1.-RESUMEN.

En la actualidad, los materiales compuestos son objeto de interés debido a sus buenas propiedades mecánicas. En concreto, para los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de carburo de silicio (SiC), la matriz permite que el material sea más ligero, más dúctil y más fácil de procesar, mientras que el refuerzo (SiC), aporta rigidez y resistencia mecánica, aumentando las propiedades de estas aleaciones ligeras hasta valores respetables comparándolos a los materiales convencionales (normalmente aleaciones férreas), superándolos en propiedades específicas y resistencia al desgaste.

Debido a estas características, los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC han encontrado numerosas aplicaciones en la industria del automóvil, ya que al permitir reducir el peso, su uso disminuye el consumo de combustible y, por tanto, las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera. Sin embargo, es en la industria aeroespacial, aeronáutica y de defensa donde han tenido un mayor desarrollo, utilizándose en numerosas piezas, como las estructuras y módulos electrónicos de los satélites, piezas interiores de las naves espaciales, etc.

También surgen algunos inconvenientes, tales como:

1) Poseen una resistencia menor a la corrosión.
2) Durante su fabricación se forma Al_4C_3 debido a la reacción a alta temperatura entre la matriz y el refuerzo. El Al_4C_3 es muy higroscópico y produce fragilidad en la intercara matriz/refuerzo.

Para evitar la formación del Al_4C_3 se fabrican materiales compuestos Al6061/SiC recubriendo las partículas de refuerzo de SiC con una capa de SiO_2 que protege al refuerzo evitando su reacción con la matriz.

En el presente proyecto se va a estudiar el efecto de la capa de sílice en las propiedades a corrosión. Para ello se dispone de dos materiales compuestos constituidos por una matriz de aluminio 6061 con un refuerzo del 20 % en volumen de carburo de silicio en forma de partículas (SiC_p) y, una segunda aleación 6061 con un 20 % en volumen de carburo de silicio cuyo recubrimiento de SiO_2 se realizó mediante la técnica sol-gel sometida a un tratamiento térmico a 500ºC.

Para dicho estudio, se realizan ensayos de corrosión, exponiendo dichos materiales a diferentes ambientes agresivos extremos (horno a 500ºC, cámara climática a 50ºC, 98 % de humedad y luz, e inmersión en baño clorurado: solución del 3,5% en peso de cloruro sódico) durante distintos tiempos.

Una vez realizados los ensayos, se han estudiado las propiedades a corrosión mediante medidas gravimétricas evaluando la ganancia de masa por área expuesta al medio en los materiales a diferentes tiempos, y mediante análisis microestructural con técnicas de caracterización tales como difracción de Rayos X, microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM), obteniéndose que la capa de SiO_2 sobre el SiC no empeora las propiedades a corrosión del material compuesto en ninguno de los ambientes agresivos estudiados, siendo en algunos casos incluso mejor.

2.-INTRODUCCIÓN.

2.1.-MATERIALES COMPUESTOS Al-SiC.

2.1.1.CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.

Por material compuesto se entiende al resultado de la combinación de dos o más constituyentes de igual o diferente naturaleza, pero para que esta mezcla sea considerada como material compuesto, dichos constituyentes deben tener propiedades diferentes y deben estar presentes en proporciones mayores al 5 %, considerándose como residuo las cantidades inferiores a este porcentaje.

Los componentes que definen a un material compuesto son la matriz y el refuerzo. La matriz es el constituyente continuo y se encuentra, generalmente, en mayor proporción, mientras que el refuerzo, suele ser duro, rígido, de pequeñas dimensiones, y capaz de soportar cargas elevadas, motivo por el que se añade para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz. Existe una zona muy importante dentro del material compuesto, y es la intercara matriz-refuerzo, la cual es considerada por algunos autores como un tercer elemento dentro del material compuesto. Dicha intercara matriz-refuerzo es una región de transición en la unión entre ambos, por lo que también condiciona las propiedades mecánicas del material compuesto. Las propiedades del refuerzo y de la matriz, junto con las condiciones del procesado, determinan la naturaleza de la intercara.

A continuación, se describen las características principales de las matrices y de los refuerzos de los materiales compuestos.

MATRICES

La matriz de un material compuesto suele ser dúctil y suele poseer un módulo elástico inferior al del refuerzo. Además, la matriz protege al refuerzo del deterioro superficial originado por la abrasión mecánica o por reacciones químicas con el medio ambiente. Por último, la matriz separa los refuerzos y, dependiendo de su plasticidad, impide la propagación de grietas de un refuerzo a otro, es decir, la matriz puede actuar como una barrera que evita la propagación de las grietas.

Las propiedades finales del material compuesto es función de las propiedades de la matriz seleccionada, la cual puede ser cerámica, metálica o polimérica. Por lo general, los polímeros presentan bajas resistencias, los cerámicos son más resistentes y frágiles, y los metálicos son más dúctiles que los cerámicos, aunque presentan un menor rango de temperatura de servicio.

En general, no se suelen utilizar metales puros como matrices en los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs), sino que suelen ser aleaciones. Las matrices metálicas más empleadas son el titanio y las aleaciones ligeras, como las de aluminio y magnesio.

El titanio es uno de los materiales aeroespaciales más importantes debido a que tiene un alto punto de fusión (1672ºC), una elevada resistencia a la corrosión y a la oxidación a alta temperatura, pero su principal problema es la reacción química que tiene lugar entre la matriz y el refuerzo a alta temperatura durante su fabricación o utilización.

En el caso del aluminio y sus aleaciones, presentan una baja densidad, buenas propiedades mecánicas, buena resistencia a la corrosión, facilidad de manipulación y bajo coste.

El magnesio tiene una baja densidad, un bajo coeficiente de dilatación y una alta rigidez, pero no se han encontrado soluciones definitivas para su problema de corrosión, por lo que son limitadas sus aplicaciones.

REFUERZOS

El refuerzo en un material compuesto es el constituyente que soporta la carga y presenta alta resistencia y rigidez, por lo que su función es aportar al material mejores propiedades mecánicas. Los refuerzos presentan geometrías variadas, desde fibras continuas o discontinuas más o menos largas, hasta partículas con distintas morfologías y tamaños. Muchas de las propiedades del material compuesto dependen de la geometría, dimensiones y distribución del refuerzo.

De entre los materiales de refuerzo más comunes que existen en el mercado podemos citar los refuerzos cerámicos basados en óxido de aluminio o carburo de silicio, la fibra de vidrio, las fibras de aramida, fibra de carbono, etc.

Para el caso concreto de los MMCs, los refuerzos discontinuos más empleados son el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el carburo de silicio (SiC). Respecto a los refuerzos continuos, suelen ser de naturaleza no metálica.

Las partículas cerámicas más empleadas como refuerzo son principalmente carburos y óxidos. Entre estos, los más usados para reforzar matrices de aluminio han sido el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el carburo de silicio (SiC).

El carburo de silicio (SiC), presenta una densidad ligeramente inferior al alumino, además de que tiene un coste bajo y está disponible en una amplia gama de tamaños. Como refuerzo, produce un aumento en el módulo de Young y en la resistencia a tracción del material compuesto[1], aumentando, además, la resistencia al desgaste.

El segundo refuerzo más utilizado es la alúmina (Al_2O_3). Comparado con el SiC, es más estable e inerte, y tiene una mejor resistencia a la corrosión y un mejor comportamiento a alta temperatura[2]. Sin embargo, los materiales Al/Al_2O_3 tiene, en general, una menor resistencia y ductilidad que los materiales reforzados con las mismas fracciones volumétricas de SiC, ya que la reactividad entre la matriz y el refuerzo es mayor.

2.1.2. MATERIALES COMPUESTOS Al-SiC.

Las aleaciones de aluminio son una de las familias de materiales más utilizadas como matrices en los MMCs, tanto en los estudios de investigación, como en los procesos industriales, debido principalmente a sus propiedades, entre las que cabe destacar, baja densidad, bajo coste comparado con el de otras aleaciones de baja densidad (como magnesio o titanio), buenas propiedades específicas y buena resistencia a la corrosión y al desgaste.

De todas las aleaciones de aluminio, son especialmente adecuadas para los MMCs las aleaciones endurecibles[3], siendo las más utilizadas las series 2XXX (Al-Cu-Mg), 6XXX (Al-Mg-Si) y 7XXX (Al-Zn-Mg).

Las aleaciones 2XXX (Al-Cu-Mg) son endurecibles por precipitación y se pueden mejorar sus características por envejecimiento combinado con la deformación en frío.

Dentro de las series de aleaciones 7XXX (Al-Zn), la 7075 (Al-Zn-Mg) es la más empleada. Es una aleación soldable con un contenido medio en Mg inferior al 1,5% en peso, tiene una dureza y resistencia intermedia, puede extruirse y no es sensible al temple.

Las aleaciones de la serie 6XXX son aleaciones Al-Mg-Si endurecibles por precipitación con un contenido en peso en Mg entre 0,6 y 1,2 %, y Si entre 0,4 y 1,3 %. En concreto, la aleación 6061 usada en este proyecto, tiene un 1 % de Mg, un 0,6 % de Si, 0,2 % de Cr y un 0,27 % de Cu.

El manganeso y el cromo se añaden para aumentar la resistencia mecánica y controlar el tamaño de grano. El cobre también aumenta la resistencia pero, en un porcentaje superior al 0,5 %, reduce la resistencia a la corrosión.

La aleación 6061 es una aleación con muchas aplicaciones estructurales, tiene una resistencia de 124 MPa y un módulo de Young de 70 GPa, es tratable térmicamente y con un tratamiento térmico T6 alcanza una resistencia a la tracción de 310 MPa. Tiene una excelente resistencia a la corrosión en condiciones atmosféricas y en agua de mar, y es fácilmente soldable por métodos convencionales. Es una de las aleaciones de aluminio más importantes, ya que se usa ampliamente en estructuras donde es importante su comportamiento a corrosión, como estructuras marinas, ferrocarriles, puentes, muebles, etc.

Refuerzo de SiC

El carburo de silicio es uno de los refuerzos cerámicos más utilizados para las matrices de aluminio y sus aleaciones. El carburo de silicio se ha utilizado como material industrial desde el siglo XX. Es un material cerámico estructural importante debido a su combinación única de propiedades, una excelente resistencia a la oxidación, alta resistencia a elevadas temperaturas y al desgaste, alta conductividad térmica y una buena resistencia al cambio térmico.

Procesos de fabricación de los materiales compuestos Al-SiC

El método y las condiciones de procesado en la introducción de los refuerzos en las matrices metálicas tienen una gran influencia en la homogeneidad del material compuesto y en las características de la intercara matriz/refuerzo y, con ello, en las propiedades mecánicas del material compuesto.

Los materiales compuestos no pueden fabricarse por los procesos convencionales utilizados para la fabricación de los materiales metálicos, lo que ha llevado a desarrollar nuevos métodos adecuándolos a las características de la matriz y el refuerzo. Los aspectos más importantes que condicionan la elección del proceso de fabricación son:

- La mayoría de los refuerzos son frágiles y quebradizos, por lo que su fractura durante el proceso de fabricación debe ser mínima.
- La reactividad del refuerzo con la matriz a elevadas temperaturas debe estar controlada, ya que la formación de productos frágiles en la intercara deteriora las propiedades mecánicas del compuesto.
- La unión entre la matriz y el refuerzo debe ser fuerte para asegurar una buena transferencia de carga desde la matriz al refuerzo.
- El material compuesto fabricado debe ser totalmente denso (ninguna porosidad) para prevenir la presencia de defectos que puedan tener una influencia negativa sobre las propiedades.

Algunos métodos satisfacen unos requerimientos mejor que otros, sin embargo, como no existe ninguno que los cumpla todos, se buscará una solución de compromiso teniendo en cuenta, además de los aspectos anteriores, las propiedades requeridas y el coste final, entre otros.
En general, el procesado de los materiales Al-SiC se puede dividir en dos grandes grupos:

- Métodos de procesado en fase sólida: soldadura por difusión, pulvimetalurgia, procesado por deposición, etc.
- Métodos de procesado en fase líquida: infiltración de metal líquido, colada a presión, codeposición por pulverización, etc.

Aplicaciones y propiedades mecánicas de materiales Al-SiC

La adición del refuerzo permite aumentar las propiedades de las aleaciones ligeras hasta valores similares a los materiales convencionales (normalmente aleaciones férreas), superándolos en propiedades específicas, es decir, en función del peso, propiedades a alta temperatura o resistencia al desgaste, lo que permite su progresiva introducción en componentes estructurales.

Los materiales compuestos de matriz de aluminio poseen ventajas respecto a otros materiales, como por ejemplo, baja densidad, flexibilidad de procesado y alta resistencia al desgaste. En particular, los reforzados con partículas no sólo tienen buenas propiedades mecánicas y de desgaste, sino que son económicamente viables. Debido a esto, los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC han encontrado numerosas aplicaciones en la industria aeroespacial[4], aeronáutica[5-6] y del automóvil[7], ya que permite reducir peso, disminuir el consumo de combustible y, por tanto, las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera.
Sin embargo, es en la industria aeroespacial, aeronáutica y de defensa donde han tenido un mayor desarrollo, utilizándose en numerosas piezas, como las estructuras y módulos electrónicos de los satélites, piezas interiores de las naves espaciales, etc.

En la tabla 1 se recogen los valores de las principales propiedades mecánicas a tracción para una aleación 6061-T6, y las mejoras que se consiguen en estas propiedades cuando esta misma aleación se refuerza con un 15 % en peso de partículas de SiC[8].

Material	σ (Mpa)	E (Gpa)	A (%)
6061(T6)	310	70	12
6061(T6)/15SiCp	364	91	3,2

Tabla 1: Propiedades mecánicas a tracción para la aleación 6061-T6 comparadas con la misma aleación 6061-T6 reforzada con un 15 % en peso de partículas Al-SiC.

σ= resistencia máxima; E = módulo de Young; A = alargamiento (%)

Como puede observarse en la tabla 1, existe un aumento en el módulo elástico y en la resistencia, mientras que la ductilidad disminuye.

Las propiedades a tracción de los materiales compuestos Al-SiC han sido extensamente estudiadas[8-9] y dependen de diferentes variables como son el tipo de aleación de aluminio, la fracción volumétrica de SiC, el tipo de refuerzo (partícula o whisker), las condiciones de fabricación (temperatura y tiempo) y otros factores influyentes en la resistencia de la unión. Al/SiC.

2.2. FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE SÍLICE.

Consiste en el recubrimiento superficial, a través de una capa de óxido de silicio, de las partículas de carburo de silicio empleadas como refuerzo en la fabricación de materiales compuesto de aluminio.

Los principales problemas de fabricación[3] que presentan los materiales compuestos Al-SiC_p son fundamentalmente dos. Por un lado, a bajas temperaturas, la reducida mojabilidad de las partículas de SiC por el aluminio fundido, mientras que a altas temperaturas, la formación de Al_4C_3 en la intercara matriz/refuerzo como resultado de la reacción interfacial entre el aluminio fundido y el SiC. Este carburo de aluminio es un compuesto frágil e higroscópico, que forma una capa discontinua en la intercara, degradando química y mecánicamente el material compuesto.

Con el fin de evitar esta degradación, se han utilizado principalmente los siguientes métodos[10]:

- Modificación de la composición química de la matriz.
- Control de los parámetros de procesado.
- Modificación y recubrimiento de la superficie del refuerzo.

Los dos primeros métodos dan un resultado satisfactorio y han sido ampliamente utilizados, pero limitan la composición y microestructura del material compuesto y su posterior procesabilidad secundaria.

Por lo tanto, la alternativa con más posibilidades es la de modificar la superficie del refuerzo, siendo la técnica más importante para mejorar las propiedades interfaciales del recubrimiento del refuerzo.

Por todo ello, será en esta técnica en la que profundizaremos a continuación.

2.2.1. FUNDAMENTOS DEL PROCESO SOL-GEL.

La técnica sol-gel[3] permite la síntesis de materiales vítreos o cerámicos a partir de la polimerización química de sus componentes en estado líquido a baja temperatura. El sol se forma por la suspensión de las partículas de 1 a 100 nm en el medio líquido. Estas partículas

forman posteriormente una red en forma de sólido elástico que atrapa en su interior el líquido del sol dando lugar a una elevada viscosidad. El secado de este gel a baja temperatura da lugar a una estructura porosa que tratada térmicamente origina el material vítreo o cerámico.
Esta técnica, incluye ventajas respecto a los métodos convencionales, tales como temperaturas del tratamiento mucho menores, permite controlar las características del producto final tales como la homogeneidad, pureza, composición química, porosidad o área superficial y la morfología (polvo, láminas, esferas o fibras).
El proceso sol-gel puede llevarse a cabo por dos vías en función del material inicial (precursor), la vía coloidad y la polimérica o alcóxida.
Las principales etapas para ambas rutas son las siguientes:

- Hidrólisis o formación del sol: consiste en la suspensión o disolución del precursor o precursores en un medio líquido. Si el material precursor son partículas coloidales, la ruta elegida será la coloidal, mientras que si el material precursor son monómeros o partículas simples, la ruta elegida será la polimérica. El sol coloidal o particular se forma por dispersión del fino polvo coloidal en el líquido, que normalmente es agua, mientras que la ruta polimérica, en primer lugar se obtiene una disolución del monómero generalmente en alcohol. La activación de esta disolución para producir cadenas poliméricas en el alcohol da lugar al sol polimérico.
- Polimerización por condensación o activación del sol: una vez obtenido un sol estable, éste es activado por un ácido (como el ácido clorhídrico) o por una base (como el hidróxido potásico). La activación produce la polimerización, es decir, la unión de las partículas o cadenas para dar lugar a una estructura o red sólida. Esta estructura va creciendo con el tiempo y la temperatura, aumentando su viscosidad hasta que forma el gel. Las reacciones que aumentan el tamaño del sol y producen el gel son las que, mediante su control, nos permiten sintetizar diferentes materiales y morfologías.
- Procesado: se realiza después de la activación del sol y permite convertir la disolución sol o el gel en una estructura sólida, con distintas morfologías como polvo, fibra, película o recubrimiento.

El método sol-gel es un método muy flexible de manera que dependiendo de los reactivos que se emplean y de las condiciones del proceso, obtenemos una gran variedad de productos.
Uno de las principales usos del proceso sol-gel es la realización de recubrimientos, los cuales se pueden depositar sobre cualquier sustrato.
Si el sustrato es metálico, podemos conferirle al material mejoras anticorrosivas a alta temperatura para piezas de acero, aluminio, y posibles aleaciones.

Si el sustrato es cerámico, se emplean los recubrimientos para las partículas del refuerzo de materiales compuestos de forma que se obtengan propiedades o se mejores las ya existentes en el material sin el recubrimiento. De esta manera un recubrimiento puede mejorar la mojabilidad y la unión de las partículas de refuerzo así como evitar una degradación interfacial[11].

Las ventajas del procedimiento sol-gel son:

- Control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas).
- La posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos,...) con propiedades muy controladas.
- Posibilidad de preparar a bajas temperaturas materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, frente a las altas temperaturas necesarias en los métodos tradicionales.

2.2.2. EL PROCESO SOL-GEL PARA LA SÍNTESIS DE SÍLICE.

El precursor más utilizado para la síntesis del óxido de silicio es el tetraoxiortosilicato (TEOS), que tiene la fórmula $Si(OC_2H_5)_4$ y su proceso sol-gel puede describirse como[12]:

a) Reacción de Hidrólisis: sustitución de los grupos alcóxidos (-OC_2H_5) por grupos hidroxilos (-OH): $Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \leftrightarrow (C_2H_5O)_3 - Si - (OH) + C_2H_5 - OH$

b) Reacción de Condensación: unión de los grupos silanol para formar enlaces siloxano (Si-O-Si) y agua o alcohol, dependiendo de si la condensación es en alcohol o en agua.

- Reacción producida en alcohol:

$$Si(OC_2H_5)_4 + (C_2H_5O)_3 - Si - (OH)_4 \leftrightarrow (C_2H_5O)_3 Si - O - Si(OC_2H_5)_3 + C_2H_5 - OH$$

- Reacción producida en agua:

$$2(C_2H_5O)_3 - Si - OH \leftrightarrow (C_2H_5O)_3 Si - O - Si(OC_2H_5)_3 + H_2O$$

A medida que el número de enlaces siloxano (O-Si-O) crece, se crean puentes entre las moléculas individuales formándose agregados. Estos agregados al unirse entre sí forman el gel que posteriormente se seca para eliminar los compuestos volátiles atrapados (agua, alcohol, etc) y se somete finalmente a un tratamiento térmico final para consolidar la estructura de sílice.

