

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica



**COMPORTAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS
A3xx.x/SiCp FRENTE A LA CORROSIÓN Y OXIDACIÓN.
INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE REFUERZO Y
DE LA COMPOSICIÓN DE LA MATRIZ**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

Fernando Viejo Abrante

Bajo la dirección de los Doctores:

Ángel Pardo Gutiérrez del Cid
María Concepción Merino Casals

Madrid, 2004

ISBN: 84-669-2669-0

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DPTO. CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA



**COMPORTAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS
A_{3xx.x}/SiCp FRENTE A LA CORROSIÓN Y OXIDACIÓN.
INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE REFUERZO
Y DE LA COMPOSICIÓN DE LA MATRIZ**

TESIS DOCTORAL

DIRECTORES:

DR. ÁNGEL. PARDO GUTIÉRREZ DEL CID
DRA. MARÍA CONCEPCIÓN MERINO CASALS

FERNANDO VIEJO ABRANTE

MADRID, 2004

Desde siempre existen dos tareas que le han sido asignadas a cualquier persona y a las cuales ha tenido siempre que hacer frente:

La primera reside en la búsqueda del significado de tus actos, que normalmente, si se halla la solución, reporta grandes alegrías y satisfacciones, y en función de la persona puede ser un cometido más o menos complicado, aunque en ocasiones interesado. No obstante, su consecución sólo determina el estado de ánimo en ciertos momentos de tu existencia.

La segunda radica en encontrar el sentido a tu vida. La solución a este problema es bastante más complejo, ya que en la mayoría de las ocasiones la persona en cuestión necesita autoconvencerse y engañarse a si misma sobre el sentido real de su vida o puede que tampoco lo encuentre (lo cual no es nada extraño). Sin embargo, el éxito en esta empresa determina la felicidad plena del ser humano, así como el fracaso puede conducir a un final trágico.

Desde que nací, hace ya 29 años, solo he conocido a dos personas que realmente hayan encontrado el sentido de su vida. Personas así no se tiene el placer y el honor de conocerlas habitualmente, por lo cual puedo decir que me siento especial y orgulloso, ya que he podido aprender y disfrutar en su compañía cosas que no están al alcance de muchas personas. Siento que el día en que se cumple uno de mis sueños no van a poder compartir mi felicidad. Es por ello que quiero dedicarles esta memoria y darles las gracias de pleno corazón:

*Gracias por el cariño que me habéis ofrecido,
gracias por vuestra sonrisa infranqueable,
gracias por vuestra fuerza de voluntad incombustible,
gracias por compartir vuestra felicidad conmigo,
gracias por vuestro tesón y sacrificio,
por todos los momentos vividos, un millón de gracias,
gracias por el gran amor que os habéis profesado,*

Gracias a Lino y Araceli, por haber sido mis padres.

*Fernando Viejo Abrante,
Madrid, 2004*

*"La vida no tiene sentido. Hay que dárselo."
Charles Chaplin*

AGRADECIMIENTOS

- **GERENCIA DEL HOSPITAL**

- Al Ilmo.Sr.Dr. y Prof. Tit. D. Ángel Pardo Gutiérrez del Cid:

$$\begin{array}{r} 5 \text{ años aguantándome} \\ \times 296 \text{ días/año} - 90 \text{ días/año que no llego a las 9.00} \\ \times 60 \text{ céntimos/café/día (sin contar la subida del IPC)} \\ \hline 618 \text{ euros aproximadamente} \end{array}$$

- A la Ilma.Sra.Dra. y Prof.Tit. Dña. Concepción Merino Casals:

$$\begin{array}{r} 5 \text{ años aguantándome} \\ \times 296 \text{ días/año} - 10 \text{ días/año que no veo a su Ilma.} \\ \times 10 \text{ céntimos/cigarro/día (sin contar la subida del IPC)} \\ \hline 143 \text{ euros aproximadamente} \end{array}$$

Es decir, que debo un TOTAL de: 475 euros, aproximadamente 80.000 de las antiguas pesetas. Poco para lo que han hecho por mí. Mil gracias.

P.D.: Siento haber perdido el cuaderno.

- **QUIRÓFANO**

- A Mónica McKlaus, del Clan de los McKlaus: por crear la Teoría de la Telepatía Reflexiva. Un gesto vale más que mil palabras. Creo que la frase “qué me vas a contar a mí” lo dice todo. Que todo sea repetir. No te preocupes, las cosas hay que “darlas bien dadas y a tiempo”.
- A Raúl Arrapage Duralcán: no tengo palabras para expresar la conmovedora sensación de parálisis cerebral cuando escucho a Eric Clapton por los altavoces de su portátil. Por no hablar de Marc Knopfler, B.B. King, Jimmy Page, Eagles, el Bohemian Rhapsody, Eye of Tiger,... Cuando Dios habló a Moisés la guitarra de Knopfler se escuchaba de fondo. Italia pueblo: 2.56.67 (supéralo). Numancia 0 - At. Madrid 6.
- A Emilse Pilsener, la cervecera del reino. Gracias por avisarnos a la *una sero sero* para ir comer, mi reloj biológico funciona mejor gracias a ti. Gracias por ayudarme con el microscopio, gracias por la cantidad de chicles que me has ofrecido, gracias por las veces que has ido a por pan, agua y cucharillas pequeñas para el postre, gracias por dar las gracias. A Pableras por llamar 4 veces al día. En fin, gracias.
- A Abdul, M'hich y Abdeslam, todos ellos grandes personas. Que haría yo si esos diálogos inversos de descendencia anglicana de los cuales he disfrutado durante tantos años. Ten cuidao, dentro de tres años el Ramadán cae en verano.

- **PLANTA DE REHABILITACIÓN**

- A Bond, Loli Bond, que tanto nos ameniza con su espionaje universitario. Tus recubrimientos sol-gel llegarán a salir en la prensa del corazón y en el Telediario de Antena 3 presentado por J.J. Santos. Que sería de mí si tu no estuvieras con la cuerda para atarme. A Juanmi y a sus preparativos de boda.

- **PLANTA DE MATERNIDAD**

- A Pelos, la Reina de la fotografía: lo digo por aquello de las cámaras y los póster. Bromas a parte, gracias por ser mi pupila durante un nanosegundo (hasta que me enteré de que eras profesora). Espero que sigas realizando tus gratas visitas de los viernes ya sea disfrazada de investigadora o de mamá (a tu gusto).

- **SALA DE JUNTAS**

- A Antonio Ballester, por hacernos sufrir el año pasado en la presentación del DEA y a Felisa y Marisa (justo encima, en la segunda planta subiendo por estas escaleras). Excelentes personas.
- A Antonio José Criado Portal (ahí queda eso), es decir, Josechu o Cali, por olvidarme de embutir las probetas y por su forma tan pragmática de entender la vida. ¿Qué sería de las Fiestas de Navidad sin su presencia?.
- A Jesús...ito, por escaquearse del fútbol para hacer realidad su verdadera pasión: la microscopía. Le gusta tanto, que ya aunque no tenga sesión, nos acompaña a nosotros, compañía que siempre es de buen grado (of course). Aun así, siempre será bien recibido en el match de los Juevesday, aunque lleves sin venir al menos 3 ó 4 meses.
- A Juanan....tonio, aunque no se yo. Desde que se convirtió en Jedi ya no quiere saber nada de los jóvenes aprendices y se va casa a comer. Sólo aparece esporádicamente y en momentos puntuales, siempre con algún tipo de propósito ajeno a nuestro aprendizaje.
- A Alejandro Ureña, por invitarme al curso de Agua Dulce, por ayudarme durante mi época estudiantil (aunque no se si se ha acabado) y con el desarrollo de la Tesis. Dar las gracias también al grupo de la URJC (Victoria, Maria, Mónica, Lola, Claudio,...), por bañarse conmigo en las playas en Almería.
- A Paco Molleda (y Begoña), por aguantar durante todos estos años a Javi, por la piscina, por las cenas familiares en su casa, por el microscopio de Navales, por las cañas en el Escorial y por ser una persona con gran sentido del humor. Gracias también a Ramonchu (el perenne), a David y a Juan, por dejarme la cama de los sin techo.
- A Sebastián Feliú padre y Sebastián Feliú hijo, queda pendiente una discusión sobre “la posible influencia sobre la resistencia de transferencia de carga de la difusión unilateral de especies en torno a la intercara de una capa de espesor infinito” (no me quedó claro en que momento intervenía el refuerzo).

