

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERIA NAVAL Y OCEÁNICA



**Estudio de la generación de recubrimientos protectores
en ambiente marino sobre aleaciones de aluminio
Al6061 T6 y Al7075 T6 mediante líquidos iónicos**

Titulación: Grado en Arquitectura Naval e
Ingeniería de Sistemas Marinos

Alumno: Alfonso Jiménez Dormido

Director: Dr. Joaquín Arias Pardilla

Codirector: Dra. Ana Eva Jiménez Ballesta

Cartagena, Junio de 2016

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Joaquín Arias Pardilla, director de este proyecto, por su enorme paciencia, ayuda, disponibilidad y cercanía, recibíendome siempre con una sonrisa.

A la Dra. Ana Eva Jiménez Ballesta, codirectora de este proyecto, por su gran ayuda y simpatía, sin importar las veces que le preguntase lo mismo.

A los miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, por su ayuda y por hacer de estos meses un periodo mucho más ameno.

A mi pareja y mi familia, por soportarme y apoyarme durante estos duros años de carrera.

Por último, y no por ello menos importante, a mis amados cazurros C.Y.A.; J.R.G.E; J.M.G.M y J.M.M.S., porque con ellos me llevo los mejores recuerdos de la carrera.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	4
1. Corrosión	4
1.1. Corrosión electroquímica	4
1.2. Tipos de corrosión	5
1.2.1. Corrosión galvánica	5
1.2.2. Erosión.....	6
1.2.3. Hendidura	6
1.2.4. Picadura	6
1.2.5. Exfoliación	7
1.2.6. Intergranular	7
1.2.7. Fractura por corrosión bajo tensión	7
1.3. Protección contra la corrosión	8
1.4. Pasivación.....	8
2. Métodos de estudio de la corrosión	9
2.1. Curvas de polarización	9
2.1.1. Características de las curvas de polarización anódica en proceso de corrosión ..	9
2.1.2. Métodos electroquímicos. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picadura.....	10
2.2. Impedancia electroquímica.....	11
2.2.1. Introducción.....	11
2.2.2. Representación mediante circuitos equivalentes	11
2.2.3. Análisis del circuito simple	12
3. Elementos principales del proyecto	16
3.1. Aluminio.....	16
3.1.1. Introducción.....	16
3.1.2. Aplicación naval del aluminio.....	18
3.1.3. Corrosión del aluminio	18
3.1.4. Aleaciones de aluminio de estudio	19
3.1.4.1. Aluminio 6061 T6.....	19
3.1.4.2. Aluminio 7075 T6.....	19
3.2. Líquidos iónicos	20
3.2.1. Introducción.....	20
3.2.2. Estructura.....	20
3.2.3. Propiedades.....	21
4. Anodizado.....	22
4.1. Introducción	22
4.2. Proceso	22
4.3. Propiedades	23
5. Ambiente de estudio: Agua de mar	24
OBJETIVOS	25
6. Objetivos del proyecto	25

INSTRUMENTAL	26
7. Equipos utilizados.....	26
7.1. Elaboración de probetas	26
7.1.1. Cortadora de precisión.....	26
7.1.2. Pulidora metalográfica.....	26
7.1.3. Limpiado y secado.....	27
7.2. Mediciones	28
7.2.1. Calibre	28
7.2.2. Rugosímetro	28
7.2.3. Medidor de espesor de revestimiento	29
7.2.4. Balanza	29
7.3. Ensayos electroquímicos	29
7.3.1. Celda electrolítica.....	29
7.3.2. Electrodo de platino.....	30
7.3.3. Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl.....	30
7.3.4. Multímetro.....	31
7.3.5. Potenciostato.....	31
7.3.6. Fuente de tensión.....	32
7.4. Estudio microscópico	32
7.4.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	32
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	34
8. Elaboración de las probetas	34
8.1. Corte de las probetas	34
8.2. Desbastado	34
8.3. Medición de rugosidad	35
9. Disoluciones	36
9.1. NaCl 3%	36
9.2. LEP 102 20%	36
10. Montaje de la celda electrolítica	36
11. Curvas de impedancia y polarización	37
11.1. Aleaciones Al6061 T6 y Al7075 T6 sin anodizar	37
11.2. Aleaciones Al6061 T6 y Al7075 T6 anodizadas	39
11.3. Aleaciones Al6061 T6 y Al7075 T6 anodizadas y tratadas con LEP 102.....	42
11.3.1. Aleación Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 0.5V.....	43
11.3.2. Aleación Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 1V.....	44
11.3.3. Aleación Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 2V.....	45
11.3.4. Aleación Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 0.5V.....	46
11.3.5. Aleación Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 1V.....	47
11.3.6. Aleación Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 2V.....	48
ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
12. Análisis de los resultados obtenidos en los ensayos con la aleación Al6061 T6.....	49
12.1. Comparación de diagramas de Nyquist	49
12.2. Cálculo de la resistencia a la corrosión.....	50
12.3. Determinación de la velocidad de corrosión.....	52

12.4. Inspección con microscopio electrónico	56
13. Análisis de los resultados obtenidos en los ensayos con la aleación Al7075 T6.....	59
13.1. Comparación de diagramas de Nyquist	59
13.2. Cálculo de resistencia a la corrosión.....	60
13.3. Determinación de la velocidad de corrosión.....	61
13.4. Inspección con microscopio electrónico.....	64
CONCLUSIONES	67
BIBLIOGRAFÍA	68

INTRODUCCIÓN

1. Corrosión

La corrosión se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por parte de 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.

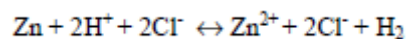
Lo que provoca la corrosión es un flujo eléctrico generado por las diferencias químicas entre las piezas implicadas. Una corriente de electrones se establece cuando existe una diferencia de potenciales entre un punto y otro. Cuando desde una especie química se ceden y migran electrones hacia otra especie, se dice que la especie que los emite se comporta como un ánodo y se produce la oxidación, y aquella especie que los recibe se comporta como un cátodo y en ella se produce la reducción. Para que esto ocurra, entre las especies debe haber un diferencial electroquímico.

El estudio de la corrosión no sólo es importante porque previene el gasto que supone la sustitución de las piezas deterioradas, sino que también previene posibles accidentes derivados del mal estado de las mismas.

1.1. Corrosión electroquímica

Una reacción electroquímica se define como una reacción química en la cual existe una transferencia de electrones, es decir, una reacción química que comprende el fenómeno de oxidación y reducción. Este es el tipo de corrosión más frecuente entre los metales y sus aleaciones.

La definición anterior de reacción electroquímica se puede comprender mejor a través del ejemplo más típico de corrosión, que es la reacción del Zinc con el ácido clorhídrico ionizados en soluciones acuosas. Esto nos deja la siguiente reacción:

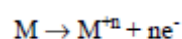


En este proceso se pueden distinguir dos reacciones, correspondientes a la oxidación del Zinc y la reducción del hidrógeno para formar gas de hidrógeno:

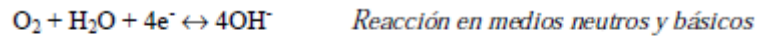


Siendo el ánodo el lugar donde se produce la oxidación y el cátodo donde se produce la reducción.

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



La reacción catódica puede ser cualquier proceso de reducción, dependiendo del medio, pero las más frecuentes son:



1.2. Tipos de corrosión

La clasificación más generalizada de los tipos de corrosión viene dada por los tres factores siguientes:

- Naturaleza de la sustancia corrosiva, pudiéndose clasificar como húmeda o seca. Para el caso de la seca, la corrosión se produce en gases a elevada temperatura, mientras que en la húmeda se requiere la presencia de un líquido o humedad.
- Mecanismo de la corrosión, que comprende las relaciones químicas o electroquímicas.
- Apariencia del material corroído, pudiendo ser uniforme en el caso en el que el material se corroe de igual manera por toda la superficie, o localizada, donde solamente se ven afectadas zonas puntuales.

Dentro de la clasificación por apariencia, más concretamente dentro de la corrosión localizada, podemos realizar además la siguiente clasificación:

- Macroscópica: Galvánica, erosión, hendidura, picadura, exfoliación y ataque selectivo.
- Microscópica: Intergranular y fractura por corrosión bajo tensión.

A continuación, nos centraremos en estos últimos tipos de corrosión.

1.2.1. Corrosión galvánica

La corrosión galvánica se presenta cuando dos metales de diferente potencial eléctrico se encuentran en contacto, o conectados por medio de un conductor eléctrico.

Esta diferencia de potencial ejerce como fuerza impulsora para el movimiento de iones a través del agente corrosivo, de tal forma que uno de los metales se corroe.

Este es el fenómeno más común de corrosión, donde uno de los metales actuará como cátodo y el otro como ánodo. El metal con un potencial de reducción más negativo procederá a oxidarse (ánodo), mientras que el que tenga el potencial más positivo procederá a reducirse (cátodo). Esto constituye la llamada pila galvánica.

La velocidad de corrosión viene condicionada, entre otros, por la diferencia de potencial entre los metales y, en ocasiones, en mayor medida por la polarización o cambio de potencial que sufren los materiales al entrar en contacto. Otro factor es la relación de superficies, siendo mayor la velocidad de corrosión cuanto más superficie de cátodo haya respecto a la del ánodo, puesto que el ánodo tendrá más superficie a la que ceder electrones.

1.2.2. Erosión

Cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica aumenta su velocidad de ataque debido a desgaste mecánico se produce la denominada corrosión por erosión. Este tipo de corrosión suele presentar apariencia de picaduras poco profundas de fondo terso y el ataque puede presentar una distribución direccional debido al camino seguido por el agente corrosivo al moverse sobre la superficie del metal.

1.2.3. Hendidura

Las condiciones ambientales presentes en una grieta pueden verse alteradas con el tiempo respecto a las encontradas en una superficie limpia y abierta, por lo que un medio muy agresivo puede desarrollar y causar corrosión en estas grietas. Estas grietas pueden encontrarse en superficies o bien producirse por depósitos de suciedad, productos de corrosión y raspaduras en las películas de recubrimiento aplicadas para proteger la superficie de la corrosión.

La corrosión por hendidura suele atribuirse a los siguientes factores:

- Cambios de acidez en la grieta o hendidura.
- Escasez de oxígeno en la grieta.
- Desarrollo de iones diferentes en la hendidura.
- Agotamiento del inhibidor en la grieta

Este fenómeno no ocurre en todas las combinaciones de un metal con un agente corrosivo, ya que algunos materiales son más susceptibles, como es el caso de los materiales que requieren de recubrimientos protectores de óxido formados en presencia de oxígeno para adquirir su resistencia a la corrosión (caso del acero inoxidable y el titanio).

Estos materiales pueden ser aleados para mejorar su resistencia y el diseño deberá hacerse de tal manera que se eviten las hendiduras, tratando de mantener la superficie limpia para evitar este tipo de corrosión.

1.2.4. Picadura

Este tipo de corrosión se caracteriza por la formación de orificios en una superficie relativamente libre de corrosión, pudiendo presentarse de varias formas.

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

Para reducir el efecto de esta corrosión es necesaria una superficie limpia y homogénea, como es el ejemplo de un metal puro con una superficie muy pulida. En este caso, este metal presentará una mayor resistencia a este tipo de corrosión que si se tratase de un metal con incrustaciones, defectos o rugosidad.

Este es un tipo de corrosión generalmente lento, que puede transcurrir durante un elevado periodo de tiempo sin que se muestren indicios de su presencia. El minúsculo tamaño de las grietas y la ínfima cantidad de metal que se disuelve para formarlas hace que sea muy difícil de detectar en sus etapas iniciales.

1.2.5. Exfoliación

La corrosión por exfoliación es un tipo de corrosión superficial, que comienza sobre todo en una superficie limpia, pero que se desarrolla bajo ella, diferenciándose de la corrosión por picadura en que el ataque presenta una apariencia laminar.

Capas completas de material son corroídas y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y, en ocasiones, ampollado de la superficie.

Al final del ataque, una muestra tiene el aspecto de una baraja de cartas de la cual se han extraído algunas. Este mecanismo es bien conocido en las aleaciones de aluminio y se combate utilizando aleaciones y tratamientos térmicos.

1.2.6. Intergranular

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

El arreglo atómico y los espaciamientos entre las capas de los granos son los mismos en todos los cristales de un metal dado. Sin embargo, debido a la nucleación al azar, los planos de los átomos en las cercanías de los granos no encajan perfectamente, formándose los llamados límites de grano.

Los límites de grano son a veces atacados preferencialmente por un agente corrosivo, relacionado con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en estos límites.

En un caso severo de corrosión intergranular, granos enteros se desprenden debido al deterioro completo de sus límites, presentando una superficie rugosa a simple vista debido a esta pérdida.

1.2.7. Fractura por corrosión bajo tensión

La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un ambiente corrosivo dará como resultado en algunos casos a la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente el número de combinaciones aleación-agente corrosivo que causa este problema son relativamente pocas. Sin embargo este es uno de los problemas metalúrgicos más serios.

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

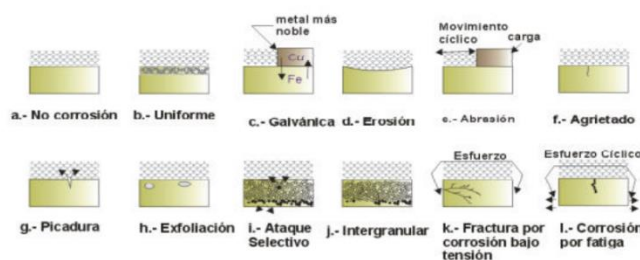


Ilustración 1 Tipos de corrosión

1.3. Protección contra la corrosión

El inicio de la corrosión en estructuras metálicas es una certeza observable con claridad en ocasiones y permite adoptar las medidas oportunas. Por tanto, hay muchas técnicas empleadas para la protección de metales contra la corrosión, siendo las más comunes las citadas a continuación.

Una de las medidas reside en un buen diseño de la pieza o estructura, de manera que se eviten las zonas susceptibles de aparecer corrosión.

Otra medida es la buena selección de los materiales en función del ambiente en el que se vayan a utilizar y los materiales que estarán en contacto, así como sus elementos de unión. Esto puede reducir la probabilidad de aparición de corrosión, evitando costosas reparaciones e incluso accidentes.

Dentro del campo de los recubrimientos, existen métodos muy comunes como son el galvanizado, el niquelado o la protección catódica. Este último es el más extendido en la industria.

Finalmente, el método de la pasivación, que tiene como fundamento o la polarización a potenciales más negativos de la superficie metálica hasta alcanzar un grado de polarización en el cual se acepta que dicha superficie metálica es inmune a la corrosión.

1.4. Pasivación

Se entiende por pasividad como 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.

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 pasividad puede ser consecuencia de:

- La formación de una capa de productos oxidados de pequeño espesor pero compacta y adherente, 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 se pueda formar la película protectora. Además, otros factores como la presencia de agua condicionan la formación de esta película.

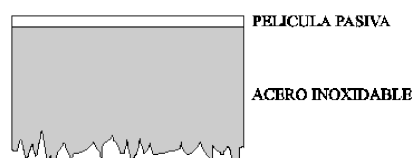


Ilustración 2 Película pasiva sobre acero inoxidable

2. Métodos de estudio de la corrosión

2.1. Curvas de polarización

El fenómeno de la polarización se define como la disminución de la diferencia de potencial entre dos electrodos, la cual tiene lugar a cerrarse el circuito del que forman parte. Además, puede ser consecuencia de la variación de condiciones en la interfase líquido-metal, provocando una variación de la velocidad de las reacciones catódica y anódica. El interés de este fenómeno radica en su utilidad a la hora de estudiar la cinética de la corrosión.

Existen tres tipos de mecanismos dependiendo de las causas que generen la polarización:

- **Polarización de concentración o difusión:** Representa la variación en el potencial de un electrodo debida a los cambios de concentración alrededor de la superficie y motivados por el flujo de corriente que altera la composición del electrolito.
- **Polarización de resistencia:** También llamada polarización óhmica, se origina en cualquier caída óhmica en los alrededores del electrodo. Puede originarse por la formación de películas o precipitados sobre la superficie metálica que ejerzan oposición al paso de corriente.
- **Polarización de activación:** Se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad dada y es resultado inmediato de la barrera de energía en la interfase electrodo-electrolito

2.1.1. Características de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión

Cuando se alcanza el potencial de Nernst, punto A en la Ilustración 3, para el equilibrio $M \leftrightarrow M^{+n} + ne^{-}$, al imponer al sistema potenciales superiores, el equilibrio se desplaza en oxidación y comienza a registrarse respuesta en intensidad. En general, con el aumento de la densidad de corriente, y si no ocurre 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, punto Epp en la Ilustración 3.

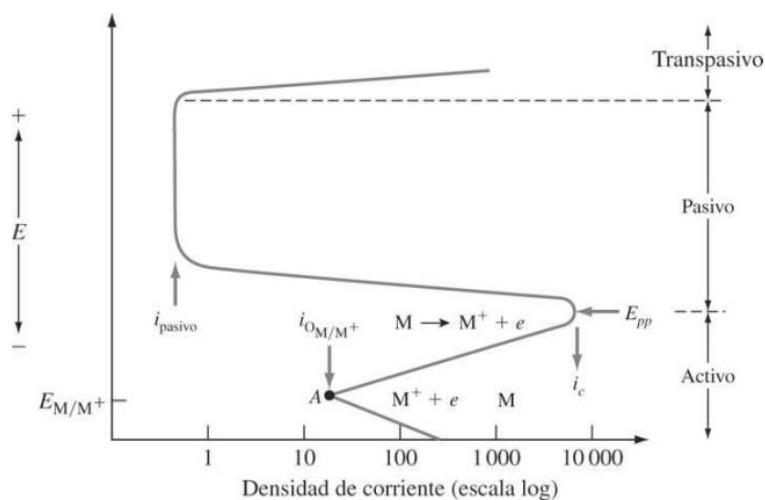


Ilustración 3 Curva de polarización

El cambio de pendiente en la curva de polarización se produce debido al fenómeno de pasivación o a consecuencia de haberse alcanzado la intensidad de corriente límite de difusión.

2.1.2. Métodos electroquímicos. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picadura

Para conocer si un material es sensible a sufrir corrosión por picadura es necesario conocer una serie de potenciales críticos que nos indicarán los límites entre los cuales el material está protegido frente a este tipo de corrosión.

Estos potenciales se pueden obtener a partir de las curvas de polarización y son los siguientes:

- Potencial de ruptura (E_r), que representa el límite de potencial por encima del cual comienzan a formarse picaduras.
- Potencial de protección (E_{pr}), por debajo del cual la picadura deja de ser activa.

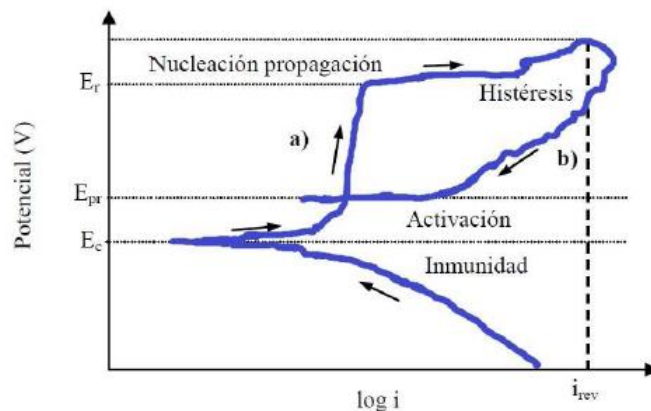


Ilustración 4 Puntos de interés en curva de polarización

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

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

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

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

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

2.2. Impedancia Electroquímica

2.2.1. Introducción

La Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS), es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del comportamiento de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes, el seguimiento de procesos electroquímicos y la evaluación de su cinética, o en el estudio procesos de interés tecnológico y científico como los de electrocatálisis, la obtención de productos electro depositados y la corrosión entre otros. Publicaciones recientes ilustran su aplicación a la caracterización de recubrimientos duros.

Conviene por tanto precisar algunos de los aspectos básicos de la EIS, ilustrar algunas de las formas típicas de sus diagramas y el efecto que sobre dichos diagramas produce variar algunos de los parámetros involucrados. En dicha técnica, se aplica a un electrodo sumergido en un electrolito, una señal armónica de voltaje con una amplitud del orden de los milivoltios y cuya frecuencia f se hace variar, generalmente entre varios milihercios y algunos megahercios. Se detecta la corriente que circula por el circuito formado para analizar e interpretar la impedancia compleja Z^* del sistema.

2.2.2. Representación mediante circuitos equivalentes

El potenciostato nos permite aplicar un potencial programado al montaje experimental y detectar su corriente. Para estudiar solo una de las interfaces electrodo-electrolito, al que llamaremos electrodo de trabajo, es necesario que utilicemos otro electrodo que sea estándar, al cual llamaremos electrodo de referencia o, simplemente, referencia. El electrodo de referencia tiene un potencial de equilibrio estable y conocido, utilizado para medir el potencial contra otros electrodos en una celda electroquímica.

Se introduce un tercer electrodo de platino o de grafito, denominado contraelectrodo, para que circule por él la corriente aplicada a la interfase de interés y no por el electrodo de referencia. Gracias a esto, conseguimos que las variaciones o lecturas de voltaje correspondan solo a la interfase del electrodo de trabajo.

La corriente en el circuito se debe a la circulación de electrones en los electrodos metálicos y de iones en equilibrio. Para poder interpretar la corriente de iones, conviene distinguir entre dos procesos en la superficie del electrodo de trabajo. Uno de los procesos incluye reacciones químicas y de transferencia de electrones a través de la interfase electrodo-electrolito, denominado proceso faradaico, debido a que cumple la ley de Faraday que dice que la cantidad de carga transferida es proporcional a la cantidad de la reacción química involucrada. El otro proceso, que no es faradaico y no tiene reacciones de transferencia de carga a través de la interfase, se debe a adsorciones (proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen) y desorciones iónicas (proceso opuesto a la adsorción) que generan en el circuito señales de corriente alterna.

La migración de iones en el electrolito y lejos de la interfase, igual que la circulación de electrones en los metales, presentan un comportamiento óhmico, por lo que se incluye siempre un elemento resistivo en el circuito que simula o representa la interfase.

El movimiento de reactantes y productos de las reacciones químicas hacia o fuera de la interfase o en la superficie de la misma, se da por el fenómeno de la difusión o por migración. Estos procesos pueden darse dentro del electrolito o a través de recubrimientos aislantes, de capas pasivas o de productos de corrosión.

En teoría, la forma más simple de representar una interfase electrodo-electrolito es mediante el circuito equivalente mostrado en la ilustración 5. En él, R_E representa la impedancia óhmica a la circulación de iones en el electrolito y de electrones en el electrodo; R representa la resistencia de polarización de las corrientes faradaicas y Q la capacitancia o pseudo-capacitancia de las corrientes no faradaicas. A continuación se realizará el análisis del circuito.

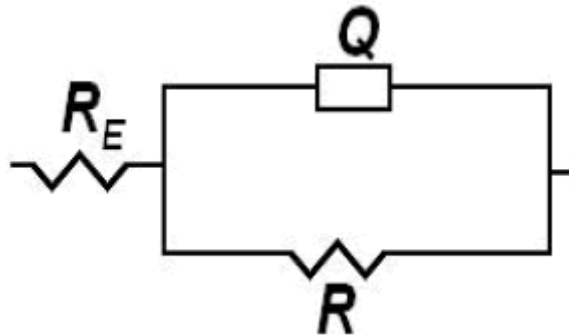


Ilustración 5 Circuito simple

2.2.3. Análisis del circuito simple

En el convenio adoptado por C. Liu y otros, la notación $R_E(RQ)$ describe el circuito de la ilustración 5, que consta del circuito paralelo RQ conectado en serie con R_E . Este circuito ha permitido simular datos experimentales de algunas interfases metal-electrolito.

