



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial



ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA ABRASIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE EN PRESENCIA DE LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DEL FOSFONATO Y EL FOSFATO.

GRADO EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Autor: Maria del Mar Arrés Gonzalez

Director: Ana Eva Jiménez Ballesta



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, 4 de Octubre de 2016

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ana Eva Jiménez Ballesta, por dirigir este proyecto, por su gran ayuda, disponibilidad, dedicación y su buen hacer hacía el presente proyecto.

A la Dra. M^a Dolores Bermúdez Olivares, por asignarme este proyecto y poner a mi disposición su conocimiento y experiencia.

A los miembros del departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, por su ayuda y asesoramiento durante el trabajo.

A mi familia, amigos y mascota, que aunque no conozcan la materia, han tenido un constante interés y he recibido un gran apoyo en la evolución de mi trabajo de fin de grado y durante mis estudios.

INDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	7
1. ABRASIÓN	7
1.1. Desgaste.....	7
1.2. Mecanismos de desgaste abrasivo	8
2. CORROSIÓN	9
2.1. Corrosión electroquímica	13
2.2. Tipos de corrosión	10
2.3. Potencial de corrosión de un sistema.....	12
2.4. Protección de los metales contra la corrosión	12
2.5. Pasivación.....	13
3. MÉTODOS DE ESTUDIO DE LA CORROSIÓN	14
3.1. Curvas de polarización	14
3.1.1. Características de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión	14
4. LIQUIDOS IÓNICOS	15
4.1. Introducción.....	15
4.2. Estructura y composición	16
4.3. Propiedades físico-químicas	17
4.4. Ventajas de los líquidos iónicos frente a otros disolventes	18
4.5. Comportamiento frente a la corrosión	19
4.6. Aplicaciones de los líquidos iónicos	19
4.7. Formación de capas protectoras a partir de líquidos iónicos.....	20
5. ALUMINIO	21
5.1. Propiedades del Aluminio	22
5.1.1. Características mecánicas	23
5.1.1.1. Aleaciones de Aluminio	23
5.1.2. Características químicas	24
5.2. Aplicaciones	24
5.3. Corrosión del aluminio	25
5.4. Anodizado del aluminio	25

5.4.1.Introducción.....	25
5.4.2.Proceso	25
5.4.3.Recubrimientos porosos	26
5.4.4. Composición de los recubrimientos porosos	27
5.5. Sellado del aluminio	28
<i>CAPÍTULO II: OBJETIVOS.....</i>	29
6. OBJETIVOS DEL PROYECTO	29
<i>CAPÍTULO III: MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN</i>	30
7. MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	30
7.1. Aleación de aluminio 7075 T6	30
7.1.1.Aplicaciones	30
7.1.2.Composición química.....	30
7.1.3.Propiedades físicas	31
7.1.4.Propiedades tecnológicas.....	31
7.1.5.Propiedades mecánicas	31
7.1.6.Propiedades térmicas	31
7.1.7.Propiedades eléctricas.....	31
7.2. Líquido iónico LEP 102	32
7.3. Líquido iónico LEPO 102	33
8. EQUIPOS UTILIZADOS DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN.....	34
8.1. Preparación de probetas.....	34
8.1.1. Cortadora MECATOME T-201 A.....	34
8.1.2. Pulidora metalográfica.....	34
8.1.3. Limpieza y secado.....	35
8.2. Toma de medidas.....	35
8.2.1. Calibre	35
8.2.2. Balanza Scaltec SPB 53.....	36
8.2.3. Polímetro digital	36
8.2.4. Rugosímetro Profiltest SM-7.....	37
8.3. Ensayos electroquímicos	37

8.3.1. Celda electrolítica	37
8.3.2. Electrodo de platino.....	38
8.3.3. Electrodo de referencia Ag/KCl 3 M.....	38
8.3.4. Potenciostato PGP 201 de VoltaLab	39
8.3.5. Fuente de tensión	39
8.3.6. Scratch Tester	40
8.4. Estudio De los resultados	40
8.4.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	40
8.4.2. Perfilómetro Talysurf CLI 500	41
8.4.3. Medidor de espesor de revestimiento QNix 7500	42
CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	43
9. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL AL 7075 EN LI.....	43
9.1. Al 7075 sin anodizar tratado con LIs puros.....	43
9.1.1. Corte de probetas	43
9.1.2. Desbaste de las probetas	44
9.1.3. Medida de la rugosidad.....	44
9.1.4. Preparación de la celda electrolítica	45
9.1.5. Conexión al potenciostato	46
9.1.5.1. Ensayo de potencial de circuito abierto	46
9.1.5.2. Trazado de la curva de polarización.....	46
9.1.5.3. Cronoamperimetría	47
9.1.6. Obtención de los resultados.....	47
9.2. Al 7075 anodizado tratado con LIs puros.....	47
9.2.1. Conexión a la fuente de tensión (Proceso de anodizado)	47
9.3. AL 7075 anodizado tratado con la disolución al 20% de los LIs	48
CAPÍTULO V: DISCUSIÓN DE LOS ENSAYOS	49
10. ESTUDIO DEL ALUMINIO 7075 CON LEP 102 Y LEPO 102	49
10.1. Obtención de las curvas de polarización.....	49
10.2. Cronoamperimetrías 20 % LEP 102 y 20% LEPO 102.....	52
11. MÉTODOS DE ANÁLISIS DEL ALUMINIO 7075 ANODIZADO Y LEP 102	53

11.1. Resultado del estudio Scratch sobre aluminio 7075 anodizado tratado con LEP 102....	53
11.2. Resultado del estudio del perfilómetro sobre aluminio 7075 anodizado tratado con LEP 102.....	54
11.3. Resultado del microscopio electrónico (SEM) sobre aluminio 7075 anodizado y LEP 102.....	56
11.3.1. AL 7075 anodizado	59
11.3.2. AL 7075 anodizado + 20% LEP 102 a 1V.....	59
11.3.3. AL 7075 anodizado + 20% LEP 102 a 4V.....	59
12. MÉTODOS DE ANÁLISIS DEL ALUMINIO 7075 ANODIZADO Y LEPO 102	59
12.1. Resultado del estudio Scratch sobre aluminio 7075 anodizado tratado con LEPO 102 .	59
12.2. Resultado del estudio del perfilómetro sobre aluminio 7075 anodizado tratado con LEPO 102	59
12.3. Resultado del microscopio electrónico (SEM) sobre aluminio 7075 anodizado y LEPO 102.....	61
<i>CAPITULO VI: CONCLUSIONES.....</i>	63

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1. ABRASIÓN

El desgaste es conocido desde que el ser humano comenzó a utilizar elementos naturales que le servían como utensilios domésticos. Este fenómeno al igual que la corrosión y la fatiga, es una de las formas más importantes de degradación de piezas, elementos mecánicos y equipos industriales. El desgaste puede ser definido como el daño superficial sufrido por los materiales después de determinadas condiciones de trabajo a los que son sometidos. Este fenómeno se manifiesta por lo general en las superficies de los materiales, llegando a afectar la sub-superficie. El resultado del desgaste, es la pérdida de material y la subsiguiente disminución de las dimensiones y por tanto la pérdida de tolerancias. Los mecanismos de daño en los materiales se deben principalmente a deformación plástica, formación y propagación de grietas, corrosión y/o desgaste.

Se define abrasión como el proceso de desgaste que sufre la superficie por fricción. Es decir la resistencia a la abrasión es la resistencia que ofrece un material a dejarse erosionar cuando está en contacto de fricción con otro material. Este proceso se puede medir mediante el índice de resistencia a la abrasión, que es la medida de la resistencia a la abrasión bajo condiciones específicas. La resistencia a la abrasión o al desgaste de los materiales de aluminio es particularmente baja en el rozamiento en seco. No existe relación entre dureza y resistencia mecánica por un lado y resistencia a la abrasión por el otro.

La diferencia entre desgaste abrasivo y desgaste por deslizamiento es el “grado de desgaste” entre los cuerpos involucrados (mayor en el desgaste abrasivo), ya sea por la naturaleza, tipo de material, composición química, o por la configuración geométrica.

Los materiales de aluminio sometidos a rozamiento, en determinadas circunstancias de funcionamiento, muestran un comportamiento aceptable como prueban las numerosas aplicaciones que tienen en cojinetes de fricción y émbolos. Debe mencionarse también que el desgaste se puede reducir drásticamente por un tratamiento superficial apropiado.

1.1. Desgaste

La norma ASTM G40-05 define el desgaste como: “daño que se produce en una superficie sólida, generalmente con pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre la superficie y otra sustancia o sustancias en contacto con ella”.

El desgaste tiene un tremendo efecto en la industria, habiéndose estimado el coste de los problemas producidos por el desgaste en EE.UU. en 8 millones de dólares anuales. Esto es debido a que el desgaste determina la vida útil de numerosos equipos como motores de automóvil, articulaciones artificiales y frenos de aeronaves.

Los mecanismos de desgaste se clasifican en dos categorías principales:

- ✓ **Desgaste mecánico.** Dentro de este grupo podemos encontrar diferentes procesos que producen desgaste:
 - a. **Abrasión.** Es uno de los principales problemas de desgaste en la industria. Se suele diferenciar entre “abrasión de dos cuerpos”, la que se produce cuando el material es eliminado de la superficie más blanda a causa de las asperezas de la superficie más dura, y “abrasión de tres cuerpos”, que tiene lugar cuando el daño es producido por alguna partícula abrasiva ajena al contacto, a menudo contaminantes.
 - b. **Erosión.** Suele ser producida por un fluido con partículas con movimiento relativo a la superficie del sólido.
 - c. **Adhesión.** Este tipo de desgaste puede producirse de forma muy rápida, dando lugar incluso al gripado de piezas móviles en sistemas mecánicos. Cuando dos superficies metálicas son puestas en contacto bajo carga se pueden formar fuertes uniones adhesivas en los puntos en los que las asperezas entran en contacto. Si forzamos a estas superficies a moverse tangencialmente, parte de las uniones se deformarán de manera que se producirá el arranque de fragmentos de la superficie más blanda.
 - d. **Fatiga superficial.** Si las superficies soportan cargas cíclicas, el material próximo a la superficie generará grietas, que con los sucesivos ciclos de carga se irán propagando y ramificando. Este entramado de grietas dará lugar a partículas libres que se desprenderán fácilmente de la superficie.
- ✓ **Desgaste con un elemento químico activo adicional,** usualmente oxidación y/o corrosión. Cuando los efectos del desgaste mecánico se combinan con un desgaste químico se suelen producir efectos sinérgicos, dando lugar a pérdidas de material y a una degradación superficial mucho mayor que si simplemente sumamos los dos mecanismos observados independientemente.

Todos estos mecanismos de desgaste pueden actuar, y a menudo lo hacen, en presencia de un lubricante. Además, no son procesos excluyentes, sino que pueden aparecer de forma simultánea. En el presente proyecto nos centraremos en la abrasión del Aluminio 7075.

1.2. Mecanismos de desgaste abrasivo

El mecanismo más efectivo de eliminación de material en desgaste abrasivo para materiales dúctiles es el corte. Aunque en función de determinadas variables del sistema y propiedades de los materiales involucrados, la eficiencia en la remoción de material bajo este mecanismo puede ser atenuada. Cuando esto ocurre, se dice que esté presente el mecanismo de microsurcos, donde la remoción de material solamente se dar por acciones repetidas de los abrasivos, llevando a un proceso de fatiga en unos pocos ciclos.

La ilustración 1 muestra diferentes apariencias de la superficie en función de la carga, aplicada provocadas por un penetrador esférico de diamante en un material dúctil, en las cuales se utiliza la técnica de microsariado para la obtención de microcortes. Estas micrografías fueron obtenidas en microscopio electrónico de barrido.

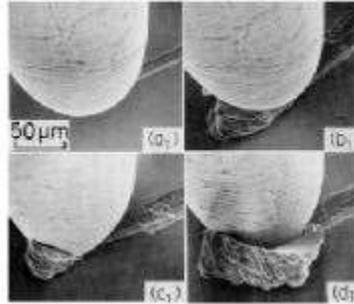


Ilustración 1. Micrografías en microscopía electrónica de barrido mostrando micro-mecanismos de abrasión controlados por deformación plástica: a1) microsariado ; b1) y c1) formación de proas y d1) microcorte

2. CORROSIÓN

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

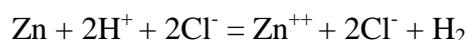
En el caso de nuestro estudio el Aluminio reacciona rápidamente con el oxígeno para formar óxido de aluminio Al_2O_3 . Una capa impermeable de óxido de aluminio de unos 10^{-4} 10^{-6} mm de grosor, protege las capas de átomos de aluminio subyacentes evitando así que reaccionen. Esto sucede porque el ion oxígeno tiene un radio iónico similar al átomo de aluminio metálico y así la estructura no varía ya que los pequeños iones aluminio encajan en los huecos intersticiales del óxido.

Los productos de aluminio se "anodizan" con el fin de aumentar su resistencia a la corrosión.

2.1. Corrosión electroquímica

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

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



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



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

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



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



2.2. Tipos de corrosión

Hay varios criterios para clasificar la corrosión, pero la forma más generalizada viene dada por los factores siguientes:

- ✓ **Naturaleza de la sustancia corrosiva**, pudiéndose clasificar la corrosión 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 de áreas pequeñas. A su vez, la corrosión localizada puede dividirse en macroscópica o microscópica, donde en el microscópico el ataque es pequeño aunque puede conducir a daños considerables.

En el siguiente esquema se presenta los tipos de corrosión según la apariencia del material:



- ✓ **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 manera que uno de los metales se corroe.
- ✓ **Erosión:** se debe al desgaste mecánico, donde la velocidad de ataque del medio corrosivo aumenta sobre la superficie metálica. Este tipo de corrosión se refleja en picaduras poco profundas.
- ✓ **Hendidura:** depende de las condiciones ambientales de una grieta y normalmente se debe a cambios de acidez en la grieta o hendidura, escasez de oxígeno en la grieta, desarrollo de iones diferentes en la hendidura, o agotamiento de inhibidor en la grieta. Para que ocurra este fenómeno depende de lo susceptible que sea el metal.
- ✓ **Picadura:** se caracteriza por la formación de orificios en una superficie relativamente libre de corrosión. Una picadura puede considerarse como una grieta o hendidura formada por sí mismas. Se reduce puliendo la superficie del metal, es decir, eliminando incrustaciones, defectos o rugosidad sobre el metal.
- ✓ **Exfoliación:** es corrosión superficial que comienza en una superficie limpia y se desarrolla debajo de ella. Se diferencia de la picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar o escamoso.
- ✓ **Intergranular:** hay que considerar que cuando un metal fundido se cuela en un molde, su solidificación se hace en forma de núcleos al azar que se conocen como granos o cristales. Dichos granos no encajan perfectamente con los átomos del metal formándose así el límite de grano que es el espacio que hay entre ambos. La corrosión intergranular aparece en estos límites ya que son espacios que han perdido un elemento necesario para tener una resistencia a la corrosión adecuada.

- ✓ **Fractura por corrosión bajo tensión:** la acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un ambiente corrosivo dará como resultado la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este problema aunque son relativamente pocas. Sin embargo, es uno de los problemas metalúrgicos más serios. Los esfuerzos provienen de trabajos en frío, soldadura, tratamientos térmicos o aplicados de forma externa durante el uso del material.

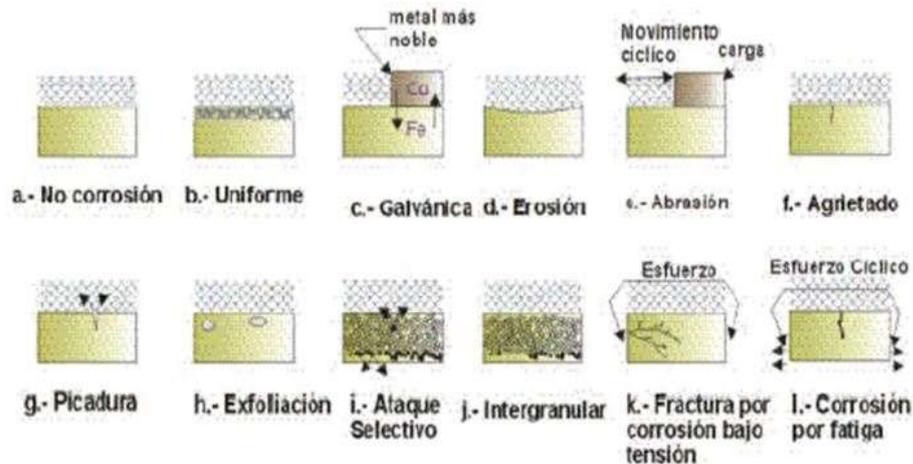


Ilustración 2. Tipos de corrosión

2.3. *Potencial de corrosión de un sistema*

El potencial de corrosión de un metal es el potencial en el cual la densidad de corriente pasa de ser catódica a ser anódica. Es un valor muy útil para el estudio de la corrosión.