- **SALA DE ESPERA**

- A Miguel Marsupian Facotero Zurpio, el “Excelentísimo Apañero del Metal”, er “Miche Sargao” der jurgo, “Pinguino Namber Güan” y, por supuesto, el Presidente del Club de Fans Metalúrgicos de Verónica Sánchez. Killo, como sigas así se te van a amontonar los títulos. Todo un “crack”.
- A Gerard, “El jardinero fiel”, capaz de transformar la clorofila de los geranios en ácido sulfúrico, si la urgencia lo requiere. A su carrito con tracción a las cuatro ruedas, tuneao y con 400 watios en el maletero. Por supuesto, por compartir conmigo la experiencia maravillosa de comprar la comida de Navidad.
- A Isabel, pasito a pasito y granito a granito en tres o cuatro años podrá montar una empresa más grande que Fontvella.

- **UNIDAD DE CUIDADOS INTENSIVOS**

- A Mariló...la, por amenizarme las tardes de los viernes, por intentar aprenderse “Los siete mandamientos del Lantano” y por justificar la compra de un portátil con grabadora.
- A Juan Angel, por intentar sacar de donde no hay. McGiver a tu lado no tiene nada que hacer. Contigo he aprendido lo que es el verdadero arte de embutir y realizar cortes transversales. Y yo perdiéndomelo.
- A Gonzalín, porque en la Liga Marca ha quedado entre el 100.000 y el 200.000, porque no sabe jugar al mus en red, por amenizar las tardes de fútbol con sus roces con nuestro gran delantero (¡Canario a la selección!). Gracias también a Charlie y a Guillermo, y por supuesto a León, con él he descubierto el verdadero significado del autismo.

- **UNIDAD DE QUEMADOS**

- Al primer Segundo que conozco: no temas, SOS ha firmado una contrata con Tailandia para la compra de arroz por el resto de tu estancia en España. Tu abastecimiento está garantizado, aunque yo que tu invertiría en bolsa. Espero que algún día me hagas caso y pruebes la variante con una delicia.
- A Pedrito (y a Meri). Yo ya no sé si es que siempre ha sido así o su comportamiento es debido a la presencia de Meri, pero el caso es que te envidio chavalote. Qué clase!!!, Qué arte torero!!!, Que estilo!!!!, Que chulería!!!!, Que gracia al andar!!!, Que estilo al regatear!!!!. Tu si que sabes...un OLE!!!! por Pedro, el auténtico Crack.
- A Pacho, como siga así me voy a la Feria de San Isidro. Como iba diciendo a Pacho, el tercero del trío, pero no en discordia. La bondad y el compañerismo del mozo (35 tacos le contemplan) rezuma por todos los poros de su piel.
- A Les Luthiers: Jorge (siempre he pensado que lo suyo es pura charla y no saber jugar al dominó), Randú (quien sea capaz de entender lo que dice que me

busque para contratarlo de intérprete) y Saúl (sus conocimientos de medio planeta, hacen que sea una persona a tener en cuenta, vamos digo yo).

- **SERVICIO DE RADIOLOGÍA Y ANÁLISIS CLÍNICOS**

- A Juan Luis (le debo un café), Adrian (sigo debiéndote un patxarán un año después), a Joe (el aluminio cristaliza en FCC), Eugenio (y sus problemas con el retro), Julia (se sabe mejor mi agenda que yo mismo, aunque no es difícil), Alfonso (si quieres carbono, yo te lo doy), Alfredo (la microsonda no tiene misterios para él), Angelito (el gran maestro del EELS) y Pablo (sin él, AFM ya no es lo que era). Otra cosa no sé, pero en microscopía tengo más horas de vuelo que Valentino Rossi encima de la moto.
- A mi tocayo de Farmacia, aunque tenga la peculiar manía de ver el mundo bajo una incidencia rasante y es por ello de que nada le corre prisa; y a Julián, el Señor de la $K\alpha$, todo un maestro en la identificación de compuestos (la contraseña de su garito es 5840, por si alguien no lo sabe).
- Dar las gracias también a la empresa ACERINOX, S.A. (Juan, Carmen, Victoria, Jaime, Auxi...) y en especial a Conchi, mi alma gemela (una pizza familiar, por favor), y a Regino, mi taxista murciano favorito. Gracias por estar a mi lado en unos de los peores momentos de mi vida y seguir hablándonos pese a la distancia.
- A Enrique I (te debo una comida) y Enrique II, al igual que toda la sección de Aseguramiento de la Calidad de TELEFÓNICA (Manolo, Trevi, Jesús, MariCarmen, Francisco, Susana, Andrés, Espósito,...). Puedo presumir de ser de las pocas personas que conocen la vital importancia de un colorímetro (si no que se lo digan a Citroën, Renault, FIAT y SEAT...pobrecillos).
- A Santi, Juanito, Juanjo, Venancio, Carmen, Juana, Paqui y "Sólo un Plato". Igualmente se lo agradezco al café, a las albóndigas y a los espaguetis que permiten la distribución homogénea del refuerzo.
- A la Secretaría de Químicas (Pilar, por supuesto), a Vicky, (por conocer Illescas), a Joaquín por robarme el paraguas el día de la manifestación y a Marta (a ver cuando nos hacemos una foto con esa cámara digital).

- **SALA DE VISITAS**

- A Javi y Jose (y Elena) o Jose y Javi, o Javi/Jose, o más bien Jose y/o Javi. En fin, al primero (Javi), por ser un pesao y querer apoderarse de mi mesa: tranquilo Javi, si cambias el motor, le pegas un trozo de corcho en el alerón, pones un faro de plástico, te dejo un poco de pintura y unas pegatinas de fuego y le metes unos percherones más, te va a quedar un coche, que ya lo quisiera la mismísima EMT. A Jose, por ayudarme a meterme con Javi.
- A Esther y Ruth o Ruth y Esther, por regalarme un traje para no sé que acontecimiento, si nunca me voy a casar, ni tengo ninguna boda cerca. Pero, en fin, todo sea por complacer a las mujeres. Siempre he opinado que cuando a una mujer se le mete algo entre ceja y ceja....peor es cuando son a dos.

- A Charlie Brown, por su forma abstracta a la par que sencilla de entender los avatares de la vida (no vuelvas a presionarme con que me eche novia); a Trun Stefan Olsen, el Señor de Mordor, que me mantiene alejado todos los viernes de mis labores de joven pada-wan e intenta atraerme al lado oscuro de la fuerza (gracias a David y Nebil, ya que nos ponemos); a Rober, la próxima vez que me acerque a Barcelona, intentaré hacer el Salto del Ángel desde el Tibidabo.
- A Amparo y Rubén (Oviedo no es lugar para dos madrileños), Celia (me alegro de que sigas en tu mundo ideal), Tejedor (ande andará?), etc. porque aunque no nos veamos a menudo, siempre me habeis apoyado.
- A mi abuela, tíos y tías, primos, etc. No pienso ir a la boda de Victor (creo que es un craso error).
- A mi hermano Valen (por compartir conmigo el maravilloso mundo de las dos y cuatro ruedas a horas intempestivas), a mi hermana Susi (potencial funcionaria por destrozar todos los libros que me dejas) y mi hermano Lale (por donar a la beneficencia unos cuantos euracos jugando al chinchón), a Carlos (Ferrero a tu lado no tiene nada que hacer y por levantarme a las ocho de la mañana un sábado para poner una ventana) y a Esther Cuñaaaaa!!! (se que trabajas en un banco). A mi sobrino Carlitos, Charles, gran personaje que se resume en una combinación de Bart Simpson, Neo, Frodo Bolsón y Fernando Torres (que nos quiten el queso, la leche y las Maria Fontaneda). El día que me ganes al RISK cambiará mi opinión de tí. A mi ahijada y sobrina Valerie (Valeriana), por no tomarse la leche por las mañanas y las flores con diseño Agata Ruiz de la Prada. A todos ellos por el gran sentido del humor y por permanecer unidos en los momentos más difíciles. Dios proveerá (o eso dicen).
- A los conductores de todos los metros y autobuses que he cogido, al abono transportes, a la cajera del supermercado, a la BP, a la Panera, a Caja Madrid, al Corte Inglés y sus libros, a la Dirección General de Tráfico, al servicio de reprografía, a SEUR (¿Me echas una firmita?), a la PS 1 y 2, a Fran Perea, a Raúl Cimas, a Noche de Fiesta, a Ana y Los Siete, a Sam Sagaz Gamyi y sus lembas con chorizo, a Hommer, a Morfeo, a los Alcántara, a los hachazos en Murcia, a Grisom, a Espaidermen, al Frutero de Siete Vidas, a la 2 por retransmitir los Juegos Olímpicos y el Tour, al Estudiantes, y naturalmente.....al atleti.
- Finalmente quiero dar las gracias con todo mi corazón a: Dani Pedrosa, Sete Gibernau, Toni Elias, Nanu Alonso, Nani Roma, Valentino Rossi, Carlos Checa, Hector Barberá, Jorge Lorenzo, Alvaro Bautista, Rubén Xaus, Nicky Hayden, Colin Edwards, Juan Pablo Montoya, Jason Button, Kimi Raikkonen, Jarno Trulli, Takuma Sato, Roberto Locatelli, Julito Simón, Manuel Poggiali, David Coulthard, Andrea Dovizioso, Christiano da Matta, Michael Schumacher pero no a su hermano, Loris Capirossi, Max Biaggi, Fonsi y Pablo Nieto, Randy de Puniet, Sebastián Porto, Roberto Rolfo, Marco Melandri, Alex Barros, GianCarlo Fisichella, etc. y, por supuesto, a la caja tonta que me deja verlos a todos ellos los fines de semana. Cuando Dios creó el mundo pensó en centímetros cúbicos. Arrás y a dos manos (se me olvidaba mi mentor (Luis Moya (4 derecha rasante sobre el puente, cuidado 2 derecha se estrecha, piedras fuera....a Parla)).