La impedancia del circuito anterior viene dada por:

$$Z^* = R_E + \frac{RQ}{R+Q} \quad (1)$$

Utilizando la igualdad:

$$\begin{aligned} j^n &= (\sqrt{-1})^n = \left(\sqrt{e^{j\pi}}\right)^n = e^{j\frac{n\pi}{2}} \\ &= \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + j\sin\left(n\frac{\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

y las impedancias de la tabla 1,

Elemento equivalente	Impedancia
Resistor (R)	R
Capacitor (C)	$1/j\omega C$
Inductor (L)	$j\omega L$
Elemento de fase constante (Q)	$1/Y(j\omega)^n$
Warburg semi infinito (W)	$1/Y(j\omega)^{1/2}$
Warburg limites porosos (O)	$1/Y(j\omega)^{1/2} \text{Cotgh}\{B(j\omega)^{1/2}\}$
Warburg finito (T)	$1/Y(j\omega)^{1/2} \text{Tanh}\{B(j\omega)^{1/2}\}$

Tabla 1 Elementos usados en circuitos de Impedancia Electroquímica

se deduce la siguiente expresión para la impedancia compleja Z^* del circuito de la ilustración 5.

$$Z^* = R_p + \frac{R \left(1 + R\omega^n Y \cos \frac{n\pi}{2} - jR\omega^n Y \sin \frac{n\pi}{2} \right)}{\left(1 + R\omega^n Y \cos \frac{n\pi}{2} \right)^2 + \left(R\omega^n Y \sin \frac{n\pi}{2} \right)^2} \quad (3)$$

Esta impedancia tiene una parte real Z' y una parte imaginaria negativa Z'' dadas por las siguientes expresiones:

$$Z' = R_p + \frac{R \left(1 + R\omega^n Y \cos \frac{n\pi}{2} \right)}{\left(1 + R\omega^n Y \cos \frac{n\pi}{2} \right)^2 + \left(R\omega^n Y \sin \frac{n\pi}{2} \right)^2}$$

$$Z'' = \frac{-R^2 \omega^n Y \sin \frac{n\pi}{2}}{\left(1 + R\omega^n Y \cos \frac{n\pi}{2} \right)^2 + \left(R\omega^n Y \sin \frac{n\pi}{2} \right)^2} \quad (4)$$

Si $n = 1$ y $Y_o = C$, en vez de Q se tiene un condensador C , el circuito se conoce como circuito de Randles; en este caso, podemos reducir las expresiones anteriores a:

$$Z' = R_p + \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

$$Z'' = \frac{-R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (5)$$

Y si eliminamos ω , obtenemos:

$$Z''^2 + \left(Z' - R_p - \frac{R}{2} \right)^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (6)$$

Esta ecuación representa un círculo de radio $R/2$, centro en $(R_e + R/2, 0)$, cortando con el eje real en los puntos $(R_e, 0)$ y $(R_e + R, 0)$ y con un máximo igual a $R/2$ para $wRC=1$.

En estas ecuaciones puede verse que, a frecuencias para las cuales $RY_0\sqrt{2w/2} \gg 1$, se obtiene $Z' = Z'' + R_e$; el diagrama de Nyquist es entonces una línea recta de pendiente igual a 1. Para otros valores de n se usan las relaciones paramétricas, ecuaciones (4), y las siguientes ecuaciones para obtener los diagramas de Bode (módulo de impedancia Z^* frente a frecuencia y ángulo de fase φ frente a frecuencia f) o de Nyquist (plano complejo de la impedancia o parte imaginaria negativa Z'' frente a la parte real Z' de la impedancia compleja Z^*)

$$Z^* = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}; \varphi = \text{InvTang} \frac{Z''}{Z'} \quad (8)$$

En las ilustraciones 5, 6 y 7 se muestran estos diagramas para diferentes valores de n con $R_e = 100 \Omega$, $R = 1000 \Omega$ y $Y_0 = 50 \mu S \cdot s^n$. Con la disminución de n se puede observar que: en los diagramas de Nyquist, la disminución de la contribución imaginaria de la impedancia; en los diagramas de Bode muestran una disminución en la pendiente negativa de la gráfica del módulo de impedancia frente al logaritmo de la frecuencia, y una ampliación del rango de frecuencias donde es significativo el aporte de la parte imaginaria a la impedancia. Esto último se muestra en la ilustración 8, donde el ángulo de la fase es diferente de cero.

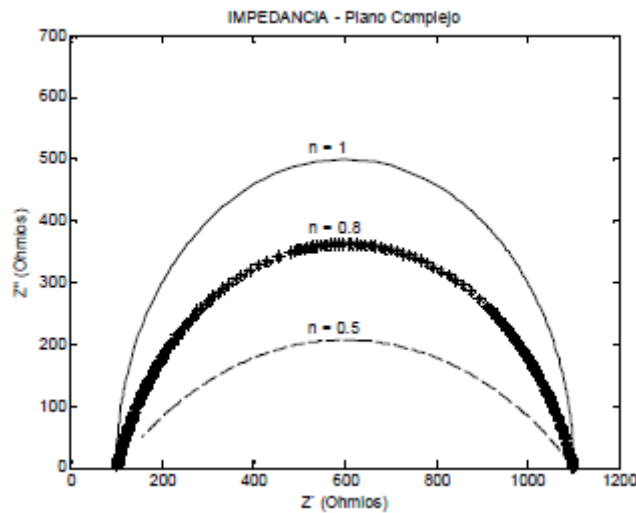


Ilustración 6 Diagrama de Nyquist del circuito simple para diferentes valores de n

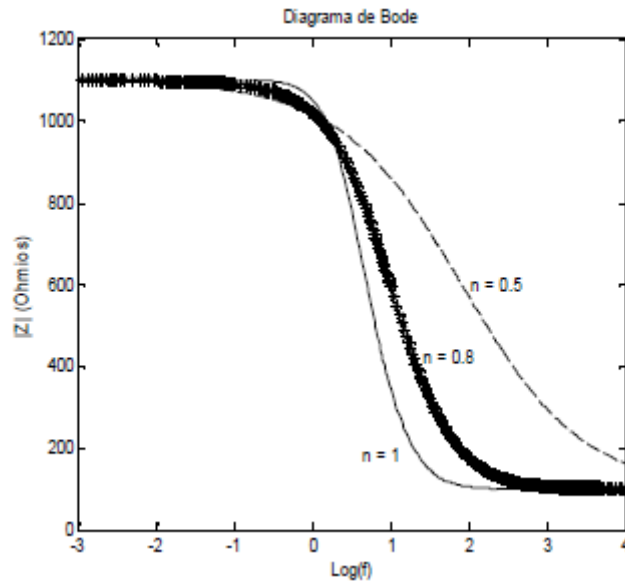


Ilustración 7 Impedancia frente a frecuencia en el circuito simple

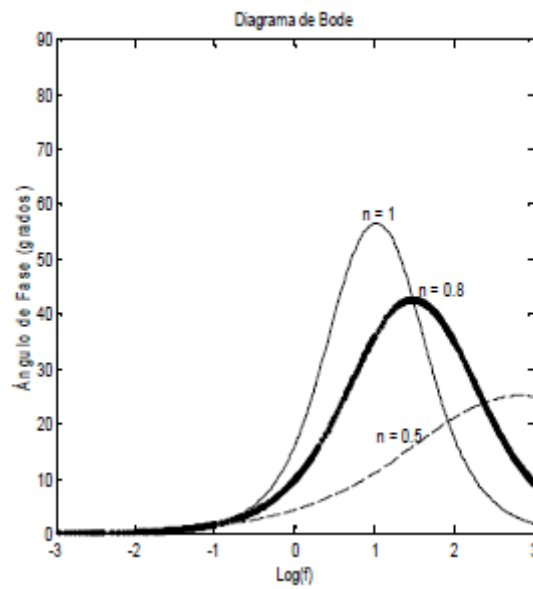


Ilustración 8 Ángulo de fase frente a frecuencia en el circuito simple

3. Materiales utilizados en el proyecto

3.1. Aluminio

3.1.1. Introducción

El aluminio es un elemento químico metálico, de símbolo Al, número atómico 13, peso atómico 26.9815, perteneciente al grupo IIIA del sistema periódico. El aluminio puro es blando y tiene poca resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Las aleaciones de aluminio son ligeras, fuertes, y de fácil formación para muchos procesos de metalistería; son fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y aceptan gran variedad de acabados. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, el aluminio se ha convertido en el metal no ferroso de mayor uso.

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la Tierra y en la Luna, pero nunca se encuentra en forma libre en la naturaleza. Se halla ampliamente distribuido en las plantas y en casi todas las rocas, sobre todo en las ígneas, que contienen aluminio en forma de minerales de alúmina silicato. Cuando estos minerales se disuelven, según las condiciones químicas, es posible precipitar el aluminio en forma de arcillas minerales, hidróxidos de aluminio o ambos. En esas condiciones se forman las bauxitas que sirven de materia prima fundamental en la producción de aluminio.

El aluminio es un metal plateado con una densidad de 2.70 g/cm^3 a 20°C . El que existe en la naturaleza consta de un solo isótopo, $^{27}_{13}\text{Al}$. El aluminio cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras, con lados de longitud de 4.0495 angstroms. El aluminio destaca por su alta conductividad eléctrica y térmica, lo mismo que por su gran reflectividad.

La configuración electrónica del elemento es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. El aluminio muestra una valencia de +3 en todos sus compuestos, exceptuadas unas cuantas especies monovalentes y divalentes gaseosas a altas temperaturas.

El aluminio es estable al aire y resistente a la corrosión por el agua de mar, a muchas soluciones acuosas y otros agentes químicos. Esto se debe a la protección del metal por una capa impenetrable de óxido. A una pureza superior al 99.95%, resiste el ataque de la mayor parte de los ácidos, pero se disuelve en agua regia. Su capa de óxido se disuelve en soluciones alcalinas y la corrosión es rápida.

El aluminio es anfótero y puede reaccionar con ácidos minerales para formar sales solubles con desprendimiento de hidrógeno.

El aluminio fundido puede tener reacciones explosivas con agua. El metal fundido no debe entrar en contacto con herramientas ni con contenedores húmedos.

A temperaturas altas, el aluminio reduce a muchos compuestos que contienen oxígeno, sobre todo los óxidos metálicos. Estas reacciones se aprovechan en la manufactura de ciertos metales y aleaciones.

Su aplicación en la construcción representa el mercado más grande de la industria del aluminio. Millares de casas emplean el aluminio en puertas, cerraduras, ventanas, pantallas, boquillas y canales de desagüe. El aluminio es también uno de los productos más importantes en la

construcción industrial. El transporte constituye el segundo gran mercado. Muchos aviones comerciales y militares están hechos casi en su totalidad de aluminio. En los automóviles, el aluminio aparece en interiores y exteriores como molduras, parrillas, llantas, acondicionadores de aire, transmisiones automáticas y algunos radiadores, bloques de motor y paneles de carrocería. Se encuentra también en carrocerías, transporte rápido sobre rieles, ruedas formadas para camiones, vagones, contenedores de carga y señales de carretera, división de carriles y alumbrado. En la industria aeroespacial, el aluminio también se encuentra en motores de aeroplanos, estructuras, cubiertas y trenes de aterrizaje e interiores; a menudo cerca de 80% del peso del avión es de aluminio. La industria de empaques para alimentos es un mercado en crecimiento rápido.

En las aplicaciones eléctricas, los alambres y cables de aluminio son los productos principales. Se encuentra en el hogar en forma de utensilios de cocina, papel de aluminio, herramientas, aparatos portátiles, acondicionadores de aire, congeladores, refrigeradores, y en equipo deportivo como esquís y raquetas de tenis.

Existen cientos de aplicaciones químicas del aluminio y sus compuestos. El aluminio en polvo se usa en pinturas, combustible para cohetes y explosivos y como reductor químico.

Nombre	Aluminio
Número atómico	13
Valencia	3
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1,5
Radio covalente (Å)	1,18
Radio iónico (Å)	0,50
Radio atómico (Å)	1,43
Configuración electrónica	[Ne]3s ² 3p ¹
Primer potencial de ionización (eV)	6,00
Masa atómica (g/mol)	26,9815
Densidad (g/ml)	2,70
Punto de ebullición (°C)	2450
Punto de fusión (°C)	660
Descubridor	Hans Christian Oersted en 1825

Tabla 2 Propiedades del Aluminio

3.1.2. Aplicación naval del aluminio

Puesto que su peso específico es una tercera parte del peso específico del acero, un casco y superestructura de aluminio suelen pesar menos de la mitad que una construcción de acero con una resistencia equivalente. El reducido peso se traduce en el mundo naval en niveles más altos de capacidad, velocidad, eficiencia energética y autonomía e inherentemente confiere una maniobrabilidad superior. La ventaja es incluso mayor en barcos de menos de 30 metros (en los que el peso del casco es más crítico) como consecuencia del espesor mínimo de las láminas.

Un casco de aluminio aguantará cargas límite considerablemente más altas que un casco comparable hecho de plástico reforzado con fibra de vidrio (GRP) y, puesto que el aluminio es menos frágil, el riesgo de que el casco se agujeree es menor. Además, los agujeros pequeños no se amplían con la presión externa como en el caso del GRP. Además, el aluminio tiene una mayor eficiencia estructural (relación rigidez-peso) que el acero.

Además, el aluminio es muy fácil de procesar y muy versátil –fácil de cortar, doblar, laminar en frío y maquinar con herramientas estándar.

Es menos propenso a la distorsión durante la soldadura que el acero; además, las uniones soldadas propiamente dichas son muy dúctiles para la subsiguiente deformación en frío. Estos factores brindan enormes ahorros de costes al constructor.

3.1.3. Corrosión del aluminio

Respecto a la corrosión ambiental del aluminio y sus aleaciones, para que ésta se produzca, solo se requiere que el aluminio este en contacto con el oxígeno. La velocidad a la que el aluminio se corroe, en un principio, es más rápida que en el caso del acero, debido a la mayor afinidad del oxígeno con el aluminio, pero una vez formada la capa de óxido en la superficie, esta actúa como un escudo, ya que es muy dura y compacta, evitando de esta forma la progresión de la oxidación en el aluminio. No ocurre lo mismo en el acero, ya que esta continua avanzando hasta provocar el deterioro de la pieza.

Por este motivo, aunque el potencial de oxidación del aluminio en diversos ambientes es mucho mayor que el del hierro, y que efectivamente se oxida mucho antes, la oxidación no progresa hacia el interior con la rapidez con que sucede en el hierro. Tal es la capacidad de protección de estos óxidos de aluminio, que se han desarrollado sistemas de protección -anodizados- basados en una oxidación controlada de piezas de aluminio con objeto de obtener mayores espesores de óxido y más compactos, para aumentar su resistencia a la intemperie.

Se denomina alúmina al óxido de aluminio, que se forma en la pieza, siendo una característica muy importante del aluminio, ya que se produce de modo espontáneo en la superficie de la pieza.

Esta capa de alúmina posee una temperatura de fusión muy elevada, de unos 2050°C, en comparación con los 660°C del aluminio. Esta temperatura tan elevada de la alúmina va a ser un grave inconveniente para la obtención de soldaduras correctas, y que se solucionará limpiando la superficie de la pieza inmediatamente antes de soldar con cepillos de alambre de acero inoxidable.

3.1.4. Aleaciones del aluminio utilizadas en el proyecto

3.1.4.1. Aluminio 6061 T6

El aluminio 6061 T6 es una aleación de aluminio endurecido que contiene como principales elementos aluminio, magnesio y silicio. Tiene buenas propiedades mecánicas y es apta para su uso en soldaduras. Es una de las aleaciones más comunes de aluminio para uso general, especialmente en estructuras de alta resistencia que requieran un buen comportamiento frente a la corrosión, camiones, barcos, vehículos ferroviarios, mobiliario y tuberías.

Es una aleación que se compone de aluminio en un porcentaje que oscila entre el 95,85 y el 98,56%, 0,4-0,8% de silicio, 0-0,7% de hierro, 0,15-0,4% de cobre, 0-0,15% de manganeso, 0,8-1,2% de magnesio, 0,04-0,35% de cromo, 0-0,25% de zinc, 0-0,15% de titanio y otros elementos cuyo porcentaje no supere el 0,05% de forma individual ni el 0,15% en total.

Las adiciones de silicio pueden, de por sí, bajar el punto de fusión del aluminio mientras que aumenta simultáneamente su fluidez, que es la razón por la que se encuentran grandes cantidades de silicio en la mayoría de los productos de fundición de aluminio.

Entre las aplicaciones de esta aleación se encuentra, con mayor importancia, la producción de motores para el sector automovilístico y de componentes de trenes.

Son tratables térmicamente y en su estructura predominan el Aluminio, el Silicio y el Magnesio, consiguiendo durezas superiores a 300 MPa. Todas las variantes de esta aleación tienen una resistencia considerable a la corrosión y son soldables.

Hasta la fecha, las aleaciones de la serie 6xxx se utilizaban principalmente en forma extruida, aunque se está produciendo un aumento de las cantidades en láminas.

La adición de magnesio y silicio se hace en cantidades equilibradas para formar aleaciones cuasi-binarias de Al-Mg₂Si, o podemos añadir silicio en exceso para formar Mg₂Si. Las aleaciones que contienen un exceso de magnesio y silicio, superando el 1,4%, desarrollan una mayor resistencia al envejecimiento.

3.1.4.2. Aluminio 7075 T6

Es una aleación de aluminio con zinc como principal elemento de aleación. Su composición es de 5,1-6,1% de zinc, 2,1-2,9% de magnesio, 1,2-2,0% de cobre y pequeños porcentajes de silicio, hierro, manganeso, cromo, titanio y otros metales

Posee una alta resistencia mecánica, con buena resistencia a la fatiga frente a otros metales y es fácil de mecanizar, pero no es soldable y tiene menos resistencia a la corrosión que muchas otras aleaciones. Debido a su coste relativamente contenido su uso es habitual en aplicaciones donde las características técnicas de aleaciones más baratas no son admisibles.

El sistema de aleaciones Al-Zn-Mg proporciona una gama de composiciones comerciales, principalmente donde la fuerza es el requisito clave (y esto se puede lograr sin un coste relativamente alto o aleaciones complejas).

Las aleaciones Al-Zn-Mg-Cu tradicionalmente han ofrecido el mayor potencial de endurecimiento por envejecimiento y ya en 1917 se consiguió una resistencia a la tracción de

580 MPa. Sin embargo, las aleaciones de aluminio no eran adecuadas para su uso comercial hasta que su alta susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión se moderase.

Las necesidades aeroespaciales llevaron a la introducción de una gama de aleaciones aeroespaciales de alta resistencia de las cuales la aleación AA7075 (Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.4Si-0.5Fe-0.3Mn-0.2Cr-0.2Ti) es la más conocida y que actualmente se están sustituyendo por las AA7150. La alta fuerza en las aleaciones de la serie 7xxx deriva de la precipitación de la fase η (MgZn₂) y sus formas precursoras.

El tratamiento térmico de las aleaciones de la serie 7xxx es compleja, que implica una cama de tratamientos térmicos que han sido desarrollados para equilibrar la fuerza y el rendimiento de la corrosión bajo tensión.

3.2. Líquidos iónicos

3.2.1. Introducción

Un Líquido iónico (LI) es un fluido constituido exclusivamente por iones, considerándose como tales a las sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua (100 °C al nivel del mar, ya que varía de acuerdo a la presión atmosférica) y que a menudo son hidrolíticamente estables.

La composición química general de estos materiales es sorprendentemente consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades físicas y químicas varíen tremendamente. La mayoría tiene una estructura compuesta por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. Debido a que hay muchos y muy conocidos cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de millones de combinaciones posibles. Descubrir un nuevo tipo de líquido iónico es relativamente fácil, pero determinar aplicaciones de los líquidos iónicos requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Los primeros LI inicialmente fueron desarrollados para ser usados como electrolito, aunque debido a sus propiedades: una volatilidad prácticamente nula, con una presión de vapor casi cero ya que están compuestos completamente de iones; inflamabilidad despreciable; un amplio rango de liquidus, es decir, una alta estabilidad térmica y un bajo punto de fusión; y una miscibilidad controlada con los compuestos orgánicos; este tipo de materiales ha ido ganando importancia y un particular interés como un nuevo tipo no convencional de disolvente (disolvente verde), en especial por su nula volatilidad, que permite no considerar a estas sustancias como Compuestos orgánicos volátiles(COV).

3.2.2. Estructura

Un líquido iónico está formado por iones muy asimétricos y voluminosos, por lo que presenta fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales.

Por lo general, poseen una estructura compuesta por un catión orgánico, que contiene un heteroátomo (N ó P), asociado a un anión mineral u orgánico de elevado tamaño, entre los cationes más comunes se destacan: [bmin]⁺(1-butil-3-metil imidazolio), [hmim]⁺(1-hexil-3-metil-imidazolio), [omim]⁺(1-octil-3-metil-imidazolio), [beim]⁺(1-butil-3-etil-imidazolio), [emim]⁺(1-etil-3-metil-imidazolio), etc.

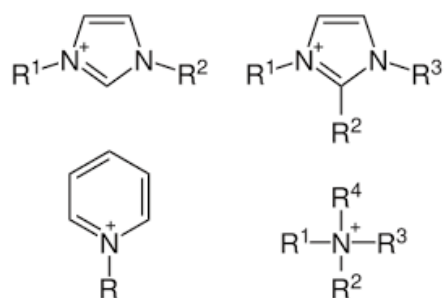


Ilustración 9 Cationes

Entre los aniones más usuales se encuentran: PF_6^- (Hexafluorofosfato), BF_4^- (Tetrafluoroborato), $\text{CF}_3\text{-COO}^-$ (Trifluoroacetato), $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$ (Trifluorosulfonato o Triflato), SbF_6^- (Hexafluoro Antimoniato), etc.

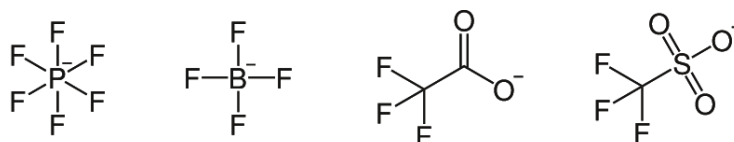


Ilustración 10 Aniones

3.2.3. Propiedades

- Bajo punto de fusión (son líquidos a temperatura ambiente).
- Presión de vapor muy baja (no son volátiles).
- Alta estabilidad térmica. En muchos casos supera los 300 °C, por encima de esta temperatura suelen descomponerse.
- Alto calor específico.
- Alto poder disolvente de distintas materias orgánicas, inorgánicas y poliméricas, polares y no polares.
- Elevada estabilidad química.
- Elevada conductividad iónica.
- Buenas propiedades electroquímicas.
- Elevada viscosidad entre 10-500 cP.
- Elevada densidad.
- pH variable encontrándose LI ácidos, neutros o básicos.
- Potentes catalizadores.
- No inflamables debido a su baja presión de vapor.
- Fácilmente reciclables.
- Incoloros en estado puro.

4. Anodizado

4.1. Introducción

Se denomina anodizado al proceso electrolítico de pasivación utilizado para incrementar el espesor de la capa natural de óxido en la superficie de piezas metálicas. Esta técnica suele emplearse sobre el aluminio para generar una capa de protección artificial mediante el óxido protector del aluminio, conocido como alúmina. La capa se consigue por medio de procedimientos electroquímicos, y proporciona una mayor resistencia y durabilidad del aluminio. La protección dependerá en gran medida del espesor de esta capa (en micras μm) que van desde las $5\mu\text{m}$ hasta las $20\mu\text{m}$ dependiendo del ambiente en que se vayan a utilizar.

Como ejemplo: Ambientes interiores y suaves (de $5-7\mu\text{m}$ es suficiente), ambientes exteriores y duros (de unas $15\mu\text{m}$), ambientes marinos y extremos (de $20\mu\text{m}$ aproximadamente).

Dicha capa depende principalmente del electrolito, la corriente eléctrica aplicada (amperios A), de la temperatura del baño y de la duración del tratamiento.

El nombre del proceso deriva del hecho que la pieza a tratar con este material hace de ánodo en el circuito eléctrico de este proceso electrolítico.

El anodizado es usado frecuentemente para proteger el aluminio y el titanio de la abrasión y la corrosión, y permite su tinte en una amplia variedad de colores.

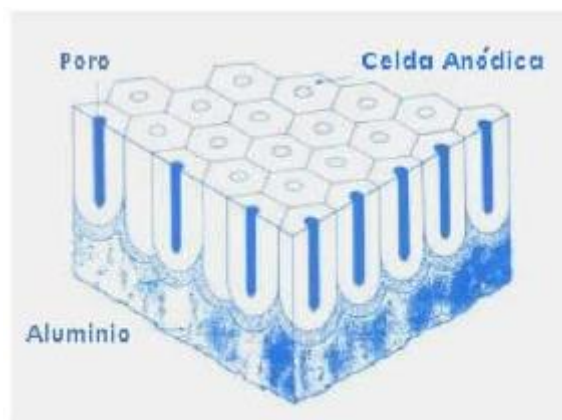


Ilustración 11 Capa anódica típica

4.2. Proceso

El proceso consiste en someter al aluminio a una inmersión de ácido (generalmente sulfúrico). Al pasar corriente se libera el oxígeno que se dirige al ánodo, que al reaccionar con el aluminio genera una capa de óxido. Para cerrar los poros que presenta la superficie del aluminio anodizado se sumerge en agua caliente. De esta manera queda finalizado el procedimiento y la vida útil de este acabado es proporcional al espesor de la capa anódica obtenida.

Este proceso tiene como principio la oxidación anódica, que es un proceso que se lleva a cabo con la intervención de una fuente externa de corriente eléctrica. El sistema está formado por dos

electrodos, donde el aluminio hace de ánodo y el cátodo puede o no ser aluminio, conectados a una fuente de corriente continua. En medios ácidos, cuando pasa la corriente, en lugar de que el oxígeno se libere en el ánodo como un gas, se combina con el aluminio para formar una capa porosa de óxido de aluminio.