Este valor está relacionado con los procesos de formación y ruptura de películas de un metal. Se puede obtener fácilmente en el laboratorio y en condiciones de campo y se determina midiendo la diferencia de potencial existente entre el metal sumergido en un medio corrosivo y un electrodo de referencia apropiado.

2.4. *Protección de los metales contra la corrosión*

En metales el inicio de la corrosión es una certeza observable con claridad en la mayoría de los casos, por lo que se pueden aplicar algunas técnicas de protección para evitar el deterioro del material.

Las medidas más comunes a adoptar para evitar la corrosión son:

- ✓ Buen diseño de la pieza, evitando así zonas susceptibles como poros o grietas dónde se inicia la corrosión.
- ✓ Correcta selección del material en función de las condiciones ambientales que vaya a tener y los materiales que estarán en contacto con el metal.

- ✓ Uso de los recubrimientos mediante métodos como el anodizado, el niquelado o la protección catódica.
- ✓ Método de pasivación. Este procedimiento tiene como fundamento la polarización, a potenciales más negativos de la superficie metálica hasta alcanzar un grado de polarización, en el cual se acepta que dicha superficie metálica es inmune a la corrosión.

2.5. Pasivación

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

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

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

En otros metales el proceso de pasivación se logra aplicando una capa protectora externa a la superficie del metal con el fin de aislarlo.

El fenómeno de la pasividad puede ser consecuencia de:

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

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

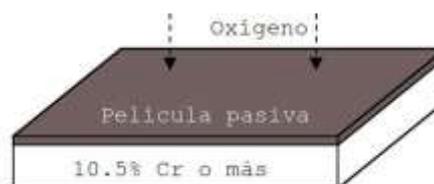


Ilustración 3. Película pasiva

3. MÉTODOS DE ESTUDIO DE LA CORROSIÓN

3.1. *Curvas de polarización*

El fenómeno de la polarización sirve para el estudio de corrosión ya que nos permiten determinar si un metal es susceptible a la corrosión uniforme o al ataque localizado.

Este fenómeno puede definirse como la disminución de la diferencia de potencial entre dos electrodos, la cual tiene lugar al cerrarse lo que sería el circuito eléctrico del que forman parte. Además puede ser consecuencia de la variación de condiciones en la interfase líquido-metal provocando una variación de las velocidades de las reacciones anódica y catódica. Existen tres tipos de mecanismos, dependiendo de las causas que generan la aparición de la polarización:

✓ *Polarización de concentración o difusión.*

Representa la variación en el potencial de un electrodo a consecuencia de los cambios de concentración en la inmediata vecindad de su superficie y motivados por el flujo de corriente, que altera la composición del electrolito.

✓ *Polarización de resistencia.*

También llamada polarización óhmica, se origina en cualquier caída óhmica en la inmediata vecindad del electrodo. Puede estar causada por la formación de películas o precipitados sobre la superficie metálica, que se opongan en cierta medida al paso de la corriente.

✓ *Polarización de activación.*

Se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad dada y es resultado inmediato de la barrera de energía en la intercara electrodo / electrolito.

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

Si polarizamos un electrodo primero en sentido anódico y luego en sentido catódico podemos obtener pares de valores de corriente y potencial. Si en el eje de abscisas se representa el valor absoluto de la corriente y en el de ordenadas el valor del potencial E, obtendremos el diagrama de Evans.

En la siguiente ilustración vemos un ejemplo de curva de polarización para explicar las distintas etapas que se reflejan en ella:

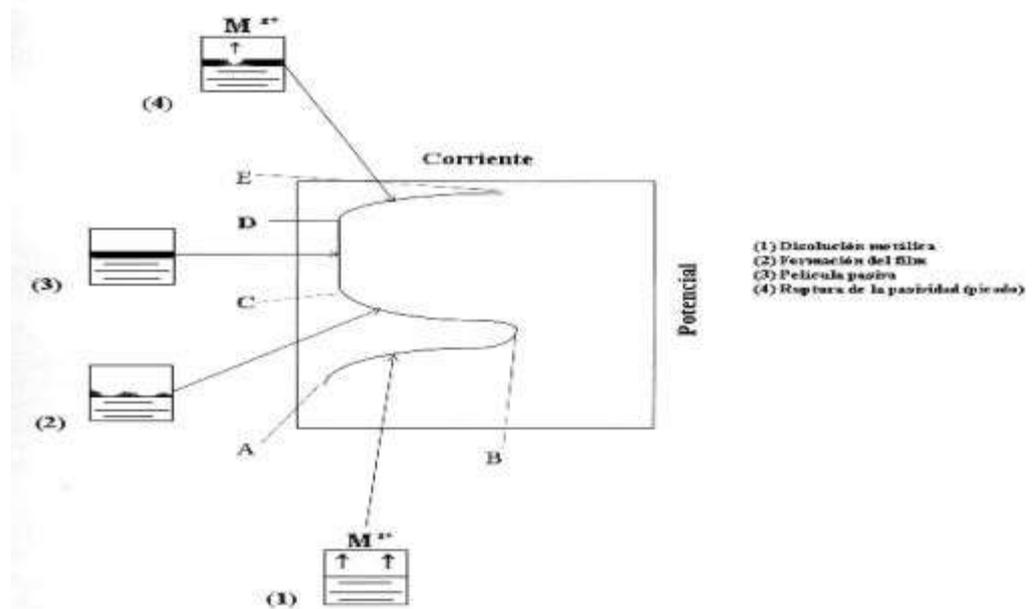


Ilustración 4. Curva de polarización

- ✓ En la zona AB tenemos una región donde predomina la disolución del metal en la que la corriente aumenta al aumentar el potencial. Con el aumento de la 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. Este punto es el punto de inflexión entre la zona AB y la BC.
- ✓ En la zona BC se empieza a formar una delgada capa de óxido sobre la superficie y la corriente desciende.
- ✓ En la zona CD es una región en la que la corriente permanece constante y aumenta el potencial y es la zona de pasividad.
- ✓ En la zona DE comienza el proceso de ruptura de la pasividad donde un pequeño aumento de potencial origina un ascenso grande de corriente. En esta etapa se producirá corrosión localizada para el metal.

4. LIQUIDOS IÓNICOS

4.1. Introducción

Se define líquido iónico (LI) como aquel fluido que está formado exclusivamente por iones y sus propiedades son muy diferentes a las que tienen los líquidos procedentes de sales fundidas, es decir, su mayor diferencia es que son líquidos a temperaturas bajas, teniendo temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua 100°C.

Los líquidos iónicos están compuestos de un catión y un anión. Existe un gran número de aniones y cationes para diseñar los líquidos iónicos según la combinación más apropiada según la aplicación. El diseño dispone del catión que es el principal responsable del comportamiento químico y el anión, que aporta la mayor parte de las propiedades físicas al líquido iónico.

La singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos y ha impulsado su estudio con el objetivo de explorar las posibilidades de este tipo de compuestos como un nuevo medio líquido en el que efectuar reacciones químicas. Por ello, este tipo de materiales ha ido ganando importancia y un particular interés como un nuevo tipo no convencional de disolvente, en especial por su nula volatilidad, que permite no considerar a estas sustancias como Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).

El incremento de interés por estos líquidos es debido a las importantes características que poseen como la ya mencionada volatilidad prácticamente nula; presión de vapor casi cero ya que son compuestos formados por iones; inflamabilidad despreciable; un amplio rango de líquidos, es decir, una alta estabilidad térmica y un bajo punto de fusión; y una miscibilidad controlada con los compuestos orgánicos y con agua.

4.2. Estructura y composición

Los diferentes líquidos iónicos están compuestos por un catión y un anión. Los líquidos iónicos son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño por lo que las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales (sales fundidas).

La mayor parte de cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos.

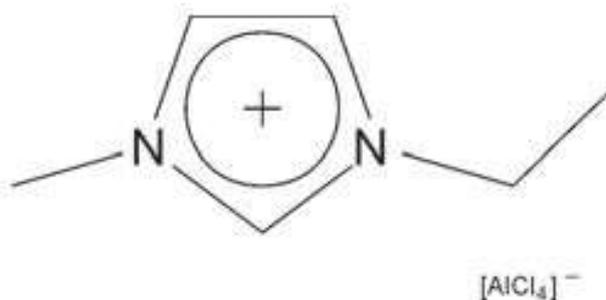


Ilustración 5. Catión y anión de un líquido iónico.

Los líquidos iónicos más conocidos y utilizados corresponden a los sistemas formados a partir de cloruro de 1-etil 3-metilimidazolio/cloruro de aluminio (III) y de cloruro de N-butilpiridinio/cloruro de aluminio (III). Para facilitar su identificación se utiliza la siguiente notación: (emin)Cl-AlCl₃ para el primero, (Nbuty)Cl-AlCl₃ y (emin)⁺ (Nbuty)⁺ para los cationes correspondientes a ambos líquidos iónicos.

4.3. *Propiedades físico-químicas*

La elección de un disolvente como medio en el que efectuar una reacción química se realiza en función de una serie de características:

- ✓ Intervalo de la temperatura de operación.
- ✓ Solubilidad de reactantes, catalizadores y productos de reacción.
- ✓ Comportamiento ambiental.

Las posibilidades que tienen los líquidos iónicos como disolventes alternativos a los disolventes moleculares dependen de las ventajas que aporten para esta finalidad. Una de las propiedades más importantes y singulares de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor a presiones y temperaturas moderadas. Como su volatilidad es tan pequeña, se les considera disolventes no volátiles.

Sin embargo, hay un segundo grupo de propiedades que es preciso para poder evaluar la adecuación de un líquido iónico como medio para llevar a cabo una determinada reacción química. Estas propiedades físicas y químicas vienen determinadas por la composición y estructura de los aniones y cationes que lo forman. De esta forma, podemos ajustarlas variando la estructura y combinaciones de cationes y aniones, siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales. A continuación se describen las más relevantes:

- ✓ Densidad: en general todos tienen mayor densidad que el agua. La densidad de los líquidos iónicos puede modificarse cambiando la longitud de la cadena del sustituyente del anillo imidazólico. A medida que crece el número de carbonos de la cadena disminuye la densidad. Las densidades varían entre 1,12 y 2,4 $g \cdot cm^{-3}$
- ✓ Viscosidad: los líquidos iónicos son, por su propia naturaleza iónica, mucho más viscosos que los medios de reacción convencionales. Las viscosidades de los líquidos iónicos a temperatura ambiente van desde 10 hasta 1000 centipoises. La viscosidad aumenta al aumentar la longitud de la cadena del sustituyente del imidazol.
- ✓ Punto de fusión: El punto de fusión establece el límite inferior del intervalo de temperatura en el que puede utilizarse el líquido iónico como disolvente. Se puede disponer de líquidos iónicos en un intervalo cercano a los 300° ya que la temperatura de fusión en este tipo de compuestos varía desde 90°C hasta 200°C. La baja presión de vapor junto al amplio intervalo de temperatura de los líquidos iónicos constituye un gran atractivo para que sustituyan a los compuestos orgánicos volátiles como disolventes y permitan desarrollar una química más limpia y sostenible.
- ✓ Estabilidad térmica: la temperatura a la que tiene lugar la reacción química para optimizar sus resultados es bastante más pequeña que la temperatura a la que se inicia el proceso de descomposición del líquido iónico. La estabilidad térmica se establece como la temperatura a la que se inicia el cambio en la curva de análisis termogravimétrico (TGA). Este criterio tiene la ventaja de ser reproducible y de sencilla determinación pero con su aplicación no se garantiza que la

descomposición del líquido iónico sea despreciable. Los experimentos gravimétricos isotermos aportan unos resultados más fiables para asegurar la estabilidad térmica, requisito imprescindible para operar a temperaturas próximas al límite medido por TGA.

- ✓ *Miscibilidad.* La miscibilidad de los líquidos iónicos con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible, cambiando el anión de Cl^- a PF_6^- . Sin embargo, el agua es la impureza más común en los líquidos iónicos, encontrándose incluso en los hidrófobos, que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente. En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los líquidos iónicos tienden a ser inmiscibles con ellos. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los líquidos iónicos, en función de la naturaleza de los mismos.
- ✓ *Polaridad.* Se ha determinado que la constante dieléctrica “ ϵ ” de los líquidos iónicos se encuentra entre 8,8 y 15,2, disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica. Para un mismo anión, la polaridad del líquido iónico decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión, pudiendo ajustarse el valor de ϵ mediante cambios del catión y el anión del líquido iónico.

4.4. Ventajas de los líquidos iónicos frente a otros disolventes

Las dos principales razones que justifican el interés por conocer, predecir el comportamiento y encontrar aplicaciones a los líquidos iónicos derivan de su carácter, propiedad común a todos ellos, no volátil y de la variedad de compuestos que pueden obtenerse combinando aniones y cationes.

La presión de vapor de los líquidos iónicos a temperaturas y presiones moderadas es tan pequeña que pueden considerarse compuestos no volátiles. Esta propiedad es la principal justificación del interés de la “Química Verde” por encontrar en la familia de los líquidos iónicos disolventes que puedan sustituir a los compuestos orgánicos volátiles y desarrollar unos procesos químicos más limpios y sostenibles.

El número de líquidos iónicos es de varios órdenes de magnitud superior al número de disolventes moleculares, entre seiscientos y setecientos, utilizados en la industria. Cada uno de estos líquidos iónicos tiene unas propiedades determinadas dependiendo del anión y del catión que lo configuran. Como el número de posibles líquidos iónicos es tan elevado, puede diseñarse uno que reúna las propiedades más adecuadas para ser el disolvente “óptimo” de la reacción que se pretende efectuar.

Es imprescindible reciclar el líquido iónico debido al elevado coste de estos productos frente al coste de los disolventes convencionales.

4.5. Comportamiento frente a la corrosión

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

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

Pese a este hecho, no existen muchos trabajos realizados acerca de esta área de conocimiento. Las investigaciones sobre corrosión llevadas a cabo con diversas sales de imidazolio para acero inoxidable 316 y acero al carbono 1018 muestran unos ratios de corrosión de 0,36 - 1,30 mm/año y 3,1-13 mm/año respectivamente.

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

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

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

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

4.6. Aplicaciones de los líquidos iónicos

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

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

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

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

A partir de líquidos iónicos derivados de fosfonato se han desarrollado nuevos recubrimientos superficiales nanoestructurados que incrementan la resistencia a la corrosión y al desgaste en las aleaciones ligeras.

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

.Sin embargo, la tasa de desgaste de las aleaciones ligeras tiende a ser mayor que el acero para las mismas condiciones tribológicas. En particular, las aleaciones de aluminio presentan una menor resistencia a la abrasión.

Los procesos de anodización de aluminio puro han sido ampliamente estudiados, y algunos autores han informado sobre la formación de alúmina porosa anódica usando líquido iónico (LI) como electrolitos. En estos estudios, varios imidazolios LI puros se usaron como electrolitos para la anodización de aluminio puro aplicando valores de potencial eléctrico de hasta 40 V, encontrando que la estructura de aniones afecta fuertemente la capacidad de formar capas pasivas en el aluminio.

En el caso de usar aniones que contienen flúor, se forma una película mixta de Al_2O_3 y AlF_3 . La distribución y la proporción de ambos compuestos dependen del pH (pK_a) del electrolito. Debido a la pequeña cantidad de agua que está presente en el LI como una impureza, hay una competición entre la formación de la película de óxido y la disolución de la misma que reacciona durante la oxidación anódica en el LI. En las soluciones más ácidas, a potenciales bajos, la reacción de oxidación de aniones se produce con la inserción del anión descompuesto, mientras que a mayor potencial, se produce la disolución de la Al_2O_3 y se lleva a formar AlF_3 .

Sabemos que utilizando Lis que contienen el catión imidazolio como aditivos (0.01-2wt%) de una solución de ácido oxálico para llevar a cabo la anodización de aluminio puro, aumenta la tasa de crecimiento de la alúmina, en concreto usado LI que contienen el anión BF_4 en una relación molar 1: 1 con el ácido oxálico.

Para aplicaciones en batería de litio, los colectores de aluminio de corriente han mostrado menor tasa de corrosión cuando se utilizaron los LI como electrolitos en lugar de disolventes orgánicos tradicionales. Después de la aplicación de un potencial de 4,2 V durante 3 horas en una solución de LI que contiene bis [(trifluorometil) sulfonil] amida como anión, se detectó una película de pasivación compuesta por Al-anión en la zona interior y de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ en la capa superficial.