Buenas Noches.

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz metálica (MCMM) se han convertido en poco tiempo en unos de los más firmes candidatos para ser empleados como materiales estructurales en muchas aplicaciones aeroespaciales y de elevada temperatura, aumentando la temperatura de servicio y/o las propiedades específicas del componente diseñado.

Aunque los materiales compuestos de matriz metálica vienen siendo estudiados durante los últimos 30 años, ha sido en la década de los 90 cuando han comenzado ser centro de atención en la comunidad científica, gracias al enorme potencial que poseen para ser aplicados como materiales estructurales en ambientes agresivos. El desarrollo de estos materiales ha dado lugar a una gran cantidad publicaciones, siendo en la actualidad uno de los temas de investigación más populares entre científicos e ingenieros de materiales de todo el mundo.

Sin embargo, y a pesar de los grandes logros tecnológicos alcanzados en este campo, los MCMM presentan aún importantes problemas no resueltos que han ralentizado su previsible aplicación industrial. Hasta el momento, las principales barreras para la introducción de estos materiales al mercado vienen impuestas por:

1. Limitaciones de tipo económico: la adición de una segunda fase de distinta naturaleza encarece su coste en comparación con los materiales convencionales, ya que implica introducir modificaciones en el proceso de fabricación para favorecer la homogeneidad del material y evitar la formación de productos indeseables por reacción en la intercara matriz/refuerzo. Por otro lado, los elevados costes de los refuerzos continuos ha restringido

su área de aplicación a las industrias aeroespacial y militar. La evolución de los MCMM ha obligado al desarrollo de refuerzos menos exigentes para aplicaciones más convencionales, derivando las investigaciones hacia el empleo de matrices de aluminio con refuerzos cerámicos discontinuos para aplicaciones de menor temperatura de servicio. Pese a todo, el elevado consumo de aluminio existente en la actualidad, permite el desarrollo de tecnologías eficientes y viables económicamente para la fabricación de MCMM, que en la actualidad se están poniendo en marcha. Por otra parte, es importante perfeccionar y aplicar la tecnología de reciclado, posible en el aluminio hasta un 90%, por lo que el desarrollo de los MCMM debería ser capaz de dar una respuesta interesante en dos aspectos: medioambiental y económico.

2. Desconocimiento de las variables que controlan propiedades como la resistencia al desgaste o su comportamiento frente a la corrosión, que impide optimizar el diseño de estos materiales. Se tienen bastantes datos sobre el comportamiento mecánico de los MCMM, pero hay una gran falta de conocimiento sobre su comportamiento a altas temperaturas o en ambientes agresivos que pueden desencadenar procesos de corrosión. La incompatibilidad química existente en muchos sistemas metal/refuerzo empleados en la fabricación de MCMM, origina reacciones entre ambos que no sólo afectan al refuerzo sino que también modifican localmente la composición de la matriz y favorece la formación de productos indeseables en la intercara matriz/refuerzo, factores que condicionan la resistencia a la corrosión de los MCMM. De la mayoría de los trabajos publicados sobre fenómenos de corrosión electroquímica para materiales

compuestos de matriz de aluminio se concluye que, el proceso de corrosión está influenciado en su mayoría, por la presencia de refuerzo dentro de la matriz de aluminio y la aparición de intercaras, consideradas como sumideros de defectos, que modifican el comportamiento electroquímico y, por tanto, la resistencia a la corrosión del aluminio.

La presente memoria tiene como objetivos aclarar varias de las dudas presentes sobre el comportamiento frente a la corrosión de los MCMM de matriz de aluminio y aportar un poco más de información a las lagunas todavía existentes en la actualidad, sobre el mecanismo de ataque que sufren estos materiales cuando son expuestos a varios de los distintos ambientes agresivos en los que pueden encontrar aplicación. Este trabajo, finalmente, proporciona varias conclusiones que pueden facilitar la optimización en el diseño del MCMM, por ejemplo, facilitando la elección de una técnica de recubrimiento de protección adecuada o eliminando ciertos efectos perjudiciales mediante la modificación de algunas de las variables dentro del proceso de fabricación, todo ello encaminado a aumentar la vida útil del componente para los cuales están destinados o, en su caso, ampliar el rango de aplicación de estos materiales.

Los resultados obtenidos y el apoyo en la información bibliográfica apuntan a la existencia de una elevada susceptibilidad de las intercaras formadas entre matriz y refuerzo, a localizar los problemas más severos de ataque, atribuyendo dicha susceptibilidad a una mayor concentración de defectos, tensiones, fases secundarias precipitadas, formación de pares galvánicos y rotura local de la capa protectora, que reduce considerablemente la resistencia a la corrosión de estos materiales frente a las aleaciones de aluminio convencionales.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	3
1.1.	MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO	5
1.1.1.	<u>CARACTERÍSTICAS GENERALES</u>	6
1.1.2.	<u>PROCESOS DE FABRICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO</u>	8
1.1.3.	<u>APLICACIONES DE LOS MCMM</u>	11
1.1.4.	<u>VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS MCMM DE ALUMINIO</u>	17
1.2.	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO	18
1.2.1.	<u>NATURALEZA Y ESTABILIDAD DE LA CAPA PASIVA DE ALUMINIO</u>	18
1.2.2.	<u>FENÓMENOS DE CORROSIÓN POR PICADURA EN MATERIALES BASE ALUMINIO</u>	22
1.2.3.	<u>INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES</u>	25
1.2.4.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO</u>	28
a)	<u>INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE REFUERZO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN</u>	29
b)	<u>INFLUENCIA DEL PROCESADO Y LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS</u>	32
1.2.5.	<u>RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO</u>	34
1.2.6.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE MATERIALES COMPUESTOS Al/SiC</u>	36
1.2.7.	<u>MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO</u>	43

2.	OBJETIVOS	47
2.1.	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS A3xx/SiC/xxp	49
2.2.	INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL SOBRE EL REFUERZO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS AA6061/SiC/20p	50
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	53
3.1.	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS A3xx/SiC/xxp	55
3.1.1.	<u>MATERIALES EMPLEADOS</u>	55
3.1.2.	<u>PREPARACIÓN PREVIA DE LAS MUESTRAS</u>	56
3.1.3.	<u>EQUIPAMIENTO UTILIZADO EN LA CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES Y DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	57
3.1.4.	<u>CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES</u>	58
3.1.5.	<u>RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS</u>	59
a)	<u>ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS</u>	59
b)	<u>ENSAYOS TERMO-GRAVIMÉTRICOS</u>	59
c)	<u>ENSAYO DE MICRODUREZA VICKERS</u>	60
d)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	60
3.1.6.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS</u>	61
a)	<u>ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS</u>	61
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	62

3.1.7.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS SALINAS</u>	62
a)	<u>ENSAYO GRAVIMÉTRICO</u>	62
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	64
3.1.8.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURA EN FeCl₃</u>	64
a)	<u>ENSAYO GRAVIMÉTRICO</u>	65
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	65
3.1.9.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS</u>	66
a)	<u>ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS</u>	66
b)	<u>ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS</u>	67
c)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN Y DE LAS PICADURAS</u>	75
3.2	INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL SOBRE EL REFUERZO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS AA6061/SiC/20p	76
3.2.1.	<u>TRATAMIENTO DE RECUBRIMIENTO POR SOL-GEL</u>	77
3.2.2.	<u>FABRICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS</u>	78
3.2.3.	<u>CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO Y DE LOS MATERIALES</u>	79
3.2.4.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN CÁMARA CLIMÁTICA</u>	79
a)	<u>ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS</u>	79
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	80
3.2.5.	<u>RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS</u>	80
a)	<u>ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS</u>	80
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN</u>	80

