



Universidad
Rey Juan Carlos

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

Curso académico 2006-2007

Proyecto Fin de Carrera


**COMPORTAMIENTO A CORROSIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS CON
APLICACIONES ELECTRÓNICAS**

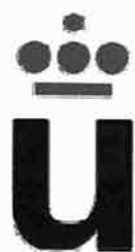
Autor: Zayra Gutiérrez Arévalo

Directores: M^a Victoria Utrilla Esteban y

Claudio J. Múnez Alba

PI-1178

CAMPUS DE MOSTOLES	
	
E	
R.	69.885
Proc.	DOMESTICO
R. B.	
R. E.	



Universidad
Rey Juan Carlos



**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

Curso académico 2006-2007

Proyecto Fin de Carrera

**COMPORTAMIENTO A CORROSIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS CON
APLICACIONES ELECTRÓNICAS**

Autor: Zayra Gutiérrez Arévalo

Directores: M^a Victoria Utrilla Esteban y

Claudio J. Múnez Alba



Dña. M^a Victoria Utrilla Esteban y D. Claudio J. Múnez Alba profesores del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación con el título **“Comportamiento a corrosión de materiales compuestos con aplicaciones electrónicas”** que constituye la Memoria correspondiente al Trabajo Fin de Carrera presentada por **Zayra Gutiérrez Arévalo** y ha sido realizada bajo nuestra dirección en los Laboratorios del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 12 de Febrero de dos mil siete.

Fdo. Dña. M^a Victoria Utrilla Esteban

Fdo. D. Claudio J. Múnez Alba

En unas pocas líneas me gustaría agradecer a todas las personas que me han ayudado y apoyado, de una forma u otra, a realizar este proyecto.

A mis directores de proyecto, M^a Victoria Utrilla y Claudio J. Múñez por haber sido tan pacientes conmigo, haberme aconsejado en todo momento y por su gran ayuda siempre que la he necesitado.

A mis niñas, Ana y Tamara, con las que he estado hasta el final en todos los años de carrera, que no han sido pocos. Gracias Ana, por ser siempre quien me escucha cuando me he desesperado, por ayudarme siempre, por apoyarme en momentos difíciles y sobretodo por haber encontrado en ti un pilar y una amiga para siempre. A Tamara, por enseñarme tantas cosas, por ser tan auténtica, por soportarme cuando te he sacado de quicio y por estar a mi lado. Gracias chicas, sin vosotras no hubiera sido lo mismo mi paso por la Universidad.

A mis amigas May y Cris Flowers por haber compartido con vosotras muchas horas de estudio en la biblioteca y momentos muy divertidos.

A Jorge por aguantarme, escucharme, quererme, comprenderme y sobretodo no tomarse en serio mis agobios durante el desarrollo del proyecto. Muchas gracias por ser como eres y por permanecer siempre a mi lado de modo incondicional.

Por último, pero no por ello menos importante, a lo más grande que tengo en el mundo, a mi familia. A mi madre, mi padre, a mi hermana Saray, porque han tenido que leerse mi proyecto sin tener ni idea de Materiales, pero aún así, han sabido aconsejarme en todo momento y con ellos me he desahogado innumerables veces. Por supuesto a mi abuela Julia, quien sé, se va a sentir muy orgullosa de mí por haber terminado la carrera. Gracias por todo.

A todos y cada uno de ellos, GRACIAS.

Zayra

ÍNDICE

1. RESUMEN	Pág. 5
2. INTRODUCCIÓN	Pág. 7
2.1. Materiales compuestos	Pág. 7
2.2. Componentes del material	Pág. 8
2.2.1. Matriz	Pág. 8
2.2.2. Refuerzos	Pág. 9
2.2.2.1 Materiales reforzados de manera continua	Pág. 10
2.2.2.2 Materiales reforzados de manera discontinua	Pág. 11
2.2.3. Efecto del refuerzo sobre las propiedades de los materiales	Pág. 12
2.3. Materiales compuestos de matriz metálica reforzado con SiC	Pág. 13
2.3.1. Carburo de Silicio	Pág. 13
2.3.1.1 Whiskers de SiC	Pág. 14
2.3.1.2 Partículas de SiC	Pág. 14
2.4. Recubrimientos de materiales compuestos	Pág. 15
2.4.1. Recubrimientos	Pág. 15
2.4.2. Recubrimientos químicos de níquel	Pág. 17
2.4.3. Deposición de níquel por electroless	Pág. 17
2.4.3.1 Propiedades del electroless	Pág. 20
2.4.3.2 Factores que influyen en el recubrimiento de níquel	Pág. 20
2.5. Corrosión de materiales	Pág. 21
2.5.1. Corrosión del aluminio	Pág. 23
2.5.2. Corrosión electroquímica	Pág. 24
2.5.2.1 Corrosión por picadura	Pág. 25
2.5.2.2 Corrosión marina	Pág. 26
2.6. Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz cerámica	Pág. 27
3. OBJETIVOS	Pág. 30
4. METODOLOGÍA	Pág. 32
4.1. Material	Pág. 32
4.2. Ensayos electroquímicos	Pág. 32
4.2.1. Equipo experimental	Pág. 33
4.2.2. Curvas de polarización anódica	Pág. 33
4.2.3. Curvas de polarización cíclica	Pág. 37

4.2.4. Determinación de la velocidad de corrosión	Pág. 41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	Pág. 44
5.1. Material a ensayar	Pág. 44
5.2. Ensayos con H ₂ SO ₄	Pág. 45
5.2.1. Comportamiento activo-pasivo del material	Pág. 45
5.2.2. Velocidad de corrosión	Pág. 50
5.3. Ensayos con NaCl	Pág. 52
5.3.1. Cálculo de los potenciales de picadura	Pág. 52
5.3.2. Influencia del espesor en la velocidad de corrosión	Pág. 57
6. CONCLUSIONES	Pág. 63
7. BIBLIOGRAFÍA	Pág. 65



RESUMEN

1. RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz metálica han sido destinados especialmente a aplicaciones estructurales en la industria automovilística, aeroespacial, militar, eléctrica y electrónica, las cuales usualmente exigen alta rigidez y resistencia. Para el caso de las aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico, el diseño de propiedades termomecánicas y termofísicas, con una máxima transferencia de calor combinada con una mínima distorsión térmica, es la clave para que estos materiales sean los candidatos ideales.

Los materiales compuestos utilizados para aplicaciones de encapsulado electrónico son los sistemas SiC/Al, C_{diamante}/Cu, C_{grafito}/Cu, C/C y B/Al. De todos ellos, los compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC son los que combinan los valores de coeficiente de dilatación térmica más ajustados (además de ser variables en función del porcentaje de partículas de fases cerámica), una elevada conductividad térmica, una reducida densidad y valores de resistencia y rigidez específicos destacados. Reuniendo estas características se podría evitar que se generen tensiones inducidas térmicamente que a menudo son la causa más probable de fallo en este tipo de aplicaciones.

El presente proyecto se centra en el estudio de la influencia del tipo de recubrimiento de níquel en el comportamiento a corrosión de materiales compuestos Al/SiC con alto porcentaje de refuerzo, para lo que se realizarán diferentes ensayos electroquímicos.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1 MATERIALES COMPUESTOS

La mayoría de las tecnologías modernas requieren materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los metales, las cerámicas y los polímeros convencionales de forma individual. Esta necesidad es muy evidente en aplicaciones espaciales, subacuáticas y en los transportes. Por ejemplo, en la industria aeronáutica se solicita cada vez más materiales de baja densidad que sean resistentes y rígidos, pero también resistentes al impacto, a la abrasión y a la corrosión.

Normalmente los materiales más resistentes son relativamente densos y un incremento de la resistencia y de la rigidez se traduce generalmente en una disminución de la resistencia al impacto.

Las combinaciones de propiedades de los materiales se han ampliado mediante el desarrollo de materiales compuestos. Son materiales multifase obtenidos artificialmente. Las fases constituyentes deben ser químicamente distintas y separadas por una intercara. Por este motivo, la mayoría de las aleaciones metálicas y muchas cerámicas no encajan en esta definición, ya que sus múltiples fases se forman como consecuencia de fenómenos naturales.

El diseño de materiales compuestos ha combinado ciertos metales, cerámicas y polímeros para producir una nueva generación de materiales extraordinarios que se han creado para mejorar la rigidez, tenacidad y resistencia a la tracción tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas [1].

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos fases, una denominada **matriz** la cual es continua y rodea a la otra, **fase dispersa**. Las propiedades de los materiales compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de las fases dispersas [1].

2.2 COMPONENTES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

2.2.1 Matriz

Las funciones de la matriz en un material compuesto son, por un lado mantener el refuerzo en su posición de trabajo y por otro, distribuir la carga entre ellos. Como se ha mencionado es la fase continua, pero además es, en general, el componente más débil del material y por ello el más susceptible a la aparición de defectos por daño accidental o de fabricación.

De las diferentes clasificaciones que podemos hacer de los materiales compuestos, quizás la más importante sea la que se refiere a su matriz, y en la cual podemos identificar tres grupos principales [2]:

a. Materiales compuestos de matriz metálica (Metal Matrix Composites (MMCs)) →

Han sido desarrollados principalmente para componentes aeroespaciales y de motores de automoción. Poseen alta resistencia y muy bajo peso. Los mayores esfuerzos se han dirigido a la obtención de MMCs de baja densidad, con matriz de aleación ligera, entre los que ha destacado el grupo de los materiales basados en el aluminio, por su amplio rango de aleaciones, numerosas posibilidades de tratamiento térmico y procesado bastante flexible.

Se clasifican en tres grandes grupos, de acuerdo con el tipo de refuerzo incorporado: reforzados con fibra continua, con fibras discontinuas y con partículas. Así, encontramos como ejemplos de los materiales compuestos de matriz metálica las aleaciones de aluminio con refuerzos de fibras de boro, partículas de alúmina, carburo de silicio, etc.

b. Materiales compuestos de matriz cerámica → Son más recientes y mejoran las propiedades mecánicas como la resistencia y tenacidad de los materiales cerámicos tradicionales, especialmente en rangos de bajas temperaturas. También se clasifican de acuerdo con el tipo de refuerzo incorporado: reforzados con fibras continuas, con fibras discontinuas y con partículas.

Las principales fibras de refuerzo que se combinan con las matrices cerámicas son las de carburo de silicio y las de óxido de aluminio, y en el caso de fibras discontinuas y partículas se utilizan como refuerzo, agujas cerámicas de carburo de silicio.

- c. **Materiales compuestos de matriz polimérica** → Los materiales compuestos de matriz polimérica, podemos definirlos como materiales resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y que dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. La matriz está constituida por un polímero y el refuerzo es algún tipo de fibra.

Podemos destacar entre éstos los materiales compuestos termoestables, con sus principales grupos de matrices: resinas poliéster, viniléster, epoxi y fenólicas. Como materiales de refuerzo: las fibras de vidrio, las aramídicas (kevlar) y las de carbono, tomando la forma de numerosos tipos de estructuras textiles simples o combinadas.

Como se ha mencionado anteriormente la elección del material que constituye la matriz depende principalmente de la resistencia, temperatura, densidad y el coste requerido para la aplicación prevista. Otros factores, tales como la ductilidad, la tenacidad de fractura y la resistencia a fatiga, resultan más importantes una vez que el metal ha sido seleccionado.

Uno de los factores más importantes es la compatibilidad del material de la matriz con el refuerzo. La compatibilidad, en este caso, significa que no exista una reacción química indeseable en la intercara matriz-refuerzo. En algunas ocasiones, esta reacción puede conducir a la formación de compuestos intermetálicos en la intercara lo que puede afectar negativamente a la transferencia de carga al refuerzo. También los productos de reacción pueden actuar como lugares para la nucleación de grietas [2].

2.2.2 Refuerzos

El refuerzo es la fase rodeada por la matriz del material. Las propiedades de los materiales compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría del refuerzo, es decir, de la forma, el tamaño, la distribución y la

orientación del mismo. Los refuerzos no deben ser necesariamente fibras alargadas. Pueden tomar forma de partículas, copos, whiskers, fibras cortas, fibras continuas o láminas [1].

Los materiales compuestos también pueden ser clasificados en función del tipo de refuerzo.

2.2.2.1 Materiales reforzados de manera continua

Se usan como refuerzos fibras continuas o filamentos, así como cables metálicos. Con ellas se consiguen materiales más resistentes que con cualquier otro tipo de refuerzo. Existen tres tipos de fibras:

- Fibras de vidrio → Se usan para reforzar matrices plásticas y así formar compuestos estructurados y productos moldeados. El vidrio es la fibra más utilizada siendo además la de menor coste. Los materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio tienen las siguientes características favorables: buena relación resistencia-peso, buena estabilidad dimensional, buena resistencia al calor, al frío, a la humedad, a la corrosión y buenas propiedades aislantes eléctricas [3].
- Fibras de boro → El boro es un material frágil. Se fabrica comercialmente por deposición química de vapor de boro sobre un sustrato, generalmente un filamento de wolframio, por lo que las fibras de boro son a la vez un material compuesto [2].
- Fibras de carbono → El carbono es un elemento muy ligero con una densidad baja. El módulo de elasticidad de las fibras de carbono depende del grado de perfección de la orientación, la cual varía considerablemente con las condiciones y proceso de fabricación. Las imperfecciones en orientación dan como resultado huecos de forma compleja, alargados y paralelos al eje de la fibra, por lo que éstos actúan como puntos de concentración de tensiones y puntos débiles que llevan a la reducción de las propiedades.
- Fibras orgánicas → El concepto de fibras orgánicas está basado en la creación de fibras con una alta resistencia y alto módulo de elasticidad a partir de una perfecta alineación de polímeros. Actualmente, se trata de fabricar fibras de polietileno de alta densidad y elevado módulo de elasticidad, donde se busca la máxima linealidad y alargamiento entre

las cadenas de los polímeros durante el proceso de fabricación, durante el hilado y estirado [2].

- Fibras cerámicas → Este tipo de fibras presenta un atractivo conjunto de propiedades. Combinan una alta resistencia y un buen valor de módulo elástico a alta temperatura, además de no sufrir demasiada degradación debida a la exposición ambiental. Estas características hacen de las fibras cerámicas un refuerzo interesante para materiales compuestos con aplicaciones a alta temperatura [2].

2.2.2.2 Materiales reforzados de manera discontinua

La principal ventaja de estos materiales compuestos sobre los que poseen refuerzos continuos, es que pueden ser fabricados usando técnicas de procesado similares a las usadas para la obtención de la matriz sin reforzar, lo que hace que los costes de producción sean más bajos. Estos materiales presentan propiedades relativamente isotrópicas debido a la menor relación de forma del refuerzo y a la mayor orientación al azar de los mismos [4].

Los refuerzos discontinuos consisten principalmente en carburo de silicio (SiC) en forma de whiskers o partículas, y alúmina (Al_2O_3) en forma de fibras cortas y partículas.

- Whiskers → Son materiales monocristalinos aciculares que poseen una relación longitud-diámetro muy elevada. Como consecuencia de su pequeño diámetro, tienen alto grado de perfección cristalina y están casi libres de defectos, por ello tienen resistencias elevadas. Por tanto, el uso de materiales compuestos reforzados con whiskers, puede proporcionar oportunidades para reducir los costes operacionales en el ciclo de vida de muchas aplicaciones de peso crítico. Sin embargo, tienen la gran desventaja de no poseer unas dimensiones uniformes, lo que provoca, por lo tanto, unas propiedades variables [2].
- Partículas → Las partículas pueden tener una gran variedad de geometrías. El refuerzo es tanto más efectivo, cuanto más pequeñas sean las partículas y cuanto más homogéneamente distribuidas estén en la matriz. Además, la fracción de volumen de las dos fases influye en el comportamiento; las propiedades mecánicas mejoran al incrementarse el contenido de partículas. Son relativamente baratas [1].

- Fibra corta → Poseen mayor relación de forma y están dispuestas con orientación aleatoria, suelen usarse como preforma para algunos procesos de colada de MMC. A pesar de su buen nivel de prestaciones mecánicas con un relativo bajo coste, la naturaleza del refuerzo limita las opciones secundarias de fabricación del material resultante [5].

2.2.3 Efecto del refuerzo sobre las propiedades de los materiales compuestos

Como se ha mencionado, en los materiales compuestos las propiedades mecánicas dependen de la cantidad, tamaño, forma y distribución de la fase dispersa, además de las propiedades mecánicas de la matriz y de la naturaleza de la intercara.

Las ventajas de los materiales compuestos frente a los materiales sin reforzar son en general:

- Mayor resistencia y rigidez.
- Mejor comportamiento a elevada temperatura, mostrando mayor resistencia y mejores propiedades a fluencia, puesto que, el elemento de refuerzo tiene un elevado punto de fusión en general.
- Menor coeficiente de expansión térmica en general, dependiendo del refuerzo.
- Resistencia a fatiga mediante el empleo de determinadas fibras.

En resumen, las características que hacen más atractivas a los materiales compuestos son:

- Elevada rigidez específica.
- Alta conductividad térmica, buena conductividad eléctrica, apantallamiento frente a interferencias electromagnéticas y mínima carga electrostática.
- Expansión térmica muy baja.
- No absorben la humedad, no presentan problemas de desgasificación, ni eliminación de subproductos contaminantes.
- Son capaces de soportar elevadas temperaturas.

2.3 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA REFORZADO CON PARTÍCULAS CERÁMICAS DE CARBURO DE SILICIO

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) están constituidos por una matriz de una aleación metálica de baja densidad, como por ejemplo, de aluminio, titanio o magnesio; reforzada con partículas, fibras o whiskers de materiales cerámicos como carburo de silicio o grafito, estos con más frecuencia debido a su bajo coste y fácil disponibilidad.

Muchos trabajos de investigación sobre los MMCs se han dirigido al aluminio y sus aleaciones como materiales constituyentes de la matriz [6]. La combinación de baja densidad (deseable en estructuras espaciales, aeronáuticas y automotrices) así como, de buena resistencia a corrosión y propiedades mecánicas aceptables, ha hecho de las aleaciones de aluminio y de algunos materiales compuestos un grupo importante de materiales empleados como matrices.

Los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzado con partículas cerámicas son materiales de gran interés, tanto por sus elevadas propiedades mecánicas debido a su mejorada relación resistencia-peso, como por su capacidad para mantener su comportamiento en ambientes agresivos. La combinación del refuerzo cerámico hace al material capaz de soportar cargas elevadas a pesar de poseer una matriz ligera. Por otro lado, la posibilidad de aplicar técnicas convencionales de procesamiento, propias de aleaciones no reforzadas, supone un importante ahorro en costes de fabricación.

Hay varias razones para adicionar partículas cerámicas a una aleación metálica. La más obvia es que con la adición al metal, se confiere una alta resistencia. Además pueden hacer posible el incremento del módulo elástico de los metales y sus aleaciones. La adición de cerámicos también permite la posibilidad de modificar las propiedades físicas de los metales base, tales como la conductividad térmica o el coeficiente de expansión térmica [6].

2.3.1 Carburo de Silicio

Las cerámicas estructurales son las que sustituyen a materiales que forman parte de estructuras mecánicas o sometidas a esfuerzos de fatiga y térmicos o a ataques químicos.

El carburo de silicio ha sido el material que más se ha empleado para los usos de cerámicas estructurales. Las características tales como expansión térmica relativamente baja, el alto radio fuerza-peso, alta conductividad térmica, dureza, resistencia a la abrasión y a la corrosión, y lo más importante, el mantenimiento de la resistencia elástica a temperaturas de hasta 1650 °C han conducido a una amplia gama de usos. [7]

2.3.1.1 Whiskers de SiC (SiCw)

SiCw son los más empleados como refuerzo de aleaciones de aluminio porque presentan una serie de ventajas sobre otros posibles candidatos como boro, alúmina y grafito, entre las que cabe destacar su mayor resistencia a la tracción y módulo elástico, la excelente conductividad térmica y la elevada resistencia a la corrosión del SiC. La fabricación de este tipo de whiskers, junto con la elevada maquinabilidad y conformabilidad que caracteriza a los materiales compuestos de Al-SiCw, favorecen el empleo de este tipo de refuerzos.

Sin embargo, una de las mayores limitaciones de estos materiales es su baja ductilidad y consecuentemente su baja tenacidad a la fractura, lo que limita el uso de estos materiales en muchas aplicaciones para los cuales podrían ser ideales. Otro inconveniente se produce en su procesado por técnicas que originen la fusión de la matriz debido a que numerosos estudios han observado que el SiC tiende a reaccionar en presencia de aluminio fundido generando productos de la reacción interfacial [8].

2.3.1.2 Partículas de SiC (SiCp)

Las aleaciones de aluminio reforzadas con partículas de SiC constituyen una nueva generación de materiales ingenieriles con una alta relación resistencia-peso, rigidez y módulo elástico, baja expansión térmica y bajo coste de fabricación. Los materiales compuestos de Al-SiCp son adecuados debido a su elevada rigidez, resistencia mecánica y al desgaste. Además son prácticamente isotrópicos y pueden ser producidos empleando métodos convencionales de fabricación.

Al igual que ocurre en el caso de los whiskers, puede darse una reacción química entre la matriz de aluminio y las partículas de SiC lo cual puede tener un efecto significativo en las características interfaciales y en las propiedades mecánicas del material compuesto [9].

2.4 RECUBRIMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) son de gran interés en aplicaciones estructurales donde hay una necesidad obvia de ahorro de peso.

De cualquier forma son siempre susceptibles a corrosión en varios ambientes, debido a reacciones galvánicas, que pueden darse entre los refuerzos y la matriz. Se produce de forma selectiva en la intercara por la formación de compuestos nuevos o por los defectos en la intercara, causando desuniones y creando caminos preferentes para la corrosión. Por consiguiente, los MMCs están obligados a tener un tratamiento superficial para realzar su resistencia a la corrosión en ambientes agresivos [10].

Básicamente todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos, son intentos para interferir con el mecanismo de corrosión, de tal manera que éste sea lo más ineficiente posible. Para que exista un proceso de corrosión, debe crearse una pila de corrosión (formada por un ánodo, un cátodo, un conductor metálico, una solución conductora y una diferencia de potencial entre los electrodos). La eliminación de alguno de los componentes esenciales de la mencionada pila, podría llegar a detener el proceso [10].

2.4.1 Recubrimientos

Los recubrimientos se utilizan para aislar el metal del medio agresivo. En función de su naturaleza existen varios tipos [11]:

- a. **Recubrimientos no-metálicos** → Podemos incluir dentro de éstos las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas. Grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal.

- b. **Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos** → Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.
- c. **Recubrimientos metálicos** → Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc.
- d. **Inmersión en metales fundidos** → Zinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), etc.
- e. **Proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora** → Metalizaciones al zinc, aluminio, estaño, plomo, etc.
- f. **Electrólisis** → Se trata de una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica ha sido la encargada de aportar la energía necesaria. Se funde o se disuelve el electrolito en un determinado disolvente, con el fin de que dicha sustancia se separe en iones y se deposite en el cátodo que es el material a proteger.
- g. **Reducción química: ELECTROLESS** → Es un proceso similar al anterior pero en este caso de forma espontánea, sin que se produzca el paso de corriente eléctrica. Por este procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, y paladio, por ejemplo, sobre metales más activos.

Otros tipos de recubrimientos que podemos encontrar son:

- **Recubrimientos de fosfato** → El fosfatado se aplica principalmente al acero, pero también puede realizarse sobre zinc y cadmio. Consiste en tratar el acero en una solución diluida de fosfato de hierro, zinc o manganeso en ácido fosfórico diluido. Los recubrimientos de fosfato proporcionan una protección limitada, pero en cambio resultan ser una base excelente para la pintura posterior.
- **Recubrimiento de cromato** → Se pueden efectuar sobre el aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cadmio y zinc. Por lo general, confieren un alto grado de resistencia a la corrosión y son una buena preparación para la aplicación posterior de pintura.

- b. **Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos** → Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.
- c. **Recubrimientos metálicos** → Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc.
- d. **Inmersión en metales fundidos** → Zinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), etc.
- e. **Proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora** → Metalizaciones al zinc, aluminio, estaño, plomo, etc.
- f. **Electrólisis** → Se trata de una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica ha sido la encargada de aportar la energía necesaria. Se funde o se disuelve el electrolito en un determinado disolvente, con el fin de que dicha sustancia se separe en iones y se deposite en el cátodo que es el material a proteger.
- g. **Reducción química: ELECTROLESS** → Es un proceso similar al anterior pero en este caso de forma espontánea, sin que se produzca el paso de corriente eléctrica. Por este procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, y paladio, por ejemplo, sobre metales más activos.

Otros tipos de recubrimientos que podemos encontrar son:

- **Recubrimientos de fosfato** → El fosfatado se aplica principalmente al acero, pero también puede realizarse sobre zinc y cadmio. Consiste en tratar el acero en una solución diluida de fosfato de hierro, zinc o manganeso en ácido fosfórico diluido. Los recubrimientos de fosfato proporcionan una protección limitada, pero en cambio resultan ser una base excelente para la pintura posterior.
- **Recubrimiento de cromato** → Se pueden efectuar sobre el aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cadmio y zinc. Por lo general, confieren un alto grado de resistencia a la corrosión y son una buena preparación para la aplicación posterior de pintura.

- **Recubrimientos producidos por anodizado** → El anodizado es un proceso electrolítico en el cual el metal a tratar se hace anódico en un electrolito conveniente, con el objeto de producir una capa de óxido en su superficie. Este proceso se aplica a varios metales no ferrosos, pero principalmente al aluminio y a sus aleaciones. Proporciona una buena protección y también resulta un buen tratamiento previo para la aplicación posterior de pinturas [11].

2.4.2 Recubrimientos de níquel

Los recubrimientos de níquel se han generado como una alternativa tecnológica para proporcionar a una diversidad de materiales metálicos y no metálicos, posibilidades de una mayor resistencia a la corrosión y/o al desgaste. Esto se debe a que el níquel es un metal noble y hace de esa característica un material idóneo para este tipo de procesos. Además de dar una mayor resistencia a la corrosión al material, también se caracteriza por:

- Poder recubrir partes con un espesor homogéneo, independientemente de la geometría de la pieza.
- Se pueden revestir, si se preparan y activan adecuadamente las superficies, metales, polímeros, cerámicos y materiales compuestos.
- Tiene la opción de mejorar su resistencia al desgaste mediante la codeposición de partículas duras de cerámicos, de otros metales o a través de la aplicación de tratamientos térmicos.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se han venido desarrollando desde hace varios años diferentes trabajos, a través de la generación de diversas tecnologías de niquelado químico sobre aceros y aleaciones zinc-aluminio-cobre [12].

2.4.3 Deposición de níquel por ELECTROLESS

Es uno de los métodos más empleados en la protección de superficies metálicas. Se trata de generar depósitos de níquel a partir de una sal de este elemento mediante una reacción química autocatalítica sobre un sustrato preparado.

Este depósito puede contener además hasta el 13% en peso de fósforo o boro, dependiendo del agente reductor empleado, por lo que al usar hipofosfito sódico, será de fósforo y se creará un recubrimiento Ni-P.

Las partículas sólidas que se codepositan tienden a sedimentar por efectos de la gravedad; para evitar esto, se usan métodos diversos como la agitación y suspensión de partículas por aire o ultrasonido y la circulación o reflujo del baño, entre otras [13].

El objetivo principal del recubrimiento es el de generar una capa protectora que se adhiera perfectamente al material que se desea recubrir, con el fin de impedir que se dañe por agentes externos que produzcan alguna alteración grave en sus propiedades. El depósito puede ser definido como la reducción de iones metálicos para formar una película metálica en un sustrato. Dicha película es capaz de brindar de las propiedades necesarias al sustrato [14].

Estos depósitos se logran de diferentes maneras:

- **Depósito por contacto** → El ánodo es un metal más activo que el material a proteger. Cuando el ánodo y el cátodo se ponen en contacto, el ánodo es más activo y se disuelve parcialmente y el catión en disolución más noble, se reduce sobre el metal.
- **Recubrimiento por reducción química autocatalítica** → Depósito mediante reducción química de una sal del metal a depositar, por acción de un agente reductor adecuado [16].

El **PROCESO DE ELECTROLESS** es un proceso de reducción de los iones metálicos que se encuentran en la disolución. El término fue introducido por Brenner y Riddell (1946). Con estos procesos se pueden depositar recubrimientos metálicos sobre materiales conductores o no conductores, sin necesidad de aplicación de corriente eléctrica externa. Consiste en una aleación Ni-P que se produce por la reducción de Ni^{2+} a Ni por medio de hipofosfito ($H_2PO_2^-$) como agente reductor [14]. Existen una serie de ventajas de la deposición electroless frente a la deposición electrolítica:

- Se puede aplicar a sustratos con geometría compleja y no conductores, obteniendo recubrimientos uniformes.

- No es necesario el empleo de energía eléctrica, lo que supone un menor coste de los equipos.

Sin embargo, también existen ciertas desventajas, la velocidad de deposición es muy baja, requiere un buen control de las condiciones de trabajo debido a la incorporación de partículas duras, y la rugosidad de las superficies se incrementan. Además de éstas, el baño debe tener buenas condiciones de agitación para tener una transferencia de masa uniforme [15].

Los constituyentes de una disolución para la deposición en un metal por electroless son:

- **Fuente de iones metálicos** → Suelen ser sales solubles en agua como SO_4^{2-} , Cl^- , acetatos, etc. Los cloruros se usan para aplicaciones limitadas, porque deterioran el sustrato cuando se usan para recubrir Al o aleaciones de Fe. Se ha publicado que los mejores recubrimientos se consiguen cuando se usa NiSO_4 , NiBr_2 o $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Existen muchos otros que no se usan por problemas medioambientales por su toxicidad [14].
- **Agente complejante** → Sus funciones son actuar como disolución tampón, prevenir la precipitación de hidróxidos y sales, y disminuir la concentración de los iones libres del metal. Se usan agentes orgánicos o sus sales con la excepción de CN^- , NH_4^+ , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. El ión amonio se usa para controlar el pH del electroless.
- **Agente reductor** → Reduce a un agente oxidante cediéndole electrones. Como ejemplo, el hipofosfito sódico (NaH_2PO_2) que permite la reducción del níquel iónico a níquel metálico. El hipofosfito de sodio, después de participar en la reacción, aporta el fósforo que se codeposita como elemento de aleación en el recubrimiento.
- **Estabilizadores e inhibidores** → Son compuestos que se usan para evitar la descomposición de la disolución, es decir, para que no exista precipitación de partículas metálicas. Los que se usan para el electroless de níquel son compuestos que contengan S, Se, Te, compuestos con O_2 , iones de metales pesados o ácidos orgánicos insaturados. La cantidad de estos estabilizantes es muy importante porque podemos determinar el grado de deposición, puesto que si se alcanza un cierto nivel de concentración pueden llegar a inhibir la deposición [14].

2.4.3.1 Propiedades del electroless de níquel

- **Resistencia a la corrosión** → Por la capacidad de pasivación del níquel y resistencia a la corrosión, el recubrimiento proporciona una excelente protección, que en la mayoría de las condiciones es muy superior a otros recubrimientos. También estas aleaciones forman en la superficie una película que se pasiva para posteriores ataques. El recubrimiento tiene una mezcla de fase cristalina y fase amorfa que poseen menos pasividad y mayor protección a corrosión
- **Adherencia al sustrato** → Para que exista buena adherencia, la superficie debe estar limpia de óxidos y aceites, por lo que debemos conocer el uso del material para llevar a cabo unos ensayos u otros a la hora de acondicionar la pieza a su limpieza.
- **Dureza** → Está dada por el contenido en P y su tratamiento térmico. Recién depositado, el P está en solución sólida y su estructura es amorfa. Por tratamiento térmico, la dureza y la resistencia al desgaste aumentan, pero a su vez la ductilidad y resistencia a la corrosión disminuyen. Al aumentar el contenido en P, la dureza disminuye.

2.4.3.2 Factores que influyen en las características del recubrimiento de níquel

- **Cristalinidad del recubrimiento** → Los recubrimientos de Ni por electroless realizados en disoluciones de hipofosfito, pueden tener una estructura cristalina o amorfa. Uno de los factores principales que define el tipo de microestructura es la cantidad de fósforo que contiene el recubrimiento. A 330 °C, se forman los intermetálicos Ni₃P en la matriz de Ni, dando una estructura semicristalina.

