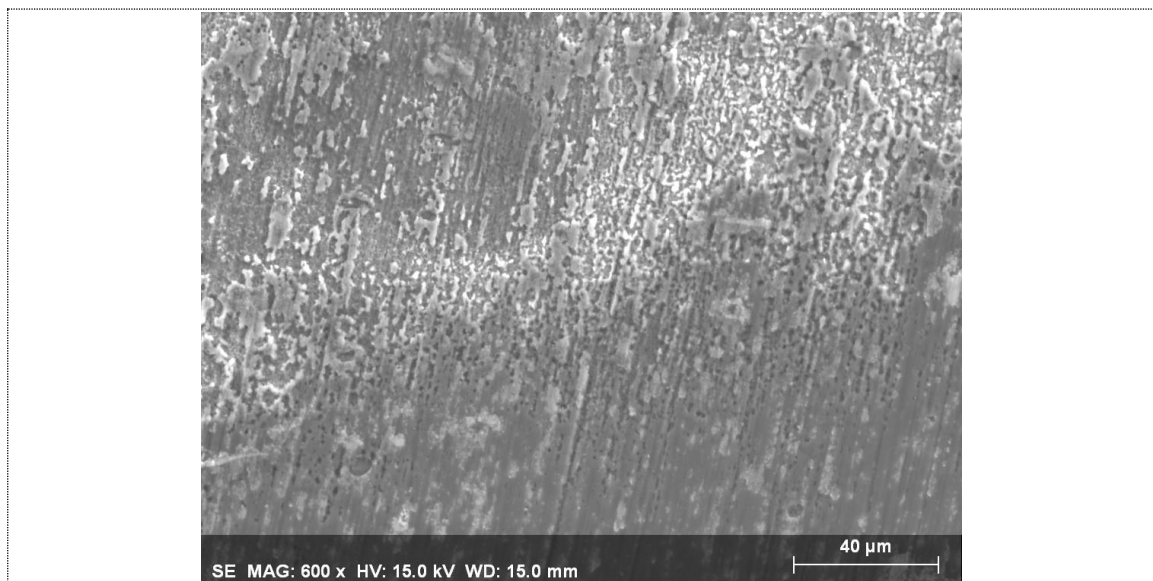


Figura 9.27: Borde de capa del Aluminio Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

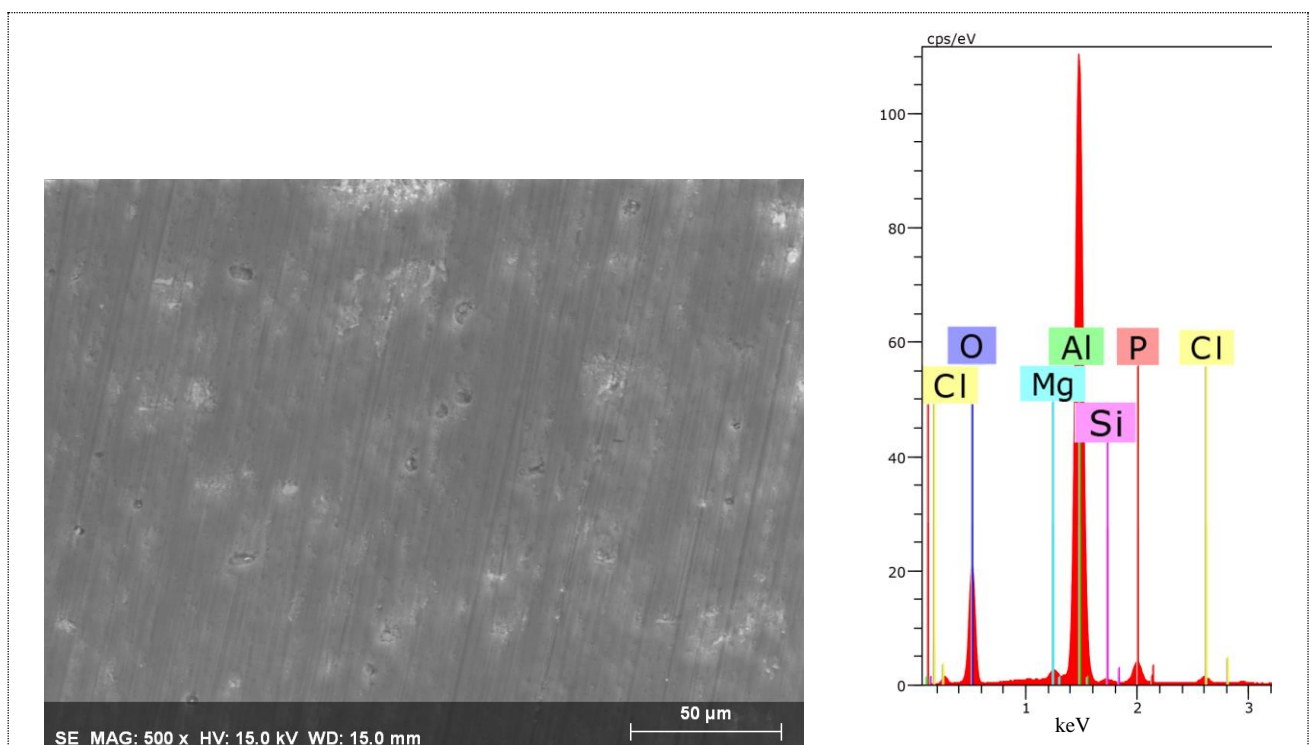


Figura 9.28: Interior de capa del Aluminio y espectro EDS del Al 6061 T6 tras 1500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

En la Figura 9.27 podemos ver cómo en el borde de la capa se aprecian aún las partículas que aparecían en la fase 248 segundos, y cómo a partir de ellas se va formando la capa de reacción. En el interior de la capa (Figura 9.28) podemos apreciar cómo aumenta la cantidad de Fósforo proveniente del líquido iónico, así como la cantidad de Oxígeno.

❖ **3500 segundos.**

Ya dentro de la zona asintótica de la curva de intensidad, paramos el ensayo y analizamos la superficie con el microscopio electrónico, realizando un espectro EDS en la zona marcada de amarillo en la Figura 9.29. De nuevo vemos una fuerte presencia de Fósforo y Oxígeno, indicándonos la formación de una capa de reacción entre el líquido iónico y el Aluminio. Se ha realizado una composición de imágenes del SEM en la Figura 9.30 para comprobar la extensión y continuidad de la capa formada. Como puede verse, a pesar de que esta capa aparece en gran parte de la zona de ensayo, esta lo hace de forma discontinua.