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
4.1.	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS A3xx/SiC/xxp	83
4.1.1	<u>CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES</u>	83
a)	<u>ALEACIÓN A361</u>	83
b)	<u>MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ A360</u>	84
c)	<u>MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ A380</u>	85
4.1.2.	<u>RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS</u>	89
a)	<u>ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS</u>	89
b)	<u>ENSAYOS TERMO-GRAVIMÉTRICOS</u>	94
c)	<u>ENSAYO DE MICRODUREZA VICKERS</u>	97
d)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	102
e)	<u>CONCLUSIONES PARCIALES</u>	127
4.1.3.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS</u>	129
a)	<u>ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS</u>	129
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	133
c)	<u>CONCLUSIONES PARCIALES</u>	160
4.1.4.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS SALINAS</u>	161
a)	<u>ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS</u>	161
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	163
c)	<u>CONCLUSIONES PARCIALES</u>	177

4.1.5.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURA EN FeCl₃</u>	181
a)	<u>ENSAYO GRAVIMÉTRICO</u>	181
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	185
c)	<u>CONCLUSIONES PARCIALES</u>	187
4.1.6.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS</u>	189
a)	<u>ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS</u>	189
b)	<u>ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS</u>	206
c)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	246
d)	<u>CONCLUSIONES PARCIALES</u>	268
4.2.	INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL SOBRE EL REFUERZO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS AA6061/SiC/20p	271
4.2.1.	<u>CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO</u>	271
4.2.2.	<u>CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES</u>	273
4.2.3.	<u>RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS</u>	276
a)	<u>ENSAYO GRAVIMÉTRICO</u>	276
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	279
c)	<u>CONCLUSIONES PARCIALES</u>	286
4.2.4.	<u>RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS</u>	288
a)	<u>ENSAYO GRAVIMÉTRICO</u>	288
b)	<u>CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN</u>	290
c)	<u>CONCLUSIONES PARCIALES</u>	298

5.	CONCLUSIONES FINALES	299
6.	PROBLEMÁTICA PENDIENTE	303
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	307



1. INTRODUCCIÓN

“Siempre tenemos la impresión de que podríamos hacer mejor lo que otros hacen. Desgraciadamente, no tenemos el mismo sentimiento hacia lo que nosotros mismos hacemos”.

Cioran

1. INTRODUCCIÓN

1.1. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO

Los materiales compuestos de altas prestaciones surgieron hace varias décadas como alternativa a las condiciones cada vez más exigentes en diversos sectores en los que los materiales de ingeniería tradicionales no logran responder adecuadamente, y muchas veces constituyen soluciones prácticamente únicas en la conjunción de determinadas propiedades como, por ejemplo, una alta rigidez o resistencia con mínimo peso o mínimo coste.

Las necesidades de determinadas industrias, tales como la aeroespacial, militar, transporte terrestre y de artículos deportivos, han impulsado durante los últimos treinta años una de las mayores innovaciones en el campo de los materiales especiales, como es la obtención de materiales en cuya microestructura se tiene una fase metálica continua o matriz dentro de la que se han introducido artificialmente una o más fases de refuerzo, fundamentalmente de naturaleza cerámica, cuyo objetivo es soportar la mayoría de las tensiones a las que está sometida la pieza, por lo que debe presentar extraordinaria rigidez y dureza. Estos materiales son los denominados Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MCMM).

En la mayoría de los tratados y revisiones se considera como MCMM aquellos materiales que poseen como matriz metálica aleaciones ligeras base aluminio, magnesio o titanio, que presentan, todos ellos, elevadas propiedades mecánicas específicas (resistencia, módulo de Young, etc.).

1.1.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

Los materiales compuestos de matriz metálica presentan varias ventajas frente a las aleaciones no reforzadas, que son muy importantes para su aplicación como materiales estructurales. Permiten una mayor libertad de diseño pudiendo optimizar el material para conseguir una combinación de propiedades inalcanzable mediante el empleo de cualquier material convencional. Un aspecto importante a destacar de los materiales compuestos es que ofrecen la posibilidad de aumentar las propiedades mecánicas en la zona del material donde se requiera, con lo que se introduce un elemento de flexibilidad en el diseño, aunque con ello se dificulta el procesamiento del material, encareciendo su coste.

Las ventajas que ofrecen los MCMM incluyen, normalmente una combinación de las siguientes propiedades:

- Aumento de la resistencia y rigidez específicas.
- Aumento de la resistencia al impacto.
- Reducción de la sensibilidad a cambios de temperatura.
- Aumento de la resistencia al desgaste.
- Excelente conductividad eléctrica y térmica

El refuerzo puede constituir del diez al setenta por ciento del volumen total del material, aunque sus propiedades óptimas se obtienen para porcentajes de refuerzo entre un 10 y un 30% en volumen [1], pudiendo presentarse en forma continua (monofilamentos o fibras continuas) o discontinua (fibras cortas, *whiskers* o partículas).

Generalmente, se habla de la gran mejora que, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas pueden obtenerse mediante fibras continuas,

reforzando en la dirección de la tensión aplicada, mientras que los whiskers o partículas, aunque la resistencia alcanzada es menor, poseen la gran ventaja de permitir diseñar MCMM con un comportamiento tanto isótropo como anisótropo, además de ser mucho más barata y versátil su fabricación. El refuerzo de menor coste económico es en forma de partículas, y cuya introducción proporciona una mayor isotropía de propiedades.

Como es el material de refuerzo el que soporta las tensiones principales, las investigaciones suelen centrarse en fibras o partículas de excelentes características mecánicas (en particular, elevada resistencia a la tracción y/o alto módulo de elasticidad), junto con una buena estabilidad química y compatibilidad con la matriz a temperatura elevada.

Los refuerzos metálicos se emplean poco debido a su posible ataque químico por parte de la matriz, los cambios estructurales que sufren al elevar la temperatura (en particular la recristalización), su posible disolución en la matriz y la relativamente fácil oxidación de los refuerzos de los metales refractarios (W, Mo, Nb, etc.). Por ello, se han desarrollado con gran profusión los refuerzos de naturaleza cerámica, que presentan numerosas ventajas: no se disuelven en la matriz, su resistencia se mantiene a temperaturas elevadas, su módulo de elasticidad es elevado, no sufren fenómenos de oxidación y poseen una baja densidad.

Refuerzos típicos de naturaleza cerámica son la mica, grafito, óxidos (como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO), carburos (como TiC , SiC o B_4C) y nitruros (Si_3N_4). Los materiales más empleados son el grafito, la alúmina (Al_2O_3) y el carburo de silicio (SiC). En la tabla 1 se reflejan algunas de las propiedades más destacables de los refuerzos de naturaleza cerámica, en forma de partículas, que se utilizan más comúnmente en la fabricación de MCMM.

Tabla 1. Principales características de partículas cerámicas de uso en MCMM.

Partícula	Tamaño (μm)	Densidad(g/cm ³)	Resistencia a la Tracción (GPa)	Módulo de Young (GPa)
Grafito	40-250	1.6-2.2	20	910
SiC	15-340	3.2	3	480
SiO ₂	53	2.3	4.7	70
MgO	40	2.7-3.6	-	-
Si ₃ N ₄	46	3.2	3-6	360
TiC	46	4.9	-	320
BN	46	2.25	0.8	100-500
Mica	180	-	-	180
ZrO ₂	75-180	5.65-6.15	0.14	210
B ₄ C	40-340	2.5	6.5	480
TiO ₂	20	3.9-4.3	-	-
Al ₂ O ₃	40-340	3.97	8	460
Vidrio	30-120	2.55	3.5	110

1.1.2. PROCESOS DE FABRICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO

Los procesos de elaboración de materiales compuestos son, en general, muy sofisticados, ya que el metal debe poder mojar el refuerzo elegido. Además, la distribución del refuerzo va a depender de: la viscosidad del sistema fundido; tamaño, forma y volumen del refuerzo; densidad del refuerzo y del fundido; propiedades térmicas y químicas de refuerzo y matriz; y la morfología de cristalización, nucleación e interacción de fases en la intercara durante la solidificación.

Debido a la diferencia de densidad resulta muy complicado conseguir una distribución uniforme del refuerzo en el material compuesto. Refuerzos ligeros como el grafito, tienden a segregarse en la porción superior del líquido, quedando empobrecido en la parte inferior. Sin embargo, todo lo contrario ocurre para refuerzos más densos como SiC y Al₂O₃.