A menor contenido en fósforo mayor cristalinidad, pero no hay acuerdo entre los investigadores sobre el límite de fósforo para tener estructura cristalina o amorfa. Hay autores que determinan que para que sea cristalino la cantidad de P < 7 % - 9,4 % en peso y para que sea amorfo P > 7 % - 9,4 % en peso. Para determinar si en el proceso de deposición se conseguirá una estructura cristalina o amorfa se deben conocer qué factores son los que favorecen la presencia del fósforo en el recubrimiento: composición del baño, temperatura del proceso, concentración de los agentes reductores y estabilizadores, pH...

A mayor pH menor cantidad de P y por ello mayor cristalinidad del Ni y menor tamaño del cristal

- **Efecto de los estabilizadores** → La concentración de estabilizadores influye directamente en el tipo de microestructura. Se consigue mayor cristalinidad para concentraciones del orden de 20 g/L, que coincide con un mínimo del tamaño del cristal. Cuando las concentraciones están en el intervalo 5-10 g/L, la cinética es rápida pero la estabilidad del baño es menor debido al difícil control del pH, ya que se produce una gran cantidad de H₂. Cuando las concentraciones están en el intervalo de 50 y 100 g/L la cinética es tan baja que puede llegar a inhibirse la reacción de deposición o incluso puede ser atacado el sustrato por los cloruros de la disolución. Un valor de compromiso puede estar entre los 20 y 25 g/L.
- **Efecto de la temperatura** → La temperatura es un factor determinante en la cristalinidad. Al aumentar la temperatura se consigue un mayor brillo metálico y más favorecida está la cinética, pero más difícil es el control del pH. Se ha comprobado que durante el calentamiento, la aleación amorfa en recubrimientos de materiales compuestos Ni-P-SiC se cristaliza. La temperatura de cristalización de los recubrimientos no se ve influenciada por las partículas finas, sino que la temperatura de reacción del electroless disminuye con la disminución del tamaño de las partículas de los productos finales de cristalización [16].

Tanto el aumento de pH como el aumento de temperatura en el proceso favorecen la colocación de las partículas en dirección perpendicular a la superficie, desarrollando una estructura columnar. A su vez, a medida que el pH del baño disminuye, se produce un aumento de la energía de activación del proceso [17].

2.5 CORROSIÓN DE MATERIALES

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante con el consiguiente deterioro de sus propiedades. En la siguiente figura se muestra un esquema de la clasificación de los procesos de corrosión:

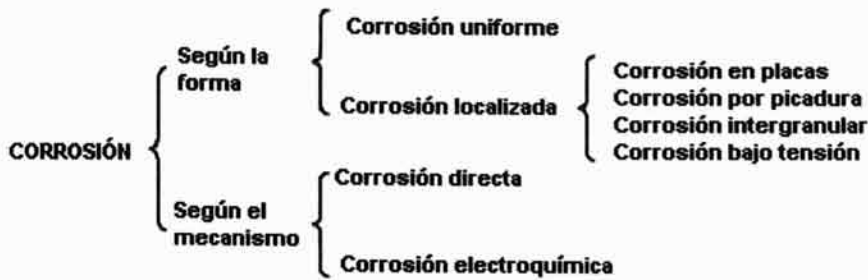


Fig. 1. Clasificación de los procesos de corrosión

Si se trata de un proceso de corrosión según la forma, podemos tener:

- **Corrosión uniforme** → El ataque se extiende de forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Ésta es la forma más benigna de corrosión pues permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales corroídos.
- **Corrosión en placas** → Incluye los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. El ataque se extiende más en algunas zonas, pero se presenta aún como un ataque general.
- **Corrosión por picadura** → El ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos. Este tipo de ataque, así como el intergranular y el producido bajo tensiones, son las formas más peligrosas bajo las cuales se puede presentar la corrosión.
- **Corrosión intergranular** → Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano.
- **Corrosión bajo tensión** → Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser intergranulares o transgranulares y que se propagan hacia el interior del metal. Se puede llegar hasta la fractura del metal.

Si los procesos de corrosión se clasifican según el mecanismo, tenemos:

- **Corrosión directa** → Se estudian aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no-iónico (oxidación en aire a altas temperaturas). Supongamos que exponemos una superficie metálica limpia a la acción del oxígeno, el metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos. Se producen reacciones redox sin la intervención de iones en solución y no ha habido corrientes eléctricas recorriendo el metal.
- **Corrosión electroquímica** → La corrosión electroquímica se establece cuando en una misma superficie metálica ocurre una diferencia de potencial en zonas muy próximas entre sí en donde se establece una migración electrónica desde aquella en que se verifica el potencial de oxidación más elevado, llamado área anódica hacia aquella donde se verifica el potencial de oxidación más bajo, llamado área catódica [18].

2.5.1 Corrosión del aluminio

El aluminio es un metal interesante desde el punto de vista de sus propiedades de resistencia a la corrosión. En aire, forma una película de alúmina que lo protege de la oxidación posterior. Esta capa se forma muy rápidamente. Es un ejemplo de la importancia que tiene la cinética de reacción en la evaluación del comportamiento de un metal, puesto que el aluminio tiene gran tendencia termodinámica a oxidarse, tiene un potencial muy negativo con respecto al hidrogeno, pero su capa de óxidos frena la reacción.

La existencia de esta capa pasiva está sujeta a limitaciones. En presencia de ciertos medios agresivos, la capa pasiva se rompe, dando lugar a la corrosión localizada. Este tipo de corrosión es mucho más perjudicial que la corrosión generalizada porque, por su naturaleza no uniforme, impide hacer previsiones en cuanto al tiempo de vida de la pieza.

Los medios que contienen iones Cl^- son particularmente dañinos, pero el aluminio también presenta corrosión atmosférica, corrosión intergranular, fragilización por hidrógeno, corrosión por exfoliación, corrosión filiforme, aunque tenga buen comportamiento en agua pura, lo que no es el caso en ambientes salinos [19].

2.5.2 Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica tiene lugar cuando los materiales metálicos están en contacto con medios de conductividad eléctrica, como el agua, soluciones salinas o la humedad de las atmósferas y suelos. Es la forma más común de ataque de los metales; se localiza sobre regiones anódicas, por tanto, el proceso no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones catódicas no hay ataque.

La circulación de electrones tiene lugar desde el ánodo por medio del propio metal hasta el cátodo, cerrándose el circuito a través del electrolito mediante el transporte de carga por parte de los iones.

Cuando la reacción catódica es la reducción del O_2 , los productos primarios de corrosión son hidróxidos, que en presencia de más oxígeno suelen pasar a óxidos. Pueden dificultar la corrosión en la interfase fijándose sobre la superficie del metal produciendo un efecto de barrera sólida entre el metal y el medio agresivo [20].

En el equilibrio, el metal y su especie oxidada quedan caracterizados por dos parámetros: el potencial de electrodo y la densidad de corriente de intercambio.

Debemos considerar que, en el equilibrio, la velocidad neta de transformación de M en Mn^+ debe ser nula, es decir, sobre la superficie del metal deberán verificarse a la misma velocidad, las semirreacciones de oxidación y reducción. La Ley de Faraday relaciona la densidad de corriente en un proceso electroquímico y la velocidad de dicho proceso usando la expresión:

$$v = \frac{i \cdot A}{n \cdot F}$$

$i \equiv$ densidad de corriente (A/m^2)

$A \equiv$ masa atómica

$n \equiv$ número de electrones intercambiados en la reacción

$F \equiv$ constante de Faraday; su valor es de 96500 culombios por mol de electrones [21].

Dado que el proceso de corrosión electroquímica corresponde a los procesos que tienen lugar en los electrodos de una pila galvánica, corresponde conocer los potenciales de los mismos cuando a través de ellos circula corriente, es decir, cuando el circuito se ha cerrado. La determinación de los potenciales de los electrodos de una pila cuando por ellos circula corriente muestra que dichos potenciales varían apreciablemente. Esta variación de potencial de los electrodos cuando se hace circular corriente por los mismos, se conoce como *polarización*. Es decir, la polarización es el cambio en el potencial de un electrodo a medida que la corriente fluye de o hacia él. Existen diversas causas de la polarización, entre ellas consideraremos:

- Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas aumentada o disminuida debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.
- Películas de superficie que pueden estar presentes antes de que el metal y el medio se pongan en contacto aunque también pueden formarse después como productos de las reacciones de corrosión. Si el electrodo se recubre totalmente por una película de este tipo, la corrosión ya no puede proseguir y se dice que el metal está *pasivado* [20].

2.5.2.1 Corrosión por picadura

La corrosión por picadura es un tipo de corrosión localizada que tiene lugar en una superficie puntual del metal y que puede presentar desde una pequeña depresión hasta profundas cavidades. Este tipo representa la forma más común de corrosión del aluminio particularmente en soluciones que contienen cloruros. Ocurre bajo condiciones en las que la capa pasiva no es completamente protectora.

Las picaduras son consecuencia de una acción localizada en presencia de un electrolito, frecuentemente en condiciones neutras.

Cuando la capa pasiva es estable se ha propuesto que la capa de óxido se repasiva continuamente, pero la presencia de iones agresivos dificulta esta repasivación [20].

En presencia de ciertos iones agresivos la capa pasiva del metal puede sufrir una disolución local de material dando lugar a las picaduras.

Puede ocurrir que se dé la formación de una pila galvánica entre el material expuesto y el resto del material pasivado, provocando con ello una aceleración de la corrosión.

En la siguiente figura podemos se muestra el mecanismo de corrosión en una picadura donde el metal se corroe en una disolución aireada de NaCl disolviéndose mientras que el oxígeno se reduce en las superficies catódicas adyacentes.

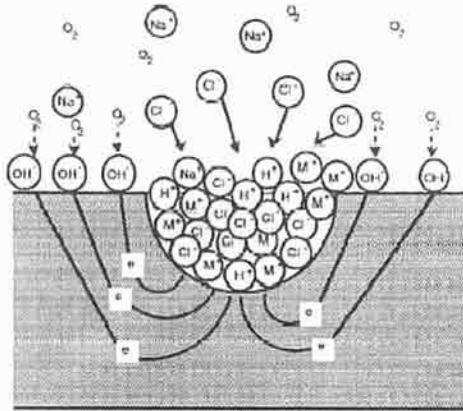


Fig. 2. Mecanismo de corrosión en una picadura

Entre las causas más comunes de formación de estas celdas locales pueden destacarse impurezas en el metal, presencia de compuestos intermetálicos, grietas locales, heterogeneidades del medio, diferencias de concentración, composición o velocidad y desgaste o rotura de la capa protectora por efecto de tensiones o abrasiones.

2.5.2.2 Corrosión marina

Los factores que hacen del agua de mar uno de los electrolitos más agresivos para los metales o aleaciones son:

- Alta conductividad → La agresividad del agua depende de su capacidad para conducir la corriente eléctrica, lo que depende de las concentraciones de iones presentes en el medio.

- Anión Cl^- , causante de la corrosión por picaduras. Aumenta la densidad de corriente de pasivación en aleaciones pasivables, lo que genera un aumento en la velocidad de corrosión generalizada.
- Para la concentración presente de NaCl en el agua del mar, se da el mayor nivel de solubilidad del O_2 , oscila entre 1,0 ml/L y 8,5 ml/L.

Las sales corrosivas más importantes y presentes en el agua de mar, son los cloruros (Cl^-). En la siguiente tabla se muestran las sales presentes en el agua de mar y en la concentración que se encuentran:

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (g/L)
NaCl	27
MgCl_2	3,2
KCl	0,5

Tabla 1. Composición del agua del mar en sales de cloruro

La abundancia de este tipo de sales o aniones en las aguas naturales marinas hace que sea un medio agresivo para los materiales. La susceptibilidad que presentan ciertos materiales a electrolitos, fundamentalmente Cl^- , F^- , I^- , Br^- , hace del ataque localizado (corrosión por picadura y por resquicio) uno de los tipos de corrosión más comunes [20].

2.6 APLICACIONES DE LOS MMCs CON ALTO PORCENTAJE DE PARTÍCULAS CERÁMICAS

Se ha descubierto recientemente la aplicación de los materiales compuestos con matriz metálica en sistemas de empaquetamiento de dispositivos electrónicos.

Los compuestos de matriz de aluminio reforzados con un alto porcentaje en partículas cerámicas combinan los beneficios de un coeficiente de expansión térmico que se puede adaptar a los requerimientos, una alta conductividad térmica, bajo peso y una mejor resistencia y tenacidad, debido al refuerzo.

En la actualidad este tipo de materiales se consideran unos candidatos ideales para microprocesadores, placa de asiento de módulos de potencia y difusor de calor [25].

También se ha incrementado su uso en el sector del automóvil para intentar disminuir lo máximo los costes. Se utilizan para disminuir el peso de los motores y para que soporten los incrementos de temperatura de los motores. Mejoran propiedades tales como resistencia al desgaste y le dan lubricidad. [26]

En la industria aeroespacial el ahorro de peso en sus componentes es su preocupación principal, por tanto, además de para el empaquetamiento electrónico de algunos de sus componentes protegiéndolos de la humedad y otros peligros ambientales, también se han utilizados los MMCs de matriz de aluminio con partículas de carburo de silicio para fabricar las veletas y los discos del rotor.

Para concluir, estos materiales han sido útiles para fabricar cañas de pescar, raquetas de tenis e incluso cabezas para los palos de golf, por lo que en el sector del ocio también se han abierto un pequeño hueco. [26]

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

En el presente trabajo se trata de conocer el comportamiento a corrosión de materiales compuestos de matriz de aluminio con elevado porcentaje de refuerzo de Al-SiC utilizado como encapsulado y soportes de componentes electrónicos.

Este material de matriz de aluminio y refuerzo de partículas cerámicas de SiC, se va a estudiar recubierto con una capa de níquel depositada por electroless. Este tratamiento superficial es a menudo una necesidad para los materiales compuestos Al/SiC utilizados para encapsulado electrónico, no sólo como medida de protección contra la corrosión/degradación sino también como medio de aumentar la mojabilidad superficial de los sustratos y favorecer su capacidad de soldeo.

El recubrimiento del material se realizó mediante un proceso de electroless. Para conocer su comportamiento a corrosión se va a someter al material a distintos ensayos electroquímicos de polarización anódica, en disolución de ácido sulfúrico, para conocer su comportamiento activo-pasivo y calcular posteriormente su velocidad de corrosión. Además, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización cíclica, en disolución de NaCl, para conocer si el material puede presentar corrosión localizada.

También se realizaron los mismos ensayos al material sin recubrir, para poder comparar y determinar la influencia del recubrimiento en el comportamiento a corrosión.



METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

4.1 MATERIAL

En este proyecto de investigación se ha realizado un estudio sobre un material compuesto de matriz de aluminio y refuerzo de partículas cerámicas de carburo de silicio en unos porcentajes entre 50 y 70 %. Este material se presenta de dos maneras: sin recubrimiento y recubierto con una capa de níquel.

En la siguiente tabla se muestran algunas propiedades térmicas, propiedades eléctricas y mecánicas del material:

	Densidad (g/cm ³)	CTE lineal (0-100°C) (10 ⁻⁶ C ⁻¹)	Conductividad térmica (W/m°C)	Resist. a flexión (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Al/SiC (70-75%)	2,98	7,0 - 8,5	180 - 210	275 - 315	185 - 235

Tabla 2. Propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas del material

Cabe destacar que, el material recubierto se suministra ya preparado puesto que forma parte de una Tesis Doctoral en curso del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales.

4.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Como los procesos de corrosión son a temperatura ambiente, procesos electroquímicos en los que hay transferencia de electrones, se permite el cálculo de las velocidades de corrosión mediante medidas electroquímicas de corriente continua. Estos ensayos potenciométricos de corriente continua están basados en la variación de las condiciones de potencial sobre el material de estudio y su respuesta en intensidad a esas variaciones.

Las curvas de polarización son una herramienta muy útil para estudiar la influencia de distintas variables sobre la velocidad de corrosión de un metal metálico cuando se encuentra

en contacto con un medio agresivo determinado. Muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (I vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. [22]

4.2.1 Equipo experimental

Los ensayos electroquímicos se han realizado en un potencióstato-galvanostato de la marca AUTOLAB modelo PGSTAT 30 con un amplificador electrómetro diferencial y un módulo de corriente alterna, todo ello controlado por un ordenador. En la siguiente figura se muestra el montaje de los ensayos, en este caso en particular, a modo de ejemplo, para los ensayos de polarización cíclica:

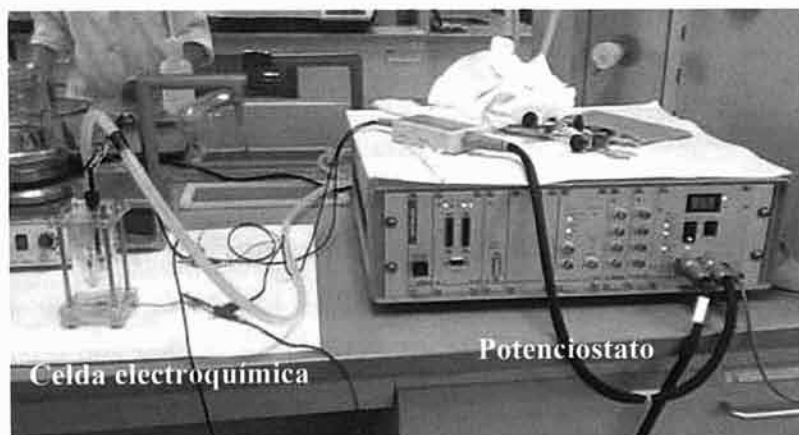


Fig. 3. Montaje del proceso de polarización cíclica

El equipo mencionado dispone de un software para el análisis, registro y manejo de datos llamado GPES (General Purpose Electrochemical System).

4.2.2 Curvas de polarización anódica (E vs. $\text{Log } i$)

Son utilizadas para el estudio de la capacidad de pasivación de un material en un medio agresivo.

Un material metálico se considera pasivable cuando al aumentar la concentración de un agente oxidante (aumento del potencial en circuito abierto para la reacción catódica, y consiguiente aumento del potencial de corrosión del material) la velocidad de corrosión es inferior a la registrada a concentraciones más bajas de oxidante. Cuando se registran datos de intensidad para distintos valores de potencial anódico impuestos a un material metálico pasivable mediante un montaje potencioestático, se obtiene una curva de polarización anódica como la que se muestra en la siguiente figura.

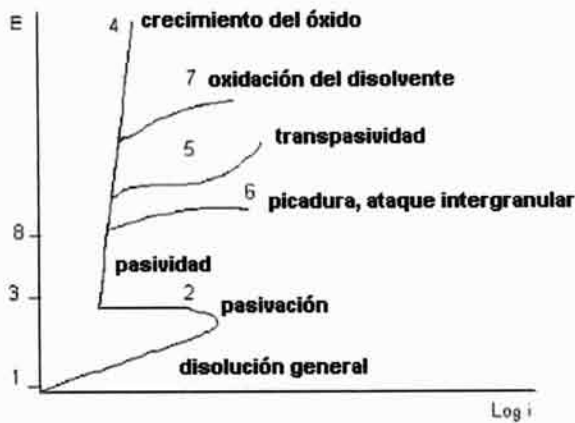


Fig. 4. Curva de polarización anódica característica.

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa. En la zona 2-3 aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aislante, al aumentar el potencial, el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4.

Curva 5: Cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.

Curva 6: Por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones "agresivos" cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, la picadura y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc.

Curva 7: Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión.

En este tipo de ensayos se va a estudiar el comportamiento a corrosión del material recubierto y sin recubrir en curvas de polarización anódica.

El medio empleado en este ensayo es una disolución acuosa de H_2SO_4 0,5 M ($pH \approx 0,45$) a una temperatura de 24 °C. Posteriormente se procede a realizar el montaje de la celda electroquímica en la que se va a efectuar el ensayo:

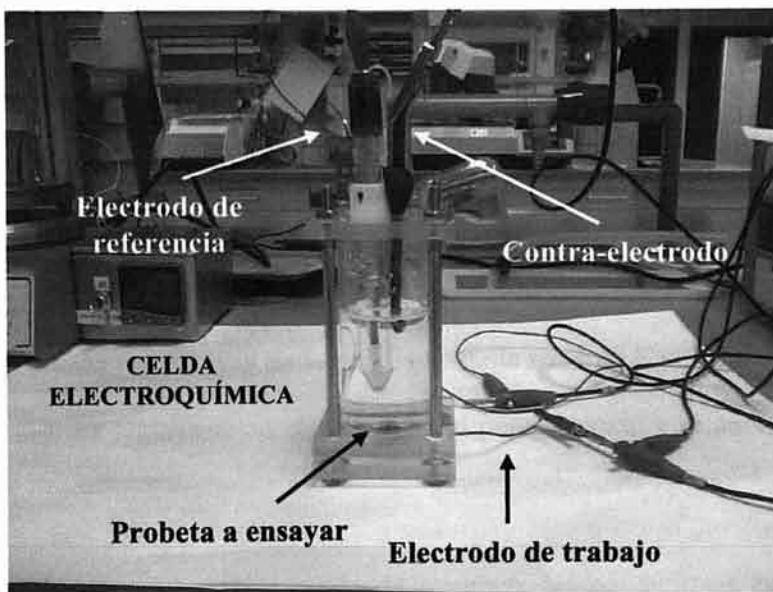


Fig. 5. Equipo para la realizar los ensayos de polarización anódica

Los tres electrodos que forman la celda son:

- Un electrodo de referencia de Ag/AgCl debido a que el potencial de este tipo de electrodos es muy estable y sirve perfectamente como referencia.
- Un electrodo de trabajo que es el material o probeta de estudio.
- Un contra-electrodo inerte que consiste en una barra de grafito usado para cerrar el sistema.

Los ensayos se llevan a cabo aplicando un barrido de potencial desde -250 mV hasta +1200 mV, con respecto al potencial de corrosión, a una velocidad de barrido de 2 mV/s ($\approx 0,002$ V/s) y parando el ensayo si el valor de $i > 10^{-3}$ A. Esto se hace para que no se produzca la disolución del material. Si esto ocurre mucho antes de 1,2 V nos indicará que el recubrimiento obtenido no es muy eficaz y se está oxidando el aluminio.

Los electrodos deben primero ser sumergidos en la disolución durante aproximadamente 1 hora de acuerdo con la norma ASTM G59. Esto se realiza de este modo para que el potencial de corrosión se estabilice antes de proceder al ensayo.

Para evaluar la velocidad de corrosión, se calculan las pendientes de Tafel, tanto de la rama anódica como de la catódica. Se estima que en el caso de la rama del cátodo, se le suma al potencial de corrosión medido, -30 mV y -70 mV, mientras que para la rama anódica se le suman 30 mV y 70 mV. Se traza la pendiente en ese tramo y se obtienen los valores de las mismas, pues se supone que en esta zona la representación gráfica de E vs. Log i, es una recta.

El valor de R_p ($R_p = E/I$) es el valor de la pendiente de la recta de E vs. I en el entorno de E_{corr} (± 10 mV vs. E_{corr}). Es registrado en el software del potencióstato y se anota, así como el de E_{corr} que se mide inicialmente.

En la siguiente tabla se muestran, a modo de resumen, las condiciones en las que se han realizado los ensayos de polarización anódica:

ENSAYO	Potencial (mV)	Área ensayada (cm ²)	v barrido (V/s)	T (°C)	Condiciones
Polarización anódica	De -250 a +1200 (con respecto a E _{corr} , cortando el ensayo si $i > 10^{-3}$)	0,761	0,002	24	Disolución Aireada

Tabla. 3. Cuadro resumen de las condiciones de los ensayos de polarización anódica

4.2.3 Curvas de polarización cíclica

El ensayo de polarización cíclica es un ensayo potencioestático de corriente continua que se basa en la variación de las condiciones de potencial sobre una muestra y registrar las respuestas en intensidad que se producen. Se aplica un potencial positivo partiendo de uno fijo y se vuelve de nuevo al potencial de partida.

Dependiendo del trazado de la curva que se obtiene se puede saber si se ha producido ataque o no por corrosión localizada. A partir de los datos de esta curva podemos obtener la siguiente información:

- En la figura que se observa a continuación se muestra un ejemplo de gráfica en el que no se produce ataque localizado:

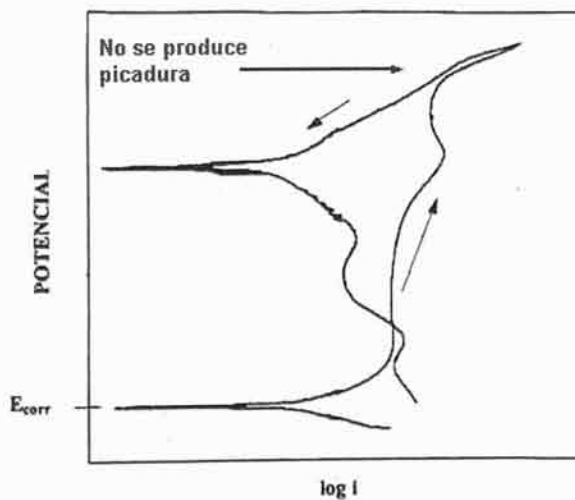


Fig. 6. Curva de polarización cíclica en la que no se produce ataque localizado

Es decir, cuando no se produce ataque localizado la rama descendente vuelve por encima de la rama ascendente, como podemos apreciar.

- Si, por el contrario, se produce ataque localizado, la rama descendente vuelve por debajo de la rama ascendente:

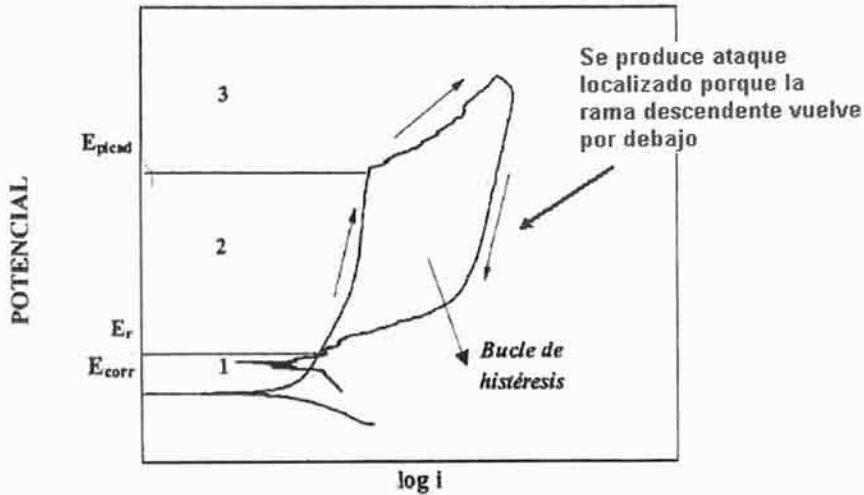


Fig. 7. Curva de polarización cíclica en el que se produce picadura

El potencial crítico de picadura (E_{pic}) se define como el potencial por encima del cual se inicia la formación de picaduras. Es el potencial donde cambia la pendiente de la curva bruscamente.

A partir de este potencial, pequeños aumentos de potencial conducen a un aumento significativo de la densidad de corriente.

El potencial de repasivación (E_r) es el potencial donde se cruzan la curva de subida y la de bajada. Es el límite por debajo del cual el metal permanece pasivo.

Si el bucle de histéresis que se forma es muy ancho el material se repasivará muy lentamente y el daño producido por la picadura será grande. En cambio si el bucle fuera muy estrecho, el material se repasiva muy fácilmente y por lo tanto el material será muy resistente frente a la corrosión por picadura.

En la curva de polarización cíclica se pueden distinguir tres zonas bien diferenciadas:

1. **Zona de inmunidad** → Esta zona se sitúa por debajo del potencial de repasivación, y es la zona donde el material no es susceptible a la corrosión por picaduras. Esta es la zona de potencial donde debe situarse un material para estar protegido frente a la corrosión por picaduras.
 2. **Zona de crecimiento de picaduras o de pasivación imperfecta** → Esta zona está comprendida entre el potencial de repasivación y el potencial de picadura, no se nuclean nuevas picaduras pero pueden crecer las ya formadas.
 3. **Zona de formación de nuevas picaduras** → Esta zona se sitúa por encima del potencial de picadura, se nuclean las picaduras y además estas crecen, por lo tanto esta es la zona de riesgo donde no debe permanecer el material
- Cuanto mayor sea la diferencia entre el E_{pic} y el E_{corr} , mayor es la resistencia a la picadura y menos probable su aparición.
 - Si $E_r > E_{corr}$, el metal tendrá capacidad de regenerar la capa de pasivación ante una eventual ruptura de la misma y la reposición será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia.
 - Si $E_r < E_{corr}$, el metal o aleación permanecerá en el estado activo una vez destruida la pasividad y las picaduras crecerán sin interrupción.

El modo más efectivo de evitar las picaduras será, pues, la elección de materiales con potenciales de ruptura y de repasivación mucho mayores que E_{corr} y con una pequeña histéresis anódica [24].

En este tipo de ensayos vamos a estudiar si en las probetas recubiertas de Ni se podría producir ataque localizado y con ello picaduras.

El medio agresivo utilizado es una disolución de NaCl al 3,5 % para tratar de simular el comportamiento en un ambiente marino. Una vez preparada la disolución se procede al montaje de la celda electroquímica.

Es similar al del caso anterior en el que se estudiaban las curvas de polarización anódica. Sin embargo, existe una modificación en el procedimiento: se desairea la disolución burbujeando nitrógeno durante 30 minutos aproximadamente.

Esto se hace debido a que en este tipo de materiales, el potencial de picadura está muy próximo al E_{corr} y no puede medirse. Al desairear desplazamos la reacción catódica hacia potenciales menores porque hacemos que disminuya la cantidad de oxígeno presente y el potencial de corrosión disminuye.

Por lo tanto, se monta la celda electroquímica conectando todos los electrodos de la misma. Se mide inicialmente el potencial de corrosión antes de desairear debido a que éste será el potencial real de corrosión, se comienza a burbujear durante una media hora aproximadamente y una vez pasado este tiempo se comienza el ensayo. Estos tipos de ensayos son de mayor duración que los anteriores debido a que la velocidad de barrido también es menor, 0,3 mV/s ($\approx 0,0003$ V/s).

En el siguiente cuadro se muestra un resumen de las condiciones y parámetros que tenemos en los ensayos de polarización cíclica:

ENSAYO	Potencial (mV)	Área ensayada (cm ²)	v barrido (V/s)	T (°C)	Condiciones
Polarización cíclica	De -250 a +1200 y retorno (con respecto a E_{corr} y retorno si $i > 10^{-3}$ A)	0,253	0,0003	23	Disolución Desaireada

Tabla 4. Parámetros usados en los distintos ensayos de polarización

4.2.4 Determinación de la velocidad de corrosión

Para conocer la i_{corr} usamos el **método de resistencia de polarización**. Se basa en que en la vecindad del punto E_{corr} los incrementos logarítmicos de la curva i vs. E , cuando son muy pequeños, pueden considerarse incrementos lineales (figura 8).

Basándose en esta simplificación, Stern y Geary formularon la posibilidad de calcular la densidad de corrosión (i_{corr}) a partir de la fórmula: [24]

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

β_a y $\beta_c \equiv$ Pendientes de la rama anódica y catódica respectivamente, de la curva de Tafel (V/década)

$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right) \equiv$ Término conocido como resistencia a la polarización, R_p . El valor del incremento de potencial debe ser menor que 10 ó 20 mV para que la ecuación pueda ser aplicable, al asegurarse así una variación cuasi-lineal entre I y E .

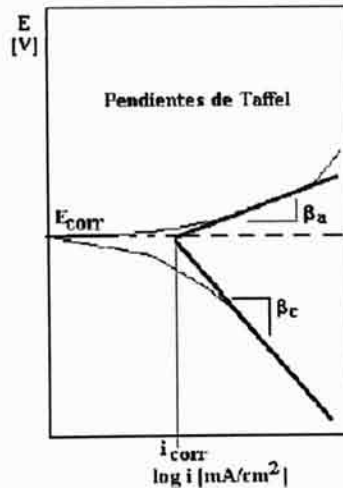


Fig. 8. Pendientes de Tafel

Por tanto, si despejamos de la ecuación anterior el término de i_{corr} :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot R_p \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

$\beta_a \equiv$ Pendiente de la rama anódica de la curva de Tafel (V/década)

$\beta_c \equiv$ Pendiente de la rama catódica de la curva de Tafel (V/década)

$R_p \equiv$ Resistencia a la polarización (Ω)

$i_{\text{corr}} \equiv$ velocidad de corrosión (A/cm^2) [24]

Una vez trazada la curva de polarización, las pendientes de Tafel se determinan a partir de las zonas de activación alejadas del potencial de corrosión. Es decir, a partir de +30 mV respecto al potencial de corrosión para la rama anódica, y -30 mV para la catódica [23].