Recientemente se ha estudiado la formación de películas superficiales en aleaciones de magnesio mediante tratamiento electroquímico con líquidos iónicos (LI) que contienen P. Aunque los estudios iniciales confirman la mejora en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio debido a la formación de una película superficial de pasivación cuando se sumergen en fosfonio IL, esta película superficial suele ser heterogénea y con defectos. El tiempo, la temperatura, el contenido en agua del LI y la microestructura de la aleación juegan un papel importante en la optimización del proceso de pasivación de las aleaciones de magnesio. En el caso de la utilización del LI de imidazolio con P en el anión, se ha demostrado la mejora de la abrasión y resistencia al desgaste de la aleación AZ31B, atribuido a la formación de una película continua que contiene fósforo y compuesta principalmente de fosfatos magnesio y aluminio.

Los estudios sobre la interacción entre LI y aleaciones de aluminio son limitados. Por lo que sabemos, sólo un estudio anterior trató el ataque electroquímico de aleaciones de aluminio AA5083, en lugar de aluminio puro, con líquidos iónicos. Se utilizó un tratamiento anódico de 2 pasos con un LI fosfonio como electrolito, lo que demuestra la prevalencia de un proceso de ataque electroquímico.

No existen estudios previos sobre el efecto del tratamiento electroquímico con líquidos iónicos sobre el comportamiento tribológico de las aleaciones de aluminio.

5. ALUMINIO

El aluminio es un metal no ferromagnético que está presente en grandes cantidades en nuestro planeta en estado sólido y por eso es el tercer elemento más común encontrado en la corteza terrestre. Es un elemento químico cuyo símbolo es Al y cuyo número atómico es 13. Como metal se extrae únicamente del mineral conocido con el nombre de bauxita, por transformación primero en alúmina mediante el proceso de Bayer y a continuación en aluminio metálico mediante electrólisis.

El principal inconveniente para su obtención reside en la elevada cantidad de energía eléctrica que requiere su producción. Este problema se compensa por su bajo coste de reciclado, su larga vida útil y un precio asequible.

Su tenacidad, maleabilidad y ductilidad lo convierten en un material muy apreciado para distintas aplicaciones. Es buen conductor de la electricidad y del calor, se mecaniza con facilidad y es relativamente barato. Por todo ello es desde mediados del siglo XX, el metal que más se utiliza después del acero.

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

5.1. *Propiedades del Aluminio*

Las propiedades más destacadas son:

- ✓ Número atómico: 13
- ✓ Color: Es un metal blanco, con una alta reflectividad (Brillante) de la luz y el calor.
- ✓ Peso atómico: 26,7
- ✓ Densidad a 20°C: es un material ligero. Es una de las propiedades más importantes y por ello su número de aplicaciones es elevado. Su densidad es 2,7 g·cm⁻³
- ✓ Punto de fusión: 659,8 °C es más bien bajo. Por ello ofrece grandes ventajas al ser usado en utensilios de cocina, industria química, aire acondicionado, disipadores de calor entre otras industrias.
- ✓ Punto de ebullición: 2519 °C
- ✓ Resistente a la corrosión: gracias a la capa protectora característica de óxido de aluminio, resiste a los productos químicos, puede estar expuesto a la intemperie, al mar, etc. Se debe a la formación espontánea de una película muy delgada de óxido de aluminio que es insoluble en agua, la cual la protege del medio ambiente y la corrosión.
- ✓ E° a 298 K ($\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$): -1,67 V
- ✓ Electronegatividad: 1,5
- ✓ Estados de oxidación (valencias): +3
- ✓ Conductividad eléctrica (20°C): que se encuentra entre los 34 y 38 m/Ω mm², así como también tiene una gran conductividad térmica. Aparte del cobre, el aluminio es el único metal común que posee una alta conductividad como para ser usado como conductor eléctrico.
- ✓ Conductividad térmica (20°C): Es la propiedad física de cualquier material que mide la capacidad de conducción del calor a través del mismo. El aluminio tiene una alta conductividad térmica (de 80 a 230 W/ m.K), que sólo es superada por el cobre, siendo además cuatro veces más grande que la conductibilidad del acero.
- ✓ Calor latente de fusión: 395,14 J·g⁻¹
- ✓ Calor específico: 0,90 J·g⁻¹·°C⁻¹
- ✓ Estructura cristalina: cúbica centrada en las caras.

- ✓ Estado: sólido.
- ✓ Dureza: 2 - 3 Mohs.
- ✓ Límite elástico: $62,06 \cdot 10^6$ kPa.
- ✓ Coeficiente de expansión lineal entre 20-100°C: $0,0239 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$.

5.1.1. Características mecánicas

Mecánicamente es un material blando (Escala de Mohs: 2-3) y maleable. En estado puro tiene un límite de resistencia en tracción de 160-200 MPa. Todo ello le hace adecuado para la fabricación de cables eléctricos y láminas delgadas, pero no como elemento estructural. Para mejorar estas propiedades se alea con otros metales, principalmente magnesio, manganeso, cobre, zinc y silicio, a veces se añade también titanio y cromo, lo que permite realizar sobre él operaciones de fundición y forja, así como la extrusión del material. También de esta forma se utiliza como soldadura. Actualmente las aleaciones de aluminio se clasifican en series, desde la 1000 a la 8000. En el presente proyecto solamente trabajaremos con aluminio 7075 (Aluminio-Cinc-Magnesio).

5.1.1.1. Aleaciones de Aluminio

Las aleaciones se utilizan extensamente para la fabricación de piezas que deben ser resistentes y al mismo tiempo ligeras para distintas aplicaciones aeronáuticas y de automoción.

Los principales metales empleados para la aleación del aluminio son cobre (Cu), silicio (Si), cinc (Zn), magnesio (Mg) y manganeso (Mn).

Otros metales secundarios son níquel (Ni), titanio (Ti), hierro (Fe), cromo (Cr) y cobalto (Co).

Vamos a centrarnos en las aleaciones de Al-Zn ya que son nuestro caso de estudio.

Las *aleaciones de la serie 7000* añaden al aluminio contenidos variables de Zn, Mg y Cu que al combinarse entre sí forman compuestos intermetálicos del tipo MgZn_2 que es el principal elemento endurecedor de estas aleaciones, y debido a la alta solubilidad del zinc y magnesio en el aluminio, permite una alta densidad de precipitados y por lo tanto un elevado índice de endurecimiento. La aleación más importante de esta serie es la 7075, que es nuestro caso de estudio, que tiene una composición aproximada de 5.6% de Zn, 2.5% de Mg, 1.6% de Cu y 0.25% de Cr, que con un tratamiento T6 alcanza resistencias a tracción de 504 MPa. La mayor importancia de las aleaciones de esta serie está en que alcanzan mediante envejecimiento natural unas elevadas prestaciones mecánicas por lo que se utilizan ampliamente en estructuras de vehículos de transporte, principalmente en la industria aeronáutica.

5.1.2. Características químicas

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

5.2. Aplicaciones

La utilización industrial del aluminio ha hecho de este metal uno de los más importantes, tanto en cantidad como en variedad de usos, siendo hoy un material polivalente que se aplica en ámbitos económicos muy diversos y que resulta estratégico en situaciones de conflicto. Hoy en día, tan sólo superado por el hierro/acero.

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

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

5.3. *Corrosión del aluminio*

El Aluminio metálico se recubre espontáneamente de una delgada capa de óxido (Al_2O_3) que evita su corrosión. Sin embargo, esta capa desaparece en presencia de ácidos, particularmente del perclórico y clorhídrico; asimismo, en soluciones muy alcalinas de hidróxido potásico (KOH) o hidróxido sódico (NaOH) ocurre una enérgica reacción. La presencia de CuCl_2 o CuBr_2 también destruye el óxido y hace que el aluminio se disuelva enérgicamente en agua. Con mercurio y sales de éste, el aluminio reacciona si está limpio formando una amalgama que impide su pasivación. Reacciona también enérgicamente en frío con bromo y en caliente con muchas sustancias, dependiendo de la temperatura, reduciendo a casi cualquier óxido (proceso termita). Es atacado por los haloalcanos. Las reacciones del aluminio a menudo van acompañadas de emisión de luz.

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

5.4. *Anodizado del aluminio*

5.4.1. 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).

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

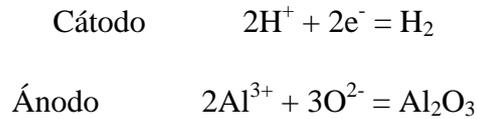
El nombre del proceso deriva del hecho que la pieza a tratar con ese material hace de ánodo en el circuito eléctrico de este proceso electrolítico. El anodizado es usado frecuentemente para proteger el aluminio de la abrasión y la corrosión.

En el caso de usar aniones que contienen flúor [1], se forma una película mixta de Al_2O_3 y AlF_3 . La distribución y la proporción de ambos compuestos dependen del pH (pKa) del electrolito. Debido a la pequeña cantidad de agua que está presente en el IL como una impureza, hay una competición entre el óxido de formación de película y disolución de la película durante la oxidación anódica en el LI. En más soluciones de ácido, a potenciales bajos, la reacción de oxidación de aniones junto con la inserción de anión descompuesto se produce, mientras que a mayor potencial, la disolución de Al_2O_3 y de reacción para formar AlF_3 se produce.

5.4.2. Proceso

La oxidación anódica del aluminio consiste en la obtención de un recubrimiento de óxido sobre la superficie metálica en el seno de un electrolito, con la participación de una fuente externa de corriente. Cuando se establece una tensión entre los electrodos de la célula

electrolítica, los aniones cargados negativamente migran hacia el ánodo donde se descargan con pérdida de uno o más electrones. En las soluciones acuosas, los aniones corresponden, en parte, a los iones oxígeno que se combinan químicamente con el aluminio para formar la capa de óxido. Las reacciones que se producen en el proceso de anodizado son:



Como electrolitos para este proceso, se utilizan soluciones de los ácidos sulfúrico, oxálico, crómico y fosfórico en la obtención de recubrimientos porosos.

En el proceso pueden formarse dos tipos de recubrimientos:

- ✓ Cuando los productos de reacción son insolubles en el electrólito, se forma una capa muy adherente, exenta de poros y no conductora, denominada recubrimiento tipo barrera.
- ✓ Cuando los productos de reacción son poco solubles en la disolución electrolítica, se forma una capa de alúmina adherente sobre el metal, cuyo crecimiento va acompañado de disolución parcial del óxido. Estos recubrimientos son de tipo poroso, y son conductores cuando están bañados por el electrólito y no conductores después de lavados y secos.

Los recubrimientos porosos son continuos, adherentes, aislantes térmicos y eléctricos y, por su elevada dureza, resistentes al desgaste y a la abrasión. Debido a su porosidad y propiedades químicas, pueden ser coloreados y utilizados con fines decorativos.

En este trabajo vamos a considerar únicamente los recubrimientos tipo poroso que son los de mayor aplicación industrial y, en particular, los obtenidos en soluciones de ácido sulfúrico.

5.4.3. Recubrimientos porosos

Durante el crecimiento de la capa de óxido, se produce simultáneamente disolución localizada, formándose poros de suficiente magnitud para permitir el paso de corriente hasta el metal. Cuando la velocidad de disolución del óxido se iguala a la de crecimiento, el espesor se mantiene constante. El espesor de la capa de óxido anódico depende del tipo de electrólito utilizado y su concentración, temperatura, densidad de corriente o tensión de anodizado, y tiempo de tratamiento, obteniéndose espesores de capa muy superiores a los de tipo barrera. El modelo geométrico de estos recubrimientos, aceptado en la actualidad por todos los investigadores, coincide básicamente con el propuesto por Keller y col en 1953 (Figura 5). En este modelo se considera que los recubrimientos porosos, obtenidos por oxidación anódica del aluminio, están formados por dos capas de óxido de distinta naturaleza, la denominada capa barrera y la capa porosa.

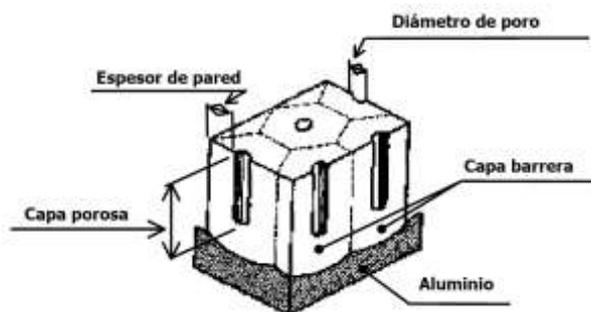


Ilustración 6. Representación esquemática de la estructura de los recubrimientos porosos obtenidos en el anodizado del aluminio según lo propuesto por Keller y col

La capa barrera es la fracción de recubrimiento más interna, es extremadamente fina y exenta de poros, se forma en primer lugar, y su espesor depende directamente de la tensión de anodizado.

La capa porosa, situada sobre la capa barrera (figura 5), constituye la parte externa del recubrimiento. Su estructura está formada por celdas hexagonales con un único poro central que atraviesa el recubrimiento perpendicularmente a la superficie, desde el exterior hasta la capa barrera donde tienen forma de casquete esférico. La regularidad de la estructura hexagonal de las celdas depende de la naturaleza del electrolito y de las condiciones de anodización.

La estructura general de los recubrimientos porosos define sus propiedades de uso como capa protectora frente a los procesos de corrosión y desgaste. En general, el comportamiento en servicio de las capas anódicas depende del tamaño de los poros, el espesor de pared de la celda, y el espesor de la capa barrera. Bajo el punto de vista de resistencia a la corrosión, los parámetros de estructura más significativos son el tamaño de los poros, el de las celdas, y el espesor de la capa barrera. La resistencia al desgaste y a la erosión se favorece al disminuir la fracción de volumen ocupada por los poros.

5.4.4. Composición de los recubrimientos porosos

El óxido de los recubrimientos de anodizado del tipo poroso está constituido por un agregado de microcristales de alúmina anhidra, con grupos de iones hidroxilo en su superficie. Las regiones intercristalinas que separan los microcristales de alúmina contienen agua y aniones ácidos incorporados a la película de óxido en el proceso de anodizado.

En el proceso de anodizado se produce incorporación de aniones ácidos del electrolito en el recubrimiento de óxido, que afectan a su formación. El grado de incorporación de estos aniones a la estructura del óxido depende de la naturaleza del electrolito.

Un aspecto importante de la incorporación de los aniones ácidos del electrolito en el recubrimiento anódico es su distribución en la estructura celular del óxido. El microanálisis de las celdas de óxido ha permitido establecer que el material de las bandas límite es alúmina relativamente pura, mientras que el material situado entre las citadas bandas y la pared de los poros está contaminado con aniones ácidos procedentes del electrolito. El grado de contaminación y el espesor de pared de celda con aniones ácidos incorporados dependen del electrolito utilizado, y es mayor en los recubrimientos obtenidos en ácido sulfúrico.

5.5. *Sellado del aluminio*

El proceso de sellado es un tratamiento en agua a ebullición, vapor de agua, o en soluciones acuosas de ciertas sales a temperaturas inferiores a 90 °C, en el que se produce la obturación de los poros por la transformación de la alúmina en uno de sus hidratos, la bohemita cristalina o más probablemente la pseudobohemita.

El sellado de los productos anodizados del aluminio se realiza para aumentar la resistencia a la corrosión, evitar la absorción de suciedad, e incrementar la solidez del color en los recubrimientos coloreados.

Estos objetivos se consiguen por la eliminación o reducción de la porosidad del óxido por métodos físicos o químicos. Al obturarse los poros de las capas anódicas se reduce drásticamente sus características absorbentes y por ello aumenta la resistencia al ensuciamiento y a la corrosión, y proporciona una mayor estabilidad a las materias colorantes ocluidas en los poros.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

6. OBJETIVOS DEL PROYECTO

De acuerdo a las líneas de investigación del Departamento de Ingeniería de los Materiales y Fabricación de la Universidad Politécnica de Cartagena, el principal objetivo de este trabajo es el estudio de la formación de recubrimientos sobre aleaciones de aluminio a partir de líquidos iónicos, mediante la formación de capas de reacción superficiales que sean capaces de modificar las propiedades tribológicas de la aleación.

En el presente proyecto se estudiará un líquido iónico derivado del fosfonato (LEP102) y otro derivado del fosfato (LEPO102) para evaluar su capacidad de reaccionar con la superficie de aleaciones de aluminio anodizadas para la formación de capas superficiales de reacción que puedan mejorar las propiedades frente a la abrasión y al desgaste de las aleaciones de aluminio Al 7075. La resistencia a la abrasión se evaluará mediante ensayos progresivos de rayado (Scratch), estudiándose las huellas obtenidas mediante perfilometría óptica y microscopía electrónica de barrido.