El método sol-gel no solo mejora la mojabilidad entre el refuerzo y la matriz, sino que también nos permite controlar la composición final de la matriz[13], es decir, podemos controlar la cantidad de silicio que se forma en la matriz y evitar la formación del carburo de aluminio, porque controlando la capa de sílice que se forma se controla la reacción entre ésta y el aluminio para producir silicio y así, desplazar el equilibrio hacia la izquierda en la reacción entre el SiC y el aluminio fundido en el procesado.

2.3. CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.

2.3.1 DEFINICIÓN DE CORROSIÓN.

La corrosión puede definirse[14] como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante con el consiguiente deterioro de sus propiedades.
La reacción básica de corrosión es la siguiente:

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne^{-}$$

De acuerdo con ello, también es posible definir la corrosión desde un punto de vista más químico, como el tránsito de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada con cesión de electrones a un no metal. Es decir, el metal, a través de la corrosión retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos, etc, que es como los metales se encuentran habitualmente en la naturaleza por tratarse de formas termodinámicamente más estables. El proceso de corrosión es natural y espontáneo, y cuanto mayor es la energía gastada en la obtención del metal a partir del mineral, tanto más fácilmente el metal revierte al estado combinado, es decir, tanto más favorecida termodinámicamente está la reacción de corrosión.

2.3.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN.

Es posible clasificar[14] los procesos de corrosión recurriendo a criterios muy variados.

- Atendiendo al mecanismo de la corrosión:
  - a.- Corrosión electroquímica.
  - b.- Corrosión directa.
- Atendiendo a la morfología del ataque:
  - a.- Corrosión uniforme o generalizada.
  - b.- Corrosión por picadura.
  - c.- Corrosión en resquicio.
  - d.- Corrosión intergranular.
  - e.- Corrosión selectiva.
  - f.- Corrosión galvánica.
  - g.- Corrosión-erosión.
  - h.- Corrosión-cavitación.
  - i.- Corrosión bajo tensión.
  - j.- Corrosión-fatiga.

2.3.3 CASO CONCRETO DEL ALUMINIO E INFLUENCIA DEL REFUERZO.

El caso del aluminio sin reforzar, debido a su alta reactividad se observa que en presencia de oxígeno se forma rápidamente una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) que recubre el material por completo. Esta capa de óxido forma una película de protección del material, ya que se trata de una capa pasiva que presenta la propiedad de autopasivación, es decir, que cuando debido a una tensión mecánica la capa pasiva se rompe, surge una nueva capa que dificulta el avance de la corrosión.

Las aleaciones de aluminio, en presencia de un ambiente agresivo en el que se encuentren cloruros, presentan generalmente corrosión por picadura. El anión penetra entre la capa protectora de Al_2O_3 y se produce una pila de aireación diferencial entre la superficie y el medio, con la gravedad que ello conlleva.

Las reacciones que tienen lugar son[15-16]:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^- \qquad R.\,Catódica$$

$$Al + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \qquad R.\,Anódica$$

Dentro de la picadura no se forma capa pasiva, la formación de iones H^+ provoca la acidificación local en dicha picadura, evitando la formación de la capa pasiva (Al_2O_3), y la picadura avanza rápidamente. En función de los componentes que formen una aleación de

aluminio, pueden tener un papel determinante en la corrosión del material, ya que se pueden formar segundas fases precipitadas que modifican las propiedades de la película pasiva.

La incorporación de un refuerzo a una aleación de aluminio tendrá influencia en su comportamiento frente a la corrosión. Se pueden dar diferentes casos, tales como:

a) La posible existencia de imperfecciones en la intercara entre la matriz y el refuerzo puede dar lugar a corrosión por resquicio.
b) El refuerzo puede actuar como electrodo junto a la matriz y producirse corrosión electroquímica debido a la aparición de pares galvánicos.
c) El refuerzo puede llegar a interferir en la generación de la capa pasiva, aumentando la posibilidad de que se produzca corrosión por picadura.

En la corrosión de estos materiales la influencia del procesado y del tratamiento térmico puede ser determinante. Esto es porque en las deformaciones que sufre el material en el procesado, al existir un diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el refuerzo y la matriz, pueden producir dislocaciones en el material, aumentando por tanto la posibilidad de corrosión. Por otro lado, en cuanto al proceso de fabricación existen estudios que demuestran que una elaboración por forja afecta al material añadiendo más resistencia a la corrosión que si la fabricación se realiza mediante un método por moldeo[17].
En el caso concreto de materiales compuestos de matriz metálica de aluminio se ha demostrado mediante diferentes estudios que los dos tipos de corrosión que más afectan a este tipo de materiales son los de corrosión localizada por picadura, y la corrosión intergranular.

2.4. ENSAYOS DE CORROSIÓN.

Para evaluar la corrosión sufrida por los diferentes materiales compuestos, se pueden realizar ensayos de corrosión, en los que simulamos determinadas condiciones, como pueden ser la humedad, temperatura, presencia de cloruros, etc, que nos van a permitir predecir el riesgo de ataque, y la adecuación del tipo de material, para esas determinadas condiciones.
Algunos ensayos típicos son el ensayo en Cámara Climática, en Horno a alta temperatura, o mediante la inmersión en baño clorurado. Los analizamos a continuación:

2.4.1 ENSAYOS DE CORROSIÓN EN CÁMARA CLIMÁTICA.

Se entiende por corrosión atmosférica[14] el deterioro que sufren los materiales metálicos cuando se encuentran en contacto con aire a temperatura ambiente. Debido a la gran cantidad de material expuesto a la atmósfera, se estima que alrededor del 50% de las pérdidas económicas totales por corrosión se producen como consecuencia de fenómenos de corrosión atmosférica. De ahí, que sea tan interesante su estudio.

En ausencia de película húmeda, situación sólo posible en ausencia de lluvias y para humedades relativas inferiores al 20-30%, puede producirse corrosión a través de un mecanismo de corrosión directa o a alta temperatura. En estas condiciones, para las temperaturas convencionales a las que pueden estar los metales, en contacto con la atmósfera, la velocidad de corrosión es prácticamente despreciable.

Sin embargo, cuando la humedad relativa es superior al 40-50%, debido a distintos mecanismo que comentaremos a continuación, se facilita la condensación de humedad sobre la superficie metálica expuesta, propiciando la formación de una película húmeda, lo que permite el funcionamiento del mecanismo electroquímico de la corrosión, produciéndose un deterioro que puede ser importante.

El valor de la humedad relativa a partir del cual comienza el mecanismo de la corrosión se conoce como humedad crítica, y el tiempo que esta película húmeda permanece sobre la superficie del metal es determinante en el deterioro del material metálico.

El electrolito está constituido por una película muy delgada, en muchos casos no perceptible a simple vista, de agua que puede contener agentes contaminantes que aceleran el proceso de corrosión. Estas dos variables, el tiempo durante el cual aparece una película húmeda sobre el metal (“tiempo de humectación”) y la presencia o no de determinados contaminantes como el SO_2, los Cl^- o compuestos oxidados de nitrógeno, son los aspectos que influyen de manera más determinante en la magnitud del proceso de corrosión atmosférica.

Independientemente de que la superficie metálica aparezca mojada por efecto de la lluvia, o bien cuando se produzca un aumento de la humedad relativa y la consiguiente condensación como consecuencia del descenso de la temperatura del metal por debajo del punto de rocío, se dan varios mecanismo que permiten también la formación de la película húmeda por condensación a humedad relativa inferior al 100%, aunque las películas formadas sean, en general, extremadamente delgadas.

Entre ellas destacan[14]:

a) Condensación por capilaridad: el valor de la humedad relativa en un punto determinado de la superficie metálica es función del radio de curvatura por la zona cóncava del menisco que pueda forma el líquido en un capilar, y crece al disminuir el citado radio. De acuerdo con ello, los productos de corrosión porosos, las zonas de contacto de las partículas de polvo con la superficie o las grietas y resquicios pueden formar capilares sobre los que se formen meniscos de bajo radio de curvatura y, aunque la humedad relativa no supere el 30-40%, en esos regímenes puede ser superior al 80%, lo que facilita la condensación local.

b) Condensación por adsorción: se fundamenta en la fijación de moléculas de agua a la superficie como consecuencia de la existencia de fuerzas físicas de atracción entre las citadas moléculas, de carácter polar, y la superficie metálica.

c) Condensación química: puede producirse la humidificación de la superficie como consecuencia de la fijación de agua por productos microscópicos, como pueden ser los propios óxidos, hidróxidos o hidróxidos básicos formados previamente por efecto de la corrosión y localizados sobre el material metálico.

El mecanismo de la corrosión atmosférica es, como ya se ha mencionado, de naturaleza electroquímica y consiste en:

- Reacción anódica: $Me(S) \Leftrightarrow Me^{n+} + ne^{-}$
- Reacción catódica: $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \Leftrightarrow 4OH^{-}$ Puesto que se trata de un medio habitualmente neutro donde el único oxidante es el oxígeno.
- Reacciones secundarias: $Me^{n+} + nOH^{-} \Leftrightarrow Me(OH)_n$ y en presencia de oxígeno: $Me(OH)_n + O_2 \Leftrightarrow MeO_n \cdot H_2O$

Los productos finales más comunes son, por tanto, hidróxidos, óxidos hidratados y oxihidróxidos del metal expuesto.

Los equipos de cámara climática permiten establecer condiciones ambientales variables de humedad y temperatura, por lo que se puede determinar la resistencia a la corrosión en función de un clima atmosférico simulado, de ahí la importancia de su estudio.

2.4.2 ENSAYOS DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.

Cuando un material metálico opera a temperatura elevada, salvo casos muy excepcionales, no es posible la existencia de una película líquida conductora sobre su superficie (electrolito). En estas condiciones la reacción de corrosión tiene lugar a través de un mecanismo diferente al electroquímico, consistente en una reacción química directa entre el metal y un gas agresivo que aparece en su contacto y que habitualmente es el oxígeno.

Son, por tanto, características diferenciales de este mecanismo respecto al de corrosión electroquímica los siguientes[14]:

a) Se produce en ausencia de electrolito.
b) Tiene relevancia sólo cuando el material metálico trabaja a temperatura elevada (por encima de 100-150 ºC aproximadamente).
c) Desde el punto de vista morfológico el ataque suele ser generalizado (no localizado, como ocurre en corrosión electroquímica, sobre las regiones de comportamiento anódico).
d) El producto de corrosión primario cuando el metal trabaja en contacto con la atmósfera, situación habitual aunque no ocurre siempre, es un óxido y no un hidróxido, que es el producto característico en corrosión electroquímica.
e) El óxido se produce directamente sobre la superficie metálica y no en el seno del electrolito.
f) La circulación de electrones se produce a través de la capa de óxido, una vez formada (en corrosión electroquímica tiene lugar a través del propio metal entre las regiones anódica y catódica).
g) La circulación de iones tiene lugar también a través de la capa de óxido (en corrosión electroquímica se produce en el seno del electrolito).

El mecanismo básico de formación del óxido consiste en que una vez formada la primera capa de óxido coherentes sobre la superficie del metal o aleación, se establece una barrera entre la superficie del material metálico y el gas agresivo. La formación de nuevas moléculas de óxido exige que se desarrollen una serie de etapas, que se describen a continuación (para un metal de valencia la unidad, y como gas agresivo el oxígeno):

1. En la interfase del metal-óxido:

$$Me(S) \Leftrightarrow Me^{+}(película) + e^{-}(Me)$$

2. Tránsito de electrones a través de la película de óxido desde la interfase metal-óxido a la interfase óxido-atmósfera.

3. En la interfase óxido-atmósfera:

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) + 2e^-(película) \Leftrightarrow O^{2-}(película)$$

4. Tránsito por difusión, como consecuencia del gradiente de concentración, del catión desde la interfase metal-óxido hacia la interfase óxido-atmósfera o bien tránsito del anión (O^{2-}) desde la interfase óxido-atmósfera a la interfase metal-óxido, o tránsito de ambos para que entren en contacto y pueda tener lugar la formación de una nueva película de óxido.

$$2Me^+ + O^{2-} \Leftrightarrow Me_2O$$

Como consecuencia de lo anterior, la formación del óxido será tanto más difícil cuanto más difícil sea la conducción de electrones a través de la película (baja conductividad electrónica) y cuanto más difícil sea la conductividad de iones a través de la película (baja conductividad iónica). El diseño de aleaciones resistentes a la corrosión a alta temperatura se basa, por tanto, en elegir materiales capaces de generar, en las condiciones de operación (atmósfera agresiva, temperatura, etc), películas protectoras, es decir, de baja conductividad electrónica y/o iónica.

Se observa, por tanto, como ya se ha comentado, que a diferencia de los procesos de corrosión que transcurren por mecanismo electroquímico, en los fenómenos de corrosión a alta temperatura (también llamados de corrosión seca o corrosión directa) no existe electrolito, morfológicamente el ataque es homogéneo, la circulación de electrones tiene lugar a través de la película de óxido y no a través del propio metal desde la región anódica a la catódica y además, el producto de corrosión, que suele ser un óxido y no un hidróxido, se forma “in situ” sobre la superficie metálica y no en el seno del electrolito.

2.4.3 ENSAYOS DE CORROSIÓN EN INMERSIÓN EN BAÑO CLORURADO.

El término corrosión marina se aplica a los materiales metálicos en contacto directo con agua de mar. El agua de mar constituye un electrolito especialmente agresivo como consecuencia de las siguientes características[14]:

- Alta conductividad.
- Para la concentración de NaCl propia del agua de mar se da la mayor solubilidad de O_2.
- El anión Cl^- puede romper localmente películas pasivas generando procesos de corrosión por picadura.
- Las densidades de corriente residuales de pasivación en aleaciones pasivables aumentan en presencia de anión cloruro, lo que se traduce en aumentos en la velocidad de corrosión generalizada.
- En su seno se desarrollan con facilidad fenómenos de corrosión microbiológica.

Se estima que en un país con abundantes zonas costeras y actividad económica relacionada con el medio marino las pérdidas por este tipo de corrosión pueden alcanzar el 20% del total.

En agua de mar se dan prácticamente todos los tipos de corrosión:

- Generalizada, con bajos niveles de control anódico-catódico y de resistencia.
- Por aireación diferencial, fundamentalmente cuando aparecen incrustaciones.
- Galvánica, favorecida por la alta conductividad del electrolito. En concreto en este medio se favorece la descincificación de los latones.
- Por picadura, debido a la presencia de cloruros, fundamentalmente en aleaciones pasivables.
- Fenómenos de corrosión-erosión cuando el agua de mar circula por encima de ciertos valores críticos de velocidad propios de cada material.
- Corrosión bajo-tensión, pues los medios con cloruros constituyen un medio agresivo específico para muchas aleaciones.
- Corrosión-fatiga, fundamentalmente en las hélices de bronce de las embarcaciones.
- Corrosión microbiológica, debido a que se dan condiciones muy favorables para la vida de los microorganismos.

Es por todo esto, que son comunes los ensayos en medios acuosos con presencia de iones Cl^-, del 3,5% en peso de cloruro sódico, si lo que se intenta es simular un agua marina.

3.-OBJETIVOS.

El desarrollo de recubrimientos de sílice sobre las partículas de refuerzo de SiC mejora la mojabilidad y evita la degradación interfacial en los materiales compuestos, mejorando con ello la resistencia mecánica de estos materiales compuestos.

Hasta la fecha existen multitud de estudios del material compuesto constituido por matriz de aluminio 6061 con refuerzo del 20 % en volumen de SiC, pero no se han realizado estudios del comportamiento a corrosión para el material compuesto Al6061-20 % SiC con las partículas recubiertas de sílice.

Por este motivo, en este proyecto se va a estudiar el efecto del recubrimiento del refuerzo del material compuesto, comparando el comportamiento ante la corrosión de los materiales compuestos ya fabricados con y sin recubrimiento de sílice sobre el SiC. Dicha capa de sílice se ha obtenido mediante el tratamiento térmico a 500ºC por el método sol-gel.
Se estudiará el efecto de dicho recubrimiento de sílice en los materiales compuestos sometidos a tres ambientes agresivos, muy utilizados para la caracterización del comportamiento a corrosión:

- Cámara climática bajo las condiciones experimentales de una temperatura de 50ºC, una humedad relativa del 98% y luz.
- Oxidación a alta temperatura, bajo las condiciones experimentales en el horno de una temperatura de 500ºC.
- Inmersión en baño clorurados, bajo las condiciones experimentales de inmersión en la solución del 3,5% en peso de cloruro sódico a una temperatura de 25ºC.

Una vez concluida la experimentación, se evaluará la influencia del recubrimiento del refuerzo, realizando el estudio de la variación de masa con el tiempo experimentada por las probetas en los diferentes ambientes agresivos y se analizará, microestructuralmente, los productos de corrosión, mediante técnicas de caracterización tales como, microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (EDX), con lo que estudiaremos la posible degradación del material compuesto y del refuerzo.

4.-METODOLOGÍA.

4.1- MATERIALES EMPLEADOS.

Para el desarrollo de la experimentación se han utilizado dos materiales compuestos constituidos por una matriz de aluminio 6061 con un refuerzo del 20 % en volumen de carburo de silicio en forma de partículas (SiC_p). En el primer caso, las partículas no poseen ningún tipo de recubrimiento, mientras que en el segundo caso, las partículas poseen un recubrimiento de SiO_2 realizado mediante la técnica sol-gel sometida a un tratamiento térmico a 500ºC para consolidar la porosidad de la capa de sílice.

La forma de fabricación de los materiales se muestra a continuación, indicando los aspectos más importantes, puesto que la fabricación de dichos materiales no ha sido objeto de este proyecto.

Para la fabricación del material compuesto[18] partimos de una aleación de aluminio 6061 y de partículas de carburo de silicio (SiC_p).

La aleación de aluminio 6061 se suministra en forma de polvo con un tamaño medio de 75 μm con la composición indicada en la tabla 2:

Elemento	*Al*	*Cu*	*Cr*	*Mg*	*Si*	*Fe*	*Ga*	*Zn*	*O*
% en peso	95,73	1,4	1,08	0,8	0,8	0,1558	0,0184	0,015	0,0008

Tabla 2: Composición de la aleación de aluminio AA6061.

Las partículas de carburo de silicio (SiC_p) poseen la denominación F-360 y presentan una estructura α-SiC 6H con un tamaño medio de 26,2 μm, y un área superficial de 0,2 $m^2 \cdot g^{-1}$. En la tabla 3 se muestra la composición química de las partículas de SiC empleadas:

Compuesto	*SiC*	*C.L*	*SiO_2+Si*	*Fe_2O_3*	*Al_2O_3*	*CaO*
% en peso	99,75	0,05	0,02	0,05	0,03	0,02

Tabla 3: Análisis químico de las partículas de SiC empleadas como refuerzo.

La fabricación del recubrimiento de sílice sobre las partículas SiC se realizó mediante la técnica ***sol-gel***.

Para efectuar el recubrimiento se realizó el procedimiento sol-gel polimérico, para lo que se usó como precursor el tetraetilortosilicato (TEOS), etanol absoluto como disolvente y agua destilada.

En primer lugar se prepara la disolución precursora de TEOS en etanol con una relación etanol/TEOS de 11, empleando para ello un erlenmeyer y aplicando agitación durante cinco

minutos. A continuación se adicionan gota a gota una disolución de HCl 0,1 M. La relación agua/TEOS es de 5. Esta mezcla se hidroliza durante 2 h a temperatura ambiente, siendo la concentración de sol de 204 g/L. Una vez transcurridas las 2 h se añaden las partículas de SiC al sol, manteniendo la agitación durante 2 h más, y, posteriormente, se deja la muestra 30 minutos en reposo.

De esta forma, las partículas ya se encuentran recubiertas, por lo que se filtran y lavan con etanol para eliminar los restos de gel que no han quedado fijados sobre ellas y evitar la agregación de unas con otras. Las partículas recubiertas, una vez filtradas y lavadas con el etanol, se secan a una temperatura de 120 ºC para evaporar tanto el agua como los restos de etanol. Por último, se somete a las partículas a un tratamiento térmico a 500 ºC durante 1 h para consolidar la porosidad de la capa de sílice.

De esta forma, tenemos las partículas de SiC recubiertas mediante la técnica sol-gel, y podremos preparar los materiales compuestos objetos del proyecto, el constituido por una matriz de aluminio 6061 con un refuerzo del 20 % en volumen de carburo de silicio en forma de partículas (SiC_p) sin recubrimiento, y el constituido por una matriz de aluminio 6061 con un refuerzo del 20 % en volumen de carburo de silicio en forma de partículas (SiC_p) con un recubrimiento realizado mediante la técnica sol-gel sometida a un tratamiento térmico a 500 ºC.