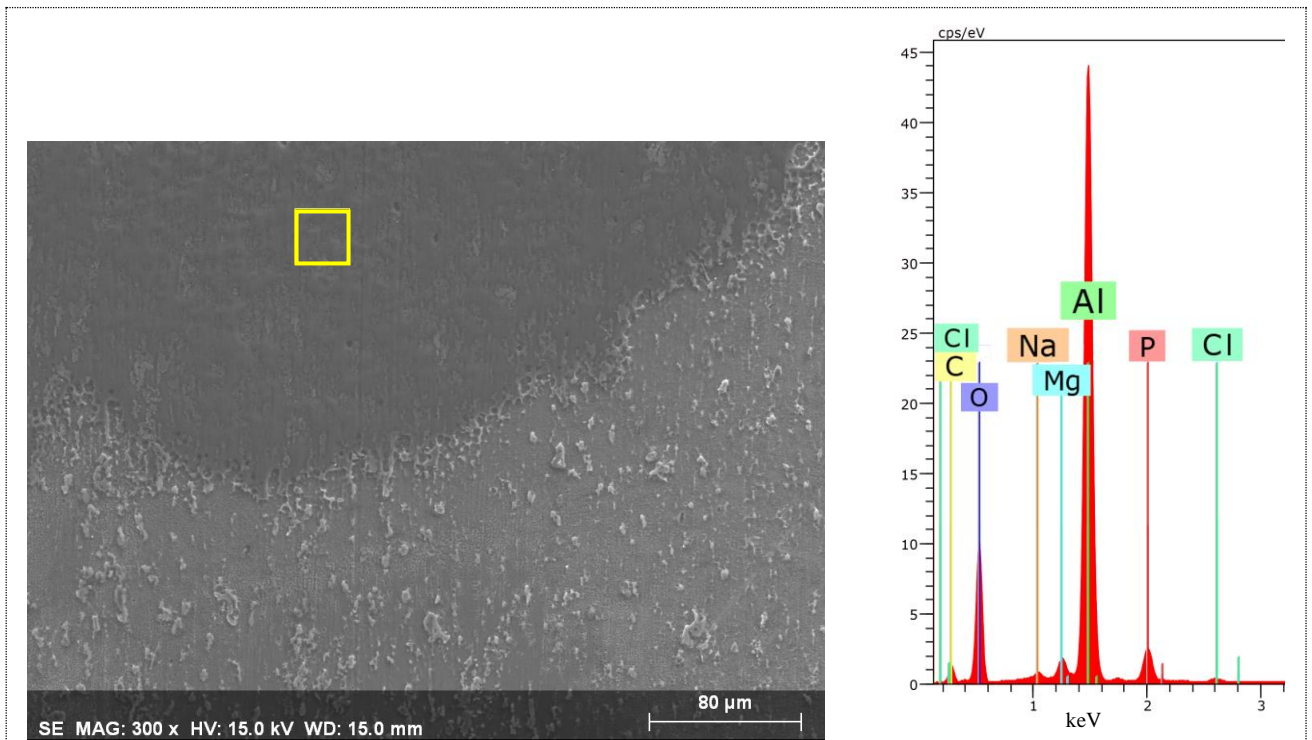


Figura 9.29: Micrografía y espectro EDS del Al 6061 T6 tras 3500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

