

Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Caracterización y resistencia a la abrasión de aleaciones de magnesio con recubrimientos obtenidos a partir de líquidos iónicos

Titulación: Ingeniería Industrial
Intensificación: En estructuras
Alumno/a: Ismael Barba Gázquez
Director/a/s: M^a Dolores Bermúdez Olivares
Ana Eva Jiménez Ballesta

Cartagena, a 26 de Septiembre de 2012

Caracterización y resistencia a la abrasión de aleaciones de magnesio con recubrimientos obtenidos a partir de líquidos iónicos

Ismael Barba Gázquez

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MATERIALES Y FABRICACIÓN

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

ÍNDICE

ABREVIATURAS	1
PRESENTACIÓN	2
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	4
1.1 Corrosión	4
1.1.1 Definición de corrosión.....	4
1.1.2 Clasificación y características de los procesos de corrosión	4
1.2 Cinética de corrosión	7
1.2.1 Curvas de polarización	7
1.2.2 Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión.....	8
1.2.3 Características generales de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión.....	8
1.3 Pasivación	9
1.3.1 Concepto.....	9
1.3.2 Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivables	10
2.1 Magnesio	12
2.1.1 Características físico-químicas.....	12
2.1.2 Obtención del magnesio	12
2.1.3 Propiedades mecánicas	13
2.1.4 Especificaciones	14
2.1.5 Resistencia a la corrosión del magnesio	14
3.1 Líquidos Iónicos	15
3.1.1 Introducción.....	15
3.1.2 Propiedades físico-químicas	16
3.1.3 Estructura y organización de los LIs.....	17
3.1.4 Clasificación	18
3.1.5 Aplicaciones	19
3.1.6 Puntos débiles de los líquidos iónicos	21
3.1.7 Comportamiento frente a la corrosión.....	21
3.1.8 Formación de capas protectoras a partir de líquidos iónicos.....	22
CAPÍTULO II: OBJETIVOS DEL PROYECTO	26
CAPÍTULO III: EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	28

1. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	28
1.1 Preparación de las probetas	28
1.1.1 Cortadora de precisión	28
1.1.2 Pulidora metalográfica	28
1.1.3 Dimensiones de las probetas.....	30
1.2 Medida de la rugosidad	31
1.2.1 Rugosímetro	31
1.2.2 Perfilómetro óptico de no contacto	31
1.3 Determinación del ángulo de contacto	32
1.4 Ensayos de gota e inmersión	32
1.4.1 Horno de vacío.....	32
1.5 Ensayos electroquímicos	33
1.5.1 Potenciostato.....	33
1.5.2 Electrodo de referencia AgCl	34
1.5.3 Celda electrolítica	34
1.5.4 Conexión al potenciostato.....	35
1.6 Ensayos de rayado	35
1.7 Obtención de resultados	36
1.7.1 Microscopio óptico	36
1.7.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	36
2. MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.....	38
2.1 Aleaciones de magnesio	38
2.1.1 Mg AZ31B.....	38
2.1.2 Mg EZ33A.....	40
2.2 Líquidos iónicos.....	41
2.2.1 LMP 101	41
2.2.2 LMP 102	42
2.2.3 LEP 102.....	43
CAPÍTULO IV: PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	46
1. INTRODUCCIÓN	46
2. ENSAYOS DE GOTA.....	47
2.1 Procedimiento experimental ensayos de gota	47
2.2 Probeta de ensayo	47
2.2.1 Tipo de probeta	48

2.2.2	Corte probeta.....	48
2.2.3	Desbastado general	48
2.2.4	Marcado.....	48
2.3	Medida de la rugosidad	48
2.3.1	Perfilómetro de contacto.....	49
2.3.2	Perfilómetro de no contacto	49
2.4	Procesado de datos	49
3.	ENSAYOS DE INMERSIÓN.....	50
3.1	Procedimiento experimental ensayos de inmersión.....	50
3.2	Ensayo de inmersión.....	50
3.2.1	Inmersión de las probetas	50
4.	ENSAYOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.....	51
4.1	Procedimiento experimental ensayos electroquímicos	51
4.2	Probeta de ensayo	52
4.2.1	Tipo de probeta	52
4.2.2	Corte, desbastado general, marcado y medida de rugosidad.....	52
4.3	Ensayo electroquímico	52
4.3.1	Preparación celda electrolítica	52
4.3.2	Conexión al potencióstato.....	53
4.4	Procesado de datos	54
CAPÍTULO V: DISCUSIÓN DE RESULTADOS		56
1.	ÁNGULO DE CONTACTO	56
1.1	Introducción al ángulo de contacto	56
1.2	Interacción de contacto aleación de magnesio MgAZ31B con LI LMP101	57
1.3	Interacción de contacto aleación de magnesio MgAZ31B con LI LMP102.....	58
1.4	Interacción de contacto aleación de magnesio MgAZ31B con LI LEP102	59
1.5	Conclusiones.....	59
2.	ENSAYOS DE GOTA.....	60
2.1	Descripción ensayo	60
2.1.1	Muestras empleadas en los ensayos	60
2.2	Ensayo a 25°C	61
2.2.1	Ensayo a 25°C con MgAZ31B.....	61
2.2.2	Ensayo a 25°C con MgEZ33A	65
2.2.3	Conclusiones ensayo.....	67

2.3 Ensayo a 50°C	67
2.3.1 Ensayo a 50°C con MgAZ31B.....	68
2.3.2 Ensayos de rayado progresivo sobre Mg AZ31B con recubrimiento obtenido por gota a 50°C durante 48h.....	70
2.4 Comparativa entre los ensayos a 25°C y 50°C	71
3. ENSAYOS DE INMERSIÓN.....	72
3.1 Descripción ensayo	72
3.1.1 Muestras empleadas en inmersión a 50°C.....	73
3.2 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg AZ31B + LMP101	73
3.3 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg AZ31B + LMP102	76
3.4 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg AZ31B + LEP102	76
3.5 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg EZ33A + LMP101	77
3.6 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg EZ33A + LMP102	78
3.7 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg EZ33A + LEP102.....	78
4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.....	79
4.1 Descripción ensayo	79
4.1.1 Muestras empleadas en el ensayo electroquímico	79
4.2 Ensayo electroquímico con MgAZ31B + LMP101	80
4.2.1 Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP)	80
4.2.2 Trazado de la curva de polarización	81
4.2.3 Cronoamperimetría	82
4.2.4 SEM y EDS	84
4.3 Ensayo electroquímico con MgAZ31B + LMP102	85
4.3.1 SEM y EDS	86
4.4 Ensayo electroquímico con MgAZ31B + LEP102.....	87
4.4.1 SEM y EDS	87
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES	92
BIBLIOGRAFÍA	96

ABREVIATURAS

s	Segundos
h	horas
LI	Líquido Iónico
AZ31B	Aleación de Magnesio (Aleantes: Aluminio 3%, Zinc 1%)
EZ33A	Aleación de Magnesio (Aleantes: Aluminio 3%, Zinc 3%)
LMP101	Metilfosfonato de 1,3-dimetilimidazolio
LMP102	Metilfosfonato de 1-etil-3 metilimidazolio
LEP102	Etilfosfonato de 1-etil-3 metilimidazolio
EDS	Electron Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia Electrónica de Barrido)
SEM	Microscopía electrónica de Barrido
OCP	Ensayo electroquímico de potencial libre
Ra	Rugosidad media
Rt	Rugosidad total
Sa	Altura media
Sq	Altura total
Ecorr	Potencial de Corrosión
Icorr	Intensidad de corrosión
Atm	Atmósfera (presión)
Ef	Potencial de Flade
Ep	Potencial de pasivación
E_{TP}	Potencial de transpasivación
E*_p	Potencial de picadura
Er	Potencial de ruptura
Epr	Potencial de protección
I_{cr}	Intensidad de corriente crítica

PRESENTACIÓN

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; Sin embargo la dureza de estas aleaciones es baja, por ello se ha estudiado una estrategia para proteger las aleaciones ligeras frente al desgaste y la corrosión, utilizando LIs que contienen F, P y S para modificar la superficie mediante la deposición electroquímica de capas protectoras.

Por tanto, el principal objetivo de este proyecto será conseguir la formación de un recubrimiento sobre las aleaciones de magnesio MgAZ31B y MgEZ33A a partir de los líquidos iónicos LPM101, LMP102 y LEP102, mejorando las propiedades del metal base, con realización de ensayos de gota, inmersión y electroquímicos.

Los líquidos iónicos (LIs) son sales fundidas 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.

Además, 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 han estudiado las interacciones entre líquidos iónicos y el magnesio. 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.

El presente trabajo está formado de una parte teórica donde se explica al lector los conceptos previos y necesarios para facilitar la comprensión del estudio realizado, y una parte experimental, donde se describirán los experimentos realizados, analizando todo resultado mediante microscopía óptica y electrónica.

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

Cartagena, a 26 de Septiembre de 2012



CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Corrosión

1.1.1 Definición de corrosión

En el presente trabajo se va a obtener un recubrimiento sobre aleaciones de magnesio en inmersión en líquidos iónicos mediante técnicas electroquímicas asociadas a procesos de corrosión, por lo que se va a explicar este concepto.

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

La importancia de la corrosión dentro de la Ingeniería de Materiales moderna surge a partir de la sustitución parcial de los materiales utilizados típicamente por el hombre en sus albores (oro, plata, cobre) a través de unos nuevos que son menos nobles y más económicos. La corrosión causa un enorme daño a la economía de los países. Esto se manifiesta en las pérdidas irreversibles anualmente de millones de toneladas de metales, es más entre el 3 y el 4% del PIB de un país se pierde como consecuencia de los procesos de corrosión y degradación de materiales. También se estima que entre el 20 y el 25% de estas pérdidas puede evitarse si se utilizan los materiales y métodos de protección adecuados. Por tanto, el estudio de fenómenos de corrosión y métodos de protección sigue siendo de gran importancia tecnológica hoy en día.

1.1.2 Clasificación y características de los procesos de corrosión

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

➤ Clasificación según la morfología del ataque:

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

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

c) Corrosión por picaduras. El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez. El fenómeno se da preferentemente en materiales metálicos pasivables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva. La

pérdida de material es pequeña debido a lo reducido de la superficie afectada, pero los daños que puede causar a menudo son importantes.

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

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

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

➤ Clasificación según el mecanismo:

Esta clasificación es, sin duda, la más importante desde el punto de vista científico, los dos tipos de que contempla esta clasificación son corrosión electroquímica y corrosión directa:

a) Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica se debe a la actuación de pilas electroquímicas, en las que el metal sufre disolución en las regiones anódicas. El proceso, por tanto, no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones catódicas no hay ataque.

La corrosión electroquímica se da cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica (agua, soluciones salinas o humedad de la atmósfera y de los suelos). De acuerdo con esto, la presencia de moléculas de agua sobre la superficie es la condición necesaria para que ocurra la corrosión electroquímica.

La unión eléctrica entre dos metales distintos sumergidos en una solución conductora, genera una corriente eléctrica debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos metales. El paso de carga a través del líquido (electrolito) consiste en el movimiento de aniones y cationes que la transportan hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente.

La superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (zona anódica) es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ión positivo.

La superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (catódica) permanece inmune al ataque. Ella recibe, a través de la masa metálica, los electrones

liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito en los procesos de reducción catódica.

En la mayoría de los casos actúa como captador de electrones el O₂, disuelto en el electrolito en medios neutros y alcalinos, o el H⁺ en medio ácido.

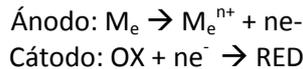
Las reacciones en el cátodo son:



El gradiente de energía necesario para separar un electrón, en la ionización de un átomo metálico, determina la mayor o menor afinidad del metal por el electrón y cambia de un metal a otro. Serán activos los metales de baja energía de ionización y nobles los que la posean alta.

En el contacto entre metales o regiones metálicas de actividad diversa, las áreas más activas tienden a ser los ánodos de las pilas de corrosión. Sobre ellas se localiza, por tanto, el ataque electroquímico, que necesariamente ha de estar acompañado por un proceso de reducción en el cátodo.

Las reacciones electroquímicas básicas son:



Las características básicas de un proceso de corrosión electroquímica son:

- Se da en presencia de un electrolito.
- Se suele dar a temperaturas moderadas (inferiores a 100- 150°C).
- Se localiza sobre las regiones de comportamiento anódico.
- La circulación de electrones tiene lugar desde el ánodo hasta el cátodo a través del propio metal.
- El circuito se cierra a través del electrolito mediante el transporte de carga por parte de los iones.

Los productos primarios de corrosión más habituales (cuando la reacción catódica es la electronización del O₂) son hidróxidos que se forman en el seno del electrolito aunque pueden, posteriormente, fijarse sobre la superficie metálica introduciendo un cierto efecto barrera sólida entre el metal y el medio agresivo dificultando ligeramente la posterior reacción heterogénea metal-líquido (corrosión) en la interfase.

b) Corrosión directa

Se fundamenta cuando el material metálico opera a alta temperatura y por tanto no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica. Este mecanismo es característico de materiales metálicos expuestos a gases y vapores calientes.

El mecanismo consiste en la reacción química heterogénea directa entre la superficie metálica y un gas agresivo que generalmente es el O₂, con formación de películas de óxido, a través de reacciones del tipo: $2\text{M} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MO}$.

La reacción tiene las mismas posibilidades de producirse sobre cualquier punto de la superficie, por lo que el fenómeno, desde el punto de vista morfológico, suele ser homogéneo o generalizado.

1.2 Cinética de corrosión

La velocidad de corrosión está directamente relacionada con la intensidad de corriente que circula por la pila de corrosión. Si E_c y E_a son los potenciales catódico y anódico y R la resistencia total del circuito eléctrico en una pila de corrosión, el valor de la intensidad se obtiene aplicando la ley de Ohm:

$$I = (E_c - E_a) / R$$

Un instante antes de que la pila comience a funcionar E_c y E_a serían los correspondientes potenciales de Nernst (potencial de equilibrio electroquímico) para las reacciones catódica y anódica, pero en el momento en que la pila entra en actividad y comienza a pasar corriente, debido a un fenómeno que se conoce como *polarización*, los potenciales de ánodo y cátodo cambian. Existe por tanto una relación entre los valores de corriente y potencial que quedan ligados por una función matemática $f(E, I) = 0$. La representación gráfica de la citada función tomando como ejes de coordenadas E e I se conoce como *curva de polarización*.

En concreto, el potencial para la reacción catódica disminuye y el anódico aumenta hasta que ambos se estabilizan. A partir de los valores del potencial estabilizado es posible establecer el valor de la corriente y, por tanto, de la velocidad de corrosión.

El potencial al que trabaja un metal que está sufriendo corrosión es un potencial intermedio al correspondiente a ánodos y cátodos en circuito abierto, conocido como *potencial de corrosión* (E_{corr}). El valor de intensidad a la cual se produce, se conoce como *corriente de corrosión*, I_{corr} . Según la ley de Faraday, la velocidad de corrosión de las áreas anódicas de una superficie metálica es proporcional a I_{corr} . Se puede calcular la velocidad de corrosión de un metal si se dispone de datos sobre los potenciales en circuito abierto para las reacciones anódica y catódica y de las correspondientes curvas de polarización.

1.2.1 Curvas de polarización

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

1.2.2 Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión.

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

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, o como consecuencia de haberse alcanzado la corriente límite de difusión.

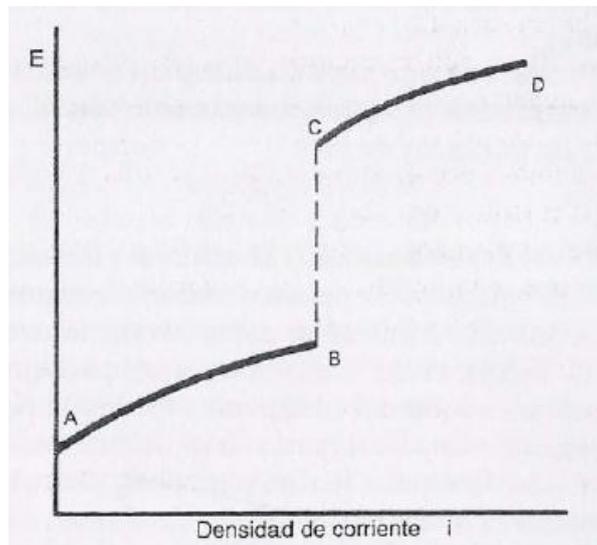


Figura 1: Trazado característico de las curvas de polarización anódica correspondientes a fenómenos de corrosión.

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).



1.2.3 Características generales 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. 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.

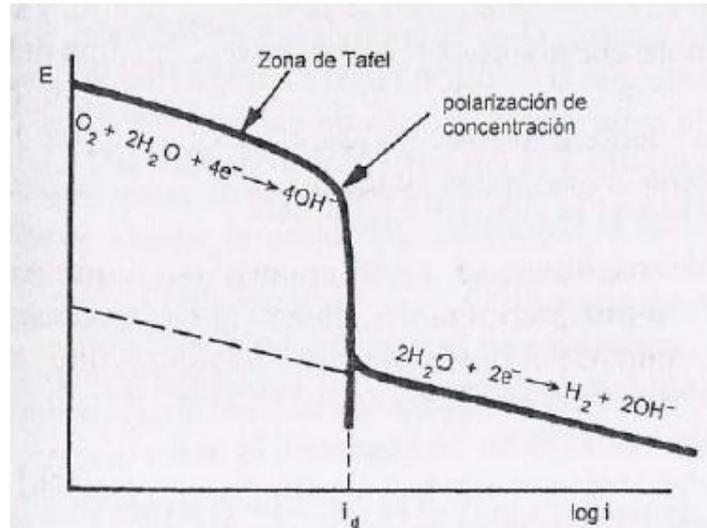


Figura 2: Trazado general de la curva de polarización catódica para un material metálico en contacto con un medio aireado a pH neutro

1.3 Pasivación

1.3.1 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.

1.3.2 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.

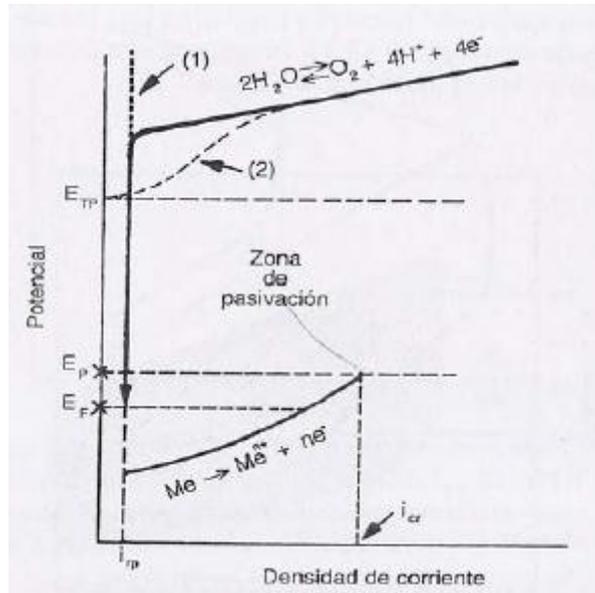


Figura 3: Curva polarización anódica

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

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

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

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

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

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

Si se lleva a cabo el trazado de la curva de retorno, es decir, si después de completar el trazado de la curva de pasivación se van imponiendo potenciales cada vez más bajos, al llegar al potencial de pasivación y superarlo no se produce un aumento brusco de intensidad como sería previsible si la curva de retorno coincidiera en la original. Solo hasta alcanzar un potencial muy próximo pero algo inferior a E_p , se produce el aumento en el registro de intensidad. A este potencial de reactivación se le conoce como potencial de Flade (E_f).

La diferencia entre E_p y E_f se debe a impedimentos cinéticos en el proceso de disolución de la película pasiva que están muy ligados a las características de la propia capa pasiva y del medio agresivo en su contacto. La película pasiva, una vez formada, se mantiene estable en el intervalo de potenciales comprendido entre E_{TP} y E_f . Potenciales de Flade positivos denotan condiciones favorables para la formación de la capa pasiva y estabilidad de la misma, mientras que valores negativos indican poca estabilidad de la película.

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

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

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.

2.1 Magnesio

La aleación que se va a utilizar para llevar a cabo los ensayos de obtención de recubrimientos tiene como componente principal el magnesio. El magnesio (Mg) es un metal blanco plateado y muy ligero, metal del que hay reservas naturales considerables y que en la corteza terrestre ocupa el octavo lugar decreciente en abundancia (2,2 %), mientras que representa el 0,13 % del agua del mar (1,3 kg/m³), lo cual le hace un metal prácticamente inagotable.

Se halla presente en la dolomía, la carnalita, el amianto, la espuma de mar o sepiolita, la giobertita, y como cloruros o sulfatos en el agua de mar.

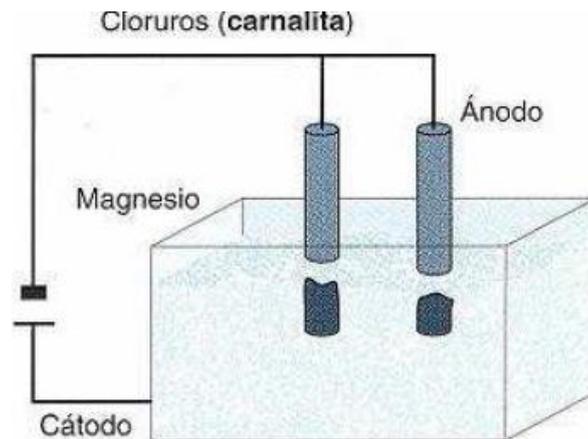
2.1.1 Características físico-químicas

- Densidad: 1,738 gr/cm³
- Temperatura de fusión: 648,8 °C
- Temperatura de ebullición: 1090°C
- Masa atómica: 24,305 gr/mol
- Módulo de Young: 45.10⁹ Pa
- Módulo de rigidez: 17.10⁹ Pa
- Módulo de Poisson: 0,29
- Dureza Brinell: 26 Hb
- Resistividad eléctrica: 4,4.10⁻⁸ Ωm
- Reflectividad: 74%
- Alargamiento 5%

2.1.2 Obtención del magnesio

Existen dos métodos, dependiendo del mineral de magnesio:

2.1.2.1 Electrólisis



Se obtiene por electrólisis. El magnesio sube a la superficie, ya que tiene menos densidad que la mezcla de sales fundidas. La cuba tiene que ser metálica y actúa como cátodo.

Figura 4: Obtención de Magnesio por electrólisis

2.1.2.2 Por reducción

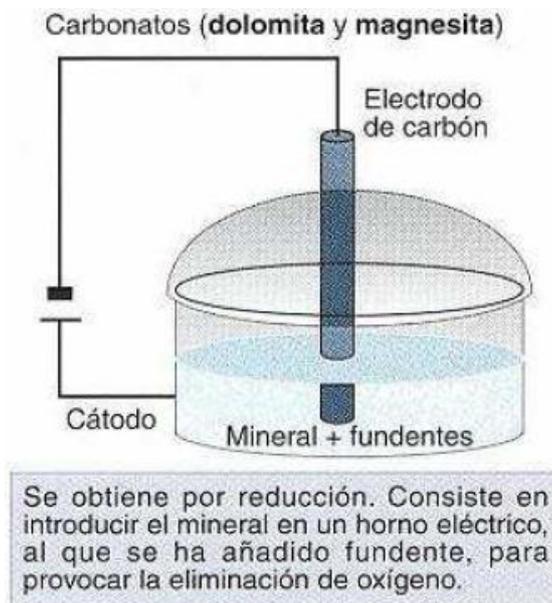


Figura 5: Obtención de magnesio por reducción

2.1.3 Propiedades mecánicas

El magnesio puro tiene poca resistencia mecánica y plasticidad, su poca plasticidad es debida a que su red es hexagonal y posee pocos planos de deslizamiento. Sus bajas propiedades mecánicas excluyen la posibilidad de utilizarlo en estado puro como material estructural, pero aleado y tratado térmicamente puede mejorar sus propiedades mecánicas. Como el más liviano metal estructural disponible, la combinación de baja densidad y buena resistencia mecánica de las aleaciones de magnesio resulta en una alta relación resistencia-peso. Sobre esta base, es comparable con la mayoría de los materiales estructurales comunes.

Los efectos de los elementos de aleación son los siguientes:

ELEMENTO	EFEECTO
<i>Al</i>	Permite aumentar la resistencia y afinar el grano.
<i>Mn</i>	Permite la eliminación de impurezas mediante precipitación, lo que mejora la resistencia a la corrosión.
<i>Zn</i>	Contribuye al afino de grano, aunque no debe incorporarse en demasiada cantidad pues provocaría fisuración en caliente durante la solidificación.
<i>Zr</i>	Contribuye en gran medida al afino de grano, con lo que mejora la ductilidad pero no beneficia en la resistencia.
<i>Ce, La, Nd y Pr</i>	La adición de pequeñas cantidades de estos elementos mejora enormemente la resistencia a la fluencia en caliente hasta unos 250 °C, pero estas aleaciones binarias tienen baja resistencia a la tracción.
<i>Th</i>	Pequeñas cantidades de este aleante mejoran la resistencia a la fluencia en caliente hasta 350 °C, y evita la microporosidad y la fragilización de las aleaciones Mg-Zn, a la vez que aumenta su ductilidad. Su presencia mejora la moldeabilidad y soldabilidad.
<i>Ag</i>	Mejora considerablemente la resistencia a la tracción.