En este proceso electrolítico ocurren las siguientes reacciones:

- En el ánodo se desprende oxígeno, se disuelve el metal y se origina una película continua y porosa, principalmente de óxido de aluminio.
- En el cátodo se desprende hidrógeno y se reducen las especies oxidadas.

4.3. Propiedades

- La capa de óxido anódico formada por el anodizado brinda una excelente resistencia a la corrosión.
- La superficie no resulta normalmente afectada por el contacto con soluciones y sustancias con pH entre 4 y 8,5.
- La superficie puede ser manchada y dañada por sustancias fuertemente alcalinas. Es importante recordar este dato para los componentes de aluminio para la construcción, que deberán ser protegidos del cemento durante el trabajo.
- La capa de óxido natural del aluminio posee un espesor cercano a los 0,02 μm . Mediante el anodizado, el espesor de la capa de óxido puede aumentarse a 25 μm .
- La dureza de la capa anódica es mayor que la del acero, el níquel y el cromo, y es la misma que el corindón (óxido de aluminio).
- Adicionalmente, el punto de fusión de la superficie aumenta hasta cerca de los 2000°C.
- La capa de óxido formada por el anodizado posee óptimas cualidades aislantes y un voltaje de ruptura de 500 – 600 V en un espesor de 12 – 15 μm .
- La resistencia al desgaste y la corrosión de la superficie puede mejorarse aumentando el espesor de la capa anodizada.
- Los perfiles de aluminio anodizados son aptos para una gama de aplicaciones arquitectónicas y decorativas que exigen una superficie bonita y duradera.
- Los perfiles de aluminio anodizados reducen al mínimo la necesidad de mantenimiento. Sin embargo, por razones estéticas, deben ser limpiados periódicamente, por ejemplo, con agua y detergentes neutros.
- No se deben usar ácidos fuertes ni alcalinos.

5. Ambiente de estudio: Agua de mar

La agresividad del medio marino en contacto con los metales se debe a la abundancia de cloruros «Cl⁻» con un signo negativo en el agua del mar, con cantidades alrededor de 19 gramos por litro, bajo formas de cloruro de sodio, de cloruro de magnesio, etc. En el medio marino podemos encontrar:

- Sales minerales disueltas del orden de 30 a 35 gramos por litro.
- Gases disueltos de los cuales son de 5 a 8 ppm de oxígeno.
- Materias orgánicas en descomposición.
- Materias minerales en suspensión.

El conjunto constituye un medio muy complejo donde la influencia de cada factor de orden químico (la composición...) de orden físico (la temperatura, presión...), de orden biológico (la fauna...) sobre el comportamiento a la corrosión de los metales, no es realmente separable ni cuantificable independientemente.

La agresividad de la atmósfera marina es acentuada por la humedad y las salpicaduras constituidas por finas gotas de agua de mar importadas por el viento. El efecto de la atmósfera marina depende de la orientación y de la intensidad de vientos dominantes y se atenúan fuertemente a algunos kilómetros de la costa.

La salinidad varía de unos mares a otros, por ejemplo, los 8 gramos por litro en el Mar Báltico (lo que facilita su congelación), o los 41 gramos por litro en el Mar Mediterráneo, no tiene una influencia sensible en el comportamiento a la corrosión de las aleaciones de aluminio. Lo mismo ocurre con la temperatura del agua de mar en la superficie que varía según la estación y las latitudes, desde algunos grados centígrados en el Mar del Norte a los 25°C sobre los trópicos.

La experiencia demuestra que la resistencia a la corrosión es similar en los trópicos que en el Mar del Norte y aquí que en el Pacífico. Nada permite diferenciar el sólo hecho del medio marítimo al margen de elementos extraños que lo contaminan y que modifican localmente la composición del agua del mar o la atmósfera local así como los efluentes o emanaciones gaseosas. El conocimiento de los datos elementales sobre la corrosión del aluminio y sus aleaciones en el medio marino, así como lo que respecta a algunas reglas, muy fáciles de aplicar, evitarán ciertos inconvenientes clásicos en el empleo del aluminio en el medio marino.

A este efecto hace falta recordar la importancia que tiene la capa de óxido natural en el comportamiento a la corrosión del aluminio y sus aleaciones.

OBJETIVOS

6. Objetivos del proyecto

El principal objetivo de este trabajo, realizado en el Departamento de Ingeniería de los Materiales y Fabricación perteneciente a la Universidad Politécnica de Cartagena, es el estudio del efecto sobre la resistencia a la corrosión de las capas de anodizado en aleaciones de aluminio Al6061 T6 y Al7075 T6 en ambiente marino causado por el uso de líquido iónico LEP 102.

Para cumplir con los objetivos, llevaremos a cabo el siguiente procedimiento:

- Obtención de las curvas de polarización y diagramas de Nyquist de las probetas en una disolución de NaCl, semejante al agua de mar.
- Obtención de las curvas de polarización y diagramas de Nyquist de las probetas anodizadas en una disolución de NaCl, semejante al agua de mar.
- Obtención de las curvas de polarización de las probetas anodizadas en una disolución de LEP 102.
- Tratamiento por cronoamperometría de las probetas anodizadas en una disolución de LEP 102.
- Obtención de las curvas de polarización y diagramas de Nyquist de las probetas anodizadas y tratadas con LEP 102 en una disolución de NaCl, semejante al agua de mar.
- Análisis de los resultados obtenidos para ver su efecto sobre la resistencia a la corrosión.

INSTRUMENTAL

7. Equipos utilizados

A continuación se describen los equipos que se han utilizado a lo largo del desarrollo de la experiencia.

7.1. Elaboración de probetas

La elaboración de una probeta apta para nuestra experiencia implica el corte, pulido, limpieza y secado. Los equipos utilizados para estos procesos son los siguientes.

7.1.1. Cortadora de precisión

MECATOME T-201A es una máquina de corte de precisión con avance automático. Puede alojar muchos tipos de muestras, debido a parámetros de control y sujeción versátil. Su panel de control electrónico permite memorizar la velocidad de rotación, la de avance y la longitud de corte.

La rotación de velocidad variable de 300 a 5000 rpm permite cortes óptimos. El movimiento vertical de los discos de corte (60 mm motorizados) permite realizar ajustes para compensar la gama de tamaños de las ruedas y para acomodar muestras grandes. El retorno es automático y se inicia al finalizar el corte. Está equipada con un motor de 750W, y un depósito de refrigerante de 5L.



Ilustración 12 Cortadora MECATOME T-201 A

7.1.2. Pulidora metalográfica

Para el desbaste de las probetas se utilizó una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoneix Beta.

Permite el desbaste y el pulido de las muestras. Posee un control manual de la velocidad de giro del disco que oscila entre 50 y 600 rpm. Cuenta además con un sistema de refrigeración alimentado con agua de la red.

Se acoplaron a la pulidora metalográfica discos abrasivos de la casa Buehler para usar con agua con números de granulaciones 400, 600 y 1200 granos/cm², usadas en este orden para cada probeta de aluminio.



Ilustración 13 Pulidora metalográfica



Ilustración 14 Discos abrasivos

7.1.3 Limpiado y secado

Para limpiar las probetas una vez terminado el proceso de pulido se siguió siempre el mismo procedimiento. En primer lugar se le aplicó un chorro de abundante agua para arrastrar las partículas que aún pudiera tener adheridas.

Finalmente se procedía al secado de la probeta mediante aire a presión proporcionado por la pistola de aire comprimido que se muestra a continuación.



Ilustración 15 Pistola de aire comprimido

7.2. Mediciones

Durante la experiencia se ha medido el espesor y rugosidad de las probetas, así como el espesor de la capa formada sobre el aluminio tras el anodizado. Los instrumentos utilizados para ello se describen a continuación.

7.2.1. Calibre

El calibre, también denominado cartabón de corredera o pie de rey, es un instrumento para medir dimensiones de objetos relativamente pequeños, desde centímetros hasta fracciones de milímetros ($1/10$ de milímetro, $1/20$ de milímetro, $1/50$ de milímetro). En la escala de las pulgadas tiene divisiones equivalentes a $1/16$ de pulgada, y, en su nonio, de $1/128$ de pulgadas. Consta de una "regla" con una escuadra en un extremo, sobre la cual se desliza otra destinada a indicar la medida en una escala. Permite apreciar longitudes de $1/10$, $1/20$ y $1/50$ de milímetro utilizando el nonio. Mediante piezas especiales en la parte superior y en su extremo, permite medir dimensiones internas y profundidades. Posee dos escalas: la inferior milimétrica y la superior en pulgadas.

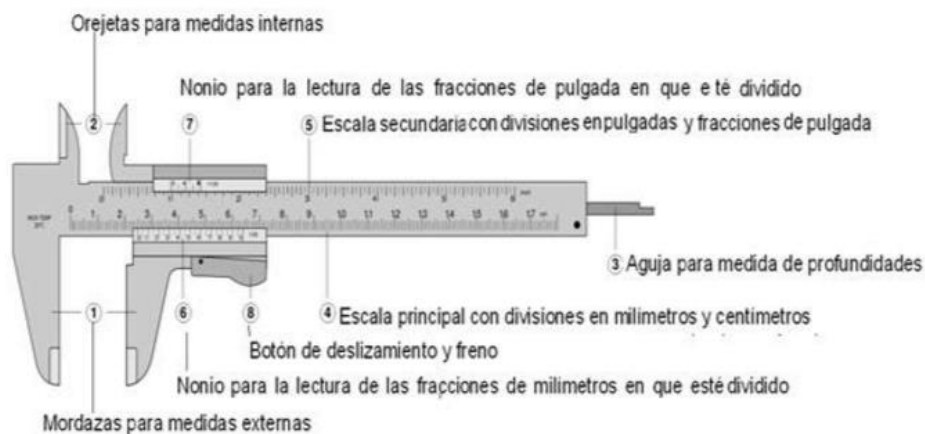


Ilustración 16 Calibre

7.2.2. Rugosímetro

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro Profiltest SM-7. Este rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.



Ilustración 17 Rugosímetro

7.2.3. Medidor de espesor de revestimiento

Se trata de un equipo de corrientes inducidas para la medición del espesor de revestimiento tanto en materiales ferrosos como no ferrosos. La medición se efectúa a través de una sonda integrada dentro del gálibo o utilizando cables de extensión que permiten mediciones en áreas más pequeñas. Gracias a él podemos saber el espesor de las capas creadas en el aluminio después de los tratamientos aplicados sobre él.

El modelo disponible en el laboratorio, el cual usaremos en la experiencia, es el QNix 7500.



Ilustración 18 Medidor de espesor de revestimiento QNix 7500

7.2.4. Balanza

Para medir el peso de los componentes de las disoluciones se ha contado con una balanza digital Scaltec SPB 53, que cuenta con una precisión de 10mg y un peso máximo admisible de 610g.



Ilustración 19 Balanza digital Scaltec SPB 53

7.3. Ensayos electroquímicos

Durante los ensayos electroquímicos llevados a cabo en esta experiencia, se han utilizado los instrumentos que se describirán a continuación.

7.3.1. Celda electrolítica

Esta celda está compuesta por:

- Dos bloques de teflón, uno de ellos con un orificio de sección circular que lo atraviesa completamente. Este orificio está preparado para contener líquido, donde se alojará el electrolito. También contamos con la presencia de una goma en forma de circunferencia

que hace de junta entre este bloque y una lámina de neopreno, para evitar fugas del líquido contenido.

- Una lámina de neopreno, con un orificio de menor diámetro que el presente en el bloque superior de la celda.
- Una goma en forma de circunferencia, de diámetro igual al orificio de la lámina de neopreno, la cual hará de junta para evitar fugas.
- Dos tornillos con sus respectivas arandelas, que nos permitirán unir los dos bloques de teflón antes mencionados, dejando entre ambos la probeta de aluminio.
- Una pieza de teflón más pequeña que las anteriores y de sección circular, cuya parte inferior encaja en el orificio antes mencionado. Esta pieza tiene dos agujeros también de sección circular, uno más grande situado en el centro para colocar el electrodo de referencia y otro de menor diámetro situado en un lateral de éste para colocar en electrodo de platino.

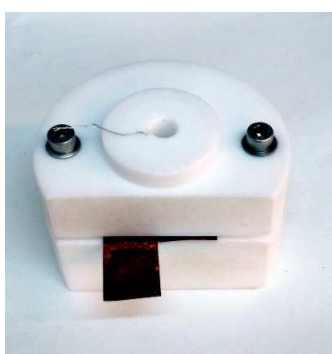


Ilustración 20 Celda electrolítica

7.3.2. Electrodo de platino

Un electrodo es un conductor eléctrico utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito (se utiliza como contra electrodo para cerrar circuito eléctrico), en nuestro caso un electrolito. El material del que está hecho es platino, utilizado por su carácter inerte al no sufrir ningún tipo de formación de óxido superficial.



Ilustración 21 Electrodo de platino

7.3.3. Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl

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. Este electrodo se mantiene sumergido en una disolución de KCl 3M mientras no se está utilizando.



Ilustración 22 Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl

7.3.4. Multímetro

Un multímetro, también denominado polímetro o tester, es un instrumento eléctrico portátil para medir directamente magnitudes eléctricas activas, como corrientes y potenciales (tensiones), o pasivas, como resistencias, capacidades y otras.

Las medidas pueden realizarse para corriente continua o alterna y en varios márgenes de medida cada una. Los hay analógicos y posteriormente se han introducido los digitales cuya función es la misma, con alguna variante añadida.

En esta experiencia utilizaremos el multímetro PCE-UT803.



Ilustración 23 Multímetro PCE-UT803

7.3.5. Potenciostato

Utilizamos el potenciostato VersaSTAT MC, que es el encargado de generar las señales que se necesita para realizar los ensayos.

Cuenta con las siguientes 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.

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



Ilustración 24 Potenciostato VersaSTAT MC

7.3.6. Fuente de tensión

Para alcanzar tensiones más altas se ha utilizado la pulidora CNC Ellopol de Presi, aparato de grabado electrolítico, como fuente de tensión. Alcanza una tensión máxima de 60V, y no tiene posibilidad de ver la evolución de la tensión/intensidad en pantalla como los equipos anteriores.

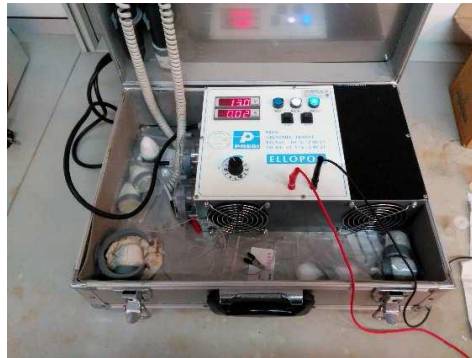


Ilustración 25 Fuente de tensión

7.4. Estudio microscópico

Para la visualización a nivel microscópico de los resultados obtenidos en esta experiencia, se han utilizado los instrumentos descritos a continuación.

7.4.1. 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 , aumentando al disminuir el número atómico de la muestra.

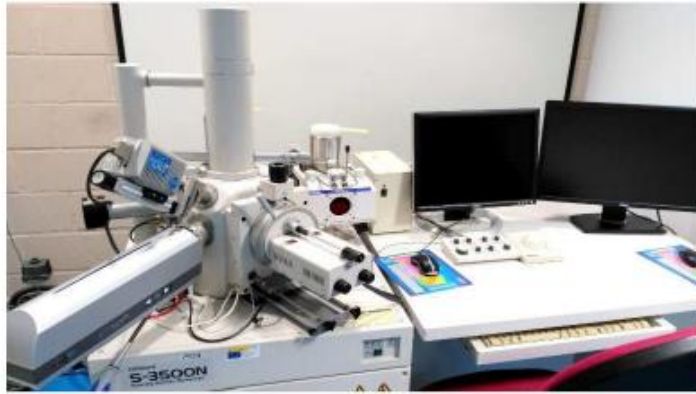


Ilustración 26 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

8. Elaboración de las probetas

Como se muestra en la ilustración 27, partimos de unas piezas macizas de aluminio tanto de la aleación 6061 T6 como de la 7075 T6. Sin embargo, no podemos realizar las experiencias sin una preparación previa de las probetas, de manera que queden estandarizadas y partan de las mismas condiciones.



Ilustración 27 Piezas de aluminio 6061 T6 (izda.) y 7075 T6 (dcha.)

Las partes del proceso de elaboración de probetas se detallan a continuación.

8.1. Corte de las probetas

Previamente, realizamos unas marcas separadas 5mm, que será el espesor de nuestras probetas. Con la cortadora MECATOME T-201 A, posicionamos la pieza y vamos realizando los cortes haciendo coincidir la cuchilla con las marcas, obteniendo como resultado las probetas de 5mm de espesor.



Ilustración 28 Probetas cortadas sin pulir de aluminio 6061 T6 (izda.) y 7075 T6 (dcha.)

8.2. Desbastado

Tras realizar los cortes, se procede a limpiar la probeta para retirarle cualquier tipo de impureza o resto que puedan quedar del proceso de corte, como son restos del lubricante. Una vez finalizada la limpieza, se procede a su pulido con la pulidora metalográfica. Partiendo de un disco de carburo de silicio para aluminio con una granulometría de 400, se procede a pulir la pieza rotándola 90° en cada pasada y lubricando el disco con un flujo constante de agua.

Una vez finalizado el proceso con el disco de 400 granos/cm², de manera que la superficie no presente rayones, repetimos el proceso con los discos de 600 y de 1200 granos/cm². El resultado se presenta en la siguiente ilustración.



Ilustración 29 Probeta Al7075 T6 pulida

Finalmente, se limpian con abundante agua y etanol para eliminar cualquier impureza, se seca con la pistola de aire comprimido y se numera con un rotulador permanente, de manera que podamos tener un seguimiento.

8.3. Medición de rugosidad

Una vez pulidas las probetas, limpias y marcadas, se procede a medir su rugosidad para asegurarnos de que esta es similar en todos los casos.

Mediante el uso del rugosímetro Profiltest SM-7, realizamos un total de 5 mediciones en distintas direcciones de la probeta y anotamos los valores de la rugosidad absoluta. Este proceso se repite con todas las probetas del estudio, obteniendo las siguientes tablas de resultados junto a la media y la desviación media. Los resultados quedan expresados en micras (μm)

- **Al7075 T6**

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Medida 1	0.12	0.14	0.11	0.13	0.13
Medida 2	0.13	0.12	0.11	0.16	0.13
Medida 3	0.13	0.12	0.11	0.14	0.13
Medida 4	0.13	0.11	0.12	0.12	0.12
Medida 5	0.13	0.14	0.12	0.12	0.12
Media	0.13	0.13	0.11	0.13	0.13
Desviación	0.004	0.01	0.005	0.01	0.005

Tabla 3 Rugosidad absoluta probetas Al7075 T6

- **Al6061 T6**

	Prob. 1	Prob. 2	Prob. 3	Prob. 4	Prob. 5	Prob. 6	Prob. 7	Prob. 8	Prob. 9
M.1	0.18	0.17	0.17	0.17	0.15	0.17	0.17	0.16	0.18
M.2	0.18	0.17	0.19	0.18	0.18	0.16	0.19	0.18	0.19
M.3	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.15	0.17	0.18	0.17
M.4	0.19	0.18	0.20	0.18	0.19	0.16	0.18	0.18	0.16
M.5	0.20	0.20	0.16	0.19	0.20	0.17	0.17	0.16	0.16
Med	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.16	0.18	0.17	0.17
Desv	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01

Tabla 4 Rugosidad absoluta probetas Al6061 T6

De esta manera se muestra que todas las probetas han partido de condiciones similares tras realizarles el proceso de pulido. Las diferencias entre ambas aleaciones pueden deberse a la forma de las muestras, tratándose de una muestra de sección circular en el caso de la aleación Al7075 T6 y rectangulares en el caso de la aleación Al6061 T6.

9. Disoluciones

Las disoluciones utilizadas durante toda la experiencia, excepto la disolución de H_2SO_4 18% que ya se encuentra elaborada en el laboratorio, se realizaron durante la misma.

9.1. NaCl 3%

Para la disolución de NaCl 3%, cuyo fin es el de simular el ambiente marino en el cual vamos a realizar la experiencia, se ha realizado utilizando la balanza digital Scaltec SPB 53.

Se pesaron 7,5g de NaCl en la balanza y se disolvieron en agua hasta obtener un volumen total de 250ml.

9.2. LEP 102 20%

Para esta disolución, también en peso, se utilizó la misma balanza digital y se mezclaron 80g de agua con 20g de líquido iónico LEP 102.

El motivo por el cual se realizó una disolución con esa cantidad fue por la capacidad para el electrolito que tiene la celda electroquímica, sumado al número de ensayos estimados con esta disolución, por lo que se evitó derrochar material.

10. Montaje de la celda electroquímica

El montaje de la celda electroquímica se hace de la misma manera en todos los casos, motivo por el cual se va a explicar su proceso en este apartado previo.

Como se ha mencionado antes, el conjunto de la celda electrolítica está formado por dos piezas grandes de teflón, una de ellas con un hueco cilíndrico que la atraviesa de lado a lado. Otra pieza también de teflón más pequeña que encaja en el cilíndrico que se acaba de mencionar a modo de tapón, y que tiene dos agujeros, uno más grande en el centro y otro más pequeño en un lateral. La celda también consta de dos tornillos con sus respectivas arandelas, dos juntas tóricas, una lámina de neopreno y una chapa de cobre. También serán necesarios el electrodo de platino y el electrodo de Ag/AgCl.

Para su montaje, en sentido ascendente, se comienza con la parte inferior de la celda. A continuación, se coloca la chapa de cobre que hará de conexión con la pieza de aluminio a la hora de colocarle la pinza del potencióstato, o del multímetro si se trata del proceso de anodizado. Sobre la chapa de cobre, se coloca la pieza de aluminio y encima de esta, limitando el área de estudio, se coloca la junta tórica más pequeña. Tras esto, se coloca la lámina de neopreno y la segunda junta tórica, sobre la cual irá la parte superior de la celda cerrando así el bloque.

Tras apretar los tornillos de manera que no haya fuga del electrolito, se procede a introducir el electrolito en el depósito habilitado para ello, de unos 7ml aproximadamente, pero que no se llenará del todo para evitar desbordamientos. Completando la celda, colocamos la última pieza donde se encuentra el hilo de platino.

Las conexiones varían dependiendo del procedimiento, si se trata de la obtención de las curvas de impedancia y polarización o si se trata del proceso de anodizado. Estas conexiones se mostrarán más adelante, conforme vayan surgiendo en la explicación.

11. Curvas de impedancia y polarización.

11.1. Aleaciones Al6061 T6 y Al7075 T6 sin anodizar.

Tras montar la celda electroquímica con una probeta de aluminio Al6061 T6 sin anodizar, procedemos a conectarlo al potenciostato versaSTAT. Este montaje se lleva a cabo llenando de la disolución de NaCl 3% el depósito del electrolito, ya que pretendemos ver su comportamiento en ambiente marino.

Una vez preparada la celda, procedemos a su conexión con el equipo. Comenzamos conectando la pinza de referencia al electrodo de Ag/AgCl, asegurándonos de que la punta del electrodo esté en contacto con el electrolito y no con la superficie del aluminio o del contraelectrodo. A continuación, conectamos la pinza del contraelectrodo al platino, de manera que nos hará conexión con el electrolito, por lo que tendremos que asegurarnos que este no quede fuera del electrolito. Finalmente, la pinza de trabajo se conecta a la chapa de cobre, cerrando el circuito. La disposición resultante se muestra en la siguiente ilustración.



Ilustración 30 Disposición de la celda electroquímica

Tras la conexión con la celda, se procede a configurar el equipo para obtener las curvas que buscamos en esta experiencia. A través del programa de versaSTAT, seleccionamos el equipo y le introducimos los datos que no servirán para toda la experiencia, como son el área de estudio y el tipo de electrodo de referencia utilizado. Una vez finalizado, abrimos un nuevo proyecto y seleccionamos la opción de “Potentiostatic EIS”. A continuación se muestran los parámetros utilizados para su configuración.

Properties for Potentiostatic EIS		
AC Properties		Value
Start Frequency (Hz)	100000	
End Frequency (Hz)	0.01	
Amplitude (mV RMS)	10	
Scan Properties		Value
Point Spacing	Logarithmic	
Number of Points	30	
Points Per Decade	10	
Data Quality	3	
Measurement Delay (s)	0	
DC Properties		Value
Step or Scan	Step	
Potential (V)	0	vs DC
Instrument Properties		Value
Current Range	Auto	
Voltage Range	±/-5V	
Electrometer Mode	Single Ended	
Bandwidth Limit	Auto	
LCI Bandwidth Limit	Auto	
Cell Properties		Value
Leave Cell ON	No	
Cell to Use	External	

Ilustración 31 Parámetros de ensayos de impedancia

Finalmente, obtenemos el diagrama de Nyquist para este ensayo.