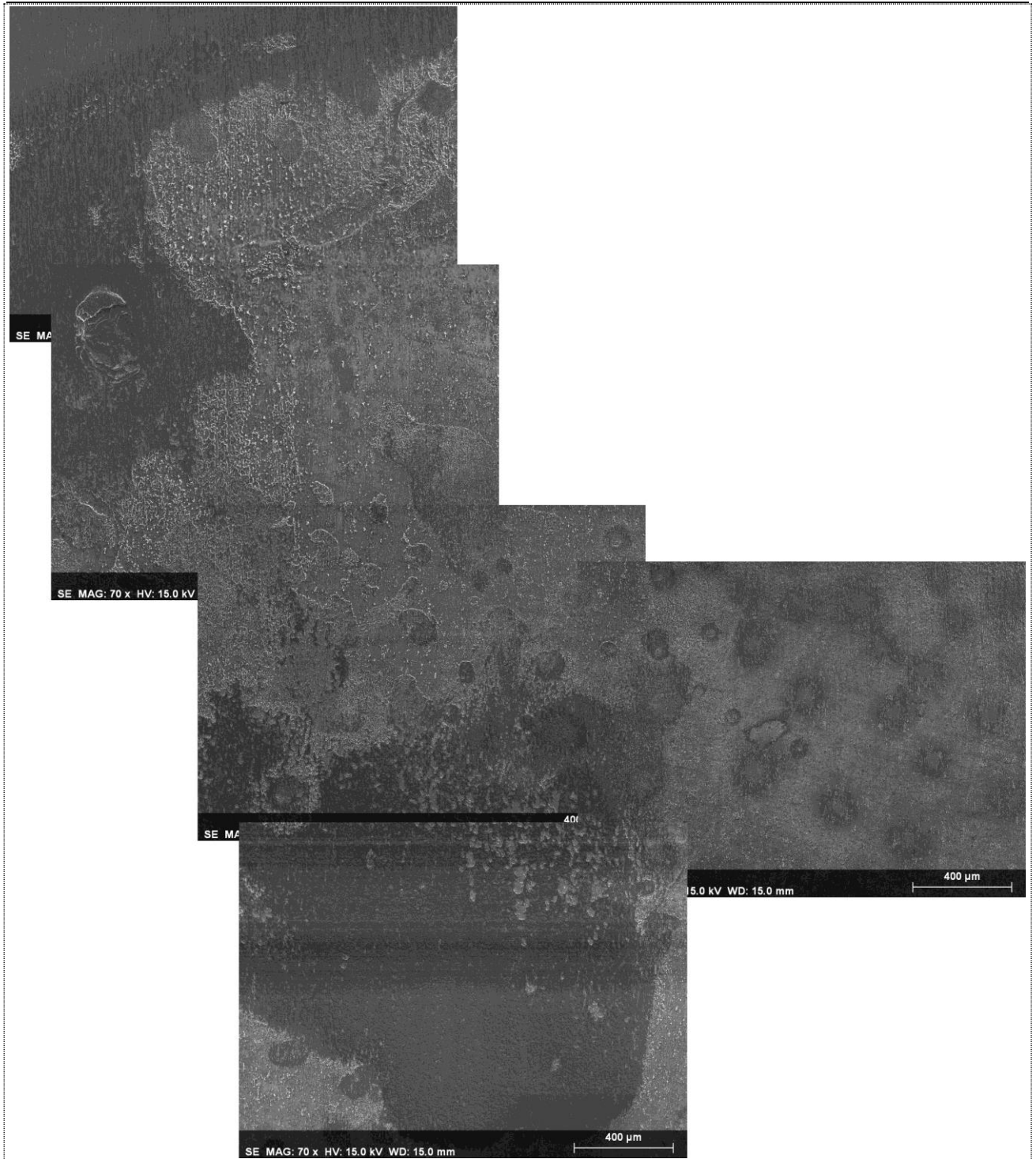


Figura 9.30: Composición de micrográficas de la zona de ensayo del Al 6061 T6 tras 3500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

Como en el caso anterior, 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, además el brillo de cada color será el que determinará las concentraciones de dicho elemento en la superficie de aleación.

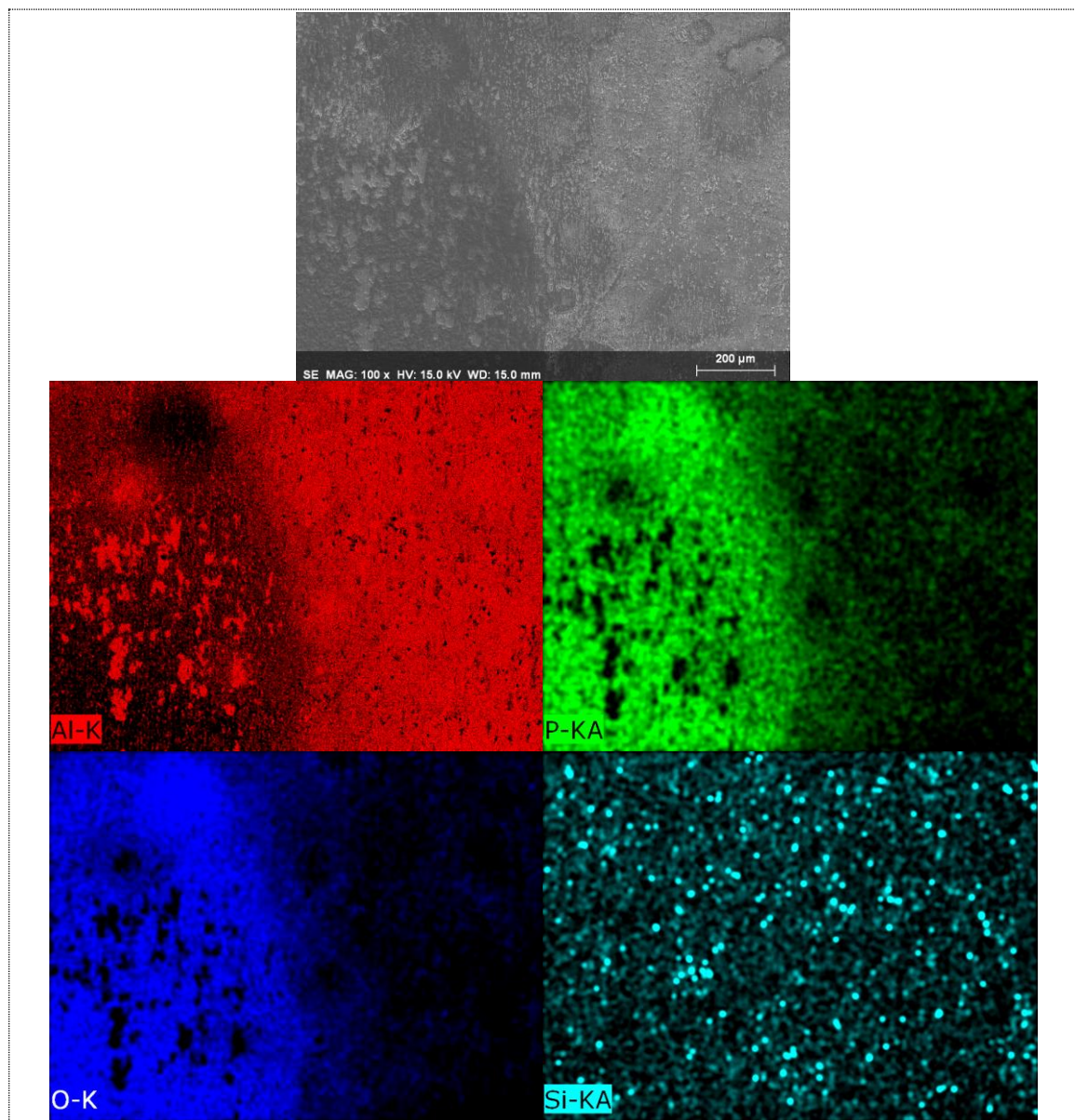


Figura 9.31: Mapping EDS del Al 6061 T6 tras 3500 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

Las zonas oscuras de la micrografía son ricas en Oxígeno y Fósforo provenientes del líquido iónico; mientras que las zonas claras son ricas en Aluminio, en cambio el Silicio en forma de pequeñas partículas, se distribuye de manera homogénea por la superficie.

❖ **7000 segundos.**

Trascurridos 1 hora 56 minutos y 40 segundos de ensayo, lo interrumpimos y analizamos con el microscopio electrónico la capa formada, para ello hemos realizado de nuevo una composición de imágenes recorriendo toda la zona de ensayo. En esta ocasión, vemos que la capa cubre gran parte de la zona de ensayo, acumulándose en ciertas zonas que se muestran más brillantes en las micrografías. También puede verse que siguen quedando

zonas sin cubrir con la capa, realizando un espectro EDS en la zona marcada de verde en la Figura 9.33:

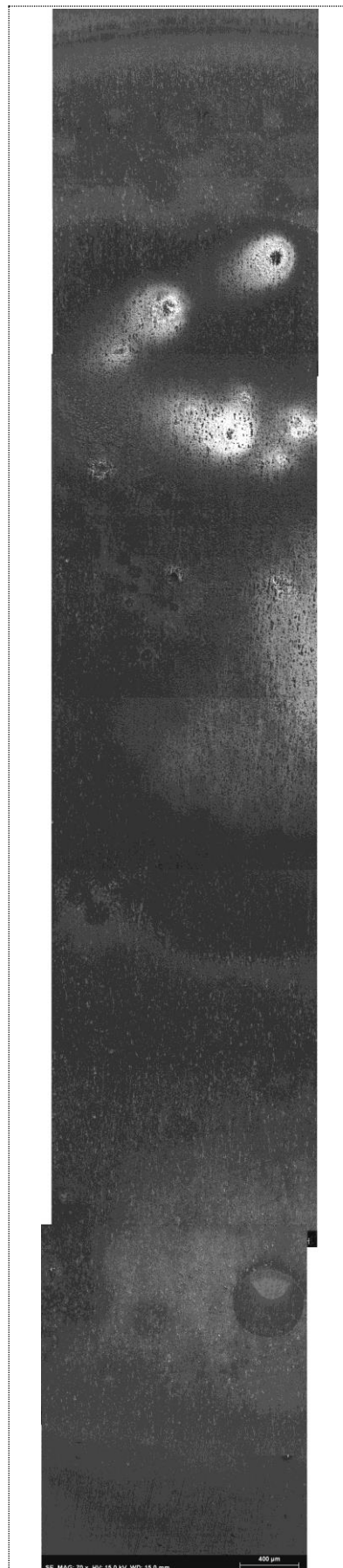


Figura 9.32: Composición de micrografías en la zona de ensayo del Al 6061 T6 tras 7000 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

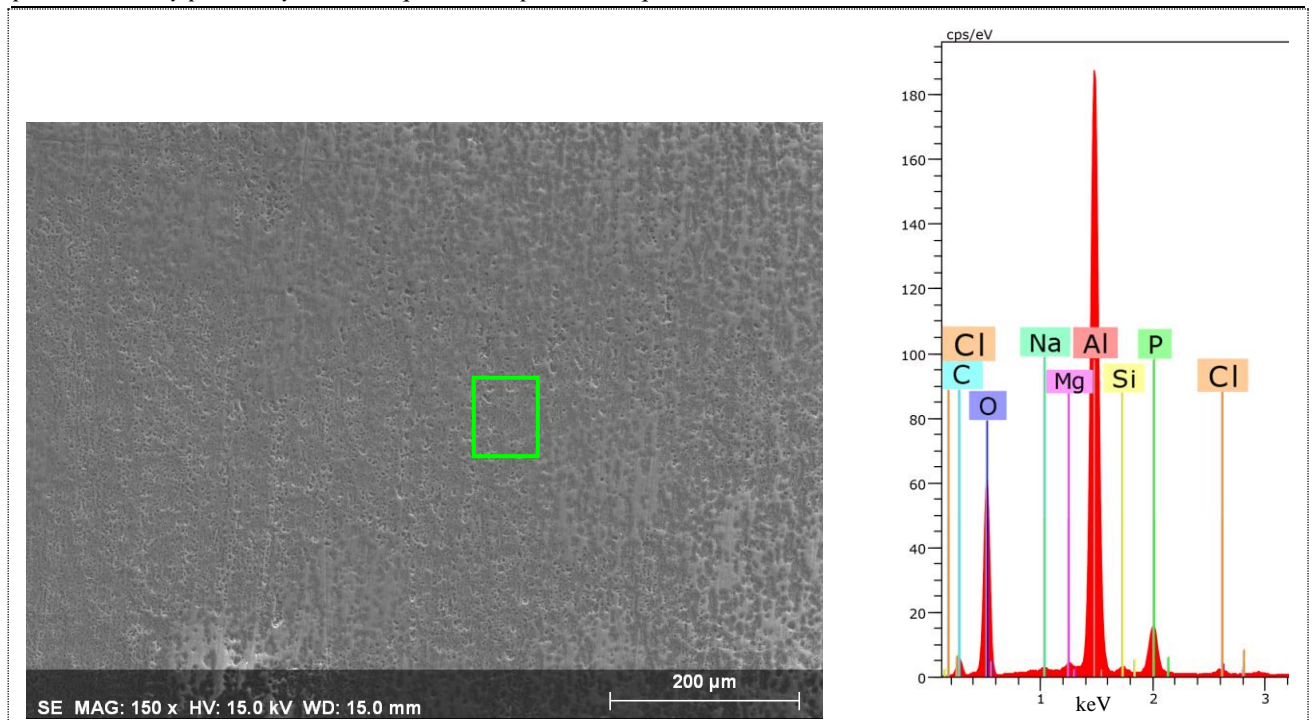


Figura 9.33: Micrografía y espectro EDS del Al 6061 T6 tras 7000 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

Podemos apreciar cómo ha aumentado mucho la oxidación en la zona analizada.

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, además el brillo de cada color será el que determinará las concentraciones de dicho elemento en la superficie de aleación.