Para la fabricación del material compuesto se mezclan el polvo de Al 6061 con las partículas de SiC, en un molino de bolas convencional durante 20 minutos.
A continuación, se enlatan y se procede a la extrusión del material a 400 ºC y con un radio de extrusión de 28:1.
De esta forma, se obtienen los dos materiales compuestos utilizados en el presente proyecto. Dichos materiales compuestos se nos entregan en forma de dos barras cilíndricas de 2 m de longitud y de 8,12 mm de diámetro.

4.2- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

En primer lugar, cortamos con una sierra manualmente un trozo de cada barra de unos 7 cm para poder cortar dichos trozos en probetas de unos 2 mm de espesor en la microcortadora.
Utilizamos una microcortadora "Struers Accutom-5" para realizar los cortes (Figura 1), desechando la primera pastilla debido a las irregularidades del corte realizado con la sierra, y obtener las distintas probetas que utilizaremos en los diferentes ensayos experimentales.

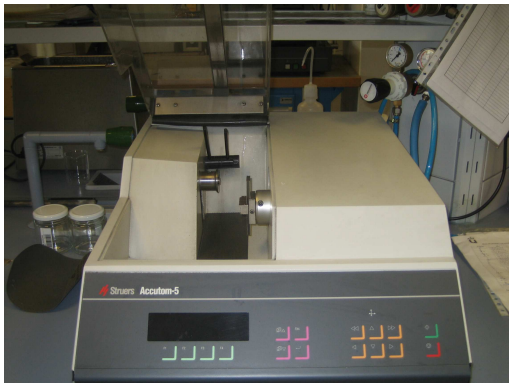

Figura 1: Microcortadora donde se cortaron las probetas para los diferentes ensayos.

Usamos para realizar los cortes en la microcortadora un disco de diamante "Diamond Cut-off Wheel", y eligiendo el programa para el SiC, cuyas características son una velocidad de avance en el corte de 0,025 mm/s y una velocidad de giro de 3000 rpm. La microcortadora en todo momento está refrigerada con agua, cayendo el agua directamente sobre el disco de diamante.
Realizamos cortes de forma que obtengamos probetas de aproximadamente 2 mm, y obtenemos el número suficiente para los distintos experimentos que se planea realizar.
Una vez obtenido el número de probetas suficiente para los distintos experimentos a realizar, preparamos dichas probetas desbastándolas usando tres papeles de desbaste de carburo de silicio "SiC-Paper" de las granulometrías 120, 320 y 800, utilizándolos en ese orden.
Ya desbastadas, las lavamos con alcohol isopropílico y las secamos con aire caliente mediante un secador. Una vez secas, las pesamos en la balanza de precisión de cuatro decimales marca "Sartorius BP 221 S" (Figura 2).

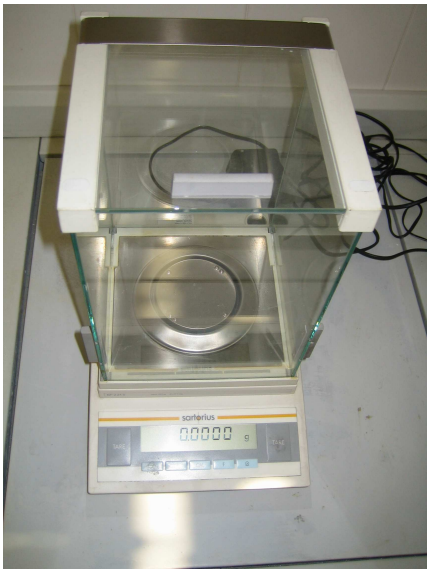

Figura 2: Balanza de precisión donde se pesaron las probetas, antes y después de los diferentes ensayos.

A continuación medimos, mediante un calibre marca “Sylvac” con dos decimales de precisión, el espesor de las probetas, que junto con el valor de su diámetro, nos permite calcular el área de corrosión.

Los cálculos gravimétricos se realizarán en relación con el área inicial de cada probeta y su peso, datos que se recogen en la tabla 4, para las muestras introducidas en la cámara climática, en la tabla 5 para las muestras introducidas en el horno y en las tablas 6 y 7 para las muestras introducidas en el baño con la solución de NaCl de 3,5 % en peso, teniendo en cuenta que para este último ensayo se realizarán dos métodos distintos que difieren en la limpieza posterior a la exposición en el medio.

	CÁMARA CLIMÁTICA		ESPESOR INICIAL (mm)	DIÁMETRO (mm)	Área de Corrosión (cm^2)	PESO INICIAL (g)	PESO INICIAL (mg)
TIEMPO DE EXPOSICÍON (días)	3	SIN SOLGEL	1,63	8,12	1,45	0,2223	222,3
	7		1,61	8,12	1,45	0,2212	221,2
	10		1,65	8,12	1,43	0,2137	213,7
	15		1,57	8,12	1,44	0,2112	211,2
	24		1,56	8,12	1,44	0,2129	212,9
	31		1,56	8,12	1,43	0,2115	211,5
	3	CON SOLGEL	1,63	8,11	1,45	0,2308	230,8
	7		1,61	8,11	1,44	0,2266	226,6
	10		1,65	8,11	1,45	0,2143	214,3
	15		1,6	8,11	1,45	0,2146	214,6
	24		1,57	8,11	1,43	0,2156	215,6
	31		1,6	8,11	1,44	0,2152	215,2

Tabla 4: Tabla de espesor, diámetro, área de corrosión y peso inicial de las muestras del ensayo de cámara climática.

	HORNO		ESPESOR INICIAL (mm)	DIÁMETRO (mm)	Área de Corrosión (cm^2)	PESO INICIAL (g)	PESO INICIAL (mg)
TIEMPO DE EXPOSICÍON (días)	3	SIN SOLGEL	1,57	8,12	1,44	0,2143	214,3
	7		1,61	8,12	1,45	0,2199	219,9
	10		1,63	8,12	1,45	0,2253	225,3
	15		1,36	8,12	1,38	0,1757	175,7
	24		1,39	8,12	1,39	0,1832	183,2
	31		1,73	8,12	1,48	0,2420	242,0
	3	CON SOLGEL	1,42	8,11	1,39	0,1915	191,5
	7		1,61	8,11	1,44	0,2257	225,7
	10		1,59	8,11	1,44	0,2177	217,7
	15		1,50	8,11	1,42	0,1929	192,9
	24		1,51	8,11	1,42	0,1957	195,7
	31		1,51	8,11	1,42	0,1933	193,3

Tabla 5: Tabla de espesor, diámetro, área de corrosión y peso inicial de las muestras del ensayo de oxidación a alta temperatura (horno a 500 ºC).

			ENSAYO CONVENCIONAL (1)				
	INMERSIÓN EN BAÑO CLORURADO		ESPESOR INICIAL (mm)	DIÁMETRO (mm)	Área de Corrosión (cm^2)	PESO INICIAL (g)	PESO INICIAL (mg)
TIEMPO DE EXPOSICÍON (días)	3	SIN SOLGEL	2,51	8,12	1,68	0,3362	336,2
	10		2,51	8,12	1,68	0,3471	347,1
	15		2,48	8,12	1,67	0,3348	334,8
	24		2,48	8,12	1,67	0,3390	339,0
	3	CON SOLGEL	2,43	8,11	1,65	0,3315	331,5
	10		2,17	8,11	1,59	0,2950	295,0
	15		2,36	8,11	1,63	0,3207	320,7
	24		2,52	8,11	1,68	0,3432	343,2

Tabla 6: Tabla de espesor, diámetro, área de corrosión y peso inicial de las muestras del ensayo de inmersión en baño clorurado para Ensayo Convencional.

			ENSAYO BAJO NORMA ASTM G1-81 (2)				
	INMERSIÓN EN BAÑO CLORURADO		ESPESOR INICIAL (mm)	DIÁMETRO (mm)	Área de Corrosión (cm^2)	PESO INICIAL (g)	PESO INICIAL (mg)
TIEMPO DE EXPOSICÍON (días)	3	SIN SOLGEL	2,51	8,12	1,73	0,3808	380,8
	10		2,51	8,12	1,67	0,3369	336,9
	15		2,48	8,12	1,67	0,3366	336,6
	24		2,48	8,12	1,69	0,3506	350,6
	3	CON SOLGEL	2,43	8,11	1,69	0,3483	348,3
	10		2,17	8,11	1,66	0,3354	335,4
	15		2,36	8,11	1,67	0,3365	336,5
	24		2,52	8,11	1,79	0,3906	390,6

Tabla 7: Tabla de espesor, diámetro, área de corrosión y peso inicial de las muestras del ensayo de inmersión en baño clorurado para Ensayo bajo la Norma ASTM G1-81.

4.3- PREPARACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS.

4.3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS ENSAYOS EN CÁMARA CLIMÁTICA.

Los equipos de cámara climática permiten establecer condiciones ambientales variables de humedad y temperatura, por lo que se puede determinar la resistencia a la corrosión en función de un clima atmosférico simulado.

Para realizar el ensayo en cámara climática (figura 3) se utilizó la rejilla de la propia cámara, colgando las pastillas de un hilo de teflón, el cual se ató a la rejilla y se pegó a cada probeta en una superficie mínima que permitiera su sujeción. De esta forma ambas caras de las probetas quedaban directamente expuestas a las condiciones experimentales programadas en la cámara. Se identificaron cada una de las pastillas para su posterior retirada en el orden correcto una vez transcurrido el tiempo de ensayo programado para cada probeta, con el fin de no tener errores a la hora de observar la variación de masa y confundirlas entre ellas.

Las condiciones experimentales a las que se programó la cámara climática fueron de una temperatura de 50ºC, una humedad relativa del 98% y luz, y se cerró la puerta con el cierre de seguridad.

Las muestras, una vez ensayadas, se lavaron con alcohol isopropílico, secadas con aire caliente y, finalmente, pesadas en la balanza de precisión.

Figura 3: Cámara climática donde se realizó el ensayo a las condiciones experimentales fijadas.

4.3.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ENSAYO EN HORNO A ALTA TEMPERATURA.

El comportamiento de los materiales compuestos frente a fenómenos de oxidación elevada a alta temperatura se estudió mediante un ensayo gravimétrico, con el objeto de determinar la tendencia del proceso de corrosión que sigue cada uno de los materiales y evaluar la estabilidad de la película de oxidación formada. A través de la microscopía óptica se caracterizó la película de oxidación formada.

Para el ensayo en horno (figura 4) a alta temperatura se emplearon dos placas Petri de diferente tamaño, las cuales se situaron de forma concéntrica de forma que permitían la colocación de las probetas de modo que ambas caras de las probetas quedaban directamente expuestas a las condiciones experimentales programadas en el horno, sin contacto con ningún material, maximizando así la superficie de exposición.

De la misma forma que para el ensayo en cámara climática en el caso del horno se identificaron las probetas mediante números y letras que las identificaban y se apuntó el orden de colocación en las placas Petri para que no hubiera errores a la hora de sacarlas del horno y calcular su variación de masa. A la hora de introducir las muestras en el horno se situaron de forma que las probetas que debían pasar más tiempo de ensayo quedasen colocadas en la zona central del horno.

Las condiciones experimentales a las que se programó el horno fueron de una temperatura de 500ºC y se cerró la puerta con el cierre de seguridad.

Las muestras, una vez ensayadas, fueron recogidas en crisoles y se pesaron una vez que habían sido enfriadas al aire a temperatura ambiente.

Figura 4: Horno en el que se realizó el ensayo de oxidación a alta temperatura (500ºC).

4.3.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ENSAYO EN INMERSIÓN EN MEDIO CLORURADO.

Se estudió el comportamiento frente a la corrosión en medios acuosos con presencia de iones Cl^-. El medio utilizado fue una solución del 3,5% en peso de cloruro sódico, con el fin de determinar la influencia de la concentración del ion cloruro sobre el proceso de corrosión. Para la realización de este estudio se utilizaron dos métodos gravimétricos, con el fin de obtener una explicación del comportamiento frente a la corrosión de los materiales en ese medio.

Ambos ensayos gravimétricos se realizaron utilizando un baño termostático a 25ºC (figura 5), en el cual se sumergieron las muestras en la solución del 3,5% en peso de cloruro sódico. Las probetas se colocaron dentro de botes en cuyo interior se situaba la solución del 3,5% en peso de cloruro sódico, introduciendo dichos botes dentro del baño termostático. Los distintos botes se identificaron mediante números y letras para que no hubiera errores.

Figura 5: Baño termostático a 25ºC donde se pueden ver los botes en cuyo interior se encuentran las probetas sumergidas en la solución de cloruro sódico.

Se realizaron dos tipos de ensayos gravimétricos, con objeto de obtener información complementaria en forma de ganancia de masa asociada a la formación de productos de corrosión o en forma de pérdida de masa asociada a la disolución del material durante el proceso de corrosión.

Estos ensayos difieren en la metodología de limpieza de las muestras una vez ensayadas, en función de la cual se obtienen los distintos tipos de información.

A continuación se citan las características de cada tipo de ensayo realizado.

- **Ensayo convencional**

Para cada tiempo de ensayo, las muestras fueron limpiadas con alcohol isopropílico en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos, secadas a 105ºC en el horno durante 30 minutos, enfriadas al aire durante 10 minutos y, finalmente, pesadas en la balanza de precisión.

- **Ensayo bajo norma ASTM G1-81**[19]

Para cada tiempo de ensayo, las muestras fueron limpiadas con alcohol isopropílico en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos con posterior secado con aire caliente mediante un secador. A continuación se realizó un decapado en ácido nítrico (HNO_3) del 65% de pureza durante 1 minuto; limpieza en ultrasonidos con alcohol isopropílico durante 5 minutos, secadas con aire caliente y, finalmente, pesadas en la balanza de precisión.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

4.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se ha empleado en el Ensayo en Cámara Climática, para caracterizar las muestras, tanto la probeta inicial como otras ensayadas a diferentes tiempos, con el fin de conocer la posible formación de productos de corrosión y su composición. El difractómetro empleado fue un *Philips* modelo *PW3040/00 X´Pert MPD/MRD* que emplea como radiación monocromática la línea K_α del cobre con una longitud de onda de 1,54 Å. Este equipo nos proporciona información sobre la naturaleza de los constituyentes de las capas más superficiales presentes en el material que, para el estudio que se lleva a cabo serán los productos de corrosión y oxidación.

Es interesante aclarar que la técnica de difracción de rayos X consiste en una técnica meramente cualitativa, por lo que nos permite identificar fases presentes en el material pero no su cuantificación.

4.4.2 MICROSCOPÍA ÓPTICA (MO).

El estudio mediante microscopía óptica se realizó con un microscopio óptico marca *Leica modelo DFC 302* conectado a un ordenador donde a través de un software específico nos permite la captación de micrografías a diferentes aumentos. La observación mediante el microscopio óptico nos permite visualizar de forma rápida el posible deterioro de los materiales compuestos a estudio.

4.4.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La observación mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó con un microscopio electrónico marca *Philips* modelo *ESEM XL-30* que presenta una observación en modo ambiental o en modo de alto vacío.

El microscopio dispone de un sistema para realizar un microanálisis por energías dispersivas de rayos X (EDX) que permiten identificar los elementos presentes en las áreas de observación, también, como en el caso de difracción de rayos X, de una forma meramente cualitativa y no cuantitativa.

La preparación de las muestras para su observación mediante SEM se realizó pegando con unas gotas de silicona las muestras a unos soportes para su estudio metalográfico.

5.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados se estructuran en función del tipo de ensayo y del ambiente agresivo al que han sido sometidas las probetas de los materiales compuestos con y sin recubrimiento de sílice, teniendo en cuenta las diferentes técnicas de estudio y caracterización de la corrosión sufrida por las muestras.

Los ambientes agresivos al que han sido expuestas las probetas son los siguientes:

- Cámara climática.
- Oxidación a alta temperatura (horno a 500ºC).
- Inmersión en baño clorurado, diferenciando el estudio entre Ensayo Convencional y Ensayo bajo norma ASTM G1-81.

5.1. ENSAYO EN CÁMARA CLIMÁTICA.

El mecanismo de corrosión que se desarrolla en el ensayo de cámara climática es, como ya se ha mencionado, de naturaleza electroquímica y, de forma genérica, consiste en:

- Reacción anódica: $Me(S) \Leftrightarrow Me^{n+} + ne^{-}$
- Reacción catódica: $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \Leftrightarrow 4OH^{-}$ Puesto que se trata de un medio habitualmente neutro donde el único oxidante es el oxígeno.
- Reacciones secundarias: $Me^{n+} + nOH^{-} \Leftrightarrow Me(OH)_n$ y en presencia de oxígeno: $Me(OH)_n + O_2 \Leftrightarrow MeO_n \cdot H_2O$

Los productos finales más comunes son, por tanto, hidróxidos, óxidos hidratados y oxihidróxidos del metal expuesto.

5.1.1 ESTUDIO GRAVIMÉTRICO.

Una vez transcurrido el tiempo de exposición específico para cada probeta, dichas probetas se sacan de la cámara climática de la manera más rápida posible para poder cerrar enseguida la puerta del equipo, y que así las condiciones de ensayo para las muestras que permanecen dentro de la cámara no se vean modificadas.

A medida que transcurre el tiempo de exposición, se observan variaciones en la masa de las probetas, lo que indica que la humedad presente en la cámara climática genera productos de corrosión en las probetas.

Los resultados del estudio gravimétrico en cámara climática, aparecen reflejados en la tabla 8 referidos a la ganancia de masa sufrida por las probetas. El objetivo del estudio gravimétrico es el poder observar los valores obtenidos y la tendencia de la ganancia de masa por el área con el tiempo de exposición, relacionando para ello ambos valores.

CÁMARA CLIMÁTICA						
	Nº DÍAS	TIEMPO (h)	PESO INICIAL (mg)	PESO FINAL (mg)	Variación de masa (mg)	GANANCIA DE MASA/ÁREA (mg/cm^2)
SIN SOLGEL	3	72	222,3	222,6	0,3	0,21
	7	168	221,2	221,8	0,6	0,41
	10	240	213,7	214,4	0,7	0,49
	15	360	211,2	211,7	0,5	0,35
	24	576	212,9	213,4	0,5	0,35
	31	744	211,5	211,9	0,4	0,28
CON SOLGEL	3	72	230,8	230,4	-0,4	-0,28
	7	168	226,6	226,8	0,2	0,14
	10	240	214,3	214,7	0,4	0,28
	15	360	214,6	215,3	0,7	0,48
	24	576	215,6	216,0	0,4	0,28
	31	744	215,2	216,2	1,0	0,69

Tabla 8: Datos de ganancia de masa por área de corrosión en función del tiempo de exposición a cámara climática.

A partir de estos resultados experimentales, se han obtenido las siguientes gráficas representando en la figura 6 la ganancia de masa por área respecto al tiempo de exposición:

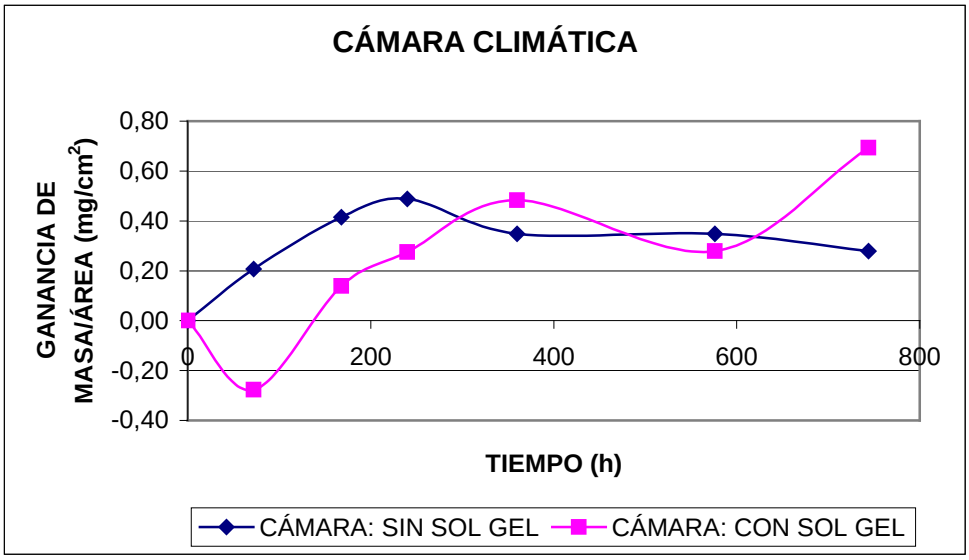

Figura 6: Gráfica de la ganancia de masa por el área frente al tiempo de exposición a las condiciones de cámara climática.