El procedimiento a seguir para llevar a cabo el estudio será:

- ✓ Realización de un estudio electroquímico de la interacción entre los líquidos iónicos derivados del fosfonato (LEP102) y del fosfato (LEPO102) para la formación de capas de reacción sobre aleaciones de Aluminio mediante el uso del galvanostato. Para ello se obtendrán las curvas de polarización del líquido iónico puro con el fin de tenerlas como referencia.
- ✓ Formación de una capa de anodizado sobre las aleaciones de aluminio y posterior estudio de la influencia de la capa de anodizado en la formación de capas de reacción con los líquidos iónicos LEP102 y LEPO102. Esto se llevará a cabo mediante la realización de las curvas de polarización de cada LI con la pieza de aluminio anodizada.
- ✓ Evaluación de la resistencia a la abrasión de las aleaciones de aluminio en estado de recepción y anodizadas, así como de las capas de reacción superficiales obtenidas mediante los líquidos iónicos. Dicha evaluación se llevará a cabo mediante el estudio Scratch y análisis de los recubrimientos formados mediante microscopía electrónica.

CAPÍTULO III: MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN

7. MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

7.1. Aleación de aluminio 7075 T6

Es una aleación de aluminio con zinc como principal elemento. Tiene 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 costo relativamente alto su uso es habitual en aplicaciones donde las características técnicas de aleaciones más baratas no son admisibles. Normalmente se produce para distintas categorías térmicas 7075-O, 7075-T6, 7075-T651.

En el presente proyecto se parte de una barra redonda trefilada de 50 mm de diámetro de aleación 7075 T6.

7.1.1. Aplicaciones

El aluminio 7075 es usado frecuentemente en aplicaciones para el transporte, náutica, el automovilismo o la aviación, debido a su alto ratio de resistencia-densidad, en la fabricación de fuselajes para ala delta, en la industria de la bicicleta. En aplicaciones de modelismo. Debido a su dureza, alta densidad, propiedades térmicas y posibilidad de ser pulido el 7075 es ampliamente usado en la fabricación de moldes.

7.1.2. Composición química

La proporción de aluminio debe oscilar entre el 95.85% y el 98.56%, mientras que el resto de elementos de la aleación atiende a los márgenes establecidos en la siguiente tabla, sin que existan otros elementos (distintos a los señalados en la tabla) en proporciones superiores a 0.05% de forma individual ni el 0.15 % en total.

<u>Análisis Químico</u>	<u>Elementos (%)</u>								
	<u>Si</u>	<u>Fe</u>	<u>Cu</u>	<u>Mn</u>	<u>Mg</u>	<u>Zn</u>	<u>Ti</u>	<u>Cr</u>	<u>Al</u>
<u>Fabricante</u>	<u>0.21</u>	<u>0.40</u>	<u>1.38</u>	<u>0.17</u>	<u>2.29</u>	<u>5.67</u>	<u>0.06</u>	<u>0.18</u>	<u>Resto</u>
<u>SPECTRO MAXx</u>	<u>0.27</u>	<u>0.46</u>	<u>1.49</u>	<u>0.19</u>	<u>2.25</u>	<u>5.51</u>	<u>0.06</u>	<u>0.19</u>	<u>Resto</u>

Ilustración 7. Tabla de la composición del AL 7075 T6

El estado T6 son los procesos de temple, deformación en frío y maduración artificial que se le han aplicado en el AL 7075. La estructura se compone de partículas de Al_2Cu_2Fe , Mg_2Si y $CuAl_2$ en la matriz de aluminio, como podemos ver en la siguiente ilustración:

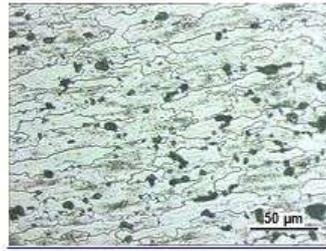


Ilustración 8. Microestructura del AL 7075 T6

7.1.3. Propiedades físicas

Densidad [gr/cm ³]	2.80	Coef. De dilatación (0 a 100 °C) [°C ⁻¹ x 10 ⁶]	23.5
Rango de fusión [°C]	475 – 630	Conductividad Térmica (0 a 100 °C) [W/m °C]	Temple T6: 130
Módulo de elasticidad [MPa]	72000	Resistividad a 20 °C [μΩcm]	Temple T6: 5.2
Coefficiente de Poisson	0.33	Calor específico (0 a 100 °C)	915

7.1.4. Propiedades tecnológicas

Proceso	Clasificación	Proceso	Clasificación
<u>Soldabilidad:</u> Electrón Beam Gas Inerte (TIG o MIG) Por resistencia Brazing	B D B C	<u>Maquinabilidad (Temple T6)</u> Corte de viruta Brillo de sup. mecanizada	B B
<u>Embutido Profundo</u> Recocido Semi duro Duro		<u>Resistencia a la corrosión</u> Agentes atmosféricos Ambiente marino	C D
<u>Repujado</u> Temple 0		<u>Anodizado</u> Protección Brillante Duro	B C A

Clasificación: (A) Muy buena - (B) Buena - (C) Aceptable - (D) Pobre o No Recomendado

7.1.5. Propiedades mecánicas

Las propiedades a tracción y la dureza para la aleación de AL 7075 T6 a temperatura ambiente, son reflejadas en la siguiente tabla:

Tratamiento	Resistencia a Tracción (MPa)	Límite Elástico (MPa)	Elongación (%)	Dureza HV
T6	618.2	576.3	7.16	160

Ilustración 9. Propiedades mecánicas del AL 7075 T6

Otras características son:

- ✓ Coeficiente de Poisson: 0,33 a 20 °C.
- ✓ Módulo elástico: a tracción, 70 GPa ; a cortadura, 26 GPa.
- ✓ Resistencia a fatiga: 160 MPa (para 10^7 ciclos).

7.1.6. Propiedades térmicas

- ✓ Temperatura de “liquidus”: 635°C.
- ✓ Temperatura de “solidus”: 475°C.
- ✓ Temperatura de fusión incipiente : 475°C.
- ✓ Coeficiente de expansión térmica lineal: 23,5 $\mu\text{m/mK}$ a 20°C.
- ✓ Calor específico: 946 J/KgK a 20°C.
- ✓ Conductividad térmica: 134 W/ mK a 20°C.

7.1.7. Propiedades eléctricas

- ✓ Conductividad eléctrica a 20°C: 33% IACS.
- ✓ Resistividad eléctrica a 20°C: 52 n

7.2. Líquido iónico LEP 102

LEP 102 es la forma abreviada del denominado *1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl-phosphonate*. Su fórmula molecular es: $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{PO}_3$. Es un líquido iónico derivado del fosfanato. Su estructura molecular se representa en la Figura 9, posicionándose en la parte izquierda el catión 1-etil-3-metilimidazolio y en la parte derecha el anión etil-fosfonato.

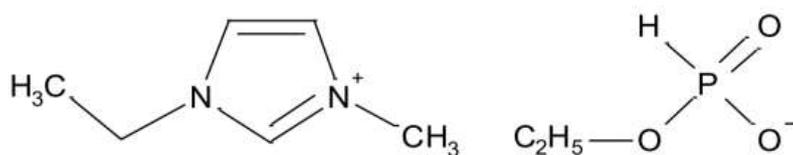


Ilustración 10. Estructura molecular de 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl-phosphonate

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

Las propiedades más destacadas de este líquido iónico son las siguientes:

- ✓ *Hidrofílico.*
- ✓ *Apariencia:* líquido.
- ✓ *Peso molecular:* 220,2 gr/mol.
- ✓ *pH (1M en agua):* 2,6.

✓ *Densidad a 20 °C:* 1,134 gr/cm³.

✓ *Viscosidad a 25 °C:* 140 cP.

Respecto a la solubilidad del LEP 102 se presenta la siguiente tabla con distintos disolventes:

Agua	Soluble
Etanol	Soluble
Metanol	Soluble
Acetona	Parcialmente soluble
Éter	Insoluble
Tolueno	Insoluble
Hexano	Insoluble

En la siguiente tabla podemos ver la principal diferencia entre el LI LEP 102 y el LI LEPO 102:

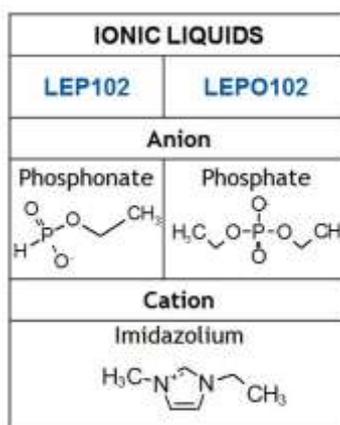


Ilustración 11. Composición del líquido iónico LEP 102 y del líquido iónico LEPO 102

7.3. Líquido iónico LEPO 102

Algunas de las características de este líquido iónico son:

- ✓ Fórmula: C₁₀H₂₁N₂O₄P
- ✓ Densidad: 1,157
- ✓ Solubilidad: totalmente miscible en agua

La aplicación de este LI se encuentra en la mejora de la hidrólisis enzimática de paja de trigo y en la enzimática en la sacarificación de la celulosa en medios líquidos acuosos.

Además se sabe que es sensible a la humedad.

De este elemento no hay más información suministrada por el fabricante.

8. EQUIPOS UTILIZADOS DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN

Todos los equipos que se han utilizado en alguna ocasión durante el presente trabajo quedan descritos a continuación.

8.1. Preparación de probetas

La preparación de una probeta conlleva el corte, el pulido y el lavado y secado. Los equipos utilizados para estos procesos son los siguientes.

8.1.1. Cortadora MECATOME T-201 A

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 5 L.



Ilustración 12. Cortadora MECATOME T-201 A

8.1.2. 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.



Ilustración 13. Pulidora metalográfica



Ilustración 14. Papeles de desbaste

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

8.1.3. 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. A continuación un chorro de etanol por si quedaba algún resto. En último lugar se procedía al secado de la probeta mediante aire a presión proporcionado por la pistola de aire comprimido.



Ilustración 15. Pistola de aire comprimido

8.2. Toma de medidas

A las probetas se le ha medido su espesor y rugosidad, así como el espesor de la capa formada sobre el aluminio tras los experimentos. Además ha sido necesario el uso de una balanza analítica para obtener la masa de algunos espesores y para la preparación de algunas disoluciones. La descripción de los equipos utilizados es la siguiente.

8.2.1. 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.

COMPONENTES

1. Mordazas para medidas externas.
2. Mordazas para medidas internas.
3. Coliza para medida de profundidades.
4. Escala con divisiones en centímetros y milímetros.

5. Escala con divisiones en pulgadas y fracciones de pulgada.
6. Nonio para la lectura de las fracciones de milímetros en que esté dividido.
7. Nonio para la lectura de las fracciones de pulgada en que esté dividido.
8. Botón de deslizamiento y freno.

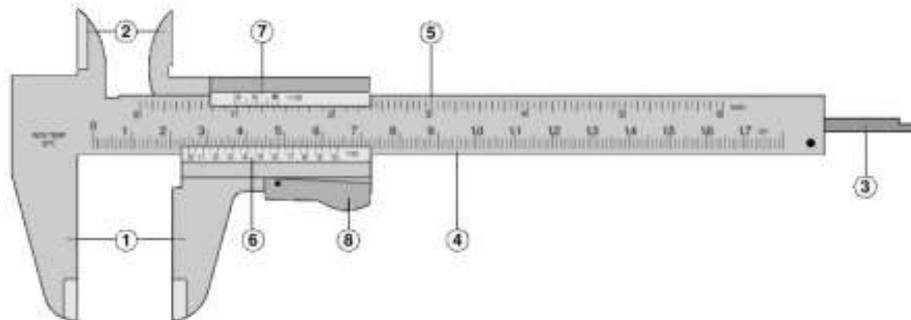


Ilustración 16. Calibre o pie de rey

8.2.2. Balanza Scaltec SPB 53

Tanto para intentar medir el peso de la capa depositada en las probetas como para la preparación de disoluciones con un porcentaje en masa determinado de cada uno de sus componentes se ha utilizado esta báscula digital.

Su precisión es de 10 mgr, y su peso máximo admisible es de 610gr.



Ilustración 17. Balanza Scaltec SPB 53

8.2.3. Polímetro digital

Un polímetro o multímetro es un instrumento eléctrico portátil para medir directamente magnitudes eléctricas activas como corrientes y tensiones, y pasivas como resistencias. Las medidas pueden realizarse para corriente continua o alterna y en varios márgenes de medida cada una. En el presente proyecto se ha utilizado para analizar la continuidad entre el material utilizado, así como la eficacia del anodizado. También para añadir precisión a ciertas tensiones e intensidades dadas por la fuente de tensión.



Ilustración 18. Polímetro digital

8.2.4. Rugosímetro Profiltest SM-7

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



Ilustración 19. Rugosímetro Profiltest SM-7

8.3. Ensayos electroquímicos

Los equipos utilizados en el presente proyecto para la realización de los ensayos electroquímicos se describen a continuación.

8.3.1. Celda electrolítica

La celda electrolítica 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. También contamos con la presencia de una goma en forma de circunferencia que hace de junta entre este bloque y la placa de aluminio, para evitar fugas del líquido contenido.
- ✓ Dos tornillos con sus respectivas arandelas, gracias a los cuales se podrán 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

8.3.2. 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 por ser inerte.



Ilustración 21. Electrodo de platino

8.3.3. Electrodo de referencia Ag/KCl 3 M

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 3,5 M

8.3.4. Potenciostato PGP 201 de VoltaLab

Este potenciostato/galvanostato es el encargado de generar la señal que se necesita para la realización de los ensayos. Puede utilizarse como un instrumento independiente cuando se programa desde su panel frontal. En modo manual puede alcanzar una velocidad de barrido de hasta 2,5 V/s, y una velocidad de exploración de 10 mV/s. Es ideal para estudios de corrosión. Es capaz de registrar la resistencia de polarización y el potencial de corrosión durante períodos muy largos, así como realizar pruebas de picaduras y ensayos de corrosión. Está sincronizado con un programa de ordenador, VoltaMaster 4, desde el cual se puede programar y obtener los resultados del ensayo.



Ilustración 23. Potenciostato PGP 201.

8.3.5. Fuente de tensión

Para alcanzar tensiones más altas se ha utilizado la pulidora CNC Ellopol de Presi, aparato de grabado electro-lítico, 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.

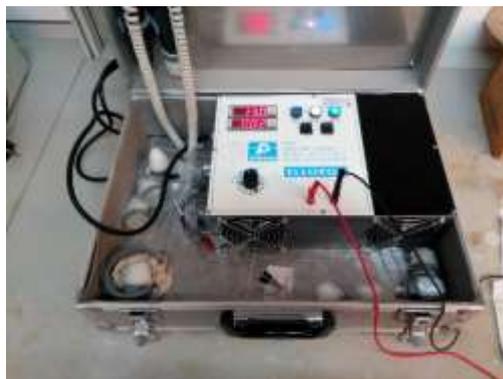


Ilustración 24. Pulidora CNC

8.3.6. Scratch Tester

Para la realización de los ensayos de rayado se ha utilizado el equipo Scratch Tester de la casa MicroTest, modelo MTR3/50-50/NI, con una fuerza máx. (X,Z) de 50 N y nº de serie V1115.

Este instrumento lo aplicamos para el estudio a la resistencia en la abrasión aplicando una carga de 0 a 30 N y realizando huellas de 3mm de longitud.

En este caso de estudio, hemos realizado 3 pasadas en cada muestra para poder comparar los resultados obtenidos.



Ilustración 25. Scratch Tester.

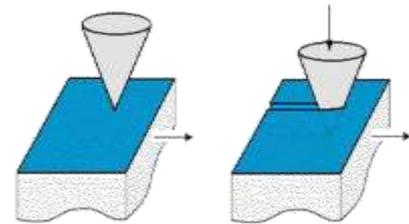


Ilustración 26. Formación de la huella

8.4. Estudio de los resultados

Para observar los resultados obtenidos de los ensayos se han empleado los siguientes equipos.

8.4.1. 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 27. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

8.4.2. Perfilómetro Talysurf CLI 500

Se trata de un instrumento de medida sin contacto con la probeta, en el que una aguja de diamante es atravesada a través del componente para detectar las variaciones en la textura de la superficie mediante un haz de luz que se enfoca sobre la superficie. Las variaciones en la textura de la superficie son detectadas como los cambios en la luz reflejada.