Debido a su bajo módulo de elasticidad, las aleaciones de magnesio pueden absorber energía elásticamente. Combinado con tensiones moderadas, esto provee excelente resistencia al rayado y alta capacidad de amortiguamiento. El magnesio aleado posee buena resistencia a la fatiga y se comporta particularmente bien en aplicaciones que involucran un gran número de ciclos de tensiones relativamente bajas. Sin embargo, el metal es sensible a la concentración de tensiones, por lo que deberían evitarse muescas, aristas agudas y cambios abruptos de sección.

2.1.4 Especificaciones

Las aleaciones de magnesio son designadas por un sistema establecido por la A.S.T.M. (Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales), que cubre tanto composiciones químicas como durezas.

Su designación está formada por 1-2 letras (que representan los dos aleantes principales ordenados por orden decreciente de porcentaje), 2-3 cifras (que representan el contenido porcentual de los aleantes, en el mismo orden que las letras), y una letra final (correlativa en función de la evolución de la aleación, lo que en la práctica sirve para indicar la presencia de otros aleantes diferentes de los principales).

Las letras que designan los constituyentes aleantes más comunes son:

A	Aluminio
E	Tierras raras
H	Torio
K	Circonio
L	Litio
M	Manganeso
Q	Plata
S	Silicio
Z	Zinc

Por ejemplo, la principal aleación de magnesio estudiada en el proyecto, Mg AZ31B, se define de la siguiente manera: contiene 3% de aluminio (código de letra A) y 1% de zinc (código de letra Z).

2.1.5 Resistencia a la corrosión del magnesio

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

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

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

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

3.1 Líquidos Iónicos

3.1.1 Introducción

Como ya se ha dicho, para la formación de las capas sobre el magnesio, se van a utilizar tres líquidos iónicos.

Durante el siglo XX, “líquido iónico” era un término que se utilizaba para referirse a las “sales fundidas”. Actualmente, el término se aplica para definir unas sales que existen en estado líquido a temperatura ambiente o bajas temperaturas, por debajo de 373K.

Los líquidos iónicos están formados por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. El catión suele tener un alto grado de simetría lo que conduce a una energía de unión pequeña y, por tanto, un bajo punto de fusión. Los iones de estas sales están débilmente unidos y, ya que se suelen mantener en estado líquido a temperatura ambiente, son llamados RTILs (en inglés, room temperature ionic liquids).

Los líquidos iónicos, LIs, tienen un gran historial de investigación por las numerosas aplicaciones que presentan. Al principio, sus aplicaciones eran limitadas porque, al ser sensibles a la humedad, se debían manejar en una caja cerrada.

Tras la primera síntesis de LIs estables con la humedad en 1992 por Wilkes y Zawarotko y Cooper y O'Sullivan, sus excepcionales propiedades físico-químicas se han utilizado en numerosos campos de la ciencia, de tal forma que el número de patentes de aplicaciones ha crecido exponencialmente.

Aunque, inicialmente estos materiales fueron desarrollados para su uso como electrolitos, hay muchos factores que han potenciado el interés por los LIs, como su alta conductividad eléctrica, su amplio rango de *liquidus*, su estabilidad térmica, la presión de vapor tan baja que tienen y la facilidad de acomodar sus propiedades físico-químicas a las condiciones deseadas modificando su estructura. El hecho de que tengan una baja volatilidad e inflamabilidad, llegando a ser prácticamente nula en algunos casos, hace que sean más seguros que los disolventes orgánicos utilizados normalmente. Además, esto hace que sean más respetuosos con el medioambiente.

La hibridación de los LIs y otros materiales proporciona materiales cuasi-sólidos que se pueden usar para la fabricación de diferentes dispositivos. También se está estudiando su aplicación como medio de reacción en síntesis química y en síntesis de nanomateriales.

Además, la baja presión de vapor de estas sustancias permite la fabricación de dispositivos electroquímicos que trabajan en condiciones por debajo de las condiciones ambientales y de vacío, como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para el análisis de líquidos, microscopía electrónica de líquidos, introducción física de vapor en líquidos, etc.

Con todo esto se observa la alta versatilidad de estas sustancias en las aplicaciones industriales.

3.1.2 Propiedades físico-químicas

Las propiedades físicas y químicas de los LIs vienen determinadas por la composición y estructura de los aniones y cationes que los forman. De esta forma, podemos ajustarlas variando la estructura y combinaciones de cationes y aniones, siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales.

A continuación se explican brevemente las propiedades físico-químicas en función del tipo de cadena presente en el LI.

➤ *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. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.

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

➤ *Temperatura de descomposición.*

El límite superior del rango de liquidus es usualmente fronterizo con la temperatura de descomposición térmica en los LIs, 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: $\text{Cl}^- < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

➤ *Viscosidad.*

Las viscosidades de los LI a temperatura ambiente van desde unos 10 cP hasta valores de más de 500 cP , dependiendo su valor fuertemente de la temperatura, la presión y las impurezas. Para LI con el mismo anión, la tendencia es que a cadenas alquilo más largas, se obtengan fluidos más viscosos.

➤ *Densidad.*

Las densidades registradas para los LIs 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 LIs con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible, cambiando el anión de Cl^- a PF_6^- . Sin embargo, el agua es la impureza más común en los LIs, 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 LIs tienden a ser inmiscibles con ellos.

➤ *Polaridad.*

Se ha determinado que la constante dieléctrica “ ϵ ” de los LIs se encuentra entre 8,8 y 15,2, disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica. Para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión, pudiendo ajustarse el valor de “ ϵ ” mediante cambios del catión y el anión del LI.

3.1.3 Estructura y organización de los LIs

Como hemos podido ver en los apartados anteriores, el conocimiento de la estructura de los LI 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 LI.

3.1.3.1 Estructura de los LIs puros

3.1.3.1.1 Organización estructural en estado sólido

En estado sólido se ha comprobado que, efectivamente, los LI 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.

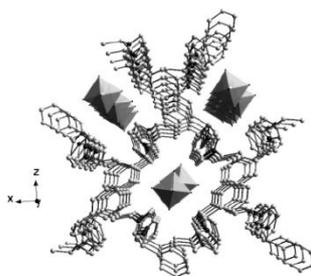


Figura 6: Estructura cristalina del hexafluorofosfato de 1,3-dimetilbenzilimidazolio (los octaedros representan los aniones de hexafluorofosfato).

3.1.4 Clasificación

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

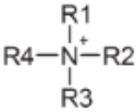
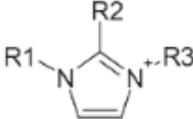
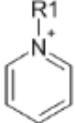
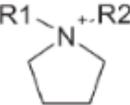
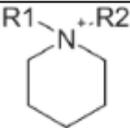
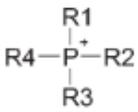
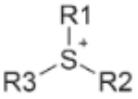
Familia	Nombre del catión	Símbolo
1	Tetralquilamonio $R_1R_2R_3R_4N^+$	
2	Trialkylimidazolio $R_1R_2R_3Im^+$	
3	Alquilpiridinio R_1Py^+	
4	Dialquilpirrolidinio $R_1R_2Pyr^+$	
5	Dialquilpiperidinio $R_1R_2Pip^+$	
6	Tetralquilsulfonio $R_1R_2R_3R_4P^+$	
7	Trialkilsulfonio $R_1R_2R_3S^+$	
Cadenas laterales comunes	CH ₃ (Me), C ₂ H ₅ (Et), n-C ₃ H ₇ (Pr), n-C ₄ H ₉ (Bu), n-C ₆ H ₁₃ (Hex), n-C ₈ H ₁₇ (Oct), n-C ₁₀ H ₂₁ (Dec), n-C ₁₆ H ₃₃ (Hexde), CH ₂ (OH)C ₂ H ₄ (HydroPr), CH ₃ OCH ₂ (MeOMe), CH ₃ OC ₂ H ₄ (MeOEt)	
Aniones comunes	BF ₄ ⁻ , B(CN) ₄ ⁻ , CH ₃ BF ₃ ⁻ , CH ₂ CHBF ₃ ⁻ , CF ₃ BF ₃ ⁻ , C ₂ F ₅ BF ₃ ⁻ , n-C ₃ F ₇ BF ₃ ⁻ , n-C ₄ F ₉ BF ₃ ⁻ , PF ₆ ⁻ , (C ₂ F ₅) ₃ PF ₃ ⁻ (FAP ⁻), CH ₃ CO ₂ ⁻ , CF ₃ CO ₂ ⁻ , CF ₃ SO ₃ ⁻ (TfO ⁻), N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻ (TfN ⁻), N(COOCF ₃)(SO ₂ CF ₃) ⁻ , N(SO ₂ F) ₂ ⁻ , EtOSO ₃ ⁻ , N(CN) ₂ ⁻ , C(CN) ₃ ⁻ , SCN ⁻ , SeCN ⁻ , CuCl ₂ ⁻ , AlCl ₄ ⁻ , ZnCl ₄ ²⁻ , etc.	

Figura 7: Cationes y aniones típicos utilizados para preparar líquidos iónicos.

3.1.5 Aplicaciones

Debido a su extremadamente baja volatilidad, los LIs 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.

En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LIs 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 LIs 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 LIs 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 mS·cm⁻¹ respectivamente) de los LIs, 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 LIs 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 LI.

➤ *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 LI.

➤ *Química analítica.*

Los LIs 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 LIs 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 LIs 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 LIs 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 LIs 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 LIs tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En el siguiente apartado se hará una revisión de los resultados obtenidos en lubricación con estos materiales.

➤ *Otras.*

Otras aplicaciones más puntuales de los LI 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 LIs 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.

Sin embargo, la implementación de los LI 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 LIs 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 LIs 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 LIs 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 LIs.

3.1.6 Puntos débiles de los líquidos iónicos

A pesar de sus excelentes propiedades físico-químicas, no todo son ventajas en lo relativo a líquidos iónicos, como ya se ha adelantado.

Por un lado, su coste es mayor que el de otros compuestos orgánicos convencionales, aunque se está intentando reducir.

Por otro lado, a la hora de implementar los LIs en aplicaciones industriales, además del coste, hay que evaluar la disponibilidad, la pureza, la estabilidad, la corrosión y la posibilidad de reciclado o reutilización y existe una falta de información sobre estos temas y sobre propiedades fundamentales como la biodegradabilidad y la toxicidad. Se está realizando mucho trabajo recientemente para estimar estas propiedades pero falta ampliarlo y referirlo también a los líquidos iónicos en disolución acuosa. Además, algunos LIs son sensibles a la humedad.

Por ello, hay tres aspectos que solucionar en lo relativo a líquidos iónicos:

- La falta de información sistemática en las propiedades físicas para que se puedan utilizar con facilidad en aplicaciones industriales.
- La forma de preparar líquidos iónicos libres de impurezas, como agua, haluros, plata u otros iones metálicos, que influyen en las propiedades físicas de los LIs como la densidad, viscosidad, la resonancia magnética, etc.
- El que no todos los líquidos iónicos son en realidad “verdes”. Hay algunos líquidos iónicos que se descomponen dando productos como el HF, que es altamente tóxico.

3.1.7 Comportamiento frente a la corrosión

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

La corrosión está muy relacionada con la composición química tanto del catión como del anión. Los aniones tienen una gran influencia en las propiedades tribológicas de los LIs. Los aniones hidrófobos como BF₄ y PF₆ pueden causar corrosión en el acero bajo condiciones húmedas. Sin embargo, existen otros aniones menos corrosivos.

Se ha propuesto que la longitud de la cadena lateral del catión influye en la corrosión. Algunos autores demuestran como la corrosión decrece cuando se incrementa la longitud de la cadena del sustituyente del grupo alquilo. Por otro lado, la corrosión se produce en mayor medida cuando las superficies metálicas se recubren con un LI rico en fluoruros.

Determinados LIs con catión imidazolio y con aniones como el bis (trifluorometanosulfonil) amida sufren corrosión a altas temperaturas. Si se someten a 200°C en el aire durante 1000 horas, se forman depósitos sólidos o el LI se transforma en un líquido oscuro, lo que indica que se ha producido una oxidación térmica. Esto se puede atribuir a la ruptura de los enlaces C-N en la descomposición del catión imidazolio.

Los contactos acero/acero lubricados con LIs pueden presentar corrosión a altas temperaturas debido a la reacción entre los LIs y las superficies deslizantes. Para evitarlo, se han diseñado nuevos LIs dicatiónicos sustituidos con grupos alquilo o polifluoroalquilo.

Recientemente, han comprobado cómo la presencia del grupo vinil en los LIs de imidazolio reduce la corrosión y permiten alcanzar presiones extremas de incluso 1500 N a 150°C. **Basándose en el análisis XPS, estos LIs podrían interactuar con la superficie del acero formándose una capa protectora.** Además, se consigue una buena lubricación y baja corrosión a alta temperatura.

Por otro lado, en aleaciones ligeras de aluminio, se ha estudiado la corrosión y fenómenos de corrosión-erosión. Se ha observado que no se produce corrosión cuando se utilizan LIs puros, pero sí en presencia de agua, probablemente debido a la hidrólisis del anión y formación de fluoruros.

Para reducir la corrosión que producen los LIs sobre las superficies en las que son aplicados, se han propuestos dos métodos:

- Seleccionar aniones más hidrófobos para reducir la hidrólisis.
- Incorporar aditivos anticorrosivos al LI como el benzotriazol (BTA) para evitar la corrosión superficial.

En ambos casos, la reducción de la corrosión se atribuye a la formación de películas protectoras sobre la superficie de Cu_2O , $[\text{Cu}(-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)]$, FeF_2 , FeF_3 , Fe_3O_4 y FePO_4 .

3.1.8 Formación de capas protectoras a partir de líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) 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 fosfonio se han desarrollado nuevos recubrimientos superficiales nanoestructurados que incrementan la resistencia a la corrosión y al desgaste en las aleaciones ligeras.

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 LIs 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 LIs derivados de fosfonatos, libres de haluros y azufre (Fig. 8).

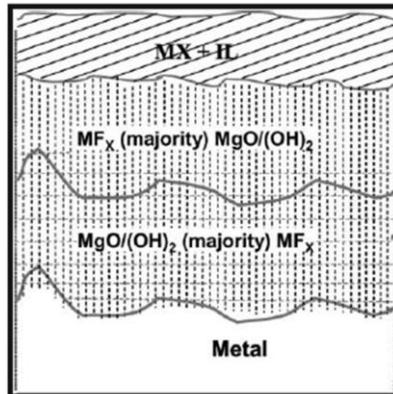


Figura 8: Estructura de recubrimientos de LIs sobre metales (M = aleaciones de Mg, Al, Zn; X = aniones de los LIs)

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.



CAPÍTULO II
OBJETIVOS DEL PROYECTO

CAPÍTULO II: 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*, el principal objetivo de este proyecto será conseguir la formación de un recubrimiento sobre las aleaciones de magnesio MgAZ31B y MgEZ33A a partir de los líquidos iónicos LPM101, LMP102 y LEP102, mejorando las propiedades del metal base, con realización de los ensayos de gota, inmersión y electroquímicos.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente:

ENSAYOS DE GOTAS:

Obtención de un recubrimiento sobre las aleaciones de magnesio MgAZ31B y MgEZ33A con los líquidos iónicos LMP101, LMP102 y LEP102 a partir de los siguientes ensayos:

➤ Ensayo a 25°C

Formación de la capa a temperatura ambiente durante dos semanas.

➤ Ensayo a 50°C

Aceleración del proceso de formación de la capa en un horno durante 48 horas.

ENSAYOS DE INMERSIÓN:

Evaluación de la interacción líquido iónico-aleación mediante la inmersión de la probeta a estudio MgAZ31B ó MgEZ33A durante 48 horas, en un horno a 50°C.

ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS:

Uso de un potencial electroquímico para ayudar la formación de la capa protectora siguiendo los siguientes pasos:

➤ Determinación de los parámetros para la creación del recubrimiento protector sobre la aleación MgAZ31B con los tres líquidos iónicos estudiados.

➤ Cronoamperimetría con el potencial óptimo para cada líquido iónico, durante 30 min, 1, 2, y 4 horas respectivamente.

EVALUACIÓN DE RESULTADOS:

➤ Mediante microscopía óptica, SEM y EDS.

➤ Ensayos de rayado para comparar la resistencia a la abrasión del metal base y el recubrimiento formado.



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

CAPÍTULO III: EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

1. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

1.1 Preparación de las probetas

1.1.1 Cortadora de precisión

Se ha utilizado la cortadora Mecatome modelo T 201-A, para obtener a partir de las aleaciones Mg AZ31B (inicio redondo) y Mg EZ33A (inicio rectangular) las probetas necesarias para la realización del proyecto.



Figura 9: Cortadora de precisión

1.1.2 Pulidora metalográfica

Para el pulido de las probetas se ha utilizado la pulidora Phoenix Beta, de la casa Buehler, esta permite el pulido de las piezas de manera automática, aunque en nuestro caso se ha realizado manualmente, con una velocidad de giro aproximada de 200 rpm.



Figura 10: Pulidora metalográfica

1.1.2.1 Papeles de pulido

Para nuestro estudio, al utilizar magnesio los discos utilizados han sido para materiales “no ferreos blandos”, con la siguiente granulometría y en siguiente orden; 600, 1200, 2500 (granos por mm^2), prepulido y pulido final.



Figura 11: Discos para el pulido

1.1.3 Dimensiones de las probetas

1.1.3.1 Pie de rey

Para la determinación de las dimensiones de las probetas de magnesio, se ha empleado un calibre de rango 0 a 150 mm, conocido como Pie de Rey, con una graduación de 0.02.



Figura 12: Pie de rey

1.1.3.2 Báscula digital

Para la determinación del peso de las probetas se ha utilizado la siguiente báscula de gran precisión:



Figura 13: Báscula digital

1.2 Medida de la rugosidad

1.2.1 Rugosímetro

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro PL 100/BR con número de serie 0140500 de la casa TECMICRO, S.A. El programa utilizado para el cálculo ha sido el "rt-150", con norma ISO, obteniendo la rugosidad media (R_a) y la rugosidad máxima (R_t), para cada probeta en tres direcciones.



Figura 14: Rugosímetro

1.2.2 Perfilómetro óptico de no contacto

Para obtener la topografía de la superficie de las probetas se ha utilizado un perfilómetro de no contacto focal de la marca y modelo: Taylor Hobson Talysurf CLI 500.

Este es un instrumento de medición de la topografía superficial, es decir, el indicador mide la altitud de tan sólo un punto en un momento, y la probeta a estudiar se mueve en una bandeja móvil con el fin de explorar la zona de medición completa.



Figura 15: Perfilómetro de no contacto

Normalmente, el sistema está concebido para la medición sin contacto con una lente óptica focal 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.

A través del software asociado Talymap, se pueden realizar operaciones sobre la imagen generada por Talysurf (perfilómetro de no contacto), así como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir el área de hueco y de pico en una sección de la huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico.

1.3 Determinación del ángulo de contacto

Para la obtención del ángulo de contacto entre las piezas de magnesio y los líquidos iónicos estudiados, se ha utilizado el equipo System DSA30 20011211 de la casa KRÜSS.



Figura 16: Equipo ángulo de contacto

1.4 Ensayos de gota e inmersión

1.4.1 Horno de vacío

Para realizar el ensayo de inmersión y gota a partir de los líquidos iónicos estudiados, se ha utilizado el horno de la casa BINDER, donde se han introducido las probetas durante 48 horas a 50 °C.



Figura 17: Horno de vacío

1.5 Ensayos electroquímicos

1.5.1 Potenciostato

Para la realización de los ensayos electroquímicos se ha utilizado el equipo, VersaSTAT MC de la casa Princeton Applied Research.

El material a estudiar, referido como electrodo de trabajo, es impuesto a un 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 18: Potenciostato/Galvanostato VersaSTUDIO 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 μHz a 1 MHz sin analizador por separado normalmente requerido.
- Opciones para cada canal entre $\pm 2\text{A}$, y amplificador de hasta $\pm 20^{\text{a}}$
- Alta velocidad de medición de corriente continua y secuenciación del experimento

1.5.2 Electrodo de referencia AgCl

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

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



Figura 19: Electrodo de calomeanos

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

1.5.3 Celda electrolítica

La celda está compuesta por dos bloques rectangulares de teflón unidos mediante dos tornillos. 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 20: Celda electrolítica

1.5.4 Conexión al potencióstato

Para su conexión se ha seguido el esquema mostrado en la siguiente figura, con sus respectivas conexiones:

- Electrodo de trabajo → probetas de magnesio a estudio → unidas con el cable verde y blanco.
- Electrodo de referencia → Electrodo de AgCl 3.5 M (Cloruro de plata) → cable blanco.
- Contraelectrodo de platino → Unido con el cable rojo.

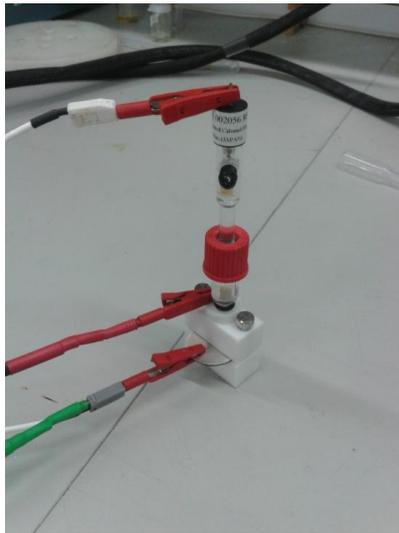


Figura 21: Conexión al potencióstato

1.6 Ensayos 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 nº de serie V1115.

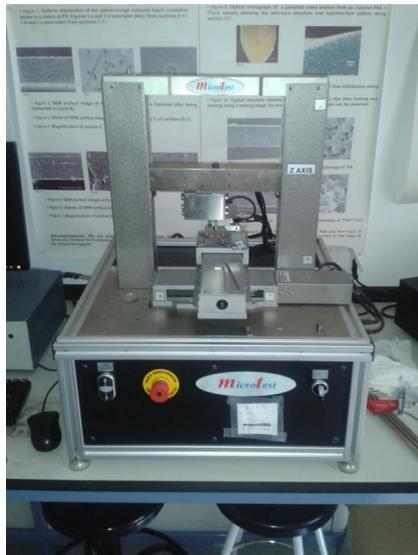


Figura 22: Equipo de rayado

1.7 Obtención de resultados

1.7.1 Microscopio óptico

Para el estudio de los resultados obtenidos tanto en el estudio de inmersión, gota, electroquímicos como en el ensayo de rayado, se ha utilizado el microscopio óptico Nikon con cabeza binocular. Utilizando los objetivos x2.5; x20; x50; para cada probeta.



Figura 23: Microscopio óptico

1.7.2 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.
- Detector de Rayos X Xflash detector: Detector de Si, con sistema de enfriamiento Peltier y ventana de Be de 7,5 μm .

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 24: Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N

2. MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

2.1 Aleaciones de magnesio

2.1.1 Mg AZ31B

Esta aleación ha sido la principal de estudio, para obtener los recubrimientos a partir de líquidos iónicos y así intentar mejorar sus propiedades, debido a su bajo porcentaje en Zinc. Además es la aleación más difundida del Magnesio, se produce en una variedad de formas, desde láminas y placas, hasta barras.