Observando la gráfica de la figura 6 podemos apreciar que para el material compuesto sin el recubrimiento sol-gel, presenta un aumento de ganancia de masa hasta los 10 días debido, fundamentalmente, a la formación de productos de corrosión.

A partir de los 10 días, se produce una pequeña pérdida de la ganancia de masa y, a mayores tiempos, se observa una cierta estabilización de la misma, lo que se debe a que hasta esos 10 días se ha estado formando una capa de óxido, la cual va aumentando su espesor y con ello su masa, hasta que al llegar a estos 10 días, se desprende, por lo que la ganancia de masa disminuye, para posteriormente volver a generarse.

Para el material compuesto con el recubrimiento sol-gel, se observa un comportamiento relativamente similar al anterior, en el que el aumento de la ganancia de masa es más suave que en el caso de las muestras sin el recubrimiento, llegando a un primer valor máximo de ganancia de masa semejante al de las muestras sin el recubrimiento pero a un tiempo superior, a partir del cual la capa de óxido formada se desprende.

Este resultado justifica que hasta los 15 días el material con recubrimiento de sílice se comporta mejor que sin sol-gel, no siendo tan clara la tendencia posterior.

5.1.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

Para el análisis microestructural de los productos de corrosión formados por la exposición a los diferentes ambientes agresivos, utilizamos diferentes técnicas de caracterización tales como, microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM) y, además, para el caso del ensayo en cámara climática, difracción de Rayos X.

Estos análisis nos permitirán el estudio de una forma cualitativa de los productos de corrosión que se hayan podido formar por la exposición a los diferentes medios.

La ***observación mediante microscopía óptica (MO)*** nos permitió visualizar el deterioro de las probetas en función del tiempo y del medio agresivo al que habían sido sometidas, comparándolas entre ellas y con las muestras iniciales.

En la figura 7 podemos observar las muestras iniciales a través del microscopio óptico.

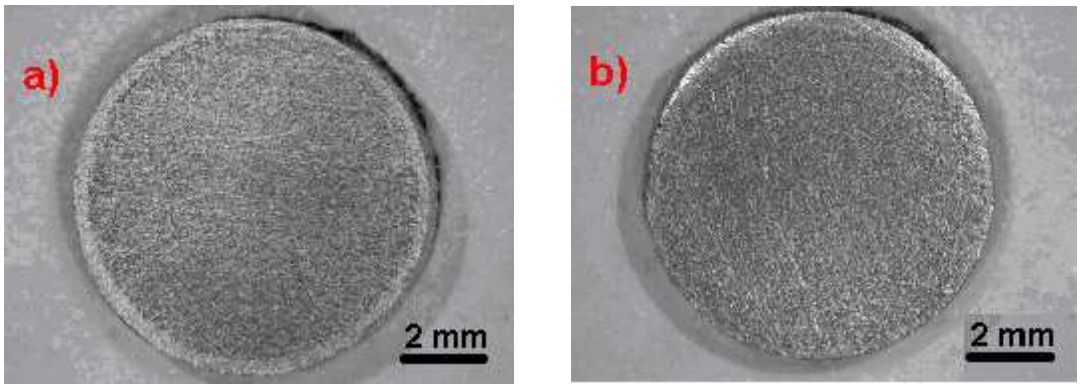

Figura 7: Micrografías de MO de las muestras iniciales.
a) Muestra sin recubrimiento de sílice. b) Muestra con recubrimiento de sílice.

Evaluamos la aparición de productos de corrosión para las probetas sometidas a las condiciones de cámara climática, comparando las muestras en tiempos de experimentación claramente diferenciados, y con las muestras iniciales (figura 7).

- Material compuesto SIN recubrimiento de sílice:

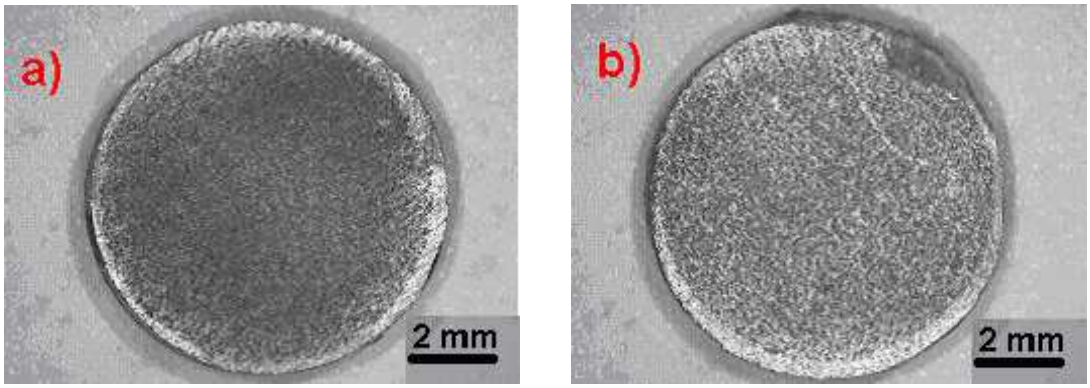

Figura 8: Micrografías de MO de las muestras expuestas a las condiciones de la cámara climática.
a) Muestra sin recubrimiento de sílice a los 3 días de ensayo. b) Muestra sin recubrimiento de sílice a los 31 días de ensayo.

Vemos en la figura 8 como al aumentar el tiempo de exposición al medio agresivo, el deterioro que se aprecia en las muestras es cada vez mayor, observándose al tiempo de 31 días de exposición un claro agrietamiento en la probeta, llegando incluso a aparecer rayas a lo largo de la misma.

- Material compuesto CON recubrimiento de sílice:

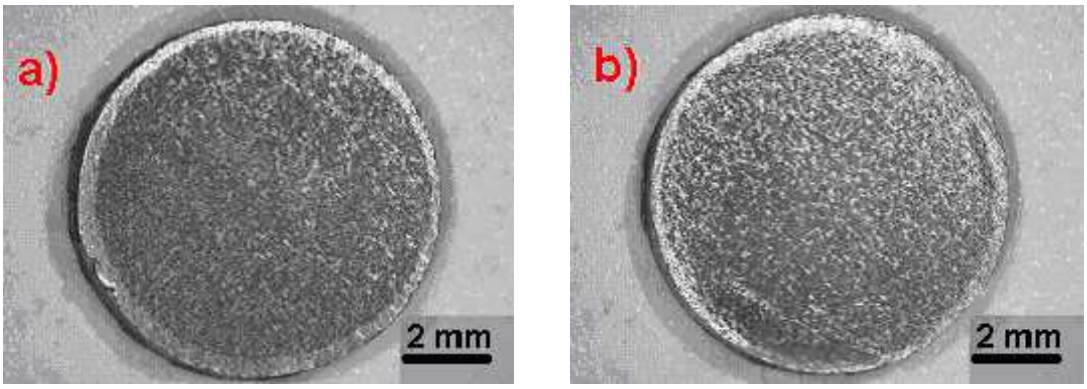

Figura 9: Micrografías de MO de las muestras expuestas a las condiciones de la cámara climática. a) Muestra con recubrimiento de sílice a los 3 días de ensayo. b) Muestra con recubrimiento de sílice a los 31 días.

En el material compuesto con recubrimiento sol-gel observamos en la figura 9 un comportamiento similar al anterior caso, viéndose el agrietamiento de las probetas, y la formación de productos de corrosión de color blanquecino con el paso del tiempo de exposición.
Para el ensayo en cámara climática, también se realizó un ***análisis de difracción de Rayos X*** con el objetivo de determinar los compuestos formados por el efecto de la corrosión en las probetas sometidas al ensayo en cámara climática.
Para ello se analizaron ocho muestras de material compuesto sin y con recubrimiento sol-gel, para los siguientes tiempos de ensayo: iniciales, 3, 10 y 31 días.
Se eligieron estos tiempos de ensayo para poder evaluar tanto el tipo de óxidos formados como la cantidad de los mismos.

A la vista de los difractogramas de la figura 10, se observan los siguientes resultados:

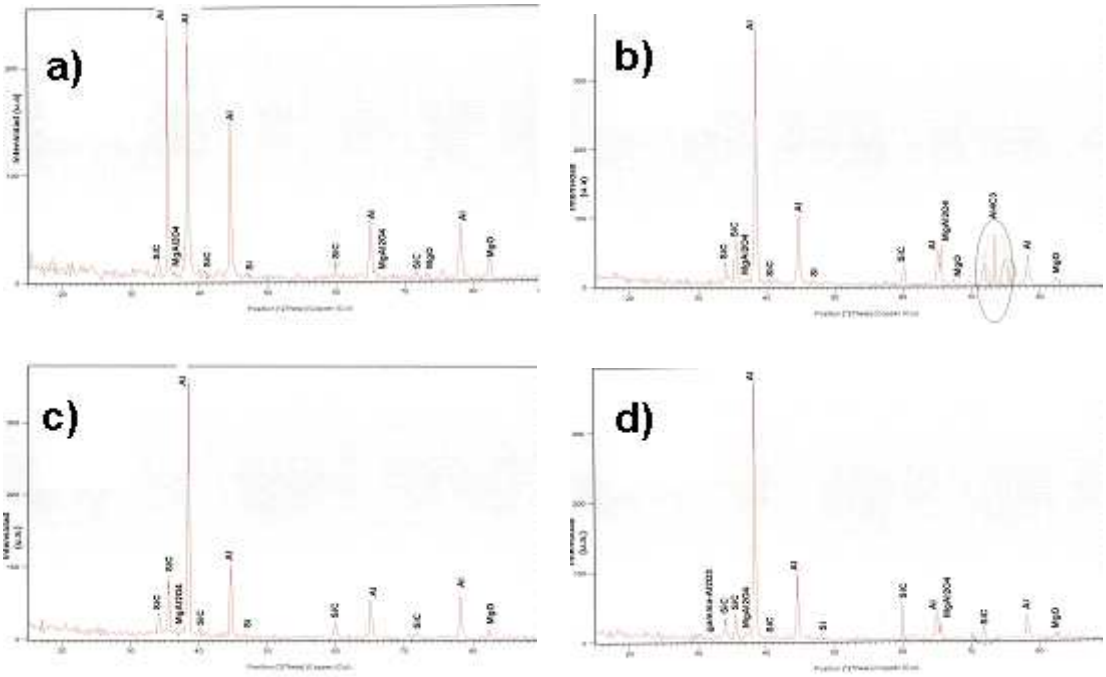

Figura 10: Difractogramas de las muestras sin recubrimiento sol-gel en cámara climática. a) Muestra inicial. b) Muestra con 3 días de exposición. c) Muestra con 10 días de exposición. d) Muestra con 31 días de exposición.

En esta figura 10 se observa la presencia de productos formados por la corrosión provocada por la humedad de la cámara climática. Entre los óxidos formados destacan la presencia del óxido metálico MgO. Este MgO, es el precursor del segundo óxido más destacable, que es el $MgAl_2O_4$. También se pueden apreciar la aparición de otros óxidos como el gamma-Al_2O_3, e incluso la aparición de compuestos como el Al_4C_3.

Cabe destacar que los picos de los óxidos formados no son demasiado elevados, pero ya tienen una presencia lo suficientemente importante como para apreciarse tanto en los difractogramas, como podía observarse en el ensayo gravimétrico realizado anteriormente.

También se observa la presencia de Al_4C_3, el cual proviene de la fabricación del material compuesto debido a la reacción a alta temperatura entre la matriz y el refuerzo[3]. El Al_4C_3 es muy higroscópico y produce fragilidad en la intercara matriz/refuerzo, motivo por el cual en este proyecto, se han recubierto las partículas de refuerzo de SiC con una capa de SiO_2 que protegerá al refuerzo evitando su reacción con la matriz. Los productos de corrosión, constituidos fundamentalmente por Al_4C_3, que se forma en la intercara Al/SiC durante el proceso de fabricación, se hidratan y crecen avanzando por la intercara, envolviendo la partícula de refuerzo debido a la elevada humedad propia del ambiente del ensayo. Este crecimiento

debido a la hidratación del Al_4C_3 provoca que la intercara se abra, pudiendo llegar a desprender la partícula de refuerzo.

En la figura 11 para las muestras de material compuesto con el recubrimiento sol-gel, observamos un comportamiento muy similar al anterior, con la generación de óxidos similares, y resaltar tanto para el material compuesto con el recubrimiento sol-gel, como para el que dispone de él, la presencia de una capa de gamma-Al_2O_3, que se hidrata con el avance del tiempo de exposición, lo que provoca la oscilación en la ganancia de masa que se observa en el ensayo gravimétrico realizado anteriormente, como la aparición de agrietamiento en las muestras, como veremos posteriormente.

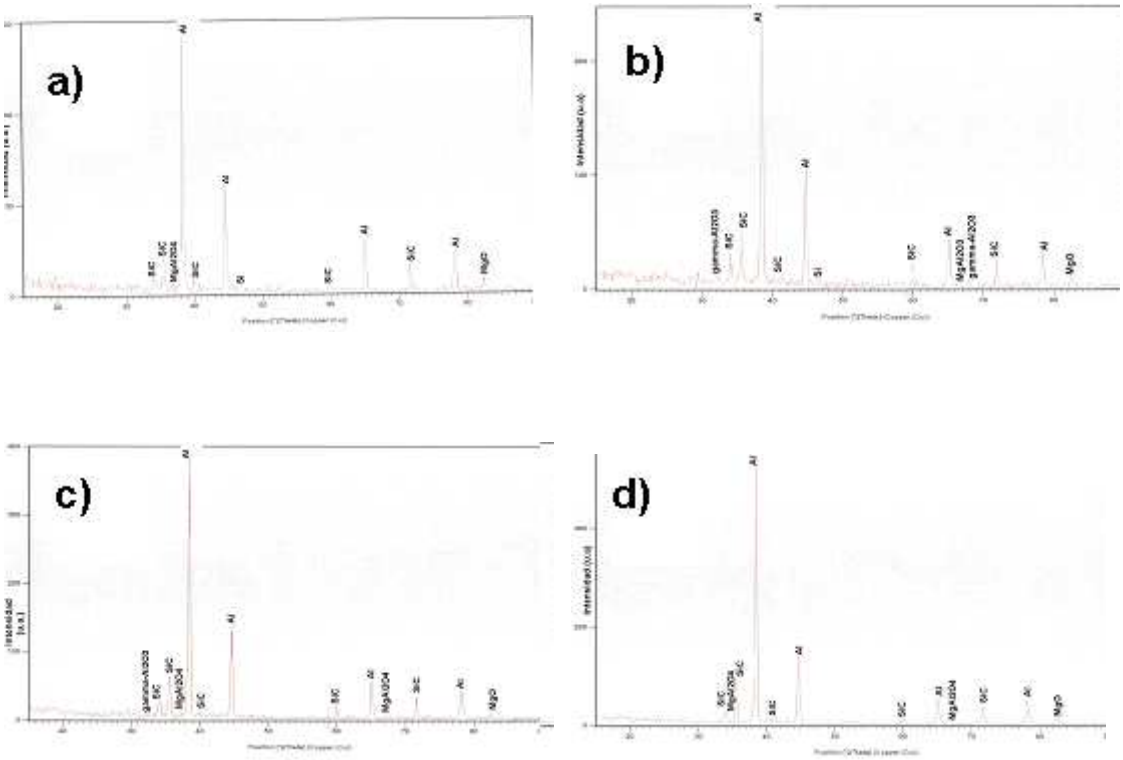

Figura 11: Difractogramas de las muestras con recubrimiento sol-gel en cámara climática. a) Muestra inicial. b) Muestra con 3 días de exposición. c) Muestra con 10 días de exposición. d) Muestra con 31 días de exposición.

También podemos comprobar como la capa de capa de SiO_2 ha evitado la formación del Al_4C_3 durante la fabricación del material compuesto, evitando todos los problemas asociados a la presencia de este compuesto.

La ***observación mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)*** en modo ambiental y de alto vacío, nos permitió la caracterización microestructural de las muestras. Además, con el sistema realizamos microanálisis por energías dispersivas de rayos X (EDX), lo que nos permitió identificar la composición de los productos de corrosión.

Para el estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en el ensayo de cámara climática, elegimos para el material compuesto sin y con recubrimiento sol-gel, los tiempos de exposición de 3 y 31 días.

Material compuesto sin recubrimiento sol-gel.

En el análisis mediante electrones retrodispersados, la muestra de material compuesto sin recubrimiento sol-gel presenta zonas de diferente color, una más oscura y otra algo más blanquecina, lo que indica que existe corrosión en la muestra transcurridos 3 días del ensayo en cámara climática, como podemos ver en la figura 12.

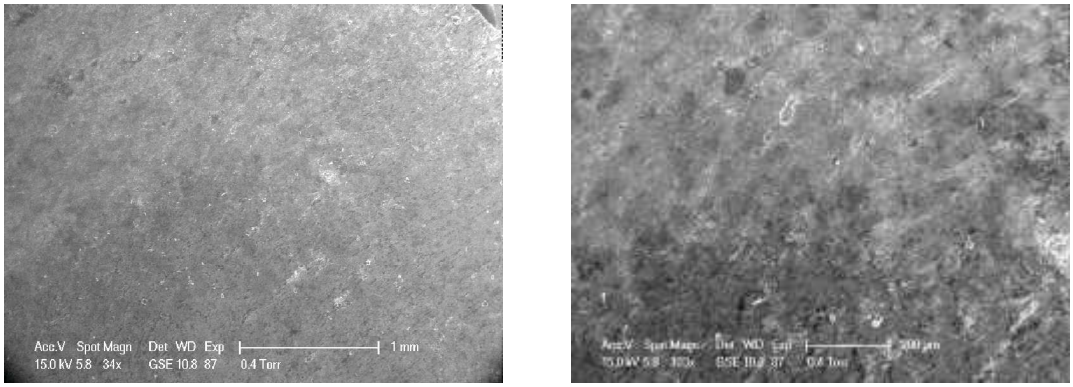

Figura 12: Micrografías de SEM para muestras sin sol-gel expuestas durante 3 días en cámara climática.

Observando la muestra con mayores aumentos, se aprecian claramente los óxidos de color blanquecino, como apreciamos en la figura 13.

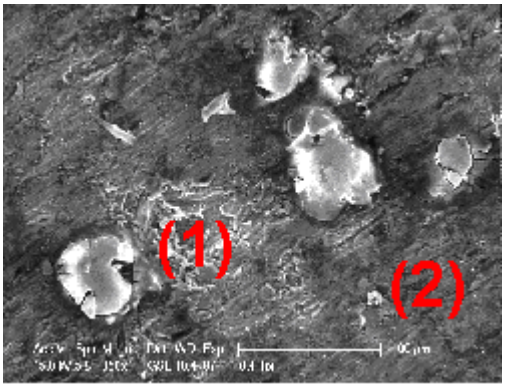

Figura 13: Micrografías de SEM a mayores aumentos de muestra sin sol-gel expuesta durante 3 días en cámara climática.

A través de los microanálisis EDX de la figura 14 realizados sobre dos zonas de esta muestra (zonas 1 y 2 de la figura 13), apreciamos diferencias en el pico de oxígeno, lo que nos indica la formación de óxidos como productos de corrosión.

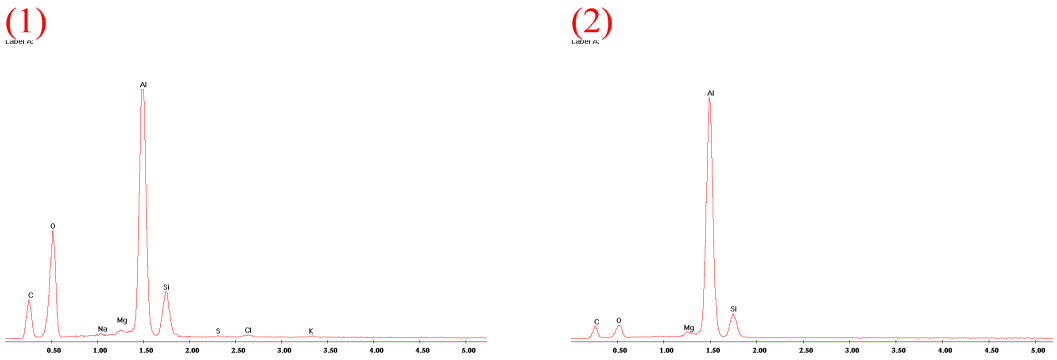

Figura 14: Microanálisis EDX de muestra sin sol-gel expuesta durante 3 días en cámara climática de las dos zonas indicadas.

Aumentando todavía más el número de aumentos, en la figura 15 se ve claramente la aparición de zonas agrietadas y zonas de acumulación de partículas, donde la degradación se hace más acusada.