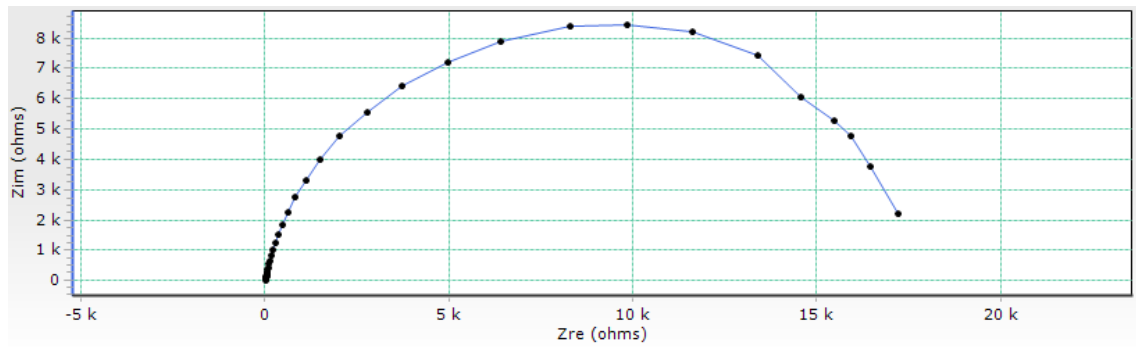


Ilustración 32 Diagrama Nyquist Al6061 T6 sin anodizar

Manteniendo la conexión de la celda, realizamos ahora la curva de polarización de la probeta. Para esto, seleccionamos la opción de “Cyclic Polarization” y lo configuramos con los parámetros que, por experiencias anteriores, sabemos que cubre el rango de datos que nos interesa. Los parámetros para la configuración de este ensayo se muestran a continuación.

Properties for Cyclic Polarization				
Endpoint Properties	Value	Versus	Threshold Properties	Value
Initial Potential (V)	-1.5	vs Ref	Threshold	Disabled
Vertex Potential (V)	0.5	vs Ref	Start Level (V)	0.2
Final Potential (V)	-1.5	vs Ref	Threshold (mA)	1
Scan Properties		Value	Cell Properties	
Step Height (mV)	5		Leave Cell ON	No
Step Time (s)	1		Cell to Use	External
Scan Rate (mV/s)	5			
Total Points	801			

Ilustración 33 Parámetros de ensayo de polarización

Finalmente, obtenemos la curva de polarización.

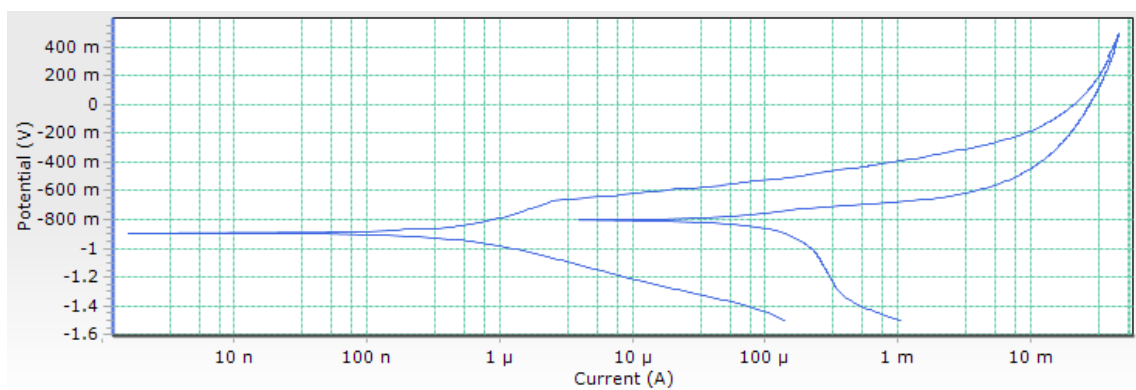


Ilustración 34 Curva de polarización Al6061 T6 sin anodizar

Repetiendo el mismo proceso y con los mismos parámetros con una probeta de la aleación Al7075 T6, obtenemos sus curvas de impedancia y de polarización.

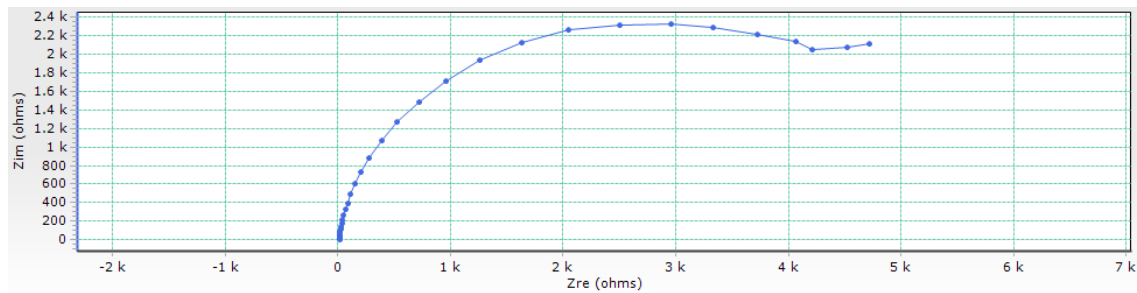


Ilustración 35 Diagrama Nyquist Al7075 T6 sin anodizar

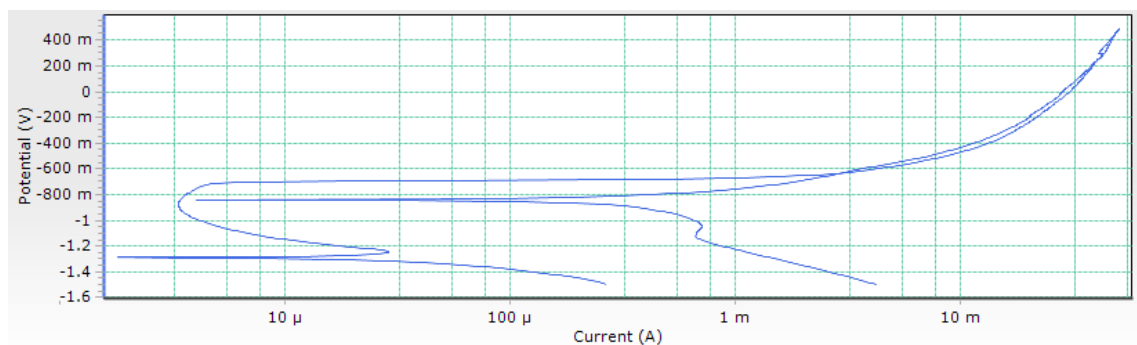


Ilustración 36 Curva de polarización Al7075 T6 sin anodizar

11.2. Aleaciones Al6061 T6 y Al7075 T6 anodizadas.

Para la obtención de las curvas de impedancia y de polarización en este caso, necesitaremos realizar previamente un proceso de anodizado que se explicará a continuación.

Tras realizarle el pulido y limpieza, montamos la celda electroquímica de la misma forma que la montamos para realizar los ensayos de impedancia y polarización. Sin embargo, una de las diferencias respecto al proceso anterior es que utilizaremos como electrolito la disolución de ácido sulfúrico al 18% en lugar de la disolución de NaCl 3%. Otra diferencia significativa es que no se utiliza un electrodo de referencia.

Una vez montada la celda, procedemos a conectarla. Para ello, utilizaremos la fuente de tensión y el multímetro, conectando el polo negativo de la fuente de tensión al platino y el positivo al multímetro. Por otro lado, el multímetro se conectará a través de una pinza, conectada en la ranura de $\mu\text{A}/\text{mA}$, con el positivo de la fuente de tensión y otra pinza conectada a la chapa de cobre, estando esta conectada en el conector común. De esta manera, el multímetro queda conectado en serie al circuito y nos dará la medida de corriente que circula por la celda.

A su vez, el multímetro queda conectado al ordenador que, mediante un programa, nos permitirá recoger las lecturas y poder representar los datos en una gráfica.

La disposición para realizar el proceso de anodizado y el programa utilizado para recoger los datos se muestran en las siguientes ilustraciones.



Ilustración 37 Disposición para anodizado



Ilustración 38 Programa de recogida de datos

Tras tener el circuito sometido a una tensión de 12V durante una hora, la pieza queda anodizada. Los datos recogidos por el programa se exportan a una tabla Excel, mediante la cual podemos obtener la siguiente gráfica.

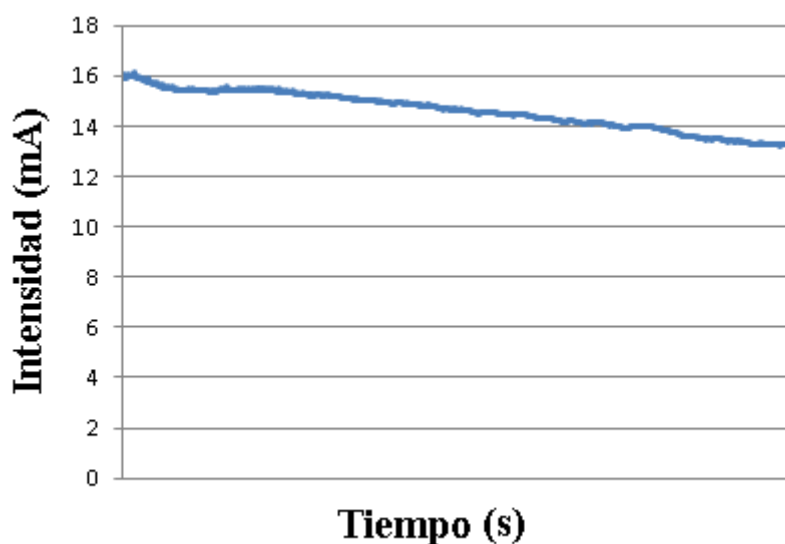


Ilustración 39 Intensidad frente a tiempo durante anodizado

De esta manera se aprecia que, con el paso del tiempo, la intensidad de corriente del circuito va disminuyendo. Esto se debe a que, durante el anodizado, la capa que se va creando en la superficie del aluminio va aumentando la resistencia al paso de corriente, que es el objetivo de este proceso.

Una vez terminado el proceso de anodizado, se procede a desconectar el circuito y su limpieza con abundante agua y etanol. Con esto, se pretende eliminar cualquier resto de la disolución de ácido sulfúrico que pueda interferir en los ensayos de impedancia y polarización.

Para comprobar que partimos de condiciones similares, realizamos la medición del espesor de la capa de anodizado utilizando el medidor de espesor de revestimiento citado anteriormente. Los resultados obtenidos de algunas de estas mediciones se recogen en la siguiente tabla, expresados en micras (μm).

	Probeta 1 Al6061 T6	Probeta 2 Al6061 T6	Probeta 1 Al7075 T6	Probeta 2 Al7075 T6
Medida 1	29.7	27.4	24.6	22.6
Medida 2	30.7	26.8	23.1	24.6
Medida 3	27.3	26.1	22.7	23.4
Medida 4	29.9	27.5	25.4	23.8
Medida 5	29.4	26.2	23.1	22.8
Media	29	26.8	24	23.4
Desviación	1	0.6	1	0.7

Tabla 5 Espesor de capa de anodizado de aleaciones Al6061 T6 y Al7075 T6

Llegados a este punto, el resto del proceso para la obtención de las curvas de impedancia y polarización es exactamente el mismo, por lo que se mostrarán directamente los resultados obtenidos.

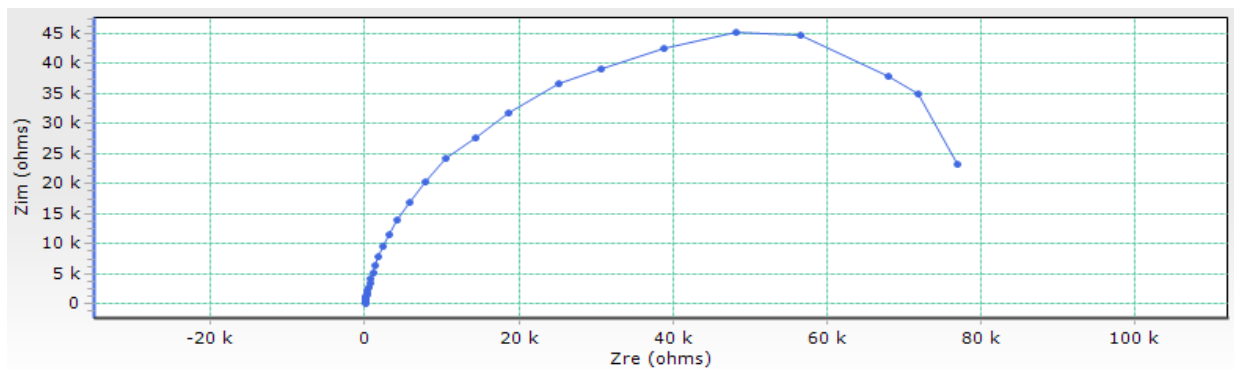


Ilustración 40 Diagrama Nyquist Al6061 T6 anodizado

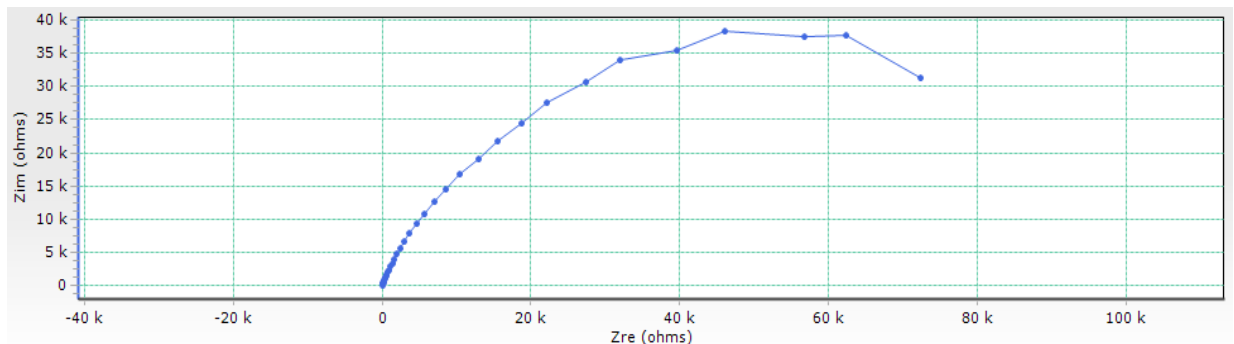


Ilustración 41 Diagrama Nyquist Al7075 T6 anodizado

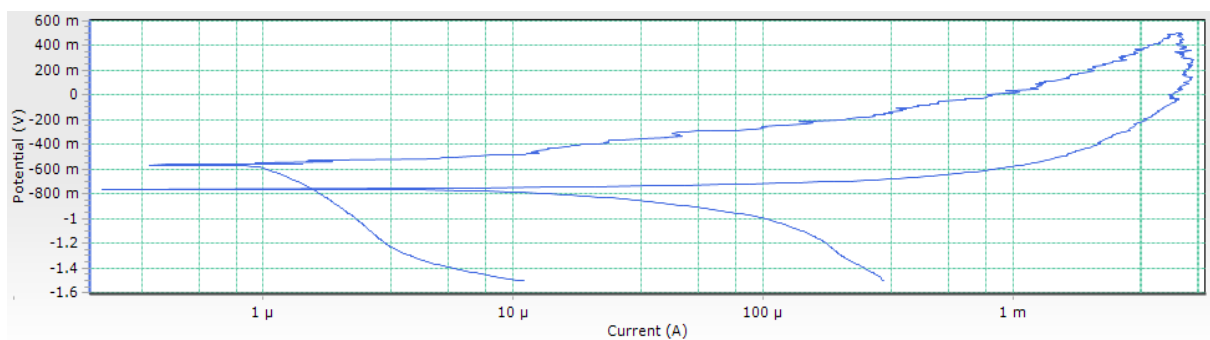


Ilustración 42 Curva de polarización Al6061 T6 anodizado

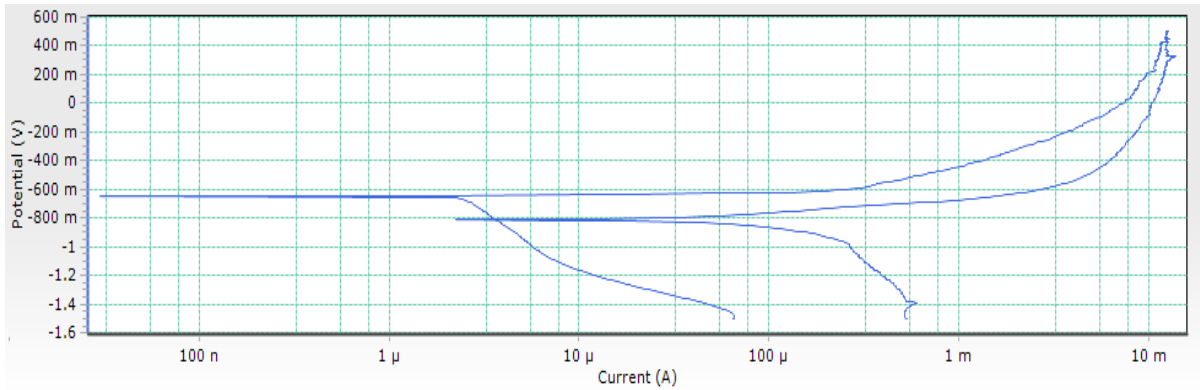


Ilustración 43 Curva de polarización Al7075 T6 anodizado

En estas gráficas podemos observar que, en ambos casos, el potencial de protección se encuentra por debajo del potencial de corrosión, lo cual nos indica que no se regeneraría la capa pasiva, propagándose las picaduras. En ambas aleaciones, las curvas de polarización se desplazan hacia la izquierda con respecto a las aleaciones de aluminio sin anodizar, indicándonos que se produce una disminución de la velocidad de corrosión

11.3. Aleaciones Al6061 T6 y Al7075 T6 anodizadas y tratadas con LEP 102.

Con el objeto de estudio de ver el efecto del líquido iónico sobre la capa de anodizado en las aleaciones Al6061 T6 y Al7075 T6, sometemos esta capa a distintos voltajes en una disolución de líquido iónico y les realizamos las mismas pruebas que a las probetas anteriores. El proceso se denomina cronoamperometría y lo detallamos a continuación.

Realizando el mismo montaje de la celda electroquímica que en los ensayos de impedancia y de polarización, y cambiando la disolución NaCl por la disolución de LEP 102, configuramos el VersaSTAT para realizar la cronoamperometría. Esta se realizará durante una hora y a tres voltajes distintos que coinciden con la zona de pasivación y que nos permitirá ver si hay variación en función del voltaje.

La configuración de la cronoamperometría se muestra en la siguiente ilustración.

Properties for Chronoamperometry		
Step Properties	Value	Versus
Potential (V)	0.5	vs Ref
Scan Properties	Value	
Time Per Point (s)	1	
Duration (s)	3600	
Total Points	3600	

Ilustración 44 Configuración de cronoamperometría para 0.5V

Este proceso es común en los siguientes casos, por lo que se pasará directamente a mostrar las gráficas resultantes

11.3.1. Aleación Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 0.5V

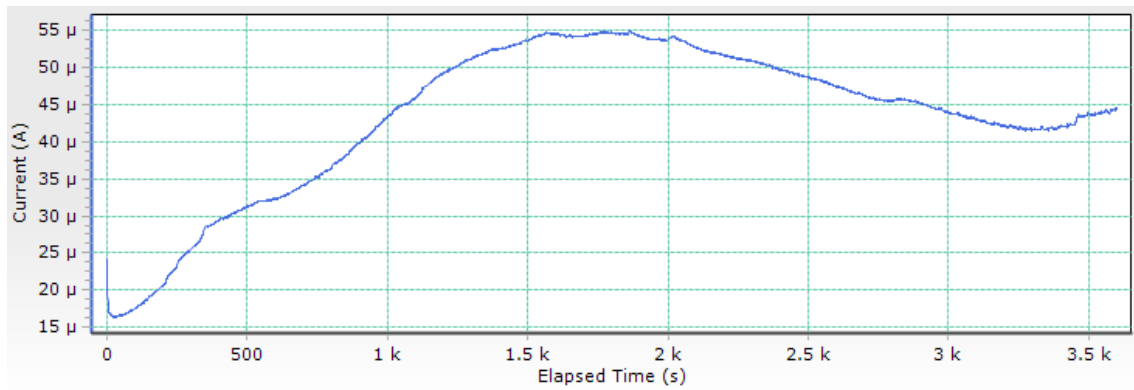


Ilustración 45 Cronoamperometría a 0.5V aleación Al6061 T6

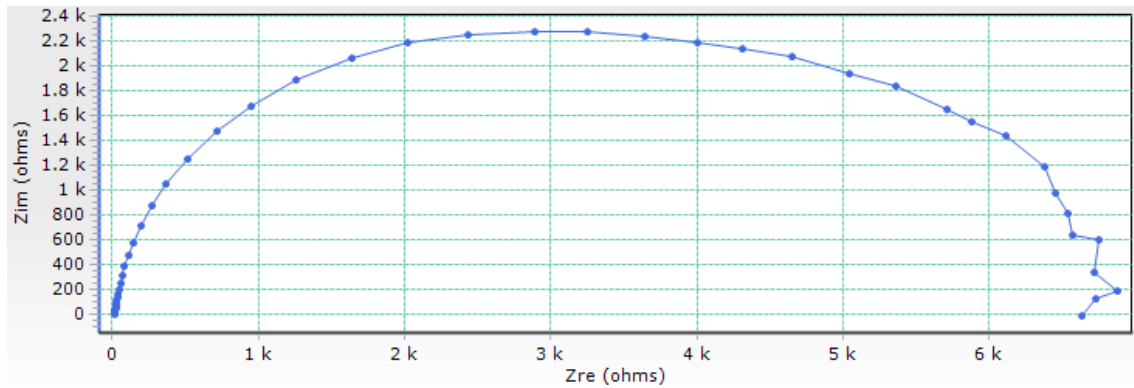


Ilustración 46 Diagrama Nyquist Al6061 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 0.5V

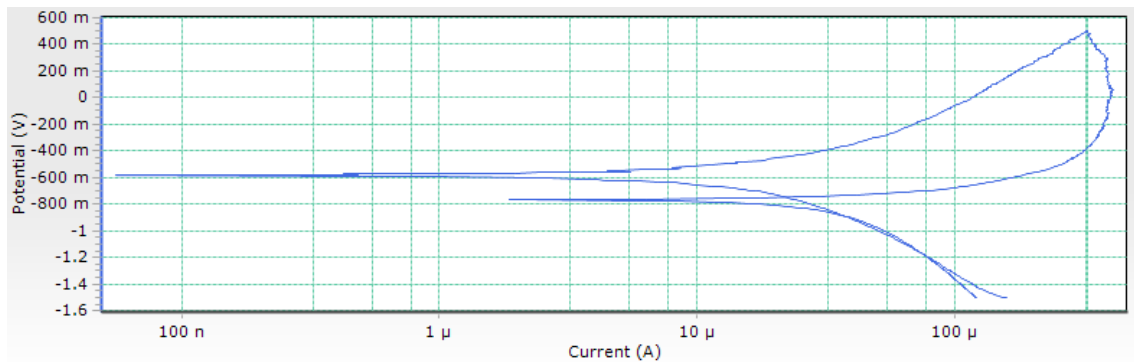


Ilustración 47 Curva de polarización Al6061 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 0.5V

De nuevo se observa que el potencial a partir del que progresan las picaduras se encuentra por debajo del potencial de corrosión.