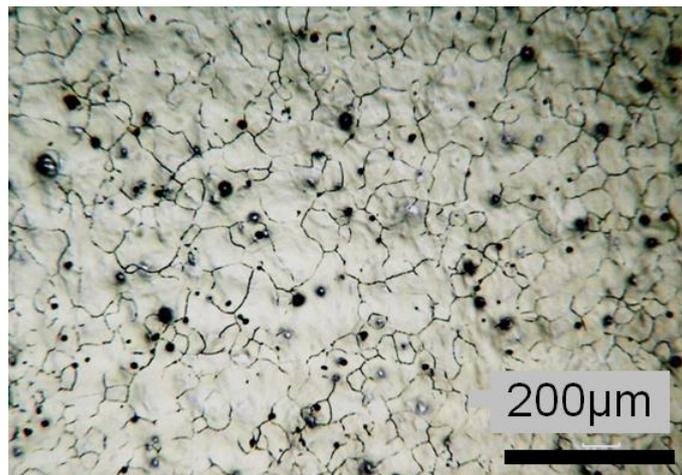


Figura 25: Micrografía del Magnesio Mg AZ31B

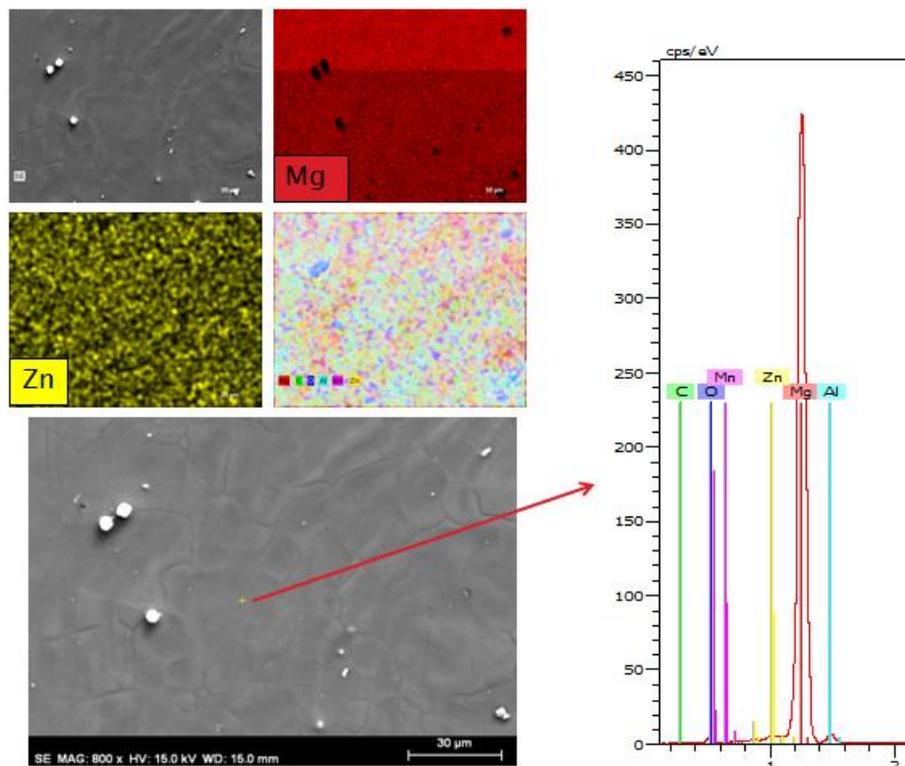


Figura 26: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación AZ31B

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

	Aleación Mg AZ31B
Largo (Aprox.)	13,35
Ancho (Aprox.)	11,4
Espesor (Aprox.)	1,8
Densidad	$1.77 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Módulo de Young	45 Gpa
Dureza	54 HB
Punto de Fusión	605-632 °C
Conductividad Térmica	96 W/(m·K)
Calor específico	1000 J/(kg·K)
Coefficiente de expansión térmica	$26 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Resistividad eléctrica	$9.2 \cdot 10^{-8} \text{ ohm}\cdot\text{m}$

En cuanto a su composición, está formada por Aluminio y Zinc en mayor medida, pero no hay que olvidar que existen otros elementos:

Elemento	Porcentaje en la composición de la aleación (%)
Mg	Elemento principal
Al	2,5-3,5
Zn	0,6-1,4
Mn	0,2-1
Si	0,1
Cu	0,05
Ca	0,04
Fe	0,005
Ni	0,05
Otros	0,03

2.1.2 Mg EZ33A

Esta aleación de magnesio se caracteriza por tener un 3 % de Zinc, un poco más de lo que tiene la aleación anterior, siendo su micrografía la siguiente:

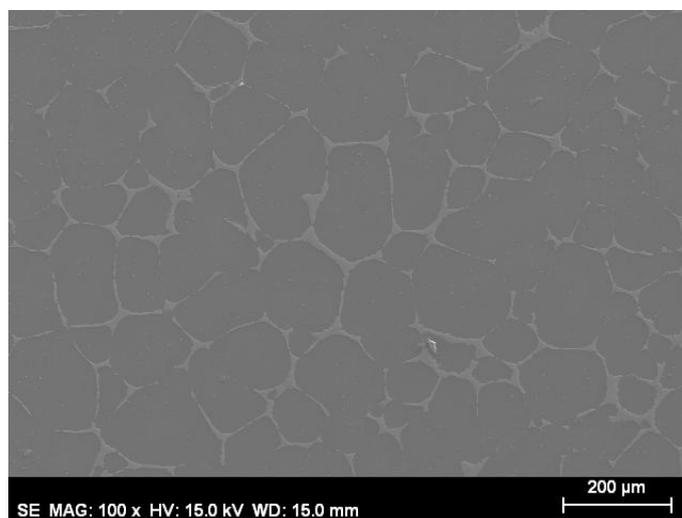


Figura 27: Micrografía del Magnesio Mg AZ31B

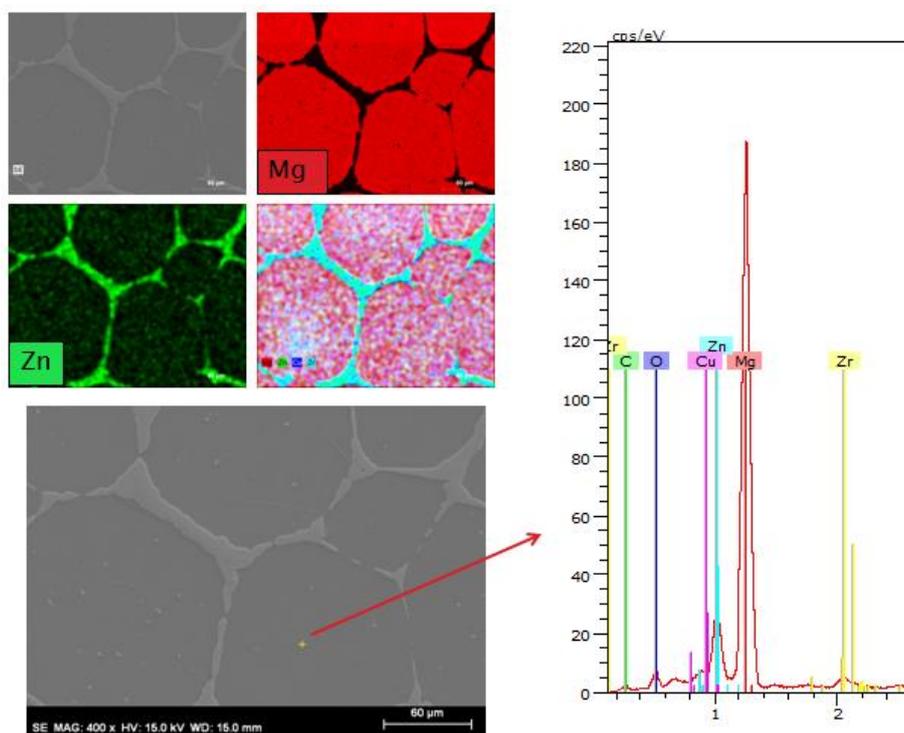


Figura 28: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación EZ33A

Las propiedades de esta aleación son las siguientes:

	Aleación Mg AZ31B
Largo (Apróx.)	13,35
Ancho (Apróx.)	11,4
Espesor (Apróx.)	1,8
Densidad	$1.83 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Módulo de Young	47,3 Gpa
Dureza	60 HB
Punto de Fusión	598-643 °C
Conductividad Térmica	96,9-105 W/(m·K)
Calor específico	1050 J/(kg·K)
Coefficiente de expansión térmica	$25,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Resistividad eléctrica	$7.24 \cdot 10^{-8} \text{ ohm}\cdot\text{m}$

En cuanto a su composición, está formada por Zinc en mayor medida, pero no hay que olvidar que existen otros elementos:

Elemento	Porcentaje en la composición de la aleación (%)
Mg	Elemento principal
Cu	0,1
Zn	2-3
Zr	0,4-1
Ce	2,5-4

2.2 Líquidos iónicos

Para los ensayos electroquímicos y creación de recubrimiento sobre aleaciones de magnesio se han utilizado los siguientes líquidos iónicos:

- 1) LMP 101 → Metilfosfonato de 1,3-dimetilimidazolio
- 2) LMP 102 → Metilfosfonato de 1-etil-3 metilimidazolio
- 3) LEP 102 → Etilfosfonato de 1-etil-3 metilimidazolio

2.2.1 LMP 101

Es un líquido iónico aprótico denominado 1,3-Dimethylimidazolium methyl-phosphonate de la casa SOLVIONIC que abreviadamente llamamos LMP-101.

Su estructura es la mostrada en la siguiente figura:

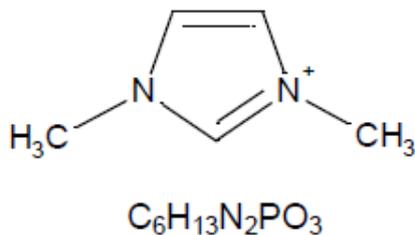


Figura 29. Estructura molecular LMP-101

En cuanto a su solubilidad se sabe que:

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

2.2.2 LMP 102

Es un líquido iónico aprótico denominado *1-Ethyl-3- methylimidazolium methyl-phosphonate* de la casa SOLVIONIC que abreviadamente llamamos LMP-102.

Su estructura es la mostrada en la siguiente figura:

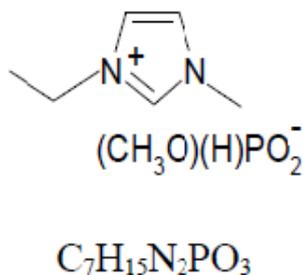


Figura 30. Estructura molecular LMP-102

A simple vista se trata de un líquido iónico de aspecto amarillento, que es estable en presencia de agua y oxígeno, presenta baja viscosidad y es fácilmente reciclable.

En cuanto a su solubilidad se sabe que:

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

2.2.3 LEP 102

Es un líquido iónico aprótico denominado 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethyl-phosphonate de la casa SOLVIONIC que abreviadamente llamamos LEP-102.

Su estructura es la mostrada en la siguiente figura:

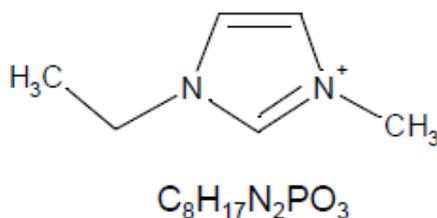


Figura 31. Estructura molecular LEP-102

En cuanto a su solubilidad se sabe que:

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

Además se ha medido la conductividad eléctrica de los líquidos iónicos en estado puro, obteniendo los siguientes valores para cada caso:

Líquido iónico	Conductividad (S)
LMP101	$4,651 \times 10^{-3}$
LMP102	$4,040 \times 10^{-3}$
LEP102	$3,578 \times 10^{-3}$



CAPÍTULO IV
PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS Y
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO IV: PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. INTRODUCCIÓN

Para el desarrollo experimental se han utilizado las dos siguientes aleaciones de magnesio:

- Aleación de magnesio Mg AZ31B



Figura 32. Redondo inicial de Mg AZ31B

Se trata de un cilindro, con un diámetro de 25,4 mm, y a partir de este se han ido cortando las probetas de dos formas distintas, distinguiendo dos formas en función si el ensayo ha sido el ensayo electroquímico o los ensayos de inmersión y gota.

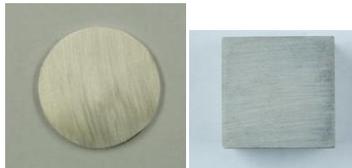


Figura 33. Probetas finales de Mg AZ31B

- Aleación de magnesio Mg EZ33A



Figura 34. Probeta inicial de Mg EZ33A

Para este tipo de aleación el macizo inicial era rectangular de 26x13x26 de largo, ancho y espesor, destacando que este tipo de aleación sólo se ha utilizado para el caso de inmersión y gota, de la siguiente forma final:



Figura 35. Probeta final de Mg EZ33A

2. ENSAYOS DE GOTA

2.1 Procedimiento experimental ensayos de gota

La finalidad de este ensayo consiste en recubrir una de las caras de las aleaciones de magnesio MgAZ31B y MgEZ33A con los tres líquidos iónicos utilizados en la experimentación, con la ayuda de una pipeta, para comprobar la formación de una película protectora sobre la superficie de la aleación.

Estos ensayos se han realizado en dos etapas, una primera que ha consistido en dejar las probetas durante dos semanas, a temperatura ambiente (25°C), y otra para acelerar el proceso de la formación de la capa, se utilizó un horno a 50°C durante 48 horas.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente:

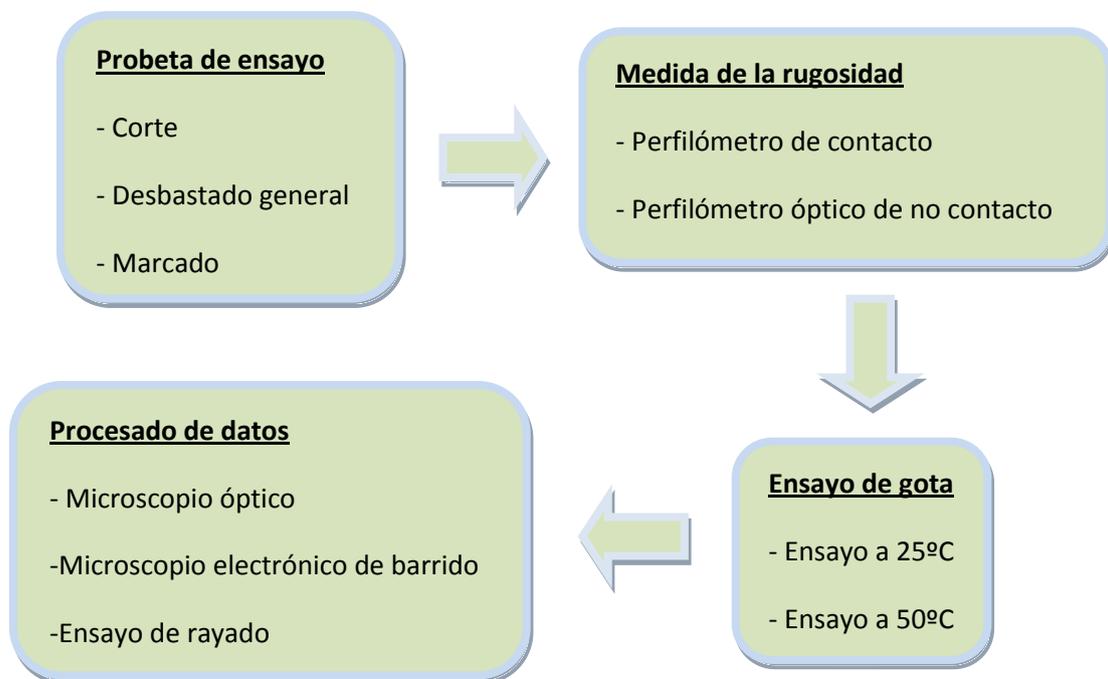


Figura 36: Procedimiento experimental seguido en los ensayos de gota

2.2 Probeta de ensayo

Destacar que todas las probetas utilizadas durante todos los experimentos han sido reutilizadas, todas las veces que ha sido necesario.

2.2.1 Tipo de probeta

Las probetas utilizadas para este ensayo han sido las aleaciones de magnesio **Mg AZ31B** y **Mg EZ33A**, como la mostrada en la siguiente figura:



Figura 37: Forma de las probetas utilizadas para los ensayos de gota

2.2.2 Corte probeta

El primer paso ha sido la obtención de las probetas utilizadas en la experimentación a partir de una barra cilíndrica de aleación MgAZ31B y una barra rectangular de MgEZ33A, obteniendo unas probetas con una dimensión aproximada de 0,5x0,5 cm, para lo cual se ha utilizado la cortadora de precisión de la casa MECATONE descrita anteriormente.

2.2.3 Desbastado general

Una vez cortada la pieza el siguiente paso consiste en el **DESBASTE**, siguiendo los siguientes pasos:

En primer lugar, se ha eliminado con agua corriente y jabón, cualquier impureza que hubiese podido quedar en la pieza tras el proceso de corte.

El proceso de lijado se ha realizado con la pulidora metalográfica, para ello, se han utilizado discos de carburo de silicio (para materiales NO FERREOS blandos) de granulometrías 600, 1200 y 2500, en este orden, para cada muestra de Magnesio.

Durante todo el proceso, se mantuvo un caudal de agua continuo para mantener refrigerados los papeles de desbaste. Cada vez que se ha cambiado de disco, se ha limpiado la probeta con etanol para eliminar granos e impurezas que pueden haber quedado en la superficie de la probeta y evitar la contaminación de los discos.

Una vez lijada la muestra, se limpia con etanol y se seca con una pistola de aire frío.

2.2.4 Marcado

Todas las probetas han sido marcadas con un rotulador permanente para tenerlas identificadas en cada momento, tras el proceso de desbastado.

2.3 Medida de la rugosidad

Tras el marcado de las piezas, se procede a medir su rugosidad, para que todas las probetas tengan similares características superficiales.

2.3.1 Perfilómetro de contacto

Para medir la rugosidad se utilizó el rugosímetro, de acuerdo con la norma DIN 4768, esta se mide en tres direcciones distintas, tomando en consideración sólo los valores de R_t y R_a , rugosidad total y media respectivamente.

Se han considerado válidas las medidas de la rugosidad media (R_a) menor que $0,20\mu\text{m}$.

La rugosidad media y total para cada muestra ha sido:

MgAZ31B	R_a (μm)	R_t (μm)	Ancho (mm)	Alto (mm)	Espesor (mm)
LMP101	0,113	0,981	10,750	13,370	1,525
LMP102	0,152	1,216	11,180	13,340	1,485
LEP102	0,156	1,157	10,800	13,120	1,665

Figura 38: Características rugosidad, área y espesor ensayo a 50°C

2.3.2 Perfilómetro de no contacto

Otra forma de medir la rugosidad con un control más riguroso es a través del perfilómetro óptico de no contacto.

A través del software asociado Talymap, se pueden realizar operaciones sobre la imagen generada por Talysurf, así como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir el área de hueco y de pico en una sección de la huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico.

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

2.4 Procesado de datos

Una vez finalizados los ensayos, las probetas se han limpiado y analizado los resultados mediante SEM y EDS para observar el recubrimiento formado sobre la aleación. Además, mediante ensayos de rayado, se ha estudiado la resistencia a la abrasión de los nuevos recubrimientos, comparándose con la del metal base. Los ensayos de rayado consisten en el aumento progresivo de una carga entre 0 y 30 N en 3 mm de longitud.

3. ENSAYOS DE INMERSIÓN

3.1 Procedimiento experimental ensayos de inmersión

En este caso, el ensayo es exactamente igual que en los ensayos de gota es decir; se han realizado los mismos pasos, excepto que en este caso, en vez de recubrir la superficie de la aleación con dos o tres gotas, se ha realizado la inmersión de la probeta en líquido iónico dentro de un vial, y posteriormente se han introducido en un horno a 50 °C durante 48 horas.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente:

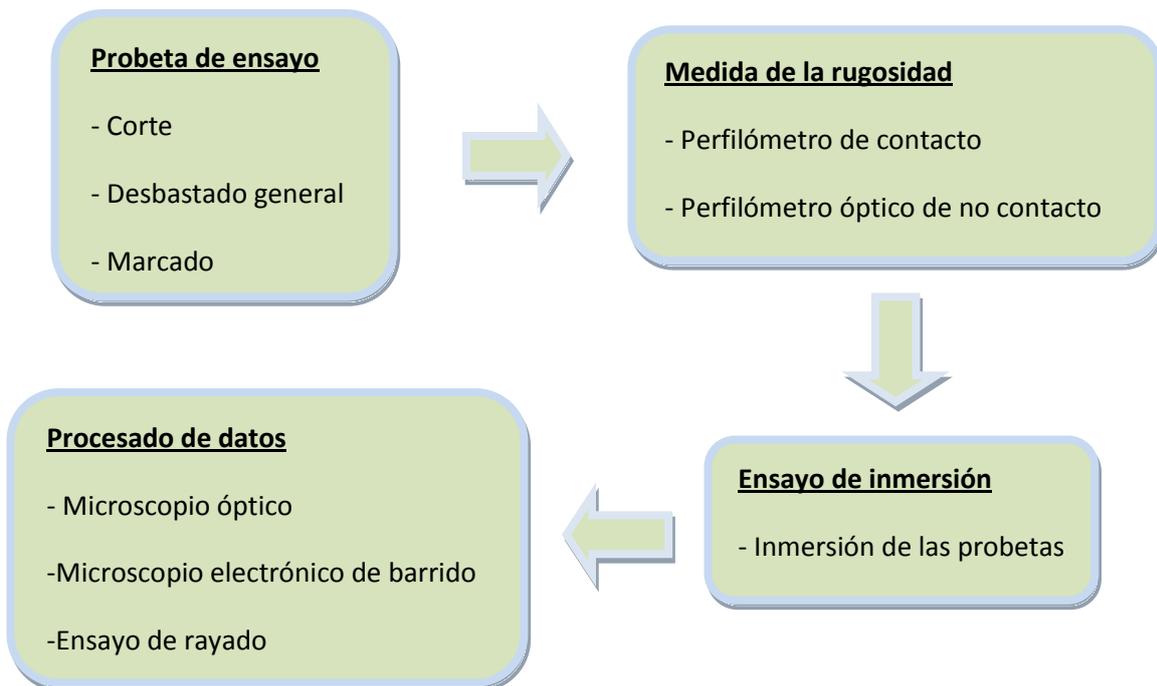


Figura 39: Procedimiento experimental seguido en los ensayos de inmersión

3.2 Ensayo de inmersión

3.2.1 Inmersión de las probetas

Se han ensayado seis probetas de cada material, y de esas seis, a cada dos se le han aplicado los diferentes líquidos iónicos a estudio.

Las probetas se han introducido en diferentes viales donde se les introdujo el líquido iónico necesario y una vez realizado han sido introducidas en un horno a 50 °C durante 48 horas.

Los valores de rugosidad iniciales obtenidos para este ensayo han sido los siguientes:

ALEACIÓN Mg AZ31B	Ra media (μm)	Rt media (μm)	Ancho (mm)	alto (mm)	espesor (mm)
1 LMP101	0,2117	1,3053	10,97	12,38	2,385
2 LMP101	0,1640	0,9730	10,53	12,54	2,35
3 LMP102	0,1907	1,0173	10,98	12,43	2,15
4 LMP102	0,1663	1,0993	10,76	12,49	2,545
5 LEP102	0,1943	0,9377	10,75	12,4	2,665
6 LEP102	0,1697	1,0483	10,4	12,47	2,335
ALEACIÓN Mg EZ33A	Ra media (μm)	Rt media (μm)	Ancho (mm)	alto (mm)	espesor (mm)
7 LMP101	0,1830	0,8707	11,05	13,26	1,555
8 LMP101	0,1767	1,1460	10,82	13,51	1,59
9 LMP102	0,1807	1,4030	11,16	13,23	2,015
10 LMP102	0,1773	1,1070	10,8	13,18	1,77
11 LEP102	0,1587	1,0893	10,74	13,12	1,71
12 LEP102	0,1623	0,9280	11,23	13,3	1,48

Figura 40: Características probetas ensayo inmersión

4. ENSAYOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

4.1 Procedimiento experimental ensayos electroquímicos

El procedimiento seguido ha sido el siguiente:

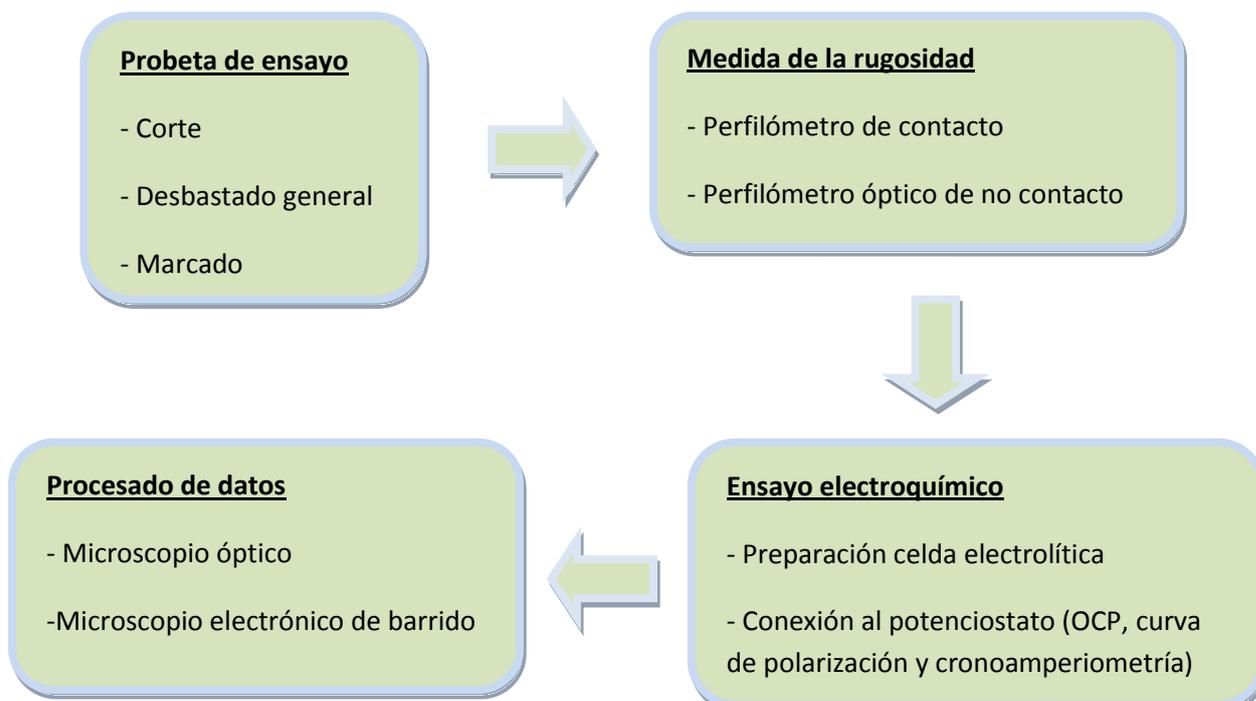


Figura 41: Procedimiento experimental seguido en los ensayos de corrosión electroquímica

4.2 Probeta de ensayo

Reiterar que todas las probetas utilizadas durante todos los experimentos han sido reutilizadas, todas las veces que ha sido necesario.