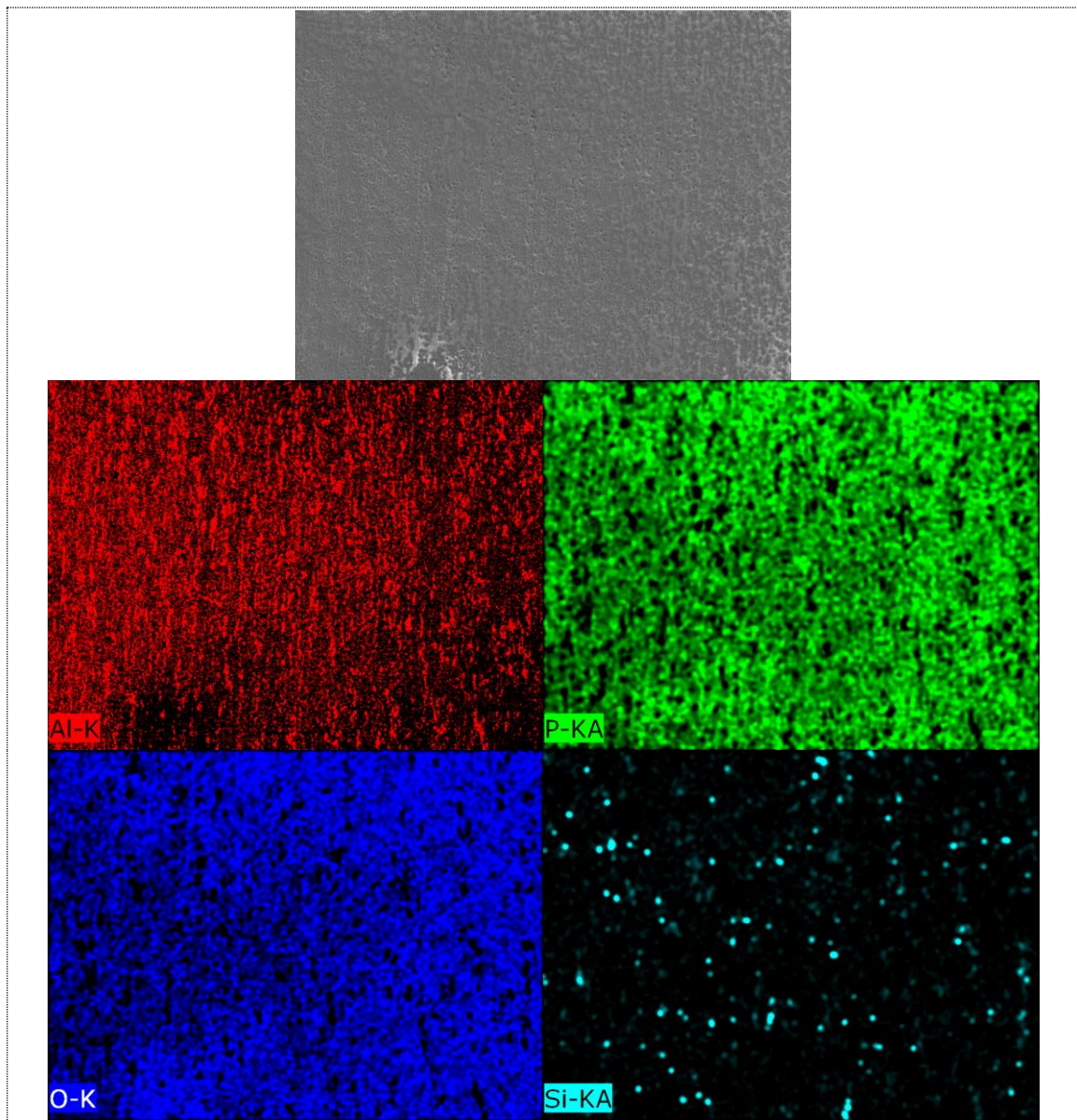


Figura 9.34: Mapping EDS del Al 6061 T6 tras 7000 segundos de ensayo de cronoamperimetría a 4V con LEP102.

Podemos apreciar cómo la superficie está oxidada de una manera mas homogénea y ha disminuido la cantidad de Silicio. Podemos decir que a pesar de alargar el ensayo, la capa formada a partir de las partículas observadas en las primeras fases no llega a ser totalmente continua sobre la superficie de ensayo.

9.2.2.2.- Realización de ensayo de rayado o scratch.

Una vez realizado el ensayo, sometemos a la probeta a varios ensayos de rayado progresivo para comprobar la variación de resistencia al rayado de la probeta con la capa formada.

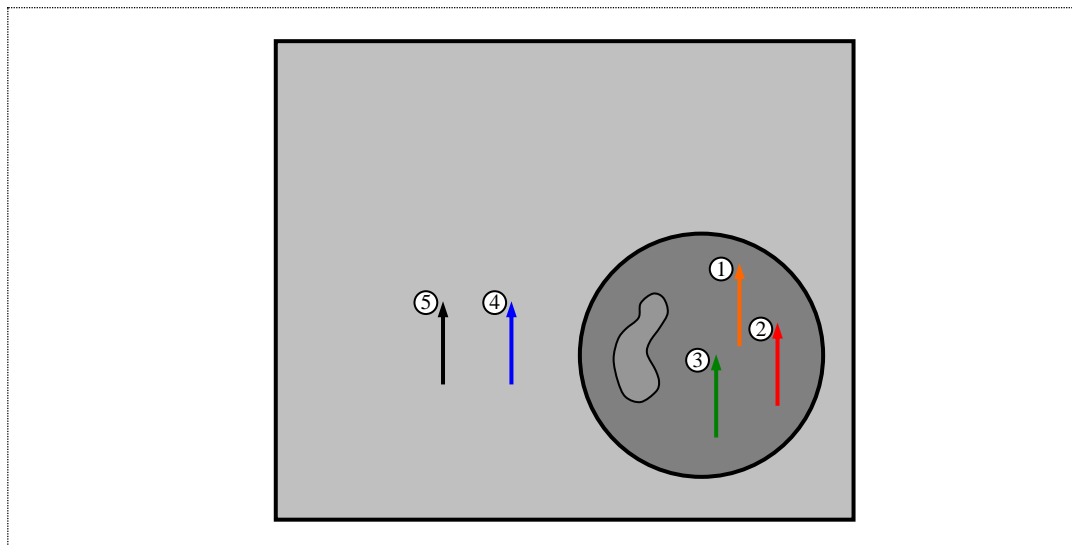


Figura 9.35: Disposición de los ensayos de rayado en la probeta de Al 6061 T6.

Si comprobamos cómo ha evolucionado la penetración en todos los ensayos (Figura 9.36) podemos apreciar de forma general una menor penetración en los ensayos realizados en la capa formada en la probeta.