Por otra parte, la mayoría de las cerámicas presentan una pobre mojabilidad, por lo que se requiere mejorar el contacto entre matriz y refuerzo ya sea artificialmente o por la aplicación de fuerzas externas que venzan la barrera de energía superficial y la viscosidad del medio.

Durante el procesado, entre el refuerzo y la matriz llegan a producirse reacciones que dan como resultado la formación de fases intermedias de características bastante diferentes a las de sus materiales de origen. Dichas reacciones pueden dar lugar a cambios de volumen que generan porosidades, cavidades y hendiduras en el material. Es preciso, por tanto, evitar probables reacciones químicas entre matriz y refuerzo a las temperaturas de fabricación o de servicio, por lo que se requiere tener un control exhaustivo de la intercara matriz/refuerzo para mejorar la mojabilidad y la unión, sin causar un deterioro excesivo de la superficie del refuerzo [2]. La formación de compuestos intermetálicos frágiles en la intercara matriz/refuerzo, tales como el Al_4C_3 en sistemas Gr/Al y SiC/Al, durante el procesado, puede causar la degradación del refuerzo y la pérdida de resistencia del material [3].

Recubrimientos cerámicos o metálicos suelen aplicarse sobre el refuerzo en MCMM de aluminio, para mejorar la mojabilidad y evitar la formación de fases interfaciales. Otra posibilidad, y con el fin de reducir costes y facilitar la fabricación, es modificar la composición de la matriz con pequeñas cantidades de elementos reactivos (Mg, Ca, Li o Na), que por reacción química forman espinelas, que potencian la unión en la intercara por formación de enlaces fuertes entre el metal y la cerámica [4,5].

Las técnicas de fabricación cubren un amplio espectro de posibilidades, contribuyendo de manera significativa a la diversidad de productos, siendo las más empleadas la infiltración de metal líquido, la colada directa del metal fundido, el compocasting, las técnicas de pulvimetalurgia y la solidificación,

todas ellas muy extendidas en la actualidad por su bajo coste, su adaptabilidad o por su presencia en métodos de producción ya existentes [6,7].

Las técnicas de fabricación por moldeo han sido, desde los comienzos del desarrollo de estos materiales, los métodos más utilizados, debido fundamentalmente al tipo de componentes que más han sido demandados, mayoritariamente piezas de motor. Mediante procesos de moldeo se suelen fabricar materiales compuestos de aluminio reforzados con partículas de SiC y Al_2O_3 , lo que permite mantener una elevada producción a costes y precios razonables, con propiedades mecánicas isótropas. La fabricación de este tipo de materiales está prácticamente monopolizada por la empresa Duralcan Corporation que posee la mayoría de las patentes de fabricación de materiales compuestos de matriz de aluminio por técnicas de moldeo [8,9].

Sin embargo, se debe tener en cuenta los posibles fenómenos de segregación de elementos aleantes en la intercara matriz/refuerzo, presencia de poros y productos interfaciales [10-12]. La presencia de refuerzo influye en la cinética de precipitación de segundas fases durante los tratamientos térmicos, modificando tanto la temperatura como el tiempo requeridos para conseguir las propiedades mecánicas adecuadas [13,14].

Los procesos pulvimetalúrgicos permiten menores temperaturas de fabricación y, por lo tanto, ofrecen mejor control de la cinética interfacial. Por otra parte, favorecen el diseño de aleaciones con multitud de composiciones y microestructuras que sólo son viables mediante esta técnica. Se evita la macrosegregación, pudiendo disminuir el tamaño de grano, y posibilitando la formación de fases de no-equilibrio [15].

En la actualidad se están desarrollando nuevas técnicas de preparación de materiales compuestos de matriz de aluminio, fundamentalmente destinadas

al aumento del porcentaje de refuerzo introducido (hasta un 75% en algunos casos) o a la fabricación de componentes localmente reforzados (fundamentalmente en las zonas sometidas a mayor desgaste). Entre estas técnicas de fabricación se destacan el proceso DIMOX™ desarrollado por la empresa Lanxide Corporation, que permite la fabricación de materiales reforzados con Al_2O_3 y SiC de forma localizada [16] y el proceso XD™, patentado por Martin Marieta Corporation, que introduce refuerzos de TiC y TiB_2 por formación in-situ dentro de la matriz durante la fabricación [17-19].

1.1.3. APLICACIONES DE LOS MCMM

Actualmente, se tiende a producir materiales metálicos de características mecánicas más elevadas, de forma que, al ser necesario menos material para fabricar una determinada pieza se puede conseguir un ahorro de costes y de peso; por ello, la tecnología de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica se está extendiendo gradualmente a la aplicación industrial. De todos modos, para que la industria acepte estos nuevos materiales por completo, tiene que cumplir una serie de requisitos en cuanto a eficacia, calidad y coste.

Los mayores esfuerzos se han dirigido a la obtención de MCMM basados en la utilización del aluminio como matriz, por su atractiva baja densidad, amplio rango de aleaciones, numerosas posibilidades de tratamiento térmico y un procesado bastante flexible. De esta forma, los materiales compuestos de matriz de aluminio han redefinido los límites tradicionales de las aleaciones convencionales, ampliando enormemente su campo de aplicación e introduciéndose en mercados que previamente eran inaccesibles para el aluminio. Especial interés ha suscitado el desarrollo de materiales compuestos de aluminio con refuerzos discontinuo (fibras cortas, whiskers o partículas) por su versatilidad en cuanto a técnicas de fabricación, que permite incrementar el volumen de producción manteniendo precios comparativamente inferiores [20].

En la tabla 2 se resumen algunas de las aplicaciones más importantes que encuentran los materiales compuestos de matriz de aluminio a escala industrial.

Tabla 2. Principales aplicaciones de los materiales compuestos de matriz de aluminio.

Área de aplicación	Componentes	Ventajas
Industria aeroespacial	Estructuras espaciales, antenas, estructuras primaria y secundaria de aviones, componentes de maquinaria estática y giratoria, estructura de satélites y helicópteros.	Alta rigidez, baja densidad, expansión térmica controlada y elevada resistencia ambiental.
Industria del automóvil	Pistones, cilindros, chasis, discos y tambores de freno, árbol de levas, bielas, etc.	Alta resistencia ambiental, baja densidad, elevada resistencia a altas temperaturas, resistencia a la fatiga y expansión térmica controlada.
Empaquetamiento electrónico	Substrato para empaquetamiento electrónico, refrigerantes de microchips, etc.	Alta rigidez, elevada capacidad de disipación de calor, expansión térmica controlada y baja densidad.
Equipamiento deportivo	Raquetas de tenis, cuadros de bicicletas, palos de golf, etc.	Elevada rigidez, baja densidad y alta resistencia a la fatiga.

- **Industria aeroespacial y aeronáutica**

Las principales propiedades requeridas para materiales de aplicación aeroespacial y aeronáutica suelen ser una elevada resistencia mecánica y rigidez y bajo peso; por lo tanto, los materiales compuestos de matriz metálica presentan un gran potencial en esta área de aplicación.

Los MCMM estudiados para estas aplicaciones son esencialmente los reforzados con fibras continuas, ya que los whiskers y partículas no ofrecen

resistencia suficiente a elevadas temperaturas. Como ejemplo, los materiales Al/B_f han encontrado aplicación en la fabricación del fuselaje y álabes de turbina de los trasbordadores espaciales debido a su excelente resistencia a elevadas temperaturas. Estos materiales pueden llegar a alcanzar límites elásticos del orden de 1200 MPa con módulos elásticos similares a los conseguidos con los aceros (220 GPa) [21]. También existen ejemplos de aplicación de materiales con refuerzos discontinuos de SiC y Al₂O₃ en la fabricación de las aletas de los cazas militares F-16 y en las turbinas del avión comercial Boeing 777, respectivamente [22,23]. Una aplicación tecnológicamente avanzada que se le ha encontrado a las aleaciones de Al reforzadas con fibras de carbono es la construcción de la Telescopio Hubble [24].

- Industria de la automoción

En la actualidad, la industria del automóvil está afrontando retos tecnológicos importantes como los referidos a la reducción del consumo de combustible, reducción de emisiones, reciclado de materiales y aumento, en general, del rendimiento [25]. Todo ello supone, en términos macroeconómicos, un incremento de las reservas metálicas de un país, que puede llegar a alcanzar valores muy elevados.