4.2.1 Tipo de probeta

La probeta utilizada para este ensayo ha sido la aleación de magnesio **Mg AZ31B**, como la mostrada en la siguiente figura:



Figura 42: Probeta utilizada para los ensayos electroquímicos

Para la realización del ensayo cada probeta ha sido utilizada para realizar 2 ó 3 pruebas ya que la célula de corrosión que se somete al experimento tiene un área de $0,42\text{cm}^2$.

4.2.2 Corte, desbastado general, marcado y medida de rugosidad

El procedimiento que se ha seguido en estos casos es el mismo que el redactado en los ensayos de gota, teniendo como única diferencia que en este caso sólo se ha utilizado la aleación MgAZ31B, a partir de una barra cilíndrica.

Las probetas obtenidas tendrán unas dimensiones de 25,4 mm de diámetro y un espesor óptimo de 2mm para asegurar que puedan ser acopladas correctamente a la celda de trabajo (Ver figura 42).

4.3 Ensayo electroquímico

4.3.1 Preparación celda electrolítica

Se ha utilizado una celda compuesta por dos bloques de teflón rectangulares unidos mediante dos tornillos. Uno de estos bloques posee un orificio donde se coloca otra pieza de teflón circular con 2 orificios, uno para colocar el electrodo de referencia de AgCl y otro para el electrodo auxiliar de platino, en el interior de dicho orificio y mediante la ayuda de una pipeta, se introducirá la cantidad necesaria del líquido iónico a emplear.



Figura 43: Celda electrolytica

4.3.2 Conexión al potenciostato

Para su conexión se ha seguido el esquema mostrado en la siguiente figura, con sus respectivas conexiones:

- Electrodo de trabajo, probetas de Mg AZ31B preparada anteriormente y unidas con el cable verde y blanco.
- Electrodo de referencia, Electrodo de AgCl 3.5 M (Cloruro de plata), unido con el cable blanco.
- Contraelectrodo de platino, unido con el cable rojo.

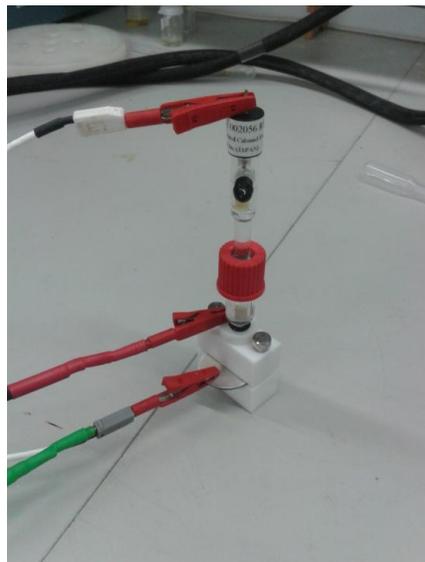


Figura 44: Montaje de conexión al potenciostato

Mediante la ayuda del potenciostato se han realizado los siguientes ensayos:

4.3.2.1 Ensayo de potencial en 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.

4.3.2.2 Trazado de la curva de polarización

La finalidad de la obtención de la curva de polarización, será obtener gráficamente la zona de pasivación, es decir; obtener a qué potencial se produce el bloqueo intenso del proceso anódico, creándose una barrera que aisle la superficie de la aleación.

El procedimiento es el mismo que para el OCP, preparamos la celda electrolítica, con un 1 mL de LMP101, y posteriormente sometemos la probeta a diferentes valores de potencial, hasta obtener la curva de polarización adecuada donde podamos observar correctamente la zona de pasivación, a partir de la cual, mediante cronoamperimetría buscaremos la formación de una película protectora lo más homogénea posible.

4.3.2.3 Cronoamperimetría

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

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

4.4 Procesado de datos

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.

Una vez obtenidos todos estos datos las muestras han sido analizadas en el microscopio óptico, y en el microscopio electrónico de barrido para observar el recubrimiento formado sobre la aleación, y posteriormente se han analizado con el perfilómetro óptico de no contacto para comprobar si se ha producido algún cambio en la superficie del aleación y comparar así las rugosidades.

Finalmente se han analizado los resultados mediante SEM y EDS, además de realizar un ensayo de rayado, para estudiar la resistencia a la abrasión de los nuevos recubrimientos, comparándose con la del metal base.



CAPÍTULO V
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO V: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. ÁNGULO DE CONTACTO

1.1 Introducción al ángulo de contacto

De forma general, se define el **ángulo de contacto** como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido. Cuando una fase líquida y una fase sólida entran en contacto, forman una interfase común.

La **mojabilidad** es la capacidad de los sólidos para formar interfases con los líquidos. La mojabilidad de un determinado sólido por un líquido viene determinada por el ángulo de contacto θ , como se muestra en la Figura 45. En ella se representa esquemáticamente una gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G).

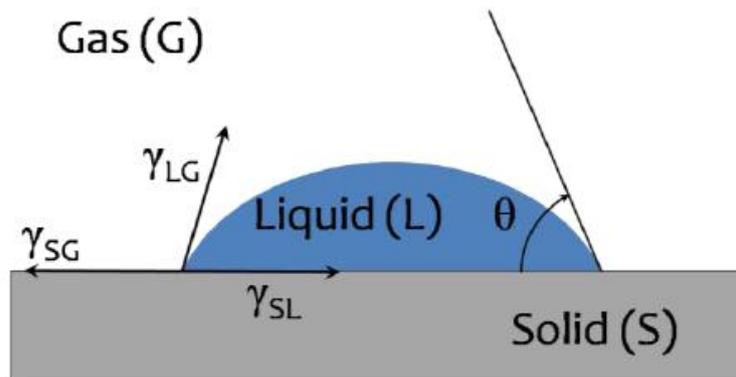


Figura 45: Representación esquemática de una gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G). Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple.

El perfil que adopta la gota es el resultado del balance entre las fuerzas de la superficie y de la interfase, que tienden a minimizar la energía superficial libre del sistema. El ángulo de contacto está relacionado con las tres tensiones γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} de las interfases sólido/gas, sólido/líquido y líquido/gas, respectivamente, a través de la ecuación de Young:

$$\gamma_{LG} \cdot \cos\theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

Por convenio, cuando $\theta < 90^\circ$ (equivalente a $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$) se dice que el líquido moja al sólido o que el sistema moja. El sistema no moja cuando $\theta > 90^\circ$; en este caso, el líquido no moja al sólido. Un caso extremo ocurre cuando θ se aproxima a cero, entonces el líquido se expande sobre el sólido y se dice que el mojado es perfecto.

Otro aspecto a tener en cuenta es la **tensión superficial de un líquido**, que está asociada a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área ($J \cdot m^{-2}$) o, de forma equivalente, a la fuerza normal que actúa por unidad de longitud ($N \cdot m^{-1}$). Está causada por los efectos de las fuerzas intermoleculares que existen en la interfase

(plano de separación entre dos fases) y dependerá de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura.

1.2 Interacción de contacto aleación de magnesio MgAZ31B con LI LMP101

Para la obtención del ángulo de contacto entre las piezas de magnesio y los líquidos iónicos estudiados, se ha utilizado el equipo System DSA30 20011211 de la casa KRÜSS. Para ello se ha medido el ángulo izquierdo, derecho y medio justo al inicio minuto 0, y durante 5 intervalos de 60 segundos cada uno, obteniendo los siguientes resultados para esta aleación y líquido iónico:

Tiempo	Ángulo izquierdo	Ángulo derecho	Ángulo medio
0 min	35,47	36,07	35,77
1 min	33,30	34,50	33,87
2 min	33,97	35,00	34,50
3 min	34,47	35,43	34,97
4 min	34,43	35,90	35,17
5 min	34,67	36,03	35,30
MEDIA	34,38	35,49	34,93

Figura 46: Ángulos medios para MgAZ31B con LMP 101

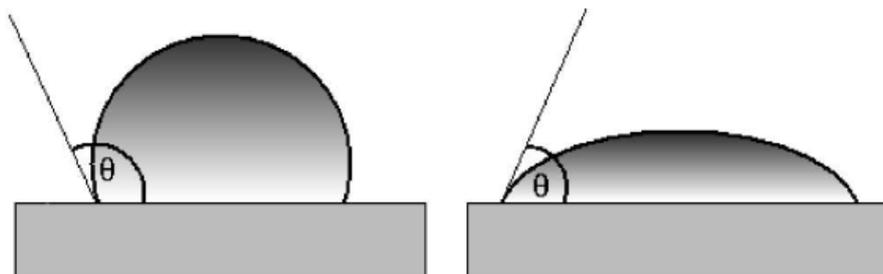


Figura 47: Alteración del ángulo de contacto estático en función del tiempo: inmediatamente tras la formación de la gota y transcurridos 60 segundos.

Las imágenes inicial y final obtenidas con el equipo utilizado han sido las siguientes:

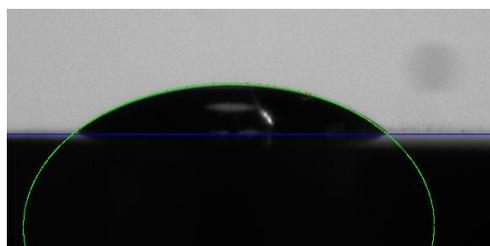


Figura 48: Ángulo inicial con LMP101

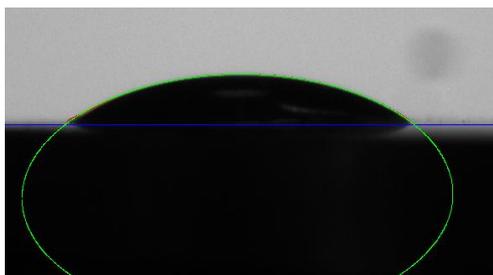


Figura 49: Ángulo final con LMP101

1.3 Interacción de contacto aleación de magnesio MgAZ31B con LI LMP102

Con los siguientes líquidos iónicos se ha realizado el mismo proceso obteniendo los siguientes resultados:

Tiempo	Ángulo izquierdo	Ángulo derecho	Ángulo medio
0 min	40,43	40,18	40,30
1 min	30,33	31,13	30,70
2 min	28,93	29,33	29,15
3 min	29,53	30,30	29,90
4 min	30,18	31,25	30,73
5 min	27,98	29,03	28,50
MEDIA	31,23	31,87	31,55

Figura 50: Ángulos medios para MgAZ31B con LMP 102

Las imágenes inicial y final obtenidas con el equipo utilizado han sido las siguientes:

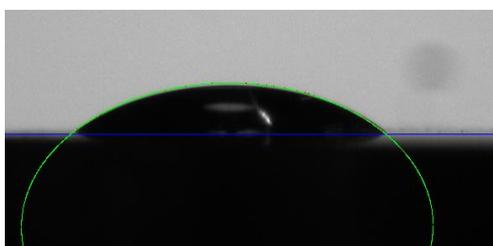


Figura 51: Ángulo inicial con LMP102

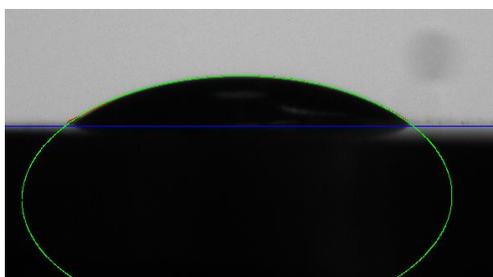


Figura 52: Ángulo final con LMP102

1.4 Interacción de contacto aleación de magnesio MgAZ31B con LI LEP102

Los resultados obtenidos han sido:

Tiempo	Ángulo izquierdo	Ángulo derecho	Ángulo medio
0 min	30,18	31,15	30,68
1 min	27,38	28,23	27,80
2 min	28,40	29,60	29,03
3 min	29,35	30,00	29,65
4 min	28,53	29,28	28,90
5 min	28,65	28,85	28,73
MEDIA	28,75	29,52	29,13

Figura 53: Ángulos medios para MgAZ31B con LEP 102

Las imágenes inicial y final obtenidas con el equipo utilizado han sido las siguientes:

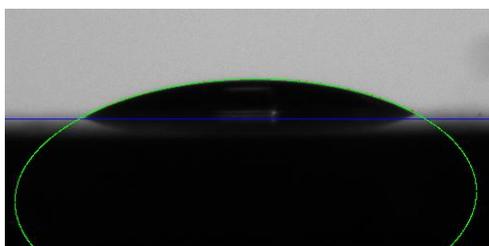


Figura 54: Ángulo inicial con LEP102

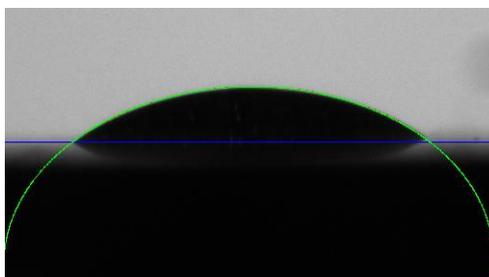


Figura 55: Ángulo final con LEP102

1.5 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, con los siguientes ángulos medios, para **LMP101 34,93°**; **LMP102 31,55°** y **LEP102 29,13°** se concluye:

- Como $\theta < 90^\circ$ para los tres casos, los tres líquidos iónicos estudiados mojan el sólido, que en este caso es la aleación de magnesio MgAZ31B.
- Los mejores resultados se han obtenido con el LI LEP102 ya que su ángulo es el que más se aproxima a 0, por tanto el LEP102 es el que mejor expande sobre el sólido.

2. ENSAYOS DE GOTA

2.1 Descripción ensayo

La finalidad de este ensayo consiste en recubrir una de las caras de las aleaciones de magnesio MgAZ31B y MgEZ33A con los tres líquidos iónicos utilizados en la experimentación, con la ayuda de una pipeta.

Estos ensayos se han realizado en dos etapas, una primera que ha consistido en dejar las probetas durante dos semanas, a temperatura ambiente (25°C), y otra para acelerar el proceso de la formación de la capa, se utilizó un horno a 50°C durante 48 horas.

Una vez finalizada la formación de la capa, las probetas se han limpiado y analizado los resultados mediante SEM y EDS. Además, mediante ensayos de rayado, se ha estudiado la resistencia a la abrasión de los nuevos recubrimientos, comparándose con la del metal base. Los ensayos de rayado consisten en el aumento progresivo de una carga entre 0 y 30 N en 3 mm de longitud.

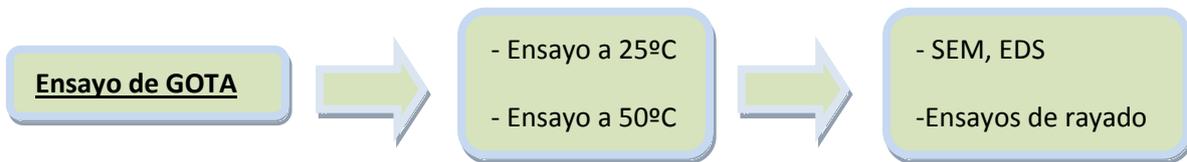
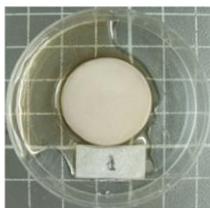


Figura 56: Procedimiento experimental seguido en los ensayos de gota

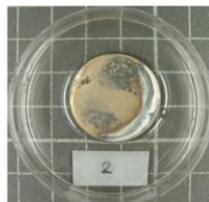
2.1.1 Muestras empleadas en los ensayos

A continuación se muestran las diferentes probetas utilizadas, para cada uno de los ensayos:

AZ31 + LMP101



AZ31 + LMP102



AZ31 + LEP102

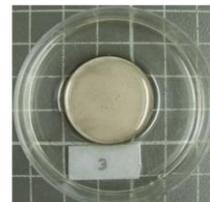
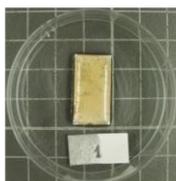
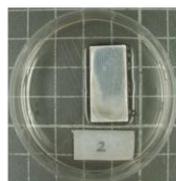


Figura 57: Muestras de MgAZ31B a 25°C

EZ33A + LMP101



EZ33A + LMP102



EZ33A + LEP102

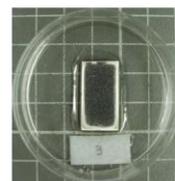


Figura 58: Muestras de MgEZ33A a 25 °C

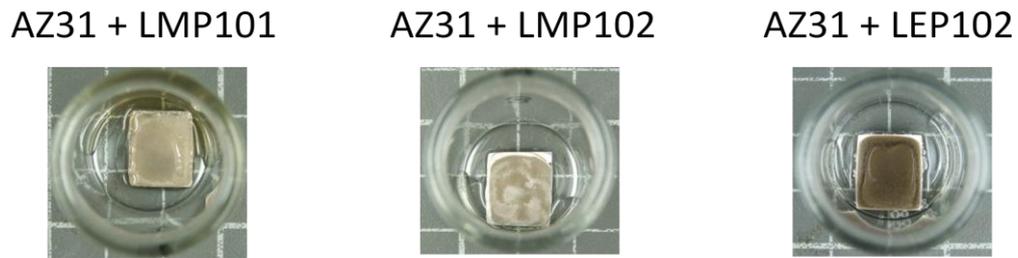


Figura 59: Muestras de AZ31B a 50°C

En los siguientes apartados se han descrito los aspectos más importantes obtenidos en estos ensayos, sin la necesidad de describir todos los ensayos realizados.

2.2 Ensayo a 25°C

Este ensayo consiste en recubrir la superficie de la probeta de magnesio con los diferentes líquidos iónicos y dejarlo a temperatura ambiente durante dos semanas, para obtener la formación de una película protectora sobre el material.

A la hora de realizar el proceso se han tenido en cuenta parámetros como la rugosidad, peso, área y espesor.

2.2.1 Ensayo a 25°C con MgAZ31B

ALEACIÓN Mg AZ31B	Ra media (μm)	Rt media (μm)	área (mm^2)	espesor (mm)
Probeta 1 (LMP101)	0,0923	1,1407	510,7052	2,2950
Probeta 2 (LMP102)	0,0850	1,0167	510,7052	2,3000
Probeta 3 (LEP102)	0,0773	0,8463	510,7052	2,3450

Figura 60: Características rugosidad, área y espesor

ALEACIÓN Mg AZ31B	peso inicial (g)	peso final (g)	ΔP (g)	ΔP (%)
Probeta 1 (LMP101)	2,0941	2,1040	0,0099	0,4728
Probeta 2 (LMP102)	1,6891	1,6941	0,0050	0,2960
Probeta 3 (LEP102)	2,1490	2,1464	-0,0026	-0,1210

Figura 61: Características peso

Una vez pasadas las dos semanas, se ha realizado el análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM), comprobando que se ha formado una película de fosfato sobre el material, reproduciéndose con los tres líquidos iónicos.

Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

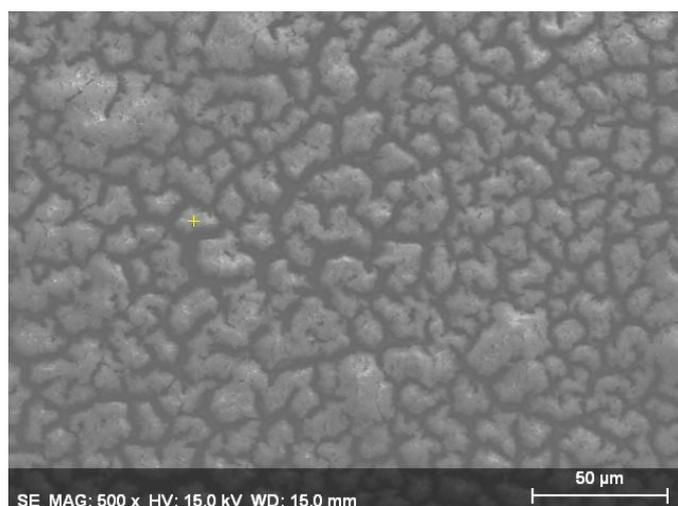


Figura 62: Microscopía de la superficie de la aleación AZ31B con LMP101

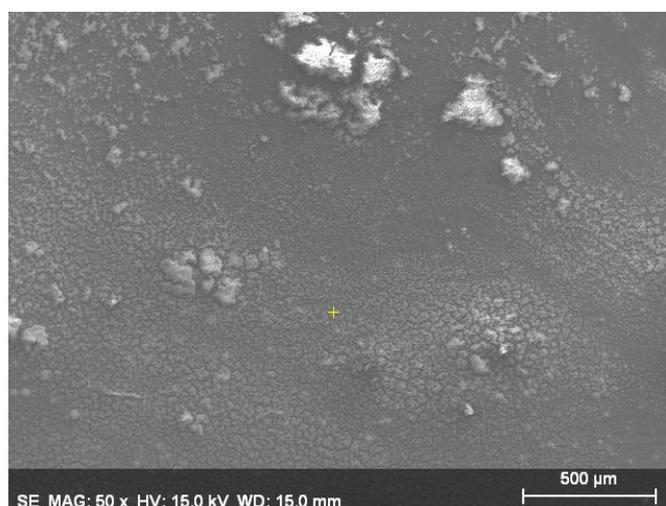


Figura 63: Microscopía de la superficie de la aleación AZ31B con LMP102

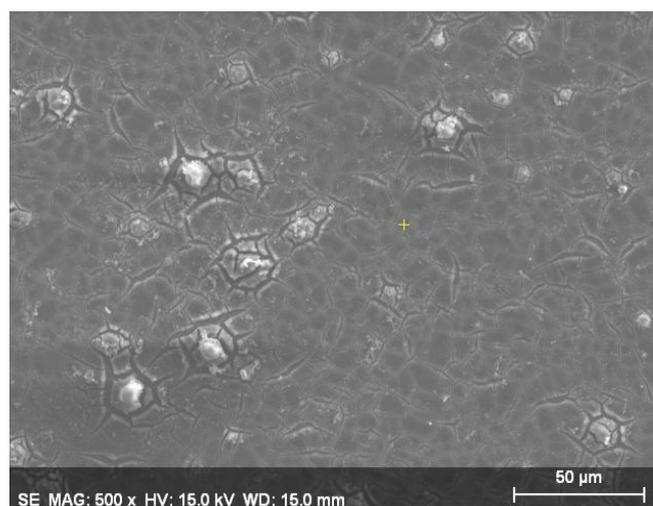


Figura 64: Microscopía de la superficie de la aleación AZ31B con LEP102

Las micrografías empleadas y los espectros **EDS** revelarán las partículas que hay sobre la superficie, en este caso se realizará un análisis en el punto amarillo situado sobre la micrografía.

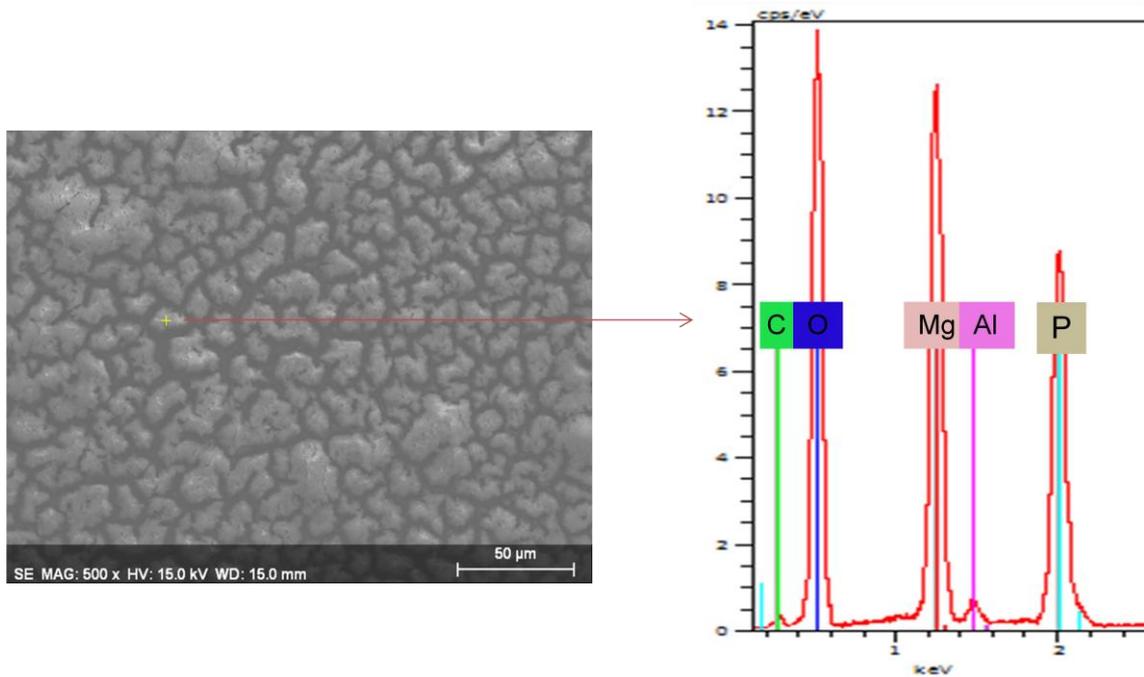


Figura 65: Micrografía y espectro EDS de la aleación AZ31B con LMP101

En este caso se observa cómo se ha formado un recubrimiento sobre la superficie de la probeta a estudiar, este recubrimiento está formado por los principales elementos que componen la aleación AZ31B (Mg, Al, Zn), además de una gran cantidad de fósforo (P), depositada en la superficie procedente del 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.