RESULTADOS

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 MATERIAL A ENSAYAR

Los materiales que vamos a utilizar para realizar los distintos ensayos son aquellos que han sido sometidos al proceso de recubrimiento por electroless. Las condiciones en las que fueron preparadas todas las piezas, así como el material sin recubrir a distintas velocidades de barrido (MSR) se muestran a continuación en la siguiente tabla:

PIEZA	espesor (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min)	pH
Ni-03	6,18	80	20	8,5
Ni-04	5,01	70	23	8,4
Ni-05	3,72	80	23	8,4
Ni-06	2,97	70	20	8,4
Ni-07	2,8	70	20	8,4
Ni-08	2,22	73	20	8,4
Ni-09	2,69	74	20	8,4
Ni-10	5,66	76,7	30	8,4
Ni-11	5,12	82	23	8,5
Ni-12	4,44	86	25	8,4
Ni-13	6,57	77	30	8,5
Ni-14	5,82	81,5	30	8,9
Ni-15	4,63	79,5	30	8,4
Ni-16	9,35	81	30	8,4
Ni-17	8,76	81	30	8,7
Ni-18	8,77	81	30	8,3
MSR v = 0,002	---	---	---	---
MSR v = 0,0002	---	---	---	---

Tabla 5. Datos de espesor, temperatura y pH del proceso de electroless

Si nos fijamos en la relación que tienen las variables de temperatura, pH y tiempo en el proceso de electroless (tabla 4) podemos deducir que están muy relacionadas con el tamaño de espesor que van a tener las distintas probetas. Los valores de temperatura de este proceso deben estar entre 81-83 $^{\circ}\text{C}$ como condiciones óptimas, al igual que el pH que debe encontrarse entre valores de 8,3-8,4 unidades de pH. Con respecto al tiempo, como se puede observar en la tabla, podemos decir que cuanto más tiempo se tuvieron metalizando las piezas, mayor espesor de níquel se alcanzó.

Por lo tanto, recubrimientos como el de Ni-08 son de tan pocas micras debido posiblemente al mal control de la temperatura que se tuvo durante el proceso, la cual no superaba los 73 °C aunque el pH si se mantuvo entre los valores predeterminados, o por el tiempo de deposición.

Cabe esperar que aquellas piezas donde el espesor del recubrimiento sea mayor, la velocidad de corrosión será menor debido a la capa de níquel que se forma.

5.2 ENSAYOS CON H₂SO₄

5.2.1 Comportamiento activo-pasivo del material

En esta parte experimental del proyecto lo que se va a estudiar es el comportamiento a corrosión de los materiales una vez están recubiertos de níquel. Se llevan a cabo ensayos de polarización en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M. Se conectan los electrodos al potencióstato y se lleva a cabo el ensayo. Obtenemos las distintas curvas en las que se representa E (mV) vs. $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm²) para cada material ensayado. Primero se realizaron los ensayos del material sin recubrir, cuyas curvas de polarización anódica se muestran a continuación, a dos velocidades de barrido distintas: 0,002 mV/s y 0,0002 mV/s.

Las curvas obtenidas son las siguientes:

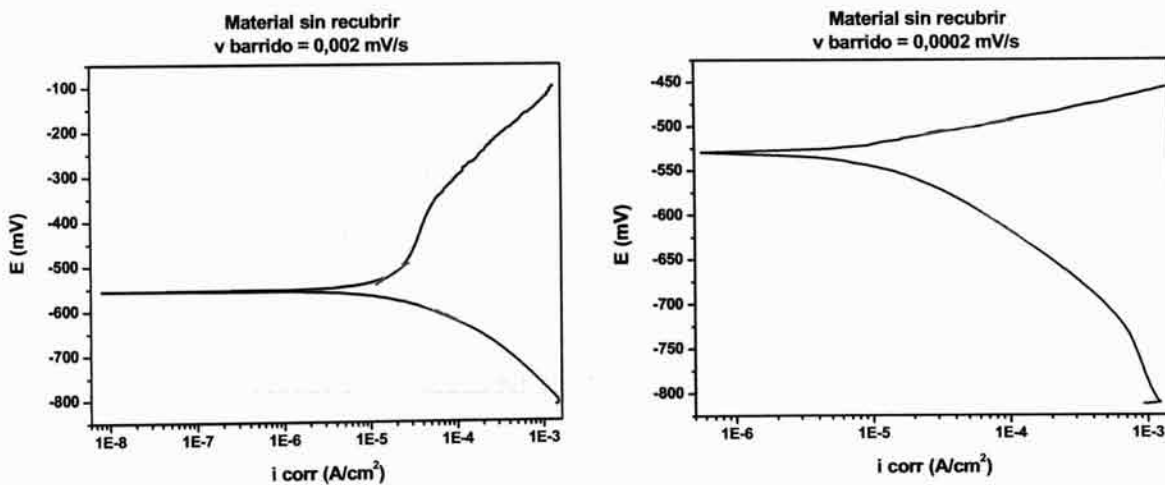


Fig. 9. Curvas de polarización anódica para el material base sin recubrir a distintas velocidades de barrido

Se hacen a dos velocidades distintas puesto que, como fueron las primeras piezas a ensayar, se quiso comprobar cuál de las dos velocidades era más adecuada para realizar los ensayos. Se comprobó que a 0,002 mV/s el ensayo era más rápido y los resultados obtenidos eran buenos. Posteriormente, se llevaron a cabo los ensayos de las piezas recubiertas. Las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos:

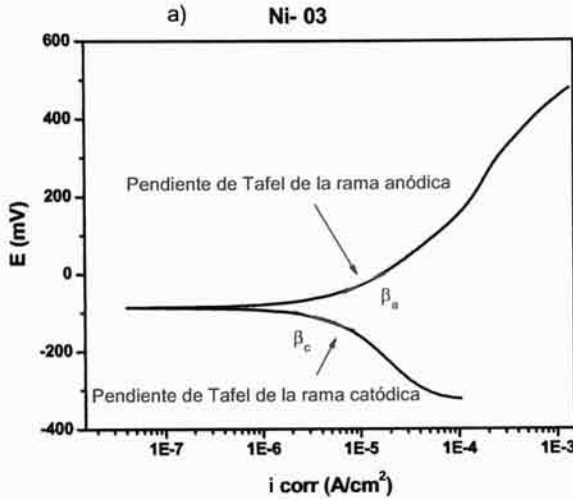


Fig. 10. Curvas de polarización con las pendientes de Tafel para Ni-03

Como se observa en la curva para Ni-03, inicialmente tiene un comportamiento activo pero parece que, transcurrido un tiempo, al aumentar el potencial, la densidad de corriente aumenta sólo ligeramente por lo que el comportamiento del recubrimiento sería bueno.

Este comportamiento es análogo al que se muestra para Ni-05, que en este caso, muestra un mejor comportamiento pasivo que la anterior a pesar de tener un espesor de recubrimiento menor. Probablemente esto sea debido a la morfología del recubrimiento.

Al igual que las anteriores, las piezas Ni-13, Ni-16 y Ni-18 muestran actividad al comienzo y luego un ligero comportamiento pasivo.

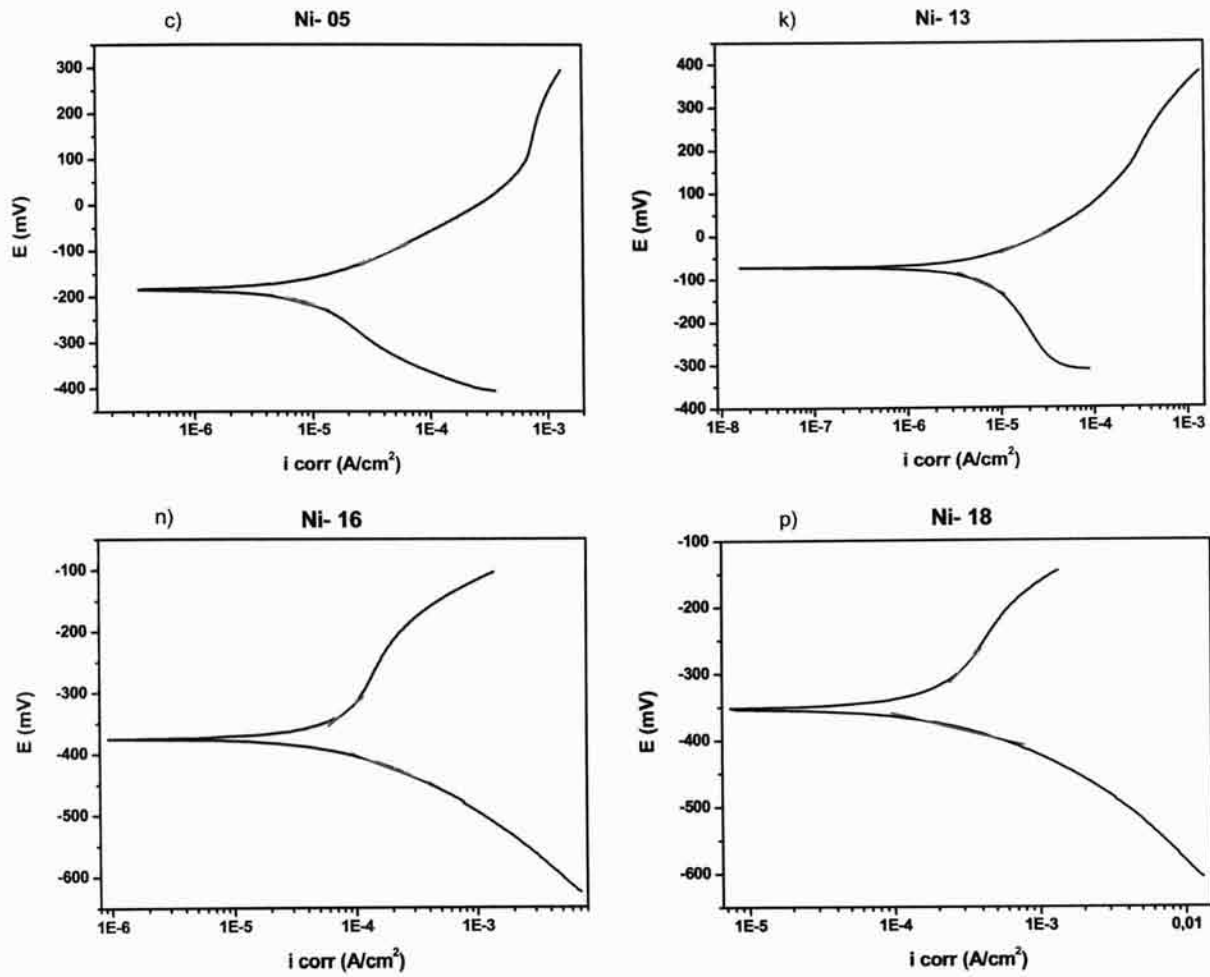


Fig. 11. Curvas de polarización anódica para c) Ni-05, k) Ni-13, n) Ni-16 y p) Ni-18

Algunas piezas mostraron un comportamiento muy activo. Son el caso de Ni-04 y Ni-14.

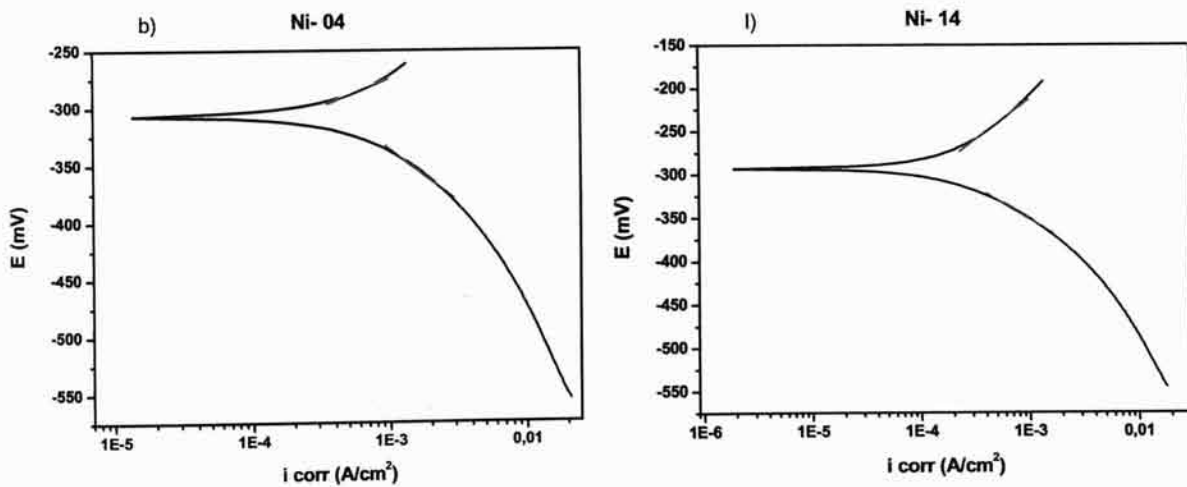


Fig. 12. Curvas de polarización anódica para b) Ni-04 y i) Ni-14

Para Ni-04, las densidades de corriente de la rama anódica superan enseguida el valor de 10^{-3} A/cm², que es el valor donde se había estipulado que el ensayo se detuviera. Esto indica que el recubrimiento de esta pieza tiene mal comportamiento. Además, la curva está desplazada hacia la derecha con relación a la del Ni-03, lo que dará lugar a velocidades de corrosión muy superiores a la de la pieza anterior. Ocurre un comportamiento muy parecido para el caso de Ni-14. En ambas, el tamaño del recubrimiento es similar.

Para el caso de las siguientes piezas existe un comportamiento activo pero se observa una ligera tendencia al comportamiento pasivo a medida que el potencial aumenta.

En las siguientes figuras, el comportamiento entre ellas es parecido. Todas muestran un comportamiento activo por lo que el recubrimiento en todos estos casos, no es muy efectivo.

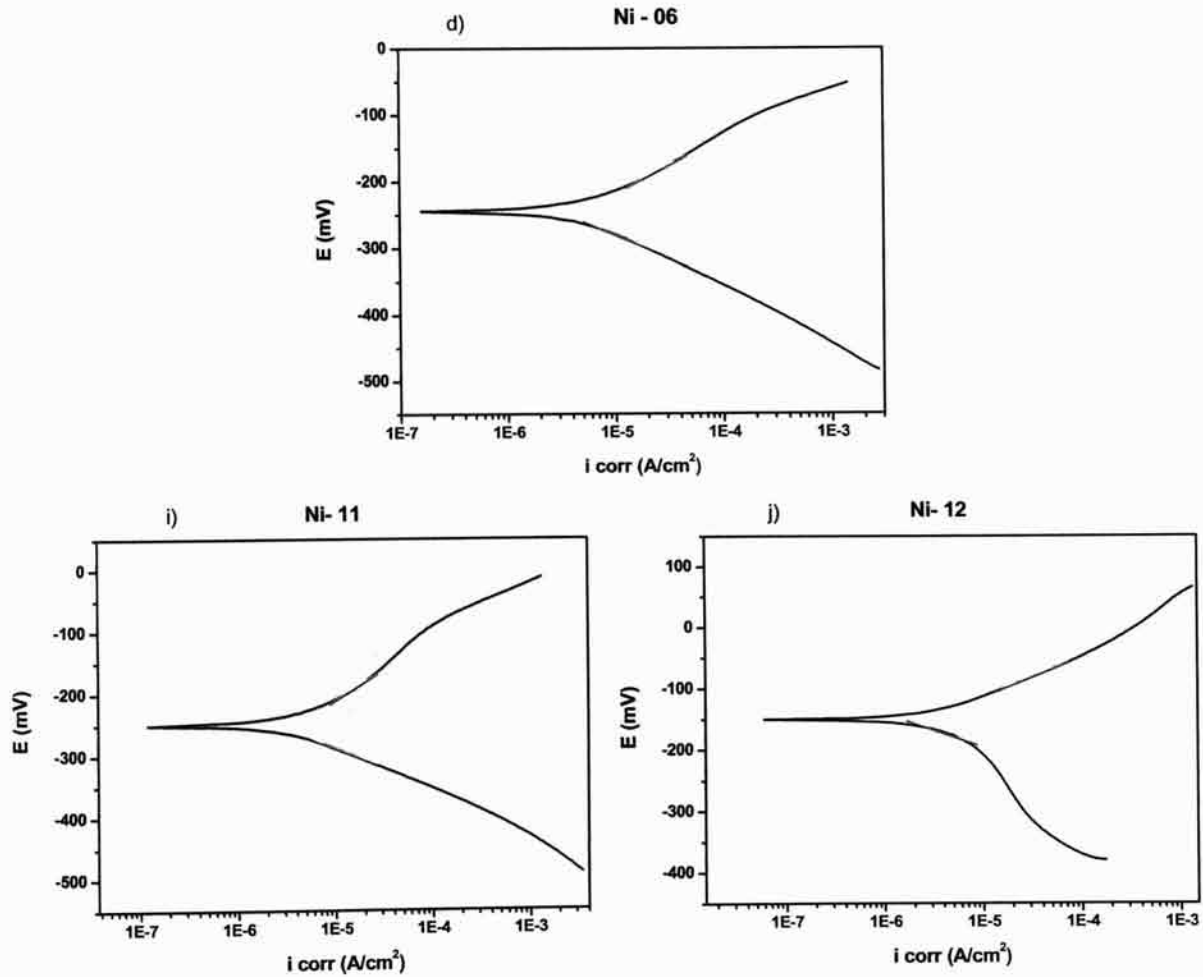


Fig. 13. Curvas de polarización para d) Ni-06, i) Ni-11 y j) Ni-12

Los espesores de las piezas son diferentes en todos los casos por lo que este comportamiento puede deberse a la morfología del recubrimiento.

Por último, se muestran las curvas para las demás piezas ensayadas las cuales tuvieron un comportamiento muy activo. Esto nos indica que el recubrimiento no es efectivo para estos casos a pesar de alcanzar varias micras de espesor:

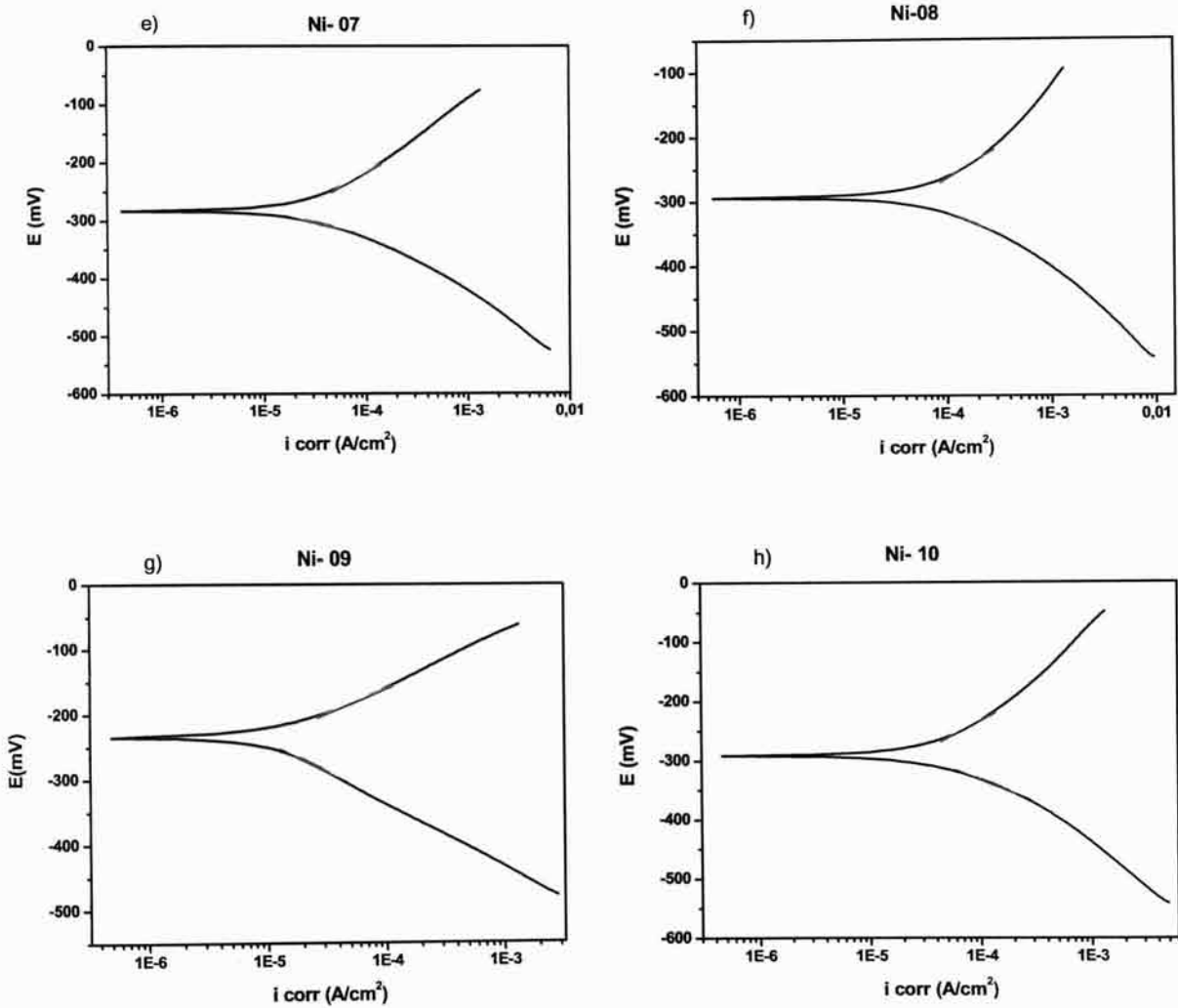


Fig. 14. Curvas y pendientes de Tafel para: e) Ni-07, f) Ni-08, g) Ni-09 y h) Ni-10

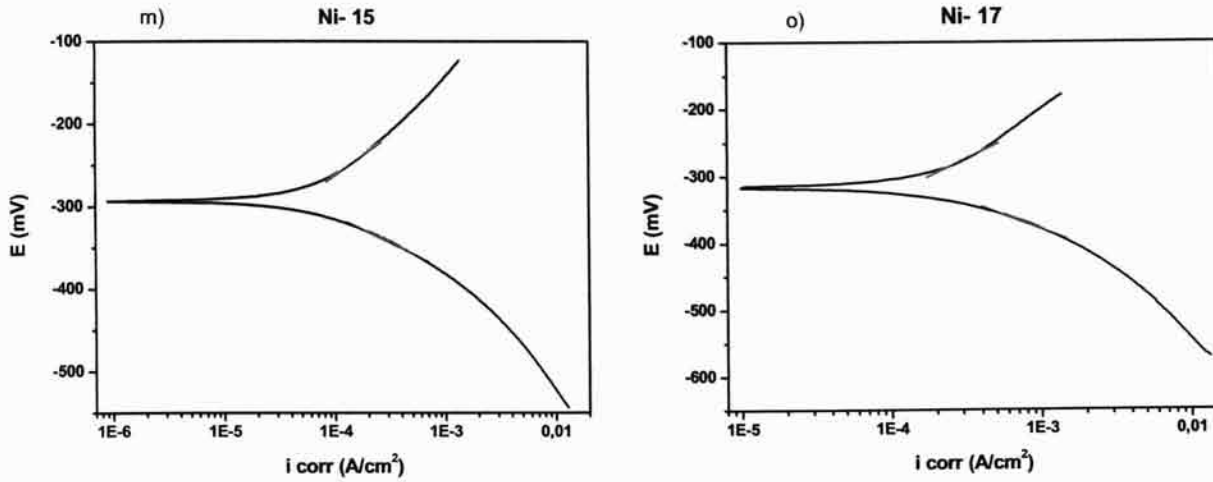


Fig. 15. Curvas y pendientes de Taffel para: m) Ni-15 y o) Ni-17

5.2.2 Velocidad de corrosión

Una vez obtenidas las curvas de polarización, las pendientes se determinan a partir de las zonas de activación alejadas del potencial de corrosión, es decir, a partir de ± 30 mV respecto al potencial de corrosión. Calculadas las pendientes de Tafel, β_a y β_c , se procede al cálculo de la velocidad de corrosión. A continuación se muestra una tabla con los valores obtenidos:

PIEZA	E corr (mV)	β_c	β_a	i corr (A/cm ²)
Ni-03	-73	556,21	115,75	1,499E-05
Ni-04	-305	91,20	129,65	8,223E-03
Ni-05	-155	68,12	115,02	7,350E-05
Ni-06	-234	68,39	85,16	3,331E-04
Ni-07	-275	43,52	98,97	2,347E-04
Ni-08	-292	65,52	98,53	1,284E-03
Ni-09	-228	91,22	75,82	6,007E-04
Ni-10	-291	74,60	97,93	1,162E-03
Ni-11	-240	61,61	98,16	9,412E-05
Ni-12	-130	54,51	64,69	1,260E-04
Ni-13	-62	100,89	91,99	2,627E-04
Ni-14	295	74,64	94,53	1,899E-02
Ni-15	-293	65,20	95,97	1,415E-03
Ni-16	-375	75,28	164,30	5,609E-04
Ni-17	-321	85,06	106,95	1,054E-02
Ni-18	-335	53,20	234,65	6,429E-04
MSR $v = 0,002$	-564	82,21	126,47	2,11E-05
MSR $v = 0,0002$	-563	102,69	25,39	5,19E-05

Tabla 6. Cuadro resumen de todos los datos obtenidos en las curvas de polarización anódica

En la siguiente tabla, se muestran los valores de velocidad de corrosión expresados en función de i_{corr} y ordenados de mayor a menor; se indica a su vez con los espesores obtenidos en cada caso para poder observar la relación que existe entre el espesor de la muestra y la velocidad de corrosión que hemos calculado:

PIEZA	i_{corr} (A/cm ²)	espesor (μm)
Ni-14	1,899E-02	5,82
Ni-17	1,054E-02	8,76
Ni-04	8,223E-03	5,01
Ni-15	1,415E-03	4,63
Ni-08	1,284E-03	2,22
Ni-10	1,162E-03	5,66
Ni-18	6,429E-04	8,77
Ni-09	6,007E-04	2,69
Ni-16	5,609E-04	9,35
Ni-06	3,331E-04	2,97
Ni-13	2,627E-04	6,57
Ni-07	2,347E-04	2,8
Ni-12	1,260E-04	4,44
Ni-11	9,412E-05	5,12
Ni-05	7,350E-05	3,72
Ni-03	1,499E-05	6,18

Tabla 7. Cuadro ordenado de los valores de velocidad de corrosión y espesor

Es de suponer que los materiales con mayor espesor de níquel, son los que mejor deberían comportarse frente a la corrosión y por tanto, presentar una menor velocidad de corrosión. Sin embargo, si observamos los datos, podemos ver que estas afirmaciones no siempre se cumplen, es decir, si cogemos, a modo de ejemplo, la pieza Ni-16, es una de las piezas que mayor tamaño de espesor posee; si nos fijamos en su valor de i_{corr} podemos observar que no es de los valores más bajos.

El comportamiento activo-pasivo del material nos indica que las piezas que mejor resisten a la corrosión son Ni-03, Ni-06, Ni-13, Ni-11, Ni-12, Ni-16 y Ni-18. tienen todas espesores de recubrimientos variados, desde 2,97 μm (Ni-06) hasta 8,77 μm de la Ni-18. Por tanto, se corrobora con estos resultados que el espesor no es el único parámetro responsable de los valores de velocidad de corrosión sino que, probablemente la morfología y el cómo se halla depositados el Ni sobre la pieza, es responsable del comportamiento.

5.3 ENSAYOS CON NaCl

5.3.1 Cálculo de los potenciales de picadura de cada material

Se va a proceder al estudio de algunas piezas anteriores para conocer si sufren ataque localizado en medios clorurados, y con ello picaduras en su estructura. Para ello, como se ha mencionado en la metodología, se ponen en contacto las probetas con una disolución de NaCl 3,5 % simulando condiciones marinas, y se estudia su comportamiento mediante una serie de curvas que en función de su trazado nos indicarán si el material sufre picadura y si es así, si tiene capacidad de repasivación.

Estos ensayos de polarización se realizaron a temperatura ambiente y en disoluciones desaireadas, burbujeando N_2 . Conseguimos desplazar la reacción catódica eliminando el oxígeno presente en la disolución y por ello distinguimos con más claridad el potencial de picadura, cuando exista, de los materiales. En la siguiente figura, se va a mostrar una de las curvas de polarización para Ni-18, como ejemplo, cuyo ensayo se realizó sin desairear la disolución:

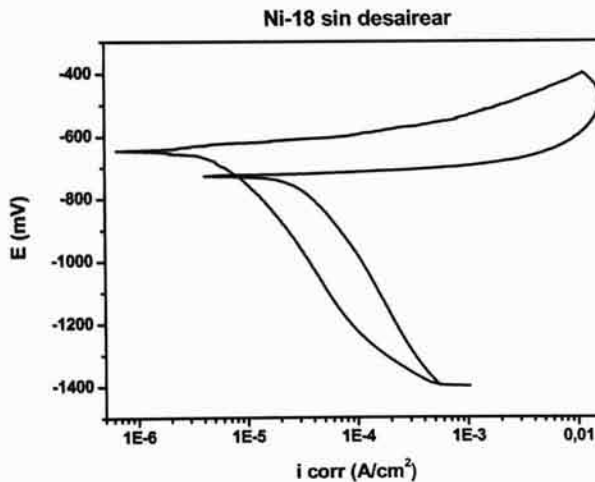


Fig. 16. Curva de polarización cíclica para Ni-18 sin haber desaireado la disolución

El potencial de picadura indica el límite de potencial por encima del cual el material tiene tendencia termodinámica a picarse. Para calcularlo, se observa en la gráfica donde existe un aumento brusco en la densidad de corriente a pequeñas variaciones de potencial.

Otro convenio que se puede utilizar para la estimación del E_{pic} es valor de potencial cuando el valor de $i_{corr} > 100 \mu A$.

Como se demuestra en la figura 16, el potencial de picadura en este caso no se podría calcular, debido a que no se observa ningún cambio en la pendiente de la rama anódica en la que se aprecie el aumento de i_{corr} a potenciales más o menos constantes. Aparecen solapados el potencial de corrosión y el de picadura. Es por ello por lo que se decidió desairear las disoluciones, para poder visualizarlo gráficamente.