11.3.2. Aleación Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 1V

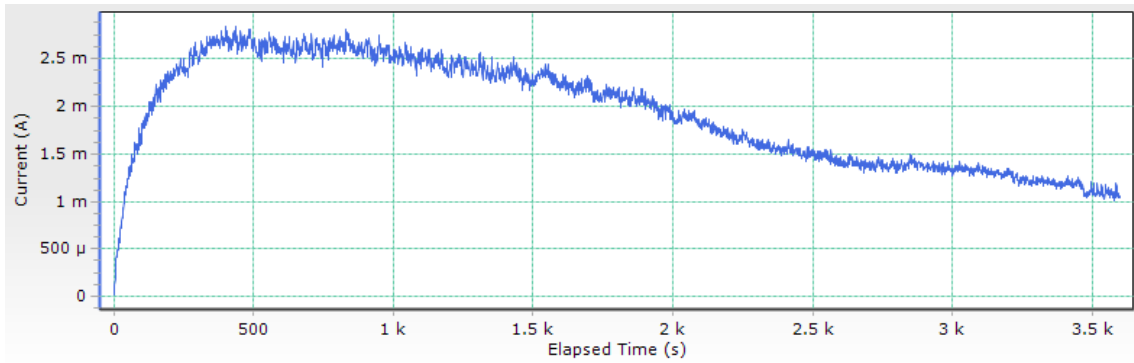


Ilustración 48 Cronoamperometría a 1V aleación Al6061 T6

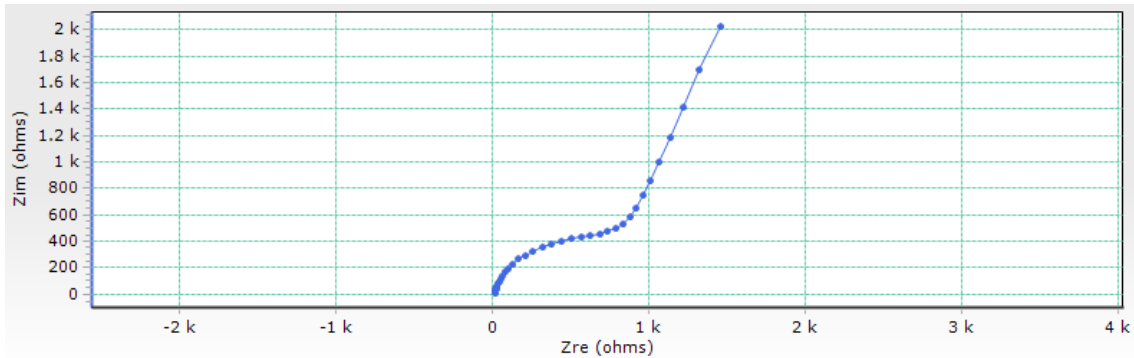


Ilustración 49 Diagrama Nyquist Al6061 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 1V

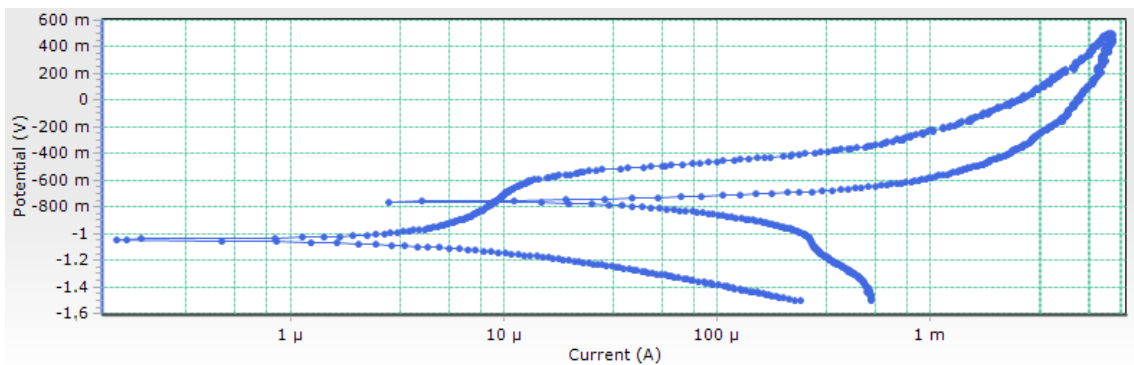


Ilustración 50 Curva de polarización Al6061 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 1V

Este caso, al contrario que los anteriores, posee un potencial de protección superior al potencial de corrosión, lo cual indica que el material será capaz de regenerar su capa pasiva. Además, queda bien definido el potencial de ruptura por debajo del cual las picaduras permanecerán inactivas, por lo que se producirán picaduras una vez superado dicho potencial.

11.3.3. Aleación Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 2V

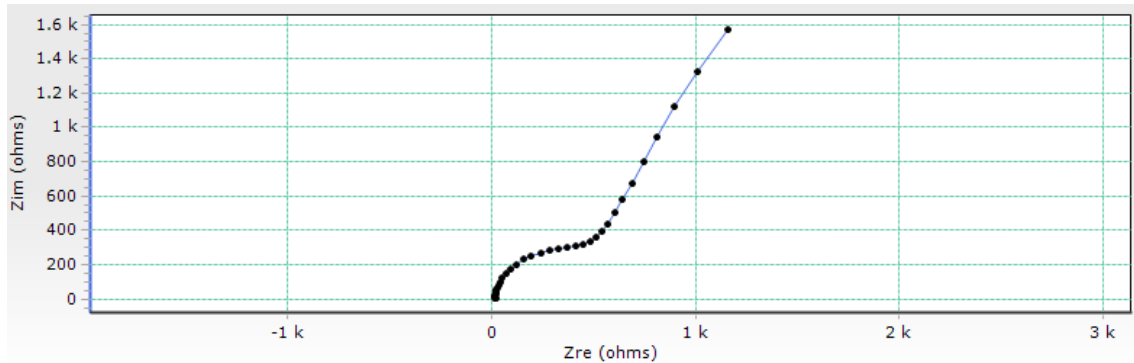


Ilustración 51 Diagrama Nyquist Al6061 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 2V

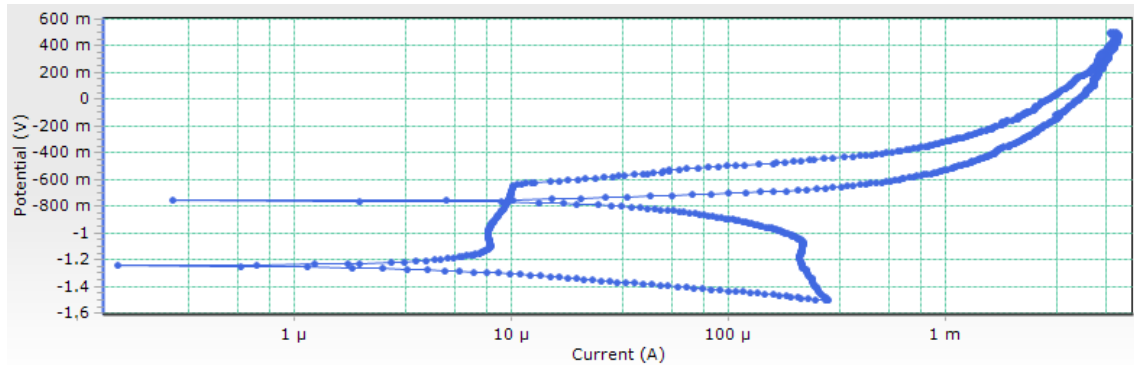


Ilustración 52 Curva de polarización Al6061 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 2V

A través de esta curva de polarización se aprecia la aparición de una zona de pasivación que no aparecía en las curvas anteriores, mostrando incluso una mayor diferencia entre el potencial de protección y el potencial de corrosión. Además, la diferencia entre el potencial de corrosión y el potencial de ruptura también se muestra mayor al anterior, siendo mayor su resistencia a la corrosión por picadura.

11.3.4. Aleación Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 0.5V

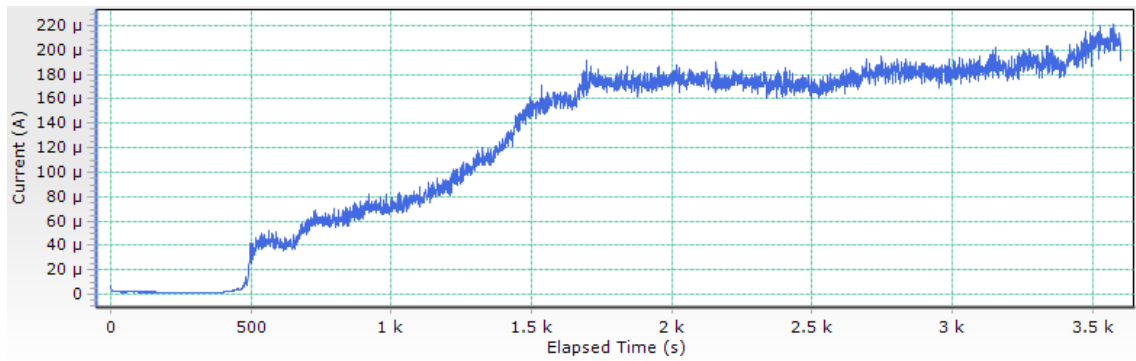


Ilustración 53 Cronoamperometría a 0.5V aleación Al7075 T6

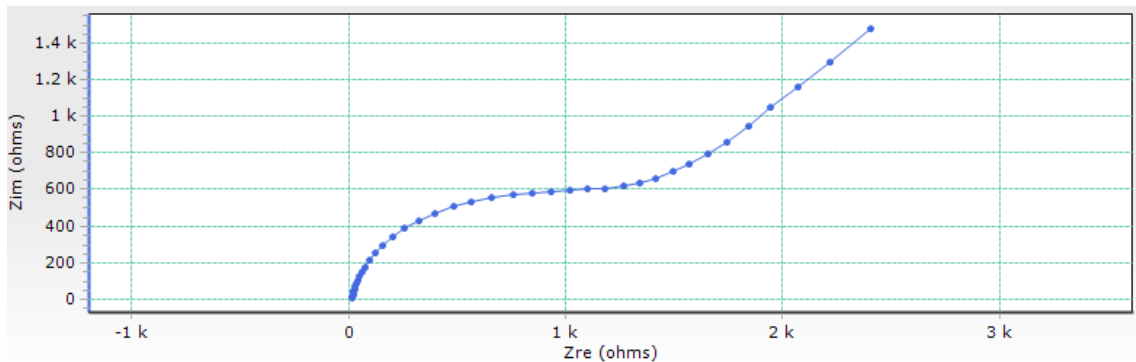


Ilustración 54 Diagrama Nyquist Al7075 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 0.5V

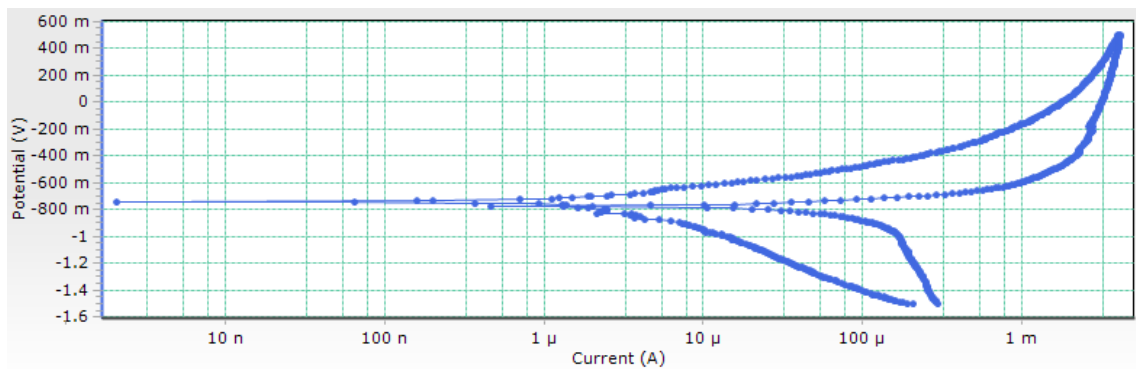


Ilustración 55 Curva de polarización Al7075 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 0.5V

En el caso que nos muestra la anterior ilustración, el potencial de protección será inferior al potencial de corrosión, por lo que se producirá un avance de las picaduras al no regenerarse la capa pasiva.

11.3.5. Aleación Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 1V

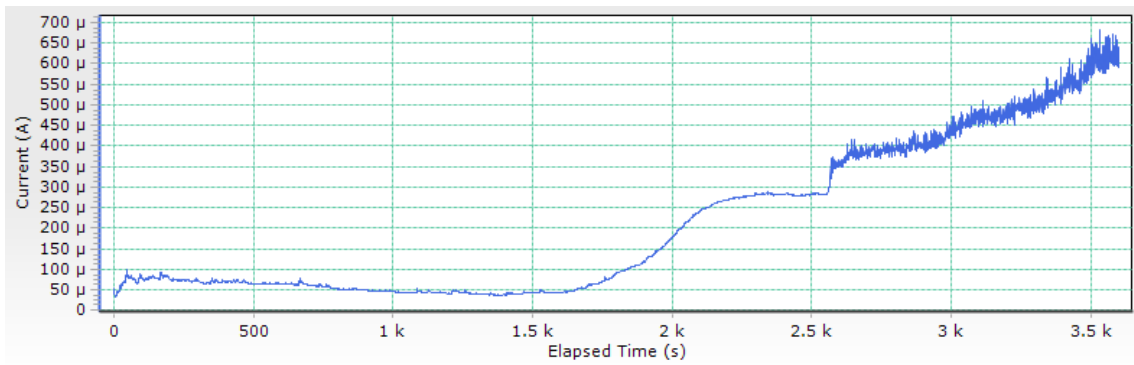


Ilustración 56 Cronoamperometría a 1V aleación Al7075 T6

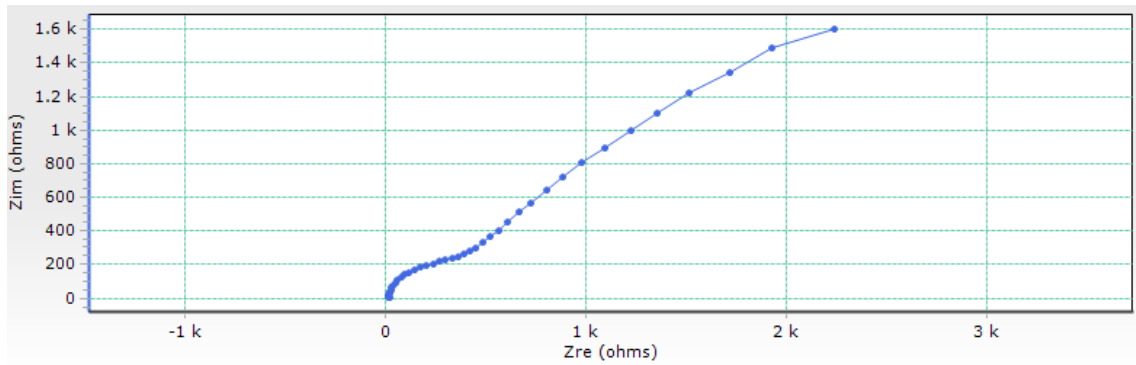


Ilustración 57 Diagrama Nyquist Al7075 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 1V

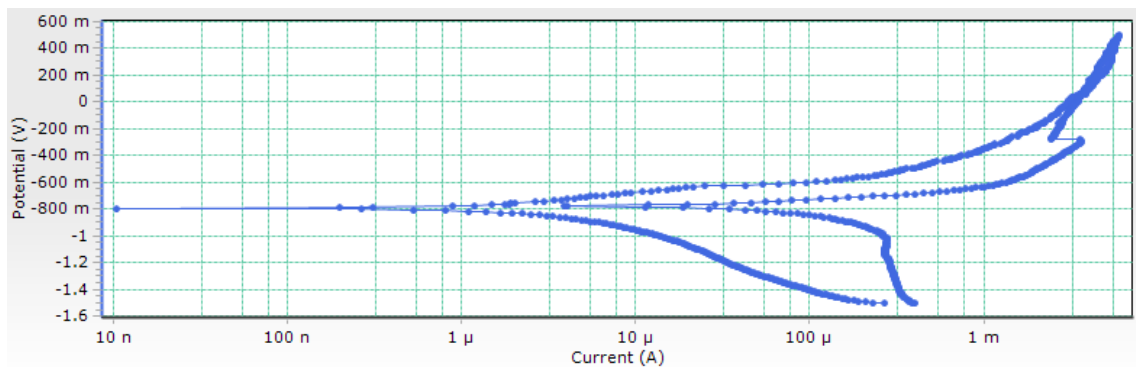


Ilustración 58 Curva de polarización Al7075 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 1V

En esta curva de polarización observamos un cambio de tendencia respecto al anterior, mostrando que el potencial de protección es ligeramente superior al de corrosión, produciéndose una regeneración en la capa.

11.3.6. Aleación Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 2V

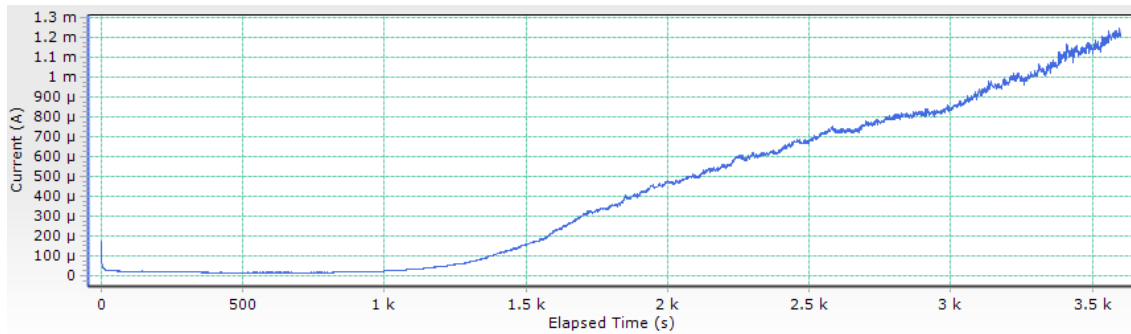


Ilustración 59 Cronoamperometría a 2V aleación Al7075 T6

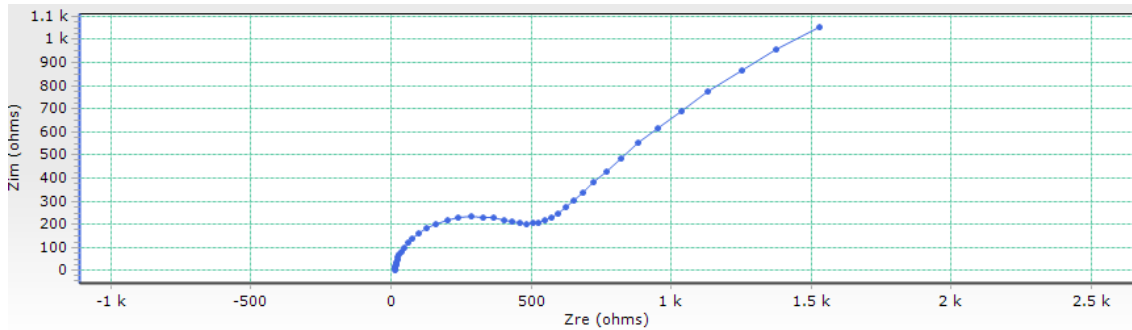


Ilustración 60 Diagrama Nyquist Al7075 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 2V

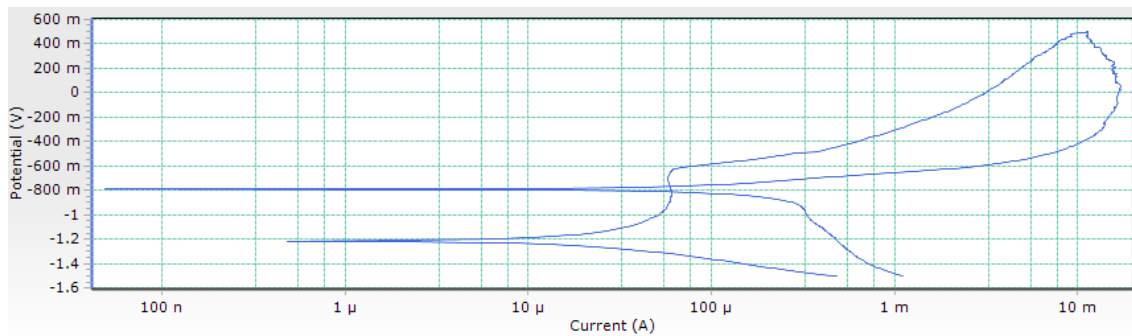


Ilustración 61 Curva de polarización Al7075 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 2V

En este último caso, se aprecia una zona de pasivación, así como una mayor diferencia entre el potencial de ruptura y el de protección respecto al potencial de corrosión que en el caso anterior, lo cual indica que la capacidad de regeneración de la capa pasiva y la zona de inactividad de picaduras es superior.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

12. Análisis de los resultados obtenidos en los ensayos con la aleación Al6061 T6

12.1. Comparación de diagramas de Nyquist

El objetivo de esta experiencia es determinar si se produce un aumento de la resistencia a la corrosión de la capa de anodizado tras aplicarle el líquido iónico de estudio (LEP 102). Por esto, compararemos entre los resultados obtenidos sin tratar y los obtenidos tratados, escogiendo el mejor de los resultados obtenidos con la cronoamperometría.

La teoría nos dice que podemos obtener a partir del diámetro de la semicircunferencia formada por el diagrama de Nyquist la resistencia a la corrosión, por lo que podremos hacernos una idea previa superponiendo los diagramas de Nyquist de las distintas probetas.

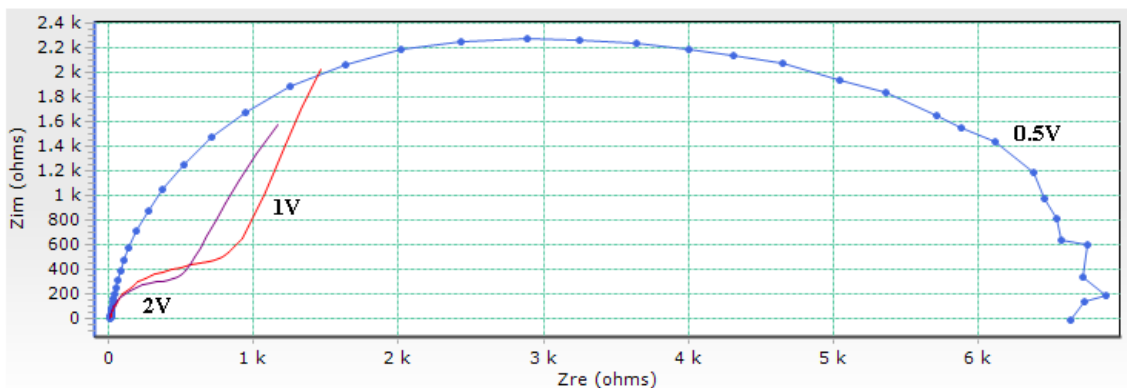


Ilustración 62 Superposición de diagramas de Nyquist Al6061 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 0.5V, 1V y 2V

Esto nos muestra que hay mayor resistencia en el caso del tratamiento a 0.5V durante una hora, por lo que lo utilizaremos como referencia para compararlo con la aleación sin anodizar y la anodizada.

De nuevo, para obtener una idea previa, aunque posteriormente obtendremos la resistencia de manera más precisa, superponiendo los diagramas de Nyquist de los casos sin anodizar, anodizada y tratada con LEP 102 a 0.5V. De esta manera, podremos ver de antemano si la experiencia ha tenido o no el efecto deseado.

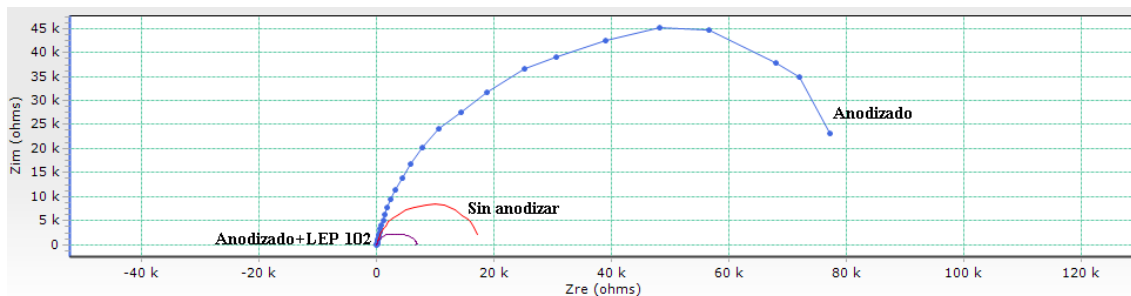


Ilustración 63 Superposición de diagramas de Nyquist Al6061 T6 sin anodizar, anodizado y tratado con LEP 102

Esta ilustración nos muestra de antemano que la resistencia a la corrosión de la probeta anodizada es mayor que la resistencia a la corrosión de la probeta no anodizada, al ser mayor el diámetro de la semicircunferencia descrita. Este resultado era de esperar debido a que esta es la finalidad del anodizado. Por otro lado, el diámetro de la semicircunferencia correspondiente a la probeta anodizada y tratada con LEP 102 es menor que la de la probeta sin anodizar, lo cual nos indica que el tratamiento con LEP 102 no aumenta la resistencia a la corrosión, sino que la reduce.

No obstante, procedemos al cálculo de estas resistencias por medio del programa ZSimpWin, el cual nos permitirá ajustar los valores obtenidos con las curvas de unos circuitos equivalentes y a su vez nos mostrará con mayor precisión la resistencia a la corrosión en cada caso. Este proceso se explica con más detalle a continuación.

12.2. Cálculo de la resistencia a la corrosión

Para calcular la resistencia a la corrosión, ajustamos el diagrama de Nyquist con la curva del circuito equivalente, utilizando el programa ZSimpWin. El resultado del ajuste se muestra en las siguientes ilustraciones.