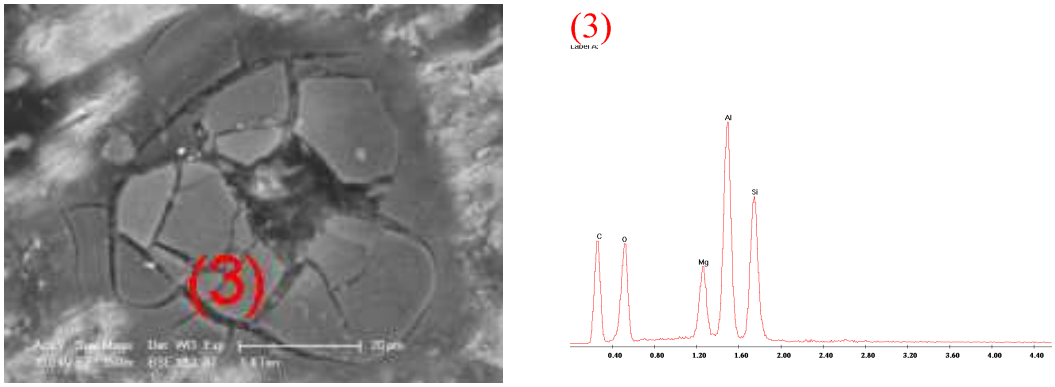

Figura 15: Micrografía de SEM de detalle de zona agrietada en muestra sin sol-gel expuesta durante 3 días en cámara climática y su correspondiente microanálisis EDX.

Estos óxidos e hidróxidos que se forman alrededor de las partículas son el resultado de la reacción que tiene lugar entre el oxígeno, el cual se aporta por las propias condiciones del ensayo de cámara climática, con la intercara Al/SiC, siendo esta intercara la zona preferente de corrosión. Debido a la formación de estos óxidos e hidróxidos, observamos que existe heterogeneidad en las concentraciones de los elementos, con diferentes concentraciones de Mg, C, e incluso la aparición de elementos como Cl, K y S, presentes en la humedad y que se incorporan al material.

Observando la muestra sometida a 31 días de ensayo vemos que existe una clara degradación del material, como se ve en las micrografías realizadas de la figura 16.

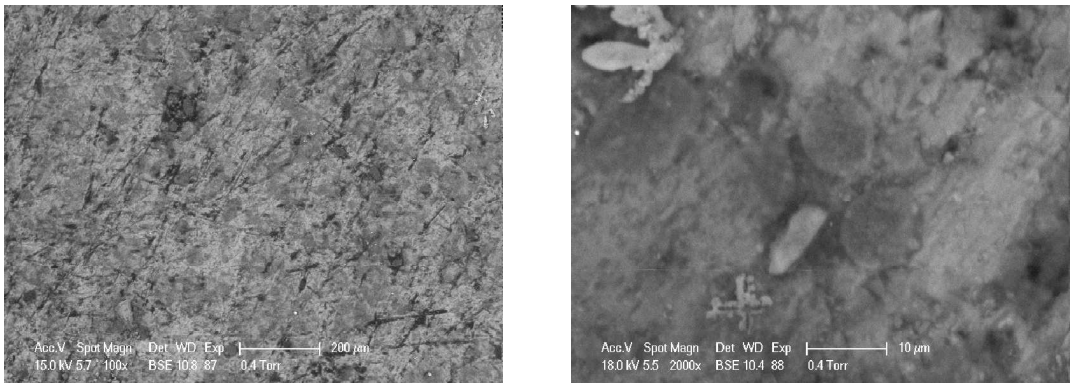

Figura 16: Micrografías de SEM para muestras sin sol-gel expuestas durante 31 días en cámara climática.

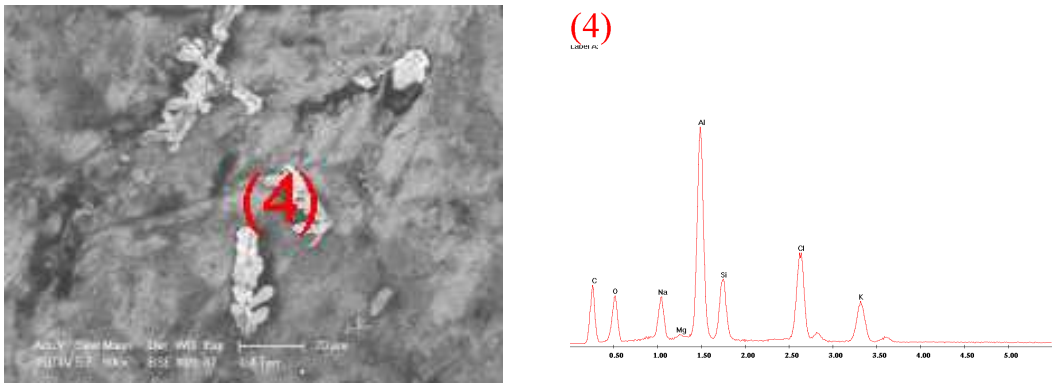

Figura 17: Micrografía de SEM de detalle de zona blanquecina en muestra sin sol-gel expuesta durante 31 días en cámara climática y su correspondiente microanálisis EDX.

En la figura 17 podemos ver la aparición de productos de corrosión en forma de hojas.
A través del microanálisis EDX realizados sobre la muestra de la figura 17, donde se observa el pico de oxígeno, lo que significa la oxidación que la muestra ha sufrido en toda su superficie, y como con la formación de dichos óxidos e hidróxidos, conllevan la incorporación o el aumento de concentración de elementos tales como el Cl, Na, Mg, K, Fe, etc. Esta capa de óxidos e hidróxidos se observa en las diferentes micrografías (figuras 17 y 18) como una película de color blanco que rodea a las partículas y en su microanálisis EDX.

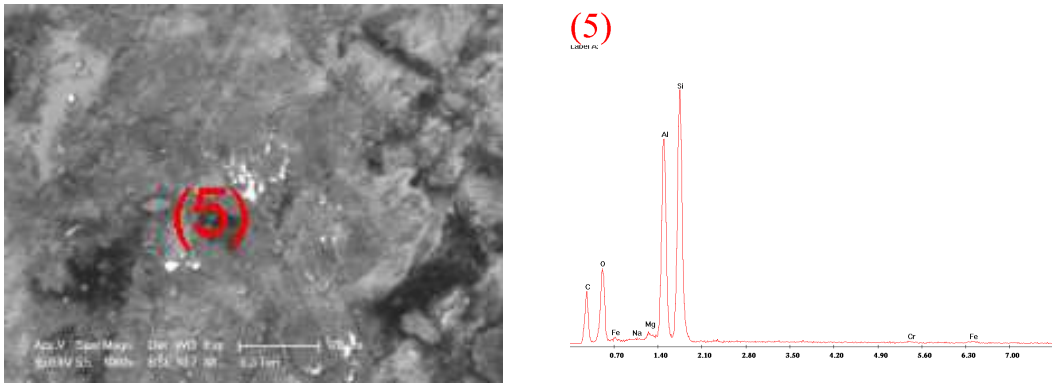

Figura 18: Micrografía de SEM de detalle sobre la capa de óxido formada en muestra sin sol-gel expuesta durante 31 días en cámara climática y su correspondiente microanálisis EDX.

En el microanálisis EDX de la figura 18 vemos diferencias en el pico de silicio muy significativas, lo que nos indica que debajo de este EDX se encuentra una partícula de SiC.

Comparando los resultados obtenidos para los tiempos de exposición al medio agresivo de 3 y 31 días, se observa que al aumentar dicho tiempo de exposición existe una mayor cantidad de productos de corrosión, lo que se traduce en una mayor degradación del material.

Material compuesto con recubrimiento sol-gel.

Transcurridos 3 días del ensayo en cámara climática, observamos en la figura 19 que, al igual que en el material compuesto sin el recubrimiento, ya aparecen zonas donde presenta efectos de corrosión significativos, zonas agrietadas y zonas de acumulación de partículas, donde la degradación se hace más acusada.

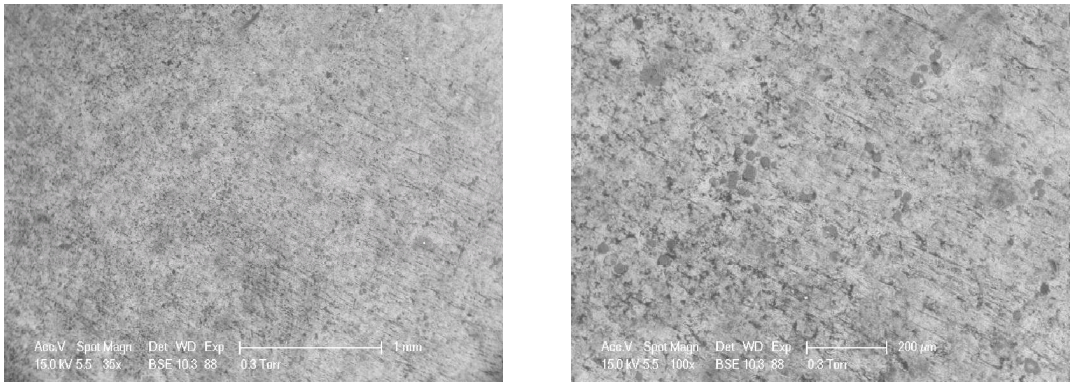

Figura 19: Micrografías de SEM para muestras con sol-gel expuestas durante 3 días en cámara climática.

A través del microanálisis EDX de la figura 20 realizado sobre la muestra con sol-gel expuesta 3 días en cámara climática, ya apreciamos diferencias en el pico de oxígeno, lo que nos indica que existe oxidación en la muestra, como ocurría anteriormente.

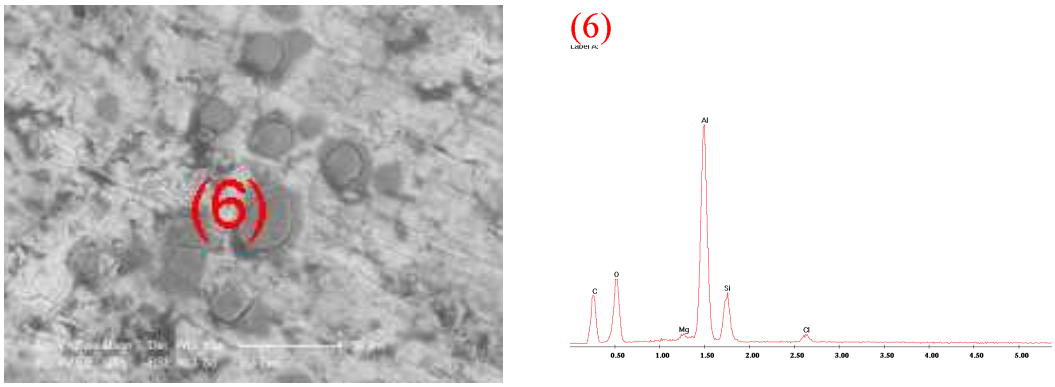

Figura 20: Micrografía de SEM de detalle sobre la intercara Al/SiC en muestra con sol-gel expuesta durante 3 días en cámara climática y su correspondiente microanálisis EDX.

Comparando el material compuesto con recubrimiento sol-gel con el material compuesto sin dicho recubrimiento para el mismo tiempo de exposición al medio agresivo de 3 días, observamos a través de las micrografías y de los microanálisis EDX que, en ambos casos, se forman diferentes tipos de óxidos como productos de corrosión, por lo que las diferencias en el comportamiento a corrosión de ambas muestras son poco significativas, y los ataques sufridos por las muestras, muy similares.

Al estudiar la muestra de material compuesto con recubrimiento sol-gel transcurridos 31 días del ensayo en cámara climática, vemos en las micrografías de la figura 21 que el material ha continuado degradándose debido a las condiciones del ensayo en cámara climática.

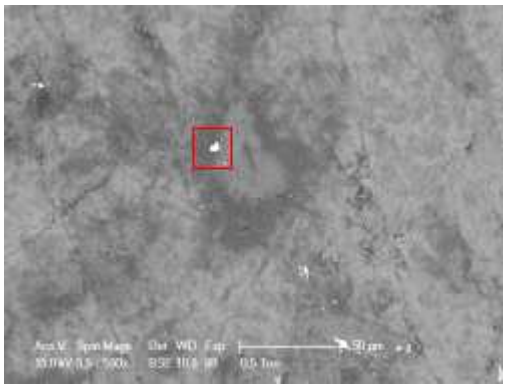

Figura 21: Micrografía de SEM para muestras con sol-gel expuestas durante 31 días en cámara climática.

En esta figura 21 vemos la formación de los productos de corrosión, que corresponden a la parte blanca de la micrografía. Vemos como los productos de corrosión aparecen justo en la intercara Al/SiC, al ser la zona preferente de corrosión. Si continuásemos observando este punto, la degradación iría aumentando, generando una mayor cantidad de óxido y generando agrietamiento en el material.

Comparando el material compuesto con recubrimiento sol-gel con el material compuesto sin dicho recubrimiento para el mismo tiempo de exposición al medio agresivo de 31 días, se observa que la formación de óxidos aumenta con el tiempo de exposición, y que la degradación es similar en ambos materiales compuestos, al igual que ocurría para el tiempo de exposición al medio agresivo de 3 días, por lo que podemos concluir, que para el caso de exposición de las muestras a cámara climática, la presencia del recubrimiento de SiO_2 sobre las partículas del refuerzo, no han empeorado el comportamiento a corrosión del material compuesto.

Por último, analizando la correspondencia entre el estudio gravimétrico y la caracterización microestructural de las muestras expuestas, observamos que los resultados en ambos estudios, concluyen un comportamiento similar de los materiales compuestos con y sin sol-gel, lo que nos permite justificar que la presencia del recubrimiento de SiO_2 sobre las partículas del refuerzo, no empeora el comportamiento a corrosión del material compuesto, por lo que se han mejorado las propiedades mecánicas[20] al recubrir las partículas, sin que ello haya implicado un peor comportamiento a corrosión.

5.2 ENSAYO DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA: HORNO A 500ºC.

El mecanismo de corrosión que se va a dar en este ensayo, es diferente que en cámara climática, ya que no se desarrollará un mecanismo de corrosión electroquímica, sino un mecanismo de corrosión a alta temperatura (también llamado de corrosión seca o corrosión directa) en el cual, al no existir electrolito, morfológicamente el ataque será homogéneo, la circulación de electrones tendrá lugar a través de la película de óxido y no a través del propio metal desde la región anódica a la catódica y el producto de corrosión, que suele ser un óxido y no un hidróxido, se forma "in situ" sobre la superficie metálica y no en el seno del electrolito.

El mecanismo básico de formación del óxido consiste en que una vez formada la primera capa de óxido coherentes sobre la superficie del metal o aleación, se establece una barrera entre la superficie del material metálico y el gas agresivo. La formación de nuevas moléculas de óxido exige que se desarrollen una serie de etapas, que se describen a continuación:

1) En la interfase del metal-óxido:

$$Me(S) \Leftrightarrow Me^{+}(película) + e^{-}(Me)$$

2) Tránsito de electrones a través de la película de óxido desde la interfase metal-óxido a la interfase óxido-atmósfera.

3) En la interfase óxido-atmósfera:

$$\tfrac{1}{2} O_2(g) + 2e^{-}(película) \Leftrightarrow O^{2-}(película)$$

4) Tránsito por difusión, como consecuencia del gradiente de concentración, del catión desde la interfase metal-óxido hacia la interfase óxido-atmósfera o bien tránsito del anión (O^{2-}) desde la interfase óxido-atmósfera a la interfase metal-óxido, o tránsito de ambos para que entren en contacto y pueda tener lugar la formación de una nueva película de óxido.

$$2Me^{+} + O^{2-} \Leftrightarrow Me_2O$$

5.2.1 ESTUDIO GRAVIMÉTRICO.

Una vez transcurrido el tiempo determinado para cada probeta, se sacaron del horno y se pesaron en la balanza de precisión para observar la ganancia de masa debido al ambiente oxidante de alta temperatura al que han estado sometidas. Los resultados del estudio gravimétrico en horno a alta temperatura, aparecen reflejados en la tabla 9 referidos a la ganancia de masa sufrida por las probetas.

OXIDACIÓN: HORNO A ALTA TEMPERATURA						
	Nº DÍAS	TIEMPO (h)	PESO INICIAL (mg)	PESO FINAL (mg)	Variación de masa (mg)	GANANCIA DE MASA/ÁREA (mg/cm^2)
SIN SOLGEL	3	72	214,3	214,6	0,3	0,21
	7	168	219,9	220,2	0,3	0,21
	10	240	225,3	225,9	0,6	0,41
	15	360	175,7	176,0	0,3	0,22
	24	576	183,2	183,6	0,4	0,29
	31	744	242,0	242,8	0,8	0,54
CON SOLGEL	3	72	191,5	191,7	0,2	0,14
	7	168	225,7	226,2	0,5	0,35
	10	240	217,7	218,3	0,6	0,42
	15	360	192,9	193,2	0,3	0,21
	24	576	195,7	196,1	0,4	0,28
	31	744	193,3	194,0	0,7	0,49

Tabla 9: Datos de ganancia de masa por área de corrosión en función del tiempo de exposición a oxidación a alta temperatura: Horno a 500ºC.

Al igual que en los resultados de cámara climática en la figura 22 se representa la ganancia de masa por área respecto al tiempo en el horno:

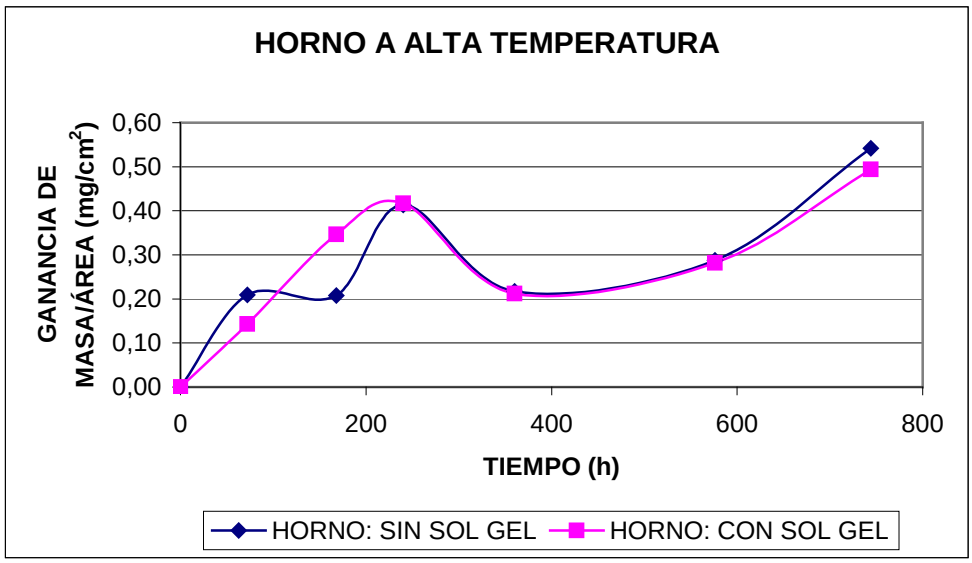

Figura 22: Gráfica de la ganancia de masa por el área frente al tiempo de exposición a oxidación a alta temperatura: Horno a 500ºC.

Analizando esta figura podemos observar que ambos materiales compuestos (con y sin recubrimiento sol-gel), presentan un comportamiento prácticamente idéntico.

Existe una primera parte en el que se produce un aumento de la ganancia de masa hasta un valor aproximado de 0,4 mg/cm^2 para un tiempo de 10 días. Este aumento de la ganancia de masa es debido, en este caso, únicamente a la formación de productos de corrosión, ya que en este ambiente no se produce la hidratación del material, al estar trabajando a altas temperaturas que hacen que no tengamos humedad.

A partir de los 10 días, se observa un descenso de la ganancia de masa, debido al desprendimiento de los productos de corrosión formados, para luego volver a aumentar bruscamente por la formación de nuevos productos de corrosión.

Esto nos indica que no se forman productos de corrosión bien adheridos, ya que se alterna continuamente la formación de productos de oxidación con el desprendimiento de los mismos, aunque dicha capa presenta homogeneidad.

5.2.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

La ***observación mediante microscopía óptica (MO)*** nos permitió evaluar la aparición de productos de corrosión en las probetas sometidas a oxidación a alta temperatura, comparando las muestras en tiempos de experimentación muy diferentes y con las iniciales (figura 7), mediante las microfotografías de la figura 23.