Este método lo hemos realizado después de haber hecho las huellas en el instrumento Scratch.



Ilustración 28. Perfilometro Talysurf CLI 500

8.4.3. Medidor de espesor de revestimiento QNix 7500

Se trata de un indicador 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 gálipo 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.



Ilustración 29. Medidor de espesor de revestimiento QNix 7500

CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

9. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL AL 7075 EN LI

Inicialmente, y para poder determinar el voltaje óptimo para la aplicación de los tratamientos superficiales, se realiza el estudio electroquímico.

En el presente estudio hemos realizado tres combinaciones para su análisis. Dichas combinaciones son:

- ✓ AL 7075 sin anodizar + LI puro
- ✓ AL7075 anodizado + LI puro
- ✓ AL 7075 anodizado + disolución 20% LI

El procedimiento para el estudio del líquido iónico sobre el aluminio es el siguiente:



Ilustración 30. Procedimiento experimental seguido en los ensayos de aplicación directa de LEP 102 y LEPO 102 sobre aluminio 7075

9.1. Al 7075 sin anodizar tratado con LIs puros

Este es el caso más sencillo, en el que tras tener la probeta óptima, se le sometió al tratamiento con LEP 102 y LEPO 102 mediante los análisis de curva de polarización del material y cronoamperimetría, realizados a través del potencióstato.

9.1.1. Corte de probetas

El primer paso es obtener las probetas a utilizar en la experimentación a partir de una barra de sección circular de aleación de aluminio 7075. El corte fue efectuado por la Cortadora Mecatome T-201 A. Las dimensiones de todas las probetas son de unos 30 mm de diámetro, y presentan un espesor de entre 4 mm y 6 mm.



Ilustración 31. Probeta de aluminio 7075

9.1.2.Desbaste de las probetas

Una vez cortada la probeta se procede a su desbaste. En primer lugar se elimina con abundante agua cualquier impureza o resto de lubricante que puedan quedar tras el corte. El siguiente paso es el desbaste llevado a cabo en la pulidora metalográfica utilizando discos de carburo de silicio para aluminio con granulometrías de 600 y 1200. Durante dicho proceso contamos con la refrigeración constante proporcionada por el agua. Al cambiar de papel de desbaste la probeta es limpiada con agua y etanol para eliminar posibles granos e impurezas que hayan podido quedar en su superficie.

Al finalizar el desbaste, la probeta es limpiada primero con agua y después con etanol. Posteriormente se seca con la pistola de aire comprimido y se numera con un rotulador permanente, con el fin de mantenerla identificada y no confundirla con el resto.

9.1.3.Medida de la rugosidad

Es necesario tener un control de la rugosidad de las probetas para asegurar que todas tienen condiciones iniciales de rugosidad equivalente.

El estudio se llevó a cabo con el rugosímetro. De acuerdo a las normas ISO 25178 y 4287, se midieron los valores de rugosidad Ra y Rt, rugosidad media y máxima, en tres direcciones: longitudinal, transversal y diagonalmente; tomando dos medidas por dirección. Para que la probeta sea adecuada la rugosidad media Ra debe ser inferior a 0,3 μm .

A continuación se presenta la tabla de rugosidades de las principales probetas mostradas en el presente trabajo. Como podemos ver, el estudio se ha realizado en 4 probetas en las cuales tras haber realizado el procedimiento experimental se han pulido para poder realizar un nuevo ensayo sobre las mismas.

ENSAYO	Nº PROBETA	Ra (μm)	Rt (μm)
1	1	0,15	1,05
2	2	0,17	1,21
3	3	0,15	1,13
4	4	0,16	1,42
5	1	0,15	1,05
6	2	0,15	1,00
7	3	0,15	1,23
8	4	0,16	1,18

9.1.4.Preparación de la celda electrolítica

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 cilindro 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. También consta de dos tornillos con sus respectivas arandelas, un anillo de goma y una chapa de cobre. También serán necesarios el electrodo de platino y el electrodo de Ag/KCl.

Para su montaje, se coloca sobre la pieza sólida grande de teflón la chapa de cobre, y sobre ella la probeta de aluminio. La chapa de cobre facilitará la conexión entre el aluminio y el cable de trabajo. A continuación se coloca encima la pieza grande de teflón con el agujero cilíndrico, y el anillo de goma en su parte inferior con el fin de ajustar bien esta segunda pieza a la probeta y evitar posibles fugas. Posteriormente se procede a atornillar ambas piezas grandes de teflón entre sí, para que queden unidas. Ahora es el momento de llenar, con ayuda de una pipeta, el hueco cilíndrico con el fluido que proceda, que en este caso es LEP 102. Por último, se coloca la pieza pequeña de teflón sobre el hueco cilíndrico, con el electrodo de Ag/KCl en el agujero grande y el electrodo de platino en el más pequeño. La celda ya está lista para el ensayo.



Ilustración 32. Preparación electrolítica

9.1.5. Conexión al potenciostato

La conexión al potenciostato será realizada de la misma forma independientemente del ensayo de corrosión realizado, según el siguiente procedimiento.

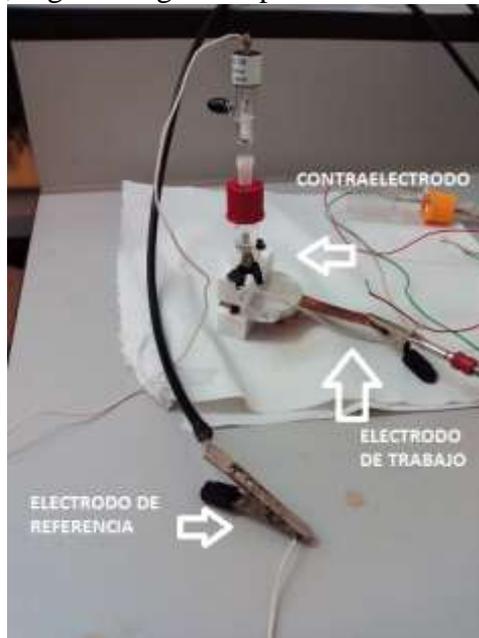


Ilustración 33. Conexión de la celda electrolítica al potenciostato.

- ✓ El electrodo de trabajo es la probeta de Al 7075 preparada anteriormente. Esta probeta está en íntimo contacto con la chapa de cobre.
- ✓ El electrodo de referencia es el electrodo de Ag/KCl 3 M.
- ✓ El contraelectrodo es el electrodo de platino.

Con la ayuda del potenciostato se han realizado tres tipos distintos de ensayos de corrosión:

9.1.5.1. Ensayo de potencial de circuito abierto

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

9.1.5.2. Trazado de la curva de polarización

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

Posteriormente, se completa el trazado de la curva de retorno hacia el potencial de corrosión. Esta curva cortará a la inicial en un valor de potencial conocido como potencial de Flade. Este ensayo se realiza desde 1 hasta 4 Voltios con una velocidad de 2 mV/s ya que es la conclusión de los estudios en proyectos anteriores.

9.1.5.3. Cronoamperimetría

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

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

Los ensayos los realizamos para todos los casos a 2 Voltios para poder analizar después los resultados, ya que se encuentra dentro de la zona de pasivación.

9.1.6. Obtención de los resultados

Concluidos los experimentos, el potencióstato nos proporciona unos gráficos con los datos del potencial, intensidad y tiempo recogidos en cada experimento, a través del programa VoltaMaster4.

Con ayuda del medidor de espesor de revestimiento se medirá el espesor de la posible capa creada sobre el aluminio y posteriormente será analizada en el microscopio electrónico, scratch y el perfilómetro.

Este procedimiento se ha repetido para cada caso de estudio de nuestra investigación.

9.2. Al 7075 anodizado tratado con LIs puros

Este segundo proceso se llevó a cabo según el procedimiento anterior, la única diferencia es el tratamiento de anodizar el cual se define a continuación.

9.2.1. Conexión a la fuente de tensión (Proceso de anodizado)

El tratamiento de anodizar está descrito anteriormente y el proceso consiste en que, una vez montada la celda electrolítica, ésta se conectará a la fuente de tensión según la manera ilustrada a continuación:



Ilustración 34. Conexión de la celda electrolítica a la fuente de tensión

El proceso de anodizado consiste en someter a la placa de aluminio a un potencial constante de 13 voltios y una intensidad de entre 0,02 y 0,03 Amperios durante una hora. En la cavidad se coloca mediante una pipeta la disolución del ácido sulfúrico al 18% en peso. Una vez finalizado el proceso, se extrae el líquido utilizado y la celda sin desmontar es limpiada con agua y etanol, y secada posteriormente con la pistola de aire comprimido. Entonces, con ayuda del polímetro, se procede a comprobar si existe continuidad a través de la zona anodizada. Una característica de la capa de anodizado es que no deja pasar la corriente eléctrica. Por tanto, si existe continuidad a través de ella, el procedimiento de anodizado ha sido inefectivo. En caso contrario habrá sido exitoso.

Una vez comprobado que la capa de anodizado se ha realizado, se desmonta la celda y se mide la rugosidad de la misma mediante el medidor de espesor. La capa de anodizado tiene un espesor medio de entre 30 y 40 μm . Teniendo en cuenta que midiendo la rugosidad de la placa de aluminio pulida es menos de 0,2 μm , vemos que se forma una capa con un espesor considerable.

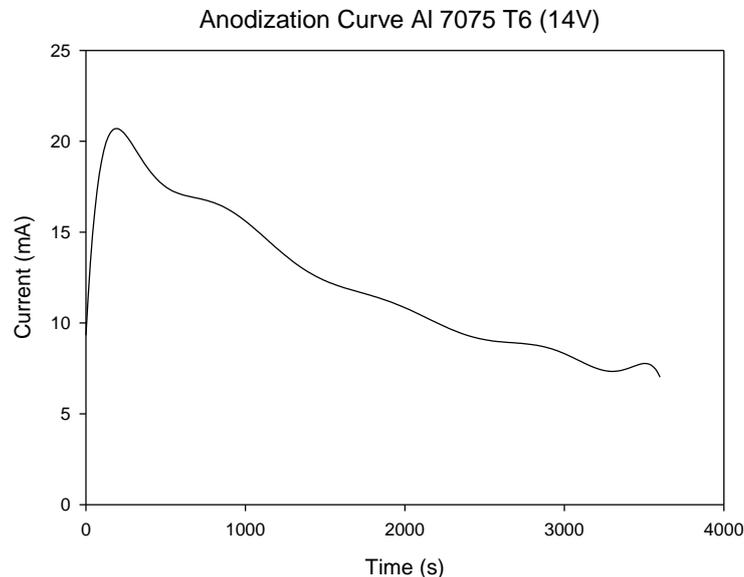


Ilustración 35. Representación gráfica de la intensidad frente al tiempo en el anodizado del AL 7075 con H₂SO₄ 18%.

9.3. AL 7075 anodizado tratado con la disolución al 20% de los LIs

El último caso de estudio es el tratamiento con los LIs al 20% en masa. El proceso es el mismo, simplemente que los análisis en el potenciostato se realizan con la disolución en vez de con los LIs puros.

CAPÍTULO V: DISCUSIÓN DE LOS ENSAYOS

10. ESTUDIO DEL ALUMINIO 7075 CON LEP 102 Y LEPO 102

10.1. Obtención de las curvas de polarización

En primer lugar se han obtenido las curvas de polarización del Al 7075 con LEP102 puro y LEPO 102 con el fin de tenerlas como referencia a la hora de aplicar los diferentes voltajes, para así intentar depositar en el aluminio, o bien fósforo, o bien el anión del LI que lo contiene. Las gráficas obtenidas fueron las siguientes:

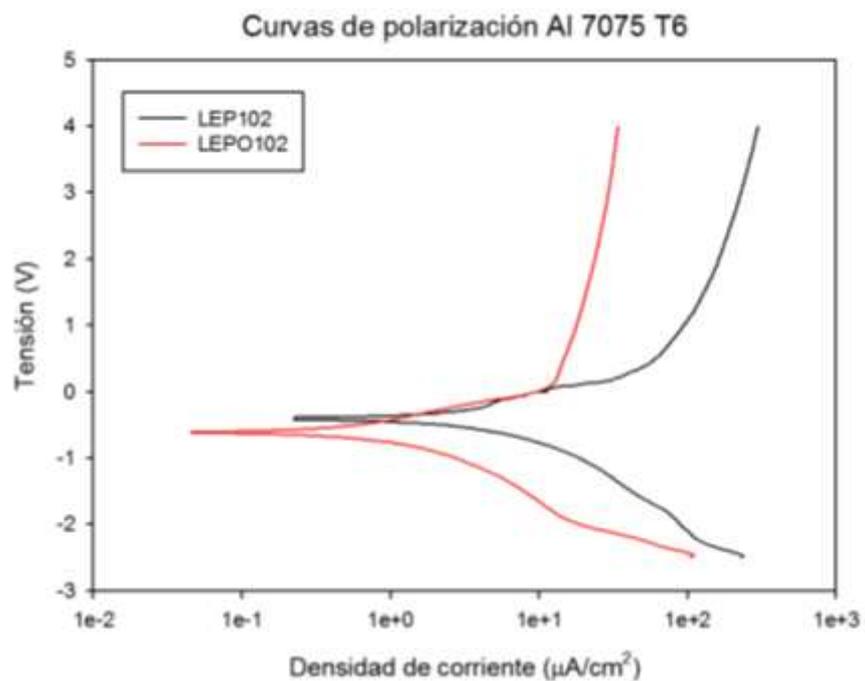


Ilustración 36. Curva de polarización del Al 7075 sin anodizar con LEP 102 y LEPO 102 puros

Como podemos observar no se observa zona de pasivación al realizar la curva de polarización, siendo todo zona activa de disolución tanto para el LEP 102 como para el LEPO 102, por lo que se descarta la posible anodización en LI puro. Esto puede ser debido a que por el pH nos encontramos en la zona de corrosión del diagrama de Pourbaix.

Si se trata de hacer reaccionar el Al con el LI puro como se ha hecho con el Mg, al comparar las curvas de polarización vemos que las densidades de corriente en el Al son de casi 2 órdenes de magnitud inferiores, por lo que su resistencia a la corrosión provocada por el LI es mayor, es decir, su capacidad de reacción es menor.

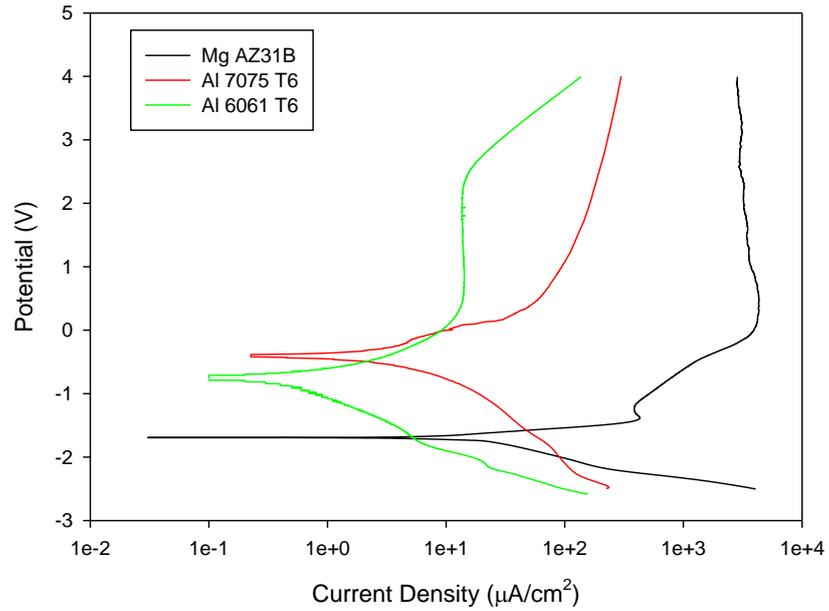


Ilustración 37. Curva polarización del Al 7075, AL 6061 y Mg.

