

Estudio de interacciones superficiales y recubrimientos de líquidos iónicos sobre metales

Tulia Espinosa Rodríguez, María Dolores Bermúdez Olivares, José Sanes Molina
 Grupo de Investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial. Universidad Politécnica de Cartagena.
 Campus Muralla del Mar. Edificio Antiguo Hospital de Marina.
 C/ Dr. Fleming S/N. 30202. Cartagena (Murcia)
 Teléfono: 968 32 59 60
 E-mail: ter0@alu.upct.es

Resumen. Los líquidos iónicos (LIs) presentan excelentes propiedades físico-químicas que los convierten en sustitutos de otros compuestos convencionales en numerosas aplicaciones industriales. En el presente trabajo se estudian las interacciones entre líquidos iónicos y las superficies de algunos metales. Por un lado, a partir de líquidos iónicos derivados de fosfonio se han desarrollado nuevos recubrimientos superficiales nanoestructurados que incrementan la resistencia a la corrosión y al desgaste de dos tipos de aleaciones de magnesio. Por otro, se han llevado a cabo estudios de inmersión de cobre electrolítico puro en 20 líquidos iónicos con el fin de estudiar las reacciones de corrosión a las que dan lugar.

1. Introducción

Los líquidos iónicos (LIs) son sales fundidas [1] que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente y que generalmente están formados por cationes orgánicos voluminosos y aniones orgánicos o inorgánicos. Los LIs presentan una combinación única de propiedades, como son su nula inflamabilidad, amplia ventana electroquímica, elevada estabilidad térmica, amplio rango de *liquidus*, y, una de las más relevantes, presión de vapor prácticamente inexistente.

1.1. Interés de los líquidos iónicos en tribología

Entre otras muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, los LIs están produciendo un profundo impacto en ciencia de materiales y en tribología. Los LIs han mostrado una excelente capacidad como lubricantes de materiales metálicos y cerámicos en condiciones severas de deslizamiento, así como en la reducción de los coeficientes de fricción y tasas de desgaste de termoplásticos y de resinas epoxi.

La primera sal fundida que se encontraba en estado líquido a temperatura ambiente, nitrato de etilamonio ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]\text{NO}_3$), fue publicada por Walden in 1914 (P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci., 1(1914)1800; citado en la referencia [1]), pero no fue hasta 1992 en que Wilkes y Zaworotko [2] publicaron los primeros LIs estables en presencia de aire y agua, los derivados del catión 1-etil-3-metilimidazolio con los aniones tetrafluoroborato o hexafluorofosfato. Estos fueron los primeros LIs estudiados como lubricantes por W. Liu et al. en 2001 [3]. Desde entonces, varios grupos

de investigación han centrado su atención en el estudio del comportamiento tribológico de los LIs.

1.2. Interacciones superficiales. Líquidos iónicos en ingeniería de superficies

Tanto los resultados experimentales como los modelos teóricos confirman que la capacidad de los LIs para reducir los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de los materiales en deslizamiento puede atribuirse a la formación de películas ordenadas adsorbidas sobre las superficies (Fig. 1).

1.2.1. Interacciones con cobre electrolítico

Debido al uso de cobre en numerosos dispositivos electrónicos y baterías, sería interesante analizar el uso de los LIs como lubricantes y electrolitos en estos sistemas. Por ello, en el presente trabajo se estudia la corrosión provocada por 20 LIs en chapas de cobre electrolítico puro, con el fin de determinar cuál de ellos sería apto para estas aplicaciones. Otros autores [4] han estudiado el uso de líquidos iónicos de imidazolio como electrolitos en colectores de corriente de cobre y han demostrado que se produce una mejora en la estabilidad del cobre.

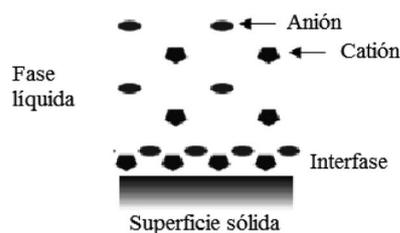


Figura 1. Interacciones LI-superficie

1.2.2. Interacciones con aleaciones ligeras de metales reactivos

Uno de los objetivos más importantes que intenta conseguir la investigación actual en tribología, es la reducción de la fricción y el desgaste de aleaciones ligeras de base aluminio, titanio y magnesio. 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. En la estrategia de proteger a las aleaciones ligeras frente al desgaste y la corrosión, resultados recientes de otros autores [5] han demostrado que los LIs pueden utilizarse para modificar la superficie mediante la deposición electroquímica de capas protectoras (Fig. 2). Hasta ahora estos depósitos procedentes de los LIs se han mostrado eficaces en la reducción de la corrosión por picaduras de aleaciones de magnesio. Por ello, se va a analizar la formación de estas películas sobre dos aleaciones de magnesio.