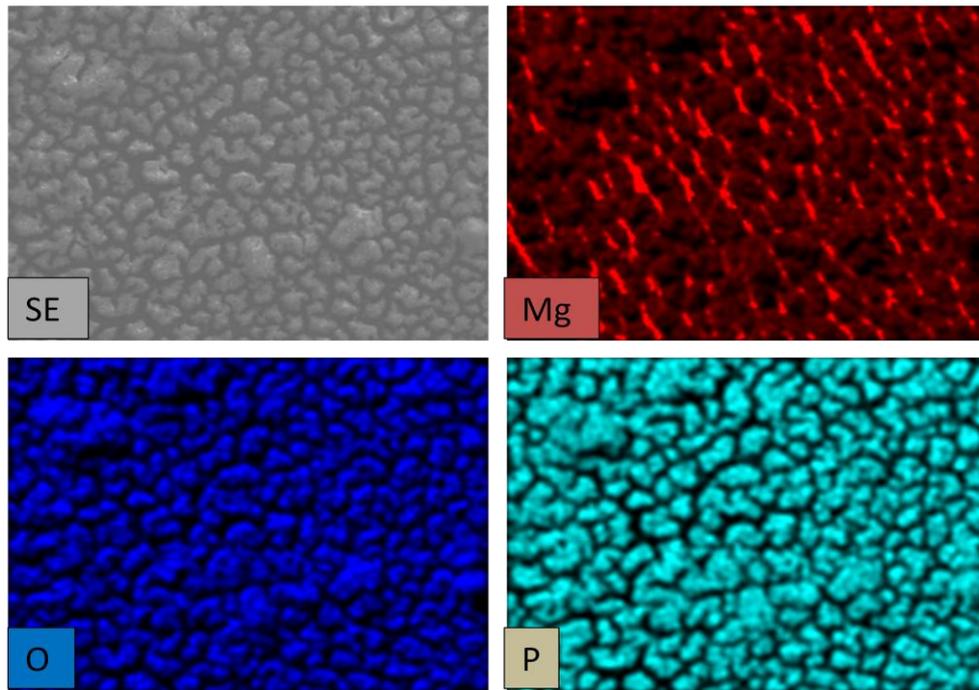


Figura 66: Mapping de la aleación AZ31B con LMP101

De la figura anterior se ha observado la formación de una capa rica en fósforo sobre la superficie de la aleación, además de las zonas donde el magnesio está presente en mayor medida, que son donde el rojo es más brillante, siendo en estas zonas es donde la proporción de oxígeno (O) y fósforo (P) es menor.

2.2.1.1 Ensayos de rayado progresivo sobre Mg AZ31B con recubrimiento obtenido por gota a 25°C durante 336 horas

La capa formada tras el ensayo, 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.

Los pasos seguidos han sido los siguientes:

- Paso 1: Medida de la superficie con el indentador.
- Paso 2: Aplicación de carga progresiva de 0 a 30N y medida de la profundidad de penetración (Pd).

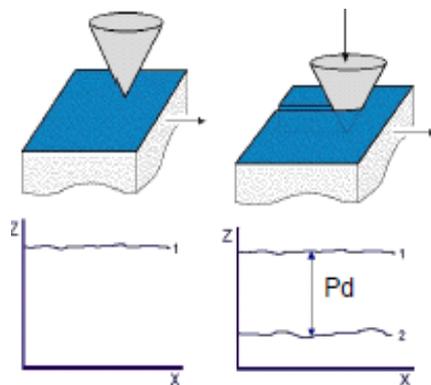


Figura 67: Esquema ensayo de rayado

Los resultados obtenidos para la aleación AZ31B con los tres líquidos iónicos han sido comparados en la siguiente gráfica:

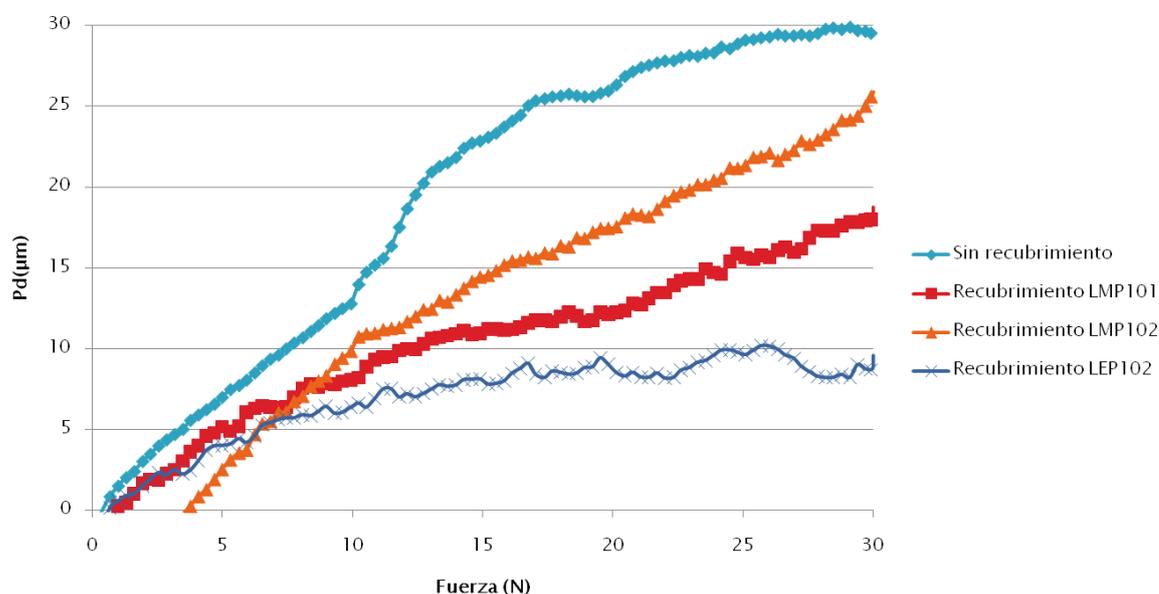


Figura 68: Comparativa ensayo de rayado 25°C MgAZ31B

De esta gráfica se ha observado cómo la penetración sobre el material base es mayor que la que se produce con el recubrimiento obtenido mediante los ensayos de gota a temperatura ambiente durante 2 semanas.

Esta mejora disminuye la profundidad de penetración Pd en un 36,6% (LMP101), 12,7%(LMP102) y **67,6%(LEP102)** respectivamente con respecto a la aleación base a 30 N.

Se ha obtenido que el resultado óptimo para el ensayo de gota durante dos semanas a temperatura ambiente se produce con el líquido iónico LEP102.

2.2.2 Ensayo a 25°C con MgEZ33A

Este ensayo es similar al anterior con el único cambio que el material a estudio es la aleación de magnesio EZ33A.

ALEACIÓN Mg EZ33A	Ra media (µm)	Rt media (µm)	área (mm ²)	espesor (mm)
Probeta 1' (LMP101)	0,1187	1,5497	293,5800	2,0750
Probeta2' (LMP102)	0,1287	1,1687	322,0650	1,8900
Probeta 3' (LEP102)	0,1840	1,2920	289,7874	2,3350

Figura 69: Características rugosidad, área y espesor

ALEACIÓN Mg EZ33A	peso inicial (g)	peso final (g)	ΔP (g)	ΔP (%)
Probeta 1' (LMP101)	1,0990	1,1030	0,0040	0,3640
Probeta2' (LMP102)	1,1578	1,1655	0,0077	0,6651
Probeta 3' (LEP102)	1,2318	1,2344	0,0026	0,2111

Figura 70: Características peso

Tras realizar el proceso, se han obtenido los siguientes resultados en el SEM y EDS para el líquido iónico LEP 102, ya que para los demás líquidos la capa formada ha sido prácticamente inapreciable.

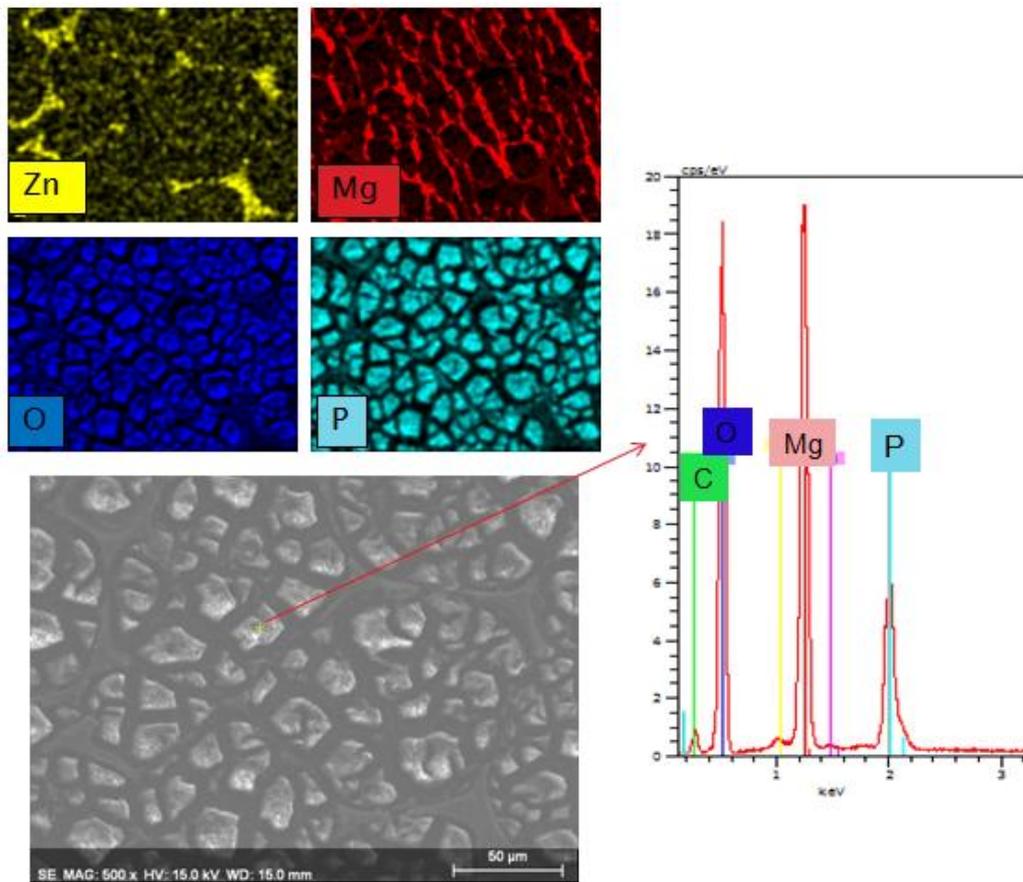


Figura 71: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación EZ33A con LEP102

2.2.2.1 Ensayos de rayado progresivo sobre Mg EZ33A con recubrimiento obtenido por gota a 25°C durante 336h

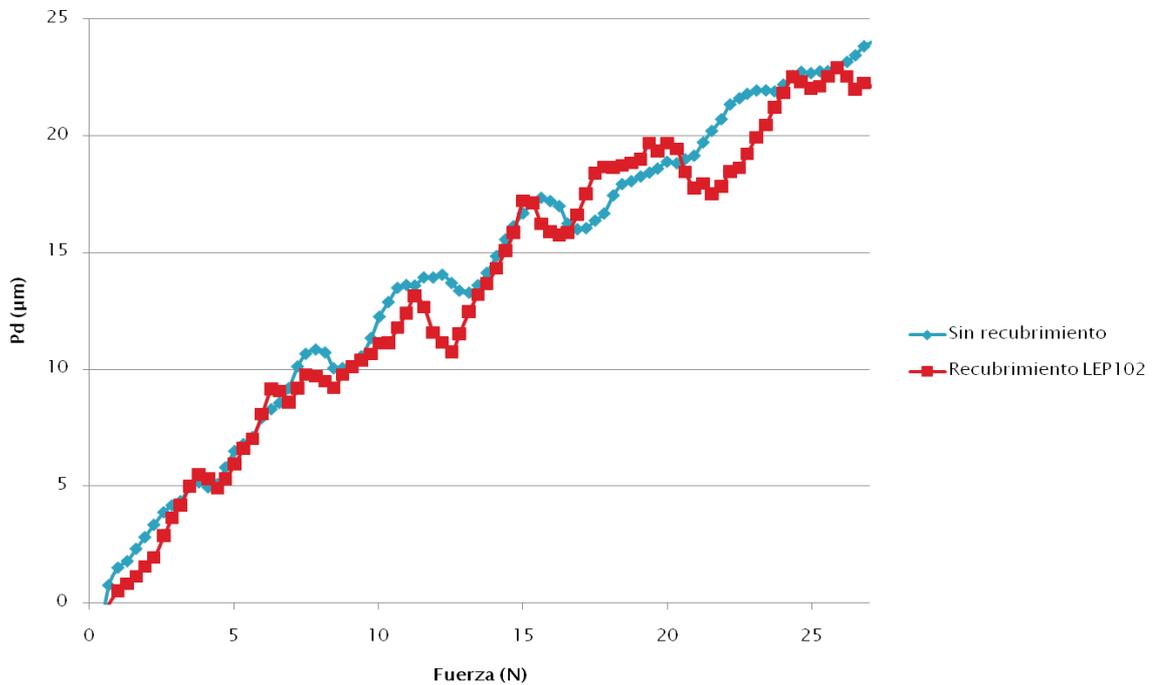


Figura 72: Ensayo de rayado con recubrimiento LEP102

Con esta aleación de magnesio EZ33A, no se aprecia mejora tras la formación de la capa, y esto se podría deber a la presencia de Zn en los bordes de grano de la aleación, lo que conlleva que la capa sólo se forme en el interior de los granos, restando continuidad a la misma.

2.2.3 Conclusiones ensayo

En los ensayos de gota con la aleación Mg AZ31B a 25°C durante 336 horas con los líquidos LMP101, LMP102 y LEP102, se obtiene la formación de una capa que contiene fósforo y aumenta la resistencia a la abrasión en ensayos de rayado progresivo, disminuyendo la profundidad de penetración Pd en un 36,6%, 12,7% y 67,6% respectivamente con respecto a la aleación base a 30 N. Sin embargo, con la aleación Mg EZ33A, no se aprecia mejora debido a la presencia de Zn en los bordes de grano.

2.3 Ensayo a 50°C

Este ensayo se ha realizado para acelerar el proceso de formación de la capa protectora, es decir se ha recubierto la probeta de magnesio AZ31B con los diferentes líquidos iónicos y se ha introducido en un horno a 50°C durante 48 horas.

A la hora de realizar el proceso se han tenido en cuenta parámetros cómo la rugosidad, peso, ancho, alto y espesor.

2.3.1 Ensayo a 50°C con MgAZ31B

MgAZ31B	Ra (μm)	Rt (μm)	Ancho (mm)	Alto (mm)	Espesor (mm)
LMP101	0,113	0,981	10,750	13,370	1,525
LMP102	0,152	1,216	11,180	13,340	1,485
LEP102	0,156	1,157	10,800	13,120	1,665

Figura 73: Características rugosidad, ancho, alto y espesor

MgAZ31B	Peso inicial (g)	Peso final (g)	ΔP (g)	ΔP (%)
LMP101	0,3731	0,3743	0,0012	0,3216
LMP102	0,3537	0,3571	0,0034	0,9613
LEP102	0,4100	0,4092	-0,0008	-0,1951

Figura 74: Características peso

Una vez pasadas las 48 horas, se ha realizado el análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM), comprobando que se ha formado una película de fosfato sobre el material, reproduciéndose con los tres líquidos iónicos.

Los resultados obtenidos se detallan a continuación para cada líquido iónico.

2.3.1.1 Ensayos gota 48h a 50°C con Mg AZ31B + LMP101. Análisis SEM y EDS

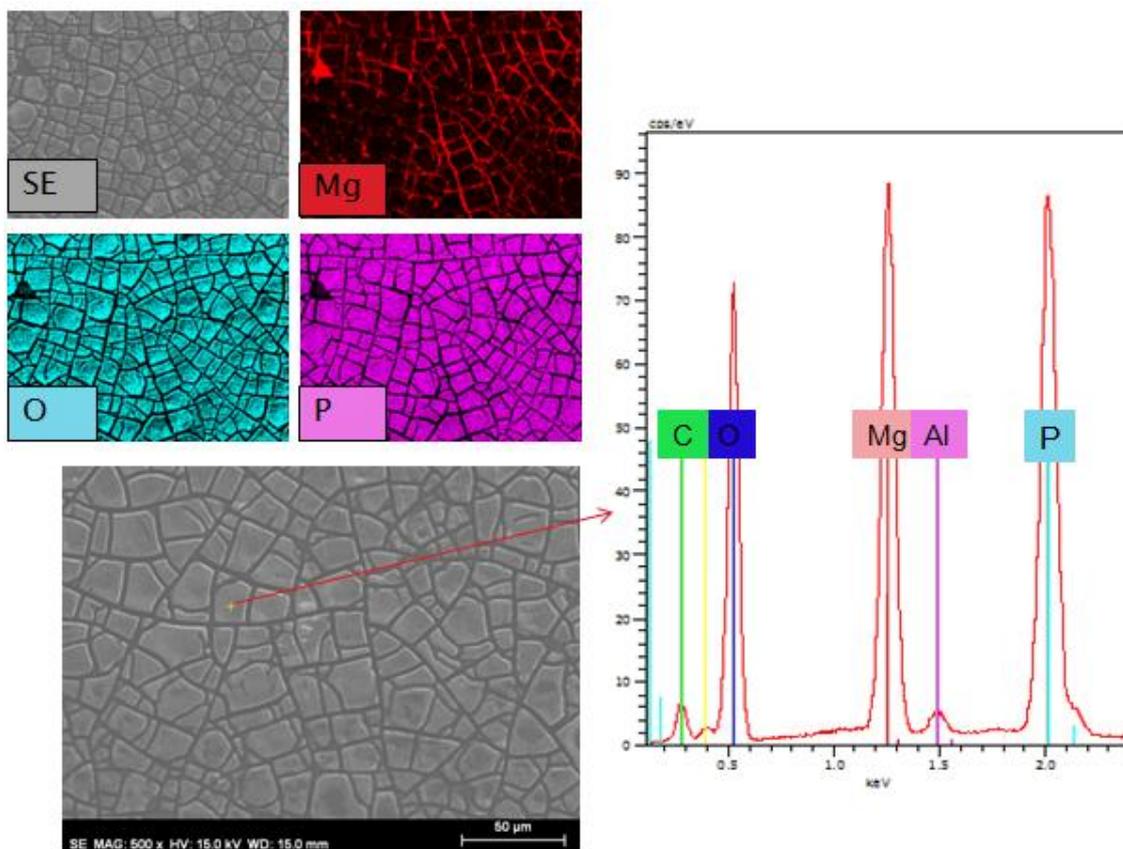


Figura 75: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación AZ31B con LMP101

2.3.1.2 Ensayos de rayado progresivo sobre Mg AZ31B con recubrimiento obtenido por gota a 50°C durante 48h

Los ensayos de rayado realizados son los mismos que para el caso de gota a 25 °C obteniendo los siguientes resultados:

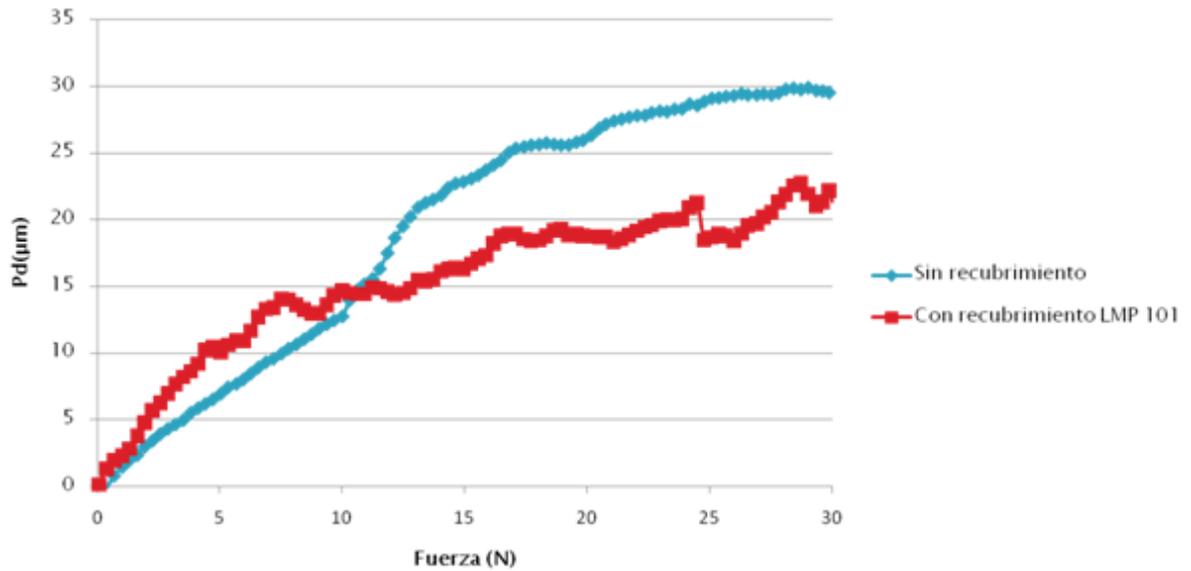


Figura 76: Ensayo de rayado con recubrimiento AZ31B + LMP101

Obteniendo las siguientes imágenes del rayado a partir del microscopio electrónico de barrido y los ensayos EDS:

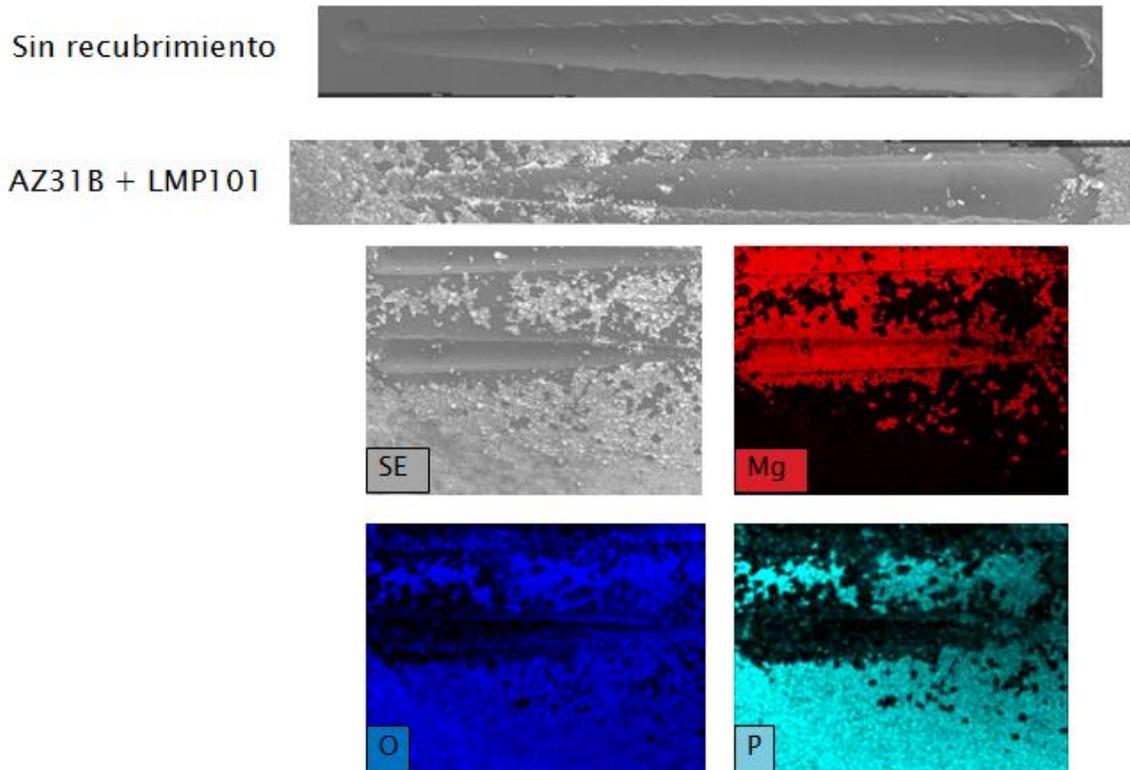


Figura 77: Mapa elemental tras el rayado con recubrimiento AZ31B + LMP101

De la figura 77, podemos concluir que tras el ensayo de rayado la capa formada ha quedado bastante deteriorada, por lo que este líquido iónico no es el más adecuado para la formación de una capa homogénea.