En segundo lugar hemos obtenido la curva de polarización del AL7075 anodizado con 20% LEP 102 y se ha comparado con la del AL6061 anodizado con 20% LEP 102:

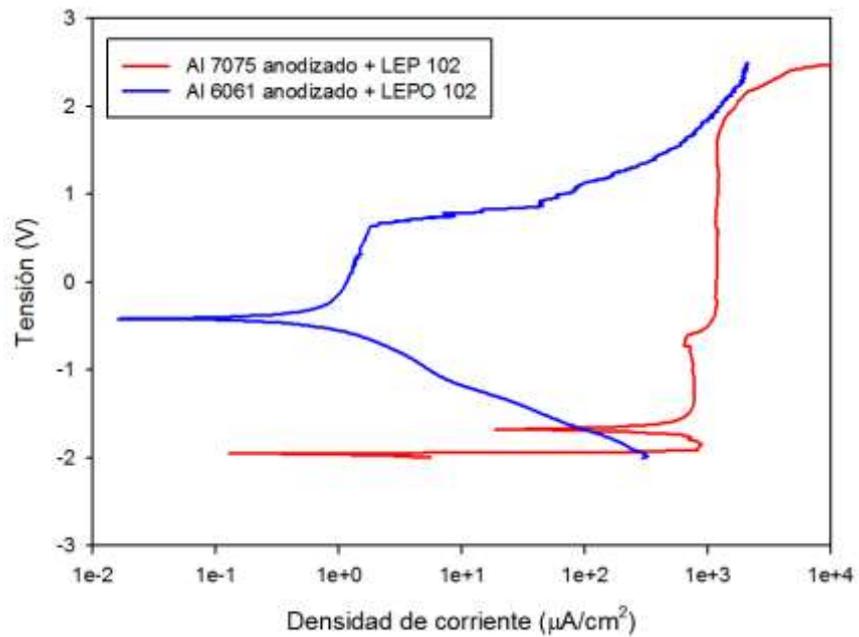


Ilustración 38. Curvas de polarización del AL 7075 con 20% LEP 102 y AL 6061 con 20% LEP 102

Finalmente, hemos obtenido las curvas de polarización de LEP 102 20% y de LEPO 102 20 % sobre el aluminio anodizado:

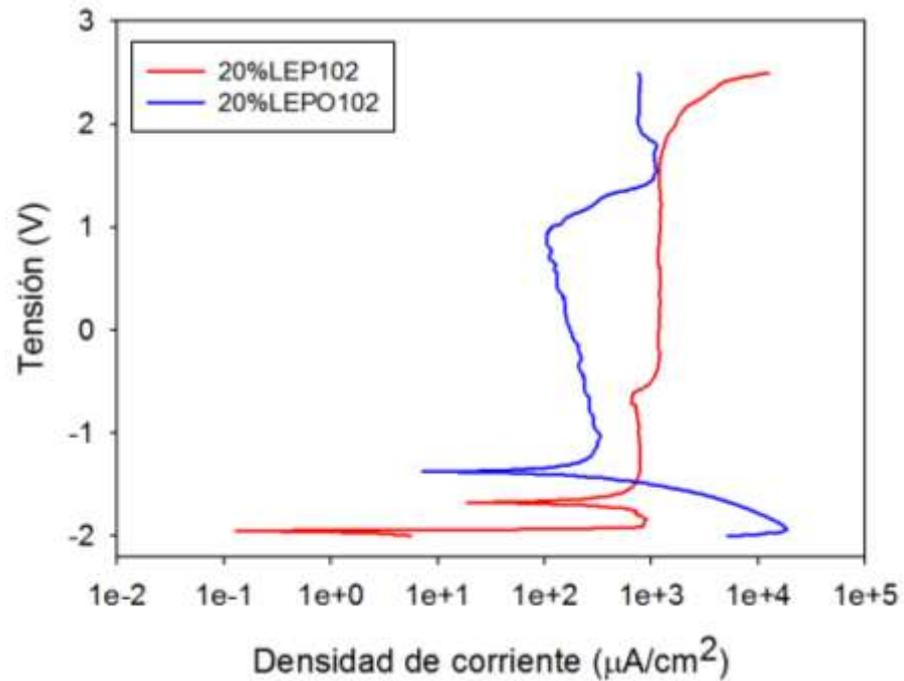


Ilustración 39. Curva de polarización del Al 7075 anodizado con LEP 102 20% y LEPO 102 20 %

En la disolución al 20%LEP102 si aparece una zona estable de pasivación desde -0,4 hasta 1,5V, aunque con corrientes del orden de 1 mA/cm2. En la disolución al 20%LEPO102 aparecen zonas de pasivación a partir de 1,5V.

El pH de la disolución 20% LEP 102 es de 5 y el de la disolución 20% LEPO 102 es de 3,5. Esto puede ser una razón para que existan zonas de pasivación en la disolución de LEP 102 y no en la de LEPO 102.

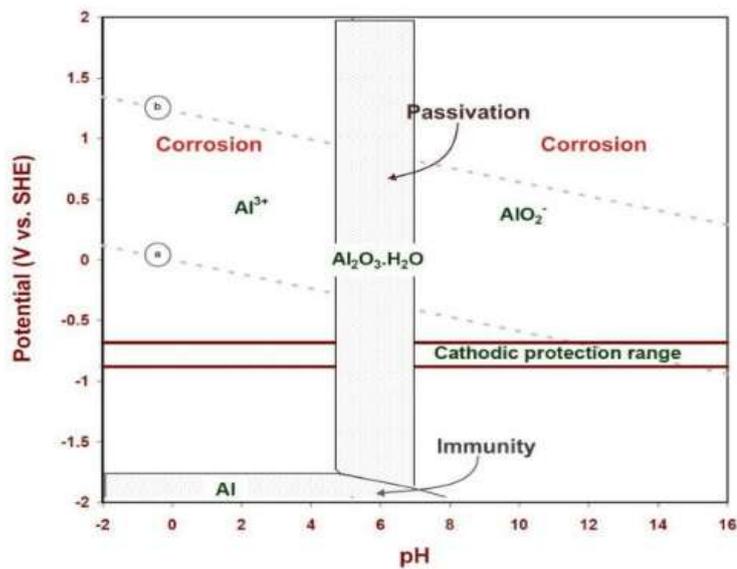


Ilustración 40. Diagrama de Pourbaix del Aluminio

Como hemos podido comprobar, el Al7075 anodizado muestra una región de pasivación para ambas soluciones de LI. Por lo tanto, se seleccionaron los potenciales dentro de estas regiones de pasivación (1V para LEP 102 y 2,2V para LEPO 102), y fuera de ella (2V y 4V para LEP 102 , y 1V para LEPO 102).

10.2. *Cronoamperimetrías 20 % LEP 102 y 20% LEPO 102*

Con el objetivo de crear capas protectoras sobre el aluminio, se llevó a cabo el presente experimento, el cual consistió en someter al aluminio a un valor fijo de tensión durante una hora.

En estas condiciones, en las siguientes ilustraciones podemos observar los resultados del estudio:

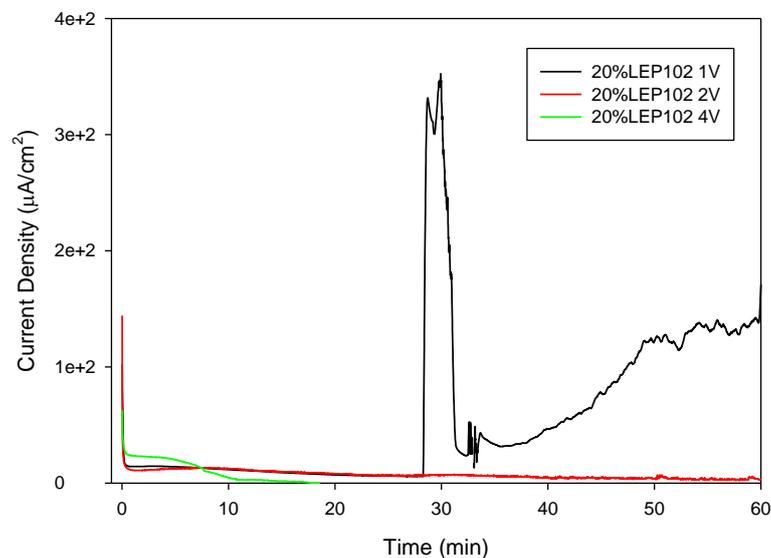


Ilustración 41. Cronoamperimetría de la disolución 20% LEP 102 a distintos voltajes fijados.

Como podemos observar, al aplicar el voltaje de 1V, transcurridos 30 minutos se produce un incremento brusco de intensidad, que podría corresponderse con fenómenos de repasivación en la disolución de 20% LEP 102.

Además los voltajes de 2 y 4V no provocan ninguna respuesta en intensidad en el aluminio anodizado con 20% LEP 102.

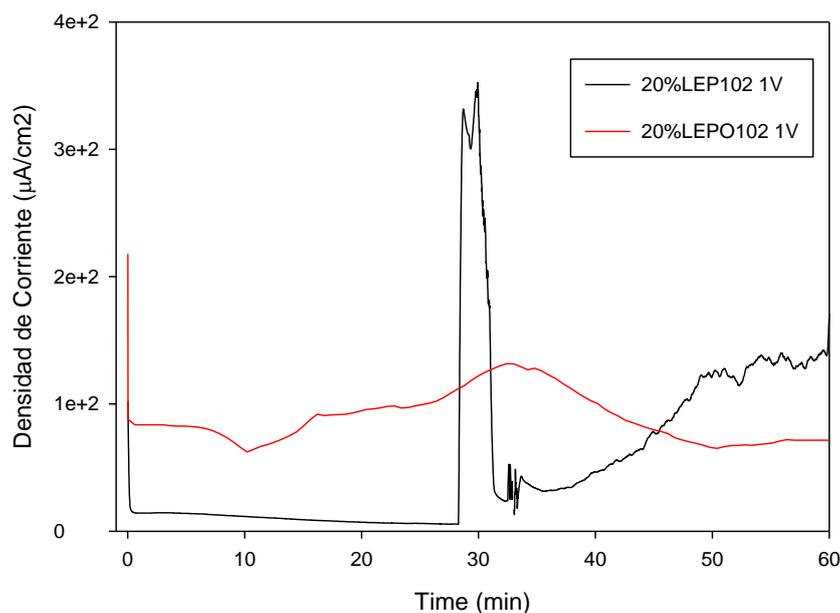


Ilustración 42. Cronoamperimetría de 20% LEP 102 y 20% LEPO 102 a 1 V

En la gráfica de comparación entre ambos LI, en la disolución de LEPO 102, al aplicar 1V, la densidad de corriente oscila alrededor de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante los 60 minutos.

11. MÉTODOS DE ANÁLISIS DEL ALUMINIO 7075 ANODIZADO Y LEP 102

11.1. Resultado del estudio Scratch sobre aluminio 7075 anodizado tratado con LEP 102

La resistencia a la abrasión después del tratamiento con los líquidos iónicos se ha estudiado mediante ensayos de rayado bajo carga progresiva, y en comparación con el rendimiento del material sin protección y la aleación de anodizado. Mientras la anodización convencional sólo mejora la resistencia a la abrasión de Al7075 en un 30%, se obtiene la máxima reducción de la profundidad de penetración(que corresponde a la máxima carga aplicada en el extremo de las huellas), 86% con respecto a Al7075 y 79% con respecto a la aleación de anodizado, para el material tratado con LEP 102 en 1V, en la región de pasivación.

Por el contrario, la aplicación de tensiones fuera de la región de pasivación reduce la resistencia a la abrasión, no sólo con respecto al material anodizado, sino también con respecto a la aleación Al7075 sin tratar.

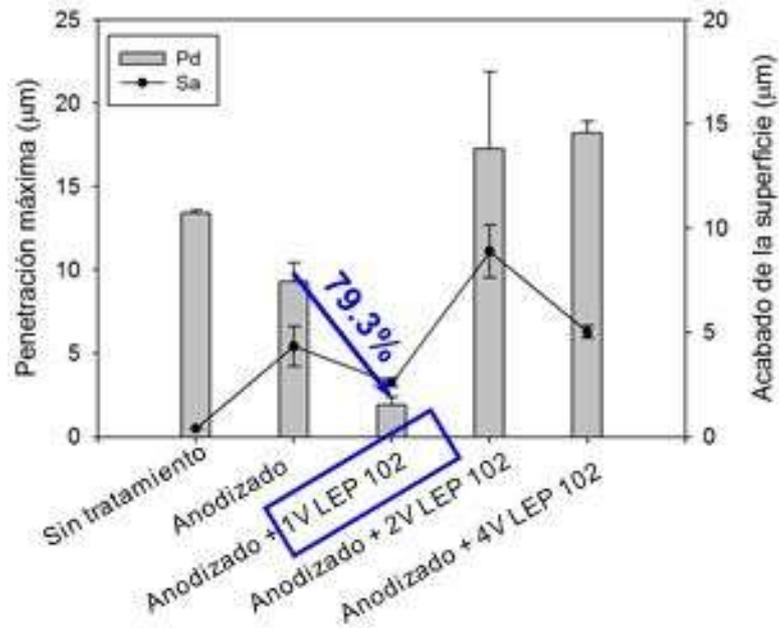


Ilustración 43. Representación gráfica del acabado de la superficie con LEP 102 y la penetración máxima para los distintos casos de estudio

11.2. Resultado del estudio del perfilómetro sobre aluminio 7075 anodizado tratado con LEP 102

A continuación se reflejan las imágenes obtenidas de cada huella sobre cada caso:

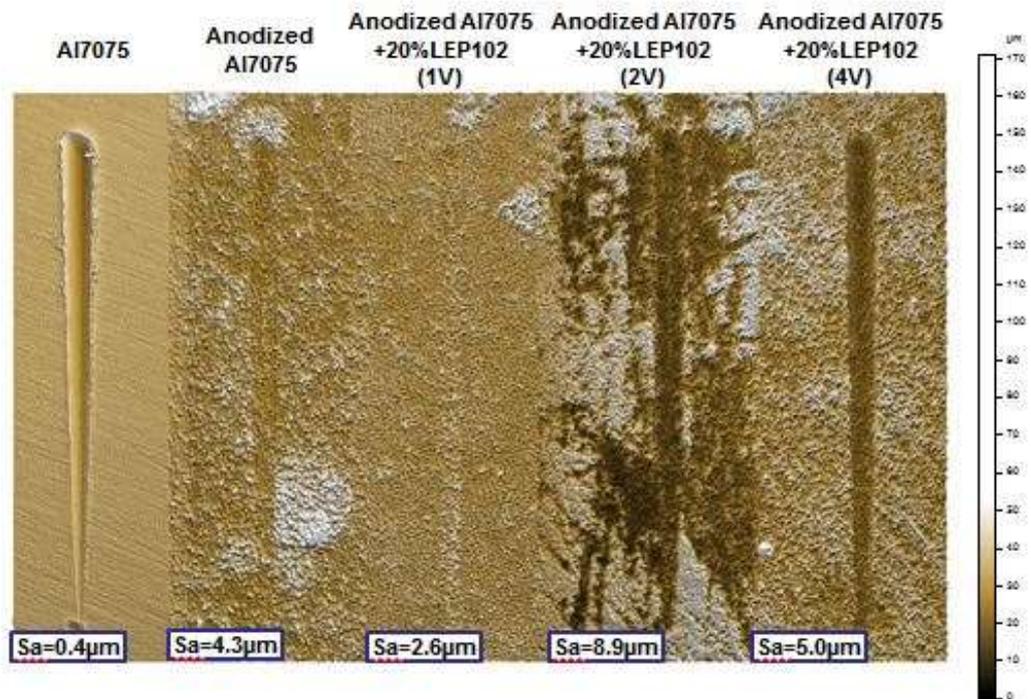


Ilustración 44. Profundidad de las huellas de los diferentes ensayos

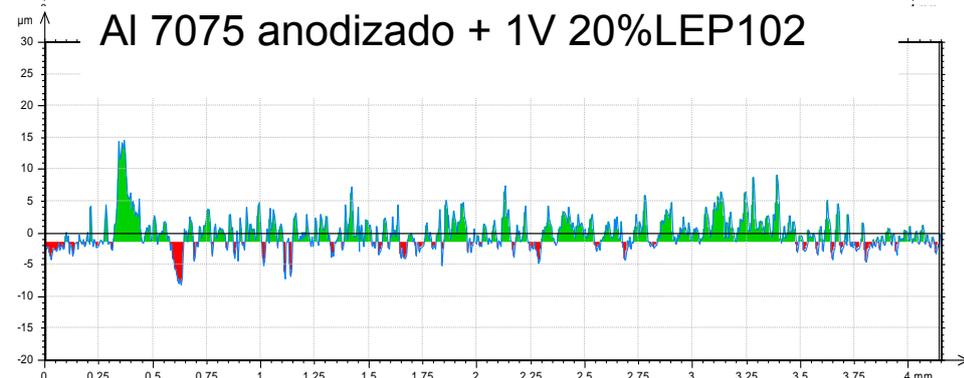
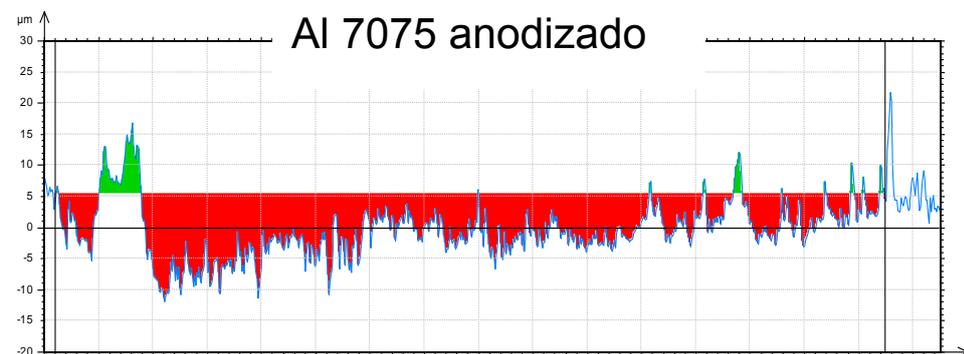
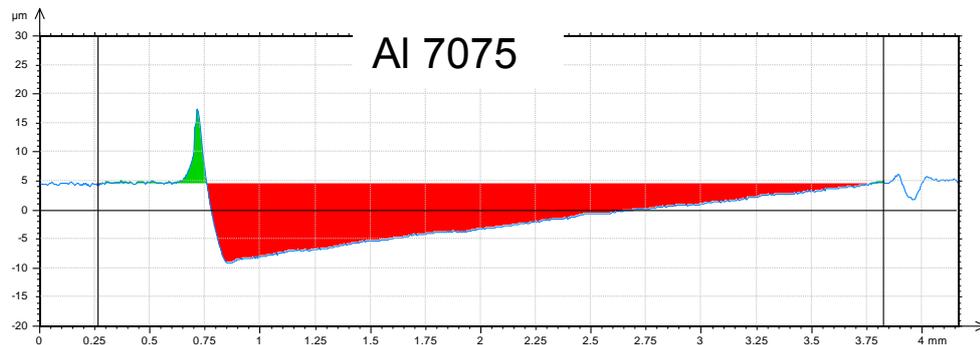
Como hemos visto con el estudio del Scratch, si aplicamos tensiones que estén fuera de la zona de pasivación del material, se reduce la resistencia a la abrasión, no sólo con respecto al material anodizado, sino también con respecto a la aleación AL 7075 sin haberle aplicado ningún tratamiento.