A continuación se muestran las curvas de polarización cíclica de las distintas piezas:

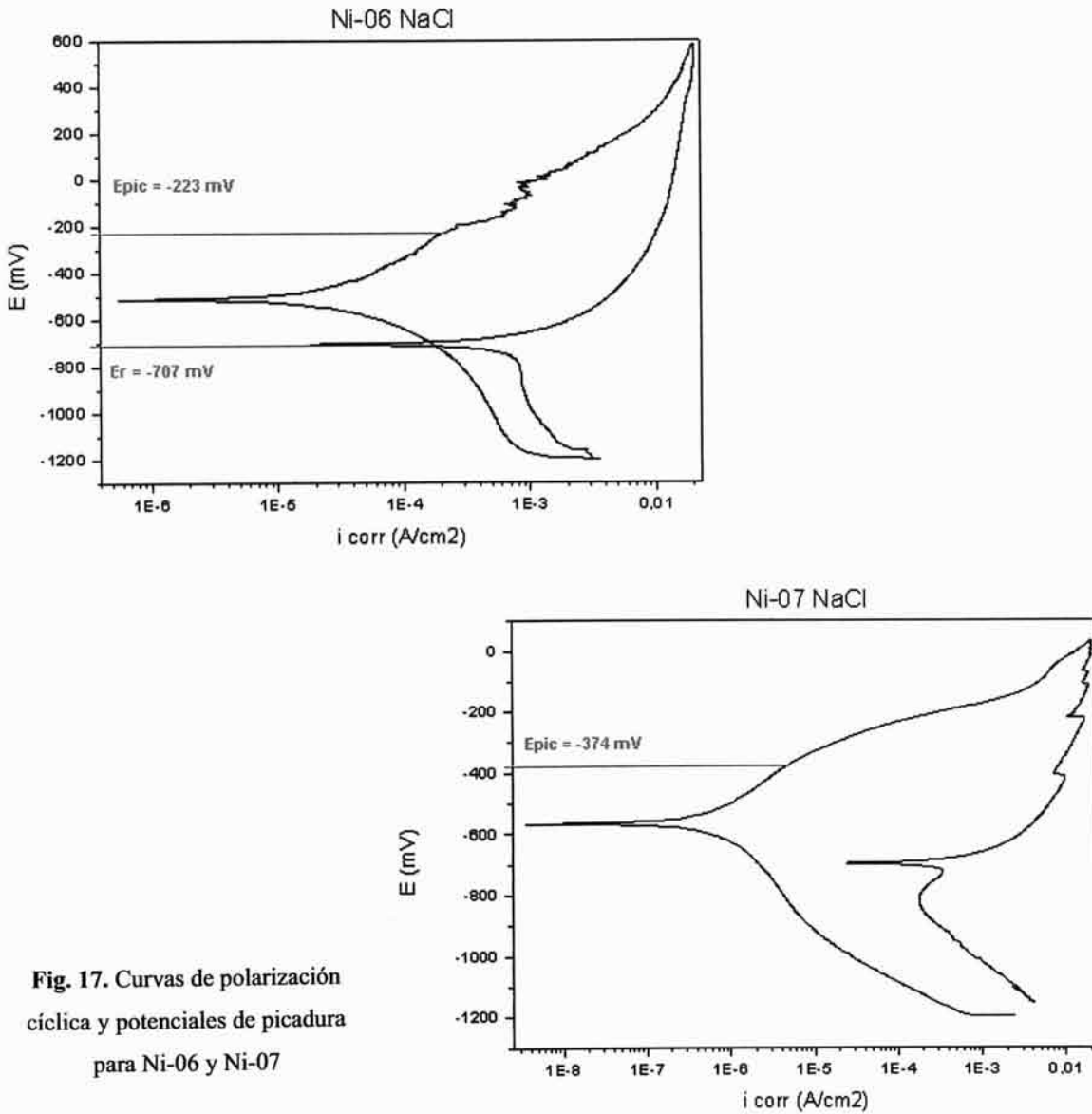
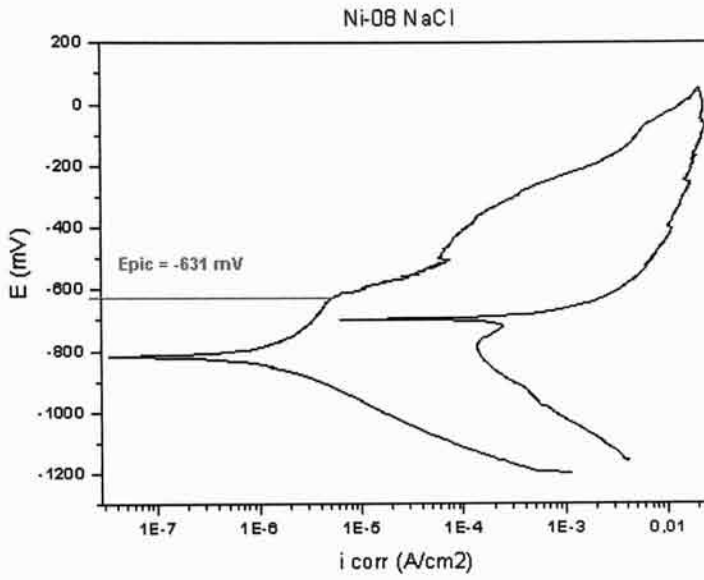
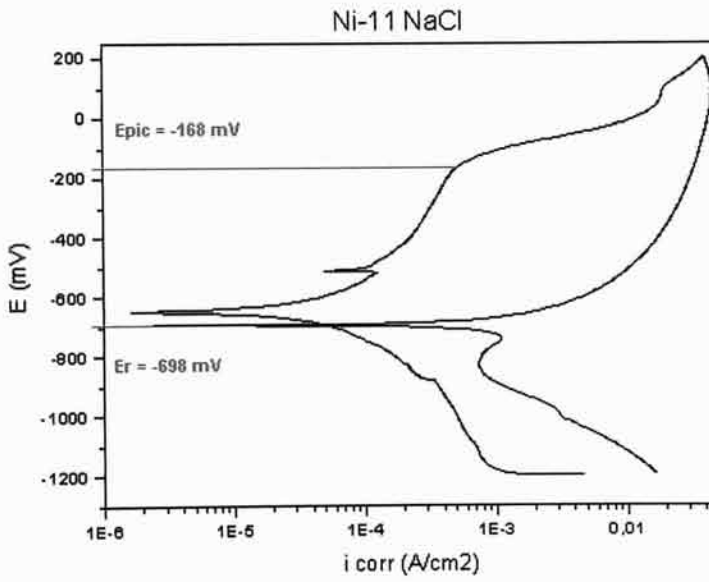


Fig. 17. Curvas de polarización cíclica y potenciales de picadura para Ni-06 y Ni-07

Como se muestra en la figura 17 para Ni-06, el potencial de repasivación es menor que el potencial de corrosión, esto nos indica que la capa pasiva una vez rota, no se regenera.



a)



b)

Fig. 18. Potencial de picadura y de repasivación para a) Ni-08 y b) Ni-11

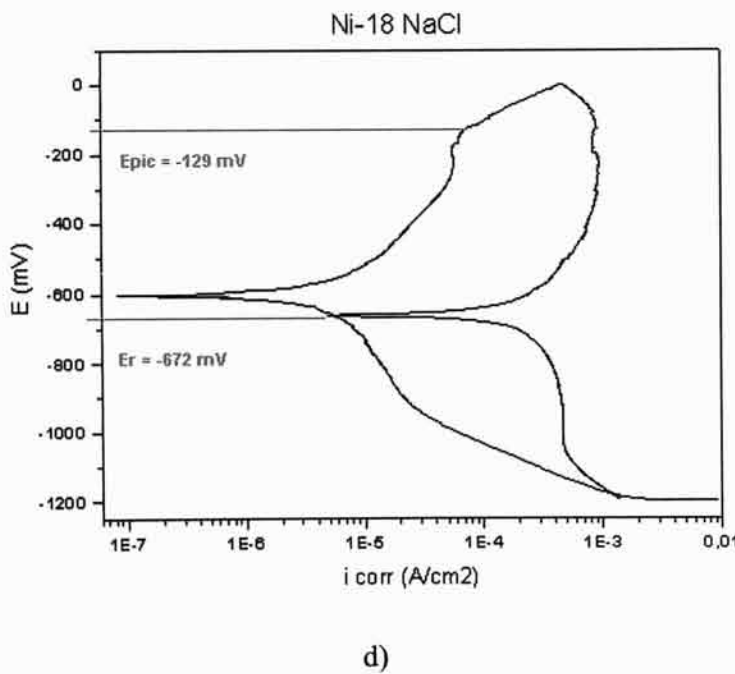
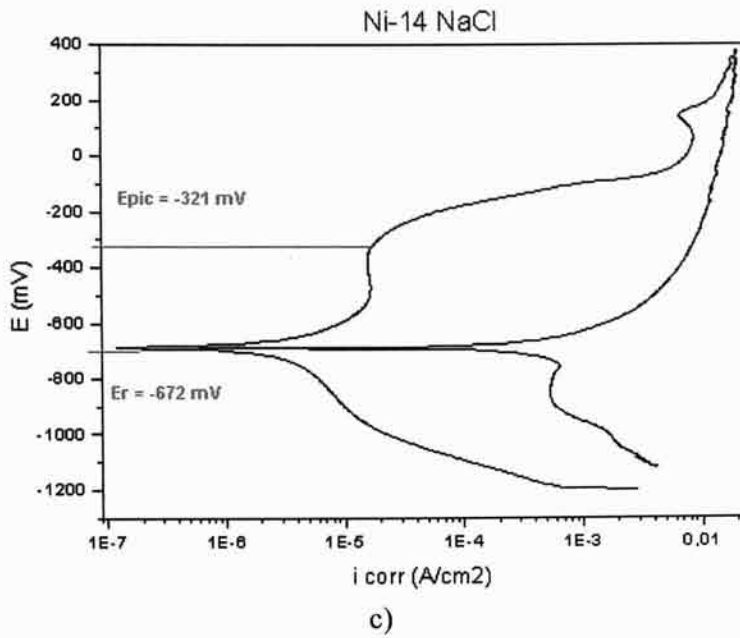


Fig. 19. Potenciales de picadura y repasivación para c) Ni-14 y d) Ni-18

Si observamos las gráficas obtenidas vemos que, en todas ellas el material sufre picaduras, es decir, ataque localizado. Esto se evidencia en el hecho de que la rama de vuelta se traza por debajo de la rama de ida. Además no existe repasivación debido a que la curva de retorno no corta a la curva de ida de la polarización, por encima del potencial de corrosión (E_{corr}).

Una vez calculados los potenciales de picadura en todos los ensayos y los de repasivación en aquellos donde existe corte, vamos a mostrar, en el siguiente cuadro, un resumen de todos estos términos:

PIEZA	espesor (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	E corr (mV)	E _{pic} (mV)	E _r (mV)
Ni-06	2,97	70	8,4	-234	-223	-707
Ni-07	2,8	70	8,4	-275	-374	---
Ni-08	2,22	73	8,4	-292	-631	---
Ni-11	5,12	82	8,5	-240	-168	-698
Ni-14	5,82	81,5	8,9	295	-321	-697
Ni-18	8,77	81	8,3	-599	-129	-672

Tabla 7. Datos de potencial de corrosión, picadura y repasivación para los ensayos de polarización cíclica

Si el potencial de repasivación se sitúa por encima del potencial de corrosión ($E_r > E_{\text{corr}}$), el metal tendrá capacidad para regenerar la capa pasiva ante una posible ruptura local de la misma por efecto del anión agresivo, que en este caso es el ión Cl^- . La repasivación, y por tanto la pérdida de actividad de las picaduras será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia entre el potencial de pasivación y el de corrosión.

Si el potencial de repasivación es inferior al potencial de corrosión, la cavidad no regenerará la capa pasiva y, en consecuencia, las picaduras avanzarán.

Teniendo en cuenta esto anterior, se puede concluir que deberán seleccionarse por tanto, para reducir el riesgo de corrosión por picadura, aquellos materiales con E_{pic} y E_r lo más altos posibles en relación con el E_{corr} en el medio donde se pretenda que operen y con un valor $E_{\text{pic}} - E_r$ lo más pequeño posible (es decir, con una histéresis anódica pequeña).

En la siguiente tabla, se muestran los valores de $E_{\text{pic}} - E_{\text{corr}}$ para poder observar el rango de valores entre los cuales podemos trabajar con nuestro material sin que exista riesgo de picadura:

PIEZA	E corr (mV)	Epic (mV)	Er (mV)	Epic - Ecorr (mV)
Ni-06	-234	-223	-707	11
Ni-07	-275	-374	---	-99
Ni-08	-292	-631	---	-339
Ni-11	-240	-168	-698	72
Ni-14	295	-321	-697	-616
Ni-18	-599	-129	-672	470

Tabla 8. Cuadro resumen donde se muestran los valores de todos los potenciales de cada pieza

Como podemos observar, los valores de potencial de repasivación son menores que los potenciales de corrosión en todos los materiales. Estos valores numéricos confirman, por tanto, lo que gráficamente se había demostrado, no existe regeneración de la capa pasiva en ninguno de los casos.

Cabe destacar que los potenciales de corrosión que se muestran en la tabla son los potenciales reales, es decir, son aquellos tomados antes de que se desaireara la disolución, puesto que si se toman después, estos valores varían debido al desplazamiento de la reacción catódica al eliminar el oxígeno presente.

Se puede observar en todos los casos que el recubrimiento de níquel no proporciona una barrera eficaz al material en medios clorurados.

El Ni-18 tendría el mejor comportamiento al ser el valor de $E_{pic}-E_{corr}$ grande.

5.3.2 Influencia del espesor en la velocidad de corrosión

Normalmente en las piezas donde el espesor sea de mayor tamaño, el material se debería comportar mejor ante un ambiente agresivo.

Para poder demostrar si realmente esta afirmación es correcta, vamos a comparar tres de las curvas de polarización cíclica anteriores: Ni-08, Ni-11 y Ni-18. El criterio que se ha tenido en cuenta, para escoger estas tres piezas, es porque son de espesor pequeño, medio y grande, respectivamente, y se quiere conocer si el tamaño del recubrimiento es una característica a tener en cuenta en el comportamiento a corrosión de estos materiales.

En la tabla que se muestra a continuación, se indican los parámetros a comparar:

PIEZA	espesor (μm)	Epic - Ecorr (mV)	i corr (A/cm^2)
Ni-08	2,22	-339	1,284E-03
Ni-11	5,12	72	9,412E-05
Ni-18	8,77	470	6,429E-04

Tabla 9. Resumen de los datos a comparar

Las gráficas obtenidas son las siguientes:

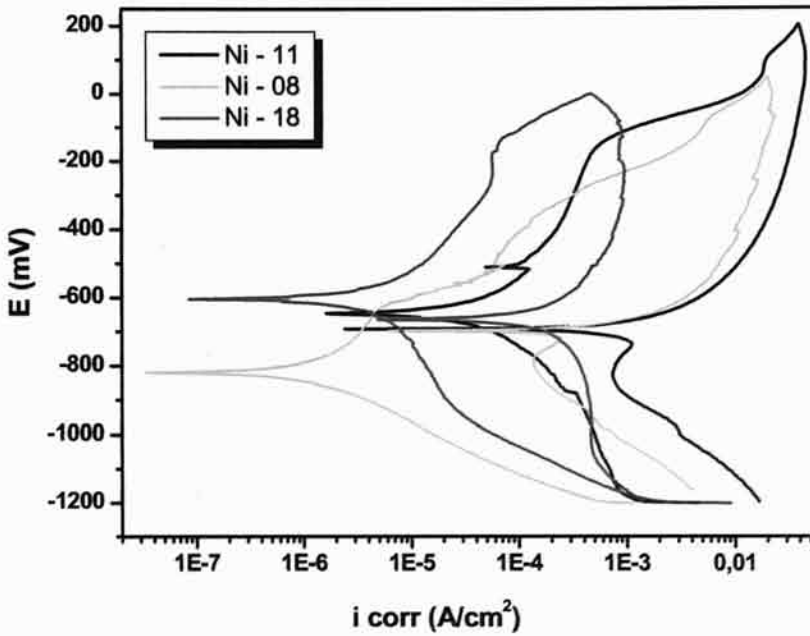


Fig. 20. Comparación de las curvas de polarización cíclica: Ni-08, Ni-11 y Ni-18

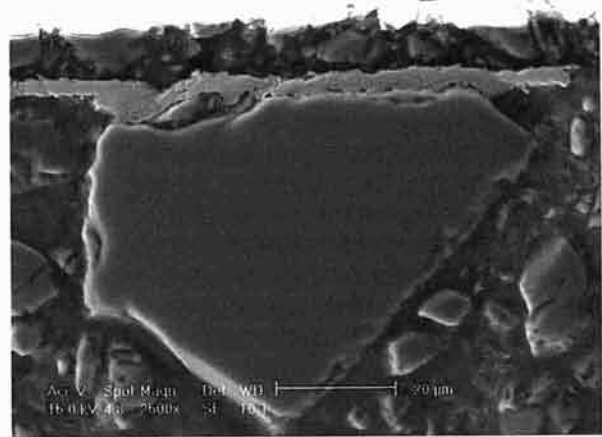
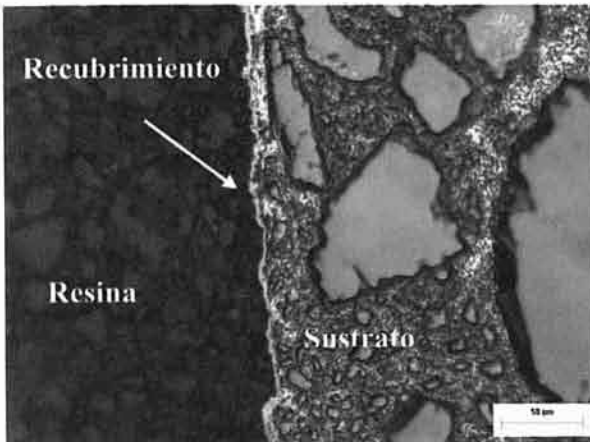
Cuanto más hacia la izquierda esté el valor de la densidad de corriente, indica que menor velocidad de corrosión tiene el material. Viendo la comparación de las gráficas deducimos que no por tener mayor espesor, el material se comporta mejor frente a la corrosión. Se puede comprobar, por ejemplo, en Ni-11, posee una velocidad de corrosión relativamente baja, comparada con las demás y sin embargo, el espesor de su recubrimiento no es de los mayores.

Para evidenciar lo anterior con mayor claridad, se recurre a observar la microestructura del material, para ver qué es lo que ha podido ocurrirle a cada una de nuestras probetas para no obtener los resultados esperados. Las siguientes figuras nos muestran las fotografías ópticas y del microscopio electrónico (SEM) de las piezas Ni-08, Ni-11 y Ni-18:

$$\text{Ni-08} \rightarrow e = 2,22 \mu\text{m}, i_{\text{corr}} = 1,284\text{E-}03 \text{ A/cm}^2$$

ÓPTICA

SEM



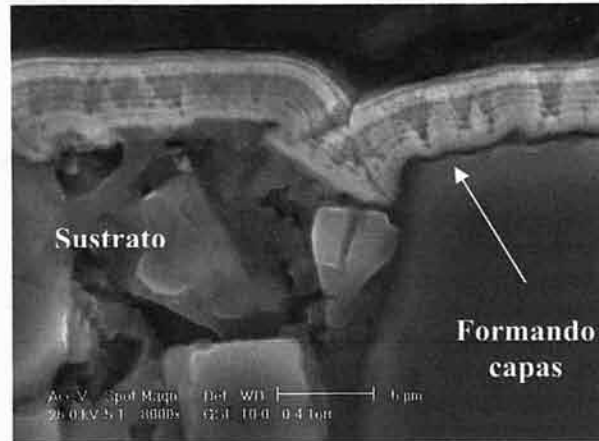
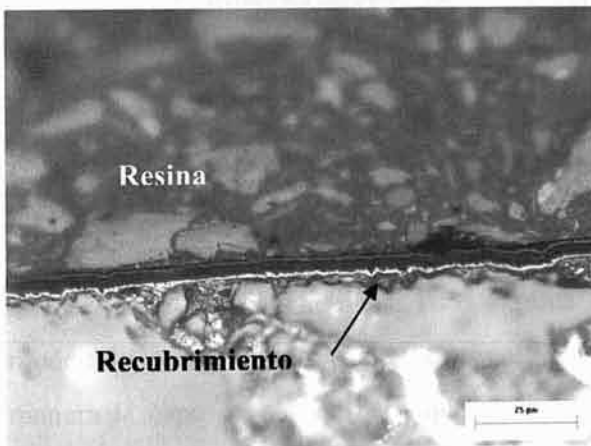
a)

b)

$$\text{Ni-11} \rightarrow e = 5,12 \mu\text{m}, i_{\text{corr}} = 9,412\text{E-}05 \text{ A/cm}^2$$

ÓPTICA

SEM



c)

d)

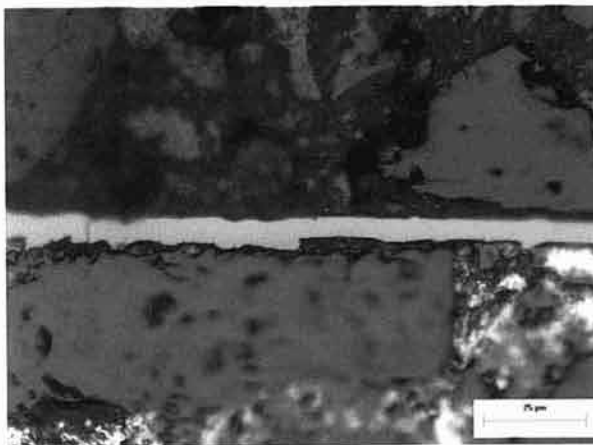
Fig. 21. a) y b) Fotografías ópticas y SEM para Ni-08 y c) y d) Fotografías óptica y SEM para Ni-11

En cada una de las fotografías obtenidas por el microscopio óptico, podemos observar como el recubrimiento tiene distintos espesores, debido a las condiciones de operación en las que se ha realizado cada uno. También vemos como dicho recubrimiento se adhiere a la superficie del sustrato sin necesidad de que ésta sea homogénea.

Sin embargo, si únicamente se usara éste para ver la microestructura de las piezas, no podríamos exponer ninguna conclusión puesto que no se aprecia la manera en la que se ha depositado el recubrimiento sobre el material. Por tanto, el empleo del microscopio electrónico de barrido nos mostrará con más claridad qué es lo que ocurre en nuestro material debido a que éste posee mayor resolución..

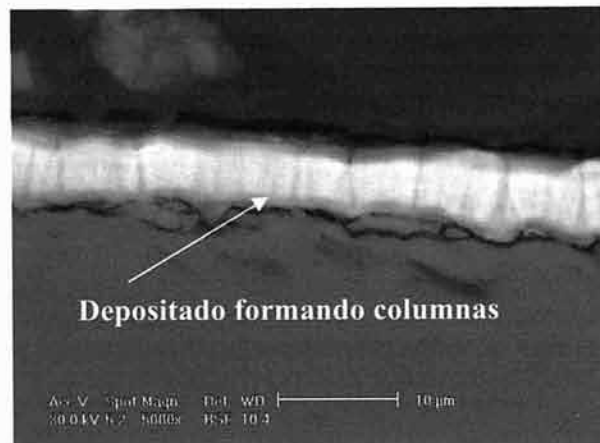
$$\text{Ni-18} \rightarrow e = 8,77 \mu\text{m} , i_{\text{corr}} = 6,429\text{E-}04 \text{ A/cm}^2$$

ÓPTICA



e)

SEM



f)

Fig. 22. e) y f) Fotografía óptica y SEM del Ni-18

Como se aprecia en las imágenes de la figura 21, el recubrimiento se ha depositado formando una serie de capas o láminas. Esto explica que, por ejemplo, el Ni-11 tenga un espesor moderado, puesto que no es de los más altos, y sin embargo, el que se haya depositado de esta manera la capa de níquel, hace que el material tenga mejor comportamiento a corrosión a pesar de tener una densidad de corriente pequeña. En el caso del Ni-18, el recubrimiento se ha depositado formando unas pequeñas columnas, dejando por tanto, una zona fácil de atacar por

iones agresivos, como puede ser el Cl⁻. Esas hendiduras serán un lugar fácilmente atacable cuando dicho material se encuentre en medios agresivos.

Es decir, el níquel tiene un comportamiento más noble que el aluminio, por lo tanto, al dejar espacio entre el recubrimiento y el sustrato, la parte del recubrimiento se comporta ahora como cátodo y el sustrato como ánodo, por lo que existe corrosión, también debido a que el área que queda sin recubrimiento es de mucho menor tamaño que la parte recubierta.

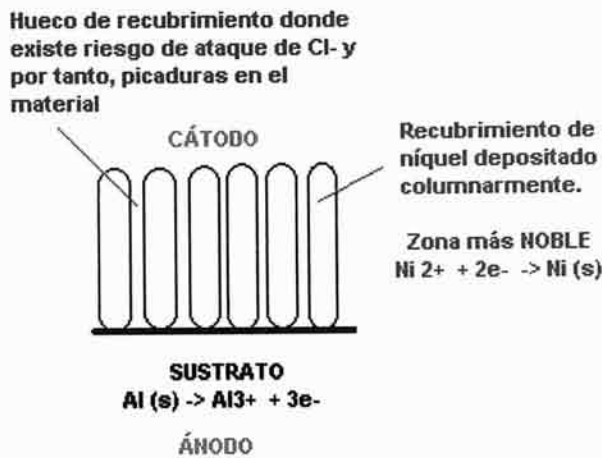


Fig. 23. Esquema de una porción de pieza en la que el recubrimiento se ha depositado en forma de columnas

Ocurre lo contrario con Ni-08 y Ni-11. Tienen espesores de recubrimiento mucho menores a las de las probetas anteriores y sin embargo velocidades de corrosión más pequeñas, lo que hace que se comporten mejor ante ambientes agresivos. Esto se explica mediante la forma en la que se ha depositado la capa de níquel en cada una de ellas, que como se pueden apreciar en las imágenes, lo ha hecho en capas, sin dejar canales preferentes entre ellas y con ello, haciéndolas menos vulnerables al ataque localizado.

Una vez vistas las fotografías microscópicas de los materiales, podemos decir que, uno de los factores importantes a tener en cuenta en el estudio de la corrosión es la forma en la que se ha depositado el recubrimiento sobre el material y no el espesor del mismo. De esta forma, materiales que poseen muy buen espesor de la capa de níquel, sin embargo, tienen un mal comportamiento a corrosión y como hemos podido comprobar, incluso sufren corrosión localizada si se trabaja con ellos por encima de un determinado potencial.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

- Durante el proceso de electroless, en el que se forma el recubrimiento del material, es necesario tener controlados dos parámetros: el pH y la temperatura. Esto es así debido a que para que el espesor de la capa de níquel que vamos a depositar sea el adecuado, estos dos parámetros deben encontrarse entre unos valores determinados al igual que, el tiempo de metalización, cuanto mayor sea, también aumentará el tamaño del recubrimiento.
- **Recubrimiento en forma de columnas** → El comportamiento a corrosión no está directamente relacionado con el espesor, sino, más bien, con su disposición sobre la superficie del material. Es decir, materiales con espesores grandes, tienen valores altos de velocidades de corrosión. Esto se debe a que el recubrimiento se ha depositado formando columnas y con ello, canales preferentes, en los que los iones agresivos pueden dar lugar a picaduras en el material debido a que, el níquel que compone el recubrimiento, es más noble que el sustrato.
- **Recubrimiento en forma de láminas** → Tenemos materiales de pocas micras de espesor que poseen buen comportamiento a corrosión. Esto se debe a que, en estos casos, el recubrimiento se ha ido depositando en forma de láminas o capas conformando al material con mayor resistencia a la corrosión. En este tipo de recubrimientos al aumentar el espesor, la resistencia a corrosión es mayor.
- El estudio de los materiales recubiertos ha dado como resultado que, en todos los casos, trabajando sobre ciertos valores de potencial, se produce corrosión localizada y en ningún caso existe regeneración de la capa pasiva del material.

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] William D. Callister, “Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, Volumen II. Editorial Reverté S.A, (1995). 533-559.

[2] “Materiales compuestos: procesos para la fabricación de embarcaciones”. www.edicionsupc.es/ftppublic/pdfmostra/NA01201M.pdf. (2005)

[3] Guillermo Landa Avilés. Estudio experimental sobre el refuerzo a cortante de estructuras de hormigón mediante materiales compuestos. www.tdx.cesca.es/TDX-0226102-093320/. (2005)

[4] Awadh B. Pandey, Pratt Whitney, “Metallic Matrices”, ASM Handbook, ASM International, 21 (2001). 150-156.

[5] A. Madroñero y J. L. Corbacho, “Elaboración de materiales compuestos de matriz metálica con refuerzo de fibra corta”, Química e Industria. (1991). 305-307.

[6] A. Ureña, J. M. De Gómez Salazar, L. Gil, P. Rodrigo, E. E. Martínez, J. L. Baldonado, E. Criado, “Estudio de la reactividad entre aleaciones de aluminio y partículas de SiC”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 39 (2000). 243-250.

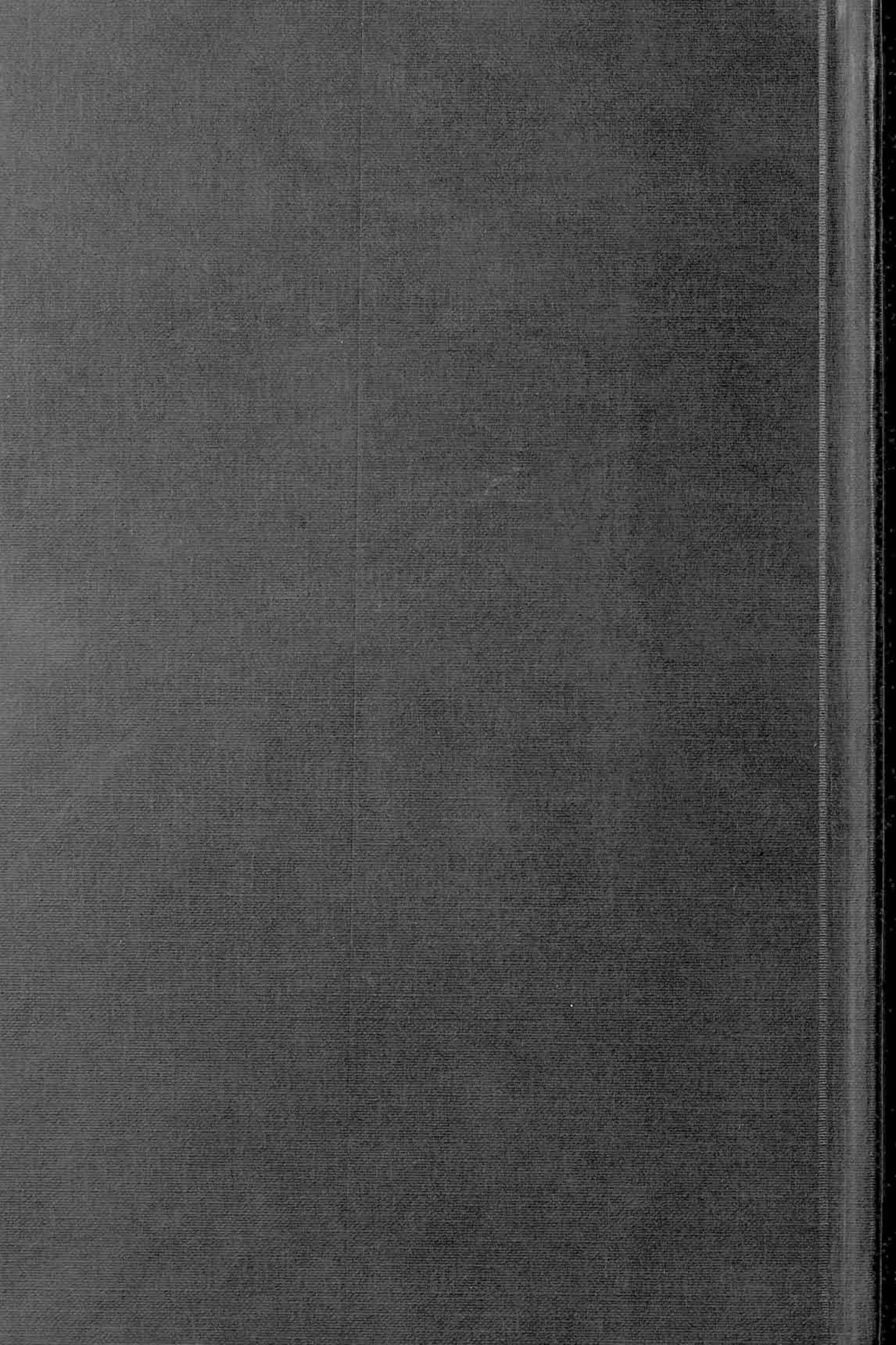
[7] P. Rodrigo. “Comportamiento del material compuesto AA/2009/SiC/15W durante su procesado por vía líquida. Problemas de reactividad matriz-refuerzo”. Tesina de Licenciatura. U.C.M. (1999)

[8] S. V. Fair, J. K. Tien y R. C. Bates, “SiC reinforced aluminium metal matrix composites”, Internacional Metals Reviews, 30, 6 (1985). 275-290.

[9] L. M. Tham, M. Gupta y L. Cheng, “Effect of limited matrix-reinforcement interfacial reaction on enhancing the mechanical properties of aluminium-silicon carbide composites”, Acta Materialia 49 (2001). 3243-3253.