Posteriormente se han realizado los pasos anteriores con el líquido iónico LMP102 y LEP102, obteniendo las siguientes conclusiones tras los ensayos de rayado:

2.3.2 Ensayos de rayado progresivo sobre Mg AZ31B con recubrimiento obtenido por gota a 50°C durante 48h

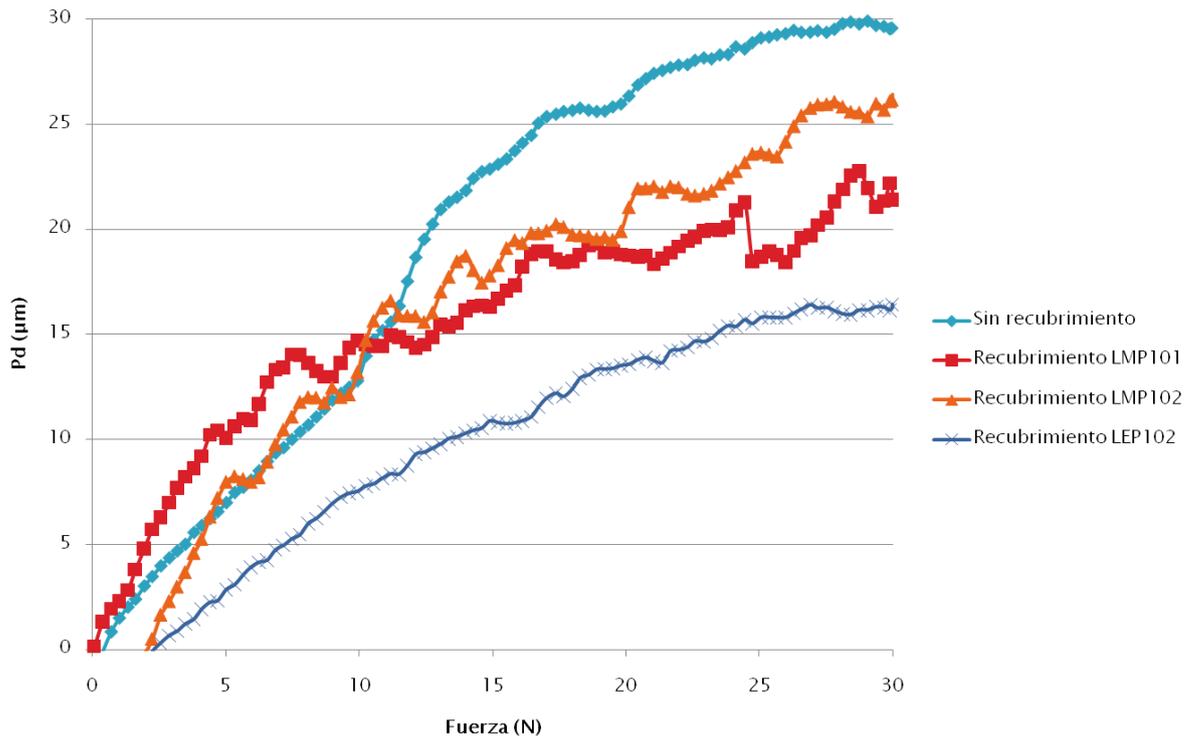


Figura 78: Comparativa ensayo de rayado 50°C MgAZ31B

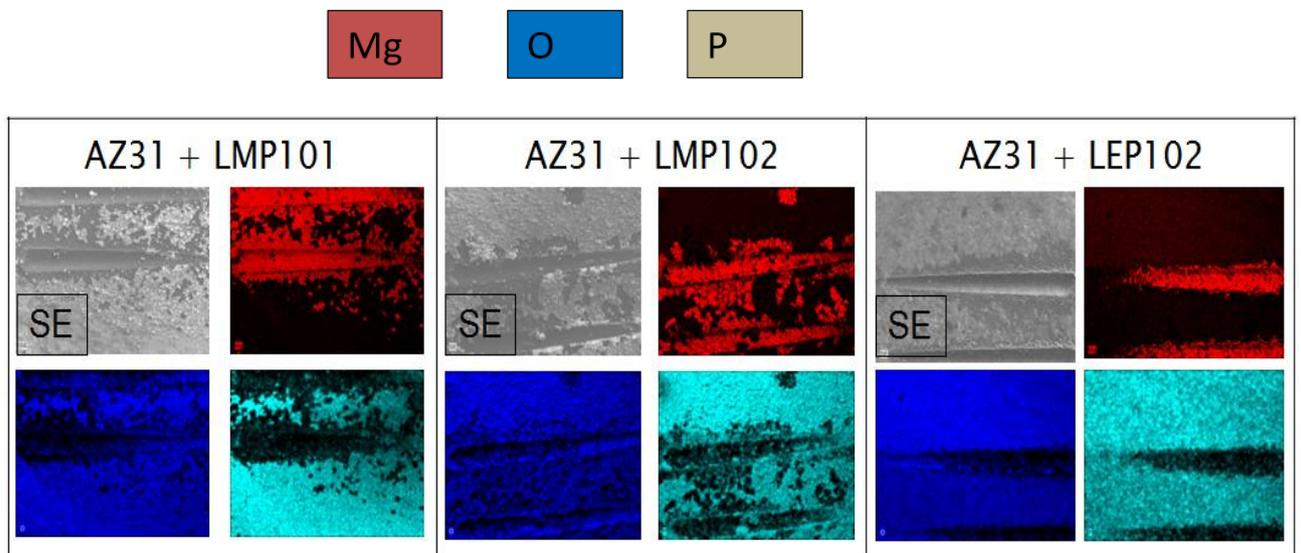


Figura 79: Imágenes tras el rayado con cada líquido iónico

Del primer gráfico se ha observado una mejora de la resistencia a la abrasión en los ensayos de gota a 50°C durante 48 horas en la aleación de Mg AZ31B con los tres líquidos utilizados respecto al metal base. Produciéndose una reducción de la profundidad de penetración Pd de un 27,6% (LMP101), 11,5% (LMP102) y **44,5% (LEP102)** con respecto a la aleación base a 30 N, debido de nuevo a la formación de una capa rica en fósforo.

Del segundo gráfico, observando las imágenes del análisis EDS de las huellas de rayado, se aprecia cómo la capa formada con el LEP102 es más continua y se adhiere mejor a la superficie, ya que tras las operaciones de rayado las capas formadas con los líquidos iónicos LMP101 y LMP102 han quedado parcialmente dañadas.

Se observa que el resultado óptimo para el ensayo de gota en un horno a 50°C durante 48 horas se produce con el líquido iónico LEP102.

2.4 Comparativa entre los ensayos a 25°C y 50°C

A continuación se muestra una comparativa mostrando los ensayos de rayado en ambos casos, identificando numéricamente la mejora producida con cada líquido iónico.

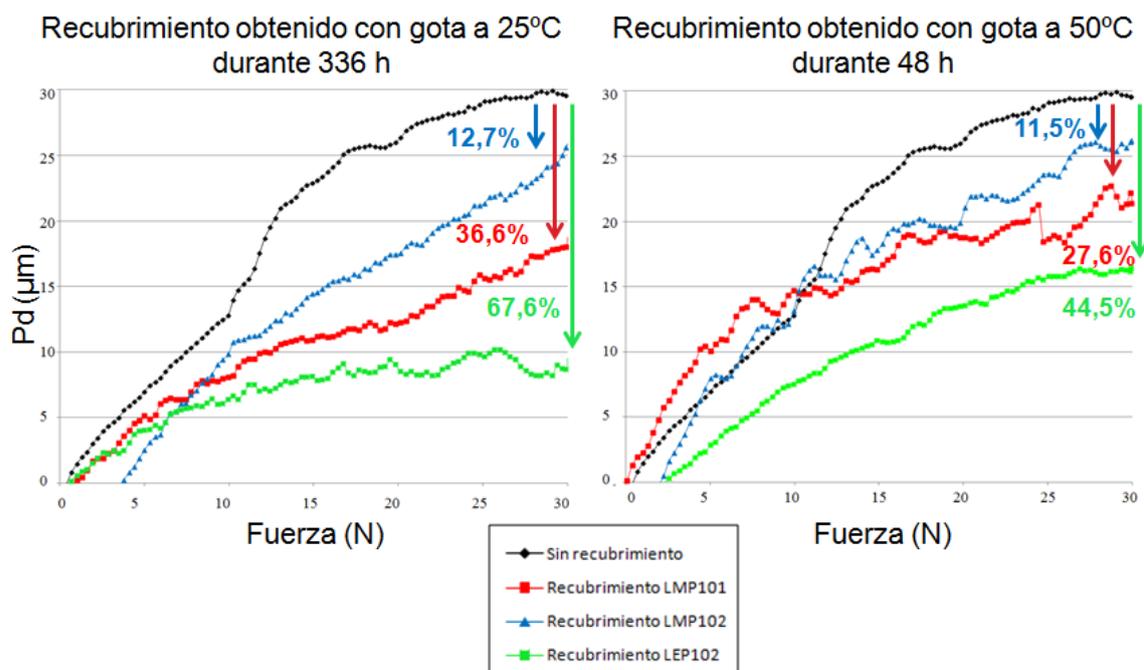


Figura 80: Comparativa ensayo de rayado

De esta gráfica podemos concluir que los resultados obtenidos a partir del recubrimiento por ensayo de gota a 25°C durante dos semanas son mejores que los obtenidos a 50°C durante 48 horas.

Se confirma que el resultado óptimo se produce con la aleación Mg AZ31B, con el líquido iónico LEP 102 y el ensayo de gota a 25 °C durante dos semanas.

3. ENSAYOS DE INMERSIÓN

3.1 Descripción ensayo

Para la formación de una capa protectora en las aleaciones de magnesio estudiadas, además de los ensayos de gota, se han realizado ensayos de inmersión.

La finalidad de este ensayo será la formación de un recubrimiento sobre las aleaciones de magnesio MgAZ31B y MgEZ33A con los tres líquidos iónicos utilizados en la experimentación.

Para su realización se introdujeron las probetas en diferentes viales, posteriormente y con la ayuda de una pipeta se depositó en el interior del vial, una cantidad de líquido iónico proporcional al peso de la muestra para cada probeta.

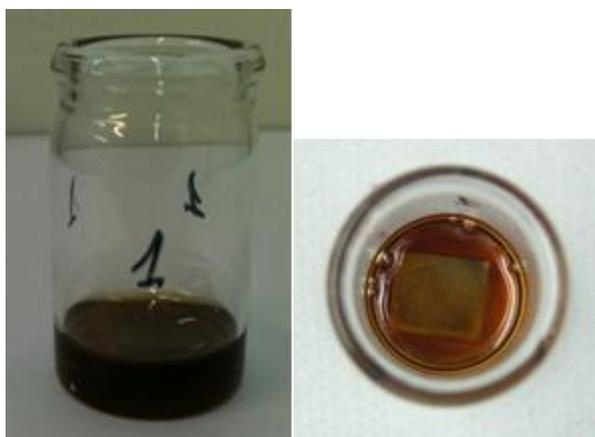


Figura 81: Muestra MgAZ31B + LMP101 tras el ensayo

Una vez realizado este paso se introdujeron las muestras en un horno a 50°C durante 48 horas para forzar la formación de la película protectora.

Una vez finalizada la formación de la capa, las probetas se han limpiado y analizado los resultados mediante SEM y EDS. Además, mediante ensayos de rayado, se ha estudiado la resistencia a la abrasión de los nuevos recubrimientos, comparándose con la del metal base.

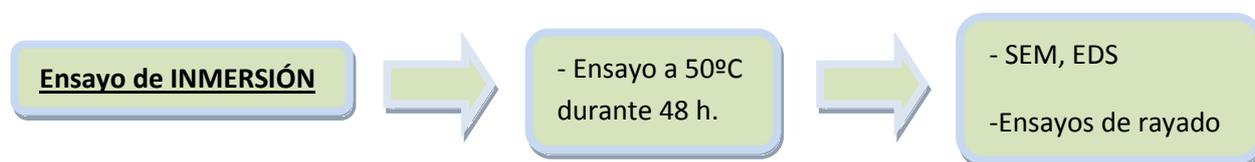


Figura 82: Procedimiento experimental seguido en los ensayos de inmersión

3.1.1 Muestras empleadas en inmersión a 50°C

A continuación se muestran las diferentes probetas utilizadas, para cada uno de los ensayos:

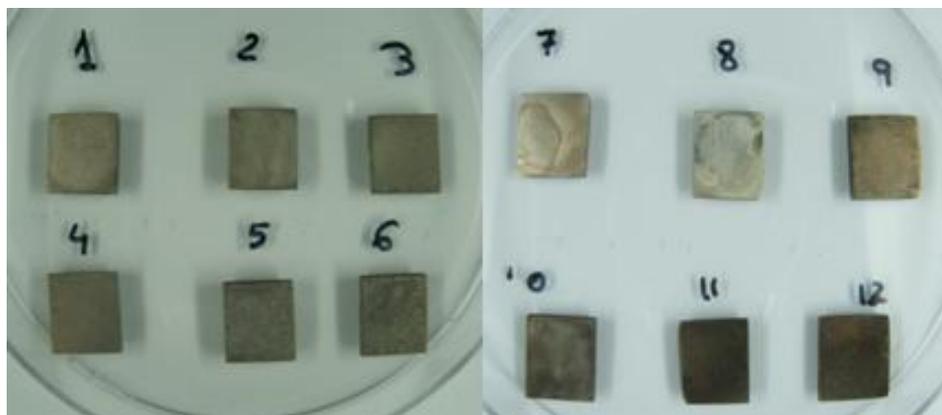


Figura 83: Muestras empleadas MgAZ31B y MgEZ33B

ALEACIÓN Mg AZ31B	Ra media (μm)	Rt media (μm)	Ancho (mm)	alto (mm)	espesor (mm)	peso inicial (g)	peso final (g)
1 LMP101	0,2117	1,3053	10,97	12,38	2,385	0,5694	0,5674
2 LMP101	0,1640	0,9730	10,53	12,54	2,35	0,5423	0,5401
3 LMP102	0,1907	1,0173	10,98	12,43	2,15	0,5347	0,5337
4 LMP102	0,1663	1,0993	10,76	12,49	2,545	0,605	0,6036
5 LEP102	0,1943	0,9377	10,75	12,4	2,665	0,6391	0,628
6 LEP102	0,1697	1,0483	10,4	12,47	2,335	0,5413	0,5313
ALEACIÓN Mg EZ33A	Ra media (μm)	Rt media (μm)	Ancho (mm)	alto (mm)	espesor (mm)	peso inicial (g)	peso final (g)
7 LMP101	0,1830	0,8707	11,05	13,26	1,555	0,3944	0,3929
8 LMP101	0,1767	1,1460	10,82	13,51	1,59	0,408	0,4064
9 LMP102	0,1807	1,4030	11,16	13,23	2,015	0,5083	0,5072
10 LMP102	0,1773	1,1070	10,8	13,18	1,77	0,4447	0,4435
11 LEP102	0,1587	1,0893	10,74	13,12	1,71	0,4136	0,4065
12 LEP102	0,1623	0,9280	11,23	13,3	1,48	0,3741	0,367

Figura 84: Características

En los siguientes apartados se han descrito los aspectos más importantes obtenidos en estos ensayos, sin la necesidad de describir todos los ensayos realizados.

3.2 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg AZ31B + LMP101

Se ha introducido la probeta de magnesio AZ31B en un vial, con la cantidad correspondiente de líquido iónico, y se ha metido en el horno. Tras las 48 horas, se ha sacado y limpiado la superficie, realizando el análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM), para estudiar lo que ha sucedido en la pieza.

Las micrografías empleadas y los espectros **EDS** revelarán las partículas que hay sobre la superficie, en este caso se realizará un análisis en el recuadro rojo situado sobre la micrografía.

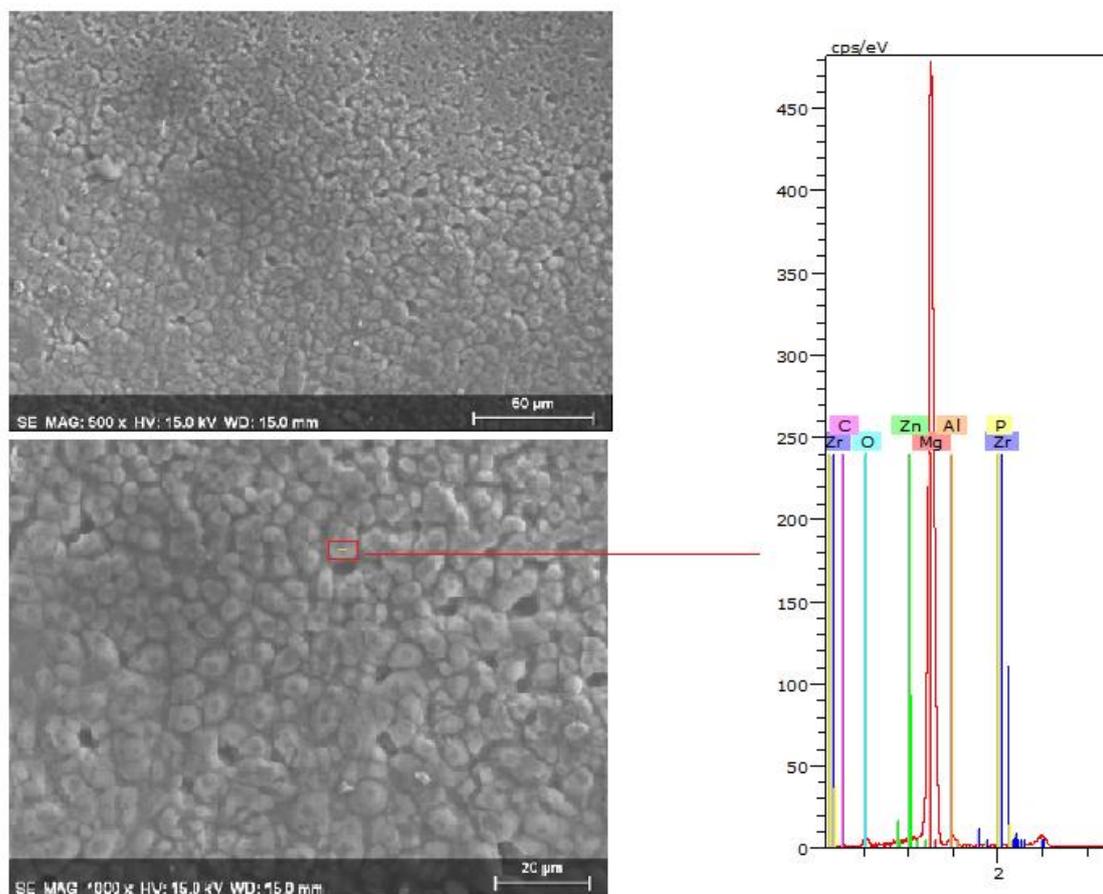


Figura 85: Micrografía y espectro EDS de la aleación Mg AZ31B con LMP101

Para obtener más información sobre la composición y cómo ha quedado distribuido cada componente sobre la aleación, se ha realizado un *"mapping EDS"*:

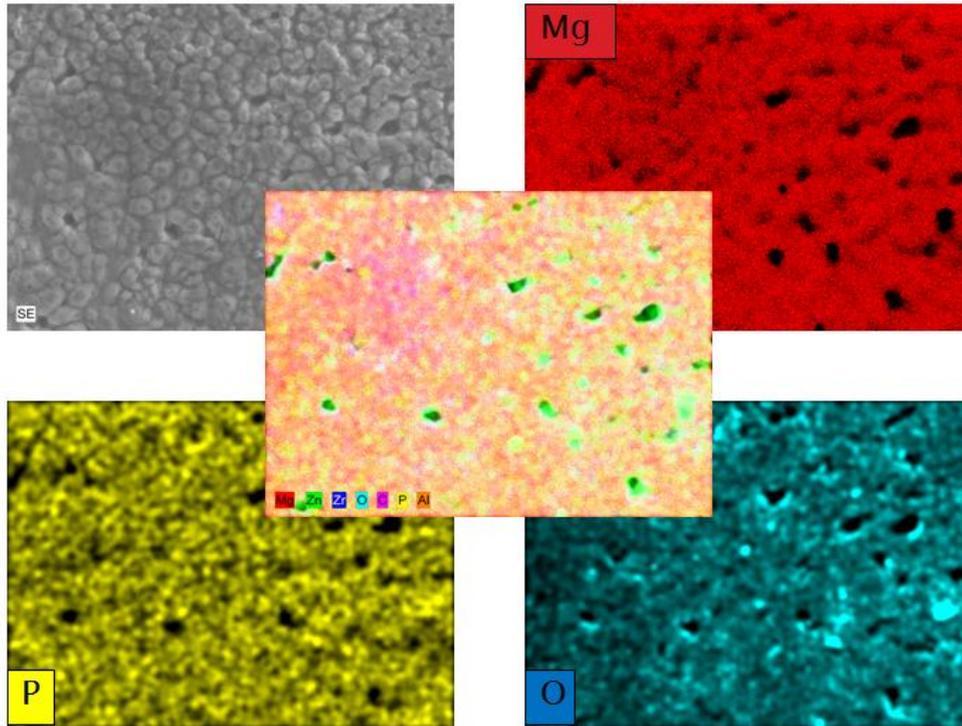


Figura 86: Mapping de la aleación Mg AZ31B con LMP101

En este caso no se ha llegado a formar una capa completa sobre la aleación, produciéndose un ataque sobre la superficie, llevando consigo la pérdida de material de la muestra inicial.

En el espectro y el mapa elemental, se observa la gran diferencia que hay entre el Magnesio (Mg), perteneciente a la propia aleación y el Fósforo (P), procedente del líquido iónico, que apenas ha aparecido.

3.3 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg AZ31B + LMP102

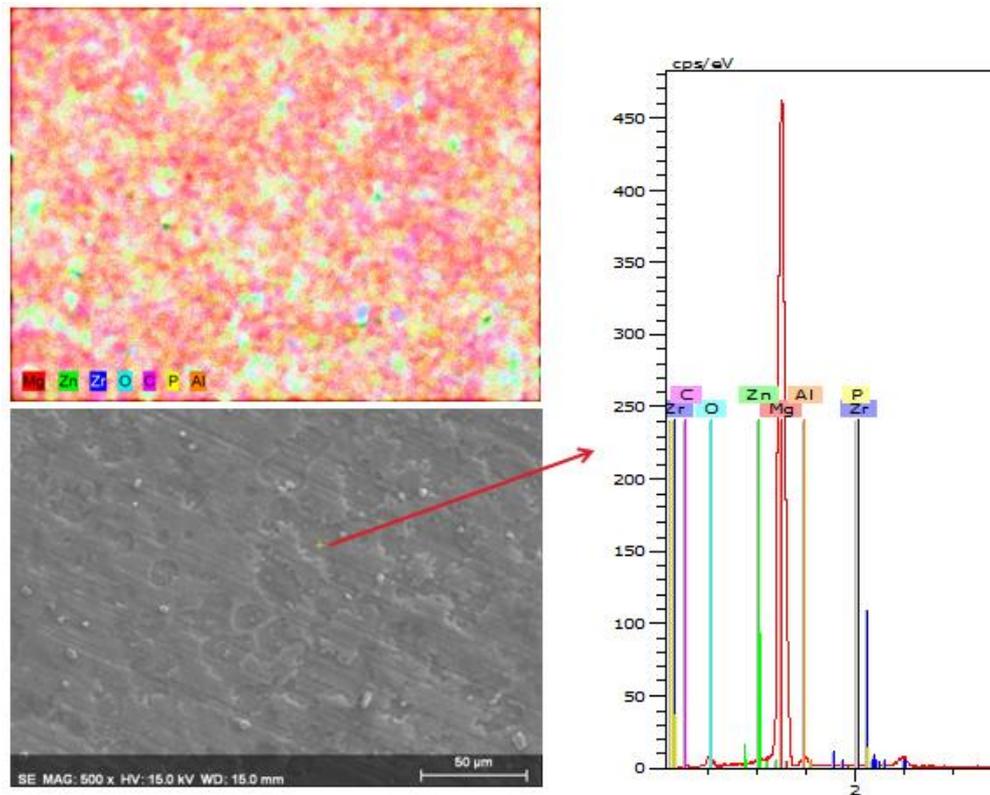


Figura 87: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación Mg AZ31B con LMP102

3.4 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg AZ31B + LEP102

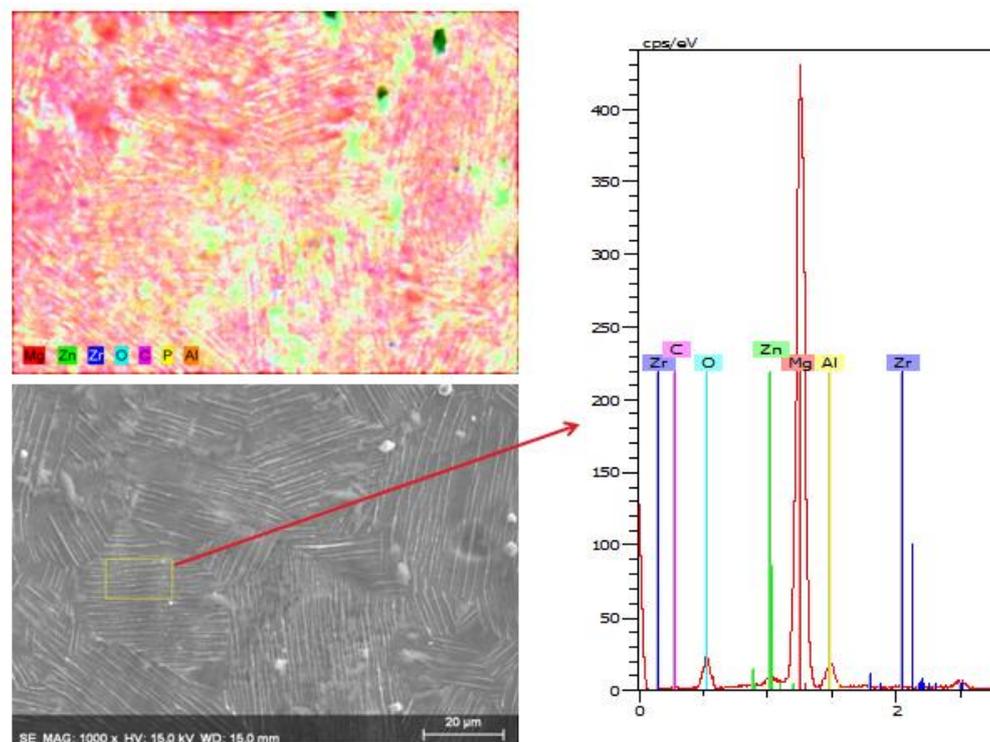


Figura 88: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación Mg AZ31B con LEP102

En los casos anteriores no se ha formado ninguna película protectora, ya que se ha producido un ataque severo sobre la superficie del magnesio, dejando al descubierto la microestructura de la aleación.