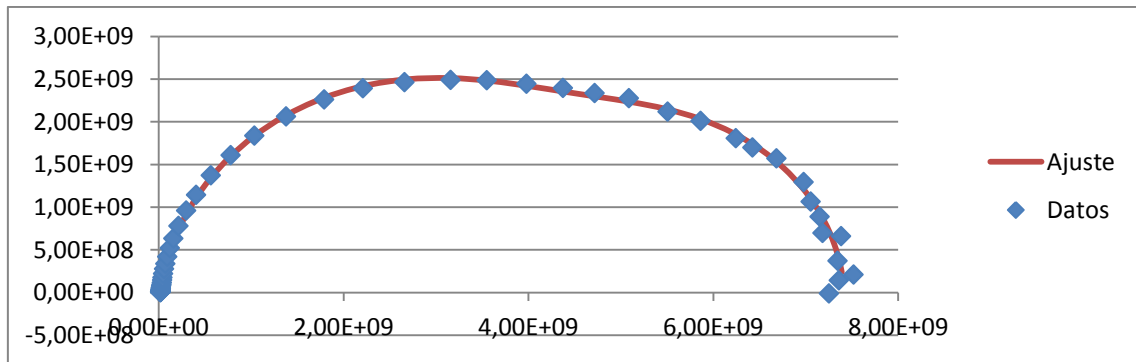


Ilustración 64 Ajuste de datos Al6061 T6 anodizado y tratado con LI 0.5V con circuito equivalente

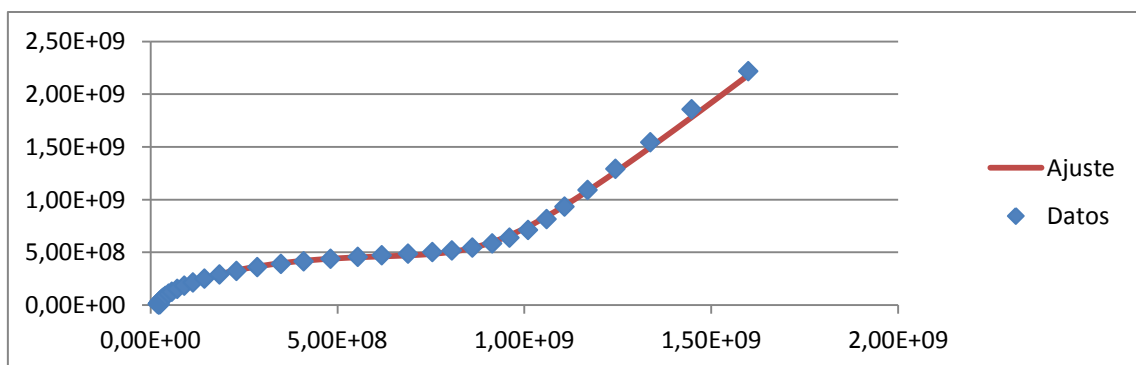


Ilustración 65 Ajuste de datos Al6061 T6 anodizado y tratado con LI 1V con circuito equivalente

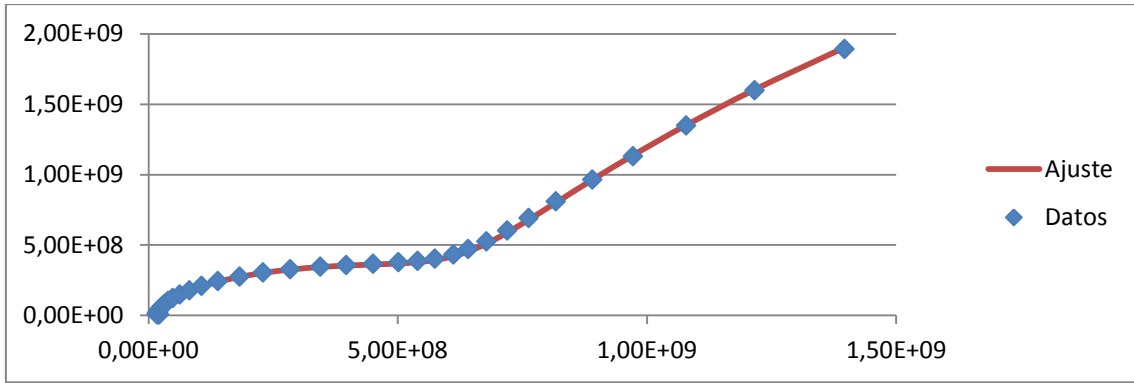


Ilustración 66 Ajuste de datos Al6061 T6 anodizado y tratado con LI 2V con circuito equivalente

En los casos en los que se ha tratado la probeta con el líquido iónico de estudio, se ha observado que no se puede ajustar con el circuito simple utilizado en los casos de las probetas que no se han tratado, por lo que utilizamos el siguiente circuito equivalente para su ajuste:

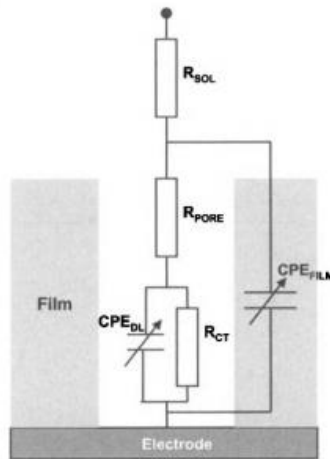


Ilustración 67 Circuito equivalente para recubrimientos degradados

Este circuito se corresponde a la situación en la que se ha producido una degradación en la capa de anodizado tras la aplicación del líquido iónico sobre esta produciendo una serie de poros. En estos casos, tendremos también una resistencia R_{sol} (R_1) correspondiente al electrolito; una resistencia R_{pore} (R_2) correspondiente a la resistencia del poro que se encuentra lleno del electrolito; y una resistencia R_{ct} (R_3) que se corresponde a la interfase entre el electrolito presente en el poro y el aluminio.

Los resultados obtenidos del ajuste se muestran a continuación, expresándose las resistencias en ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$) y los condensadores en ($\text{S}\cdot\text{sec}^n/\text{cm}^2$).

	R1	Q1	n1	R2	Q2	n2	R3
Tratado a 0.5V	19.28	$1.676 \cdot 10^{-6}$	0.922	5538	$1.877 \cdot 10^{-5}$	1	1862
Tratado a 1V	22.14	$1.527 \cdot 10^{-6}$	0.887	1068	$2.586 \cdot 10^{-5}$	0.774	-
Tratado a 2V	17.48	$1.123 \cdot 10^{-6}$	0.934	724	$1.613 \cdot 10^{-5}$	0.841	$1.233 \cdot 10^4$

Tabla 6 Resultados de ajuste

Realizamos el mismo proceso para obtener la resistencia a la corrosión en los casos de la aleación sin anodizar y anodizada, ajustándolos con el circuito equivalente correspondiente. Los resultados se muestran a continuación.

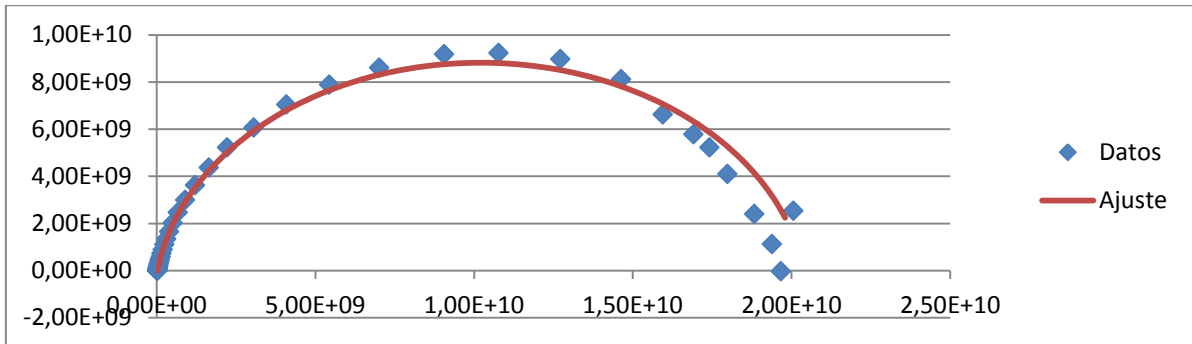


Ilustración 68 Ajuste de datos Al6061 T6 sin anodizar con circuito equivalente

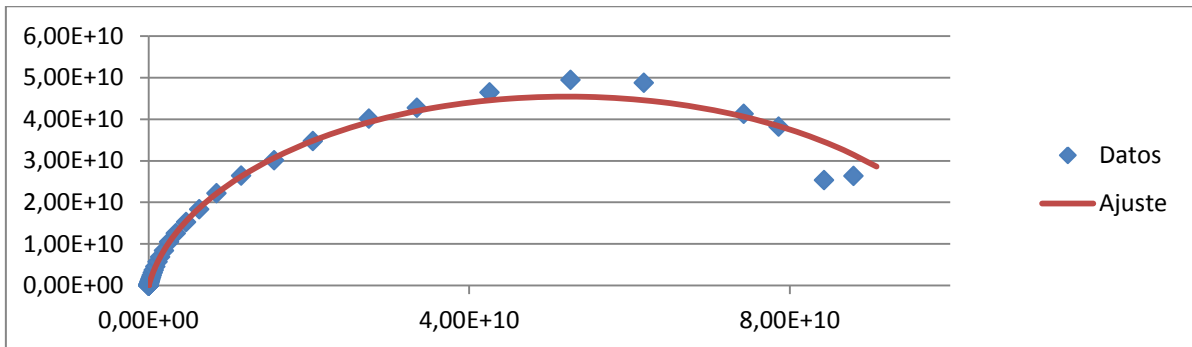


Ilustración 69 Ajuste de datos Al6061 T6 anodizado con circuito equivalente

	R1	Q	n	R2
Sin anodizar	23.43	$1.077 * 10^{-5}$	0.909	$2.036 * 10^4$
Anodizada	14.89	$1.126 * 10^{-6}$	0.9117	$1.044 * 10^5$

Tabla 7 Resultados de ajuste

Siendo el valor de la resistencia a la corrosión ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$) el término “R2”; Q, la capacidad de un elemento de fase constante; n, el ajuste a un condensador teórico y la resistencia del electrolito ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$) el término “R1”, observamos que nuestra suposición inicial a través de la comparación de diagramas de Nyquist es correcta, al ser la resistencia R2 mayor en el caso de anodizado que sin anodizar.

12.3. Determinación de la velocidad de corrosión

Antes de realizar el ajuste para determinar la velocidad de corrosión en cada caso, realizamos una comparación inicial de las curvas de Tafel mediante una superposición de las mismas. De esta manera, podremos realizar una valoración inicial de la tendencia de los resultados en función de si han sido, o no, tratados y del voltaje aplicado durante el tratamiento.

El resultado de la superposición se muestra a continuación:

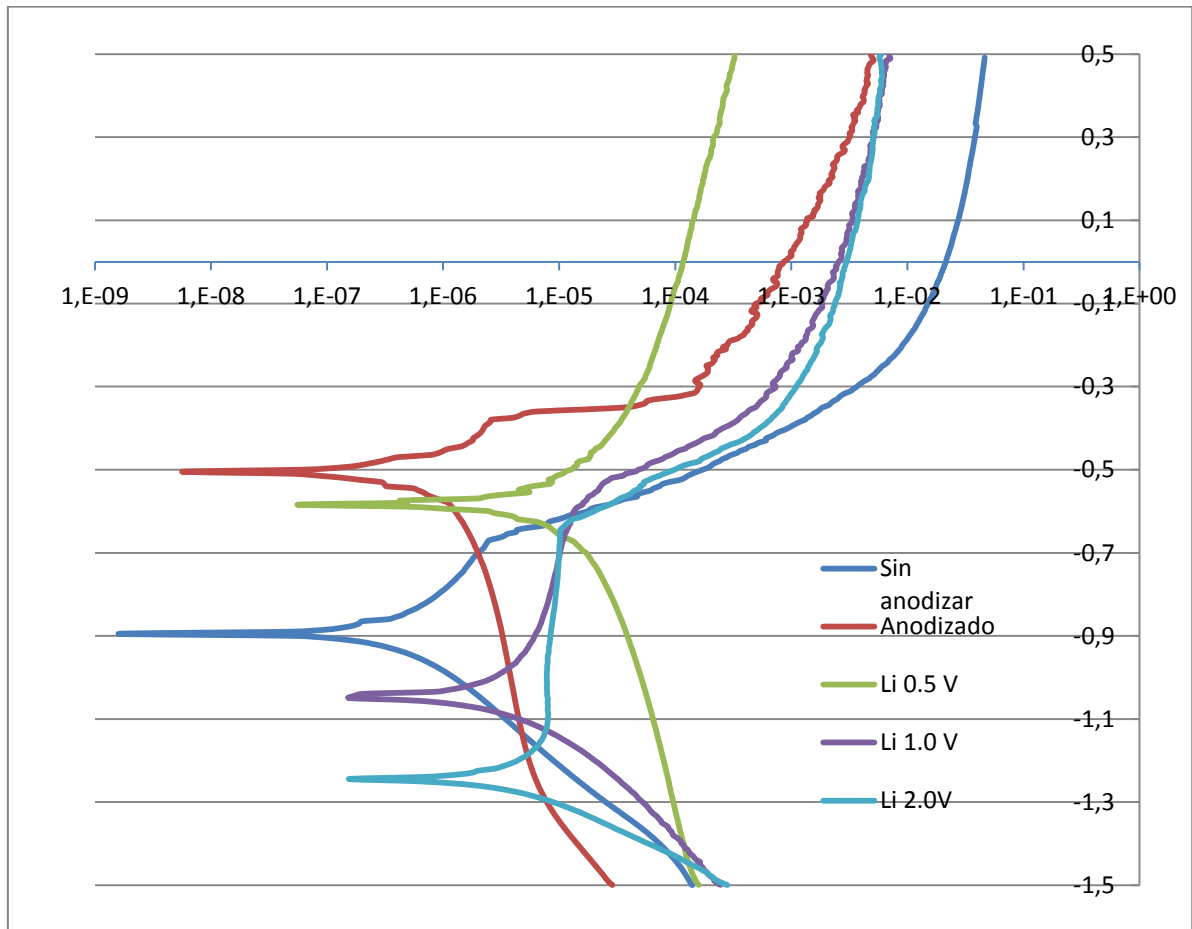


Ilustración 70 Superposición de curvas de polarización Al6061 T6

A partir de la ilustración anterior, podemos apreciar que se produce un aumento del potencial de corrosión al realizar el tratamiento de anodizado. Este potencial de corrosión vuelve a disminuir al aplicar el tratamiento con líquido iónico, llegando a ser inferior al utilizar 1 y 2 V. Es decir, al realizar el anodizado el material se vuelve más noble, mientras que el tratamiento con LI vuelve a llevar a la aleación de aluminio a potenciales más anódico, más negativos a mayor valor de voltaje aplicado. También se observa un desplazamiento de las curvas hacia la derecha, lo que supone un aumento de la densidad de corriente al aplicarle el tratamiento con líquido iónico y, conforme aumentamos la tensión aplicada en el tratamiento, mayor va siendo esta densidad de corriente. Esto se traduce como una disminución de la resistencia a la corrosión generalizada de la capa pasiva.

Para determinar la velocidad de corrosión en cada ensayo, utilizaremos el método de extrapolación de Tafel o de intersección.

Este proceso se llevó a cabo a través del programa VersaStat, el cual nos permite obtener de manera automática la velocidad de corrosión, entre otros parámetros. Para esto, utilizaremos las curvas de polarización obtenidas durante los ensayos y ajustaremos las líneas, que nos proporciona el programa, a las curvas de manera que sean tangentes.

A continuación, se muestran los ajustes realizados y los valores obtenidos en cada caso.

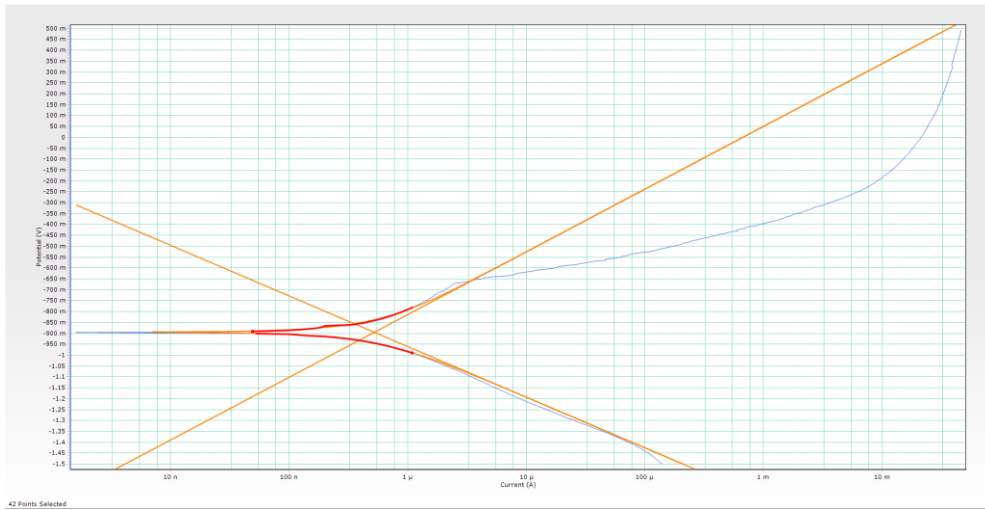


Ilustración 71 Ajuste por Tafel Al6061 T6 sin anodizar

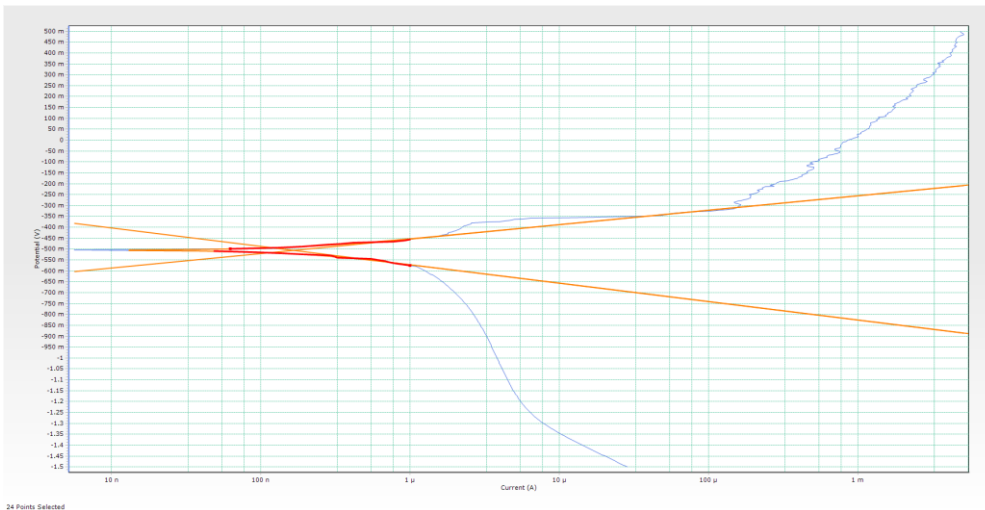


Ilustración 72 Ajuste por Tafel Al6061 T6 anodizado

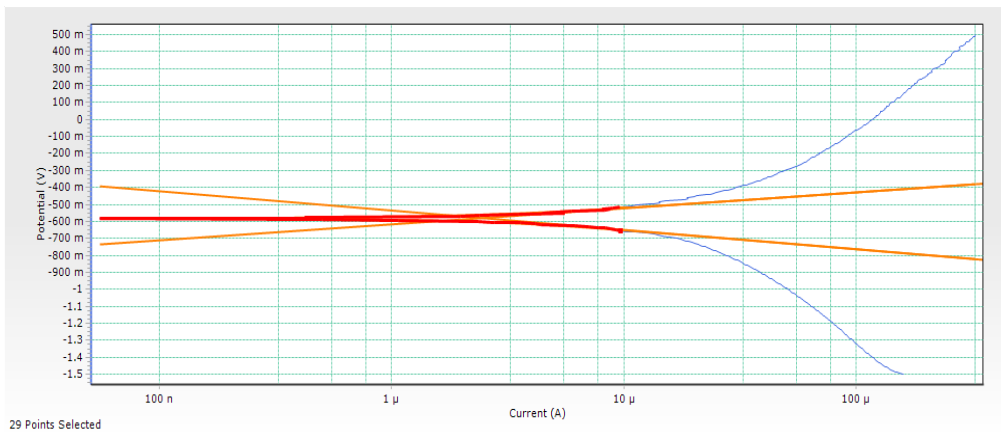


Ilustración 73 Ajuste por Tafel Al6061 T6 anodizado y tratado con LI a 0.5V

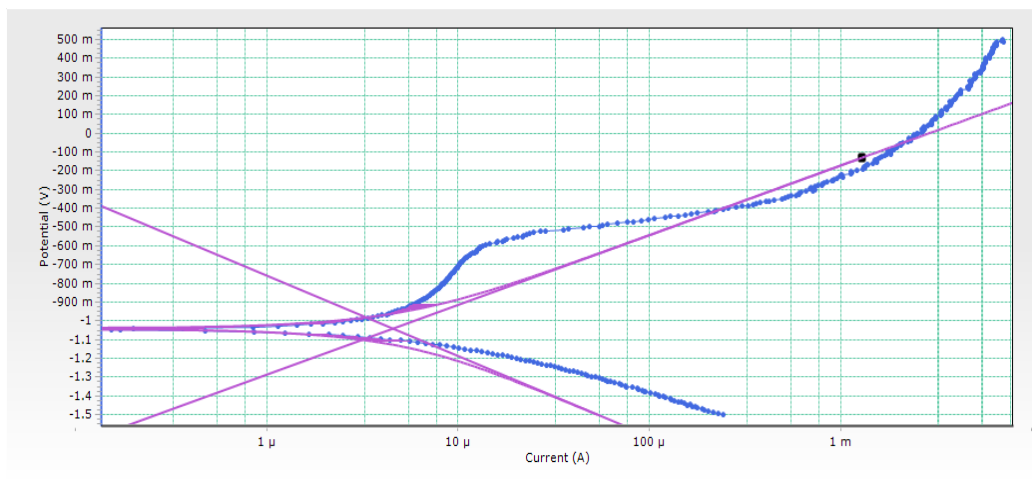


Ilustración 74 Ajuste por Tafel Al6061 T6 anodizado y tratado con LI a 1V

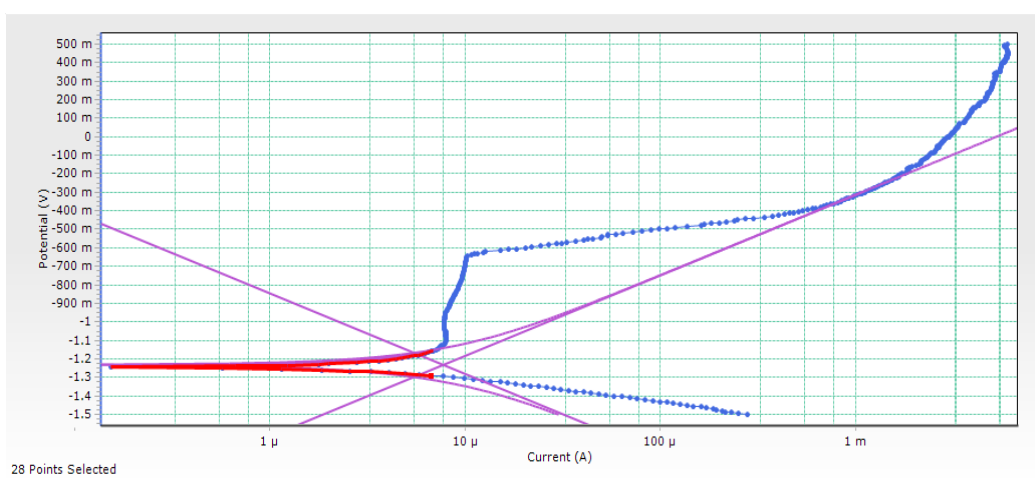


Ilustración 75 Ajuste por Tafel Al6061 T6 anodizado y tratado con LI a 2V

	Velocidad de corrosión (mm/año)
Sin anodizar	0.01711
Anodizado	0.00542
Anodizado y tratado con LI a 0.5V	0.07982
Anodizado y tratado con LI a 1V	0.14913
Anodizado y tratado con LI a 2V	0.25318

Tabla 8 Velocidad de corrosión de la aleación Al6061 T6

A vista de los resultados obtenidos, como era de esperar se observa que la velocidad de corrosión disminuye al realizar el proceso de anodización, ya que es el objetivo de dicho tratamiento. Además, se aprecia que la velocidad de corrosión aumenta al tratarlo con el líquido iónico, lo cual corrobora que se produce una reducción en la resistencia a la corrosión como se obtuvo en los ensayos anteriores.

Cabe destacar que la velocidad de corrosión en esta aleación es mayor al aumentar la tensión que se le aplique en la cronoamperometría para tratar la probeta con el líquido iónico.