Las investigaciones más recientes han estado encaminadas al desarrollo de aceros de mejores características mecánicas que permiten utilizar menores espesores; mejores sistemas de protección contra la corrosión y el aumento del empleo de materiales de menor densidad, como plásticos o aleaciones de aluminio de características mejoradas. Actualmente, el uso de aluminio ha desplazado al hierro y al acero en la construcción de varios componentes de automóvil por su menor densidad, mayor resistencia a la corrosión y conductividad térmica.

Particularmente, los MCMM son especialmente prometedores debido a sus buenas propiedades y a la posibilidad de adaptar esas propiedades a aplicaciones concretas [26], aunque hasta el momento, la principal barrera para su introducción viene impuesta por la viabilidad económica. En este sentido, el uso de materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo discontinuo resulta especialmente ventajoso en determinados componentes. En concreto, los materiales compuestos Al/SiC presentan una excelente resistencia mecánica y elevados módulo específico y resistencia al desgaste. Además, la buena conductividad térmica del aluminio reforzado con SiC proporciona ventajas adicionales en su posible incorporación a los sistemas de frenado, ya que se puede conseguir disipar el calor de fricción de forma mucho más rápida [27]. Otras de las propiedades que presenta el carburo de silicio como refuerzo es su excelente estabilidad térmica y su elevada dureza que permite incrementar la resistencia al desgaste y a la fatiga respecto a la aleación, aumentando la vida útil de los componentes [28-32].

Los sistemas Al-Si/SiC, debido a las excelentes características de moldeo y la elevada resistencia al desgaste de las aleaciones Al-Si, son los más adecuados para la fabricación de componentes de automóvil (pistones, bielas, árbol de levas, discos de freno, componentes de suspensión y transmisión, etc.) [33-37] (figura 1).

En motores de cuatro cilindros, con capacidad superior a dos litros, se producen vibraciones en la unión biela/pistón que pueden reducirse disminuyendo la masa del sistema. Esto puede conseguirse con bielas obtenidas a partir de MCMM Al-Si con refuerzos discontinuos de partículas de SiC. Por otra parte, el peso de un disco freno puede reducirse entre un 40% y un 60% si se sustituye la fundición convencional por un MCMM adecuado [38].



1. - Pistones diseñados para la Honda RC-211V
2. - Discos de freno diseñados para el Porsche 993 Carrera
3. - Árbol de levas diseñado para el Honda Prelude
4. - Pistones diseñados para el Toyota Celica T-Sports
5. - Árbol de levas diseñado para la Honda RC-51
6. - Tambor de freno del Mazda RX-8
7. - Bielas fabricadas para el Toyota Avensis Verso

Figura 1. Ejemplos de aplicaciones de materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzos discontinuos dentro de la industria del automóvil.

En la tabla 3 se muestran datos comparativos en cuanto a las propiedades más importantes en este tipo de aplicaciones, para un MCMM comercial Al/SiCp y una fundición gris convencional. En la actualidad, el 80% de los MCMM de aplicación comercial utilizan refuerzos en forma de partículas, fundamentalmente SiC y TiC. Un 60% de este tipo de materiales se fabrican mediante técnicas de moldeo y, en cinco años, su producción se ha duplicado dentro de la industria de la automoción [39].

Tabla 3. *Datos comparativos del MCMM F3S.20S-T61 y la fundición gris 30/35 de aplicación en las fabricación de discos de freno.*

Propiedad	F3S.20S-T61	Fundición Gris 30/35
Módulo Elástico, GPa	100	90-120
Densidad, (g/cm ³)	2.8	7.2
Límite Elástico, MPa	340	215-270
Conductividad Térmica, (W/m · K)	182	47
Calor Específico, (J/kg · K)	837	402
Coefficiente de Expansión Térmica, 10 ⁻⁶ /°C	17.4	12.2

Los primeros trabajos basados en materiales Al/SiC datan de 1960 y fue Duralcan Corporation, la empresa que comenzó a comercializarlos en el año 1986. Aunque en su mayoría estos materiales son estudiados y fabricados en Estados Unidos, únicamente las compañías japonesas le han dado aplicación. Como dato, Toyota Motor Company ha introducido en su diseño las aleaciones de moldeo de aluminio reforzadas con fibras cortas de carburo de silicio para reforzar la corona y el dibujo de los pistones de motores diesel y Honda en 1990 para la fabricación de alineadores de cilindros aunque, en ambos casos, su rendimiento económico a largo plazo no se ha contrastado suficientemente [40-42].

Por otro lado, los materiales compuestos Al/grafito presentan aplicación en componentes anti-fricción en automóviles debido a sus bajos coeficientes de fricción y velocidad de desgaste, en concreto en componentes de motor diesel tales como cojinetes, dentro incluso de la industria naval. También ha encontrado aplicación dentro de la mecánica de los motores de competición, en concreto, en los cilindros del Ferrari Fórmula 1, debido a la reducción del consumo de combustible y desgaste del componente, además de prevenir su rotura por fallo del lubricante [43].

Otras aplicaciones importantes que encuentran estos materiales son la utilización de MCMM con elevada fracción volumétrica de partículas (40%) en la industria de armamento para la fabricación de misiles; en la industria electrónica relacionado con el comportamiento térmico; y aplicaciones en equipos deportivos, como, por ejemplo, palos de golf y raquetas de tenis.

1.1.4. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS MCMM DE ALUMINIO

Se puede decir que, los materiales compuestos de matriz metálica están en una situación industrial que, se podría considerar, como de maduración tecnológica. Este tipo de materiales ofrece la posibilidad de lograr aplicaciones más amplias y de carácter más específico que las aleaciones convencionales. Es por ello que aún se debe esperar un importante crecimiento en su utilización. Si se considera, además, que los materiales de base aluminio reforzados con partículas pueden obtenerse mediante técnicas de conformado baratas y en grandes series, se augura para esta familia de materiales un futuro prometedor.

Sin embargo, a pesar del gran número de aplicaciones que se han encontrado para los MCMM, es importante tener en cuenta varias dificultades

antes de la introducción a gran escala de estos materiales. En primer lugar, deben desarrollarse técnicas que permitan un mecanizado rápido de los MCMM [44]. Existen varios procesos de fabricación y su selección depende de la temperatura de fusión de la matriz, de la naturaleza del sistema matriz-refuerzo, de la morfología del refuerzo y del tipo de producto a elaborar. Además, los refuerzos cerámicos son muy duros, lo que dificulta la maquinabilidad. En todos, el inconveniente fundamental con respecto a los materiales convencionales, es el alto coste de fabricación que supone. En la actualidad, su aplicación está sujeta a numerosos estudios sobre la viabilidad de su posible proceso de reciclado, consiguiendo la reutilizando de más del 50% del material, aunque las propiedades mecánicas y microestructurales son inferiores [45,46].

Una deficiencia técnica adicional del uso de MCMM, es el desconocimiento de las variables que controlan propiedades como la resistencia a la fatiga, fluencia, desgaste y corrosión a alta temperatura, aspecto en el cual su comportamiento es más desfavorable que las aleaciones convencionales. Los procesos de fabricación de los MCMM son mucho más complejos, ya que al tener que alcanzarse elevadas temperaturas del fundido se facilita la aparición de reacciones químicas que dan lugar a fases con distintas propiedades a las iniciales.

1.2. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO

1.2.1. NATURALEZA Y ESTABILIDAD DE LA CAPA PASIVA DE ALUMINIO

El aluminio es un elemento del grupo III del sistema periódico, por lo que reacciona con relativa facilidad. En sus combinaciones actúa como

trivalente con carácter electropositivo. El calor de formación del óxido de aluminio Al_2O_3 alcanza valores de $-1590 \text{ kJ mol}^{-1}$. Al ser un metal muy activo, es capaz de oxidarse muy rápidamente en presencia de O_2 creando películas de óxido de forma espontánea en cualquiera de las aleaciones de aluminio.

El aluminio se recubre al aire libre por reacción con el O_2 o con vapor de agua, con una capa de óxido delgada (2.5 nm aproximadamente), pero muy densa. Si se deteriora por alguna razón de origen mecánico, surge una nueva capa, en la mayoría de los medios y de forma instantánea (efecto de autocuración).

Esta película tiene un volumen molecular aproximado de 1.5 veces el del aluminio, por lo que está en un estado de compresión y puede resistir una cierta deformación del sustrato sin romperse, y es, por tanto, compacta y adherente, dificultando el avance de la oxidación. Consta principalmente de alúmina amorfa hidratada, cuyo grado de hidratación, al igual que su velocidad de crecimiento, varía, fundamentalmente, con la humedad relativa presente en el medio y la temperatura de formación.