Estos resultados han sido confirmados por los perfiles de sección transversal de las huellas de abrasión (Scratch), los cuales se muestran a continuación mediante unas gráficas que nos muestran la profundidad de las huellas. El Al7075 pulido sin tratamiento muestra una profundidad de penetración creciente progresivamente a medida que se incrementa la carga aplicada. La anodización aumenta la rugosidad de la superficie y produce una huella de abrasión cuya profundidad muestra alguna proporcionalidad a la carga aplicada.

Después del tratamiento con LEPO 102 a 1V, no se observa ninguna marca de desgaste real, y el daño de la superficie es insignificante para todo el rango de la carga aplicada.

El revestimiento falla desde el inicio de la penetración, a cargas aplicadas muy bajas, para el caso de AL 7075 anodizado + LEPO 102 (2V), y en particular para el AL 7075 anodizado + LEPO 102 (4V), que presenta un severo desgaste a lo largo de toda la cicatriz.

A continuación se muestra las gráficas que representan la profundidad de penetración para cada caso:



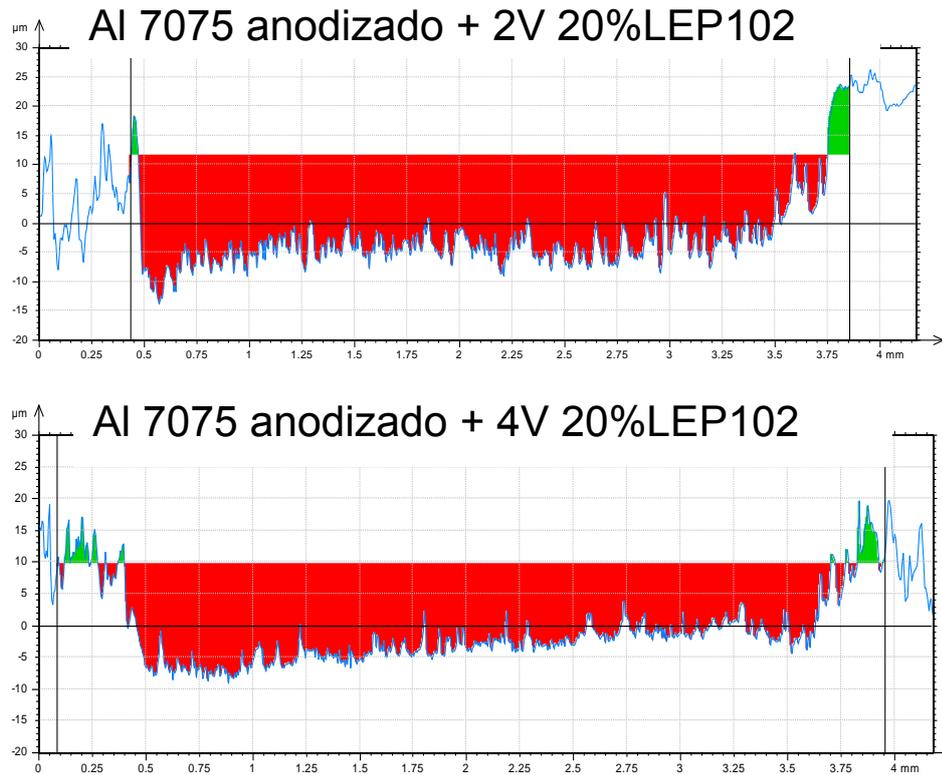
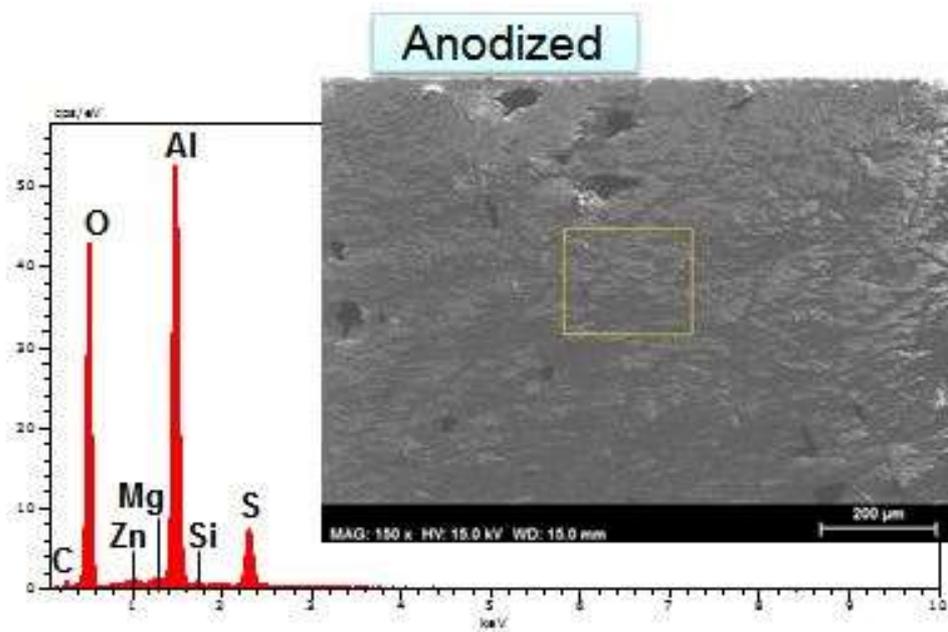
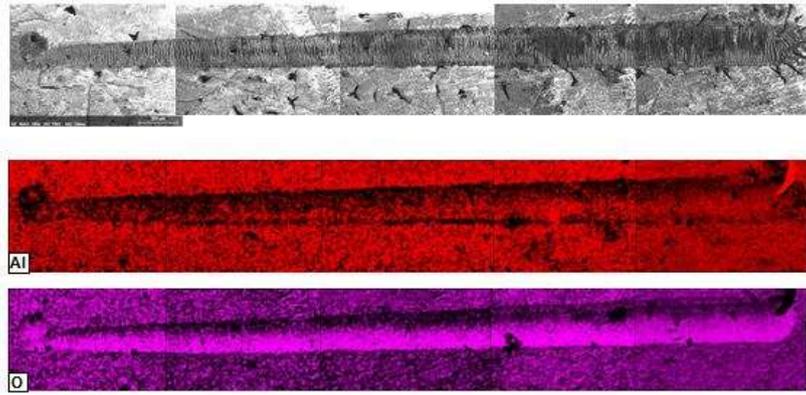


Ilustración 45. Representación gráfica de la profundidad de cada huella

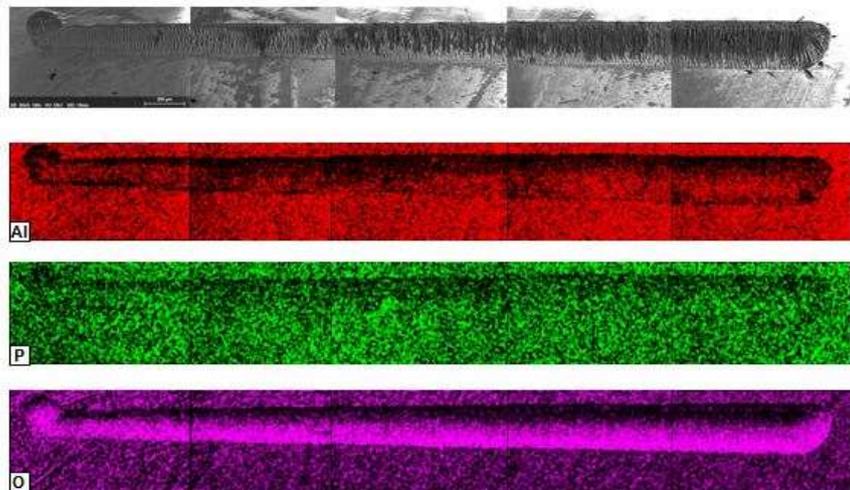
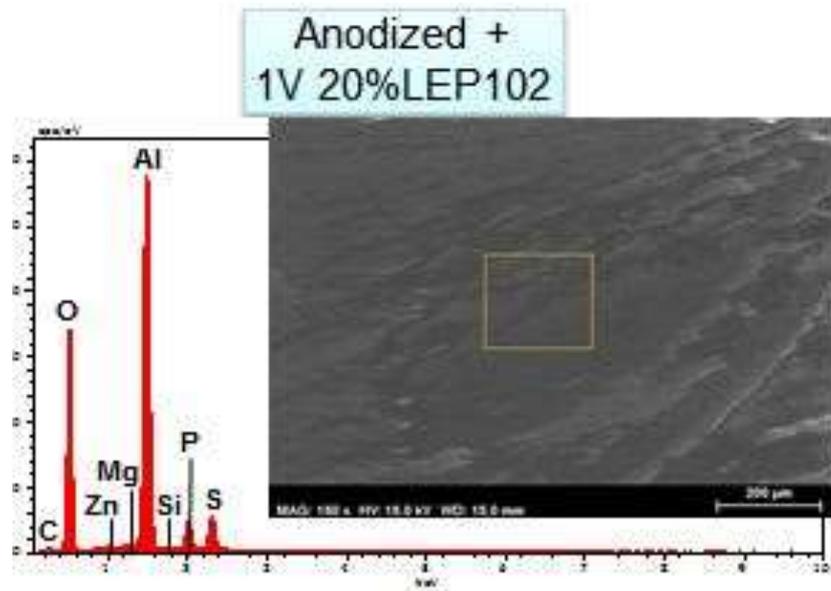
11.3. Resultado del microscopio electrónico (SEM) sobre aluminio 7075 anodizado y LEP 102

11.3.1.AL 7075 anodizado





11.3.2.AL 7075 anodizado + 20% LEP 102 a 1V



11.3.3.AL 7075 anodizado + 20% LEP 102 a 4V

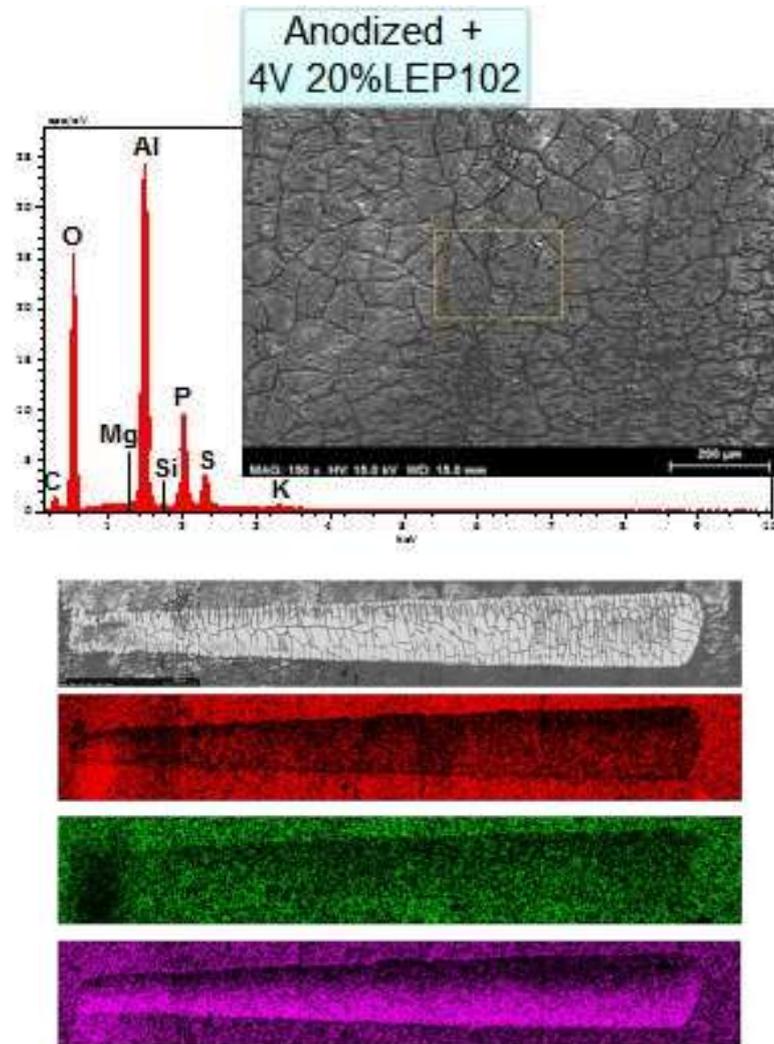


Ilustración 46 Imágenes sobre la composición y las huellas de los distintos casos de estudio con LEP 102

Se puede ver como el P está presente en la capa de anodizado después de las cronoamperimetrías, en un % atómico algo superior al 2% para 1V, y hasta un 7% en la de 4V.

Sin embargo, a 2V se comienzan a ver unos “granos” en la superficie del aluminio anodizado, que a 4 V son totalmente visibles, que pueden indicar que se ha producido la disolución o ataque de la capa de anodizado y por tanto su debilitamiento, como posteriormente se comprueba al realizar los ensayos de Scratch.

Como conclusión de estos análisis podemos ver que el tratamiento con LI proporciona:

- ✓ La presencia de fósforo en la superficie de las muestras tratadas con líquido iónico.
- ✓ La presencia de azufre proveniente del proceso de anodizado
- ✓ Para el tratamiento fuera de la zona de pasivación, la cantidad de fósforo aumenta.

12. MÉTODOS DE ANÁLISIS DEL ALUMINIO 7075 ANODIZADO Y LEPO 102

12.1. Resultado del estudio Scratch sobre aluminio 7075 anodizado tratado con LEPO 102

Como podemos ver en la siguiente gráfica, tomando el material anodizado como referencia, el tratamiento con LEPO 102 bajo 2,2 V da una penetración máxima del 46%, es decir es dónde se presenta mayor resistencia a la abrasión y además presenta menores valores de rugosidad.