12.4. Inspección con microscopio electrónico

Para realizar esta inspección, recurrimos al microscopio electrónico de barrido (SEM) el cual nos proporciona una imagen con distintos contrastes y un análisis de la composición de la probeta. Para esto, se utilizó el detector de iones retrodispersados ya que posee una percepción más sensible de las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. En nuestro caso, la elección de la señal de electrones retrodispersados para la formación de las imágenes también se debe a que nos permite la visualización de muestras poco conductoras sin necesidad de recurrir al recubrimiento mediante metales nobles.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

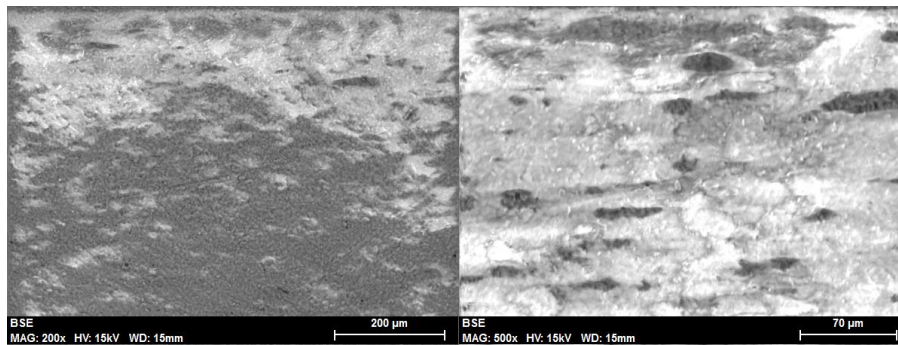


Ilustración 76 Imágenes probeta Al6061 T6 anodizada vista a 200 y 500 aumentos

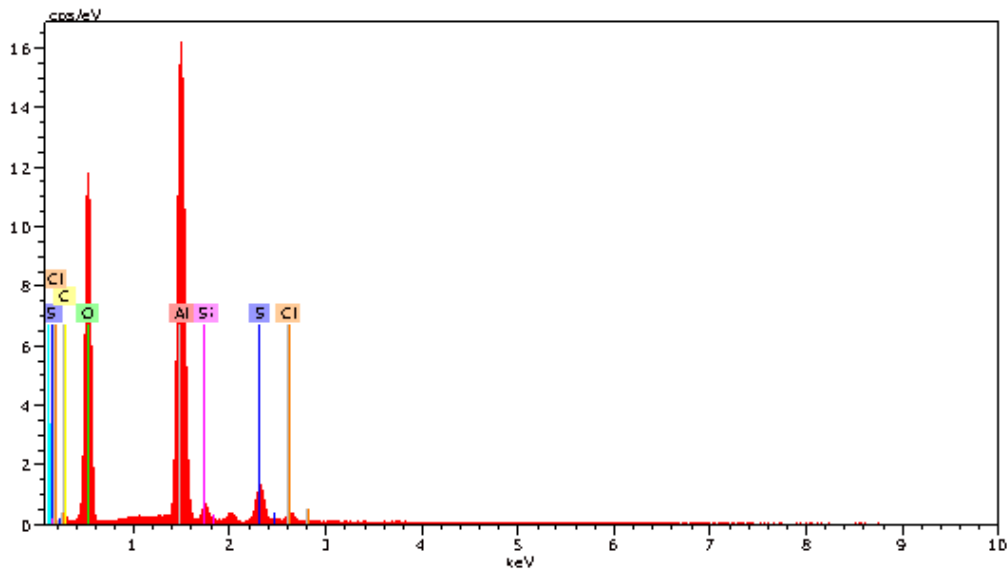


Ilustración 77 Análisis de la composición probeta Al6061 T6 anodizada

Vemos en este caso que los elementos predominantes son el aluminio y el oxígeno, correspondientes a la capa de alúmina creada en el anodizado, aunque también hay restos de cloro al haber hecho las pruebas en la disolución de NaCl; restos de azufre que provienen del proceso de anodizado al haber usado la disolución de ácido sulfúrico y también se puede observar el silicio como elemento de aleación del material.

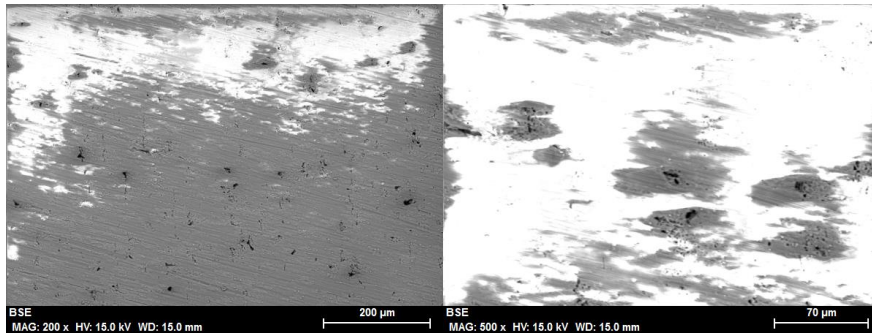


Ilustración 78 Imágenes probeta Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 0.5V vista a 200 y 500 aumentos

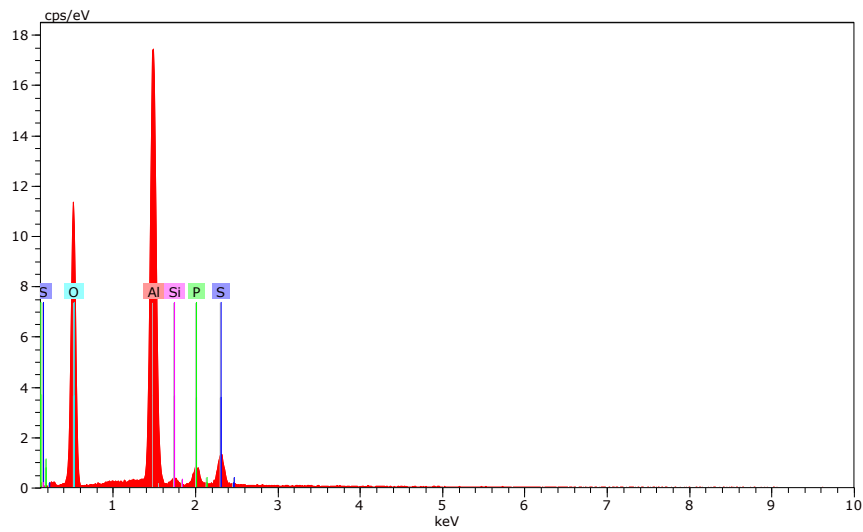


Ilustración 79 Análisis de la composición probeta Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 0.5V

En este caso se observan los mismos elementos que en el caso anterior, pero ahora también se observa fósforo debido al tratamiento con el LEP 102.

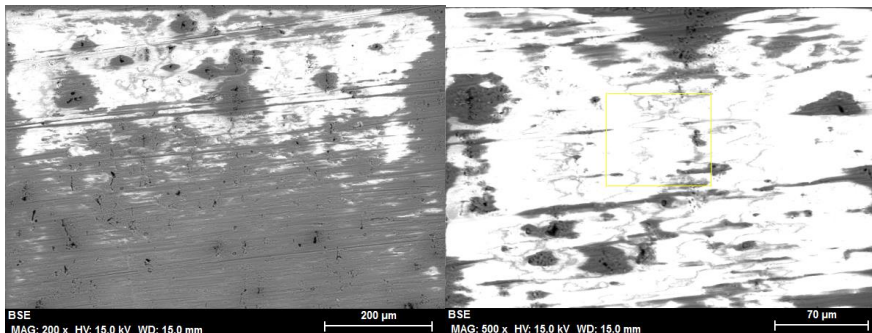


Ilustración 80 Imágenes probeta Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 1V vista a 200 y 500 aumentos

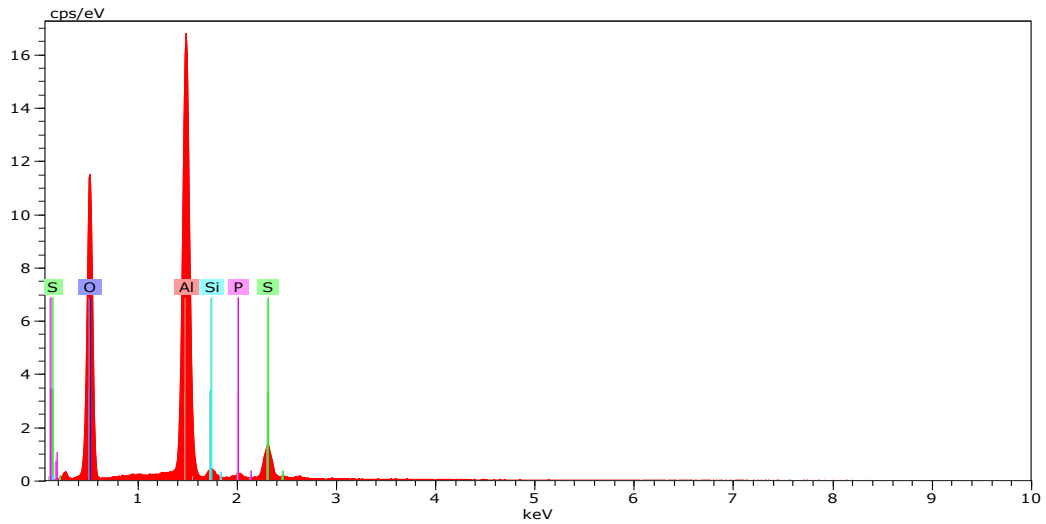


Ilustración 81 Análisis de la composición probeta Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 1V

Cuando se analiza la muestra que fue sometida al tratamiento con líquido iónico a 1V se puede observar una menor cantidad de fósforo, manteniéndose el resto de componentes sin demasiada variación.

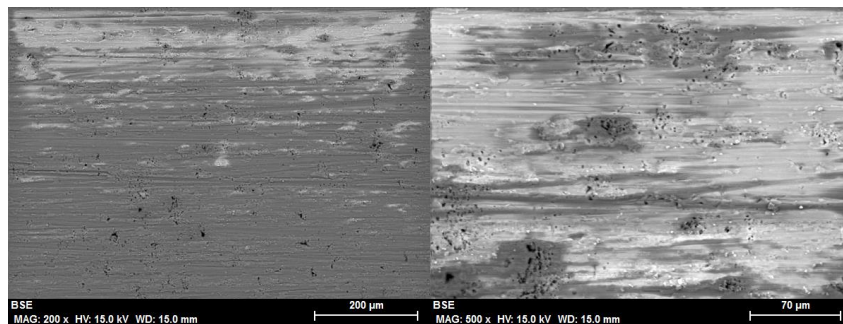


Ilustración 82 Imágenes probeta Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 2V vista a 200 y 500 aumentos

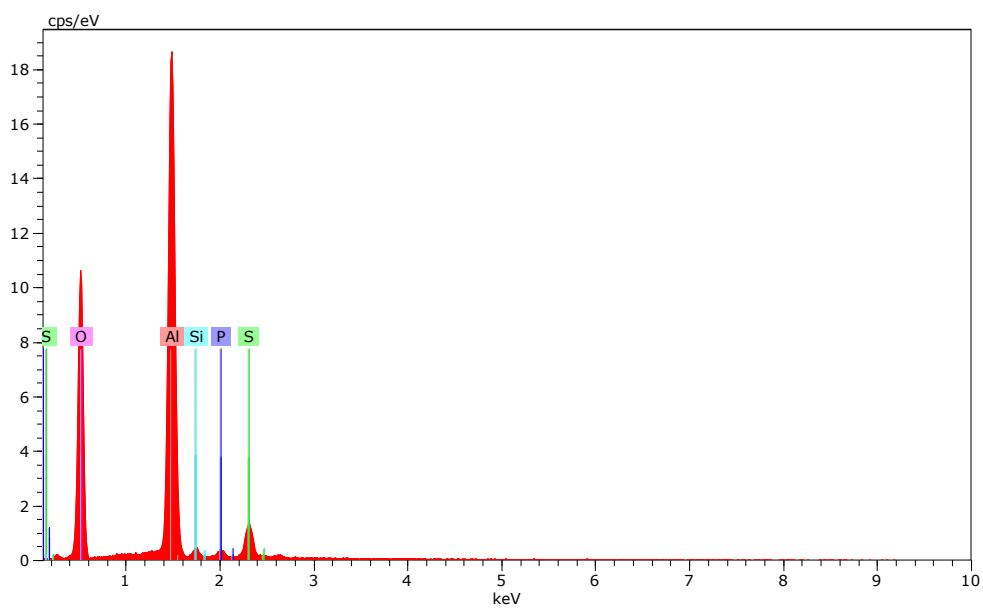


Ilustración 83 Análisis de la composición probeta Al6061 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 2V

Al igual que en la anterior, se obtiene una menor presencia de fósforo, aunque parece que aumenta la presencia de picaduras debido al voltaje al que hemos sometido la probeta.

13. Análisis de los resultados obtenidos en los ensayos con la aleación Al7075 T6

13.1. Comparación de diagramas de Nyquist

Al igual que en el apartado anterior, vamos a hacer una comparación previa para escoger el mejor caso de tratamiento con LEP 102 y para comprobar si en este caso se cumple el objetivo de obtener un aumento en la resistencia a la corrosión.

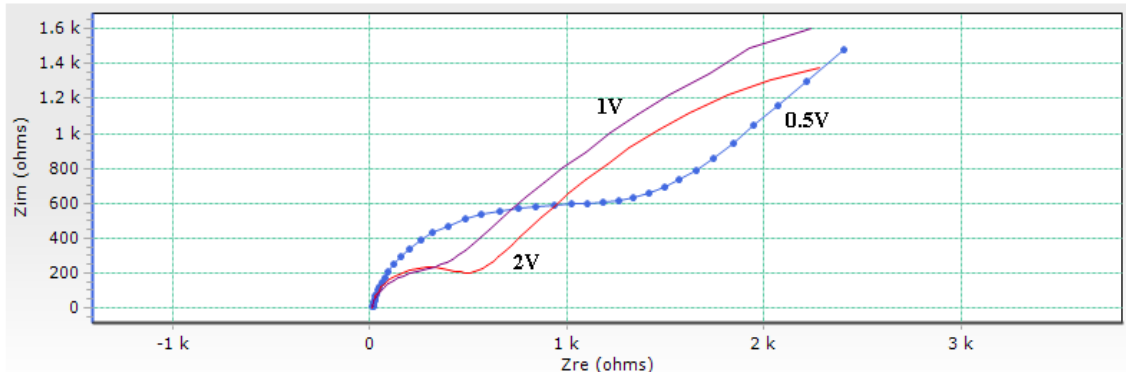


Ilustración 84 Superposición de diagramas de Nyquist Al7075 T6 anodizado y tratado con LEP 102 a 0.5V, 1V y 2V

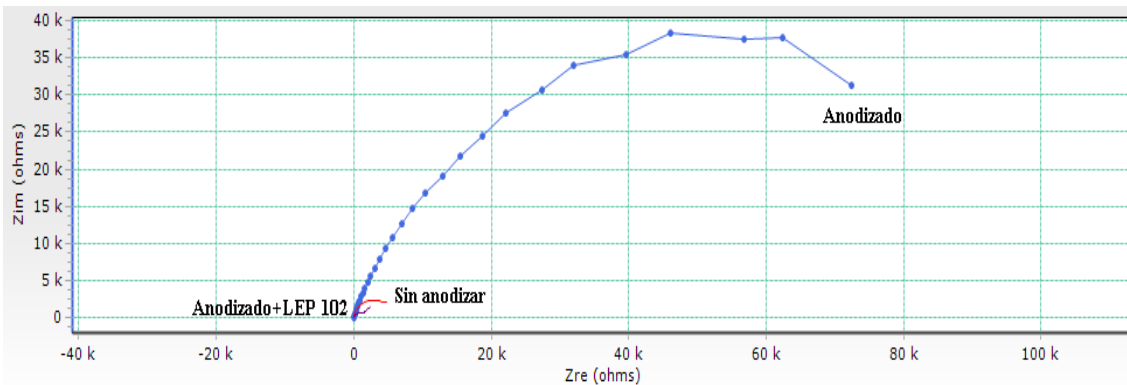


Ilustración 85 Superposición de diagramas de Nyquist Al7075 T6 sin anodizar, anodizado y tratado con LEP 102

Observamos que los resultados obtenidos son similares al caso de la aleación Al6061 T6, por lo que deducimos que también serán similares los resultados que obtendremos al realizar el ajuste con el circuito equivalente, obteniendo una resistencia mayor en el caso de anodizado y menor en el caso de tratado con LEP 102 respecto al aluminio sin anodizar.

13.2. Cálculo de la resistencia a la corrosión

En este apartado también repetiremos el procedimiento utilizado para la anterior aleación, ajustando a la curva del circuito equivalente para obtener los parámetros de resistencia.

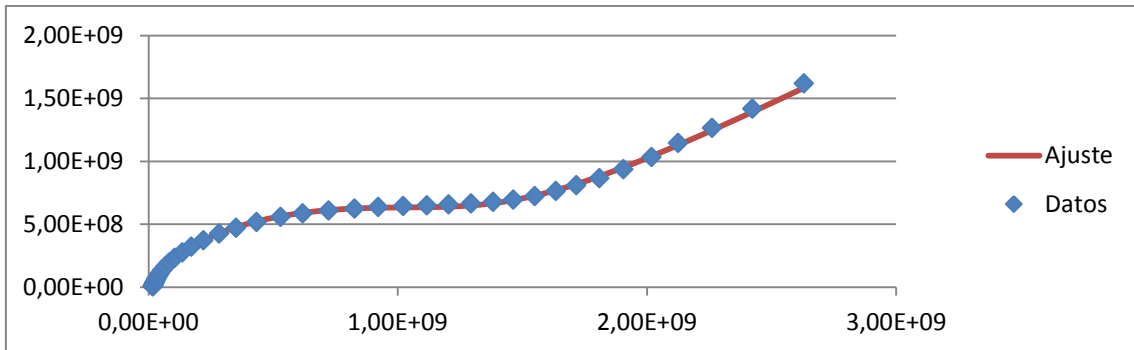


Ilustración 86 Ajuste de datos Al7075 T6 anodizado y tratado con LI 0.5V con circuito equivalente

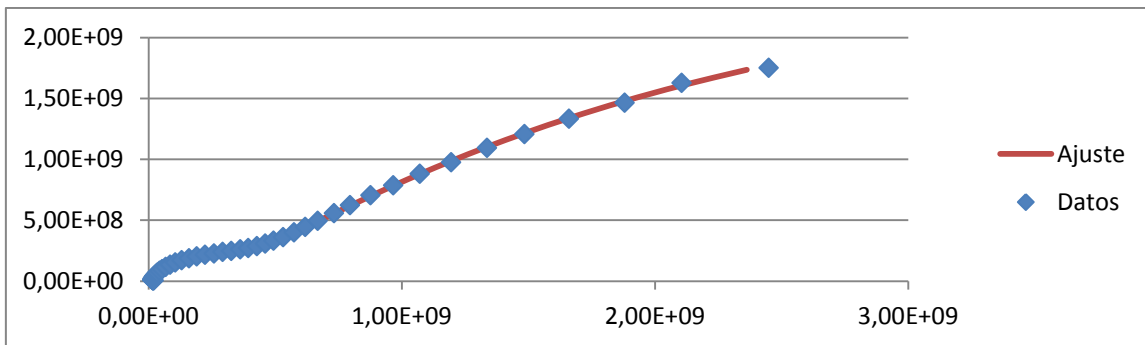


Ilustración 87 Ajuste de datos Al7075 T6 anodizado y tratado con LI 1V con circuito equivalente

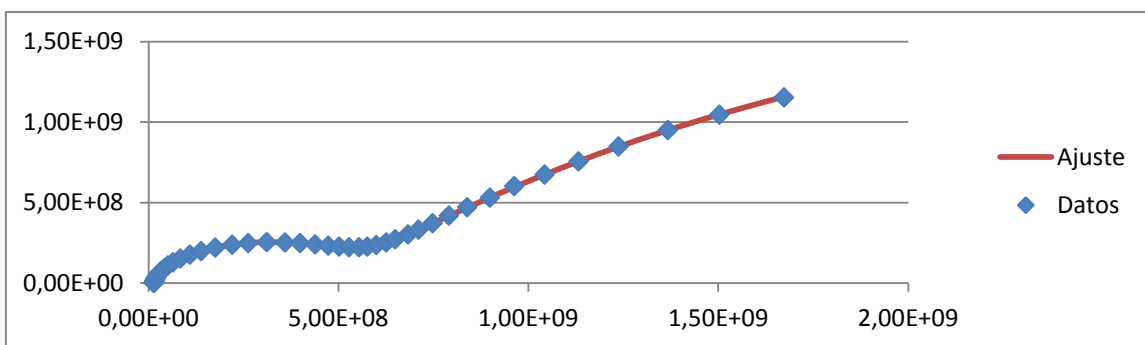


Ilustración 88 Ajuste de datos Al7075 T6 anodizado y tratado con LI 2V con circuito equivalente

	R1	Q1	n1	R2	Q2	n2	R3
Tratado a 0.5V	16.5	$1.138 \cdot 10^{-6}$	0.881	1230	$1.04 \cdot 10^{-4}$	0.502	-
Tratado a 1V	16.32	$1.472 \cdot 10^{-6}$	0.918	400	$7.102 \cdot 10^{-5}$	0.615	8260
Tratado a 2V	14.08	$2.089 \cdot 10^{-6}$	0.923	537	$1.814 \cdot 10^{-4}$	0.647	5958

Tabla 9 Resultados de ajuste

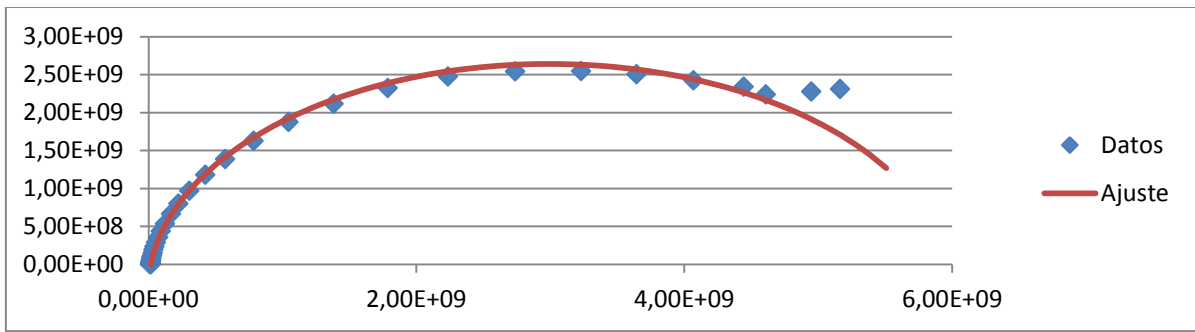


Ilustración 89 Ajuste de datos Al7075 T6 sin anodizar con circuito equivalente

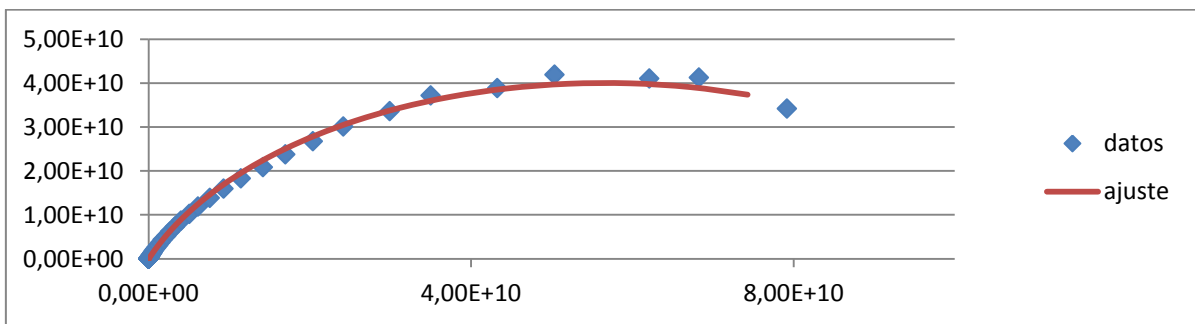


Ilustración 90 Ajuste de datos Al7075 T6 anodizado con circuito equivalente

	R1	Q	n	R2
Sin anodizar	22.34	9.094×10^{-6}	0.9243	5.950×10^4
Anodizada	21.27	1.948×10^{-6}	0.7835	1.132×10^5

Tabla 10 Resultados de ajuste

13.3. Determinación de la velocidad de corrosión

Al igual que con la anterior aleación, realizamos la superposición de las curvas de Tafel previa a la determinación de la velocidad de corrosión

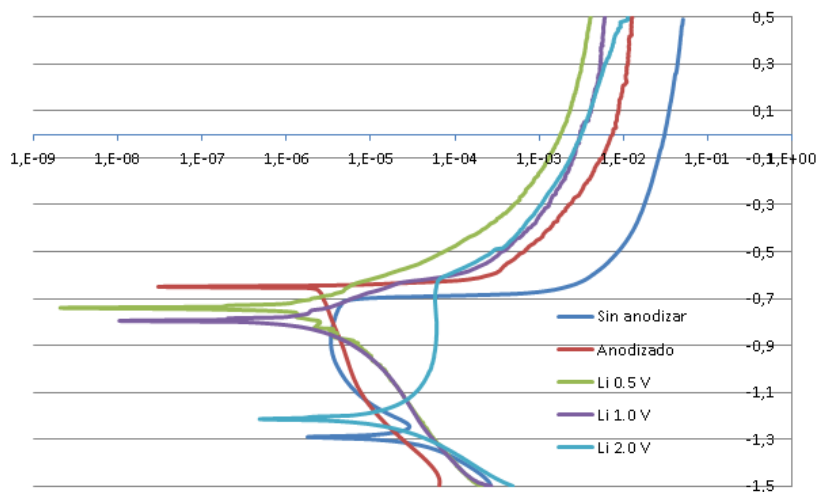


Ilustración 91 Superposición de curvas de polarización Al7075 T6

En este caso, se observa el mismo comportamiento al realizar el tratamiento de anodizado con respecto al material sin anodizar. Se produce un aumento del potencial de corrosión y también un desplazamiento de la curva hacia la izquierda, lo que se traduce en una disminución de la velocidad de corrosión. Al realizar el tratamiento con el líquido iónico el potencial de corrosión se vuelve de nuevo más negativo y, al menos en el caso de las curvas obtenidas aplicando 0.5 y 1V, se observa un desplazamiento hacia la izquierda de las curvas, lo que supone una disminución de la densidad de corriente respecto a la obtenida de la probeta anodizada, lo cual implica un aumento de la resistencia a la corrosión generalizada de la probeta. Esto entra en contradicción los resultados obtenidos del análisis de los diagramas de Nyquist, puesto que obtuvimos que se produce una reducción de la resistencia en todos los casos.