- [10] Wenbin Xue, "Features of film growth during plasma anodizing of Al 2024/SiC metal matrix composite". *Applied Surface Science* (2005).
- [11] Recubrimientos Protectores. "Se puede luchar contra la corrosión. El control de la corrosión" www.omega.ilce.edu.mx.html. (2005). 1- 4.
- [12] A. Barba, L. Vargas, A. Bolarín, F. Sánchez, M. Trujillo. "Desarrollo de recubrimientos químicos de níquel para mejorar el rendimiento de partes y componentes de la industria nacional". *Superficies y Vacío* 18 (1) (2005). 47-59
- [13] F. P. García, A. M. Bolarín, F. Sánchez de Jesús, M. A. Méndez. "Efecto del sistema de agitación sobre la codepositación de alúmina en recubrimientos de niquelado químico compuesto". *Superficies y Vacío* 18 (1) (2005). 38-46
- [14] F. Prieto García, S.P. Méndez. "Estudio cinético y mecanismos de reacciones en el proceso de depósito de aleaciones ternarias de Ni-P-Mo". *Superficies y Vacío* 17 (3) (2004). 1-8.
- [15] J.T. Winowlin Jappes, B. Ramamoorthy, P. Kesavan Nair. "A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni-P deposits". *Journal of Materials Pcessin Technology* 169 (2005). 308-313.
- [16] Gao Jiaqiang, Liu Lei, Wu Yating, Shen Bin, Hu Wenbin. "Electroless Ni-P-SiC composite coatings with superfine particles". *Surface & Coatings Technology* 200 (2006). 5836-5842.
- [17] W. L. Liu, S. H. Hsieh, T. K. Tsai, W. J. Chen, S. S. Wu. "Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon". *Electrochimica Acta* 510 (2006). 102-106
- [18] Química II 63.03. "Estudio de la corrosión". www.fi.uba.ar/materias/6303/TPN3.pdf

- [19] Xavier Brill. "Presentación del fenómeno de la corrosión: corrosión del aluminio". www.geocities.com/xbrill/Job/ChapitreI.html. (2001)
- [20] E. O. Huerta, "El problema de la corrosión. Características y clasificación de los procesos de corrosión". Corrosión y degradación de materiales. Editorial Síntesis (1997)
- [21] "Estudio del comportamiento frente a la corrosión". www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC.pdf
- [22] F. J. Botana, J. J. Calvino y M. Marcos. "Técnicas electroquímicas de corriente continua". Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos". CSIC, Madrid (2000). 399-423.
- [23] J. A. González Fernández. "Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas". CSIC, Madrid (1989).
- [24] Débora Romero Vaquero. "Mecanismos de Corrosión de Materiales Compuestos de Matriz de Aluminio". Proyecto Final de Carrera, URJC (2005). 60-62.
- [25] G. Wu, Q. Zhang, G. Chen, L. Jing, Z. Xiu. "Properties of high reinforcement-content aluminium matrix composites for electronic packages". Journal of Materials Science 35 (2000). 6231-6236.
- [26] L. Froyen, B. Verlinden. "Aluminium Matrix Composites Materials". Talat Lecture 1402. 24-28.





Universidad
Rey Juan Carlos

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

Curso académico 2006-2007

Proyecto Fin de Carrera


**COMPORTAMIENTO A CORROSIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS CON
APLICACIONES ELECTRÓNICAS**

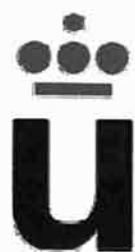
Autor: Zayra Gutiérrez Arévalo

Directores: M^a Victoria Utrilla Esteban y

Claudio J. Múnez Alba

PI-1178

CAMPUS DE MOSTOLES	
	
E	
R.	69.885
Proc.	DOMESTIVO
R. B.	
R. E.	



Universidad
Rey Juan Carlos



**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA INDUSTRIAL
Curso académico 2006-2007
Proyecto Fin de Carrera**

**COMPORTAMIENTO A CORROSIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS CON
APLICACIONES ELECTRÓNICAS**

**Autor: Zayra Gutiérrez Arévalo
Directores: M^a Victoria Utrilla Esteban y
Claudio J. Múnez Alba**



Dña. M^a Victoria Utrilla Esteban y D. Claudio J. Múnez Alba profesores del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación con el título **“Comportamiento a corrosión de materiales compuestos con aplicaciones electrónicas”** que constituye la Memoria correspondiente al Trabajo Fin de Carrera presentada por **Zayra Gutiérrez Arévalo** y ha sido realizada bajo nuestra dirección en los Laboratorios del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 12 de Febrero de dos mil siete.

Fdo. Dña. M^a Victoria Utrilla Esteban

Fdo. D. Claudio J. Múnez Alba

En unas pocas líneas me gustaría agradecer a todas las personas que me han ayudado y apoyado, de una forma u otra, a realizar este proyecto.

A mis directores de proyecto, M^a Victoria Utrilla y Claudio J. Múñez por haber sido tan pacientes conmigo, haberme aconsejado en todo momento y por su gran ayuda siempre que la he necesitado.

A mis niñas, Ana y Tamara, con las que he estado hasta el final en todos los años de carrera, que no han sido pocos. Gracias Ana, por ser siempre quien me escucha cuando me he desesperado, por ayudarme siempre, por apoyarme en momentos difíciles y sobretodo por haber encontrado en ti un pilar y una amiga para siempre. A Tamara, por enseñarme tantas cosas, por ser tan auténtica, por soportarme cuando te he sacado de quicio y por estar a mi lado. Gracias chicas, sin vosotras no hubiera sido lo mismo mi paso por la Universidad.

A mis amigas May y Cris Flowers por haber compartido con vosotras muchas horas de estudio en la biblioteca y momentos muy divertidos.

A Jorge por aguantarme, escucharme, quererme, comprenderme y sobretodo no tomarse en serio mis agobios durante el desarrollo del proyecto. Muchas gracias por ser como eres y por permanecer siempre a mi lado de modo incondicional.

Por último, pero no por ello menos importante, a lo más grande que tengo en el mundo, a mi familia. A mi madre, mi padre, a mi hermana Saray, porque han tenido que leerse mi proyecto sin tener ni idea de Materiales, pero aún así, han sabido aconsejarme en todo momento y con ellos me he desahogado innumerables veces. Por supuesto a mi abuela Julia, quien sé, se va a sentir muy orgullosa de mí por haber terminado la carrera. Gracias por todo.

A todos y cada uno de ellos, GRACIAS.

Zayra

ÍNDICE

1. RESUMEN	Pág. 5
2. INTRODUCCIÓN	Pág. 7
2.1. Materiales compuestos	Pág. 7
2.2. Componentes del material	Pág. 8
2.2.1. Matriz	Pág. 8
2.2.2. Refuerzos	Pág. 9
2.2.2.1 Materiales reforzados de manera continua	Pág. 10
2.2.2.2 Materiales reforzados de manera discontinua	Pág. 11
2.2.3. Efecto del refuerzo sobre las propiedades de los materiales	Pág. 12
2.3. Materiales compuestos de matriz metálica reforzado con SiC	Pág. 13
2.3.1. Carburo de Silicio	Pág. 13
2.3.1.1 Whiskers de SiC	Pág. 14
2.3.1.2 Partículas de SiC	Pág. 14
2.4. Recubrimientos de materiales compuestos	Pág. 15
2.4.1. Recubrimientos	Pág. 15
2.4.2. Recubrimientos químicos de níquel	Pág. 17
2.4.3. Deposición de níquel por electroless	Pág. 17
2.4.3.1 Propiedades del electroless	Pág. 20
2.4.3.2 Factores que influyen en el recubrimiento de níquel	Pág. 20
2.5. Corrosión de materiales	Pág. 21
2.5.1. Corrosión del aluminio	Pág. 23
2.5.2. Corrosión electroquímica	Pág. 24
2.5.2.1 Corrosión por picadura	Pág. 25
2.5.2.2 Corrosión marina	Pág. 26
2.6. Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz cerámica	Pág. 27
3. OBJETIVOS	Pág. 30
4. METODOLOGÍA	Pág. 32
4.1. Material	Pág. 32
4.2. Ensayos electroquímicos	Pág. 32
4.2.1. Equipo experimental	Pág. 33
4.2.2. Curvas de polarización anódica	Pág. 33
4.2.3. Curvas de polarización cíclica	Pág. 37

4.2.4. Determinación de la velocidad de corrosión	Pág. 41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	Pág. 44
5.1. Material a ensayar	Pág. 44
5.2. Ensayos con H ₂ SO ₄	Pág. 45
5.2.1. Comportamiento activo-pasivo del material	Pág. 45
5.2.2. Velocidad de corrosión	Pág. 50
5.3. Ensayos con NaCl	Pág. 52
5.3.1. Cálculo de los potenciales de picadura	Pág. 52
5.3.2. Influencia del espesor en la velocidad de corrosión	Pág. 57
6. CONCLUSIONES	Pág. 63
7. BIBLIOGRAFÍA	Pág. 65



RESUMEN

1. RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz metálica han sido destinados especialmente a aplicaciones estructurales en la industria automovilística, aeroespacial, militar, eléctrica y electrónica, las cuales usualmente exigen alta rigidez y resistencia. Para el caso de las aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico, el diseño de propiedades termomecánicas y termofísicas, con una máxima transferencia de calor combinada con una mínima distorsión térmica, es la clave para que estos materiales sean los candidatos ideales.

Los materiales compuestos utilizados para aplicaciones de encapsulado electrónico son los sistemas SiC/Al, C_{diamante}/Cu, C_{grafito}/Cu, C/C y B/Al. De todos ellos, los compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC son los que combinan los valores de coeficiente de dilatación térmica más ajustados (además de ser variables en función del porcentaje de partículas de fases cerámica), una elevada conductividad térmica, una reducida densidad y valores de resistencia y rigidez específicos destacados. Reuniendo estas características se podría evitar que se generen tensiones inducidas térmicamente que a menudo son la causa más probable de fallo en este tipo de aplicaciones.

El presente proyecto se centra en el estudio de la influencia del tipo de recubrimiento de níquel en el comportamiento a corrosión de materiales compuestos Al/SiC con alto porcentaje de refuerzo, para lo que se realizarán diferentes ensayos electroquímicos.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1 MATERIALES COMPUESTOS

La mayoría de las tecnologías modernas requieren materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los metales, las cerámicas y los polímeros convencionales de forma individual. Esta necesidad es muy evidente en aplicaciones espaciales, subacuáticas y en los transportes. Por ejemplo, en la industria aeronáutica se solicita cada vez más materiales de baja densidad que sean resistentes y rígidos, pero también resistentes al impacto, a la abrasión y a la corrosión.

Normalmente los materiales más resistentes son relativamente densos y un incremento de la resistencia y de la rigidez se traduce generalmente en una disminución de la resistencia al impacto.

Las combinaciones de propiedades de los materiales se han ampliado mediante el desarrollo de materiales compuestos. Son materiales multifase obtenidos artificialmente. Las fases constituyentes deben ser químicamente distintas y separadas por una interfase. Por este motivo, la mayoría de las aleaciones metálicas y muchas cerámicas no encajan en esta definición, ya que sus múltiples fases se forman como consecuencia de fenómenos naturales.

El diseño de materiales compuestos ha combinado ciertos metales, cerámicas y polímeros para producir una nueva generación de materiales extraordinarios que se han creado para mejorar la rigidez, tenacidad y resistencia a la tracción tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas [1].

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos fases, una denominada **matriz** la cual es continua y rodea a la otra, **fase dispersa**. Las propiedades de los materiales compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de las fases dispersas [1].

2.2 COMPONENTES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

2.2.1 Matriz

Las funciones de la matriz en un material compuesto son, por un lado mantener el refuerzo en su posición de trabajo y por otro, distribuir la carga entre ellos. Como se ha mencionado es la fase continua, pero además es, en general, el componente más débil del material y por ello el más susceptible a la aparición de defectos por daño accidental o de fabricación.

De las diferentes clasificaciones que podemos hacer de los materiales compuestos, quizás la más importante sea la que se refiere a su matriz, y en la cual podemos identificar tres grupos principales [2]:

a. Materiales compuestos de matriz metálica (Metal Matrix Composites (MMCs)) →

Han sido desarrollados principalmente para componentes aeroespaciales y de motores de automoción. Poseen alta resistencia y muy bajo peso. Los mayores esfuerzos se han dirigido a la obtención de MMCs de baja densidad, con matriz de aleación ligera, entre los que ha destacado el grupo de los materiales basados en el aluminio, por su amplio rango de aleaciones, numerosas posibilidades de tratamiento térmico y procesado bastante flexible.

Se clasifican en tres grandes grupos, de acuerdo con el tipo de refuerzo incorporado: reforzados con fibra continua, con fibras discontinuas y con partículas. Así, encontramos como ejemplos de los materiales compuestos de matriz metálica las aleaciones de aluminio con refuerzos de fibras de boro, partículas de alúmina, carburo de silicio, etc.

b. Materiales compuestos de matriz cerámica → Son más recientes y mejoran las propiedades mecánicas como la resistencia y tenacidad de los materiales cerámicos tradicionales, especialmente en rangos de bajas temperaturas. También se clasifican de acuerdo con el tipo de refuerzo incorporado: reforzados con fibras continuas, con fibras discontinuas y con partículas.

Las principales fibras de refuerzo que se combinan con las matrices cerámicas son las de carburo de silicio y las de óxido de aluminio, y en el caso de fibras discontinuas y partículas se utilizan como refuerzo, agujas cerámicas de carburo de silicio.

- c. **Materiales compuestos de matriz polimérica** → Los materiales compuestos de matriz polimérica, podemos definirlos como materiales resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y que dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. La matriz está constituida por un polímero y el refuerzo es algún tipo de fibra.

Podemos destacar entre éstos los materiales compuestos termoestables, con sus principales grupos de matrices: resinas poliéster, viniléster, epoxi y fenólicas. Como materiales de refuerzo: las fibras de vidrio, las aramídicas (kevlar) y las de carbono, tomando la forma de numerosos tipos de estructuras textiles simples o combinadas.

Como se ha mencionado anteriormente la elección del material que constituye la matriz depende principalmente de la resistencia, temperatura, densidad y el coste requerido para la aplicación prevista. Otros factores, tales como la ductilidad, la tenacidad de fractura y la resistencia a fatiga, resultan más importantes una vez que el metal ha sido seleccionado.

Uno de los factores más importantes es la compatibilidad del material de la matriz con el refuerzo. La compatibilidad, en este caso, significa que no exista una reacción química indeseable en la intercara matriz-refuerzo. En algunas ocasiones, esta reacción puede conducir a la formación de compuestos intermetálicos en la intercara lo que puede afectar negativamente a la transferencia de carga al refuerzo. También los productos de reacción pueden actuar como lugares para la nucleación de grietas [2].

2.2.2 Refuerzos

El refuerzo es la fase rodeada por la matriz del material. Las propiedades de los materiales compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría del refuerzo, es decir, de la forma, el tamaño, la distribución y la

orientación del mismo. Los refuerzos no deben ser necesariamente fibras alargadas. Pueden tomar forma de partículas, copos, whiskers, fibras cortas, fibras continuas o láminas [1].

Los materiales compuestos también pueden ser clasificados en función del tipo de refuerzo.

2.2.2.1 Materiales reforzados de manera continua

Se usan como refuerzos fibras continuas o filamentos, así como cables metálicos. Con ellas se consiguen materiales más resistentes que con cualquier otro tipo de refuerzo. Existen tres tipos de fibras:

- Fibras de vidrio → Se usan para reforzar matrices plásticas y así formar compuestos estructurados y productos moldeados. El vidrio es la fibra más utilizada siendo además la de menor coste. Los materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio tienen las siguientes características favorables: buena relación resistencia-peso, buena estabilidad dimensional, buena resistencia al calor, al frío, a la humedad, a la corrosión y buenas propiedades aislantes eléctricas [3].
- Fibras de boro → El boro es un material frágil. Se fabrica comercialmente por deposición química de vapor de boro sobre un sustrato, generalmente un filamento de wolframio, por lo que las fibras de boro son a la vez un material compuesto [2].
- Fibras de carbono → El carbono es un elemento muy ligero con una densidad baja. El módulo de elasticidad de las fibras de carbono depende del grado de perfección de la orientación, la cual varía considerablemente con las condiciones y proceso de fabricación. Las imperfecciones en orientación dan como resultado huecos de forma compleja, alargados y paralelos al eje de la fibra, por lo que éstos actúan como puntos de concentración de tensiones y puntos débiles que llevan a la reducción de las propiedades.
- Fibras orgánicas → El concepto de fibras orgánicas está basado en la creación de fibras con una alta resistencia y alto módulo de elasticidad a partir de una perfecta alineación de polímeros. Actualmente, se trata de fabricar fibras de polietileno de alta densidad y elevado módulo de elasticidad, donde se busca la máxima linealidad y alargamiento entre

las cadenas de los polímeros durante el proceso de fabricación, durante el hilado y estirado [2].

- Fibras cerámicas → Este tipo de fibras presenta un atractivo conjunto de propiedades. Combinan una alta resistencia y un buen valor de módulo elástico a alta temperatura, además de no sufrir demasiada degradación debida a la exposición ambiental. Estas características hacen de las fibras cerámicas un refuerzo interesante para materiales compuestos con aplicaciones a alta temperatura [2].

2.2.2.2 Materiales reforzados de manera discontinua

La principal ventaja de estos materiales compuestos sobre los que poseen refuerzos continuos, es que pueden ser fabricados usando técnicas de procesado similares a las usadas para la obtención de la matriz sin reforzar, lo que hace que los costes de producción sean más bajos. Estos materiales presentan propiedades relativamente isotrópicas debido a la menor relación de forma del refuerzo y a la mayor orientación al azar de los mismos [4].

Los refuerzos discontinuos consisten principalmente en carburo de silicio (SiC) en forma de whiskers o partículas, y alúmina (Al_2O_3) en forma de fibras cortas y partículas.

- Whiskers → Son materiales monocristalinos aciculares que poseen una relación longitud-diámetro muy elevada. Como consecuencia de su pequeño diámetro, tienen alto grado de perfección cristalina y están casi libres de defectos, por ello tienen resistencias elevadas. Por tanto, el uso de materiales compuestos reforzados con whiskers, puede proporcionar oportunidades para reducir los costes operacionales en el ciclo de vida de muchas aplicaciones de peso crítico. Sin embargo, tienen la gran desventaja de no poseer unas dimensiones uniformes, lo que provoca, por lo tanto, unas propiedades variables [2].
- Partículas → Las partículas pueden tener una gran variedad de geometrías. El refuerzo es tanto más efectivo, cuanto más pequeñas sean las partículas y cuanto más homogéneamente distribuidas estén en la matriz. Además, la fracción de volumen de las dos fases influye en el comportamiento; las propiedades mecánicas mejoran al incrementarse el contenido de partículas. Son relativamente baratas [1].

- Fibra corta → Poseen mayor relación de forma y están dispuestas con orientación aleatoria, suelen usarse como preforma para algunos procesos de colada de MMC. A pesar de su buen nivel de prestaciones mecánicas con un relativo bajo coste, la naturaleza del refuerzo limita las opciones secundarias de fabricación del material resultante [5].

2.2.3 Efecto del refuerzo sobre las propiedades de los materiales compuestos

Como se ha mencionado, en los materiales compuestos las propiedades mecánicas dependen de la cantidad, tamaño, forma y distribución de la fase dispersa, además de las propiedades mecánicas de la matriz y de la naturaleza de la intercara.

Las ventajas de los materiales compuestos frente a los materiales sin reforzar son en general:

- Mayor resistencia y rigidez.
- Mejor comportamiento a elevada temperatura, mostrando mayor resistencia y mejores propiedades a fluencia, puesto que, el elemento de refuerzo tiene un elevado punto de fusión en general.
- Menor coeficiente de expansión térmica en general, dependiendo del refuerzo.
- Resistencia a fatiga mediante el empleo de determinadas fibras.

En resumen, las características que hacen más atractivas a los materiales compuestos son:

- Elevada rigidez específica.
- Alta conductividad térmica, buena conductividad eléctrica, apantallamiento frente a interferencias electromagnéticas y mínima carga electrostática.
- Expansión térmica muy baja.
- No absorben la humedad, no presentan problemas de desgasificación, ni eliminación de subproductos contaminantes.
- Son capaces de soportar elevadas temperaturas.

2.3 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA REFORZADO CON PARTÍCULAS CERÁMICAS DE CARBURO DE SILICIO

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) están constituidos por una matriz de una aleación metálica de baja densidad, como por ejemplo, de aluminio, titanio o magnesio; reforzada con partículas, fibras o whiskers de materiales cerámicos como carburo de silicio o grafito, estos con más frecuencia debido a su bajo coste y fácil disponibilidad.

Muchos trabajos de investigación sobre los MMCs se han dirigido al aluminio y sus aleaciones como materiales constituyentes de la matriz [6]. La combinación de baja densidad (deseable en estructuras espaciales, aeronáuticas y automotrices) así como, de buena resistencia a corrosión y propiedades mecánicas aceptables, ha hecho de las aleaciones de aluminio y de algunos materiales compuestos un grupo importante de materiales empleados como matrices.

Los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzado con partículas cerámicas son materiales de gran interés, tanto por sus elevadas propiedades mecánicas debido a su mejorada relación resistencia-peso, como por su capacidad para mantener su comportamiento en ambientes agresivos. La combinación del refuerzo cerámico hace al material capaz de soportar cargas elevadas a pesar de poseer una matriz ligera. Por otro lado, la posibilidad de aplicar técnicas convencionales de procesamiento, propias de aleaciones no reforzadas, supone un importante ahorro en costes de fabricación.

Hay varias razones para adicionar partículas cerámicas a una aleación metálica. La más obvia es que con la adición al metal, se confiere una alta resistencia. Además pueden hacer posible el incremento del módulo elástico de los metales y sus aleaciones. La adición de cerámicos también permite la posibilidad de modificar las propiedades físicas de los metales base, tales como la conductividad térmica o el coeficiente de expansión térmica [6].

2.3.1 Carburo de Silicio

Las cerámicas estructurales son las que sustituyen a materiales que forman parte de estructuras mecánicas o sometidas a esfuerzos de fatiga y térmicos o a ataques químicos.

El carburo de silicio ha sido el material que más se ha empleado para los usos de cerámicas estructurales. Las características tales como expansión térmica relativamente baja, el alto radio fuerza-peso, alta conductividad térmica, dureza, resistencia a la abrasión y a la corrosión, y lo más importante, el mantenimiento de la resistencia elástica a temperaturas de hasta 1650 °C han conducido a una amplia gama de usos. [7]

2.3.1.1 Whiskers de SiC (SiCw)

SiCw son los más empleados como refuerzo de aleaciones de aluminio porque presentan una serie de ventajas sobre otros posibles candidatos como boro, alúmina y grafito, entre las que cabe destacar su mayor resistencia a la tracción y módulo elástico, la excelente conductividad térmica y la elevada resistencia a la corrosión del SiC. La fabricación de este tipo de whiskers, junto con la elevada maquinabilidad y conformabilidad que caracteriza a los materiales compuestos de Al-SiCw, favorecen el empleo de este tipo de refuerzos.

Sin embargo, una de las mayores limitaciones de estos materiales es su baja ductilidad y consecuentemente su baja tenacidad a la fractura, lo que limita el uso de estos materiales en muchas aplicaciones para los cuales podrían ser ideales. Otro inconveniente se produce en su procesado por técnicas que originen la fusión de la matriz debido a que numerosos estudios han observado que el SiC tiende a reaccionar en presencia de aluminio fundido generando productos de la reacción interfacial [8].

2.3.1.2 Partículas de SiC (SiCp)

Las aleaciones de aluminio reforzadas con partículas de SiC constituyen una nueva generación de materiales ingenieriles con una alta relación resistencia-peso, rigidez y módulo elástico, baja expansión térmica y bajo coste de fabricación. Los materiales compuestos de Al-SiCp son adecuados debido a su elevada rigidez, resistencia mecánica y al desgaste. Además son prácticamente isotrópicos y pueden ser producidos empleando métodos convencionales de fabricación.

Al igual que ocurre en el caso de los whiskers, puede darse una reacción química entre la matriz de aluminio y las partículas de SiC lo cual puede tener un efecto significativo en las características interfaciales y en las propiedades mecánicas del material compuesto [9].

2.4 RECUBRIMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) son de gran interés en aplicaciones estructurales donde hay una necesidad obvia de ahorro de peso.

De cualquier forma son siempre susceptibles a corrosión en varios ambientes, debido a reacciones galvánicas, que pueden darse entre los refuerzos y la matriz. Se produce de forma selectiva en la intercara por la formación de compuestos nuevos o por los defectos en la intercara, causando desuniones y creando caminos preferentes para la corrosión. Por consiguiente, los MMCs están obligados a tener un tratamiento superficial para realzar su resistencia a la corrosión en ambientes agresivos [10].

Básicamente todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos, son intentos para interferir con el mecanismo de corrosión, de tal manera que éste sea lo más ineficiente posible. Para que exista un proceso de corrosión, debe crearse una pila de corrosión (formada por un ánodo, un cátodo, un conductor metálico, una solución conductora y una diferencia de potencial entre los electrodos). La eliminación de alguno de los componentes esenciales de la mencionada pila, podría llegar a detener el proceso [10].

2.4.1 Recubrimientos

Los recubrimientos se utilizan para aislar el metal del medio agresivo. En función de su naturaleza existen varios tipos [11]:

- a. **Recubrimientos no-metálicos** → Podemos incluir dentro de éstos las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas. Grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal.

- b. **Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos** → Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.
- c. **Recubrimientos metálicos** → Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc.
- d. **Inmersión en metales fundidos** → Zinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), etc.
- e. **Proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora** → Metalizaciones al zinc, aluminio, estaño, plomo, etc.
- f. **Electrólisis** → Se trata de una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica ha sido la encargada de aportar la energía necesaria. Se funde o se disuelve el electrolito en un determinado disolvente, con el fin de que dicha sustancia se separe en iones y se deposite en el cátodo que es el material a proteger.
- g. **Reducción química: ELECTROLESS** → Es un proceso similar al anterior pero en este caso de forma espontánea, sin que se produzca el paso de corriente eléctrica. Por este procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, y paladio, por ejemplo, sobre metales más activos.

Otros tipos de recubrimientos que podemos encontrar son:

- **Recubrimientos de fosfato** → El fosfatado se aplica principalmente al acero, pero también puede realizarse sobre zinc y cadmio. Consiste en tratar el acero en una solución diluida de fosfato de hierro, zinc o manganeso en ácido fosfórico diluido. Los recubrimientos de fosfato proporcionan una protección limitada, pero en cambio resultan ser una base excelente para la pintura posterior.
- **Recubrimiento de cromato** → Se pueden efectuar sobre el aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cadmio y zinc. Por lo general, confieren un alto grado de resistencia a la corrosión y son una buena preparación para la aplicación posterior de pintura.

- b. **Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos** → Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.
- c. **Recubrimientos metálicos** → Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc.
- d. **Inmersión en metales fundidos** → Zinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), etc.
- e. **Proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora** → Metalizaciones al zinc, aluminio, estaño, plomo, etc.
- f. **Electrólisis** → Se trata de una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica ha sido la encargada de aportar la energía necesaria. Se funde o se disuelve el electrolito en un determinado disolvente, con el fin de que dicha sustancia se separe en iones y se deposite en el cátodo que es el material a proteger.
- g. **Reducción química: ELECTROLESS** → Es un proceso similar al anterior pero en este caso de forma espontánea, sin que se produzca el paso de corriente eléctrica. Por este procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, y paladio, por ejemplo, sobre metales más activos.

Otros tipos de recubrimientos que podemos encontrar son:

- **Recubrimientos de fosfato** → El fosfatado se aplica principalmente al acero, pero también puede realizarse sobre zinc y cadmio. Consiste en tratar el acero en una solución diluida de fosfato de hierro, zinc o manganeso en ácido fosfórico diluido. Los recubrimientos de fosfato proporcionan una protección limitada, pero en cambio resultan ser una base excelente para la pintura posterior.
- **Recubrimiento de cromato** → Se pueden efectuar sobre el aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cadmio y zinc. Por lo general, confieren un alto grado de resistencia a la corrosión y son una buena preparación para la aplicación posterior de pintura.

- **Recubrimientos producidos por anodizado** → El anodizado es un proceso electrolítico en el cual el metal a tratar se hace anódico en un electrolito conveniente, con el objeto de producir una capa de óxido en su superficie. Este proceso se aplica a varios metales no ferrosos, pero principalmente al aluminio y a sus aleaciones. Proporciona una buena protección y también resulta un buen tratamiento previo para la aplicación posterior de pinturas [11].

2.4.2 Recubrimientos de níquel

Los recubrimientos de níquel se han generado como una alternativa tecnológica para proporcionar a una diversidad de materiales metálicos y no metálicos, posibilidades de una mayor resistencia a la corrosión y/o al desgaste. Esto se debe a que el níquel es un metal noble y hace de esa característica un material idóneo para este tipo de procesos. Además de dar una mayor resistencia a la corrosión al material, también se caracteriza por:

- Poder recubrir partes con un espesor homogéneo, independientemente de la geometría de la pieza.
- Se pueden revestir, si se preparan y activan adecuadamente las superficies, metales, polímeros, cerámicos y materiales compuestos.
- Tiene la opción de mejorar su resistencia al desgaste mediante la codeposición de partículas duras de cerámicos, de otros metales o a través de la aplicación de tratamientos térmicos.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se han venido desarrollando desde hace varios años diferentes trabajos, a través de la generación de diversas tecnologías de niquelado químico sobre aceros y aleaciones zinc-aluminio-cobre [12].

2.4.3 Deposición de níquel por ELECTROLESS

Es uno de los métodos más empleados en la protección de superficies metálicas. Se trata de generar depósitos de níquel a partir de una sal de este elemento mediante una reacción química autocatalítica sobre un sustrato preparado.

Este depósito puede contener además hasta el 13% en peso de fósforo o boro, dependiendo del agente reductor empleado, por lo que al usar hipofosfito sódico, será de fósforo y se creará un recubrimiento Ni-P.

Las partículas sólidas que se codepositan tienden a sedimentar por efectos de la gravedad; para evitar esto, se usan métodos diversos como la agitación y suspensión de partículas por aire o ultrasonido y la circulación o reflujo del baño, entre otras [13].

El objetivo principal del recubrimiento es el de generar una capa protectora que se adhiera perfectamente al material que se desea recubrir, con el fin de impedir que se dañe por agentes externos que produzcan alguna alteración grave en sus propiedades. El depósito puede ser definido como la reducción de iones metálicos para formar una película metálica en un sustrato. Dicha película es capaz de brindar de las propiedades necesarias al sustrato [14].

Estos depósitos se logran de diferentes maneras:

- **Depósito por contacto** → El ánodo es un metal más activo que el material a proteger. Cuando el ánodo y el cátodo se ponen en contacto, el ánodo es más activo y se disuelve parcialmente y el catión en disolución más noble, se reduce sobre el metal.
- **Recubrimiento por reducción química autocatalítica** → Depósito mediante reducción química de una sal del metal a depositar, por acción de un agente reductor adecuado [16].

El **PROCESO DE ELECTROLESS** es un proceso de reducción de los iones metálicos que se encuentran en la disolución. El término fue introducido por Brenner y Riddell (1946). Con estos procesos se pueden depositar recubrimientos metálicos sobre materiales conductores o no conductores, sin necesidad de aplicación de corriente eléctrica externa. Consiste en una aleación Ni-P que se produce por la reducción de Ni^{2+} a Ni por medio de hipofosfito ($H_2PO_2^-$) como agente reductor [14]. Existen una serie de ventajas de la deposición electroless frente a la deposición electrolítica:

- Se puede aplicar a sustratos con geometría compleja y no conductores, obteniendo recubrimientos uniformes.

- No es necesario el empleo de energía eléctrica, lo que supone un menor coste de los equipos.

Sin embargo, también existen ciertas desventajas, la velocidad de deposición es muy baja, requiere un buen control de las condiciones de trabajo debido a la incorporación de partículas duras, y la rugosidad de las superficies se incrementan. Además de éstas, el baño debe tener buenas condiciones de agitación para tener una transferencia de masa uniforme [15].

Los constituyentes de una disolución para la deposición en un metal por electroless son:

- **Fuente de iones metálicos** → Suelen ser sales solubles en agua como SO_4^{2-} , Cl^- , acetatos, etc. Los cloruros se usan para aplicaciones limitadas, porque deterioran el sustrato cuando se usan para recubrir Al o aleaciones de Fe. Se ha publicado que los mejores recubrimientos se consiguen cuando se usa NiSO_4 , NiBr_2 o $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Existen muchos otros que no se usan por problemas medioambientales por su toxicidad [14].
- **Agente complejante** → Sus funciones son actuar como disolución tampón, prevenir la precipitación de hidróxidos y sales, y disminuir la concentración de los iones libres del metal. Se usan agentes orgánicos o sus sales con la excepción de CN^- , NH_4^+ , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. El ión amonio se usa para controlar el pH del electroless.
- **Agente reductor** → Reduce a un agente oxidante cediéndole electrones. Como ejemplo, el hipofosfito sódico (NaH_2PO_2) que permite la reducción del níquel iónico a níquel metálico. El hipofosfito de sodio, después de participar en la reacción, aporta el fósforo que se codeposita como elemento de aleación en el recubrimiento.
- **Estabilizadores e inhibidores** → Son compuestos que se usan para evitar la descomposición de la disolución, es decir, para que no exista precipitación de partículas metálicas. Los que se usan para el electroless de níquel son compuestos que contengan S, Se, Te, compuestos con O_2 , iones de metales pesados o ácidos orgánicos insaturados. La cantidad de estos estabilizantes es muy importante porque podemos determinar el grado de deposición, puesto que si se alcanza un cierto nivel de concentración pueden llegar a inhibir la deposición [14].