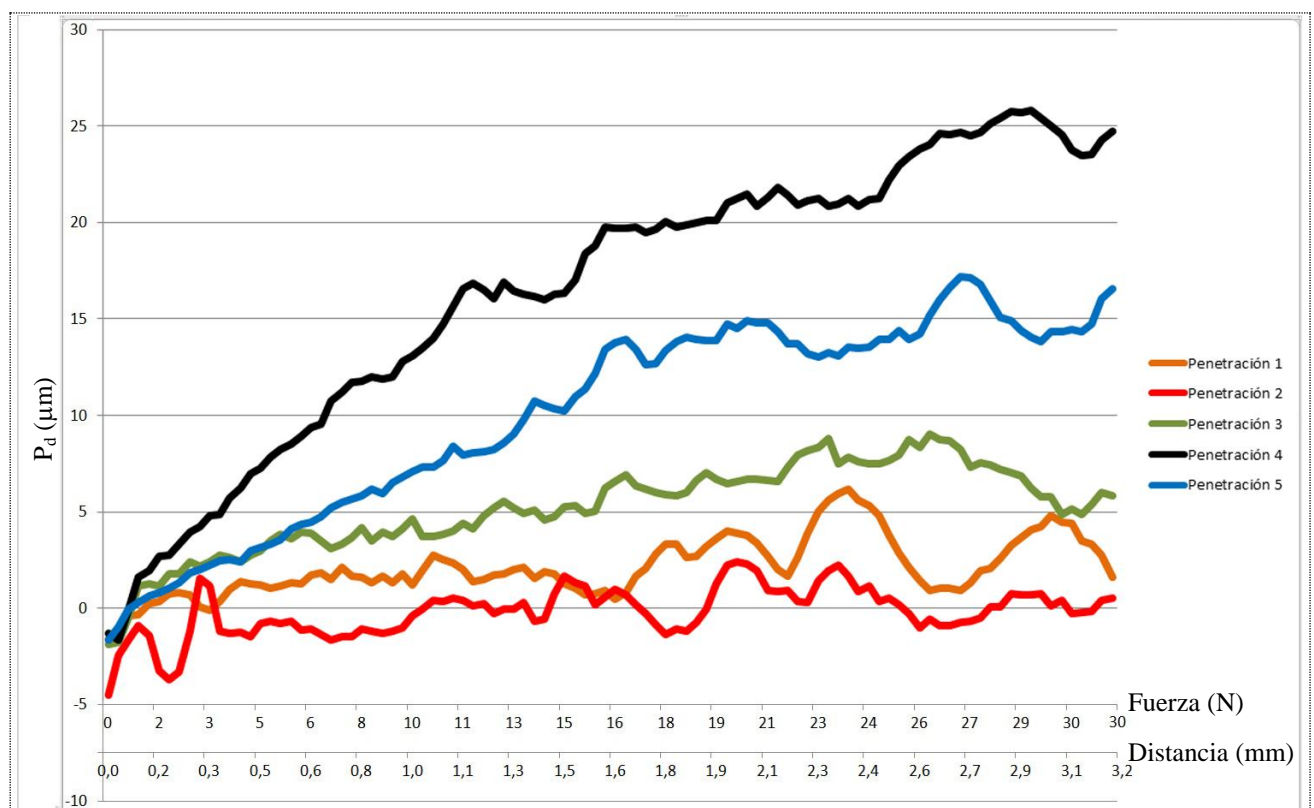


Figura 9.36: Gráfica de penetración en µm frente a la fuerza aplicada en N.

Para poder analizar mejor los resultados veamos la gráfica de penetración media (Figura 9.37) obtenida a partir de los ensayos de rayado realizados:

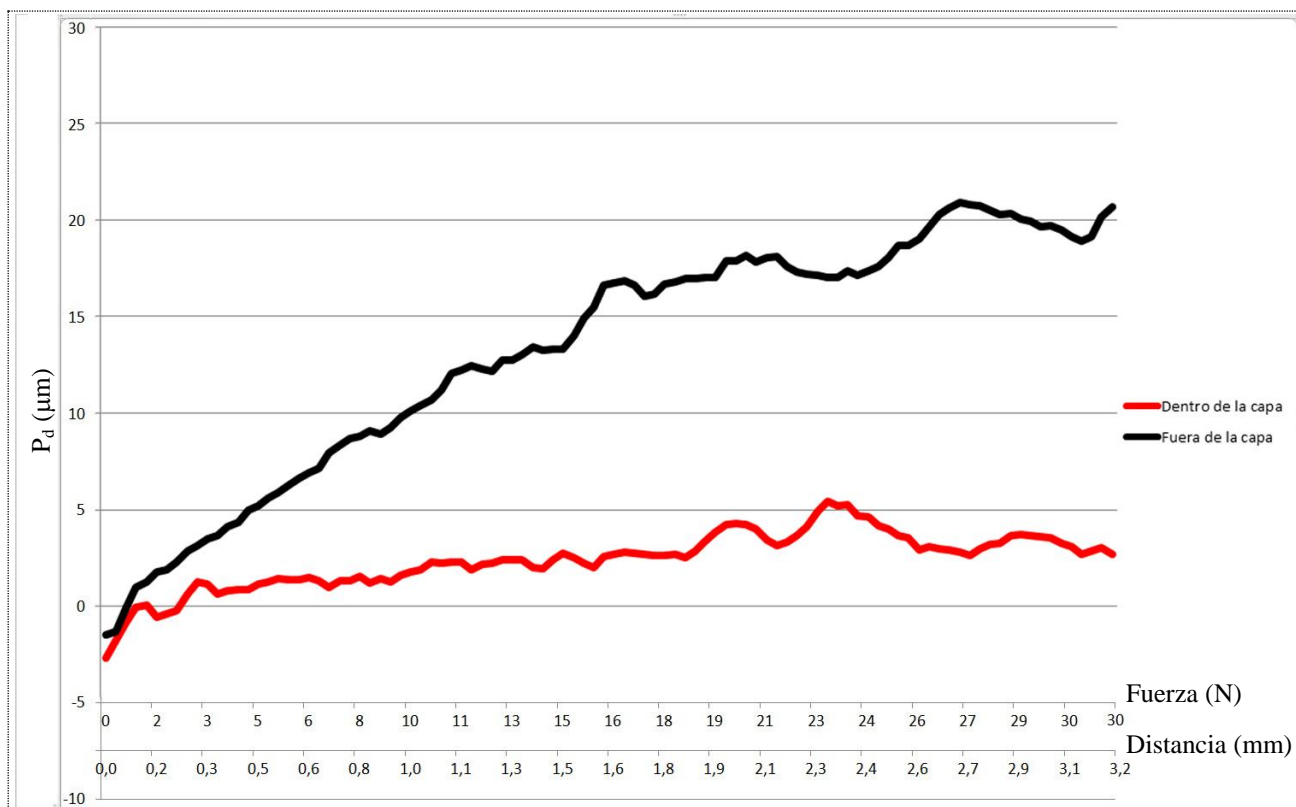


Figura 9.37: Gráfica de penetración media en μm frente a la fuerza aplicada en N.

Podemos apreciar cómo la penetración es bastante menor en los ensayos realizados sobre la capa creada por el líquido iónico LEP102 sobre la aleación Al 6061 T6. Esta reducción es entorno al 85% de media cuando la carga aplicada es de 30 N.