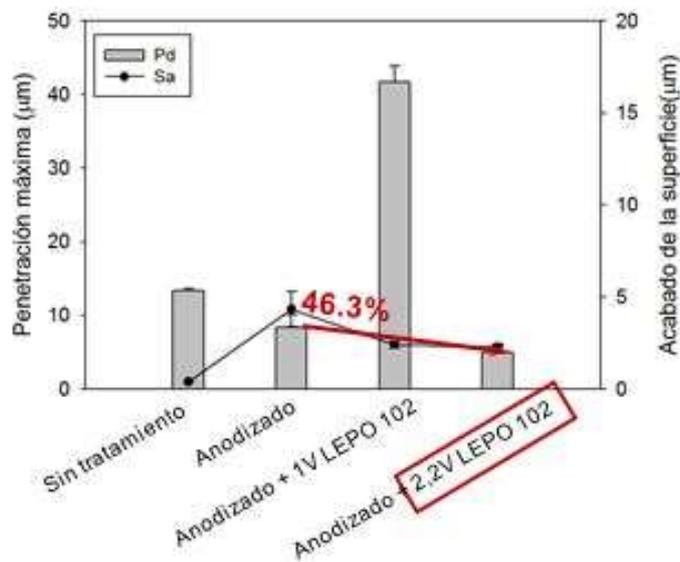


Ilustración 47. Representación gráfica del acabado de la superficie con LEPO 102 y la penetración máxima para los distintos casos de estudio

12.2. Resultado del estudio del perfilómetro sobre aluminio 7075 anodizado tratado con LEPO 102

El revestimiento obtenido por anodizado Al7075 + LEPO 102 en 2,2 V muestra la existencia de una carga aplicada crítica de 8N a partir del cual comienza el aumento de la profundidad de penetración.

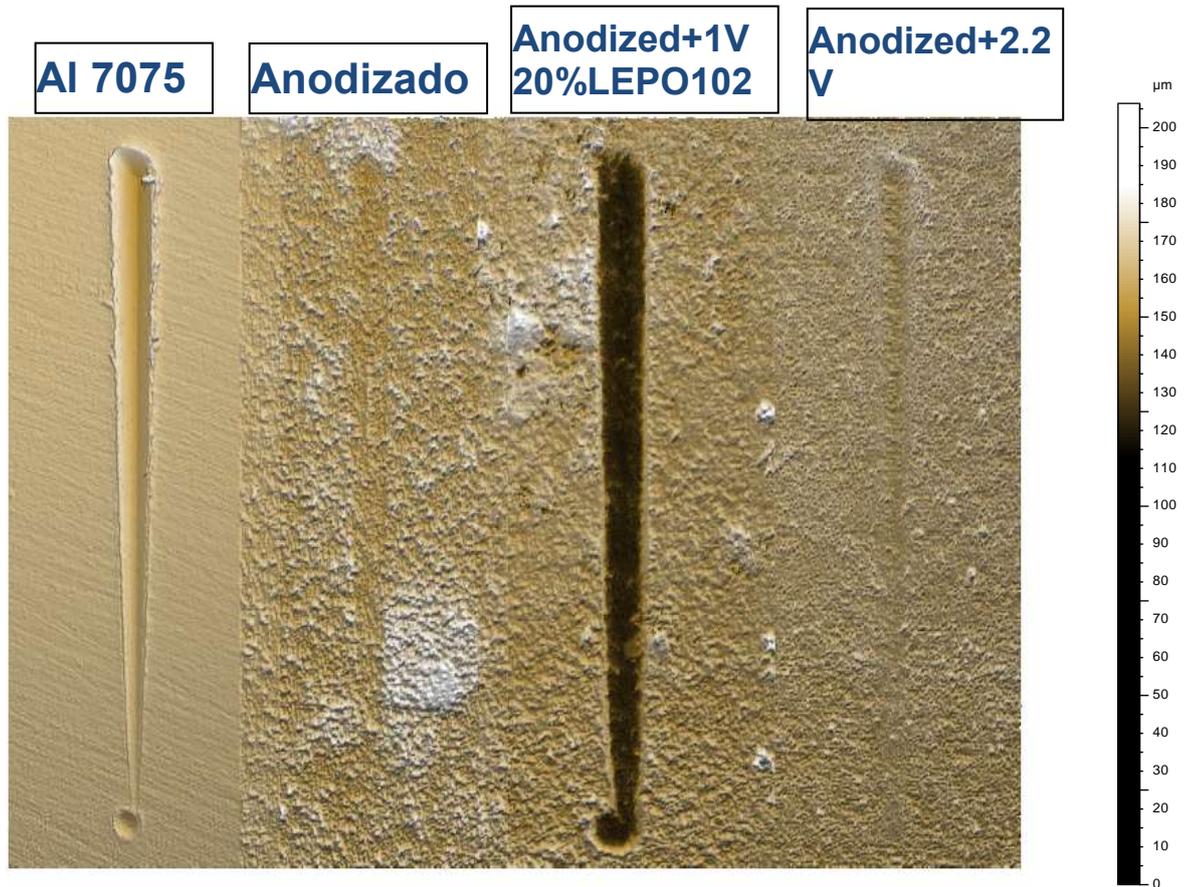
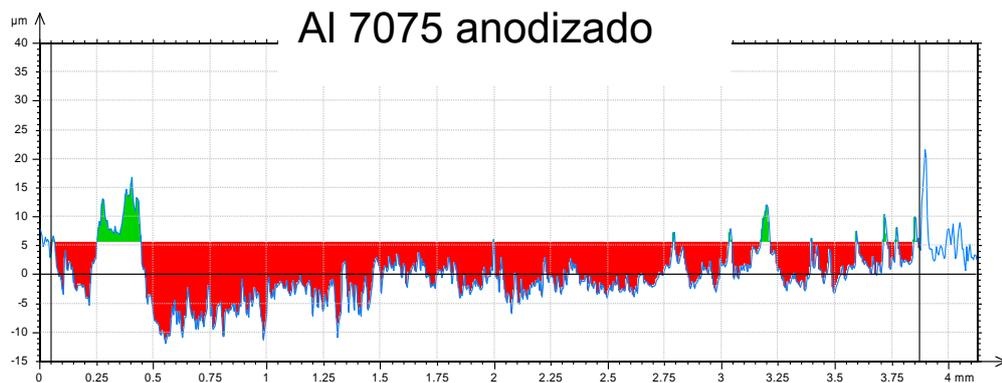
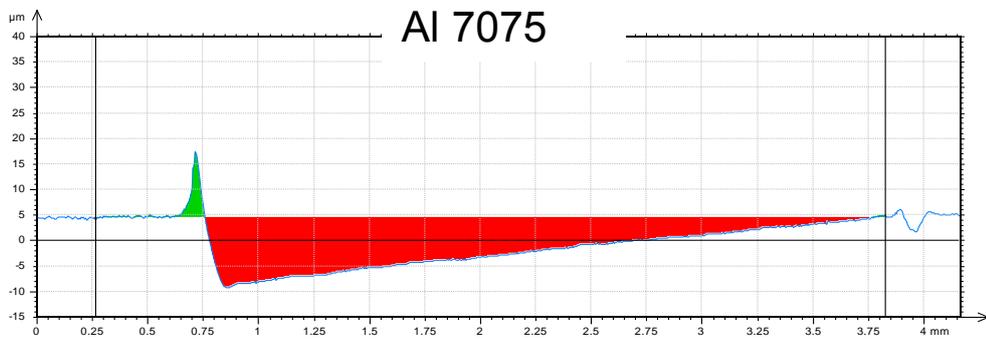


Ilustración 48. Profundidad de las huellas de los diferentes ensayos

A continuación se refleja las gráficas de la profundidad para el caso del LEPO 102:



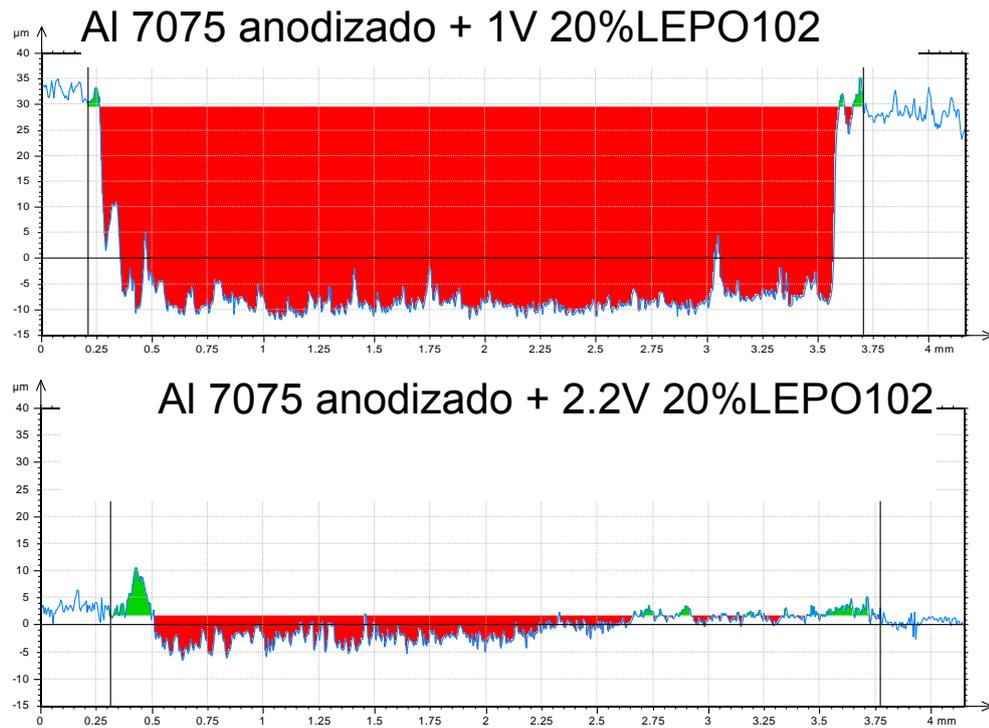
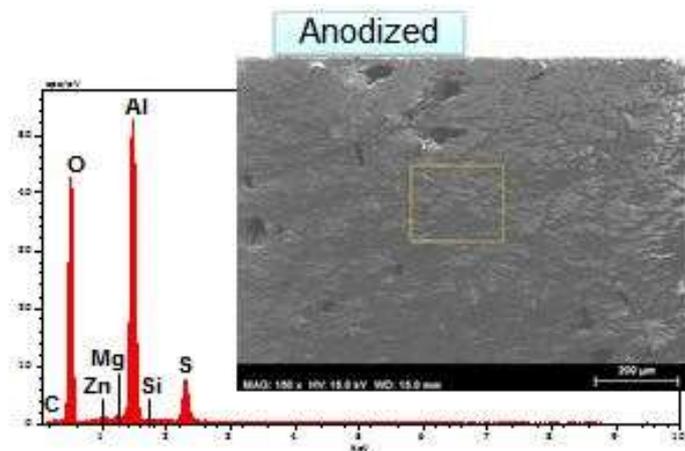


Ilustración 49. Representación gráfica de la profundidad de cada huella

Estos resultados muestran el mejor rendimiento de las especies de LEP 102 con respecto a la de LEPO 102, y la necesidad de aplicar potenciales dentro de la zona de pasivación (1V para LEP 102 y 2,2 V para LEPO 102) a fin de evitar la disolución y la alta reactividad.

El rendimiento diferente obtenida para cada IL podría estar relacionada con las diferentes aniones y los diferentes acidez de sus soluciones de agua. El bajo pH de la solución de fosfato agua IL induciría la disolución de la capa de anodizado, mientras que la modificación de la capa de alúmina por el fosfonato IL produciría una capa más resistente.

12.3. Resultado del microscopio electrónico (SEM) sobre aluminio 7075 anodizado y LEPO 102



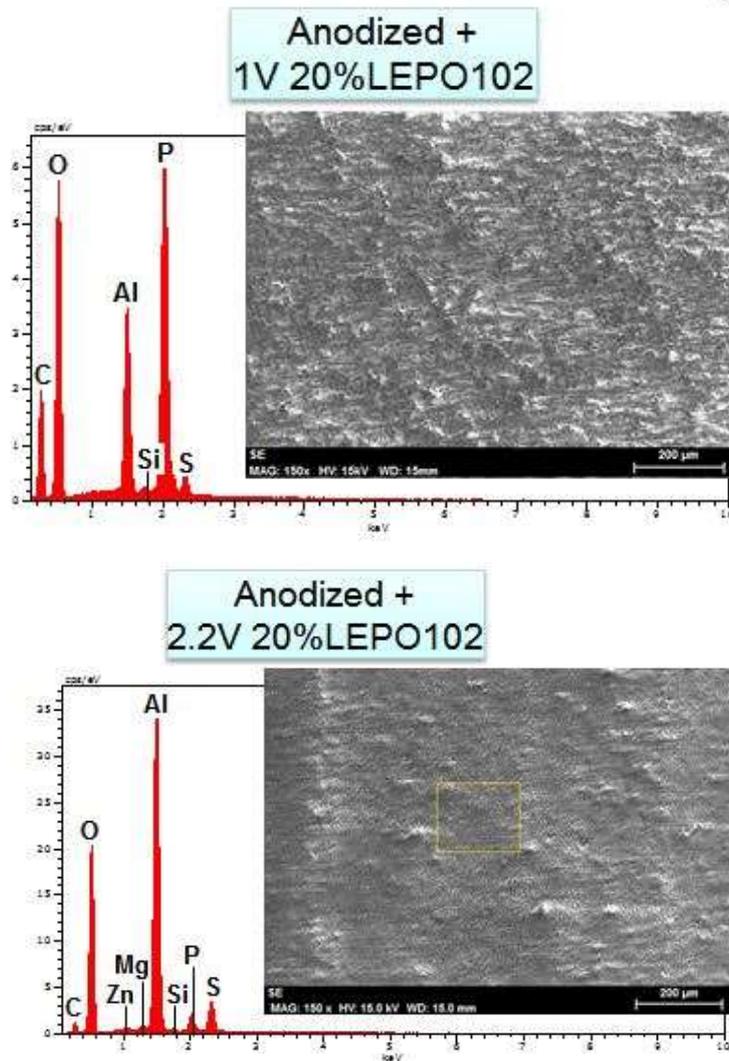


Ilustración 50. Imágenes sobre la composición de los distintos casos de estudio con LEPO 102

CAPITULO VI: CONCLUSIONES

- 1- La capa superficial de la aleación de Al7075 T6 anodizado se ha modificado mediante tratamiento electroquímico con soluciones acuosas de líquidos iónicos de fosfonato y fosfato.

Los recubrimientos superficiales resultantes se modifican por la presencia de los aniones LI, y muestran mayor resistencia a la abrasión bajo rayado con respecto a la aleación de anodizado, aunque únicamente cuando las tensiones aplicadas están dentro de la región de pasivación correspondiente. Los voltajes aplicados por debajo o por encima de esas regiones reducen la resistencia a la abrasión de los revestimientos.

- 2- Mediante el tratamiento con el LEP 102 se consigue una mejora del 79% con respecto a la superficie únicamente anodizada, mientras que con el LEPO 102 la mejora es del 46%. Esta diferencia puede atribuirse a los distintos valores de pH de las disoluciones de LI.
- 3- Los resultados presentados aquí abren una nueva aplicación tribológica de los líquidos iónicos, más allá de su uso como lubricantes o aditivos de lubricantes.
- 4- Recordamos que nuestro objetivo era estudiar la composición de los recubrimientos de superficie para ver si se obtenía una capa principalmente de fósforo que nos sirva de protección ante la abrasión. El tratamiento de Al7075 anodizado con LEPO 102, en 2,2 V da resultado en energías de enlace muy similares a los obtenidos para las especies de LEP 102 en 1V. Es decir, podemos decir que para estos dos voltajes podemos afirmar la formación de la capa de protección, ya que según el SEM el contenido en fósforo es elevado.
- 5- Concluimos con que después de anodización, el tratamiento con líquidos iónicos dentro de la región de pasivación reduce la rugosidad superficial y aumenta la resistencia a la abrasión.

BIBLIOGRAFÍA

- Ana Eva Jiménez Ballesta. "Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, (2007)
- David Dakir Martínez Ben Amar. "Resistencia a la abrasión de recubrimientos sobre aleaciones de aluminio obtenidos por inmersión y por ensayos electroquímicos a partir de líquidos iónicos". PFC. Universidad politécnica de Cartagena, (2013)
- Jose Manuel Espejo Pérez. "Estudio de la formación de capas sobre aleaciones de aluminio mediante reacción con líquidos iónicos derivados del fosfonato". PFC. Universidad Politécnica de Cartagena, (2014)
- Tulia Espinosa Rodríguez. "Estudio del comportamiento tribológico y de las interacciones de superficiales de nuevos nanofluidos iónicos". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, (2015).
- Daniel Manzanares Gardía. "estudio electroquímico de la modificación de la resistencia a la corrosión de la aleación al 6061 en presencia del líquido iónico lep 102". PFC. Universidad Politécnica de Cartagena, (2015).
- Lee W., "*The anodization of Aluminum for Nanotechnology Applications*", Corrosion 62 (2010) 57-63
- Birbilis N., Howlett P.C., MacFarlane D.R., Forsyth M., "*Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment*", Surface and Coatings Technology 201 (2007) 4496-4504