2. Procedimiento experimental

Se han estudiado las interacciones entre algunos líquidos iónicos y la superficie del cobre electrolítico puro, y de dos aleaciones de magnesio.

2.1. Cobre electrolítico

Se han llevado a cabo estudios sistemáticos de inmersión de cobre electrolítico puro en 20 líquidos iónicos (Tabla 1) con el fin de estudiar las reacciones de corrosión a las que dan lugar. Para ello, se han cortado placas de cobre de idéntico tamaño (20x20x1mm), a las que se le ha añadido un mililitro de cada uno de los 20 líquidos iónicos. Tras 6 días de exposición, se han limpiado las muestras con agua tipo I.

Una vez concluidos los períodos de inmersión, se han determinado los cambios de peso y de rugosidad y se han estudiado las capas superficiales mediante SEM (microscopía electrónica de barrido) y EDX (espectroscopía de energías dispersivas), así como mediante XPS (espectroscopía de fotoelectrones).

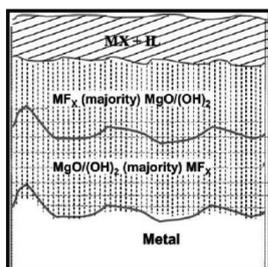


Figura 2. Estructura de recubrimientos de LIs sobre metales (M = aleaciones de Mg, Al, Zn; X = aniones de los LIs)

Tabla 1. Nomenclatura de los LIs utilizados con cobre electrolítico

LI	Líquido Iónico
1	Adipato de 2-hidroxi-dietanolamonio (DAd)
2	Salicilato de 2-hidroxi-dietanolamonio (DSa)
3	Oleato de 2-hidroxi-dietanolamonio (DO)
4	Succinato de 2-hidroxi-dietanolamonio (MSu)
5	Metilfosfonato de 1,3-dimetilimidazolio (LMP101)
6	Metilfosfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (LMP102)
7	Etilfosfonato de 1-Etil-3-metilimidazolio (LEP102)
8	Bis(trifluorometanosulfonil)amida de 1-etil-3-metilimidazolio (L-NTf102)
9	Bis(trifluorometanosulfonil)amida de 1-butil-3-metilimidazolio (L-NTf104)
10	Bis(trifluorometanosulfonil)amida de 1-hexil-3-metilimidazolio (L-NTf106)
11	Bis(trifluorometanosulfonil)amida de 1-octil-3-metilimidazolio (L-NTf108)
12	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio (L102)
13	Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (L106)
14	Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio (L108)
15	Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LP106)
16	Octilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio (L-Os102)
17	Tosilato (4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻) de 1-etil-3-metilimidazolio
18	Bis(trifluorometanosulfonil) amida de tetradecil(trihexil)fosfonio
19	Triflato (CF ₃ SO ₃ ⁻) de 1-etil-3-metilimidazolio
20	Dihidrógeno fosfato de amonio cuaternario (trialquil-hidroxi) (AMMOENG 112)

2.2. Aleaciones de magnesio

En este trabajo se presentan los recubrimientos superficiales obtenidos por inmersión de aleaciones de magnesio en LIs derivados de fosfonatos, libres de haluros y azufre.

En primer lugar, se han realizado ensayos con pequeñas placas de la aleación de magnesio AZ31B y el líquido iónico 6 de la Tabla 1 a temperatura ambiente, a 50 °C y con aplicación de un potencial eléctrico de -0,8 V. Para la realización de los ensayos de inmersión sin aplicación de potencial, el tiempo de exposición ha sido de 48 horas.

Por otra parte, se ha estudiado la interacción de tres probetas circulares de 25,5 mm de diámetro y de 2,1 mm de espesor de esta misma aleación de magnesio con un mililitro de los líquidos 5, 6 y 7 de la Tabla 1, por separado durante dos semanas. A su vez, se han evaluado las interacciones entre tres probetas de 24x12,6x2,1 mm de otra aleación de magnesio, la EZ33A, con 1 ml estos líquidos 5, 6 y 7 durante dos semanas.

Una vez finalizada la inmersión, las probetas se limpian con agua tipo I y se analizan los resultados mediante SEM y EDX, así como mediante XPS.

Además, mediante ensayos de rayado, se estudia la resistencia a la abrasión de los nuevos recubrimientos y se compara con la del metal base. Se han realizado ensayos de rayado progresivo con una carga entre 0 y 30 N en 3 mm de longitud.