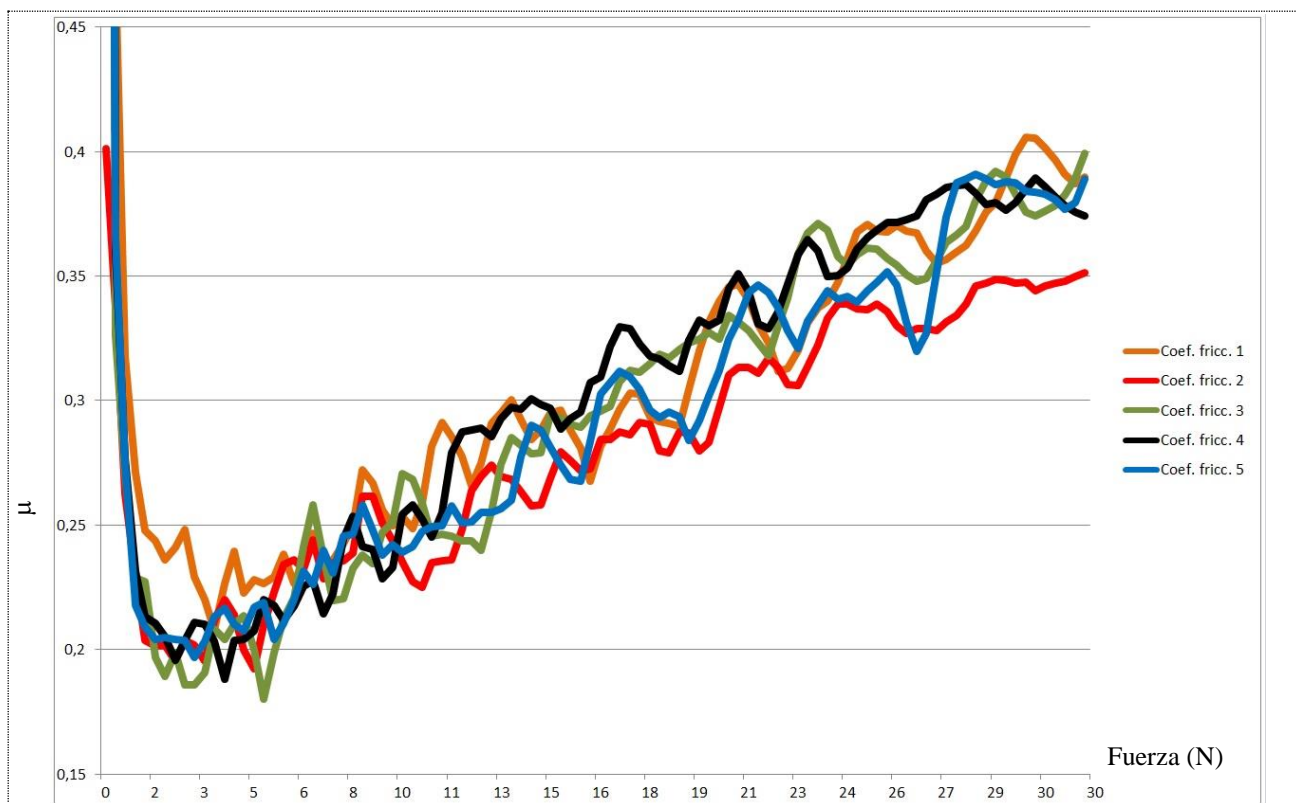


Figura 9.38: Evolución del valor del coeficiente de fricción a lo largo del ensayo de rayado.

En la Figura 9.38 se aprecia que no ha habido una variación significativa del valor de coeficiente de fricción en los diferentes ensayos de rayado.

En la Figura 9.39 podemos ver la huella del ensayo progresivo y, como se puede observar, restos de Fósforo y Oxígeno en el fondo de la huella en la zona final del ensayo provenientes de la capa formada. Estos compuestos de fosfatos formados pueden haber actuado como recubrimientos protectores dando lugar a la menor penetración obtenida en los ensayos anteriores.

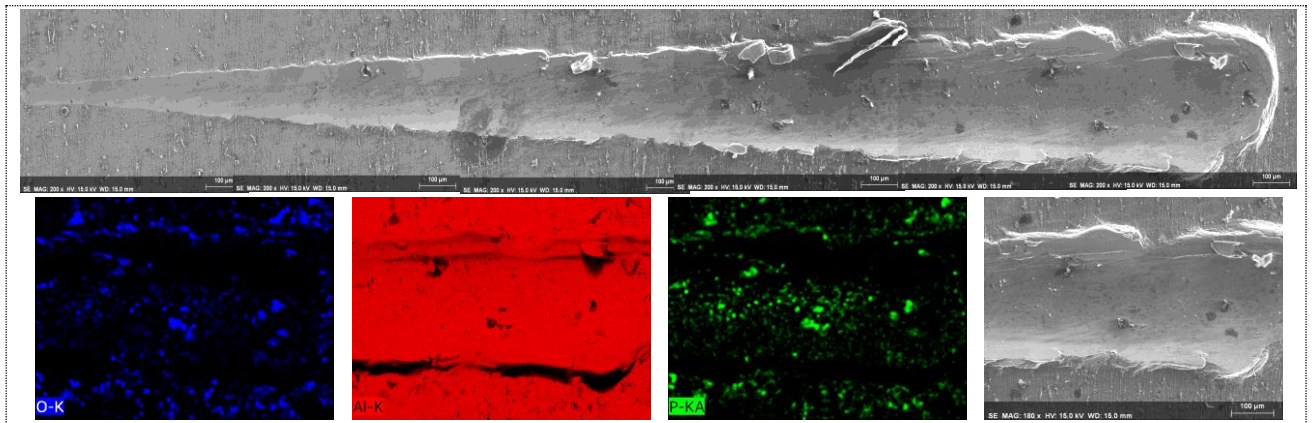


Figura 9.39: Micrografía de ensayo de rayado progresivo y espectro EDS de la zona final de ensayo de la capa formada entre la aleación de Aluminio Al 6061 T6 y el líquido iónico LEP102.

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES.

10.- CONCLUSIONES.