Si elevamos la temperatura por tratamiento térmico se acelera la formación de la capa de óxido natural y se refuerza su crecimiento. A temperaturas superiores a 500°C las capas de óxido alcanzan, con relativa rapidez, una estructura cristalina compacta que obstaculiza con mayor intensidad el crecimiento de la capa.

Las películas de óxido en aire húmedo se hacen mucho más gruesas que las originadas en aire seco. Constan de dos capas parciales situadas una sobre otra: una capa barrera o básica, exenta de poros y formada por Al_2O_3 amorfa y cuyo espesor depende de la temperatura; y una capa de recubrimiento hidratada, porosa, con escasos constituyentes cristalinos [47].

Por otro lado, cuando el aluminio se sumerge en agua, la película de óxido aumenta de volumen. Por debajo de 70-85°C su crecimiento da lugar a una estructura porosa que contiene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y óxidos hidratados, fundamentalmente bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [48]; a temperaturas superiores, la película de óxido contiene bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aunque existe controversia de la proporción en la que está presente. La principal diferencia entre esta película formada y la formada en presencia de aire, es la pérdida de adherencia sobre el metal base y consecuentemente, la pérdida de capacidad de protección.

La alta resistencia a la corrosión exhibida por las aleaciones de aluminio puede ser atribuida a la formación de esta película, altamente protectora, que aísla al material del medio corrosivo, y que al ser dañada se vuelve a formar casi instantáneamente en la mayoría de los medios.

Según el diagrama de Pourbaix (figura 2a), el aluminio permanece pasivado o protegido por esta capa protectora en el intervalo de pH entre 4 y 8.5, aunque los límites de este intervalo dependen de la temperatura y la estructura del óxido; en tal caso, sólo son posibles fenómenos de corrosión localizada (picadura y corrosión intergranular); en cambio, fuera de dicho intervalo, la capa de óxido se disuelve y se produce corrosión uniforme, resultando más grave en medio ácido que en medio alcalino (figura 2b).

En general, la capa de óxido natural del aluminio es capaz de resistir atmósferas agresivas, siempre y cuando estén exentas de humedad. Si la humedad relativa es elevada y existen cambios de temperatura que puedan dar lugar a condensaciones, la capacidad de protección de esta película disminuye [49]. La capa de óxido, se ataca en primer lugar en las zonas defectuosas y normalmente en el centro de contacto, y posteriormente ataca al metal base una vez eliminada la protección, dando lugar a hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ de aspecto blanquecino. Su apariencia, después de perder su agua de hidratación,

es de aspecto cuarteado, fundamentalmente en forma de bayerita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Al aumentar el espesor de la película de productos de corrosión el ataque se hace cada vez más lento, llegando en algunas ocasiones a detenerse.

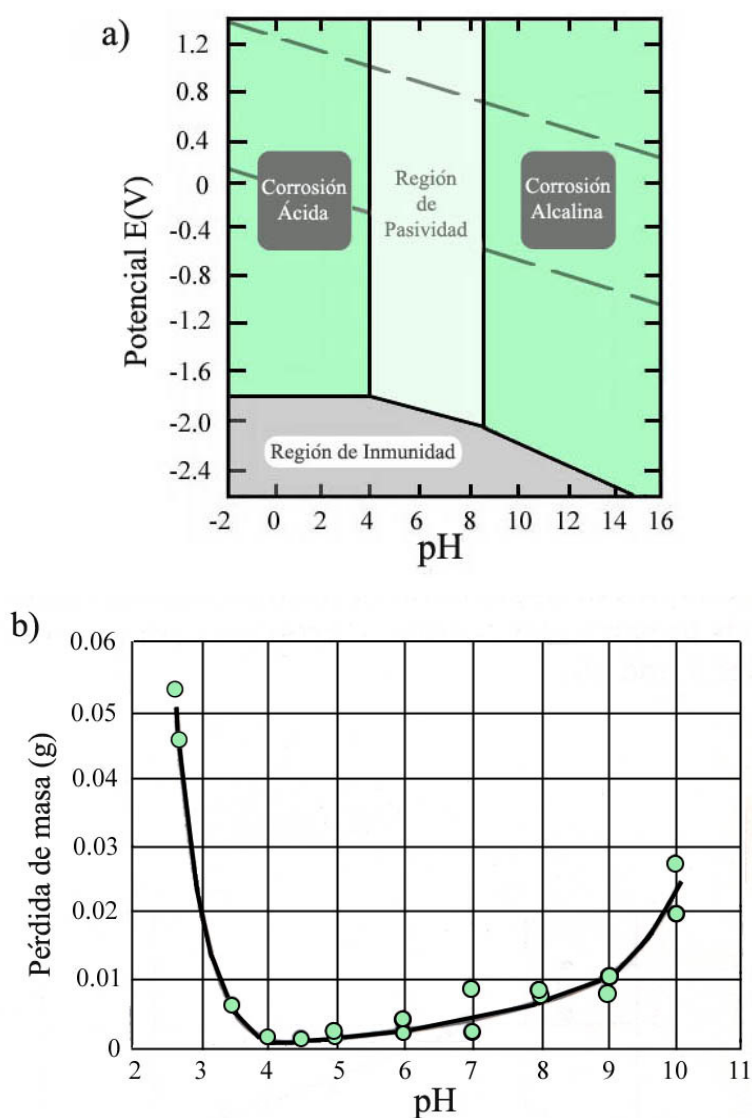


Figura 2. a) Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C (los valores de potencial están referidos al electrodo standard de hidrógeno). b) Pérdida de masa sufrida por la aleación 3000-H14 en agua destilada a 60°C y a diferentes valores de pH.

Las características estructurales de la capa de óxido y, consecuentemente, su estabilidad dependen de la composición del material, la presencia y

distribución de microdefectos (vacantes, poros,...), macrodefectos (inclusiones, segundas fases precipitadas,...), estructura cristalina y el grado de no-cristalinidad del óxido. Por otra parte, también depende de la composición del electrolito, potencial y temperatura [50,51]. La película de Al_2O_3 formada es sensible a pequeñas cantidades de impurezas metálicas, todas las cuales, a excepción del Mg, tienden a ser catódicas con relación al aluminio, de tal forma que, las aleaciones de aluminio son muchos menos resistentes que el aluminio puro [52,53].

1.2.2. FENÓMENOS DE CORROSIÓN POR PICADURA EN MATERIALES BASE ALUMINIO

El fenómeno de corrosión por picadura constituye el caso límite en cuanto a fenómenos de corrosión en el aluminio. El ataque se localiza en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta y profundiza con mucha mayor rapidez que en el caso de procesos de corrosión uniforme. En general, los fenómenos de ataque localizado, y en particular los relativos a la corrosión por picadura, aparecen como consecuencia de una heterogeneidad, bien en la superficie del metal o bien en el electrolito en su contacto, que originan diferencias de potencial en la superficie. Estas heterogeneidades pueden ser de tipo macroscópico o microscópico, y facilitan el inicio o incubación de la picadura.

El aluminio es de naturaleza pasivable, y presenta a menudo ataque por picadura, sin presentar heterogeneidades ni en la superficie ni en el medio. El riesgo de que esto ocurra es mayor en soluciones a pH cercano a la neutralidad. Estos fenómenos de ataque localizado tienen en común la presencia de determinados aniones en el electrolito, fundamentalmente halogenuros y principalmente el Cl^- .

El mecanismo de corrosión por picadura consiste en la rotura local de la capa pasiva por efecto del anión agresivo, el cual es fácilmente deformable y capaz de penetrar a través de la estructura reticular de los productos oxidados que constituyen la capa pasiva, distorsionando la red y creando pequeños canales de comunicación entre la superficie metálica y el medio. Se genera una pila activa-pasiva entre la zona desnuda (con menor valor de potencial) que actúa como ánodo, y la región con capa pasiva estable, que hace las veces de cátodo. La relación de áreas, muy favorable al cátodo, justifica las altas velocidades de disolución en el interior de la cavidad.

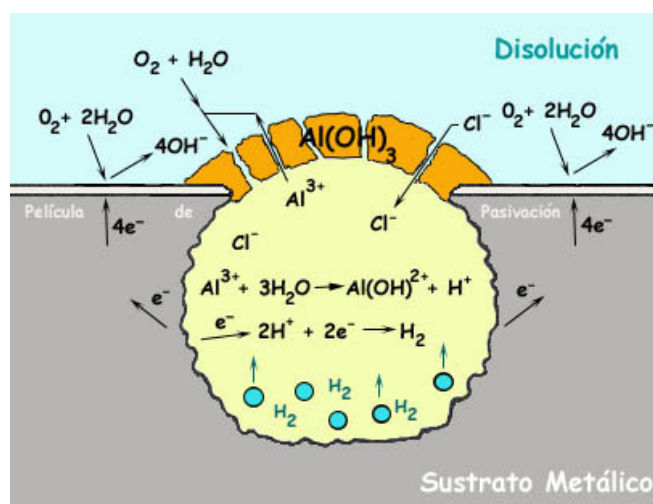
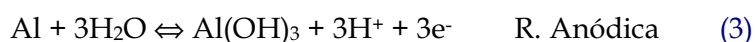


Figura 3. Representación esquemática del mecanismo de corrosión por picadura para una aleación de aluminio.