2.4.3.1 Propiedades del electroless de níquel

- **Resistencia a la corrosión** → Por la capacidad de pasivación del níquel y resistencia a la corrosión, el recubrimiento proporciona una excelente protección, que en la mayoría de las condiciones es muy superior a otros recubrimientos. También estas aleaciones forman en la superficie una película que se pasiva para posteriores ataques. El recubrimiento tiene una mezcla de fase cristalina y fase amorfa que poseen menos pasividad y mayor protección a corrosión
- **Adherencia al sustrato** → Para que exista buena adherencia, la superficie debe estar limpia de óxidos y aceites, por lo que debemos conocer el uso del material para llevar a cabo unos ensayos u otros a la hora de acondicionar la pieza a su limpieza.
- **Dureza** → Está dada por el contenido en P y su tratamiento térmico. Recién depositado, el P está en solución sólida y su estructura es amorfa. Por tratamiento térmico, la dureza y la resistencia al desgaste aumentan, pero a su vez la ductilidad y resistencia a la corrosión disminuyen. Al aumentar el contenido en P, la dureza disminuye.

2.4.3.2 Factores que influyen en las características del recubrimiento de níquel

- **Cristalinidad del recubrimiento** → Los recubrimientos de Ni por electroless realizados en disoluciones de hipofosfito, pueden tener una estructura cristalina o amorfa. Uno de los factores principales que define el tipo de microestructura es la cantidad de fósforo que contiene el recubrimiento. A 330 °C, se forman los intermetálicos Ni₃P en la matriz de Ni, dando una estructura semicristalina.

A menor contenido en fósforo mayor cristalinidad, pero no hay acuerdo entre los investigadores sobre el límite de fósforo para tener estructura cristalina o amorfa. Hay autores que determinan que para que sea cristalino la cantidad de P < 7 % - 9,4 % en peso y para que sea amorfo P > 7 % - 9,4 % en peso. Para determinar si en el proceso de deposición se conseguirá una estructura cristalina o amorfa se deben conocer qué factores son los que favorecen la presencia del fósforo en el recubrimiento: composición del baño, temperatura del proceso, concentración de los agentes reductores y estabilizadores, pH...

A mayor pH menor cantidad de P y por ello mayor cristalinidad del Ni y menor tamaño del cristal

- **Efecto de los estabilizadores** → La concentración de estabilizadores influye directamente en el tipo de microestructura. Se consigue mayor cristalinidad para concentraciones del orden de 20 g/L, que coincide con un mínimo del tamaño del cristal. Cuando las concentraciones están en el intervalo 5-10 g/L, la cinética es rápida pero la estabilidad del baño es menor debido al difícil control del pH, ya que se produce una gran cantidad de H₂. Cuando las concentraciones están en el intervalo de 50 y 100 g/L la cinética es tan baja que puede llegar a inhibirse la reacción de deposición o incluso puede ser atacado el sustrato por los cloruros de la disolución. Un valor de compromiso puede estar entre los 20 y 25 g/L.
- **Efecto de la temperatura** → La temperatura es un factor determinante en la cristalinidad. Al aumentar la temperatura se consigue un mayor brillo metálico y más favorecida está la cinética, pero más difícil es el control del pH. Se ha comprobado que durante el calentamiento, la aleación amorfa en recubrimientos de materiales compuestos Ni-P-SiC se cristaliza. La temperatura de cristalización de los recubrimientos no se ve influenciada por las partículas finas, sino que la temperatura de reacción del electroless disminuye con la disminución del tamaño de las partículas de los productos finales de cristalización [16].

Tanto el aumento de pH como el aumento de temperatura en el proceso favorecen la colocación de las partículas en dirección perpendicular a la superficie, desarrollando una estructura columnar. A su vez, a medida que el pH del baño disminuye, se produce un aumento de la energía de activación del proceso [17].

2.5 CORROSIÓN DE MATERIALES

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante con el consiguiente deterioro de sus propiedades. En la siguiente figura se muestra un esquema de la clasificación de los procesos de corrosión:

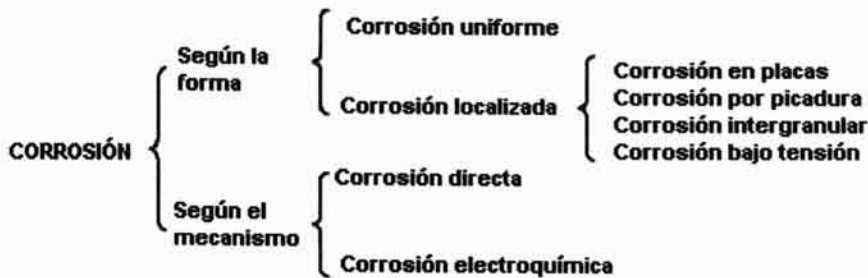


Fig. 1. Clasificación de los procesos de corrosión

Si se trata de un proceso de corrosión según la forma, podemos tener:

- **Corrosión uniforme** → El ataque se extiende de forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Ésta es la forma más benigna de corrosión pues permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales corroídos.
- **Corrosión en placas** → Incluye los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. El ataque se extiende más en algunas zonas, pero se presenta aún como un ataque general.
- **Corrosión por picadura** → El ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos. Este tipo de ataque, así como el intergranular y el producido bajo tensiones, son las formas más peligrosas bajo las cuales se puede presentar la corrosión.
- **Corrosión intergranular** → Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano.
- **Corrosión bajo tensión** → Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser intergranulares o transgranulares y que se propagan hacia el interior del metal. Se puede llegar hasta la fractura del metal.

Si los procesos de corrosión se clasifican según el mecanismo, tenemos:

- **Corrosión directa** → Se estudian aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no-iónico (oxidación en aire a altas temperaturas). Supongamos que exponemos una superficie metálica limpia a la acción del oxígeno, el metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos. Se producen reacciones redox sin la intervención de iones en solución y no ha habido corrientes eléctricas recorriendo el metal.
- **Corrosión electroquímica** → La corrosión electroquímica se establece cuando en una misma superficie metálica ocurre una diferencia de potencial en zonas muy próximas entre sí en donde se establece una migración electrónica desde aquella en que se verifica el potencial de oxidación más elevado, llamado área anódica hacia aquella donde se verifica el potencial de oxidación más bajo, llamado área catódica [18].

2.5.1 Corrosión del aluminio

El aluminio es un metal interesante desde el punto de vista de sus propiedades de resistencia a la corrosión. En aire, forma una película de alúmina que lo protege de la oxidación posterior. Esta capa se forma muy rápidamente. Es un ejemplo de la importancia que tiene la cinética de reacción en la evaluación del comportamiento de un metal, puesto que el aluminio tiene gran tendencia termodinámica a oxidarse, tiene un potencial muy negativo con respecto al hidrogeno, pero su capa de óxidos frena la reacción.

La existencia de esta capa pasiva está sujeta a limitaciones. En presencia de ciertos medios agresivos, la capa pasiva se rompe, dando lugar a la corrosión localizada. Este tipo de corrosión es mucho más perjudicial que la corrosión generalizada porque, por su naturaleza no uniforme, impide hacer previsiones en cuanto al tiempo de vida de la pieza.

Los medios que contienen iones Cl^- son particularmente dañinos, pero el aluminio también presenta corrosión atmosférica, corrosión intergranular, fragilización por hidrógeno, corrosión por exfoliación, corrosión filiforme, aunque tenga buen comportamiento en agua pura, lo que no es el caso en ambientes salinos [19].

2.5.2 Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica tiene lugar cuando los materiales metálicos están en contacto con medios de conductividad eléctrica, como el agua, soluciones salinas o la humedad de las atmósferas y suelos. Es la forma más común de ataque de los metales; se localiza sobre regiones anódicas, por tanto, el proceso no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones catódicas no hay ataque.

La circulación de electrones tiene lugar desde el ánodo por medio del propio metal hasta el cátodo, cerrándose el circuito a través del electrolito mediante el transporte de carga por parte de los iones.

Cuando la reacción catódica es la reducción del O_2 , los productos primarios de corrosión son hidróxidos, que en presencia de más oxígeno suelen pasar a óxidos. Pueden dificultar la corrosión en la interfase fijándose sobre la superficie del metal produciendo un efecto de barrera sólida entre el metal y el medio agresivo [20].

En el equilibrio, el metal y su especie oxidada quedan caracterizados por dos parámetros: el potencial de electrodo y la densidad de corriente de intercambio.

Debemos considerar que, en el equilibrio, la velocidad neta de transformación de M en Mn^+ debe ser nula, es decir, sobre la superficie del metal deberán verificarse a la misma velocidad, las semirreacciones de oxidación y reducción. La Ley de Faraday relaciona la densidad de corriente en un proceso electroquímico y la velocidad de dicho proceso usando la expresión:

$$v = \frac{i \cdot A}{n \cdot F}$$

$i \equiv$ densidad de corriente (A/m^2)

$A \equiv$ masa atómica

$n \equiv$ número de electrones intercambiados en la reacción

$F \equiv$ constante de Faraday; su valor es de 96500 culombios por mol de electrones [21].

Dado que el proceso de corrosión electroquímica corresponde a los procesos que tienen lugar en los electrodos de una pila galvánica, corresponde conocer los potenciales de los mismos cuando a través de ellos circula corriente, es decir, cuando el circuito se ha cerrado. La determinación de los potenciales de los electrodos de una pila cuando por ellos circula corriente muestra que dichos potenciales varían apreciablemente. Esta variación de potencial de los electrodos cuando se hace circular corriente por los mismos, se conoce como *polarización*. Es decir, la polarización es el cambio en el potencial de un electrodo a medida que la corriente fluye de o hacia él. Existen diversas causas de la polarización, entre ellas consideraremos:

- Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas aumentada o disminuida debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.
- Películas de superficie que pueden estar presentes antes de que el metal y el medio se pongan en contacto aunque también pueden formarse después como productos de las reacciones de corrosión. Si el electrodo se recubre totalmente por una película de este tipo, la corrosión ya no puede proseguir y se dice que el metal está *pasivado* [20].

2.5.2.1 Corrosión por picadura

La corrosión por picadura es un tipo de corrosión localizada que tiene lugar en una superficie puntual del metal y que puede presentar desde una pequeña depresión hasta profundas cavidades. Este tipo representa la forma más común de corrosión del aluminio particularmente en soluciones que contienen cloruros. Ocurre bajo condiciones en las que la capa pasiva no es completamente protectora.

Las picaduras son consecuencia de una acción localizada en presencia de un electrolito, frecuentemente en condiciones neutras.

Cuando la capa pasiva es estable se ha propuesto que la capa de óxido se repasiva continuamente, pero la presencia de iones agresivos dificulta esta repasivación [20].

En presencia de ciertos iones agresivos la capa pasiva del metal puede sufrir una disolución local de material dando lugar a las picaduras.

Puede ocurrir que se dé la formación de una pila galvánica entre el material expuesto y el resto del material pasivado, provocando con ello una aceleración de la corrosión.

En la siguiente figura podemos se muestra el mecanismo de corrosión en una picadura donde el metal se corroe en una disolución aireada de NaCl disolviéndose mientras que el oxígeno se reduce en las superficies catódicas adyacentes.

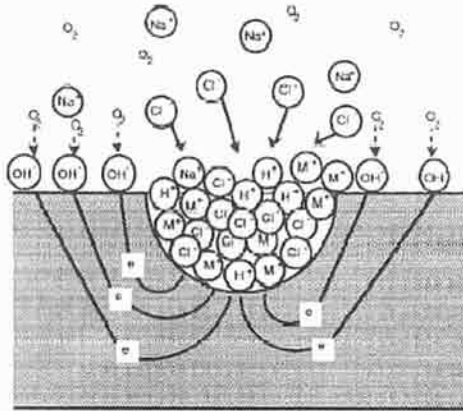


Fig. 2. Mecanismo de corrosión en una picadura

Entre las causas más comunes de formación de estas celdas locales pueden destacarse impurezas en el metal, presencia de compuestos intermetálicos, grietas locales, heterogeneidades del medio, diferencias de concentración, composición o velocidad y desgaste o rotura de la capa protectora por efecto de tensiones o abrasiones.

2.5.2.2 Corrosión marina

Los factores que hacen del agua de mar uno de los electrolitos más agresivos para los metales o aleaciones son:

- Alta conductividad → La agresividad del agua depende de su capacidad para conducir la corriente eléctrica, lo que depende de las concentraciones de iones presentes en el medio.

- Anión Cl^- , causante de la corrosión por picaduras. Aumenta la densidad de corriente de pasivación en aleaciones pasivables, lo que genera un aumento en la velocidad de corrosión generalizada.
- Para la concentración presente de NaCl en el agua del mar, se da el mayor nivel de solubilidad del O_2 , oscila entre 1,0 ml/L y 8,5 ml/L.

Las sales corrosivas más importantes y presentes en el agua de mar, son los cloruros (Cl^-). En la siguiente tabla se muestran las sales presentes en el agua de mar y en la concentración que se encuentran:

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (g/L)
NaCl	27
MgCl ₂	3,2
KCl	0,5

Tabla 1. Composición del agua del mar en sales de cloruro

La abundancia de este tipo de sales o aniones en las aguas naturales marinas hace que sea un medio agresivo para los materiales. La susceptibilidad que presentan ciertos materiales a electrolitos, fundamentalmente Cl^- , F^- , I^- , Br^- , hace del ataque localizado (corrosión por picadura y por resquicio) uno de los tipos de corrosión más comunes [20].

2.6 APLICACIONES DE LOS MMCs CON ALTO PORCENTAJE DE PARTÍCULAS CERÁMICAS

Se ha descubierto recientemente la aplicación de los materiales compuestos con matriz metálica en sistemas de empaquetamiento de dispositivos electrónicos.

Los compuestos de matriz de aluminio reforzados con un alto porcentaje en partículas cerámicas combinan los beneficios de un coeficiente de expansión térmico que se puede adaptar a los requerimientos, una alta conductividad térmica, bajo peso y una mejor resistencia y tenacidad, debido al refuerzo.

En la actualidad este tipo de materiales se consideran unos candidatos ideales para microprocesadores, placa de asiento de módulos de potencia y difusor de calor [25].

También se ha incrementado su uso en el sector del automóvil para intentar disminuir lo máximo los costes. Se utilizan para disminuir el peso de los motores y para que soporten los incrementos de temperatura de los motores. Mejoran propiedades tales como resistencia al desgaste y le dan lubricidad. [26]

En la industria aeroespacial el ahorro de peso en sus componentes es su preocupación principal, por tanto, además de para el empaquetamiento electrónico de algunos de sus componentes protegiéndolos de la humedad y otros peligros ambientales, también se han utilizados los MMCs de matriz de aluminio con partículas de carburo de silicio para fabricar las veletas y los discos del rotor.

Para concluir, estos materiales han sido útiles para fabricar cañas de pescar, raquetas de tenis e incluso cabezas para los palos de golf, por lo que en el sector del ocio también se han abierto un pequeño hueco. [26]

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

En el presente trabajo se trata de conocer el comportamiento a corrosión de materiales compuestos de matriz de aluminio con elevado porcentaje de refuerzo de Al-SiC utilizado como encapsulado y soportes de componentes electrónicos.

Este material de matriz de aluminio y refuerzo de partículas cerámicas de SiC, se va a estudiar recubierto con una capa de níquel depositada por electroless. Este tratamiento superficial es a menudo una necesidad para los materiales compuestos Al/SiC utilizados para encapsulado electrónico, no sólo como medida de protección contra la corrosión/degradación sino también como medio de aumentar la mojabilidad superficial de los sustratos y favorecer su capacidad de soldeo.

El recubrimiento del material se realizó mediante un proceso de electroless. Para conocer su comportamiento a corrosión se va a someter al material a distintos ensayos electroquímicos de polarización anódica, en disolución de ácido sulfúrico, para conocer su comportamiento activo-pasivo y calcular posteriormente su velocidad de corrosión. Además, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización cíclica, en disolución de NaCl, para conocer si el material puede presentar corrosión localizada.

También se realizaron los mismos ensayos al material sin recubrir, para poder comparar y determinar la influencia del recubrimiento en el comportamiento a corrosión.



METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

4.1 MATERIAL

En este proyecto de investigación se ha realizado un estudio sobre un material compuesto de matriz de aluminio y refuerzo de partículas cerámicas de carburo de silicio en unos porcentajes entre 50 y 70 %. Este material se presenta de dos maneras: sin recubrimiento y recubierto con una capa de níquel.

En la siguiente tabla se muestran algunas propiedades térmicas, propiedades eléctricas y mecánicas del material:

	Densidad (g/cm ³)	CTE lineal (0-100°C) (10 ⁻⁶ C ⁻¹)	Conductividad térmica (W/m°C)	Resist. a flexión (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Al/SiC (70-75%)	2,98	7,0 - 8,5	180 - 210	275 - 315	185 - 235

Tabla 2. Propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas del material

Cabe destacar que, el material recubierto se suministra ya preparado puesto que forma parte de una Tesis Doctoral en curso del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales.

4.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Como los procesos de corrosión son a temperatura ambiente, procesos electroquímicos en los que hay transferencia de electrones, se permite el cálculo de las velocidades de corrosión mediante medidas electroquímicas de corriente continua. Estos ensayos potenciométricos de corriente continua están basados en la variación de las condiciones de potencial sobre el material de estudio y su respuesta en intensidad a esas variaciones.

Las curvas de polarización son una herramienta muy útil para estudiar la influencia de distintas variables sobre la velocidad de corrosión de un metal metálico cuando se encuentra

en contacto con un medio agresivo determinado. Muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (I vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. [22]

4.2.1 Equipo experimental

Los ensayos electroquímicos se han realizado en un potenciostato-galvanostato de la marca AUTOLAB modelo PGSTAT 30 con un amplificador electrómetro diferencial y un módulo de corriente alterna, todo ello controlado por un ordenador. En la siguiente figura se muestra el montaje de los ensayos, en este caso en particular, a modo de ejemplo, para los ensayos de polarización cíclica:

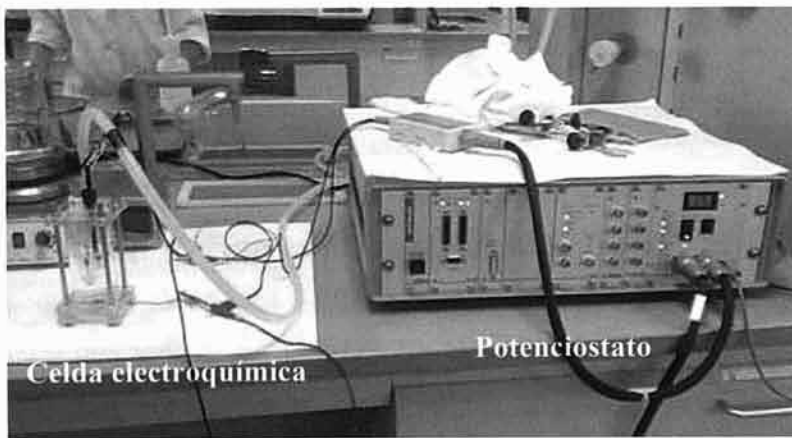


Fig. 3. Montaje del proceso de polarización cíclica

El equipo mencionado dispone de un software para el análisis, registro y manejo de datos llamado GPES (General Purpose Electrochemical System).

4.2.2 Curvas de polarización anódica (E vs. $\text{Log } i$)

Son utilizadas para el estudio de la capacidad de pasivación de un material en un medio agresivo.

Un material metálico se considera pasivable cuando al aumentar la concentración de un agente oxidante (aumento del potencial en circuito abierto para la reacción catódica, y consiguiente aumento del potencial de corrosión del material) la velocidad de corrosión es inferior a la registrada a concentraciones más bajas de oxidante. Cuando se registran datos de intensidad para distintos valores de potencial anódico impuestos a un material metálico pasivable mediante un montaje potencioestático, se obtiene una curva de polarización anódica como la que se muestra en la siguiente figura.

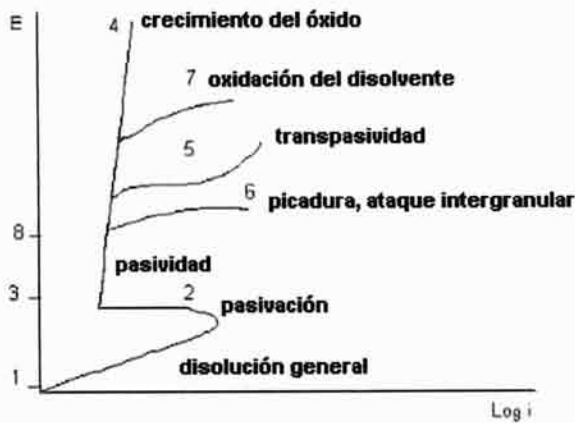


Fig. 4. Curva de polarización anódica característica.

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa. En la zona 2-3 aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aislante, al aumentar el potencial, el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4.

Curva 5: Cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.

Curva 6: Por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones "agresivos" cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, la picadura y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc.

Curva 7: Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión.

En este tipo de ensayos se va a estudiar el comportamiento a corrosión del material recubierto y sin recubrir en curvas de polarización anódica.

El medio empleado en este ensayo es una disolución acuosa de H_2SO_4 0,5 M ($pH \approx 0,45$) a una temperatura de 24 °C. Posteriormente se procede a realizar el montaje de la celda electroquímica en la que se va a efectuar el ensayo:

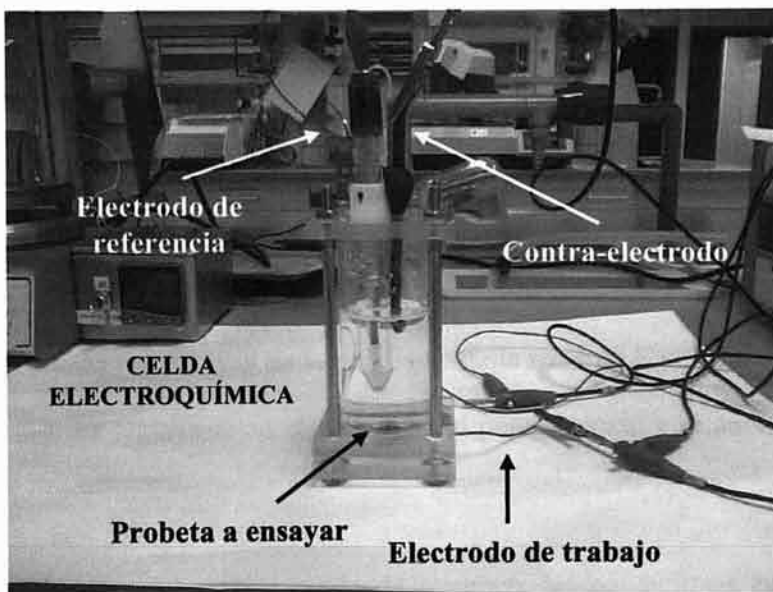


Fig. 5. Equipo para la realizar los ensayos de polarización anódica

Los tres electrodos que forman la celda son:

- Un electrodo de referencia de Ag/AgCl debido a que el potencial de este tipo de electrodos es muy estable y sirve perfectamente como referencia.
- Un electrodo de trabajo que es el material o probeta de estudio.
- Un contra-electrodo inerte que consiste en una barra de grafito usado para cerrar el sistema.

Los ensayos se llevan a cabo aplicando un barrido de potencial desde -250 mV hasta +1200 mV, con respecto al potencial de corrosión, a una velocidad de barrido de 2 mV/s ($\approx 0,002$ V/s) y parando el ensayo si el valor de $i > 10^{-3}$ A. Esto se hace para que no se produzca la disolución del material. Si esto ocurre mucho antes de 1,2 V nos indicará que el recubrimiento obtenido no es muy eficaz y se está oxidando el aluminio.

Los electrodos deben primero ser sumergidos en la disolución durante aproximadamente 1 hora de acuerdo con la norma ASTM G59. Esto se realiza de este modo para que el potencial de corrosión se estabilice antes de proceder al ensayo.

Para evaluar la velocidad de corrosión, se calculan las pendientes de Tafel, tanto de la rama anódica como de la catódica. Se estima que en el caso de la rama del cátodo, se le suma al potencial de corrosión medido, -30 mV y -70 mV, mientras que para la rama anódica se le suman 30 mV y 70 mV. Se traza la pendiente en ese tramo y se obtienen los valores de las mismas, pues se supone que en esta zona la representación gráfica de E vs. Log i, es una recta.

El valor de R_p ($R_p = E/i$) es el valor de la pendiente de la recta de E vs. I en el entorno de E_{corr} (± 10 mV vs. E_{corr}). Es registrado en el software del potencióstato y se anota, así como el de E_{corr} que se mide inicialmente.

En la siguiente tabla se muestran, a modo de resumen, las condiciones en las que se han realizado los ensayos de polarización anódica:

ENSAYO	Potencial (mV)	Área ensayada (cm ²)	v barrido (V/s)	T (°C)	Condiciones
Polarización anódica	De -250 a +1200 (con respecto a E_{corr} , cortando el ensayo si $i > 10^{-3}$)	0,761	0,002	24	Disolución Aireada

Tabla. 3. Cuadro resumen de las condiciones de los ensayos de polarización anódica

4.2.3 Curvas de polarización cíclica

El ensayo de polarización cíclica es un ensayo potencioestático de corriente continua que se basa en la variación de las condiciones de potencial sobre una muestra y registrar las respuestas en intensidad que se producen. Se aplica un potencial positivo partiendo de uno fijo y se vuelve de nuevo al potencial de partida.

Dependiendo del trazado de la curva que se obtiene se puede saber si se ha producido ataque o no por corrosión localizada. A partir de los datos de esta curva podemos obtener la siguiente información:

- En la figura que se observa a continuación se muestra un ejemplo de gráfica en el que no se produce ataque localizado:

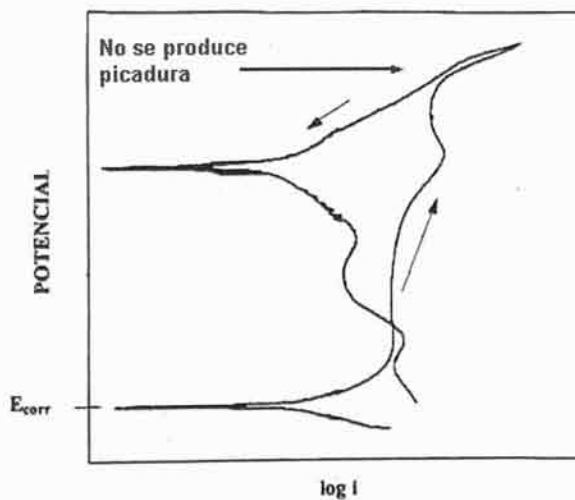


Fig. 6. Curva de polarización cíclica en la que no se produce ataque localizado

Es decir, cuando no se produce ataque localizado la rama descendente vuelve por encima de la rama ascendente, como podemos apreciar.

- Si, por el contrario, se produce ataque localizado, la rama descendente vuelve por debajo de la rama ascendente:

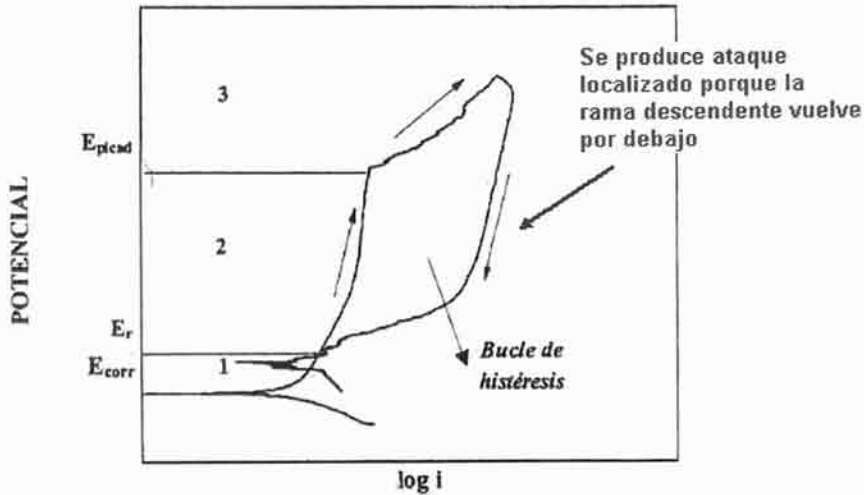


Fig. 7. Curva de polarización cíclica en el que se produce picadura

El potencial crítico de picadura (E_{pic}) se define como el potencial por encima del cual se inicia la formación de picaduras. Es el potencial donde cambia la pendiente de la curva bruscamente.

A partir de este potencial, pequeños aumentos de potencial conducen a un aumento significativo de la densidad de corriente.

El potencial de repasivación (E_r) es el potencial donde se cruzan la curva de subida y la de bajada. Es el límite por debajo del cual el metal permanece pasivo.

Si el bucle de histéresis que se forma es muy ancho el material se repasivará muy lentamente y el daño producido por la picadura será grande. En cambio si el bucle fuera muy estrecho, el material se repasiva muy fácilmente y por lo tanto el material será muy resistente frente a la corrosión por picadura.

En la curva de polarización cíclica se pueden distinguir tres zonas bien diferenciadas:

1. **Zona de inmunidad** → Esta zona se sitúa por debajo del potencial de repasivación, y es la zona donde el material no es susceptible a la corrosión por picaduras. Esta es la zona de potencial donde debe situarse un material para estar protegido frente a la corrosión por picaduras.
 2. **Zona de crecimiento de picaduras o de pasivación imperfecta** → Esta zona está comprendida entre el potencial de repasivación y el potencial de picadura, no se nuclean nuevas picaduras pero pueden crecer las ya formadas.
 3. **Zona de formación de nuevas picaduras** → Esta zona se sitúa por encima del potencial de picadura, se nuclean las picaduras y además estas crecen, por lo tanto esta es la zona de riesgo donde no debe permanecer el material
- Cuanto mayor sea la diferencia entre el E_{pic} y el E_{corr} , mayor es la resistencia a la picadura y menos probable su aparición.
 - Si $E_r > E_{corr}$, el metal tendrá capacidad de regenerar la capa de pasivación ante una eventual ruptura de la misma y la reposición será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia.
 - Si $E_r < E_{corr}$, el metal o aleación permanecerá en el estado activo una vez destruida la pasividad y las picaduras crecerán sin interrupción.

El modo más efectivo de evitar las picaduras será, pues, la elección de materiales con potenciales de ruptura y de repasivación mucho mayores que E_{corr} y con una pequeña histéresis anódica [24].

En este tipo de ensayos vamos a estudiar si en las probetas recubiertas de Ni se podría producir ataque localizado y con ello picaduras.

El medio agresivo utilizado es una disolución de NaCl al 3,5 % para tratar de simular el comportamiento en un ambiente marino. Una vez preparada la disolución se procede al montaje de la celda electroquímica.

Es similar al del caso anterior en el que se estudiaban las curvas de polarización anódica. Sin embargo, existe una modificación en el procedimiento: se desairea la disolución burbujeando nitrógeno durante 30 minutos aproximadamente.

Esto se hace debido a que en este tipo de materiales, el potencial de picadura está muy próximo al E_{corr} y no puede medirse. Al desairear desplazamos la reacción catódica hacia potenciales menores porque hacemos que disminuya la cantidad de oxígeno presente y el potencial de corrosión disminuye.

Por lo tanto, se monta la celda electroquímica conectando todos los electrodos de la misma. Se mide inicialmente el potencial de corrosión antes de desairear debido a que éste será el potencial real de corrosión, se comienza a burbujear durante una media hora aproximadamente y una vez pasado este tiempo se comienza el ensayo. Estos tipos de ensayos son de mayor duración que los anteriores debido a que la velocidad de barrido también es menor, 0,3 mV/s ($\approx 0,0003$ V/s).

En el siguiente cuadro se muestra un resumen de las condiciones y parámetros que tenemos en los ensayos de polarización cíclica:

ENSAYO	Potencial (mV)	Área ensayada (cm ²)	v barrido (V/s)	T (°C)	Condiciones
Polarización cíclica	De -250 a +1200 y retorno (con respecto a E_{corr} y retorno si $i > 10^{-3}$ A)	0,253	0,0003	23	Disolución Desaireada

Tabla 4. Parámetros usados en los distintos ensayos de polarización

4.2.4 Determinación de la velocidad de corrosión

Para conocer la i_{corr} usamos el **método de resistencia de polarización**. Se basa en que en la vecindad del punto E_{corr} los incrementos logarítmicos de la curva i vs. E , cuando son muy pequeños, pueden considerarse incrementos lineales (figura 8).