Para la determinación de estas velocidades se llevó a cabo el mismo proceso que con la anterior aleación, obteniendo los siguientes resultados:

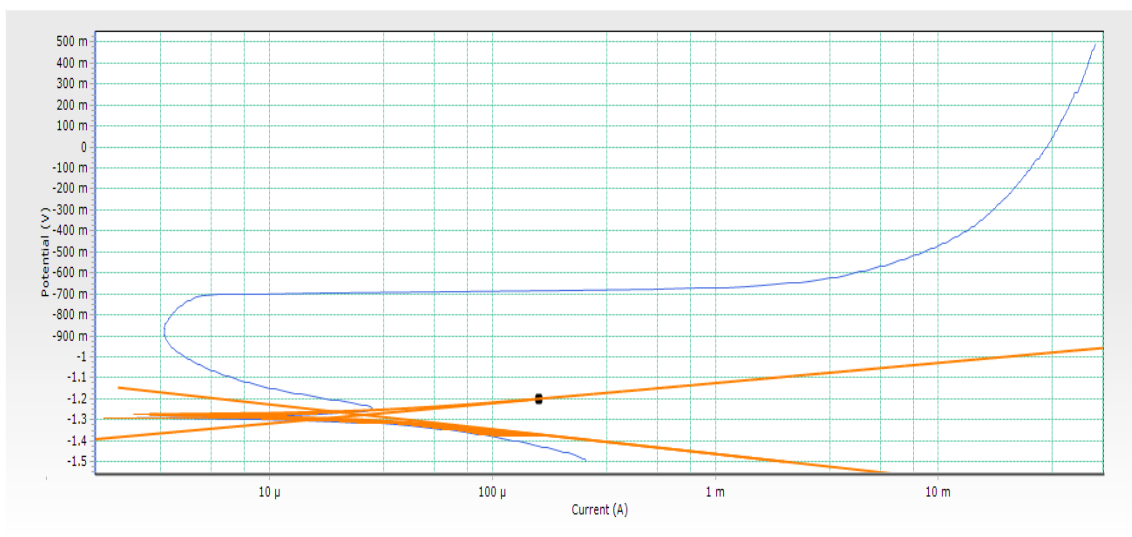


Ilustración 92 Ajuste por Tafel Al7075 T6 sin anodizar

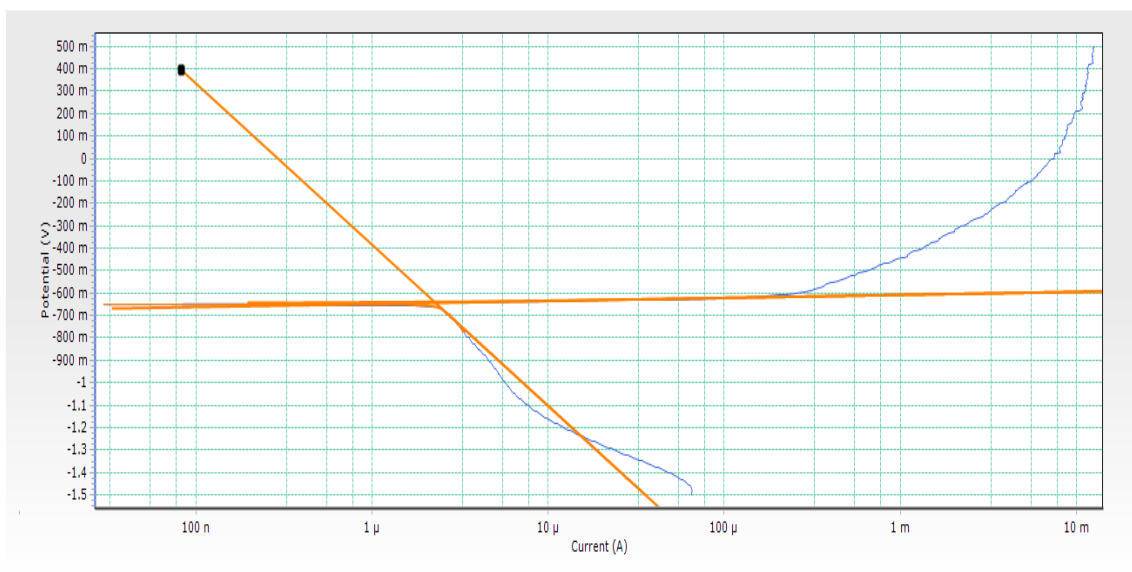


Ilustración 93 Ajuste por Tafel Al7075 T6 anodizado

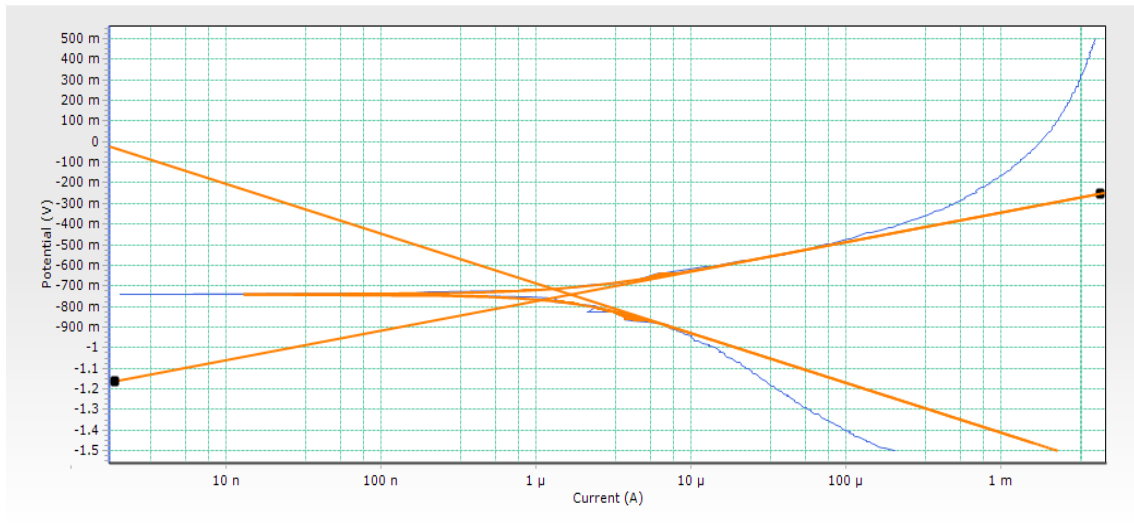


Ilustración 94 Ajuste por Tafel Al7075 T6 anodizado y tratado con LI a 0.5V

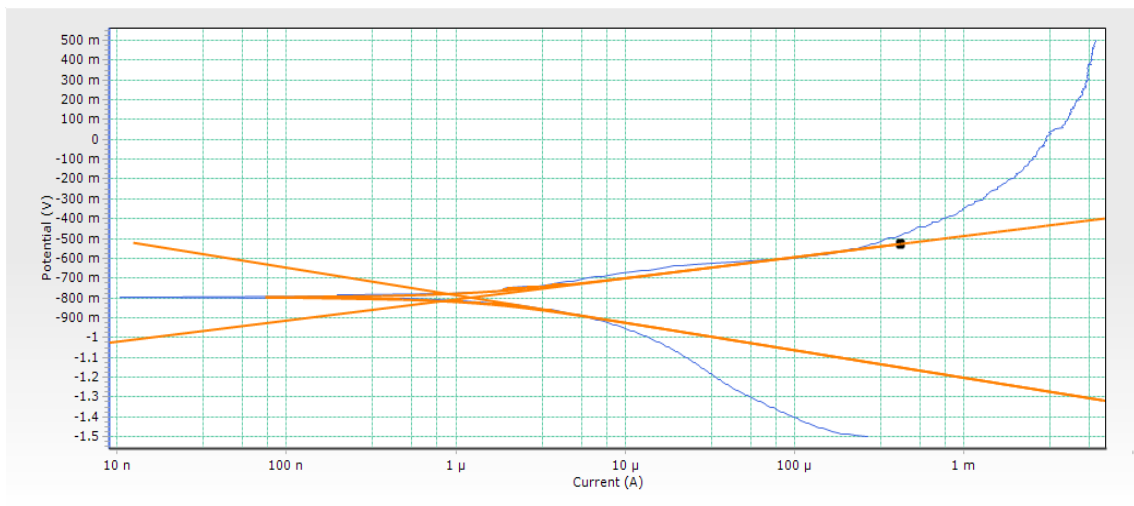


Ilustración 95 Ajuste por Tafel Al7075 T6 anodizado y tratado con LI a 1V

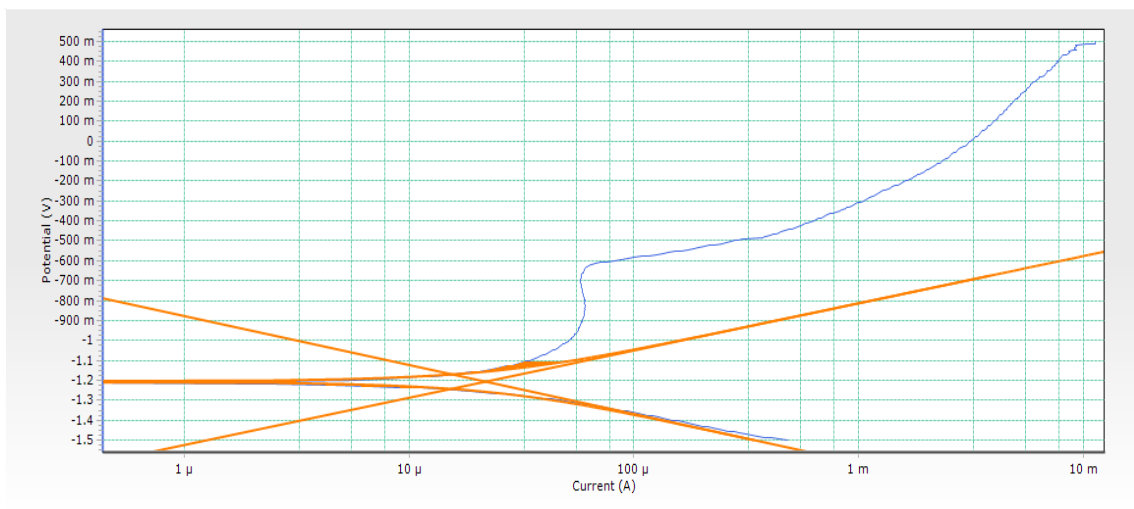


Ilustración 96 Ajuste por Tafel Al7075 T6 anodizado y tratado con LI a 2V

	Velocidad de corrosión (mm/año)
Sin anodizar	0.8658
Anodizado	0.0752
Anodizado y tratado con LI a 0.5V	0.0548
Anodizado y tratado con LI a 1V	0.0400
Anodizado y tratado con LI a 2V	0.7171

Tabla 11 Velocidad de corrosión de la aleación Al7075 T6

En este caso se puede observar que se cumple la función del anodizado, es decir, se reduce la velocidad de corrosión respecto a la probeta sin anodizar.

Sin embargo, se observa una disminución de la velocidad de corrosión en los casos en los que se aplicaron 0.5 y 1V al tratar las probetas con el líquido iónico, mientras que aumenta en el caso en el que se aplicaron 2V.

13.4. Inspección con microscopio electrónico

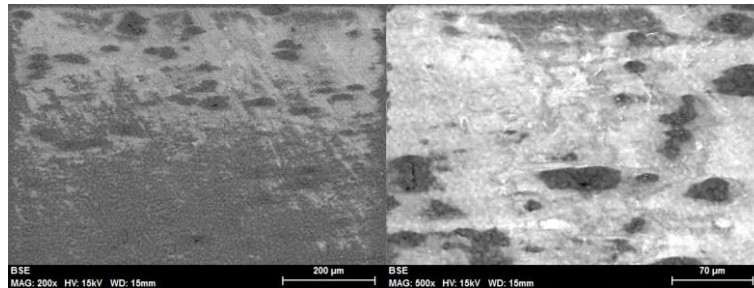


Ilustración 97 Imágenes probeta Al7075 T6 anodizada vista a 200 y 500 aumentos

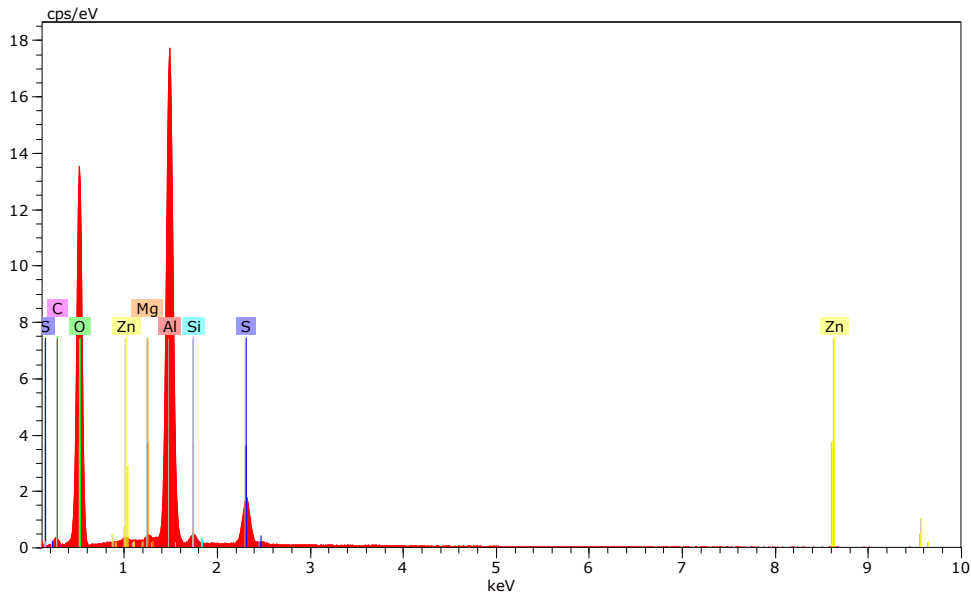


Ilustración 98 Análisis de la composición probeta Al7075 T6 anodizada

En este caso, al igual que en la aleación anterior, se muestra que predomina la presencia del aluminio y el oxígeno, debido a la capa de alúmina; restos de azufre por el uso de la disolución de ácido sulfúrico y carbono que se puede deber a suciedad. Sin embargo, se muestra a diferencia de la anterior aleación la presencia de zinc y magnesio, debido a que estos son componentes propios de la aleación.

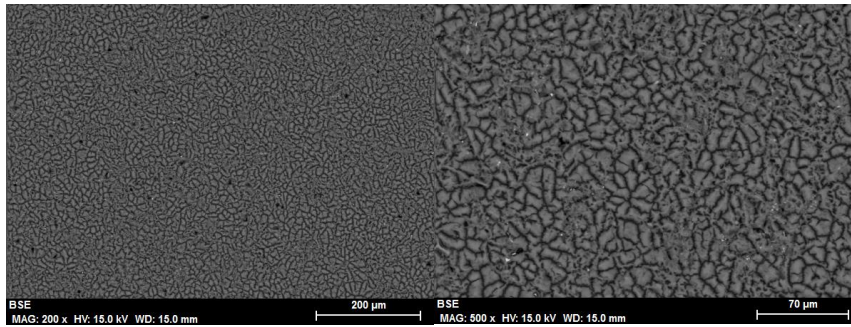


Ilustración 99 Imágenes probeta Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 1V vista a 200 y 500 aumentos

Cabe destacar de estas imágenes que el mecanismo de corrosión cambia entre aleaciones, mostrándose que en la aleación Al7075 T6 hay una corrosión intergranular y presencia de picaduras.

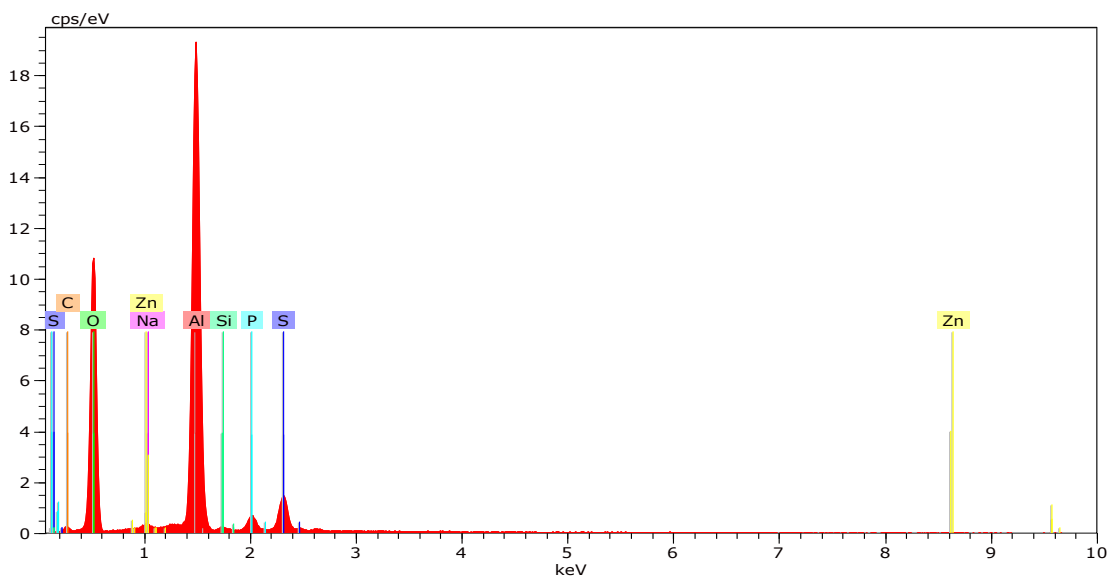


Ilustración 100 Análisis de la composición probeta Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 1V

Los valores obtenidos muestran relación con el caso de la aleación Al6061 T6 en cuanto a presencia de fósforo, sodio y carbono, al haber sido tratadas de la misma manera y con las mismas disoluciones.

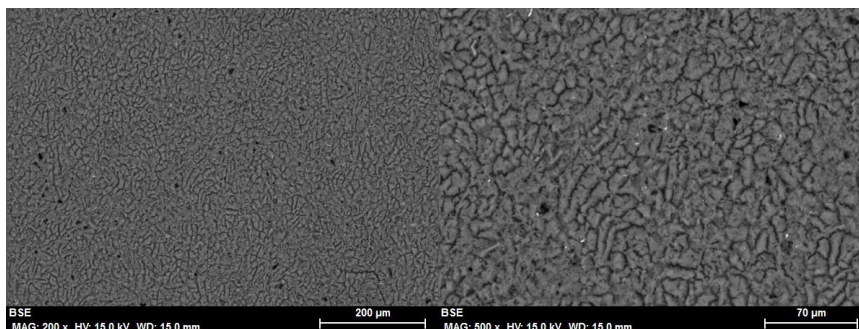


Ilustración 101 Imágenes probeta Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 2V vista a 200 y 500 aumentos

Se puede apreciar un aumento de la presencia de picaduras al haber aumentado la tensión, aunque el tipo de corrosión no ha variado demasiado.

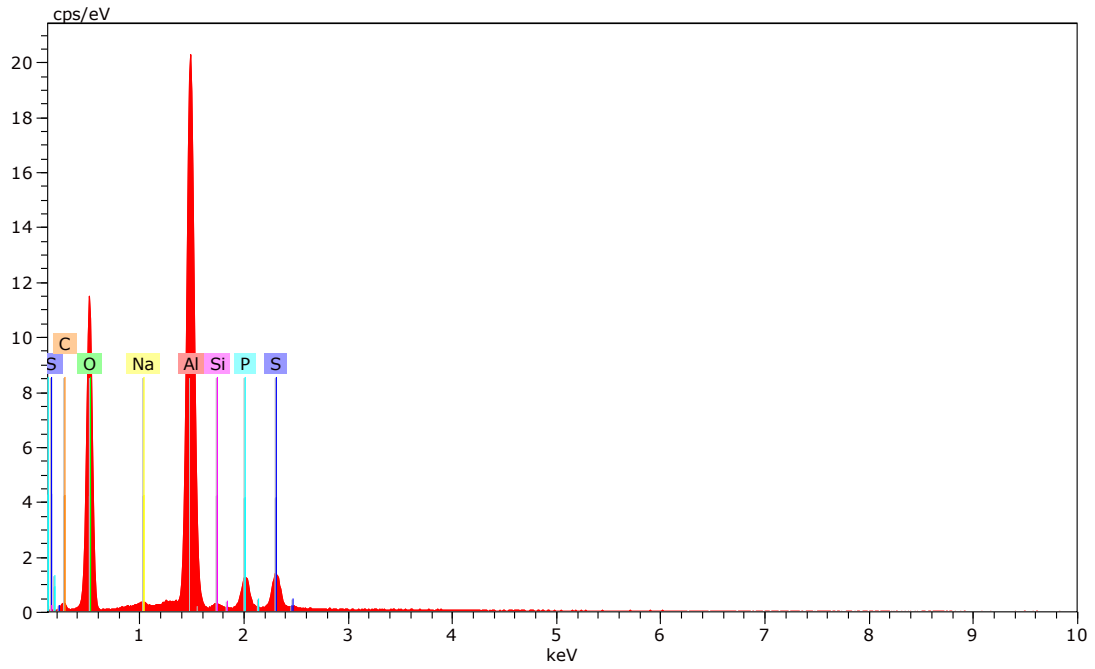


Ilustración 102 Análisis de la composición probeta Al7075 T6 anodizada y tratada con LEP 102 a 2V

En contraposición a la anterior aleación, observamos que en esta sí ha aumentado la asimilación de fósforo al aumentar el voltaje utilizado para la cronoamperometría, siendo este el caso en el que mayor cantidad de fósforo hemos obtenido.

CONCLUSIONES

- I. En el caso de las probetas correspondientes a la aleación Al6061 T6 tratadas con el líquido iónico LEP 102 obtenemos la conclusión de que, aparte de no producir un aumento de la resistencia a la corrosión, produce una notable disminución de la misma.

- II. En el caso de las probetas correspondientes a la aleación Al7075 T6 tratadas con el líquido iónico LEP 102 obtenemos datos contradictorios, ya que los diagramas de Nyquist nos muestran que la resistencia a la corrosión se ve disminuida al realizar el tratamiento mientras que el cálculo de la velocidad de corrosión mediante las pendientes de Tafel nos muestra una disminución de dicha velocidad en el caso de los tratamientos realizados a 0.5 y 1V.

BIBLIOGRAFÍA

- Tesis Doctoral Joaquín Salvador Hernández Márquez, Cap.1 Fundamentos básicos de la corrosión. Universidad de las Américas Puebla (México) 2002.
- Wikipedia.
- Alcoa, Catálogo Nautic_Al.
- N.L. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A.E. Hughes, J.M.C. Mol, S.J. Garcia and G. E. Thompson, Durability and Corrosion of Aluminium and its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments. <http://dx.doi.org/10.5772/53752>
- Alu-stock, Información técnica.
- Sapa Group, Proceso de anodizado.
- Shuyun Cao, Dan Liu, Hui Ding, Kun Peng, Lixia Yang, Hui Lu, Jianzhou Gui, Brönsted acid ionic liquid: Electrochemical passivation behavior to mild steel. *Journal of Molecular Liquids*, 220 (2016) 63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.053>
- Metrohm Autolab B.V., Electrochemical impedance spectroscopy of three coated aluminum samples.
- V.F. Lvovich, Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. Capítulo 12 Selected Examples of Impedance-Analysis Applications. John Wiley & Sons, Inc. (2012)