3. Resultados

3.1. Interacciones cobre-LIs

Los resultados muestran que los LIs 1, 2, 3, 10 y 11 de la Tabla 1 no dan lugar a reacciones de corrosión, por lo que podrían utilizarse como lubricantes, electrolitos o inhibidores de la corrosión. Como muestran los resultados del análisis XPS, los LIs 4, 5, 7, 13, 16, y 15 dan lugar a reacciones con el cobre para formar óxidos de cobre (CuO y Cu_2O) y, en concreto, el 16, además de los óxidos, forma una capa de sulfato sobre la superficie del cobre produciéndose una corrosión severa (Fig. 3).

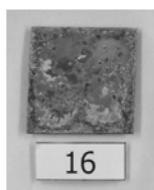


Figura 3. Chapa de cobre electrolítico puro atacada con líquido iónico 16

3.2. Interacciones aleaciones ligeras-LIs

Tras la inmersión de las probetas de las aleaciones de magnesio, en todos los casos estudiados se comprueba cómo se forma una película de fosfato sobre el material (Fig. 4). Dicha película, al tener mayor dureza que el material original, podría actuar como protectora. Por ello, se someten las piezas a ensayos de rayado para evaluar sus propiedades superficiales.

Se ha comprobado cómo la penetración en el material base es mayor que la que se produce con el recubrimiento obtenido mediante aplicación de un potencial eléctrico, así como con el recubrimiento obtenido mediante inmersión a 50°C durante 48 horas. Por otro lado, la inmersión a temperatura ambiente produce una capa cuyas propiedades frente al rayado son similares a las de la aleación base en ambas aleaciones, por lo que se protege frente a la corrosión sin alterar las propiedades mecánicas.

4. Conclusiones

Se ha estudiado la interacción de algunos líquidos iónicos con la superficie de metales. Por un lado, se ha demostrado que los líquidos 1, 2, 3, 10 y 11 no producen corrosión sobre cobre electrolítico puro, por lo que podrían ser utilizados como lubricantes, electrolitos o inhibidores de la corrosión con este metal. Por otro lado, se ha estudiado la formación de películas protectoras de fosfato sobre dos aleaciones de magnesio, la AZ31B y la EZ33A, comprobándose que, en la primera de ellas, la película formada tras la aplicación de un potencial eléctrico y la formada mediante inmersión de la probeta a 50°C tienen mejores propiedades frente al rayado que el metal base.

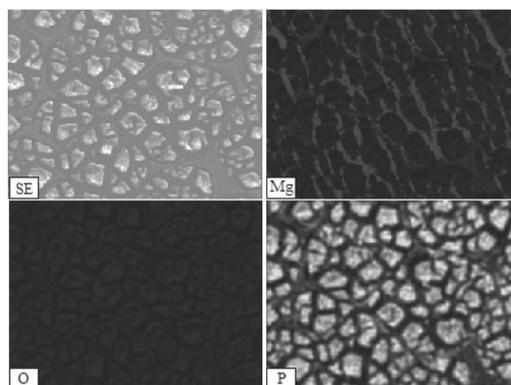


Figura 4. Imágenes SEM a 500x del recubrimiento de fosfato obtenido sobre la aleación EZ33A con el líquido iónico 7

Además, en el caso de la inmersión a temperatura ambiente, se ha demostrado que el material conserva las propiedades mecánicas superficiales, reduciéndose la corrosión gracias a la capa protectora.

Se propone ampliar el estudio y analizar la influencia de la aplicación de potencial y del aumento de temperatura en la aleación de magnesio EZ33A, así como evaluar otras propiedades superficiales y tribológicas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el MEC (Proyecto MAT2011-23162). Además, Tulia Espinosa agradece a la UPCT la Beca de Iniciación a la Actividad Investigadora concedida por dicho organismo.

Referencias

- [1] Wasserscheid P., Welton T. (eds.) (2008), "Ionic liquids in synthesis". 2nd ed. Wiley-VCH.
- [2] Wilkes J.S., Zaworotko M.J. (1992), "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids". J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 965.
- [3] Ye C., Liu W., Chen Y., Yu L. (2001), "Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant". Chem. Commun., pp. 2244-2245.
- [4] Peng C., Yang L., Fang S., Wang J., Zhang Z., Tachibana K., Yang Y., Zhao S. (2010), "Electrochemical behavior of copper current collector in imidazolium-based ionic liquid electrolytes". J Appl Electrochem pp. 653-662, vol. 40.
- [5] Macfarlane D.R., Forsyth M., Howlett P. C., Pringle J. M., Sun J., Annat G., Neil W., Izgorodina E.I. (2007), "Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial Electrochemistry". Accounts of Chemical Research, pp. 1165-1173, vol. 40.