Basándose en esta simplificación, Stern y Geary formularon la posibilidad de calcular la densidad de corrosión (i_{corr}) a partir de la fórmula: [24]

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

β_a y $\beta_c \equiv$ Pendientes de la rama anódica y catódica respectivamente, de la curva de Tafel (V/década)

$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right) \equiv$ Término conocido como resistencia a la polarización, R_p . El valor del incremento de potencial debe ser menor que 10 ó 20 mV para que la ecuación pueda ser aplicable, al asegurarse así una variación cuasi-lineal entre I y E .

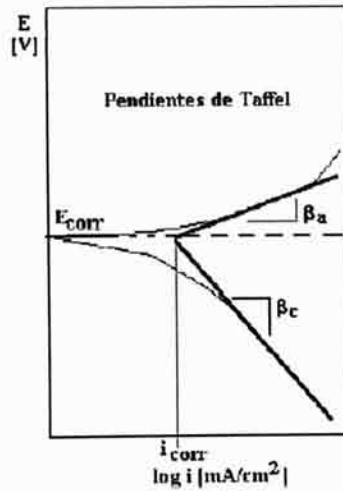


Fig. 8. Pendientes de Tafel

Por tanto, si despejamos de la ecuación anterior el término de i_{corr} :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot R_p \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

$\beta_a \equiv$ Pendiente de la rama anódica de la curva de Tafel (V/década)

$\beta_c \equiv$ Pendiente de la rama catódica de la curva de Tafel (V/década)

$R_p \equiv$ Resistencia a la polarización (Ω)

$i_{\text{corr}} \equiv$ velocidad de corrosión (A/cm^2) [24]

Una vez trazada la curva de polarización, las pendientes de Tafel se determinan a partir de las zonas de activación alejadas del potencial de corrosión. Es decir, a partir de +30 mV respecto al potencial de corrosión para la rama anódica, y -30 mV para la catódica [23].

RESULTADOS

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 MATERIAL A ENSAYAR

Los materiales que vamos a utilizar para realizar los distintos ensayos son aquellos que han sido sometidos al proceso de recubrimiento por electroless. Las condiciones en las que fueron preparadas todas las piezas, así como el material sin recubrir a distintas velocidades de barrido (MSR) se muestran a continuación en la siguiente tabla:

PIEZA	espesor (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min)	pH
Ni-03	6,18	80	20	8,5
Ni-04	5,01	70	23	8,4
Ni-05	3,72	80	23	8,4
Ni-06	2,97	70	20	8,4
Ni-07	2,8	70	20	8,4
Ni-08	2,22	73	20	8,4
Ni-09	2,69	74	20	8,4
Ni-10	5,66	76,7	30	8,4
Ni-11	5,12	82	23	8,5
Ni-12	4,44	86	25	8,4
Ni-13	6,57	77	30	8,5
Ni-14	5,82	81,5	30	8,9
Ni-15	4,63	79,5	30	8,4
Ni-16	9,35	81	30	8,4
Ni-17	8,76	81	30	8,7
Ni-18	8,77	81	30	8,3
MSR v = 0,002	---	---	---	---
MSR v = 0,0002	---	---	---	---

Tabla 5. Datos de espesor, temperatura y pH del proceso de electroless

Si nos fijamos en la relación que tienen las variables de temperatura, pH y tiempo en el proceso de electroless (tabla 4) podemos deducir que están muy relacionadas con el tamaño de espesor que van a tener las distintas probetas. Los valores de temperatura de este proceso deben estar entre 81-83 $^{\circ}\text{C}$ como condiciones óptimas, al igual que el pH que debe encontrarse entre valores de 8,3-8,4 unidades de pH. Con respecto al tiempo, como se puede observar en la tabla, podemos decir que cuanto más tiempo se tuvieron metalizando las piezas, mayor espesor de níquel se alcanzó.

Por lo tanto, recubrimientos como el de Ni-08 son de tan pocas micras debido posiblemente al mal control de la temperatura que se tuvo durante el proceso, la cual no superaba los 73 °C aunque el pH si se mantuvo entre los valores predeterminados, o por el tiempo de deposición.

Cabe esperar que aquellas piezas donde el espesor del recubrimiento sea mayor, la velocidad de corrosión será menor debido a la capa de níquel que se forma.

5.2 ENSAYOS CON H₂SO₄

5.2.1 Comportamiento activo-pasivo del material

En esta parte experimental del proyecto lo que se va a estudiar es el comportamiento a corrosión de los materiales una vez están recubiertos de níquel. Se llevan a cabo ensayos de polarización en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M. Se conectan los electrodos al potencióstato y se lleva a cabo el ensayo. Obtenemos las distintas curvas en las que se representa E (mV) vs. $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm²) para cada material ensayado. Primero se realizaron los ensayos del material sin recubrir, cuyas curvas de polarización anódica se muestran a continuación, a dos velocidades de barrido distintas: 0,002 mV/s y 0,0002 mV/s.

Las curvas obtenidas son las siguientes:

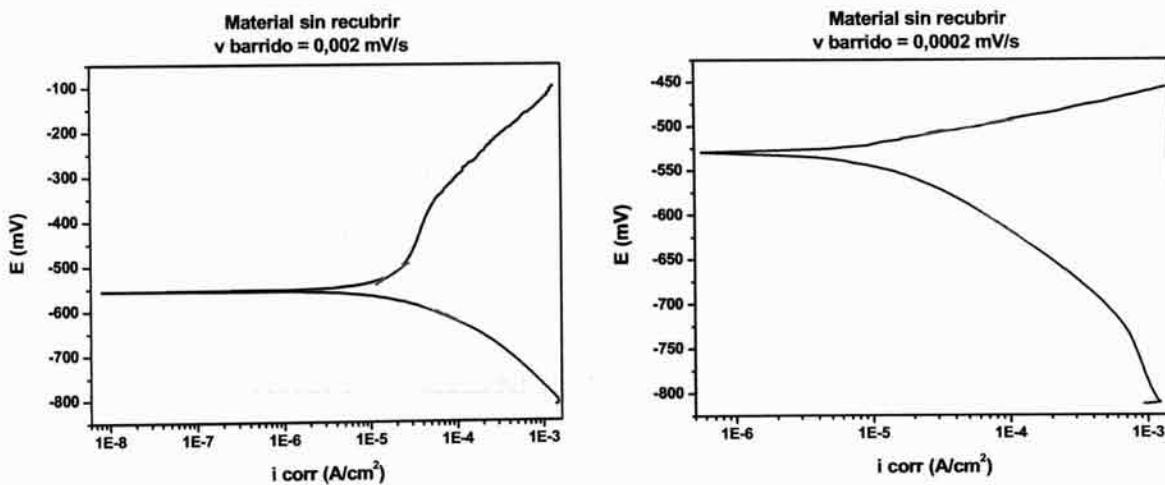


Fig. 9. Curvas de polarización anódica para el material base sin recubrir a distintas velocidades de barrido

Se hacen a dos velocidades distintas puesto que, como fueron las primeras piezas a ensayar, se quiso comprobar cuál de las dos velocidades era más adecuada para realizar los ensayos. Se comprobó que a 0,002 mV/s el ensayo era más rápido y los resultados obtenidos eran buenos. Posteriormente, se llevaron a cabo los ensayos de las piezas recubiertas. Las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos:

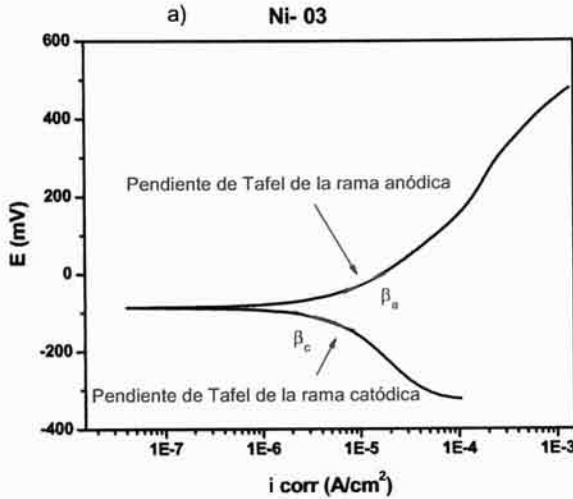


Fig. 10. Curvas de polarización con las pendientes de Tafel para Ni-03

Como se observa en la curva para Ni-03, inicialmente tiene un comportamiento activo pero parece que, transcurrido un tiempo, al aumentar el potencial, la densidad de corriente aumenta sólo ligeramente por lo que el comportamiento del recubrimiento sería bueno.

Este comportamiento es análogo al que se muestra para Ni-05, que en este caso, muestra un mejor comportamiento pasivo que la anterior a pesar de tener un espesor de recubrimiento menor. Probablemente esto sea debido a la morfología del recubrimiento.

Al igual que las anteriores, las piezas Ni-13, Ni-16 y Ni-18 muestran actividad al comienzo y luego un ligero comportamiento pasivo.

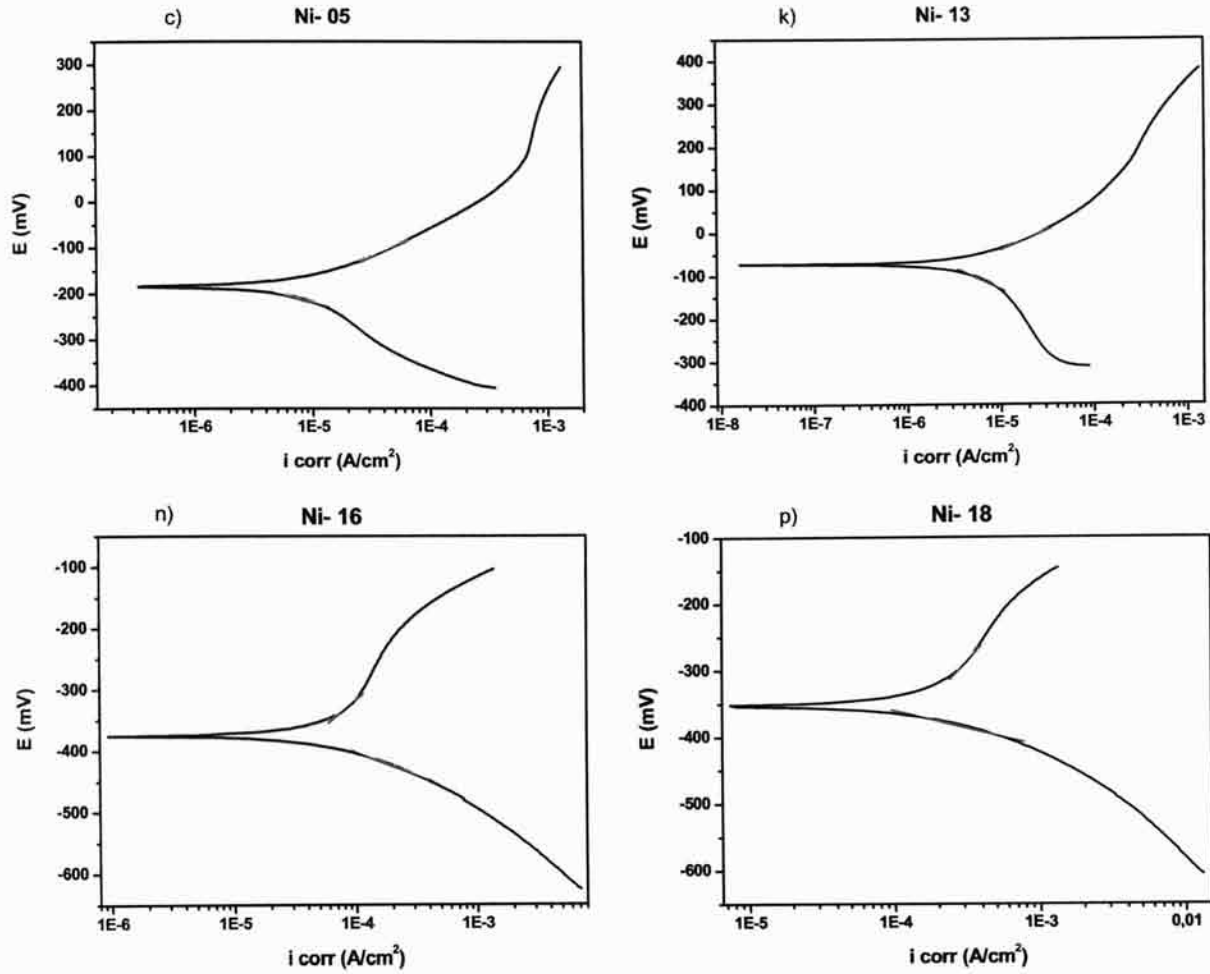


Fig. 11. Curvas de polarización anódica para c) Ni-05, k) Ni-13, n) Ni-16 y p) Ni-18

Algunas piezas mostraron un comportamiento muy activo. Son el caso de Ni-04 y Ni-14.

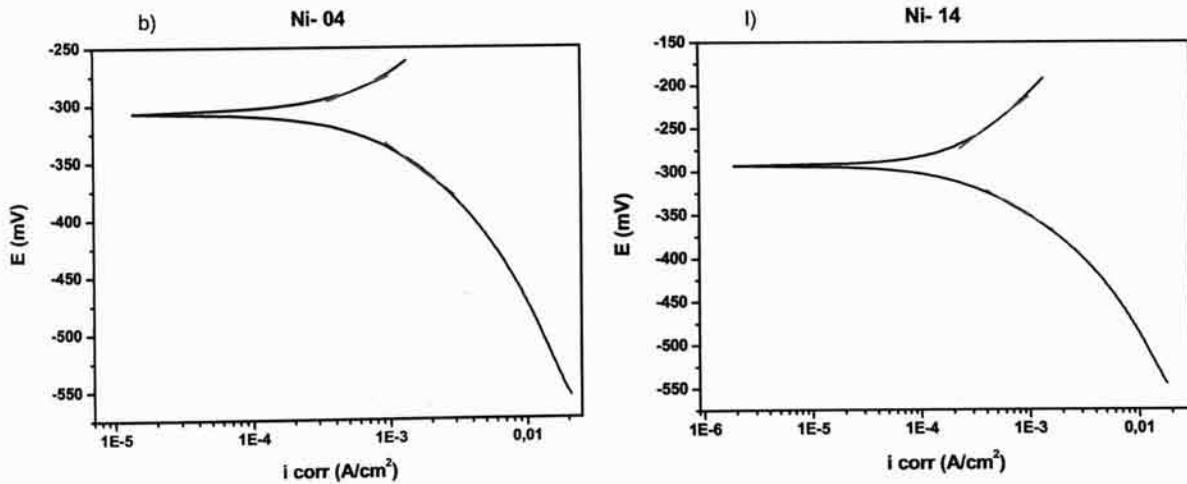


Fig. 12. Curvas de polarización anódica para b) Ni-04 y i) Ni-14

Para Ni-04, las densidades de corriente de la rama anódica superan enseguida el valor de 10^{-3} A/cm², que es el valor donde se había estipulado que el ensayo se detuviera. Esto indica que el recubrimiento de esta pieza tiene mal comportamiento. Además, la curva está desplazada hacia la derecha con relación a la del Ni-03, lo que dará lugar a velocidades de corrosión muy superiores a la de la pieza anterior. Ocurre un comportamiento muy parecido para el caso de Ni-14. En ambas, el tamaño del recubrimiento es similar.

Para el caso de las siguientes piezas existe un comportamiento activo pero se observa una ligera tendencia al comportamiento pasivo a medida que el potencial aumenta.

En las siguientes figuras, el comportamiento entre ellas es parecido. Todas muestran un comportamiento activo por lo que el recubrimiento en todos estos casos, no es muy efectivo.

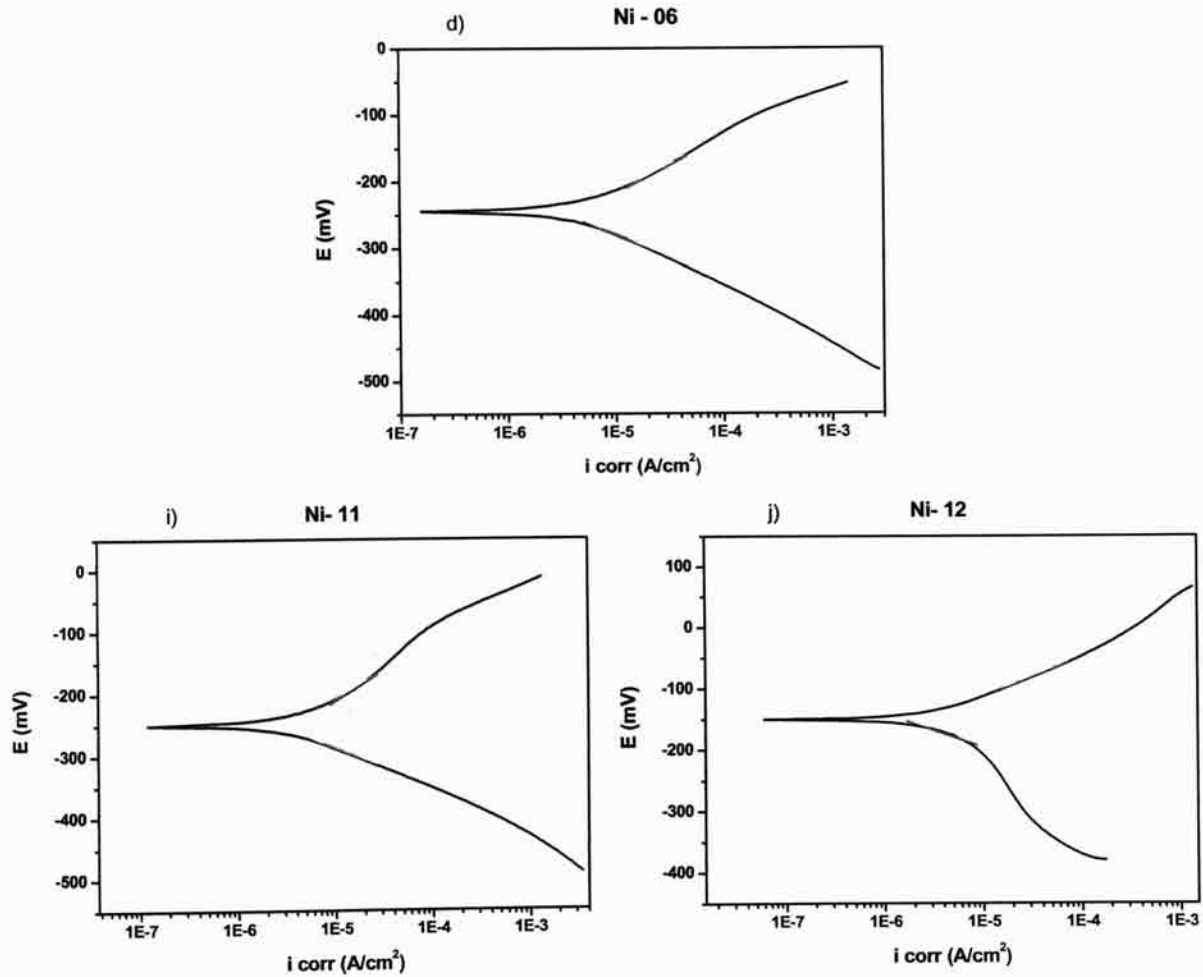


Fig. 13. Curvas de polarización para d) Ni-06, i) Ni-11 y j) Ni-12

Los espesores de las piezas son diferentes en todos los casos por lo que este comportamiento puede deberse a la morfología del recubrimiento.

Por último, se muestran las curvas para las demás piezas ensayadas las cuales tuvieron un comportamiento muy activo. Esto nos indica que el recubrimiento no es efectivo para estos casos a pesar de alcanzar varias micras de espesor:

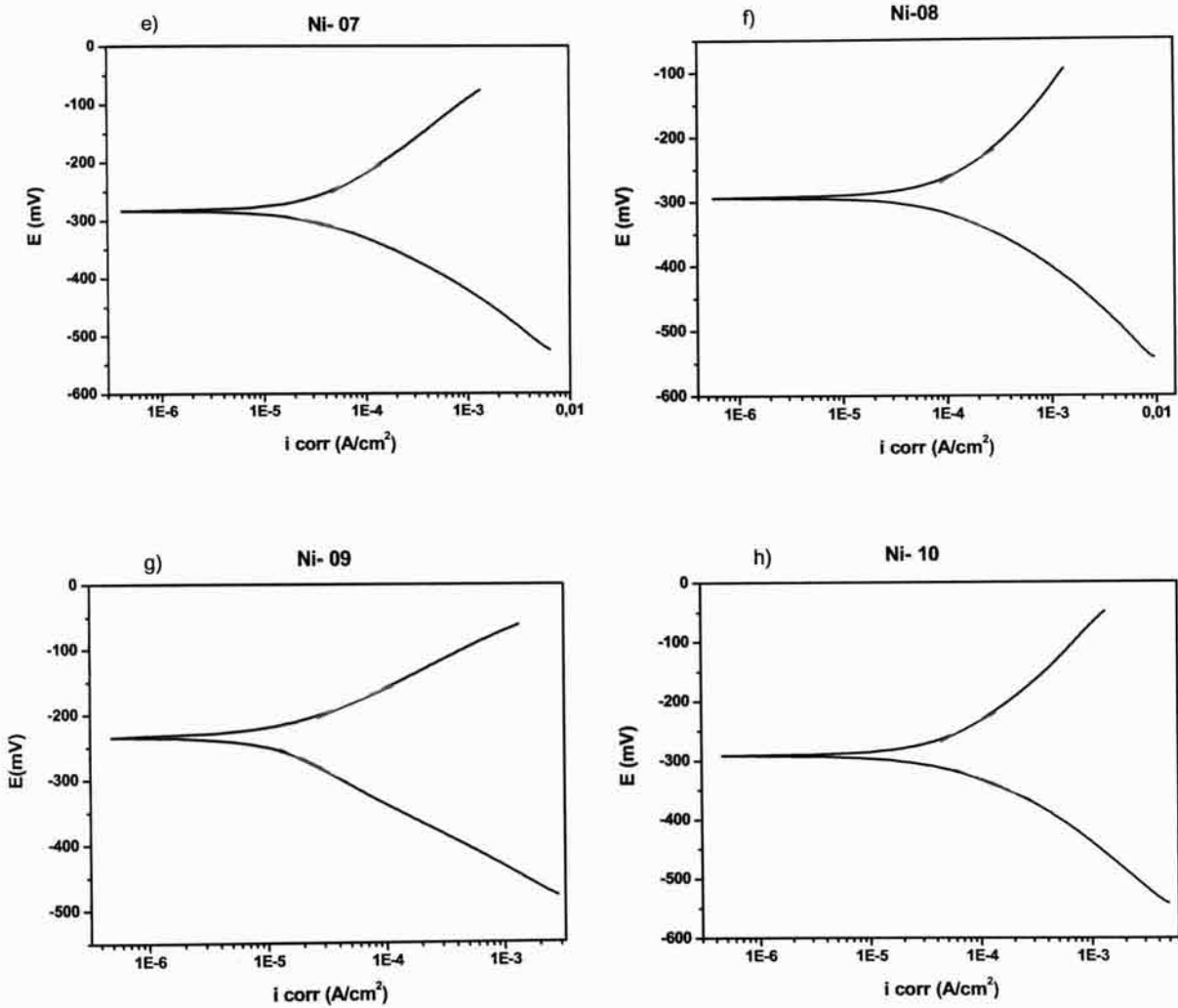


Fig. 14. Curvas y pendientes de Tafel para: e) Ni-07, f) Ni-08, g) Ni-09 y h) Ni-10

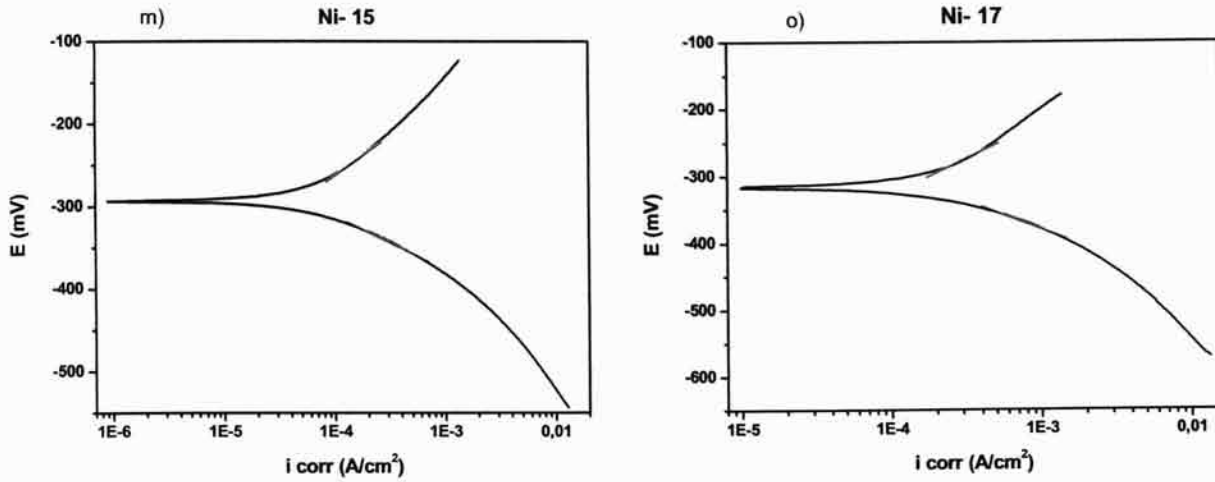


Fig. 15. Curvas y pendientes de Taffel para: m) Ni-15 y o) Ni-17

5.2.2 Velocidad de corrosión

Una vez obtenidas las curvas de polarización, las pendientes se determinan a partir de las zonas de activación alejadas del potencial de corrosión, es decir, a partir de ± 30 mV respecto al potencial de corrosión. Calculadas las pendientes de Tafel, β_a y β_c , se procede al cálculo de la velocidad de corrosión. A continuación se muestra una tabla con los valores obtenidos:

PIEZA	E corr (mV)	β_c	β_a	i corr (A/cm ²)
Ni-03	-73	556,21	115,75	1,499E-05
Ni-04	-305	91,20	129,65	8,223E-03
Ni-05	-155	68,12	115,02	7,350E-05
Ni-06	-234	68,39	85,16	3,331E-04
Ni-07	-275	43,52	98,97	2,347E-04
Ni-08	-292	65,52	98,53	1,284E-03
Ni-09	-228	91,22	75,82	6,007E-04
Ni-10	-291	74,60	97,93	1,162E-03
Ni-11	-240	61,61	98,16	9,412E-05
Ni-12	-130	54,51	64,69	1,260E-04
Ni-13	-62	100,89	91,99	2,627E-04
Ni-14	295	74,64	94,53	1,899E-02
Ni-15	-293	65,20	95,97	1,415E-03
Ni-16	-375	75,28	164,30	5,609E-04
Ni-17	-321	85,06	106,95	1,054E-02
Ni-18	-335	53,20	234,65	6,429E-04
MSR $v = 0,002$	-564	82,21	126,47	2,11E-05
MSR $v = 0,0002$	-563	102,69	25,39	5,19E-05

Tabla 6. Cuadro resumen de todos los datos obtenidos en las curvas de polarización anódica

En la siguiente tabla, se muestran los valores de velocidad de corrosión expresados en función de i_{corr} y ordenados de mayor a menor; se indica a su vez con los espesores obtenidos en cada caso para poder observar la relación que existe entre el espesor de la muestra y la velocidad de corrosión que hemos calculado:

PIEZA	i_{corr} (A/cm ²)	espesor (μm)
Ni-14	1,899E-02	5,82
Ni-17	1,054E-02	8,76
Ni-04	8,223E-03	5,01
Ni-15	1,415E-03	4,63
Ni-08	1,284E-03	2,22
Ni-10	1,162E-03	5,66
Ni-18	6,429E-04	8,77
Ni-09	6,007E-04	2,69
Ni-16	5,609E-04	9,35
Ni-06	3,331E-04	2,97
Ni-13	2,627E-04	6,57
Ni-07	2,347E-04	2,8
Ni-12	1,260E-04	4,44
Ni-11	9,412E-05	5,12
Ni-05	7,350E-05	3,72
Ni-03	1,499E-05	6,18

Tabla 7. Cuadro ordenado de los valores de velocidad de corrosión y espesor

Es de suponer que los materiales con mayor espesor de níquel, son los que mejor deberían comportarse frente a la corrosión y por tanto, presentar una menor velocidad de corrosión. Sin embargo, si observamos los datos, podemos ver que estas afirmaciones no siempre se cumplen, es decir, si cogemos, a modo de ejemplo, la pieza Ni-16, es una de las piezas que mayor tamaño de espesor posee; si nos fijamos en su valor de i_{corr} podemos observar que no es de los valores más bajos.

El comportamiento activo-pasivo del material nos indica que las piezas que mejor resisten a la corrosión son Ni-03, Ni-06, Ni-13, Ni-11, Ni-12, Ni-16 y Ni-18. tienen todas espesores de recubrimientos variados, desde 2,97 μm (Ni-06) hasta 8,77 μm de la Ni-18. Por tanto, se corrobora con estos resultados que el espesor no es el único parámetro responsable de los valores de velocidad de corrosión sino que, probablemente la morfología y el cómo se halla depositados el Ni sobre la pieza, es responsable del comportamiento.

5.3 ENSAYOS CON NaCl

5.3.1 Cálculo de los potenciales de picadura de cada material

Se va a proceder al estudio de algunas piezas anteriores para conocer si sufren ataque localizado en medios clorurados, y con ello picaduras en su estructura. Para ello, como se ha mencionado en la metodología, se ponen en contacto las probetas con una disolución de NaCl 3,5 % simulando condiciones marinas, y se estudia su comportamiento mediante una serie de curvas que en función de su trazado nos indicarán si el material sufre picadura y si es así, si tiene capacidad de repasivación.

Estos ensayos de polarización se realizaron a temperatura ambiente y en disoluciones desaireadas, burbujeando N_2 . Conseguimos desplazar la reacción catódica eliminando el oxígeno presente en la disolución y por ello distinguimos con más claridad el potencial de picadura, cuando exista, de los materiales. En la siguiente figura, se va a mostrar una de las curvas de polarización para Ni-18, como ejemplo, cuyo ensayo se realizó sin desairear la disolución:

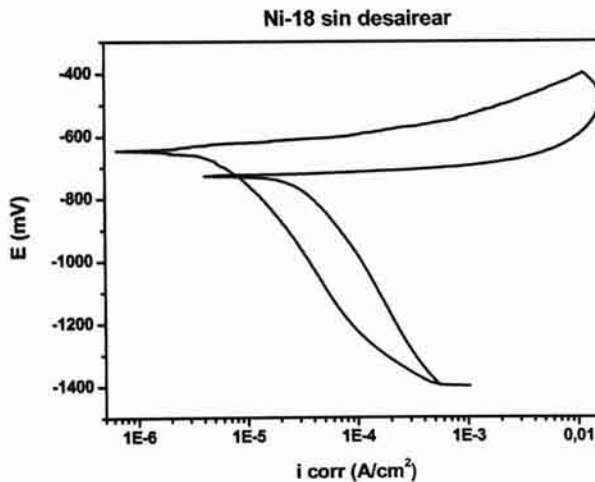


Fig. 16. Curva de polarización cíclica para Ni-18 sin haber desaireado la disolución

El potencial de picadura indica el límite de potencial por encima del cual el material tiene tendencia termodinámica a picarse. Para calcularlo, se observa en la gráfica donde existe un aumento brusco en la densidad de corriente a pequeñas variaciones de potencial.

Otro convenio que se puede utilizar para la estimación del E_{pic} es valor de potencial cuando el valor de $i_{corr} > 100 \mu A$.

Como se demuestra en la figura 16, el potencial de picadura en este caso no se podría calcular, debido a que no se observa ningún cambio en la pendiente de la rama anódica en la que se aprecie el aumento de i_{corr} a potenciales más o menos constantes. Aparecen solapados el potencial de corrosión y el de picadura. Es por ello por lo que se decidió desairear las disoluciones, para poder visualizarlo gráficamente.