- Material compuesto SIN recubrimiento de sílice:

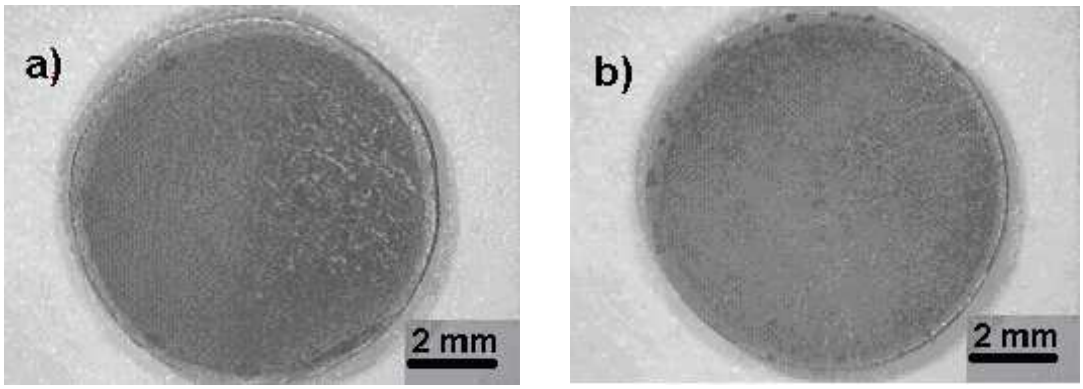

Figura 23: Micrografías de MO de las muestras sin recubrimiento de sílice expuestas a las condiciones de oxidación a alta temperatura: Horno a 500ºC.
a) Muestra a los 3 días de ensayo. b) Muestra a los 31 días de ensayo.

Se observa que el efecto de este ambiente agresivo provoca un efecto diferente en las muestras al que provocaba la cámara climática.

Aquí podemos ver como se genera una capa relativamente continua de óxido, la cual parece resquebrajarse según avanza el tiempo de exposición, pudiendo llegar a desprenderse parte de esa capa de óxido formada.

En principio, la generación aparente de esta capa de óxido generalizada, puede resultar interesante ya que podría llegar a producir un efecto protector contra la corrosión, pero el hecho de que esa capa presenta grietas y se desprenda, da lugar al desarrollo de corrosión por picadura, ya que la superficie anódica que aparece por el hecho de existir esas grietas, genera un rápido deterioro de la muestra.

- Material compuesto CON recubrimiento de sílice:

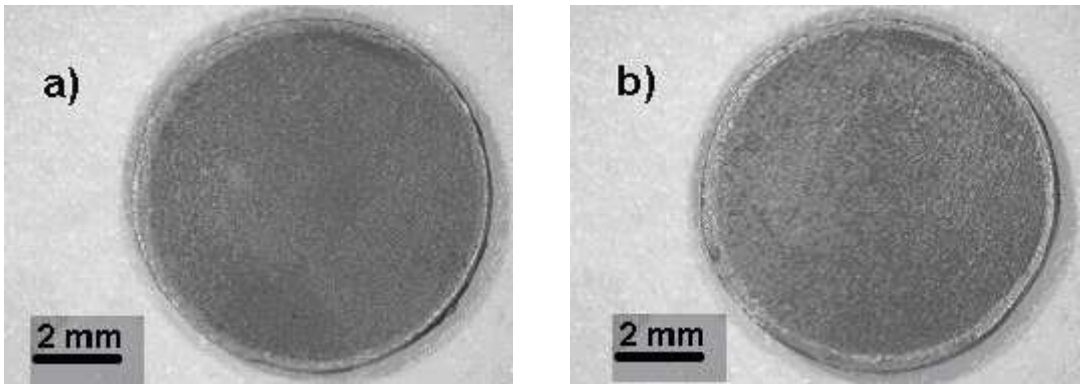

Figura 24: Micrografías de MO de las muestras con recubrimiento de sílice expuestas a las condiciones de oxidación a alta temperatura: Horno a 500ºC.
a) Muestra a los 3 días de ensayo. b) Muestra a los 31 días de ensayo.

En el material compuesto con recubrimiento sol-gel de la figura 24 vemos un comportamiento similar al anterior, donde se puede ver la formación de la capa de óxido en la probeta y la aparición de grietas en dicha capa de óxido.

No se llevó a cabo la caracterización microestructural ***mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)***, ya que se tomó la decisión de realizar este estudio para los ensayos en los que se produce un mecanismo de corrosión electroquímica, como son el ensayo en cámara climática y el de inmersión en baño clorurado. Sin embargo, para este tipo de ensayo de oxidación a alta temperatura, existen estudios previos[18] donde se concluye que no se aprecian efectos de corrosión significativos en la superficie de las probetas, ya que se forma una capa estable en la superficie del material compuesto formada, casi de manera exclusiva, por óxido de aluminio, rompiéndose únicamente la continuidad de la capa de óxido en las zonas que se encuentra una

partícula de refuerzo o un compuesto intermetálico, por lo que existe una escasa formación de productos de corrosión en la intercara.

Al analizar la correspondencia entre el estudio gravimétrico y la caracterización microestructural de las muestras expuestas, los resultados en ambos estudios muestran un comportamiento muy similar de los materiales compuestos con y sin sol-gel, en el que la capa de óxido formada, presenta agrietamiento y se desprende, tal y como vemos en las micrografías de MO, lo cual coincide con las variaciones que se observan en el estudio gravimétrico.

Por tanto, al presentar un comportamiento similar los materiales compuestos con y sin sol-gel, se justifica que la presencia del recubrimiento de SiO_2 sobre las partículas del refuerzo, tampoco empeora el comportamiento a corrosión del material compuesto, tal y como ocurría en el ensayo en cámara climática. Esto significa, que pese a ser dos mecanismos de corrosión totalmente diferentes (corrosión electroquímica y a alta temperatura) la presencia del recubrimiento sobre las partículas mejora las propiedades mecánicas del material compuesto sin empeorar su comportamiento a corrosión.

5.3 ENSAYO DE INMERSIÓN EN MEDIO CLORURADO.

En el ensayo de inmersión en baño clorurado, tendremos de nuevo un mecanimo de corrosión electroquímica, del mismo tipo que en cámara climática, a excepción que la presencia de cloruros en el medio, hace de éste un medio mucho más agresivo.

Se realizaron dos tipos de ensayos gravimétricos, los cuales difieren en la metodología de limpieza de las muestras una vez ensayadas, diferencias ya citadas anteriormente en el procedimiento experimental, en función de la cual se obtienen los distintos tipos de información. Estudiamos los resultados obtenidos para cada tipo de ensayo.

5.3.1 ENSAYO CONVENCIONAL.

5.3.1.1 ESTUDIO GRAVIMÉTRICO.

Los resultados obtenidos del estudio gravimétrico para inmersión en medio clorurado bajo el ensayo convencional, se muestran en la tabla 10 referidos a la ganancia de masa por área sufrida por las probetas.

INMERSIÓN EN BAÑO CLORURARO: ENSAYO CONVENCIONAL						
	Nº DÍAS	TIEMPO (h)	PESO INICIAL (mg)	PESO FINAL (mg)	Variación de masa (mg)	GANANCIA DE MASA/ÁREA (mg/cm^2)
SIN SOLGEL	3	72	336,2	336,2	0,0	0,00
	10	240	347,1	347,1	0,0	0,00
	15	360	334,8	334,8	0,0	0,00
	24	576	339,0	339,3	0,3	0,18
CON SOLGEL	3	72	331,5	331,4	-0,1	-0,06
	10	240	295,0	294,9	-0,1	-0,06
	15	360	320,7	320,6	-0,1	-0,06
	24	576	343,2	343,4	0,2	0,12

Tabla 10: Datos de ganancia de masa por área de corrosión en función del tiempo de exposición en inmersión en baño clorurado para el Ensayo Convencional.

A partir de estos resultados experimentales obtenidos, se han obtenido la siguiente gráfica (Figura 25):

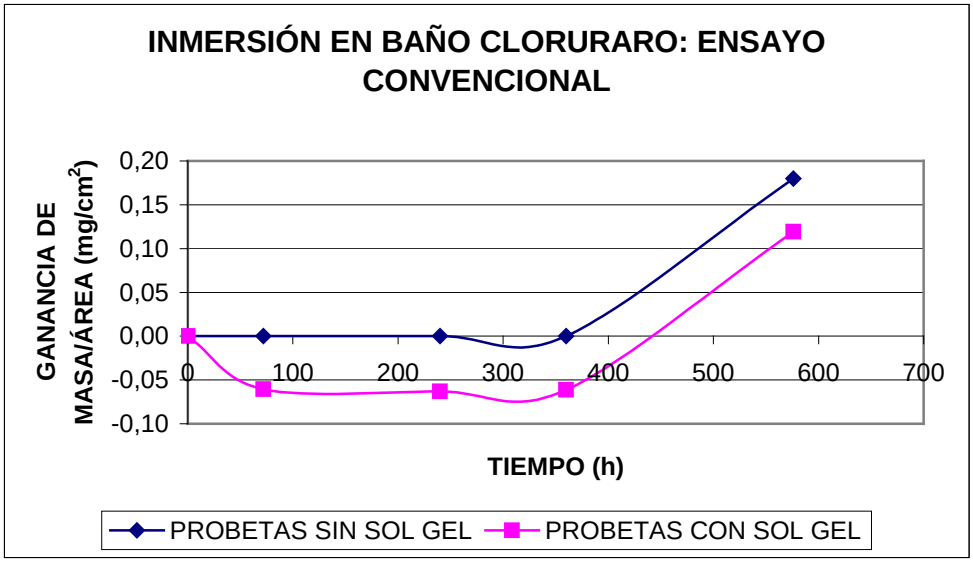

Figura 25: Gráfica de la ganancia de masa por el área frente al tiempo de exposición en inmersión en baño clorurado para Ensayo Convencional.

Observando la representación gráfica podemos concluir que en el material compuesto sin recubrimiento sol-gel no se producen cambios de masa hasta altos tiempos (superiores a 24

días) tiempo a partir del cual se observa el primer aumento de ganancia de masa, seguramente debido a la aparición de productos de corrosión.

Para el material compuesto con recubrimiento sol-gel, se observa que desde el comienzo existe un pequeño descenso en la ganancia de masa, el cual es más o menos estable hasta los mismos 24 días que en el caso anterior, donde se observa el primer aumento de ganancia de masa, seguramente también debido a la aparición de productos de corrosión.

Esto nos indica que, desde el punto de vista del estudio gravimétrico, ambos materiales presentan una buena resistencia a las condiciones propias del baño clorurado hasta un determinado tiempo, a partir del cual comienza la formación de productos de corrosión.

En estudios previos[21] realizados para material compuesto de Al-60 vol.% SiCp en solución de NaCl, se observa que durante los 3-4 primeros días, la ganancia de masa se incrementa, hasta que pasados esos 3-4 días se alcanza un valor de saturación que se mantiene en el tiempo. En nuestro ensayo el resultado es diferente, resistiendo el material hasta los 15 días, para aumentar la ganancia de masa pasados esos días, tanto en el material compuesto con recubrimiento sol-gel, como para el que no dispone de él.

5.3.1.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

La ***observación mediante microscopía óptica (MO)*** nos permitió evaluar la aparición de productos de corrosión comparando las muestras sumergidas en el baño clorurado, y tratadas posteriormente bajo el ensayo convencional, durante tiempos de experimentación claramente diferenciados, y con las muestras iniciales (figura 7), mediante las micrografías de la figura 26.

- Material compuesto SIN recubrimiento de sílice:

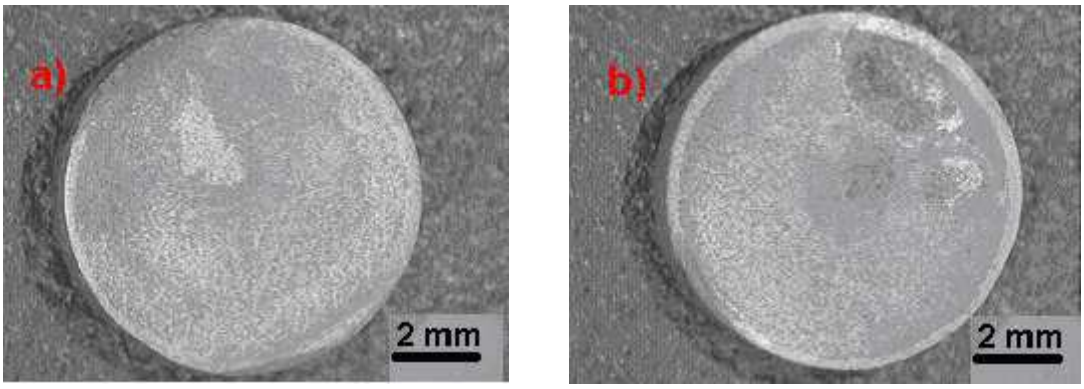

Figura 26: Micrografías de MO de las muestras sin recubrimiento de sílice sumergidas en baño clorurado para Ensayo Convencional.
a) Muestra a los 3 días de ensayo. b) Muestra a los 24 días de ensayo.

En el ensayo en medio clorurado vemos un ataque más severo que en los casos anteriores, con la aparición, además de una capa de óxido más o menos general, de

manchas que implican zonas con una mayor presencia de productos de corrosión que, al aumentar el tiempo de exposición, son de mayor tamaño, en zonas diferentes, lo que implica un ataque muy severo en las probetas ensayadas.

- Material compuesto CON recubrimiento de sílice:

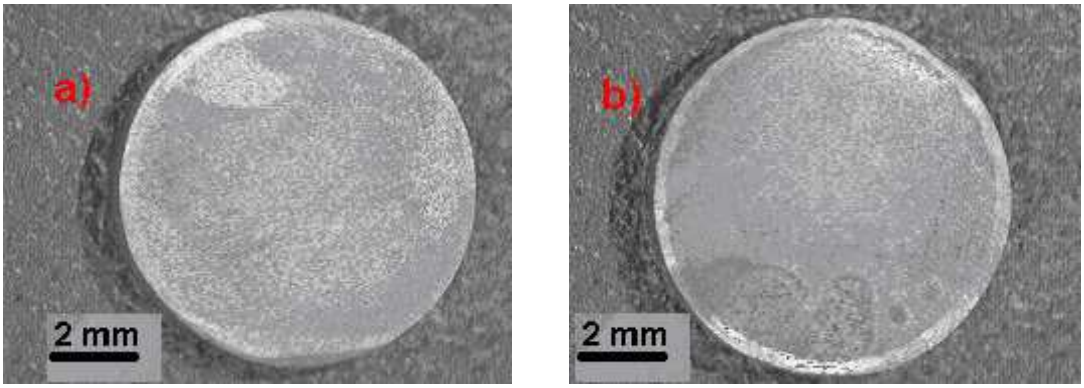

Figura 27: Micrografías de MO de las muestras con recubrimiento de sílice sumergidas en baño clorurado para Ensayo Convencional.
a) Muestra a los 3 días de ensayo. b) Muestra a los 24 días de ensayo.

En el material compuesto con recubrimiento sol-gel de la figura 27 se observa un comportamiento similar al anterior, con la formación de manchas en las probetas y el claro deterioro de las mismas.

Para el caso del Ensayo convencional, se analizaron ***mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)*** las muestras de material compuesto sin y con sol-gel para los tiempos de 10 y 24 días.

- Material compuesto sin recubrimiento sol-gel.

Para la muestra de material compuesto sin sol-gel para un tiempo de ensayo de 10 días, se aprecia en las micrografías de la figura 28 corrosión electroquímica en la intercara matriz-refuerzo a lo largo de la matriz, presentando esa capa de óxido formada un cierto agrietamiento. También se observa la aparición de picaduras alrededor de las partículas, lo que nos indica que el ataque que se está llevando a cabo por los cloruros, es muy agresivo.

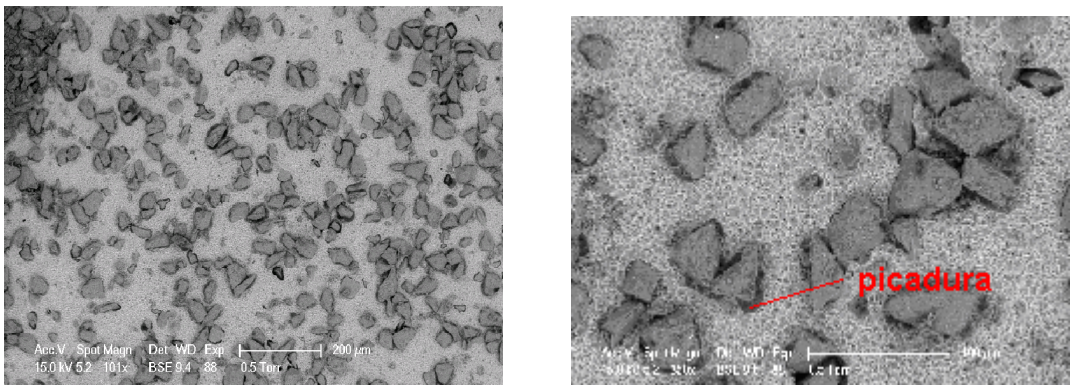

Figura 28: Micrografías de SEM para muestras sin sol-gel sumergidas durante 10 días en baño clorurado para Ensayo Convencional.

A través del microanálisis EDX realizado de la figura 29 sobre la matriz del material observamos que aparentemente no se ha desarrollado corrosión electroquímica en dicha matriz.

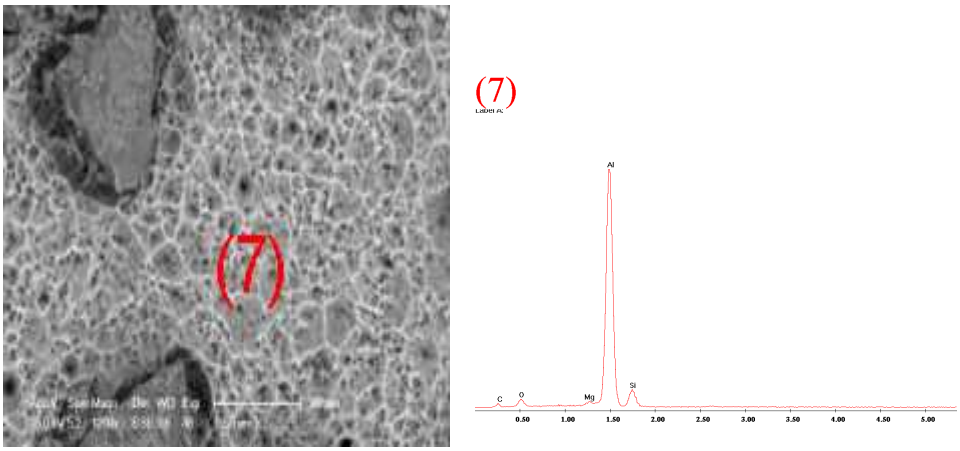

Figura 29: Micrografía de SEM de la matriz de la muestra sin sol-gel sumergida durante 10 días en baño clorurado para Ensayo Convencional y su correspondiente microanálisis EDX.

A más aumentos, se observa la capa de óxido agrietada, lo cual corrobora el EDX realizado de la figura 30, donde se observan diferencias en el pico de oxígeno, lo que nos indica de nuevo que existe corrosión, cuyo resultado es la formación de óxidos en la muestra. La corrosión se produce del interior del grano al exterior y produce las grietas que observamos en las muestras.

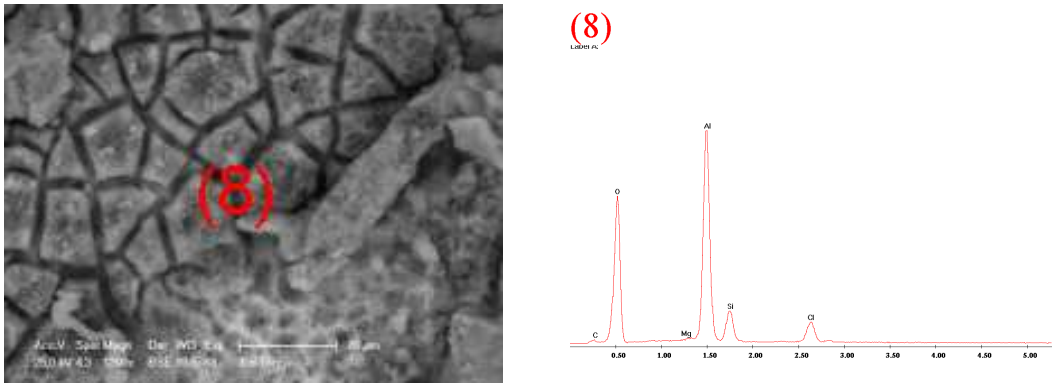

Figura 30: Micrografía de SEM de detalle de una grieta en la capa de óxido de la muestra sin sol-gel sumergida durante 10 días en baño clorurado para Ensayo Convencional y su correspondiente microanálisis EDX.