Posteriormente se ha estudiado el mismo caso con la aleación Mg EZ33A, obteniendo aún peores resultados, ya que ha quedado aún más al descubierto la superficie de la aleación. En este caso era de esperar que no se formase ninguna capa, ya que con el ensayo de gota a 25°C, no se producía una continuidad de la película debido a la presencia de Zn en los bordes de grano de la aleación.

3.5 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg EZ33A + LMP101

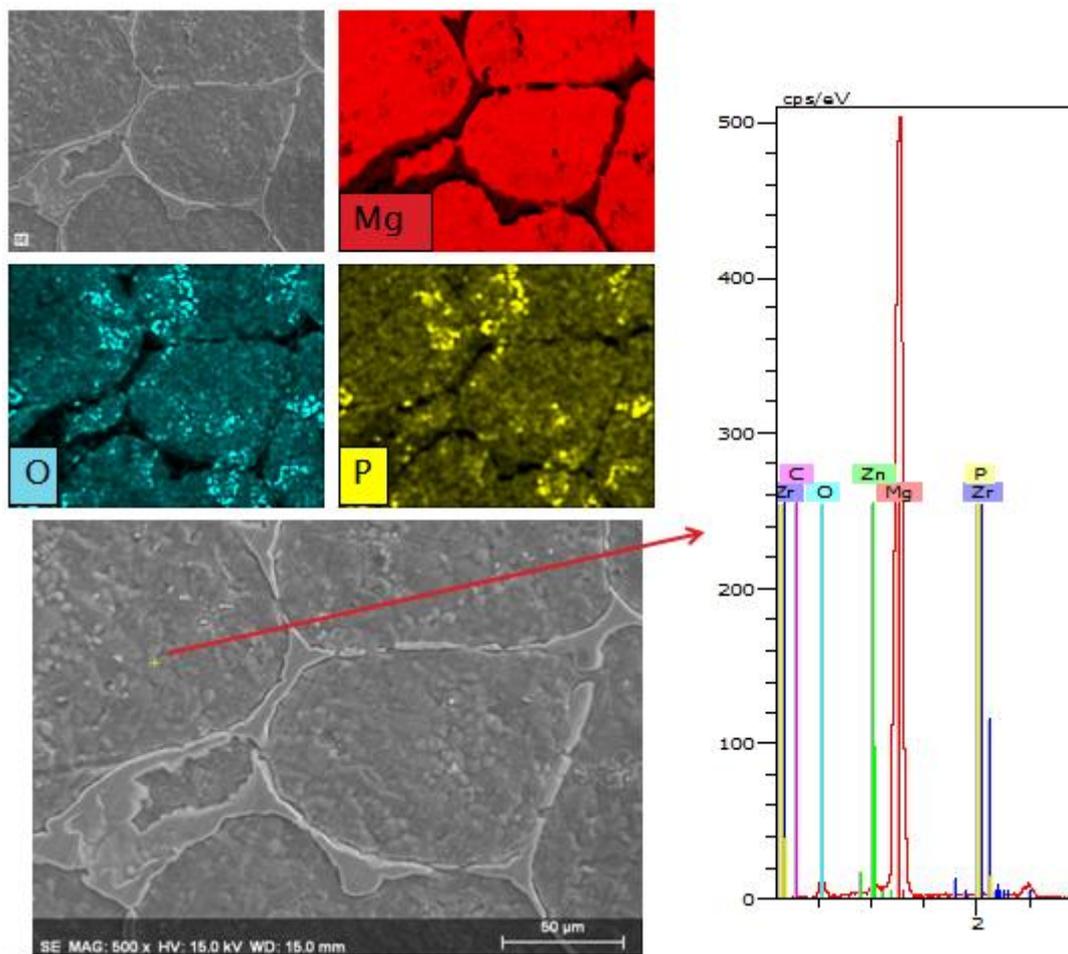


Figura 89: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación Mg EZ33A con LMP101

3.6 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg EZ33A + LMP102

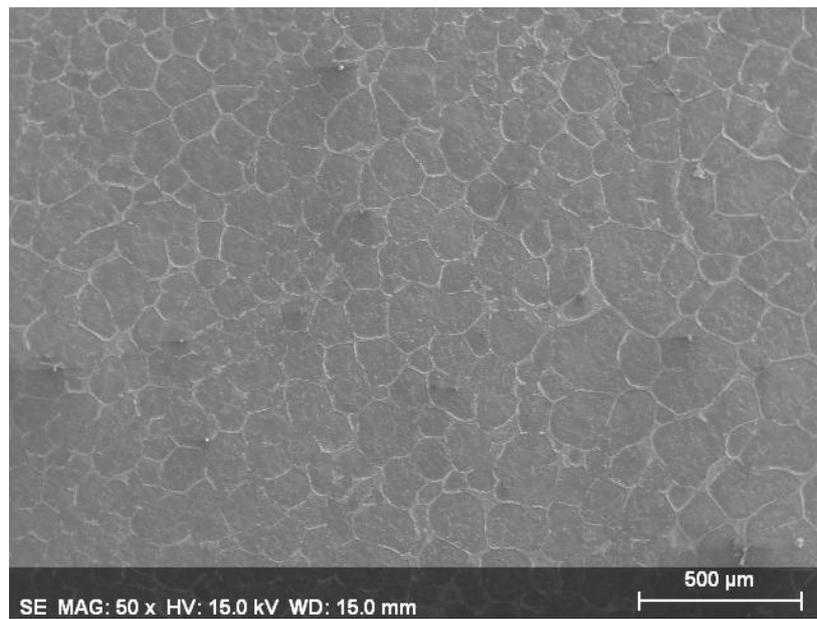


Figura 90: Micrografía de la aleación Mg EZ33A con LMP102

3.7 Ensayo de inmersión a 50 °C con Mg EZ33A + LEP102

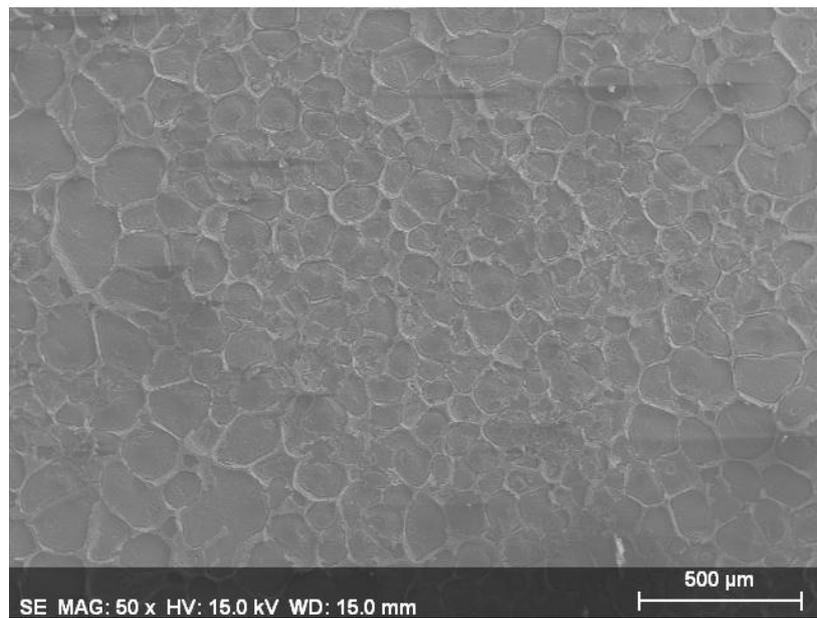


Figura 91: Micrografía de la aleación Mg EZ33A con LEP102

4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

4.1 Descripción ensayo

La finalidad de este ensayo ha sido el uso de un potencial electroquímico para ayudar a la formación la capa, y además, poder estudiar con más profundidad el proceso de nucleación y formación de la misma.

En los ensayos preliminares, se ha trabajado para encontrar el potencial y el tiempo óptimo a la que debe someterse la muestra para correcta formación de dicha capa.

Cada probeta de MgAZ31B, con su correspondiente líquido iónico, se ha analizado en diferentes condiciones y potenciales, realizando dicho proceso durante 30 minutos, 1, 2 y 4 horas comprobando el estado de la formación de la capa. Finalmente se han analizado los resultados mediante SEM, EDS, de igual manera que en los ensayos anteriores.

Antes de empezar con la experimentación, hay que introducir en el programa VersaSTAT, las propiedades del electrodo de referencia y trabajo, que serán siempre constantes ya que se trabaja siempre con el mismo electrodo.

Electrodo de referencia	SCE Saturated Calomel (sat'd KCl)
Tipo de electrodo de trabajo	Sólido
Área del electrodo de trabajo	0,48 cm ²
Densidad	1,8 g/ml
Peso equivalente del magnesio	24,3 g

Figura 92: Propiedades del electrodo de referencia y trabajo

4.1.1 Muestras empleadas en el ensayo electroquímico

Las probetas utilizadas en este ensayo han sido de aleación de magnesio AZ31B:



Figura 93: Probeta de MgAZ31B con LMP101

4.2 Ensayo electroquímico con MgAZ31B + LMP101

Los ensayos electroquímicos están divididos en 4 fases:

- Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP)
- Trazado de la curva de polarización
- Cronoamperimetría
- SEM y EDS

4.2.1 Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP)

Su finalidad consiste en la medición del potencial en circuito abierto en presencia del líquido iónico, para obtener el tiempo que tarda la aleación AZ31B en estabilizarse. Para ello habrá que preparar la celda electrolítica como se describió anteriormente, e introducir con la ayuda de una pipeta, 1 mL aproximadamente del líquido iónico LMP101.

A continuación introducimos en el programa, los siguientes valores, para poder obtener el gráfico del ensayo de potencial a circuito abierto:

Actions to be Performed:		Properties for Corrosion Open Circuit	
Common		Scan Proper...	Value
Corrosion Open Circuit		Time Per Poi...	5
Cyclic Polarization		Duration (s)	6000
		Drift Rate (m...	0
		Total Points	1200

Figura 94: Valores introducidos en el potenciostato para OCP

El gráfico tras la exposición entre la aleación y el líquido iónico es el siguiente:

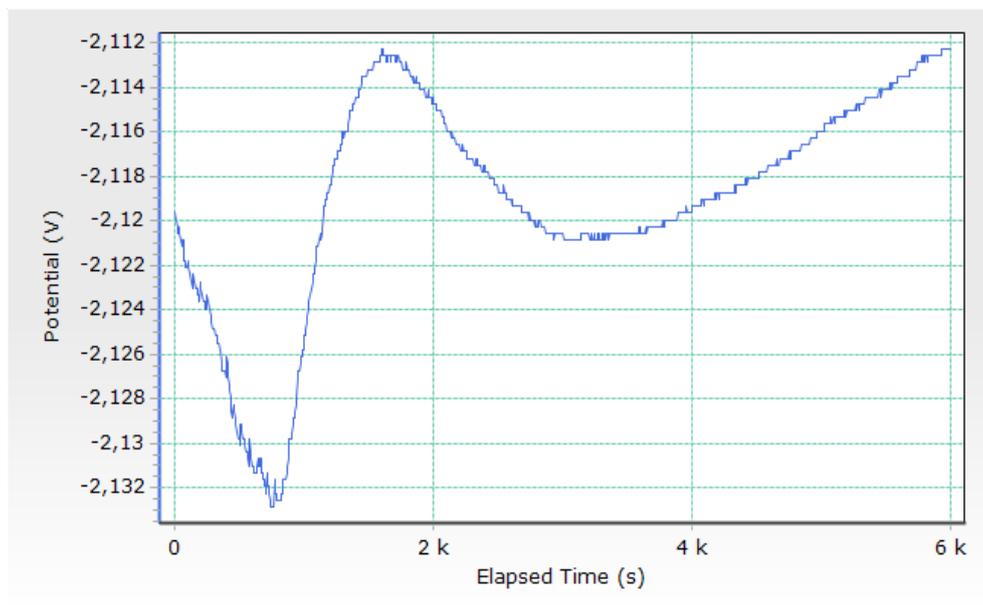


Figura 95: Gráfico OCP para LMP101

De esta gráfica se observa que el potencial en circuito abierto para el líquido iónico LMP 101 es -2,112 V.

4.2.2 Trazado de la curva de polarización

La finalidad de la obtención de la curva de polarización será obtener gráficamente la zona de pasivación, es decir; obtener a qué potencial se produce el bloqueo intenso del proceso anódico, creándose una barrera que aisle la superficie de la aleación.

El procedimiento es el mismo que para el OCP, preparamos la celda electrolítica, con un 1 mL de LMP101, y posteriormente sometemos la probeta a diferentes valores de potencial, hasta obtener la curva de polarización adecuada donde podamos observar correctamente la zona de pasivación, a partir de la cual, mediante cronoamperimetría buscaremos la formación de una película protectora lo más homogénea posible.

En el potenciostato se han introducido los siguientes valores:

Actions to be Performed:		Properties for Cyclic Polarization		
Common		Endpoint Pr...	Value	Versus
Corrosion Open Circuit		Initial Potenti...	-3	vs Ref
Cyclic Polarization		Vertex Poten...	-1,7	vs Ref
		Final Potenti...	-3	vs Ref
		Scan Propert...	Value	
		Step Height (...)	1	
		Step Time (s)	1	
		Scan Rate (m...)	1	
		Total Points	2801	

Figura 96: Valores introducidos en el potenciostato para la curva de polarización

Y obteniéndose los siguientes gráficos:

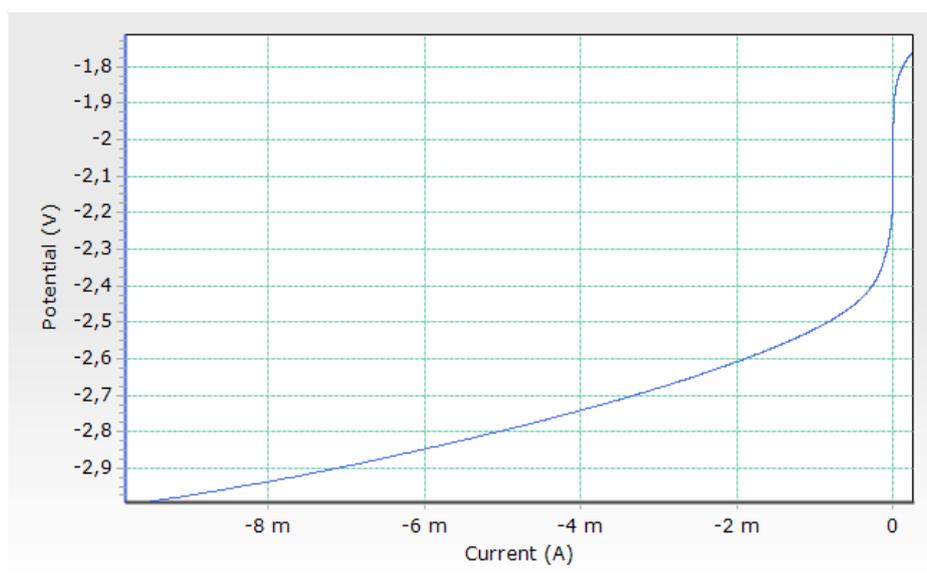


Figura 97: Gráfico de polarización para LMP101

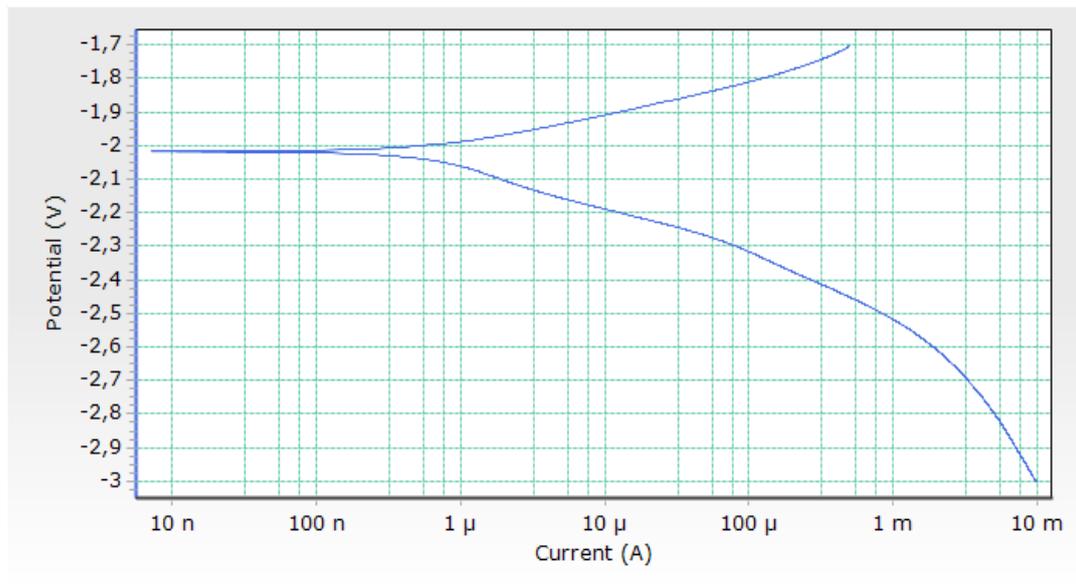


Figura 98: Gráfico de polarización para LMP101 (Escala logarítmica)

De la figura 97, se ha obtenido la zona de pasivación a partir del LMP101, 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, obteniendo un rango aproximado entre -2,2 y -1,9.

Y de la figura 98, que es exactamente la misma que la anterior con la única diferencia que está expresada en escala logarítmica, se puede observar un pico, que es el valor de potencial de circuito abierto.

Posteriormente se ha aplicado cronoamperimetría, al conocer la zona de pasivación, y a partir del potencial de circuito abierto hacia arriba, se ha comprobado que se forma una capa protectora, ya que del OCP para abajo al encontrarnos por debajo de la zona de pasivación no sucede nada.

4.2.3 Cronoamperimetría

Volvemos a preparar la celda electrolítica cómo antes, y en este caso se ha realizado el ensayo varias veces, cada vez con un potencial fijo (-2,1; -2; -1,9; -1,8;...) durante 30 minutos hasta obtener el potencial deseado.

El potencial óptimo para el líquido iónico ha sido de -1,4 V, obteniendo el siguiente gráfico donde se registra la variación de corriente frente al tiempo.

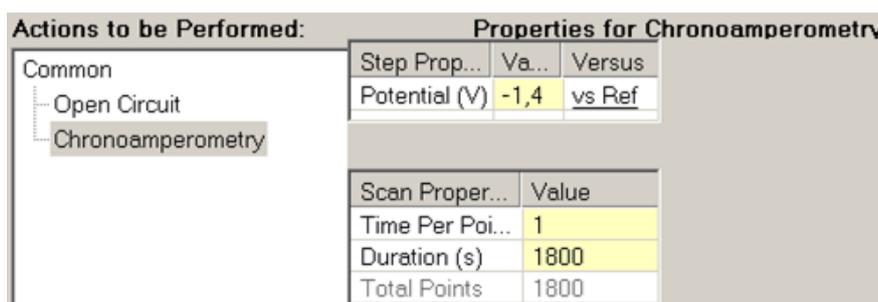


Figura 99: Valores introducidos en el potencióstato para la cronoamperimetría

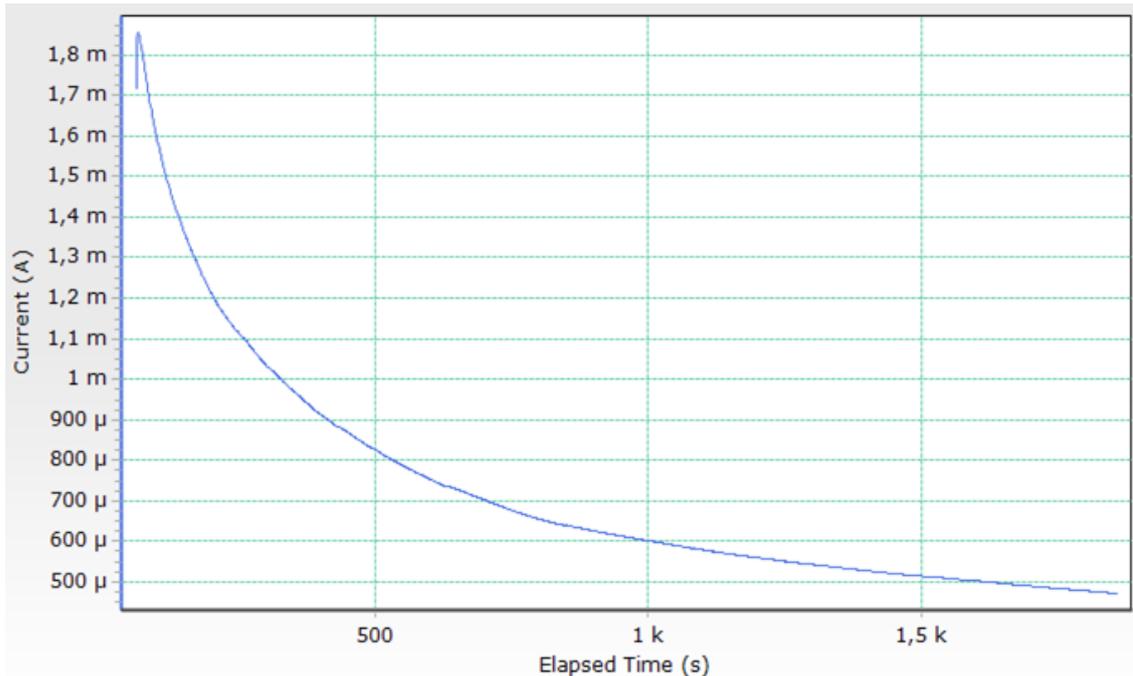


Figura 100: Cronoamperimetría para el LMP101

Una vez obtenido el potencial óptimo para el cual se forma la capa, se ha realizado este mismo ensayo variando su duración. Se ha realizado para 30 min, 1, 2 y 4 horas.