A continuación se muestran las curvas de polarización cíclica de las distintas piezas:

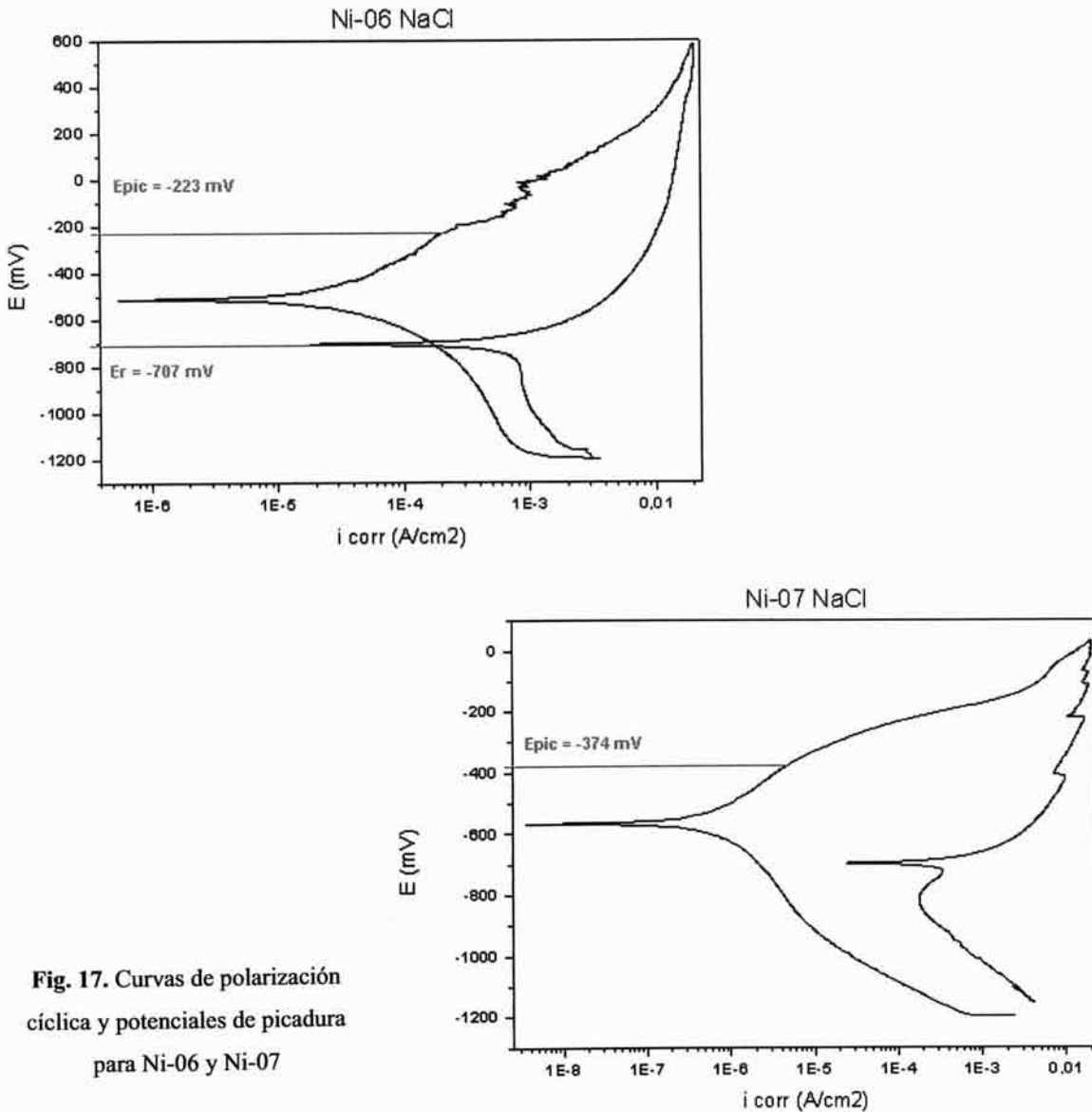
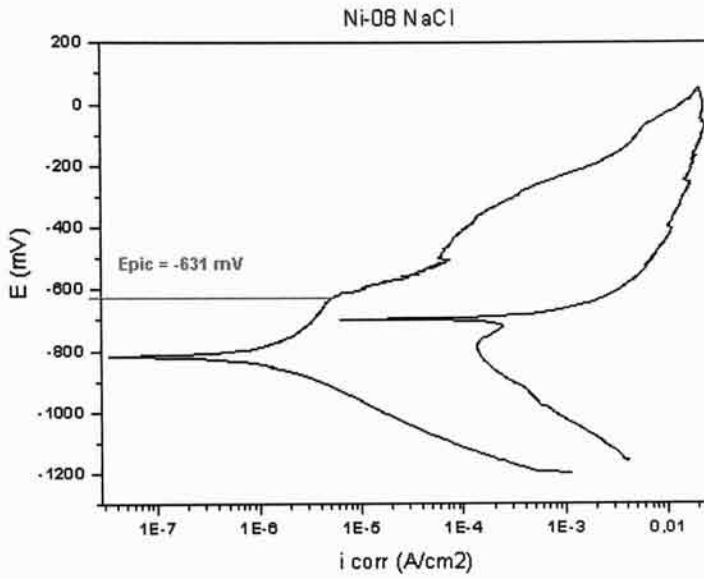
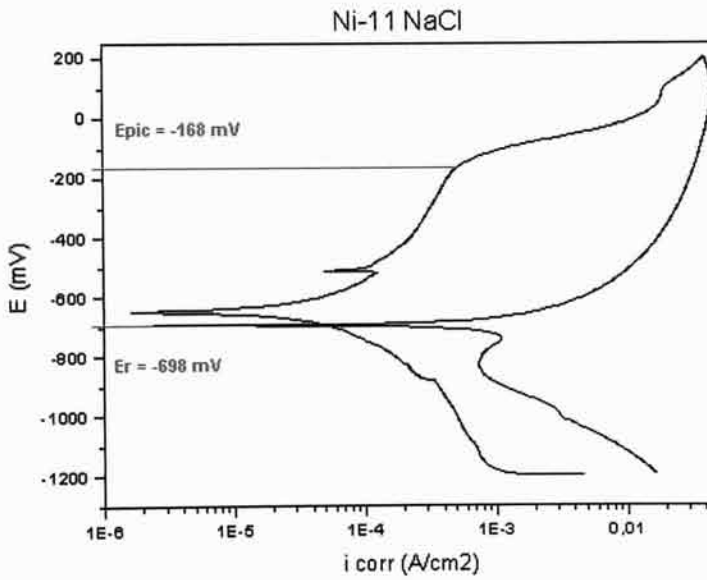


Fig. 17. Curvas de polarización
 cíclica y potenciales de picadura
 para Ni-06 y Ni-07

Como se muestra en la figura 17 para Ni-06, el potencial de repasivación es menor que el potencial de corrosión, esto nos indica que la capa pasiva una vez rota, no se regenera.

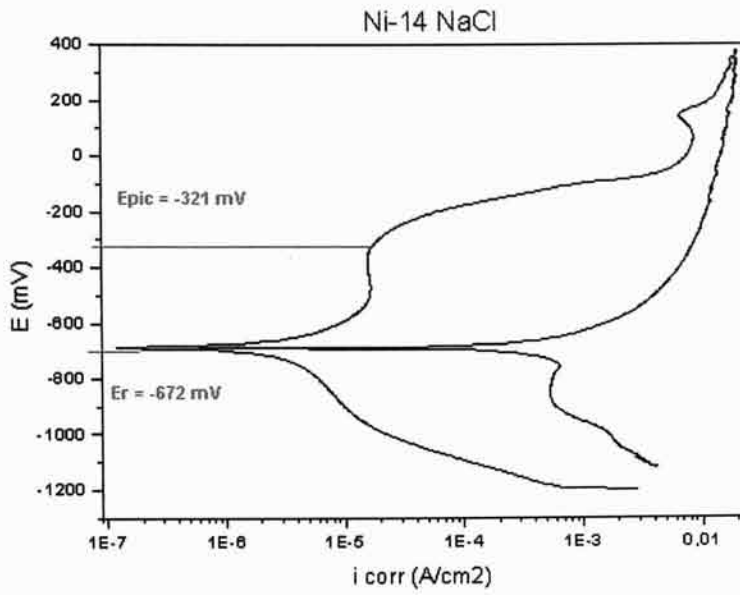


a)

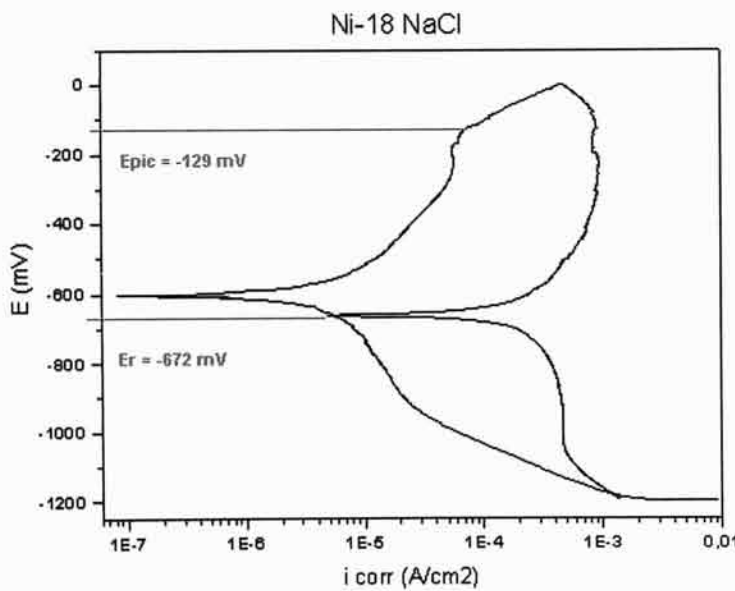


b)

Fig. 18. Potencial de picadura y de repasivación para a) Ni-08 y b) Ni-11



c)



d)

Fig. 19. Potenciales de picadura y repasivación para c) Ni-14 y d) Ni-18

Si observamos las gráficas obtenidas vemos que, en todas ellas el material sufre picaduras, es decir, ataque localizado. Esto se evidencia en el hecho de que la rama de vuelta se traza por debajo de la rama de ida. Además no existe repasivación debido a que la curva de retorno no corta a la curva de ida de la polarización, por encima del potencial de corrosión (E_{corr}).

Una vez calculados los potenciales de picadura en todos los ensayos y los de repasivación en aquellos donde existe corte, vamos a mostrar, en el siguiente cuadro, un resumen de todos estos términos:

PIEZA	espesor (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	E corr (mV)	E _{pic} (mV)	E _r (mV)
Ni-06	2,97	70	8,4	-234	-223	-707
Ni-07	2,8	70	8,4	-275	-374	---
Ni-08	2,22	73	8,4	-292	-631	---
Ni-11	5,12	82	8,5	-240	-168	-698
Ni-14	5,82	81,5	8,9	295	-321	-697
Ni-18	8,77	81	8,3	-599	-129	-672

Tabla 7. Datos de potencial de corrosión, picadura y repasivación para los ensayos de polarización cíclica

Si el potencial de repasivación se sitúa por encima del potencial de corrosión ($E_r > E_{\text{corr}}$), el metal tendrá capacidad para regenerar la capa pasiva ante una posible ruptura local de la misma por efecto del anión agresivo, que en este caso es el ión Cl^- . La repasivación, y por tanto la pérdida de actividad de las picaduras será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia entre el potencial de pasivación y el de corrosión.

Si el potencial de repasivación es inferior al potencial de corrosión, la cavidad no regenerará la capa pasiva y, en consecuencia, las picaduras avanzarán.

Teniendo en cuenta esto anterior, se puede concluir que deberán seleccionarse por tanto, para reducir el riesgo de corrosión por picadura, aquellos materiales con E_{pic} y E_r lo más altos posibles en relación con el E_{corr} en el medio donde se pretenda que operen y con un valor $E_{\text{pic}} - E_r$ lo más pequeño posible (es decir, con una histéresis anódica pequeña).

En la siguiente tabla, se muestran los valores de $E_{\text{pic}} - E_{\text{corr}}$ para poder observar el rango de valores entre los cuales podemos trabajar con nuestro material sin que exista riesgo de picadura:

PIEZA	E corr (mV)	E _{pic} (mV)	E _r (mV)	E _{pic} - E _{corr} (mV)
Ni-06	-234	-223	-707	11
Ni-07	-275	-374	---	-99
Ni-08	-292	-631	---	-339
Ni-11	-240	-168	-698	72
Ni-14	295	-321	-697	-616
Ni-18	-599	-129	-672	470

Tabla 8. Cuadro resumen donde se muestran los valores de todos los potenciales de cada pieza

Como podemos observar, los valores de potencial de repasivación son menores que los potenciales de corrosión en todos los materiales. Estos valores numéricos confirman, por tanto, lo que gráficamente se había demostrado, no existe regeneración de la capa pasiva en ninguno de los casos.

Cabe destacar que los potenciales de corrosión que se muestran en la tabla son los potenciales reales, es decir, son aquellos tomados antes de que se desaireara la disolución, puesto que si se toman después, estos valores varían debido al desplazamiento de la reacción catódica al eliminar el oxígeno presente.

Se puede observar en todos los casos que el recubrimiento de níquel no proporciona una barrera eficaz al material en medios clorurados.

El Ni-18 tendría el mejor comportamiento al ser el valor de $E_{pic}-E_{corr}$ grande.

5.3.2 Influencia del espesor en la velocidad de corrosión

Normalmente en las piezas donde el espesor sea de mayor tamaño, el material se debería comportar mejor ante un ambiente agresivo.

Para poder demostrar si realmente esta afirmación es correcta, vamos a comparar tres de las curvas de polarización cíclica anteriores: Ni-08, Ni-11 y Ni-18. El criterio que se ha tenido en cuenta, para escoger estas tres piezas, es porque son de espesor pequeño, medio y grande, respectivamente, y se quiere conocer si el tamaño del recubrimiento es una característica a tener en cuenta en el comportamiento a corrosión de estos materiales.

En la tabla que se muestra a continuación, se indican los parámetros a comparar:

PIEZA	espesor (μm)	Epic - Ecorr (mV)	i corr (A/cm^2)
Ni-08	2,22	-339	1,284E-03
Ni-11	5,12	72	9,412E-05
Ni-18	8,77	470	6,429E-04

Tabla 9. Resumen de los datos a comparar

Las gráficas obtenidas son las siguientes:

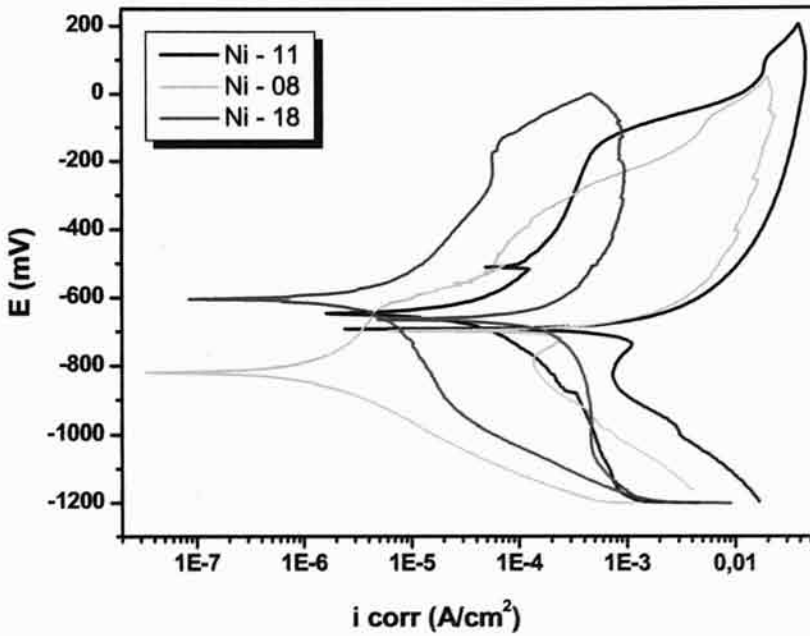


Fig. 20. Comparación de las curvas de polarización cíclica: Ni-08, Ni-11 y Ni-18

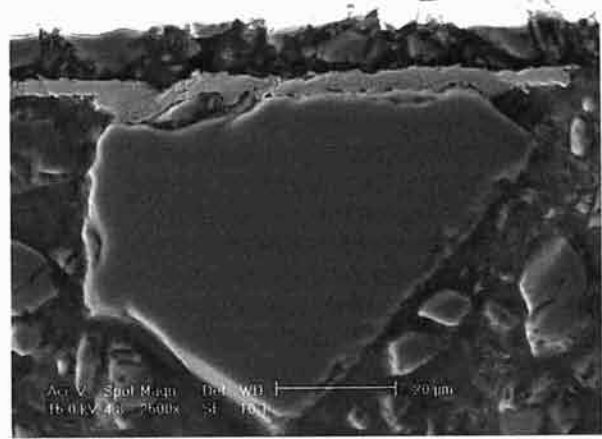
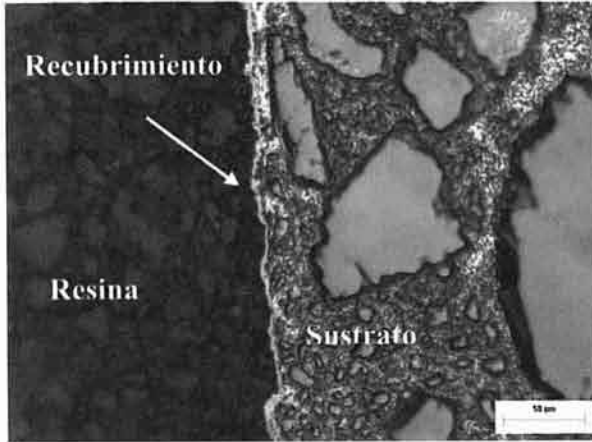
Cuanto más hacia la izquierda esté el valor de la densidad de corriente, indica que menor velocidad de corrosión tiene el material. Viendo la comparación de las gráficas deducimos que no por tener mayor espesor, el material se comporta mejor frente a la corrosión. Se puede comprobar, por ejemplo, en Ni-11, posee una velocidad de corrosión relativamente baja, comparada con las demás y sin embargo, el espesor de su recubrimiento no es de los mayores.

Para evidenciar lo anterior con mayor claridad, se recurre a observar la microestructura del material, para ver qué es lo que ha podido ocurrirle a cada una de nuestras probetas para no obtener los resultados esperados. Las siguientes figuras nos muestran las fotografías ópticas y del microscopio electrónico (SEM) de las piezas Ni-08, Ni-11 y Ni-18:

$$\text{Ni-08} \rightarrow e = 2,22 \mu\text{m}, i_{\text{corr}} = 1,284\text{E-}03 \text{ A/cm}^2$$

ÓPTICA

SEM



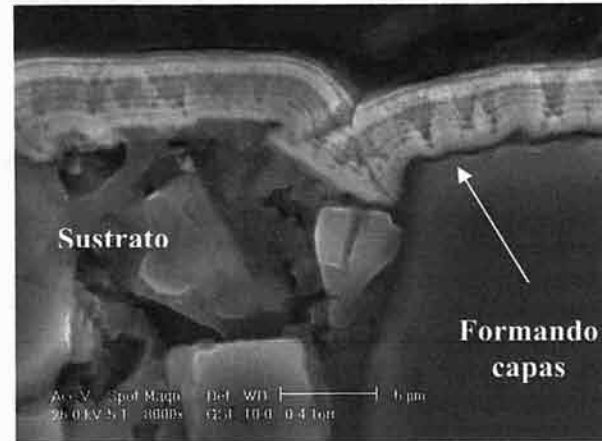
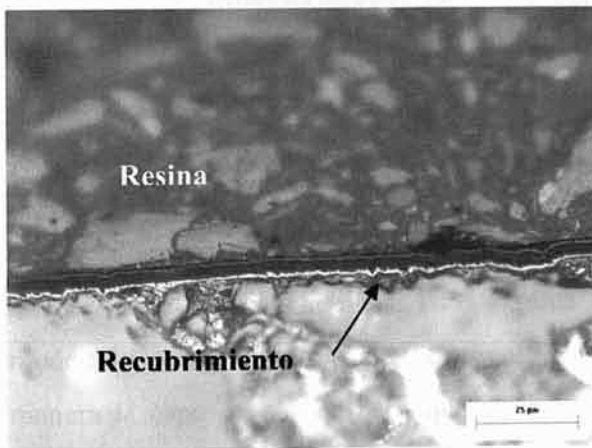
a)

b)

$$\text{Ni-11} \rightarrow e = 5,12 \mu\text{m}, i_{\text{corr}} = 9,412\text{E-}05 \text{ A/cm}^2$$

ÓPTICA

SEM



c)

d)

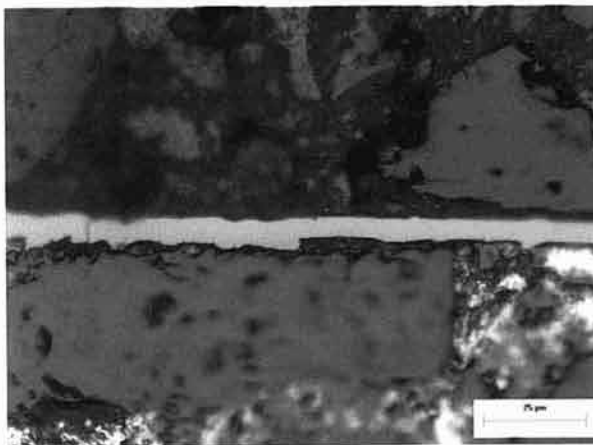
Fig. 21. a) y b) Fotografías ópticas y SEM para Ni-08 y c) y d) Fotografías óptica y SEM para Ni-11

En cada una de las fotografías obtenidas por el microscopio óptico, podemos observar como el recubrimiento tiene distintos espesores, debido a las condiciones de operación en las que se ha realizado cada uno. También vemos como dicho recubrimiento se adhiere a la superficie del sustrato sin necesidad de que ésta sea homogénea.

Sin embargo, si únicamente se usara éste para ver la microestructura de las piezas, no podríamos exponer ninguna conclusión puesto que no se aprecia la manera en la que se ha depositado el recubrimiento sobre el material. Por tanto, el empleo del microscopio electrónico de barrido nos mostrará con más claridad qué es lo que ocurre en nuestro material debido a que éste posee mayor resolución..

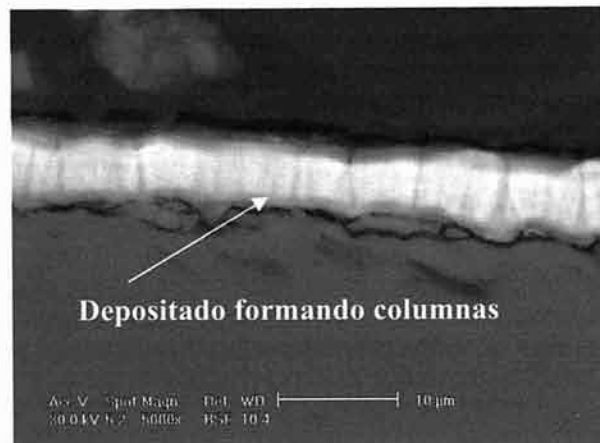
$$\text{Ni-18} \rightarrow e = 8,77 \mu\text{m} , i_{\text{corr}} = 6,429\text{E-}04 \text{ A/cm}^2$$

ÓPTICA



e)

SEM



f)

Fig. 22. e) y f) Fotografía óptica y SEM del Ni-18

Como se aprecia en las imágenes de la figura 21, el recubrimiento se ha depositado formando una serie de capas o láminas. Esto explica que, por ejemplo, el Ni-11 tenga un espesor moderado, puesto que no es de los más altos, y sin embargo, el que se haya depositado de esta manera la capa de níquel, hace que el material tenga mejor comportamiento a corrosión a pesar de tener una densidad de corriente pequeña. En el caso del Ni-18, el recubrimiento se ha depositado formando unas pequeñas columnas, dejando por tanto, una zona fácil de atacar por

iones agresivos, como puede ser el Cl⁻. Esas hendiduras serán un lugar fácilmente atacable cuando dicho material se encuentre en medios agresivos.

Es decir, el níquel tiene un comportamiento más noble que el aluminio, por lo tanto, al dejar espacio entre el recubrimiento y el sustrato, la parte del recubrimiento se comporta ahora como cátodo y el sustrato como ánodo, por lo que existe corrosión, también debido a que el área que queda sin recubrimiento es de mucho menor tamaño que la parte recubierta.

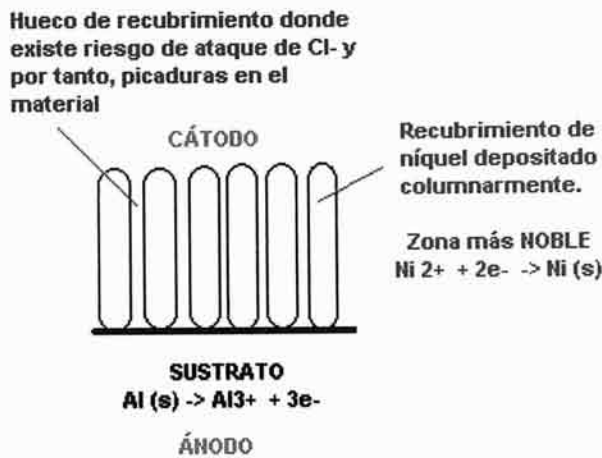


Fig. 23. Esquema de una porción de pieza en la que el recubrimiento se ha depositado en forma de columnas

Ocurre lo contrario con Ni-08 y Ni-11. Tienen espesores de recubrimiento mucho menores a las de las probetas anteriores y sin embargo velocidades de corrosión más pequeñas, lo que hace que se comporten mejor ante ambientes agresivos. Esto se explica mediante la forma en la que se ha depositado la capa de níquel en cada una de ellas, que como se pueden apreciar en las imágenes, lo ha hecho en capas, sin dejar canales preferentes entre ellas y con ello, haciéndolas menos vulnerables al ataque localizado.

Una vez vistas las fotografías microscópicas de los materiales, podemos decir que, uno de los factores importantes a tener en cuenta en el estudio de la corrosión es la forma en la que se ha depositado el recubrimiento sobre el material y no el espesor del mismo. De esta forma, materiales que poseen muy buen espesor de la capa de níquel, sin embargo, tienen un mal comportamiento a corrosión y como hemos podido comprobar, incluso sufren corrosión localizada si se trabaja con ellos por encima de un determinado potencial.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

- Durante el proceso de electroless, en el que se forma el recubrimiento del material, es necesario tener controlados dos parámetros: el pH y la temperatura. Esto es así debido a que para que el espesor de la capa de níquel que vamos a depositar sea el adecuado, estos dos parámetros deben encontrarse entre unos valores determinados al igual que, el tiempo de metalización, cuanto mayor sea, también aumentará el tamaño del recubrimiento.
- **Recubrimiento en forma de columnas** → El comportamiento a corrosión no está directamente relacionado con el espesor, sino, más bien, con su disposición sobre la superficie del material. Es decir, materiales con espesores grandes, tienen valores altos de velocidades de corrosión. Esto se debe a que el recubrimiento se ha depositado formando columnas y con ello, canales preferentes, en los que los iones agresivos pueden dar lugar a picaduras en el material debido a que, el níquel que compone el recubrimiento, es más noble que el sustrato.
- **Recubrimiento en forma de láminas** → Tenemos materiales de pocas micras de espesor que poseen buen comportamiento a corrosión. Esto se debe a que, en estos casos, el recubrimiento se ha ido depositando en forma de láminas o capas conformando al material con mayor resistencia a la corrosión. En este tipo de recubrimientos al aumentar el espesor, la resistencia a corrosión es mayor.
- El estudio de los materiales recubiertos ha dado como resultado que, en todos los casos, trabajando sobre ciertos valores de potencial, se produce corrosión localizada y en ningún caso existe regeneración de la capa pasiva del material.

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] William D. Callister, “Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, Volumen II. Editorial Reverté S.A, (1995). 533-559.

[2] “Materiales compuestos: procesos para la fabricación de embarcaciones”. www.edicionsupc.es/ftppublic/pdfmostra/NA01201M.pdf. (2005)

[3] Guillermo Landa Avilés. Estudio experimental sobre el refuerzo a cortante de estructuras de hormigón mediante materiales compuestos. www.tdx.cesca.es/TDX-0226102-093320/. (2005)

[4] Awadh B. Pandey, Pratt Whitney, “Metallic Matrices”, ASM Handbook, ASM International, 21 (2001). 150-156.

[5] A. Madroñero y J. L. Corbacho, “Elaboración de materiales compuestos de matriz metálica con refuerzo de fibra corta”, Química e Industria. (1991). 305-307.

[6] A. Ureña, J. M. De Gómez Salazar, L. Gil, P. Rodrigo, E. E. Martínez, J. L. Baldonado, E. Criado, “Estudio de la reactividad entre aleaciones de aluminio y partículas de SiC”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 39 (2000). 243-250.

[7] P. Rodrigo. “Comportamiento del material compuesto AA/2009/SiC/15W durante su procesado por vía líquida. Problemas de reactividad matriz-refuerzo”. Tesina de Licenciatura. U.C.M. (1999)

[8] S. V. Fair, J. K. Tien y R. C. Bates, “SiC reinforced aluminium metal matrix composites”, *Internacional Metals Reviews*, 30, 6 (1985). 275-290.

[9] L. M. Tham, M. Gupta y L. Cheng, “Effect of limited matrix-reinforcement interfacial reaction on enhancing the mechanical properties of aluminium-silicon carbide composites”, *Acta Materialia* 49 (2001). 3243-3253.

- [10] Wenbin Xue, "Features of film growth during plasma anodizing of Al 2024/SiC metal matrix composite". *Applied Surface Science* (2005).
- [11] Recubrimientos Protectores. "Se puede luchar contra la corrosión. El control de la corrosión" www.omega.ilce.edu.mx.html. (2005). 1- 4.
- [12] A. Barba, L. Vargas, A. Bolarín, F. Sánchez, M. Trujillo. "Desarrollo de recubrimientos químicos de níquel para mejorar el rendimiento de partes y componentes de la industria nacional". *Superficies y Vacío* 18 (1) (2005). 47-59
- [13] F. P. García, A. M. Bolarín, F. Sánchez de Jesús, M. A. Méndez. "Efecto del sistema de agitación sobre la codepositación de alúmina en recubrimientos de niquelado químico compuesto". *Superficies y Vacío* 18 (1) (2005). 38-46
- [14] F. Prieto García, S.P. Méndez. "Estudio cinético y mecanismos de reacciones en el proceso de depósito de aleaciones ternarias de Ni-P-Mo". *Superficies y Vacío* 17 (3) (2004). 1-8.
- [15] J.T. Winowlin Jappes, B. Ramamoorthy, P. Kesavan Nair. "A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni-P deposits". *Journal of Materials Pcessin Technology* 169 (2005). 308-313.
- [16] Gao Jiaqiang, Liu Lei, Wu Yating, Shen Bin, Hu Wenbin. "Electroless Ni-P-SiC composite coatings with superfine particles". *Surface & Coatings Technology* 200 (2006). 5836-5842.
- [17] W. L. Liu, S. H. Hsieh, T. K. Tsai, W. J. Chen, S. S. Wu. "Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon". *Electrochimica Acta* 510 (2006). 102-106
- [18] Química II 63.03. "Estudio de la corrosión". www.fi.uba.ar/materias/6303/TPN3.pdf

- [19] Xavier Brill. "Presentación del fenómeno de la corrosión: corrosión del aluminio". www.geocities.com/xbrill/Job/ChapitreI.html. (2001)
- [20] E. O. Huerta, "El problema de la corrosión. Características y clasificación de los procesos de corrosión". Corrosión y degradación de materiales. Editorial Síntesis (1997)
- [21] "Estudio del comportamiento frente a la corrosión". www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC.pdf
- [22] F. J. Botana, J. J. Calvino y M. Marcos. "Técnicas electroquímicas de corriente continua". Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos". CSIC, Madrid (2000). 399-423.
- [23] J. A. González Fernández. "Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas". CSIC, Madrid (1989).
- [24] Débora Romero Vaquero. "Mecanismos de Corrosión de Materiales Compuestos de Matriz de Aluminio". Proyecto Final de Carrera, URJC (2005). 60-62.
- [25] G. Wu, Q. Zhang, G. Chen, L. Jing, Z. Xiu. "Properties of high reinforcement-content aluminium matrix composites for electronic packages". Journal of Materials Science 35 (2000). 6231-6236.
- [26] L. Froyen, B. Verlinden. "Aluminium Matrix Composites Materials". Talat Lecture 1402. 24-28.