1. Se ha estudiado el comportamiento frente a la corrosión de la aleación Al6061 T6 en líquidos iónicos derivados con anión fosfonato, tanto en ensayos de inmersión como con ensayos electroquímicos.
2. Después de 192 horas de inmersión a temperatura ambiente en los líquidos iónicos LMP101, LMP102 y LEP102 no se han detectado signos de corrosión en la superficie del Aluminio ni una pérdida de peso apreciable.
3. Únicamente al aumentar la temperatura de los ensayos de inmersión a 60°C se puede observar la aparición de burbujas en la cara inferior de las probetas, produciéndose pequeñas pérdidas de peso. Sí es posible apreciar un aumento de la rugosidad superficial para la probeta inmersa en LEP102.
4. Se han realizado las curvas de polarización anódica para los tres líquidos iónicos usados como electrolitos. Aunque los potenciales de corrosión y los ratios de corrosión obtenidos en los tres casos son muy similares, el comportamiento del Al 6061 es diferente para cada líquido iónico:
 - a) En el caso del LMP101 la zona de pasivación es muy estrecha, produciéndose posteriormente un comportamiento activo del Aluminio aunque no llega a reaccionar con el líquido iónico. Este comportamiento puede atribuirse a la gran absorción de humedad que se produce para este líquido iónico y que parece interferir en la reacción entre el líquido iónico y el Aluminio.
 - b) Para el LMP102 se obtiene una amplia zona de pasivación, dando lugar a la anodización del Aluminio y por lo tanto quedando la superficie protegida frente a la reacción con el líquido iónico.
 - c) En el caso del LEP102, también se observa una zona de pasivación para, posteriormente, producirse un comportamiento activo donde se produce la reacción de la superficie del Aluminio con el líquido iónico.

5. Se ha comprobado que el comportamiento pasivo-activo observado para el LEP102 resulta favorable para la formación de capas de reacción sobre la superficie del Aluminio. La formación de esta capa puede acelerarse mediante la aplicación de un potencial en la zona donde comienza a producirse la transpasivación de la curva de polarización. En este caso este potencial es de -4 V, y el tiempo se ha estimado en 2 horas.
6. Se ha estudiado la evolución de la formación de la capa mediante el análisis de la curva Intensidad-tiempo, donde se ha comprobado que la misma se ajusta a una nucleación tipo 3D instantánea.
7. Mediante la obtención de probetas y el análisis en el SEM se ha podido comprobar que la formación de la capa parece producirse de la siguiente forma:
 - a) Inicialmente se produce la erosión de la superficie del Aluminio, dejando al descubierto las partículas de segundas fases de la aleación. Estas partículas están compuestas principalmente de Al, Si, Mg y Fe. Esta fase se corresponde con el pronunciado incremento y descenso de la intensidad durante el ensayo de cronoamperimetría.
 - b) Posteriormente, comienza a formarse una capa rica en P y O que va cubriendo la superficie del Al y las partículas de segundas fases. Esta fase corresponde con la zona horizontal de la curva de Intensidad del ensayo.
 - c) Transcurridas 2 horas de ensayo se consigue que esta capa rica en P y O cubra la mayor parte de la superficie de ensayo. Un incremento en el tiempo no mejora la homogeneidad de la capa.
8. Se ha estudiado la resistencia al rayado de esta capa de reacción y se ha comparado con la del Aluminio sin recubrir. Se ha podido comprobar cómo la resistencia al rayado aumenta en un 85 % en las probetas recubiertas a 30 N de carga.

CAPÍTULO VII: BIBLIOGRAFÍA.

11.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] *Joaquín Salvador Hernández Márquez*. “**Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No. 161 de 36"Ø Rebombeo / Dos Bocas de la Región Marina Suroeste en la sonda de Campeche**”. Tesis Doctoral Universidad de las Américas Puebla (2002)
- [2] *Jose A. Gonzalez Fernández*. “**Teoría y practica de la lucha contra la corrosión**”. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid (1984).
- [3] *E. Otero Huerta* , “**Corrosión y degradación de materiales**”. Editorial Síntesis, (2001).
- [4] *ASM Handbook*, “**Corrosion**”, vol. 13, (1992).
- [5] *Francisco J. Pancorbo*. “**Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en edificación**”. Marcombo ediciones técnicas.
- [6] *Corte Morquecho, Daniel*. “**Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A42 en Solución de Agua al 3,5% de Cloruro de Sodio**”. Tesis, Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, (2010).
- [7] *Raul Coltters*. “**Análisis de fractura: Corrosión por picadura**”. <http://www.analisisdefractura.com/picaduras/corrosion-bajo-tension/>.
- [8] *S. Das, Y. L. Saraswathi, D. P. Mondal*. “**Erosive-Corrosive Wear of Aluminum Alloy Composites: Influence of Slurry Composition and Speed**”. *Wear*, (2006).
- [9] *W. Garcia, M. Armand*. “**Aluminium Corrosion in Room Temperature Molten Salt**”. *Journal of Power Sources*, (2004).
- [10] *P. Iglesias*. “**Propiedades tribológicas de materiales base Aluminio**”. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena, (2003).
- [11] *Ana Eva Jiménez Ballesta*. “**Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero**”. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, (2007)
- [12] *P. Wasserscheid, T. E. Welton (Eds.)*. “**Ionic Liquids in Synthesis**”. Wiley (2003).

- [13] *M. J. Earle, K. R. Seddon. “Ionic Liquids. Green Solvents for the Future”. Pure and Applied Chemistry, 72 (2000) 1391 - 1398.*
- [14] *www.solvionic.com <http://en.solvionic.com/family/ionic-liquids>.*
- [15] *H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen. “Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids”. Thermochimica Acta, (2000).*
- [16] *I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguinet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingartner. “Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies”. Journal of the American Chemical Society, 128 (2006), 13427 - 13434.*
- [17] *J. D. Holbrey, K. R. Seddon. “Ionic Liquids”. Clean Products and Processes, (1999).*
- [18] *Juan C. Caviedes O., Luis H. Avila V. “Líquidos iónicos como alternativa de disolventes verdes”.*
- [19] *A.E. Jiménez, J. Sanes, T. Espinosa, G. Martínez-Nicolás, M.D. Bermúdez. “Exploring wear and abrasive protection of light alloys via ionic liquid pretreatment”. Faraday Discussion 156: Tribology. Southampton, U.K. (2012).*
- [20] *A.E. Jiménez, J. Sanes, T. Espinosa, G. Martínez-Nicolás, M.D. Bermúdez. “Caracterización y estudio de la resistencia a la abrasión de recubrimientos obtenidos por inmersión de aleaciones de Magnesio en líquidos iónicos”. XII Congreso Nacional de Materiales. Alicante, España. (2012).*