Se observa la importante presencia de cloro en los óxidos formados al encontrarnos en un medio agresivo clorurado, y donde, por tanto, hay una mayor cantidad de cloro que puede pasar a formar parte de los óxidos formados.

En la figura 31 vemos con claridad el agrietamiento que se produce en la capa de óxido formada.

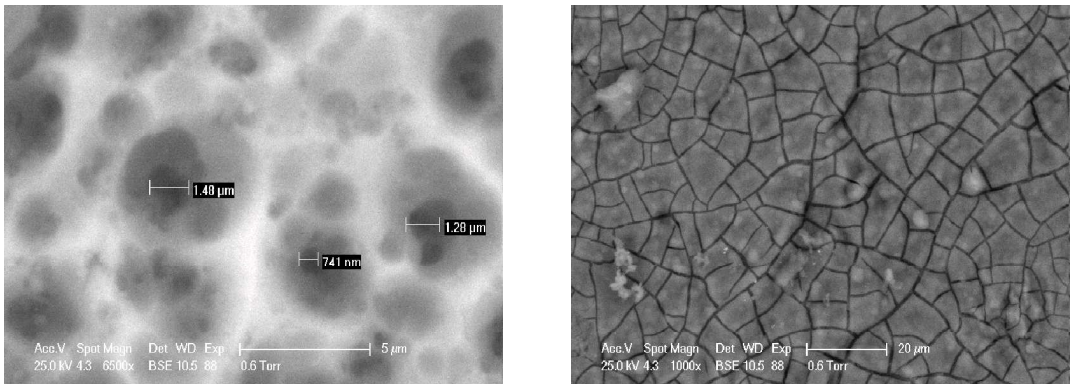

Figura 31: Micrografía de SEM de detalle de los bordes de grano donde está teniendo lugar corrosión electroquímica en la muestra sin sol-gel sumergida durante 10 días en baño clorurado para Ensayo Convencional.

Podemos ver la formación de pequeñas bolas por debajo de la capa agrietada, donde se observa un carácter claramente higroscópico, lo que provoca que al ir adquiriendo agua, va aumentando

de tamaño, y provocando la apertura de más cantidad de grietas y de mayor tamaño, lo que implica un evidente deterioro del material compuesto.

Para la muestra de material compuesto sin sol-gel para un tiempo de ensayo de 24 días, se aprecia corrosión electroquímica, la cual se refleja con la aparición de más grietas sobre la capa de óxido que para el ensayo de 10 días, y aparecen una mayor cantidad de óxidos de color blanco, como observamos claramente en las micrografías de la figura 32.

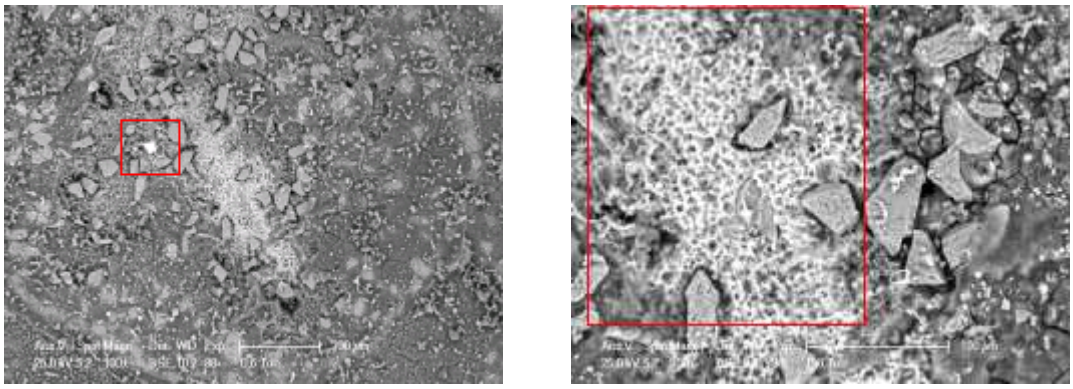

Figura 32: Micrografía de SEM de punto blanquecino y del detalle del mismo a mayores aumentos de los bordes de grano donde está teniendo lugar corrosión electroquímica en la muestra sin sol-gel sumergida durante 10 días en baño clorurado para Ensayo Convencional.

Observamos también en la figura 33 el aumento del número de grietas y su profundidad en la capa de óxido, lo que implica un importante deterioro del material.

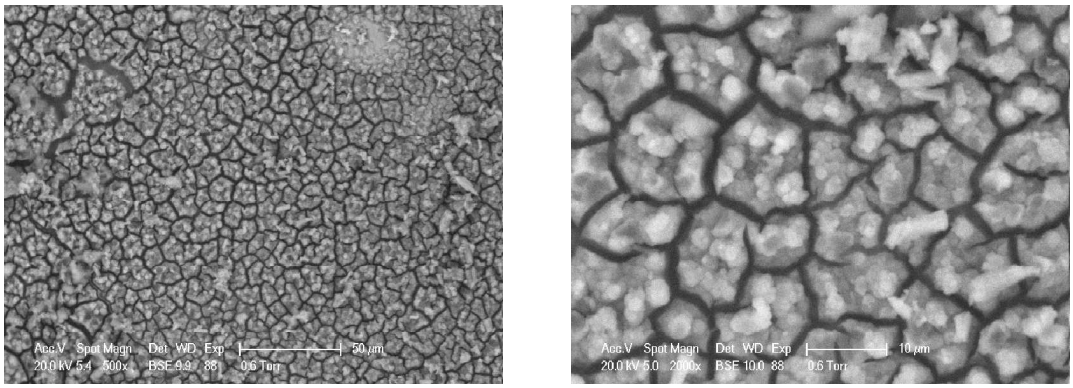

Figura 33: Micrografía de SEM a diferentes aumentos de detalle de las grietas formada en la muestra sin sol-gel sumergida durante 10 días en baño clorurado para Ensayo Convencional.

- Material compuesto con recubrimiento sol-gel.

Para la muestra de material compuesto con sol-gel para un tiempo de ensayo de 10 días, se aprecia en las micrografías de la figura 34 la aparición de productos de corrosión, al igual que ocurría en la muestra sin sol-gel. En micrografía b) de esta figura 34, se puede ver claramente la presencia de picaduras en las zonas donde se ha desprendido la capa de óxido.

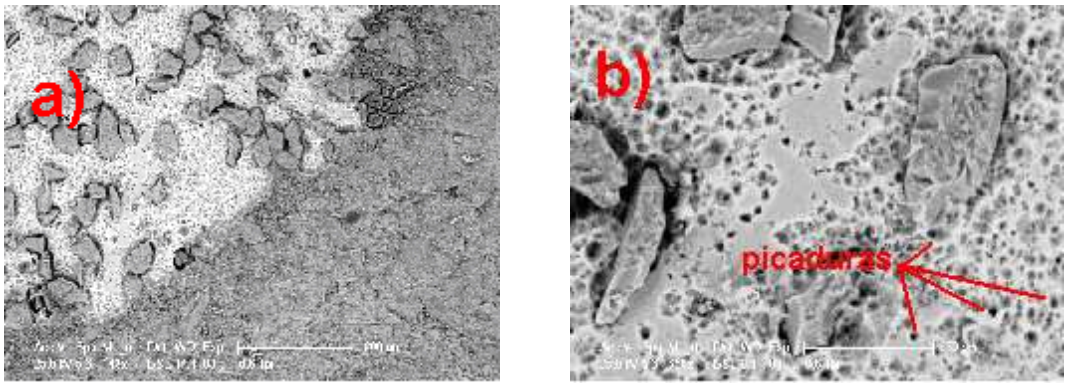

Figura 34: Micrografías de SEM para muestras con sol-gel sumergidas durante 10 días en baño clorurado para Ensayo Convencional.

A través del microanálisis EDX realizado sobre la matriz de la figura 35 se corrobora esa presencia de productos de corrosión.

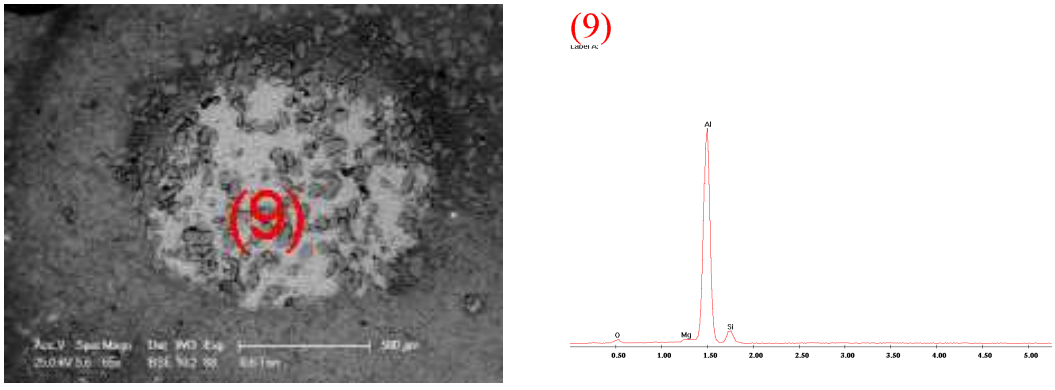

Figura 35: Micrografía de SEM sobre la matriz de la muestra con sol-gel sumergida durante 10 días en baño clorurado para Ensayo Convencional y su correspondiente microanálisis EDX.

Comparando el material compuesto con recubrimiento sol-gel con el material compuesto sin dicho recubrimiento para el mismo tiempo de exposición al medio clorurado de 10 días, se observa un comportamiento frente a la corrosión muy similar en ambos materiales, donde se aprecia una clara degradación del material con la aparición de grietas a lo largo de la capa de óxido y la formación de picaduras.

Para la muestra de material compuesto con sol-gel para un tiempo de ensayo de 24 días, se aprecia en las micrografías de la figura 36 una mayor cantidad de zonas blancas, lo que conlleva una corrosión más generalizada en toda la muestra.

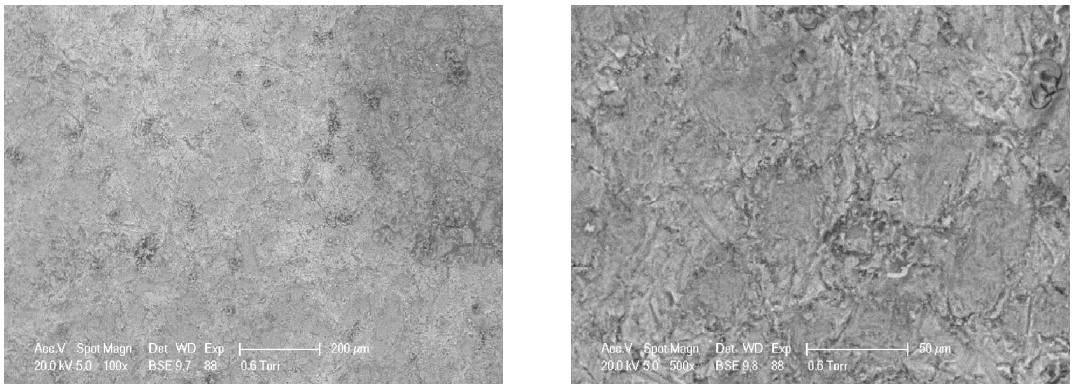

Figura 36: Micrografías de SEM para muestras con sol-gel sumergidas durante 24 días en baño clorurado para Ensayo Convencional.

A mayores aumentos, observamos un mayor agrietamiento de la muestra, como se ve en la figura 37, donde a través del microanálisis EDX vemos que se han formado productos de corrosión, y donde el pico de silicio indica que debajo de la capa de óxido donde se ha realizado el EDX hay una partícula de SiC.

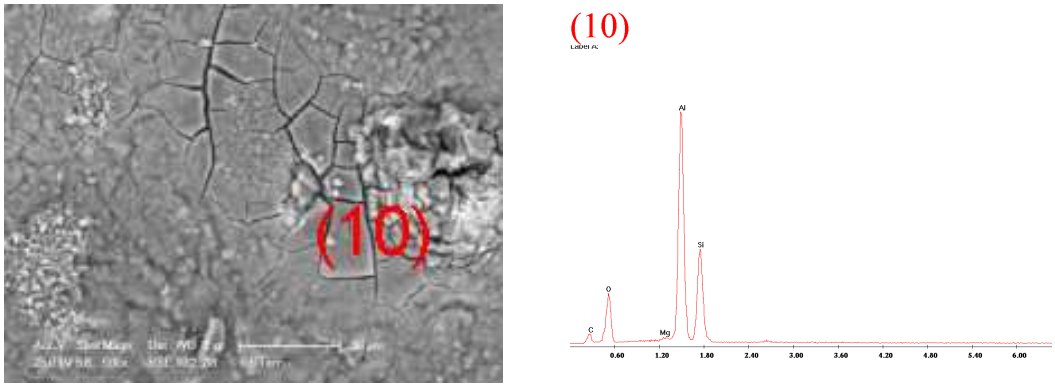

Figura 37: Micrografía de SEM de detalle de una grieta en la muestra con sol-gel sumergida durante 24 días en baño clorurado para Ensayo Convencional y su correspondiente microanálisis EDX.

A mayores aumentos (figura 38) vemos claramente en la figura 38 a), la presencia de la capa de óxido y su agrietamiento sobre la matriz, y en la figura 38 b), se observa como la concentración de óxidos es mayor en las proximidades de la partícula.

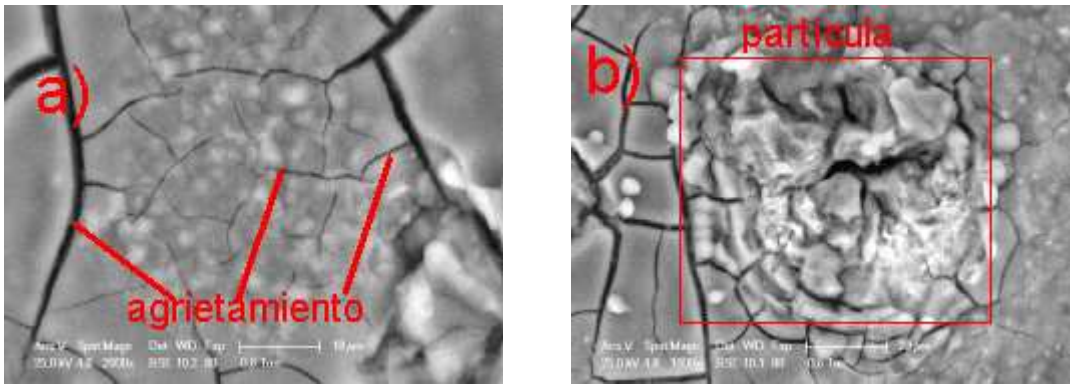

Figura 38: Micrografía de SEM a altos aumentos para detalle de zona agrietada en la muestra con sol-gel sumergida durante 24 días en baño clorurado para Ensayo Convencional y su correspondiente microanálisis EDX.

En ambos materiales compuestos, con y sin recubrimiento sol-gel, es evidente que al aumentar el tiempo de exposición al medio agresivo, la capa de óxido aumenta su espesor, con un mayor agrietamiento de dicha capa de óxido, lo que implica una mayor cantidad de óxidos formados como productos de corrosión y una degradación mayor del material con el tiempo.

Comparando con los resultados del ensayo de cámara climática, se observa que para ambos ensayos, la degradación comienza a tiempos relativamente cortos, y en ambos casos, se genera el agrietamiento de la capa de óxido formada, diferenciándose en una mayor presencia de cloro en los productos de corrosión generados en el ensayo en inmersión en baño clorurado.

También se observa que una vez que comienzan la aparición de grietas sobre la capa de óxido formada, se desarrollan a mayor velocidad en el medio clorurado, generándose una capa de productos de corrosión de mayor espesor, por lo que el agrietamiento que vemos tiene una mayor profundidad, además de que al desprenderse la capa óxido se observa la presencia de picaduras. Todo ello hace que este medio agresivo sea en el que los materiales compuestos sufran una corrosión más severa que en los ensayos anteriores.

Existen estudios previos[22-23] en los que se ha identificado los productos de corrosión formados para materiales compuestos Al-SiC_p en medio clorurado, donde se muestra que como producto de corrosión se forma el Al_2O_3, el cual con el tiempo se hidrata dando lugar al producto de corrosión principal, que es el $Al_2O_3.3H_2O$ denominado bayerita.

Analizando la correspondencia entre el estudio gravimétrico y la caracterización microestructural de las muestras expuestas, los resultados en ambos estudios, vuelven a concluir un comportamiento similar de los materiales compuestos con y sin sol-gel, lo que nos permite justificar de nuevo que la presencia del recubrimiento de SiO_2 sobre las partículas del refuerzo, tampoco empeora en este ensayo el comportamiento a corrosión del material compuesto.

5.3.2 ENSAYO BAJO NORMA ASTM G1-81.

5.3.2.1 ESTUDIO GRAVIMÉTRICO.

Los resultados del estudio gravimétrico para inmersión en medio clorurado mediante el ensayo realizado bajo la norma ASTM G1-81, aparecen reflejados en la tabla 11 referidos a la ganancia de masa sufrida por las probetas.

INMERSIÓN EN BAÑO CLORURARO: ENSAYO BAJO NORMA ASTM G1-81						
	Nº DÍAS	TIEMPO (h)	PESO INICIAL (mg)	PESO FINAL (mg)	Variación de masa (mg)	GANANCIA DE MASA/ÁREA (mg/cm^2)
SIN SOLGEL	3	72	380,8	380,2	-0,6	-0,35
	10	240	336,9	336,1	-0,8	-0,48
	15	360	336,6	336,0	-0,6	-0,36
	24	576	350,6	348,7	-1,9	-1,13
CON SOLGEL	3	72	348,3	347,9	-0,4	-0,24
	10	240	335,4	334,6	-0,8	-0,48
	15	360	336,5	335,4	-1,1	-0,66
	24	576	390,6	389,4	-1,2	-0,67

Tabla 11: Datos de ganancia de masa por área de corrosión en función del tiempo de exposición en inmersión en baño clorurado para el Ensayo bajo la Norma ASTM G1-81.

La ganancia de masa por área obtenida de la tabla 11 para cada material se representa en la figura 39:

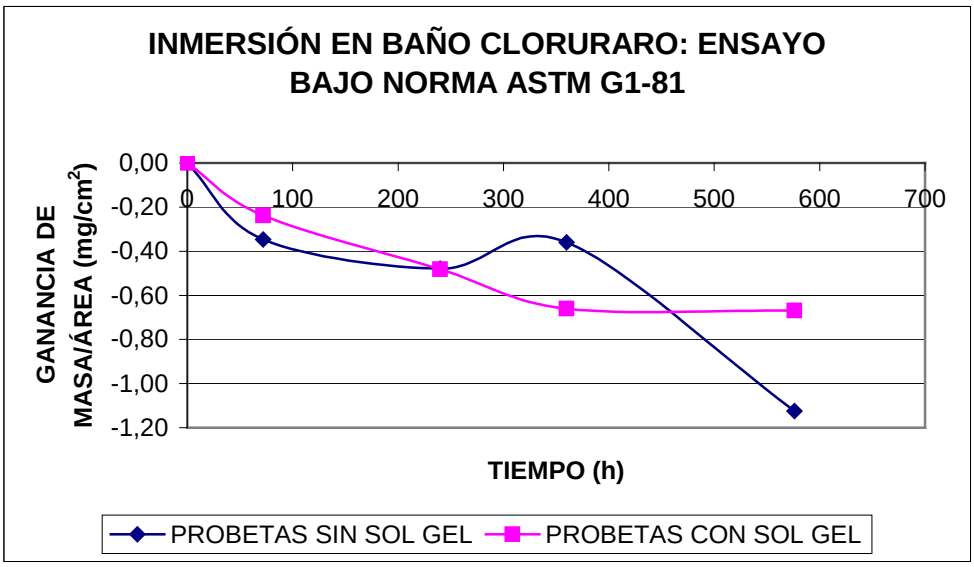

Figura 39: Gráfica de la ganancia de masa por el área frente al tiempo de exposición en inmersión en baño clorurado para Ensayo bajo la norma ASTM G1-81.

Al analizar los datos, podemos ver que desde el comienzo se produce una disminución en el valor de masa por el área, lo que es debido a las características del ensayo bajo la Norma ASTM G1-81 y, fundamentalmente, al decapado realizado con ácido nítrico del 65 % de pureza, por lo que la pérdida de masa se debe a que al usar el ácido nítrico, se ha desprendido la capa de óxido formada en las muestras.

Teniendo en cuenta esto, podemos interpretar los datos en valor absoluto, como aumento en la ganancia de masa, tal y como se representa en la figura 40.