El siguiente paso ha sido verificar para qué duración el recubrimiento sobre la superficie de la aleación de magnesio ha sido más homogéneo, identificando sus componentes químicos de la siguiente manera:

- Medida de la rugosidad
- Análisis mediante microscopio óptico
- Análisis mediante microscopio electrónico de barrido (SEM)

4.2.4 SEM y EDS

Tras aplicar cronoamperimetría con el potencial establecido para este líquido iónico (-1,4 V.), y para los tiempos establecidos, se han obtenido las siguientes micrografías:

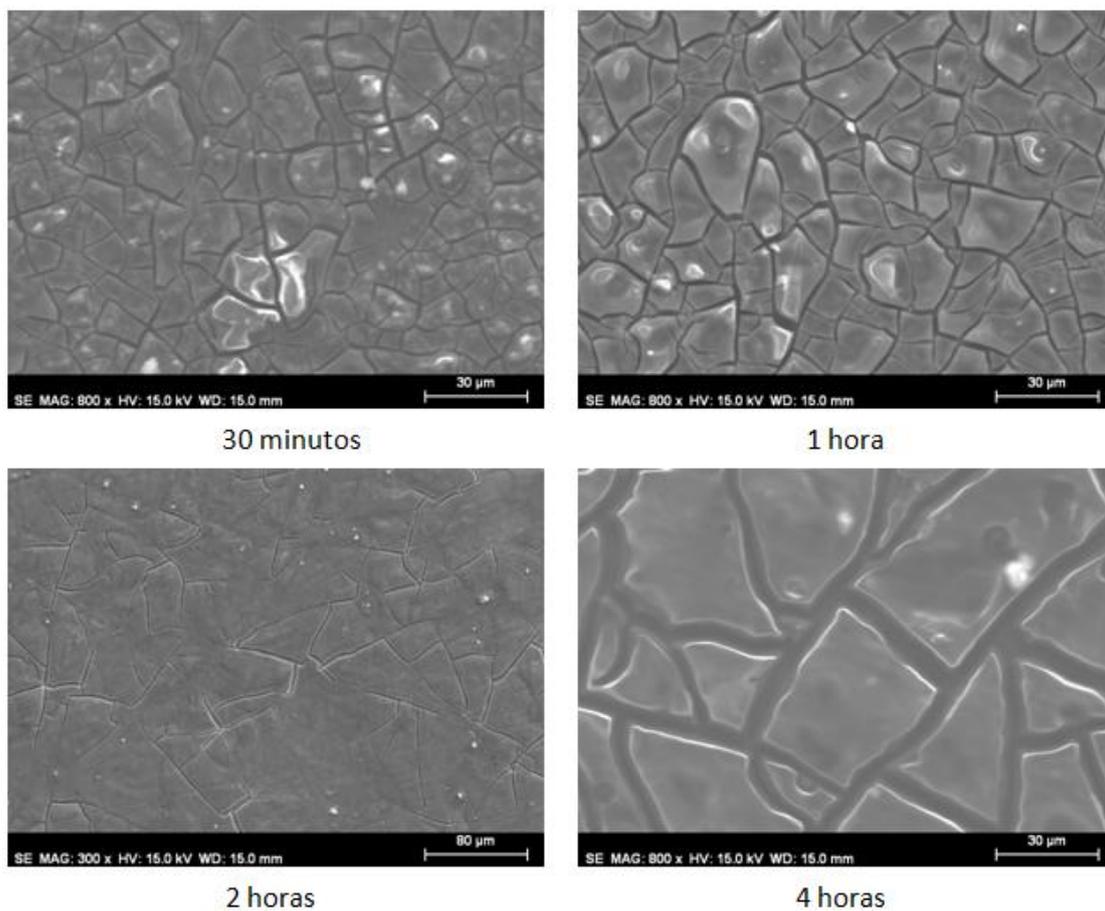


Figura 101: Microscopía de la superficie de la aleación AZ31B con LMP101 para cada periodo

Se ha observado que la formación óptima de la película de fosfato sobre el material, se ha obtenido tras 4 horas de ensayo, y por ello se ha realizado un análisis para este caso, obteniendo su mapa elemental, micrografía y espectro EDS obteniendo los siguientes resultados:

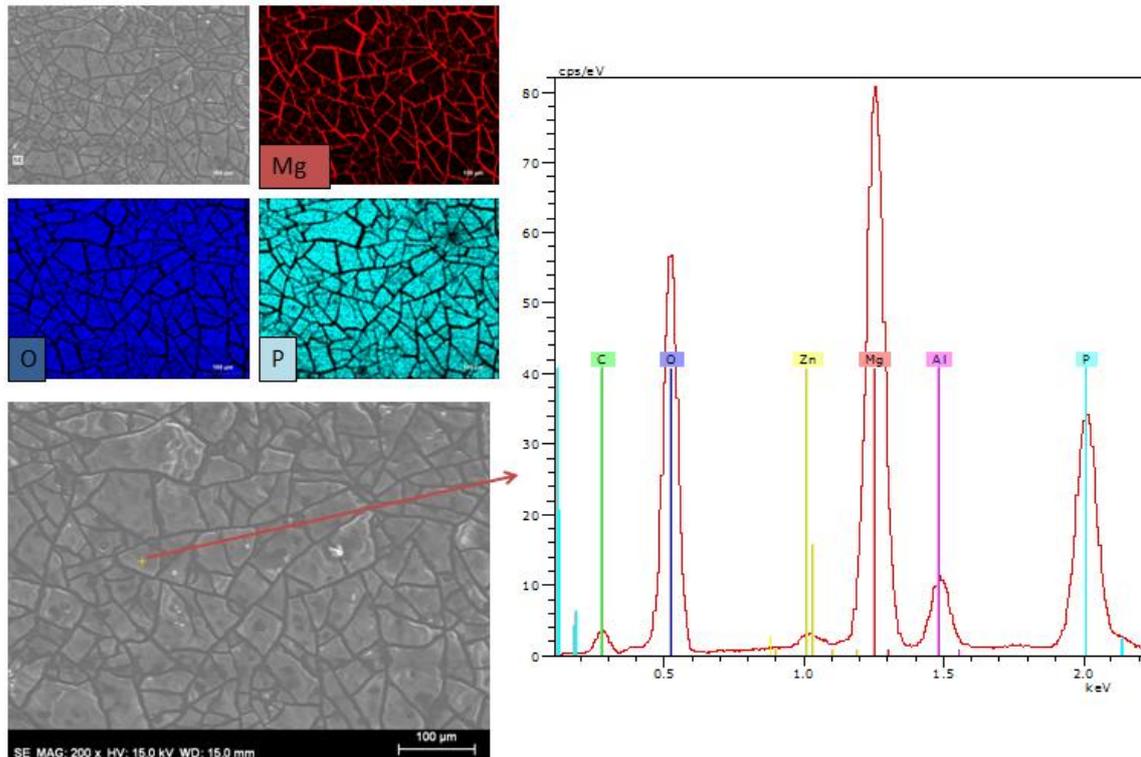


Figura 102: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación AZ31B con LMP101 para 4 horas

En este caso la película protectora, está formada por los principales elementos que componen la aleación AZ31B (Mg, Al, Zn), además de una gran cantidad de fósforo (P), depositada en la superficie procedente del líquido iónico.

Al igual que con los siguientes líquidos iónicos, los ensayos de rayado realizados no han sido significantes, con respecto al material base, debido a que la capa formada tiene un espesor muy pequeño.

4.3 Ensayo electroquímico con MgAZ31B + LMP102

Para este ensayo y el siguiente se han realizado los mismos pasos, obteniendo como parámetros más interesantes:

- Potencial de circuito abierto (OCP) -1,909 V.
- Potencial para cronoamperimetría -1,2 V.

4.3.1 SEM y EDS

En este caso la capa óptima, con estas condiciones ha sido tras dos horas de ensayo, obteniendo:

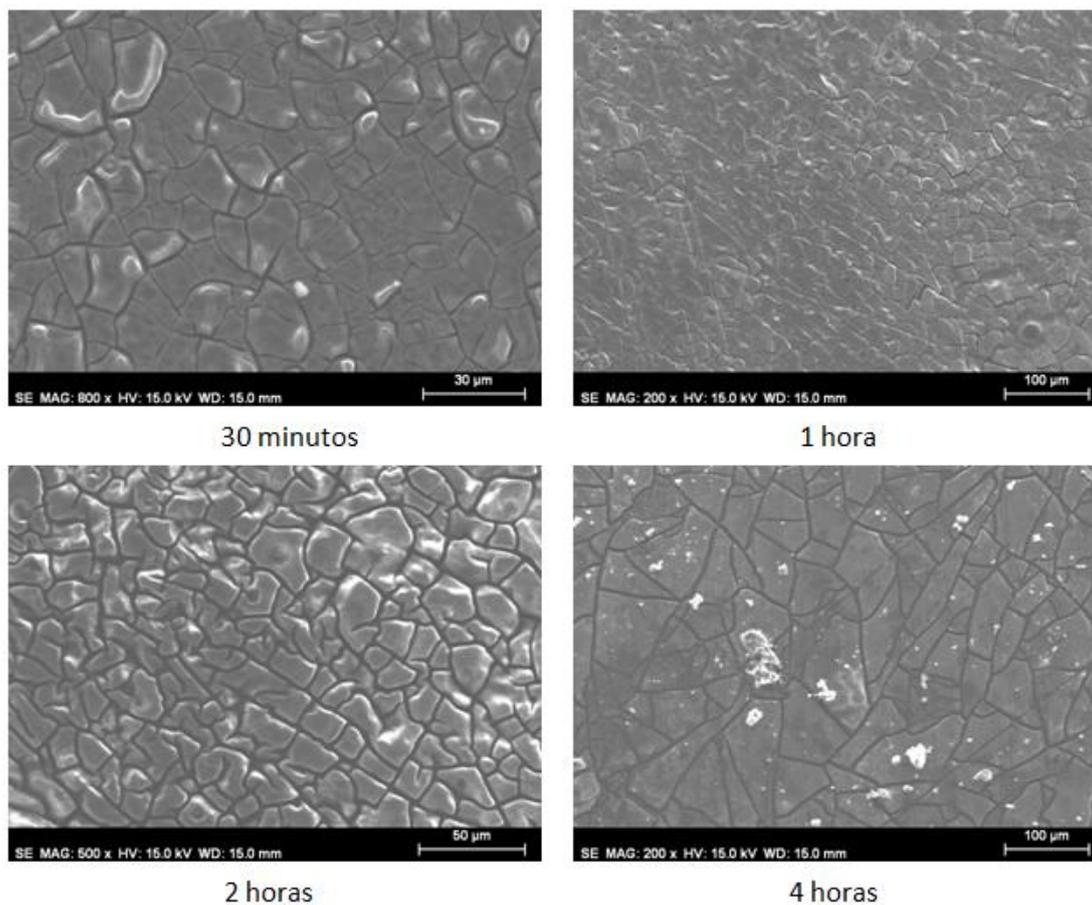


Figura 103: Microscopía de la superficie de la aleación AZ31B con LMP102 para cada periodo

Se ha realizado un análisis para el caso de dos horas, obteniendo su mapa elemental, micrografía y espectro EDS obteniendo resultados similares al caso anterior, con la formación de una película protectora de pequeño espesor, por lo que los ensayos de rayado tampoco han sido coherentes con respecto a los ensayos de gota e inmersión.

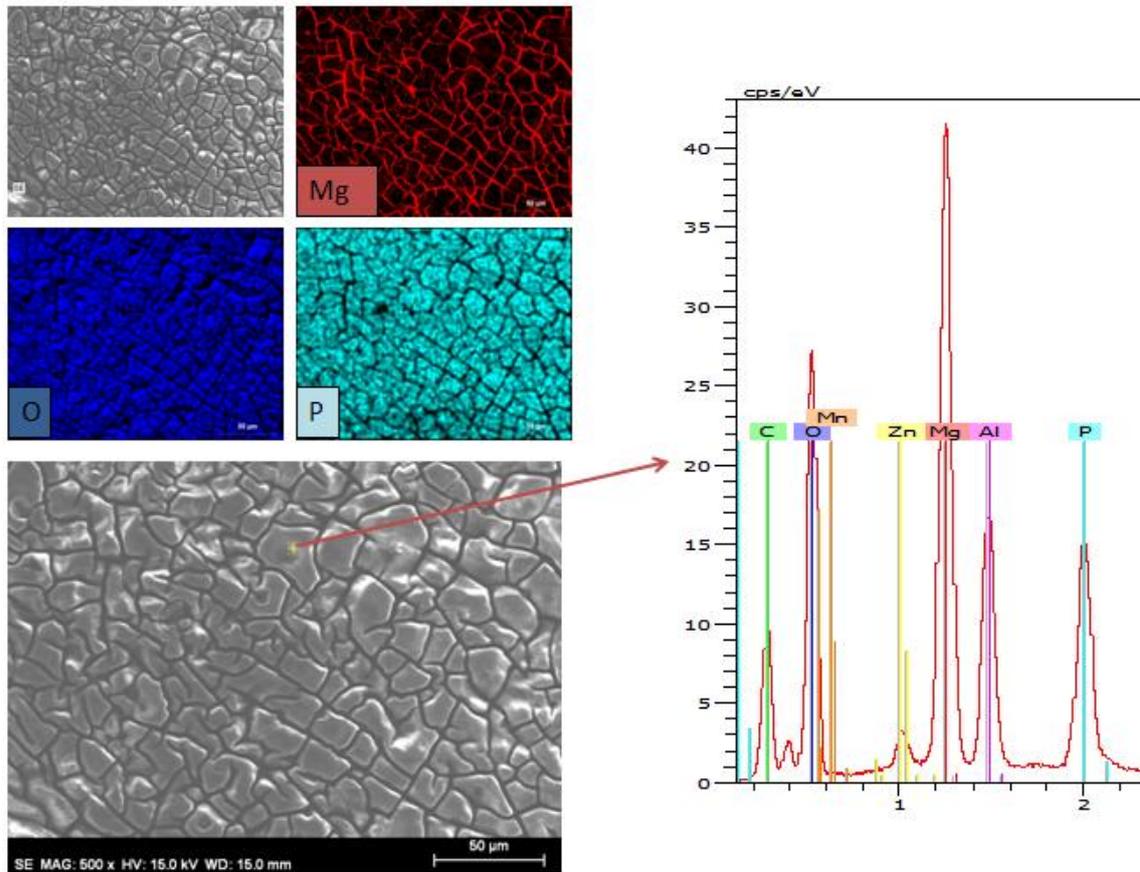


Figura 104: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación AZ31B con LMP102 para 2 horas

4.4 Ensayo electroquímico con MgAZ31B + LEP102

- Potencial de circuito abierto (OCP) -1,912 V.
- Potencial para cronoamperimetría -0,8 V.

4.4.1 SEM y EDS

Con el LEP 102, al aplicar cronoamperimetría, primero se ha utilizado cómo potencial -1,4 V y finalmente -0,8 V. Esto se ha debido a que con el primero no se había formado ninguna capa y la cantidad de fósforo era prácticamente inapreciable con respecto al magnesio. Finalmente con el potencial -0,8 V, se han obtenido los siguientes resultados:

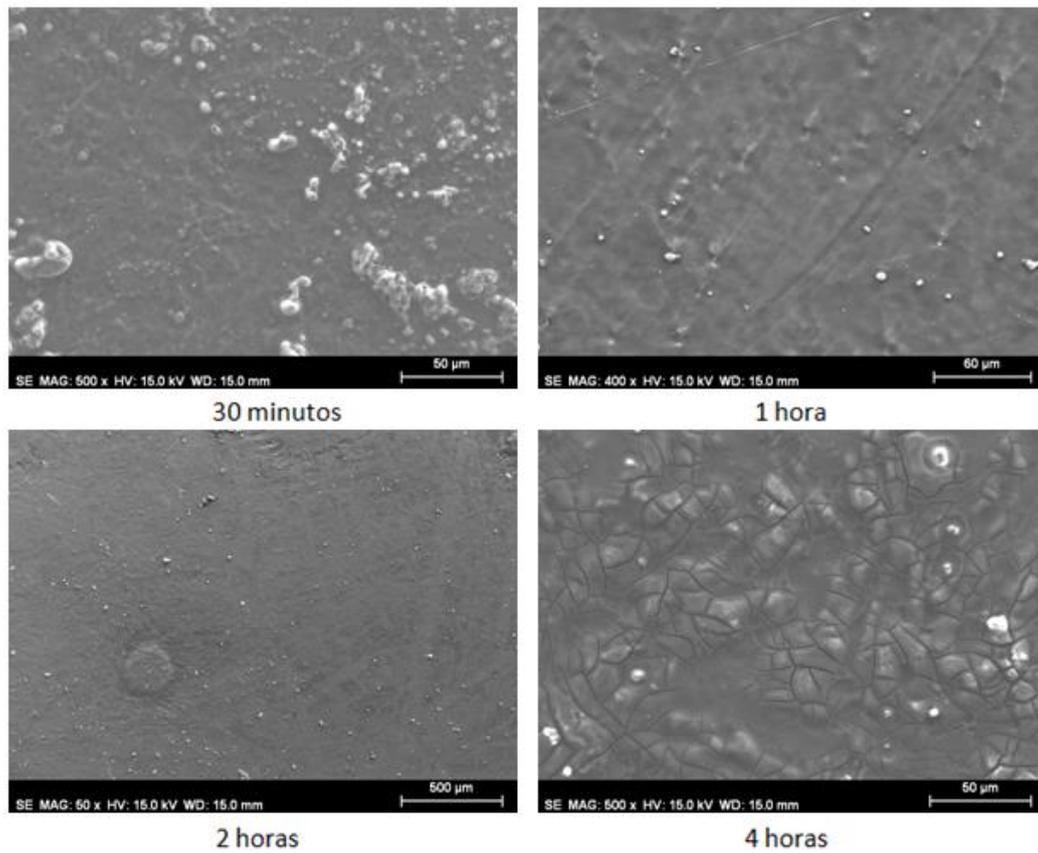


Figura 105: Microscopía de la superficie de la aleación AZ31B con LEP102 para cada periodo

Se ha realizado un análisis en el SEM y espectro EDS para el caso de cuatro horas, obteniendo resultados similares a los casos anteriores, con la formación de una película protectora de pequeño espesor como se puede observar a continuación:

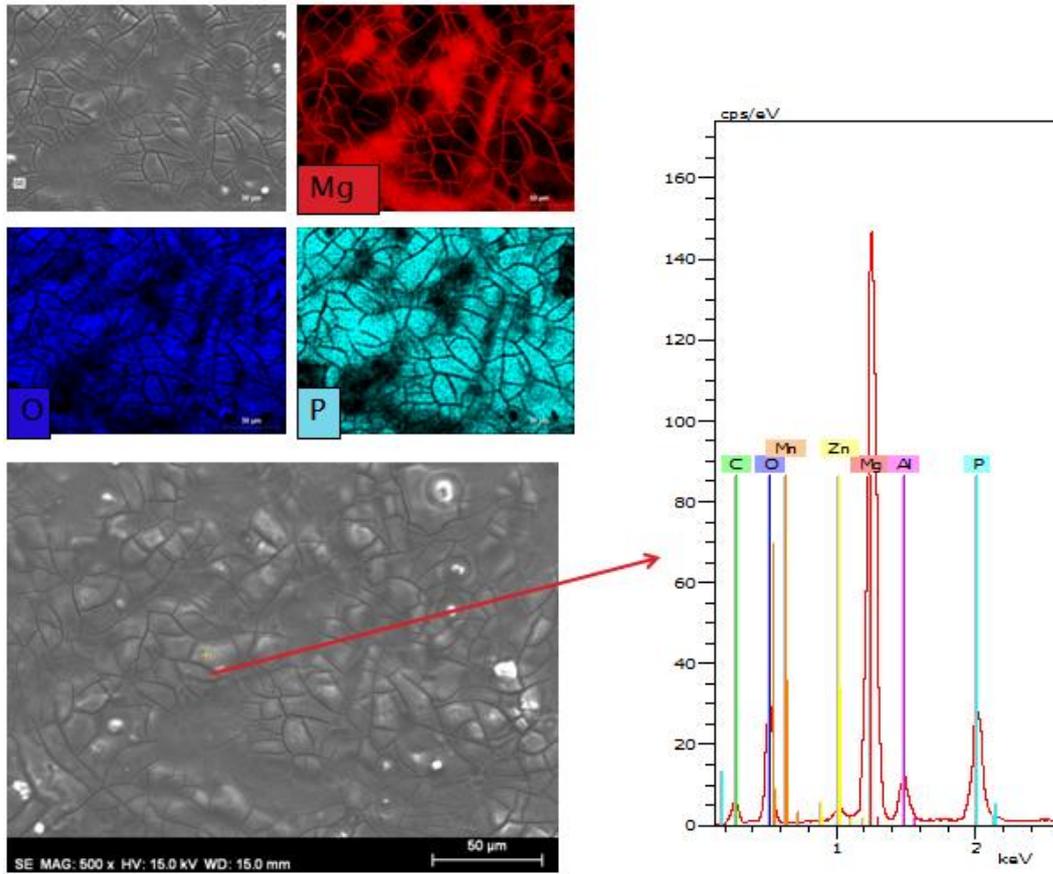


Figura 106: Mapa elemental, micrografía y espectro EDS de la aleación AZ31B con LEP102 para 4 horas



**CAPÍTULO VI
CONCLUSIONES**

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES

ÁNGULO DE CONTACTO:

Los ángulos medios obtenidos para cada líquido iónico estudiado han sido: **LMP101 34,93°**; **LMP102 31,55°** y **LEP102 29,13°** con lo que se concluye:

- Como $\theta < 90^\circ$ para los tres casos, los tres líquidos iónicos estudiados mojan el sólido, que en este caso es la aleación de magnesio MgAZ31B.
- Los mejores resultados se han obtenido con el LI **LEP102** ya que su ángulo es el que más se aproxima a 0, por tanto el **LEP102 es el que mejor expande sobre el sólido.**

ENSAYOS DE GOTA:

- En los *ensayos de gota a 25°C* con la aleación Mg AZ31B durante 336 horas con los líquidos LMP101, LMP102 y LEP102, se obtiene la formación de una capa que contiene fósforo y aumenta la resistencia a la abrasión en ensayos de rayado progresivo, disminuyendo la profundidad de penetración Pd en un 36,6% (LMP101), 12,7% (LMP102) y **67,6% (LEP102)**, con respecto a la aleación base a 30 N. Sin embargo, con la aleación Mg EZ33A, no se aprecia mejora debido a la presencia de Zn en los bordes de grano.
- En el *ensayo de gota a 50°C* en el cual aceleramos en un horno la formación de la capa durante 48 horas también se ha formado una capa, mejorando la resistencia a la abrasión con la aleación MgAZ31B utilizando los tres líquidos iónicos. Produciéndose una reducción de la profundidad de penetración Pd de un 27,6% (LMP101), 11,5% (LMP102) y **44,5% (LEP102)** con respecto a la aleación base a 30 N, debido de nuevo a la formación de una capa rica en fósforo.
- Del análisis EDS de las huellas de rayado, se ha observado cómo la capa formada con el LEP102 es más continua y se adhiere mejor a la superficie, ya que tras las operaciones de rayado las capas formadas con los líquidos iónicos LMP101 y LMP102 han quedado parcialmente dañadas.

Concluyendo:

- ✓ Los resultados obtenidos a partir del recubrimiento por ensayo de gota a 25°C durante dos semanas son mejores que los obtenidos a 50°C durante 48 horas.
- ✓ **Para los ensayos de gota, el resultado óptimo se produce con la aleación MgAZ31B, con el líquido iónico LEP 102 y el ensayo de gota a 25 °C durante dos semanas.**

ENSAYOS DE INMERSIÓN:

- En los ensayos de inmersión a 50°C no se ha llegado a formar una capa completa sobre la aleación, para ninguna de las dos aleaciones estudiadas, produciéndose un ataque severo sobre la superficie, dejando al descubierto la microestructura de la aleación, llevando consigo la pérdida de material de la muestra inicial.

ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS:

En estos ensayos se ha utilizado un potencial electroquímico para ayudar a la formación de la capa protectora en diferentes periodos de tiempo: 30 minutos, 1, 2 y 4 horas.

- MgAZ31B + LMP101: El potencial establecido para este caso ha sido -1,4 V. y la formación óptima de la película de fosfato sobre la aleación se ha obtenido tras 4 horas de ensayo.
- MgAZ31B + LMP102: El potencial establecido para este caso ha sido -1,2 V. y la formación óptima de la película de fosfato sobre la aleación se ha obtenido tras 2 horas de ensayo.
- MgAZ31B + LEP102: El potencial establecido para este caso ha sido -0,8 V. y la formación óptima de la película de fosfato sobre la aleación se ha obtenido tras 4 horas de ensayo.

Concluyendo:

- En este ensayo con los tres líquidos iónicos, LMP101, LMP102 y LEP102 se ha formado una capa compuesta por los principales elementos que componen la aleación AZ31B (Mg, Al, Zn), además de una gran cantidad de Fósforo (P), depositada en la superficie procedente del líquido iónico, obteniendo los mejores resultados con el LMP101 tras cuatro horas de ensayo.
- Además los ensayos de rayado realizados no han aportado ningún dato adicional, de lo que se había obtenido en el ensayo de gota, debido a que la capa formada en los ensayos electroquímicos es muy fina y la diferencia respecto al metal base es muy pequeña.



BIBLIOGRAFÍA

- Otero Huerta E., **“Corrosión y degradación de materiales”**. Editorial Síntesis, 2001.
- Wasserscheid P., Welton T. (eds.) (2008), **“Ionic liquids in synthesis”**. 2nd ed. Wiley VCH.
- 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.
- Ye C., Liu W., Chen Y., Yu L. (2001), **“Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant”**. Chem. Commun., pp. 2244-2245.
- 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.
- 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.
- Roncero Peña B., **“Estudio de recubrimientos protectores en ambiente marino para la aleación de magnesio AZ31B mediante el líquido iónico LMP-102”**
- Galindo Rodríguez M.J., **“Estudio de la corrosión de la aleación de magnesio (AZ31B) frente a agua de mar y medios iónicos”**