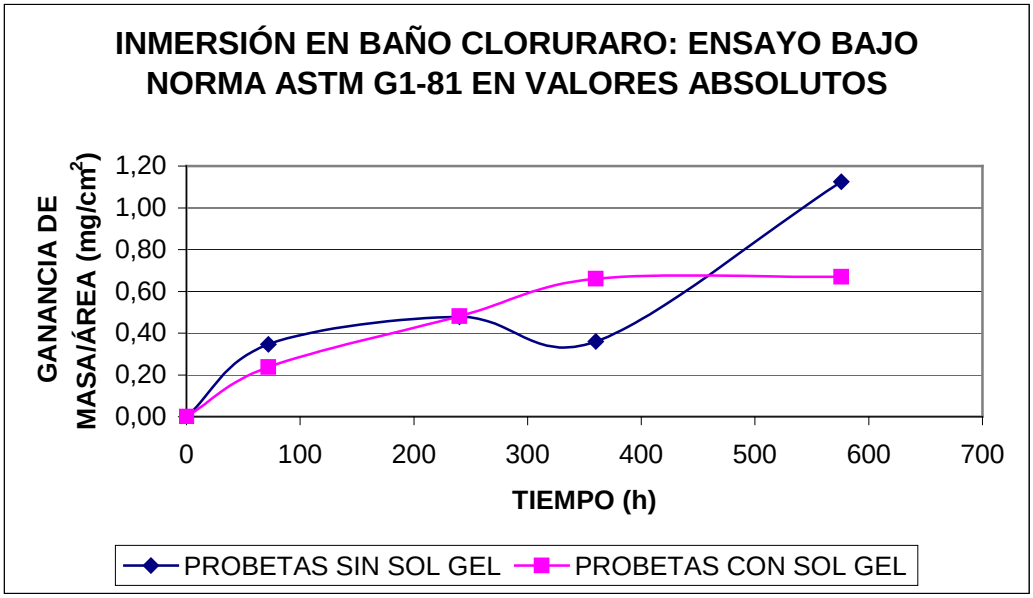

Figura 40: Gráfica de la ganancia de masa por el área en valor absoluto frente al tiempo de exposición en inmersión en baño clorurado para Ensayo bajo la norma ASTM G1-81.

Al analizarlos, se observa un aumento del ataque por corrosión en ambos materiales compuestos, que en el caso del material compuesto con recubrimiento sol-gel tiende a estabilizarse, mientras que el que no dispone de dicho recubrimiento, tiene una tendencia variable, que acentúa su crecimiento para un tiempo de 24 días.

A la vista de la tendencia en la figura 40, dicha tendencia parece más estable en las muestras con el recubrimiento sol-gel, por lo que aparentemente presenta un mejor comportamiento, aunque de una forma poco significativa, evidenciado por otra parte, que la presencia del recubrimiento, no empeora el comportamiento a corrosión.

5.3.2.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

La ***observación mediante microscopía óptica (MO)*** nos vuelve a permitir evaluar la aparición de productos de corrosión en las probetas sometidas a inmersión en baño clorurado y estudiadas bajo la norma ASTM G1-81, para lo que comparamos las muestras para diferentes tiempos de experimentación y con las iniciales (figura 7), mediante las micrografías de la figura 41.

- Material compuesto SIN recubrimiento de sílice:

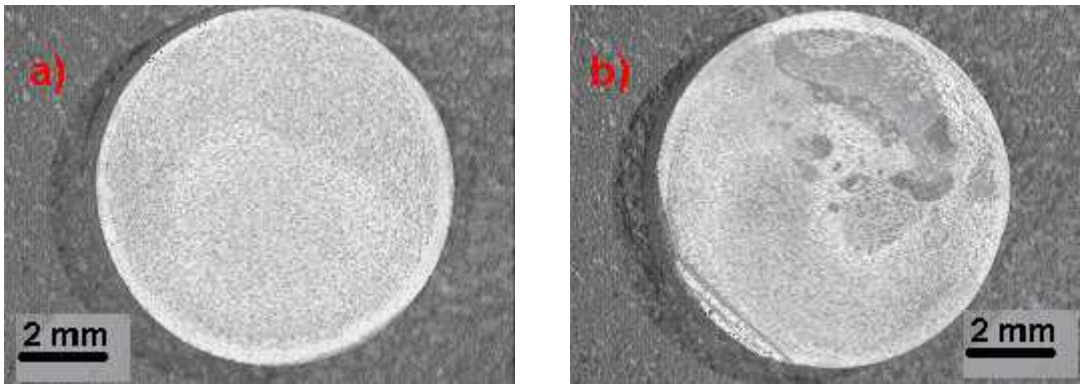

Figura 41: Micrografías de MO de las muestras sin recubrimiento de sílice sumergidas en baño clorurado para Ensayo bajo la norma ASTM G1-81.
a) Muestra a los 3 días de ensayo. b) Muestra a los 24 días de ensayo.

Al igual que en el ensayo convencional, se aprecia la formación de manchas sobre las probetas. En este caso, y debido a las condiciones del ensayo bajo la norma
ASTM G1-81, donde al realizarse un decapado con ácido nítrico, muchos de esos óxidos han sido disueltos por el ácido, que son eliminados en la posterior limpieza de las muestras, por lo que en las imágenes, se observan las muestras aparentemente menos atacadas, sobre todo para los 10 días de exposición al medio agresivo, pero para tiempos mayores, los óxidos formados no son disueltos por el ácido nítrico, por lo que se observan las manchas en las muestras, y se comprueba que el ataque en este medio es muy agresivo.

- Material compuesto CON recubrimiento de sílice:

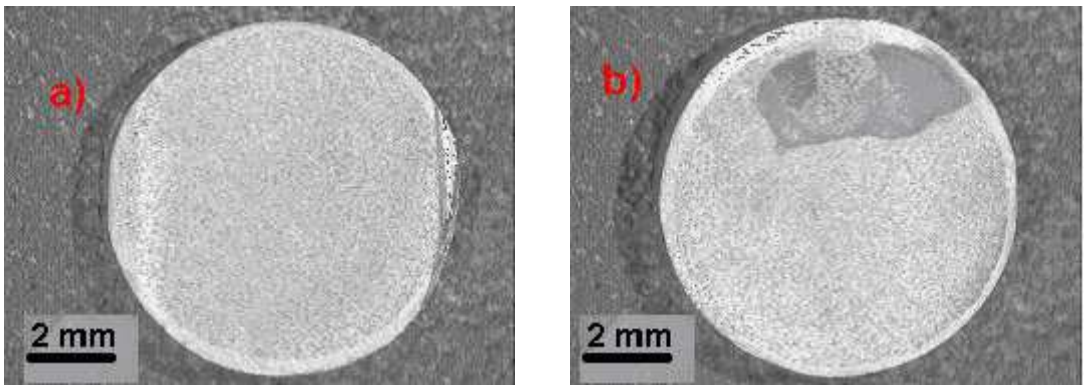

Figura 42: Micrografías de MO de las muestras con recubrimiento de sílice sumergidas en baño clorurado para Ensayo bajo la norma ASTM G1-81.
a) Muestra a los 3 días de ensayo. b) Muestra a los 24 días de ensayo.

En el material compuesto con recubrimiento sol-gel de la figura 42, se observa un comportamiento similar al anterior, con una aparente falta de degradación para el tiempo de ensayo de 10 días debido a las propias características del ensayo bajo la norma ASTM G1-81, y la formación de manchas en las probetas para tiempos mayores, todo ello debido al mismo motivo expuesto con anterioridad.

En último lugar, se analizó ***mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)*** la muestra de material compuesto con sol-gel para un tiempo de ensayo de 24 días, ensayada bajo las condiciones de la norma ASTM G1-81.

En la micrografía de la figura 43 a) observamos la degradación sufrida por la muestra con la aparición de zonas de diferente color, y al ampliar esa zona, observamos en la figura 43 b) que existen picaduras tanto en la intercara (1) como en la propia matriz, lo que nos indica el severo ataque que se está produciendo alrededor de las partículas de la muestra.

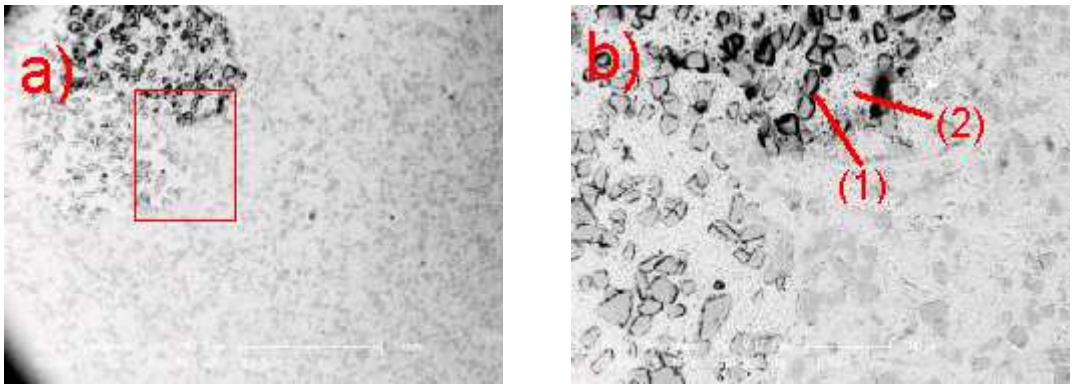

Figura 43: Micrografías de SEM para muestras con sol-gel sumergidas durante 24 días en baño clorurado para Ensayo bajo la norma ASTM G1-81.

También, al analizar la figura 44 encontramos la presencia de picaduras y la aparición de burbujas, que indican que probablemente en poco tiempo, vaya a desprenderse esa parte de la capa de óxido.

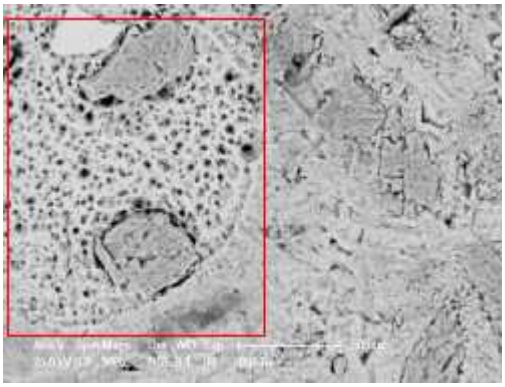

Figura 44: Micrografía de SEM de detalle donde se aprecian zonas diferenciadas y posibles burbujas en muestra con sol-gel sumergida durante 24 días en baño clorurado para Ensayo bajo la norma ASTM G1-81.

Realizando el microanálisis EDX general de la figura 45, se observa que no aparecen los óxidos que cabría esperar a la vista de los resultados en el ensayo convencional, pero esto es debido a las propias características del ensayo bajo la norma ASTM G1-81, donde al realizarse un decapado con ácido nítrico, muchos de esos óxidos han sido disueltos por el ácido o, debido al ácido, la capa de óxido se ha desprendido, siendo todo ello eliminado en la posterior limpieza de las muestras.

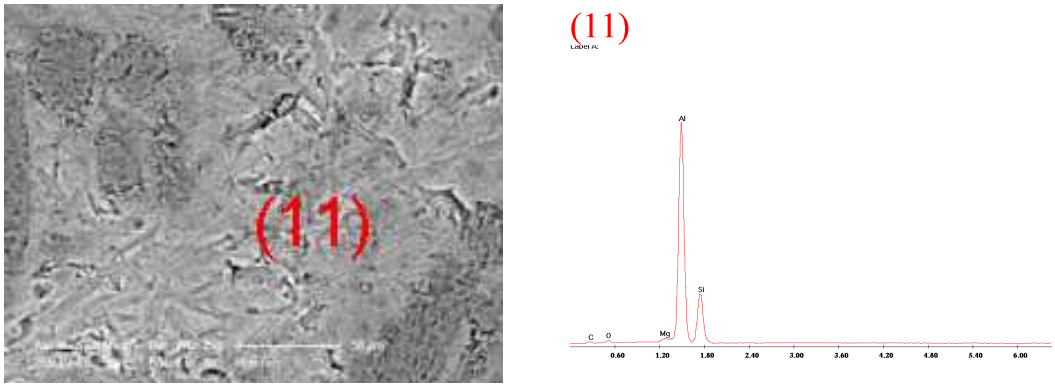

Figura 45: Micrografía de SEM para análisis general en muestra con sol-gel sumergida durante 24 días en baño clorurado para Ensayo Convencional y su correspondiente microanálisis EDX.

6. CONCLUSIONES.

- La conclusión final de los diferentes ensayos es, que la presencia del recubrimiento de SiO_2 sobre las partículas del refuerzo mediante la técnica sol-gel sometida a un tratamiento térmico a 500ºC en el material compuesto de matriz de aluminio 6061 con un refuerzo del 20 % en volumen de carburo de silicio en forma de partículas (SiC_p), no empeora en ninguno de los tres ambientes agresivos el comportamiento a corrosión, por lo que se consigue mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto sin que ello conlleve un peor comportamiento a la corrosión.

- Comparando los tres medios agresivos a los que se han expuesto los materiales compuestos con y sin recubrimiento sol-gel, los dos materiales se comportan mejor en el medio de oxidación a alta temperatura, donde presentan un comportamiento similar. El siguiente medio en el que los materiales se comportan mejor es en el ensayo en cámara climática, donde también se produce un comportamiento similar de los dos materiales compuestos e incluso algo mejor en el que presenta el recubrimiento de sílice. Finalmente, el ensayo en medio clorurado muestra que es el ambiente en el que peor se comportan los materiales compuestos, ya que se genera una capa de óxido de mayor espesor con agrietamiento y la aparición de picaduras, lo que implica un ataque muy severo en las muestras.

- En el ensayo en ***cámara climática***, desde el punto de vista del estudio gravimétrico, hasta los 15 días el material con recubrimiento de sílice se comporta mejor que sin sol-gel, no siendo clara la tendencia posterior. En ambos materiales compuestos se observa la formación de una capa de óxidos como productos de corrosión, la cual presenta agrietamiento, llegando a desprenderse, y regenerándose posteriormente.

  En vista, tanto del estudio gravimétrico como de la caracterización microestructural de la capa de óxido, se puede concluir que para el ensayo en cámara climática, el comportamiento similar de los materiales compuestos con y sin sol-gel, justifica que la presencia del recubrimiento de SiO_2 sobre las partículas del refuerzo, no empeora el comportamiento a corrosión del material compuesto, siendo incluso aparentemente mejor hasta los 15 días, por lo que se consiguen mejorar las propiedades mecánicas al recubrir las partículas, sin que ello haya implicado un peor comportamiento a corrosión.

- Para el ensayo de ***oxidación a alta temperatura en horno a 500ºC***, los

materiales compuestos con y sin recubrimiento sol-gel, presentan un comportamiento prácticamente idéntico en el estudio gravimétrico, existiendo un aumento continuo de la ganancia de masa hasta un punto en el que se produce un descenso debido al desprendimiento de los productos de corrosión formados, para luego volver a aumentar bruscamente, lo que indica que no se forman productos de corrosión bien adheridos, ya que se alterna continuamente la formación de productos de oxidación con el desprendimiento de los mismos.

Al analizar la correspondencia entre el estudio gravimétrico y la caracterización microestructural de las muestras expuestas, los resultados en ambos estudios muestran un comportamiento muy similar de los materiales compuestos con y sin sol-gel, en el que la capa de óxido formada, presenta agrietamiento y se desprende, tal y como vemos en las micrografías de MO y en las variaciones que se observan en el estudio gravimétrico.

- Para el ***ensayo de inmersión en baño clorurado***, tanto en el ***ensayo convencional*** como en el realizado ***bajo la norma ASTM G1-81***, desde el punto

de vista del estudio gravimétrico, en ambos materiales compuestos al aumentar el tiempo de exposición al medio agresivo, la capa de óxido aumenta su espesor, produciéndose un gran agrietamiento de la misma, lo que implica una mayor cantidad de óxidos formados como productos de corrosión. Todo ello, junto con la presencia de picaduras indican una importante degradación del material con el tiempo. Aparentemente el material compuesto con sol-gel parece comportarse de forma más estable que sin sol-gel, aunque de forma poco significativa.

Analizando la correspondencia entre los estudios gravimétricos y la caracterización microestructural de las muestras expuestas, los resultados en ambos estudios, vuelven a concluir un comportamiento similar de los materiales compuestos con y sin sol-gel, lo que nos permite justificar de nuevo que la presencia del recubrimiento de SiO_2 sobre las partículas del refuerzo, tampoco empeora en este ensayo el comportamiento a corrosión del material compuesto.

7.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1.- D. J. Lloyd. “Particle reinforced aluminum and magnesium composites”. International Materials Reviews. 39 (1994) 1-23.

2.- R. R. Sagar, P. K. Madan, M. Kumar, S. Sachdeva. “Isostatic compaction of silicon carbide reinforced aluminum”. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials. 9 (1992) 45-56.

3.- M. Campo Gómez. “Recubrimiento sol-gel de refuerzos de SiC para la fabricación de materiales compuestos Al-SiC: Reactividad y aplicaciones”. Tesis doctoral. URJC (2005).

4.- J. V. Foltz, C. M. Blackmon. “Metal Matrix Composites”. Advance Materials & Processes, adapted from ASM handbook, Nonferrous Alloys, Vol.2. (1998).

5.- L. Pinto, E. Zschech. “Materials Science Forum”. 217-222 (1996) 1593.

6.- B. Maruyama, “Promise and Progress in Aluminum Composites”. Advanced Materials & Processes. (1999) 47-50.

7.- L. J. Polmear. “Light Alloys. Metallurgy of the Light Metals”. Ed. Arnold. (1995).

8.- S. V. Nair, J. K. Tein, R. C. Bates. “SiC-reinforced aluminium metal matrix composites”. International Materials Reviews. 30 (1985) 273-287.

9.- F. Ordaway, P. J. Lare, R. A. Hermann. “Silicon carbide whisker-metal matrix composites”. Wright Patterson Air Force Base. Ohio 1972.

10.- J. C. Viala, P. Fortier, J. Bouix. “Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide”. Journal of Materials Science. 25 (1990) 1842-1850.

11.- S. Jiansirisomboon, Keneth J. D. Mackenzie. “Sol-gel processing and phase characterization of Al_2O_3 and Al_2O_3/SiC nanocomposites powders”. Materials Research Bulletin. 41 (2006) 791-803.

12.- L. C. Klein. “Sol-gel processing of silicates”. Annual Review of Materials Science. 15 (1985) 227-248.

13.- L. L. Díaz Flores, F. J. Espinoza Beltrán, J. M. Yánez Limón, A. Mendoza Galván, R. Ramírez Bon, J. González Hernández. "Qualitative evaluation of sol-gel SiO_2 as a protective layer for soft surfaces". Surface and Coatings Technology.148 (2001) 1-7.

14.- E. Otero Huerta. "Corrosión y degradación de materiales". Ed. Síntesis (2001) 17-19, 23-30, 198-204, 208-210, 271-277.

15.- F. Viejo Abrante. "Comportamiento de materiales compuestos A3xxx/SiC_p frente a la corrosión y oxidación. Influencia de la proporción de refuerzo y de la composición de la matriz". Tesis doctoral. UCM (2004).

16.- O. Seri. " The effect of NaCl concentration on the corrosion behavior of aluminum containing iron". Corrosion Science. 36 (1994) 1789-1803.

17.- R.L. Deuis, L. Green, C. Subramanian, J. M. Yellup. "Influence of the reinforcement phase on the corrosion of aluminium composite coatings". Journal of Materials Science Letters. 16 (1998) 440-445.

18.- I. Durán González. "Efecto del recubrimiento del refuerzo en el comportamiento a corrosión de materiales compuestos". Proyecto Fin de Carrera. URJC (2007).

19.- Norma ASTM G1-81 (1981): "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens".

20.- S. M. Seyed Reihani. "Processing of squeeze cast Al6061-30 vol% SiC composites and their characterization". Materials and Design. 27 (2006) 216-222.

21.- S. Candan, E. Bilgic. "Corrosion behavior of Al-60 vol.% SiCp composites in NaCl solution". Materials Letters. 58 (2004) 2787-2790.

22.- A. Pardo, M. C. Merino, S. Merino, F. Viejo, M. Carboneras y R. Arrabal. "Influence of the reinforcement proportion and matrix composition on pitting corrosion behaviour of cast aluminium matrix composites (A3xx.x/SiC_p)". Corrosion Science. 47 (2005) 1750-1764.

23.- A. Pardo, M. C. Merino, S. Merino, M. D. Lopez, F. Viejo, M. Carboneras, R. Arrabal. “Estudio del comportamiento a la corrosión por picadura de materiales compuestos de matriz de aluminio (A3xx.x/SiCp)”. Rev. Metal. Madrid 40 (2004) 341-346.