Una vez iniciada la cavidad, en el interior de la misma se dan condiciones electroquímicas que difieren del resto de la superficie, facilitando el progreso del ataque. Los cationes del metal formados en la reacción anódica son fácilmente hidrolizables y generan H^+ , de modo que se produce la acidificación local del medio y se impide la formación de la capa pasiva en el interior de la cavidad. El cátodo se localiza en la parte externa de la picadura, al haber una mayor disponibilidad de O_2 mientras que el ánodo se sitúa en el interior de la grieta, donde apenas hay difusión del electrolito, y el pH cae por debajo de 4.5, por lo que la capa de óxido ya no es estable y produce corrosión ácida. En la

figura 3 se muestra el mecanismo de corrosión por picadura para el caso de una aleación de aluminio.

Según Seri [54], para las aleaciones de aluminio, las reacciones catódicas y anódica de la iniciación de picadura, son:



La disminución del pH en el interior de la picadura provoca el cambio de la reacción catódica, siendo la reducción de hidrógeno la reacción preferente:



Los resultados sugieren que no existe ningún umbral de concentración de anión cloruro por debajo del cual el proceso de picadura no tenga lugar [55]. La interacción entre los aniones cloruro y la capa pasiva del aluminio todavía no ha sido del todo establecida, ya que no se ha determinado si los iones cloruro son adsorbidos en la película de óxido y/o son incorporados en dicha película. Han sido muchos los estudios realizados, sobre el mecanismo de interacción e influencia del ión cloruro sobre la corrosión por picadura en el aluminio. La mayoría de las investigaciones [56-66] apuntan hacia la aparición de complejos solubles en los lugares de inicio de picadura, fundamentalmente AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ y $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, que fomentan la rotura de la capa de hidróxido y, en consecuencia, el ataque de la matriz. Por otro lado, varios autores [67,68], han postulado la deposición del anión Cl^- sobre la superficie del óxido y su migración hacia el interior de la película, que favorece el paso de cationes Al^{3+} hacia el exterior y provoca la formación de sales solubles de aluminio o la incorporación del anión cloruro en la red de óxido.

Por otro lado, para que una picadura siga manteniéndose activa se requiere que el material opere a un potencial (potencial de corrosión) superior a un cierto valor crítico, que se conoce como potencial de picadura (E_{pic}), por debajo del cual la picadura pierde su actividad. Su valor depende de varios factores tales como el tipo de anión agresivo y su concentración, composición del material metálico, pH, temperatura y geometría de la superficie.

Por otro lado, se ha establecido [69,70] la existencia de dos tipos de picaduras: estables y metaestables en función del potencial aplicado. A potenciales inferiores pero próximos al potencial de picadura (E_{pic}), nuclean y crecen picaduras metaestables que pueden ser repasivadas en pocos segundos. Su nucleación aumenta con la concentración de anión Cl^- y con la polarización anódica hasta el potencial de picadura. Superado este potencial las picaduras se convierten en estables y se favorece su crecimiento. Su valor define, por tanto, el potencial mínimo al que debe operar un material para que las picaduras sean de carácter estable y se favorezca la propagación del ataque hacia el interior del material.

1.2.3. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES

En lo que se refiere al comportamiento frente a la corrosión, el aluminio es más resistente cuanto más alto es su grado pureza, es decir, cuanto menor sea el número de elementos aleantes. Las propiedades químicas de los sistemas basados en el aluminio dependen en gran medida de estos elementos que incluya en su composición, los cuales pueden aparecer como impurezas en el propio proceso de fabricación o adicionados intencionadamente.

Los principales elementos de aleación son el Cu, Si, Mg, Zn y Mn y en menores porcentajes existen frecuentemente como impurezas o aditivos, el Fe, Cr y Ti y para aleaciones especiales Ni, Co, Ag, Li y Be.

Su adición favorece la formación de compuestos intermetálicos como segundas fases precipitadas cuya presencia, no sólo modifica las propiedades químicas de la película pasiva, sino que también influye sobre su estructura electrónica [71,72]. Por otra parte, estas segundas fases tienen potenciales de reducción diferentes al que presenta la solución sólida matriz y puede dar lugar a la formación de celdas galvánicas entre precipitado y matriz. Además, la superficie expuesta de estas partículas suele estar cubierta por una película de óxido de mucho menor espesor, por lo que, el proceso de corrosión se iniciará con mayor rapidez en la matriz que se encuentre próxima al precipitado.

El comportamiento de estas fases depende, principalmente, de la diferencia de potencial entre la propia partícula y la matriz. Las fases de carácter electroquímico más noble que la matriz son las más perjudiciales ya que actúan como cátodos, favoreciendo la disolución de la matriz. En la mayoría de los casos, estas fases son las responsables de conferir las propiedades mecánicas por endurecimiento por precipitación, pero a menudo son sitios preferentes para que se produzca el ataque corrosivo. Además, la reducción catódica se confina en la proximidad de estas áreas, ya que la capa pasiva que exhibe el aluminio presenta baja conductividad electrónica [73]. Sin embargo, la corrosión del aluminio en contacto con estas fases es mucho menos severo en la mayoría de las soluciones que no presentan iones halogenuros en su composición, soluciones desaireadas o en ausencia de agentes oxidantes, en las cuales el aluminio no es polarizado a su potencial de picadura y la corriente galvánica es muy reducida.

Para que el aluminio sufra corrosión por picadura en condiciones de circuito abierto, debe polarizarse a potenciales más nobles que el potencial de picadura a través de una reacción catódica. La picadura no nuclea en el aluminio en condiciones de circuito abierto si la solución se encuentra desaireada o en el caso de aluminio ultrapuro (99,99%) en soluciones aireadas.

La lenta cinética de la reducción de oxígeno en el aluminio ultrapuro se cree debida a la alta resistividad del óxido de aluminio, el cual restringe la migración de electrones a través de la capa pasiva. Sin embargo, la presencia de precipitados más nobles en su superficie puede polarizar el material al potencial de picadura en soluciones aireadas, actuando como lugares locales de reducción de oxígeno.

Generalmente, la corrosión localizada se inicia en la intercara matriz/compuesto intermetálico: la oxidación anódica del aluminio y la posterior precipitación de su hidróxido, ocurrirá en esta intercara, mientras que la reducción del oxígeno se producirá sobre dichos compuestos. El resultado es la formación de un anillo de corrosión alrededor del compuesto intermetálico [74-76].

Con respecto al carácter de estas segundas fases, varios autores han demostrado que los compuestos intermetálicos ricos en Fe, tales como Al_3Fe , $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ y $\delta\text{-AlFeSi}$ actúan como zonas catódicas donde se produce la reducción del oxígeno [77-80].

Otras investigaciones relacionadas con el comportamiento de los compuestos intermetálicos ricos en Cu (fundamentalmente Al_2Cu y Al_2CuMg) encontraron que existe una inicial disolución de este compuesto, con formación de los cationes Al^{3+} , Mg^{2+} y Cu^{2+} , y posterior reducción de este último sobre la superficie de la aleación y en el interior de las picaduras, en el rango de potenciales en el cual es estable el cobre metálico. La presencia de Cu^0 confiere al proceso de corrosión un carácter autocatalítico, ya que actúa como cátodo frente al resto de los microconstituyentes, acelerando la degradación del material (corrosión por deposición). La concentración de Cu^{2+} mínima necesaria para que se dé este proceso, tanto en medio ácido como neutro, se encuentra situada entre 0.02 y 0.05 ppm [81-85].

Se han obtenido resultados análogos en estudios realizados en aleaciones de aluminio con altos contenidos en Fe [68,86]: para ciertas concentraciones de Cl^- se produce la disolución del intermetálico Al_3Fe y la posterior deposición de Fe^0 en el interior de la picadura, que acelera el proceso de corrosión, aunque en menor intensidad que el cobre. Sin embargo, en aleaciones con alto contenido en Mg, el Mg^{2+} precipita sobre la superficie metálica en forma de hidróxidos y carbonatos junto con los productos de corrosión, formando una película compacta que inhibe la corrosión generalizada y puede prevenir la aparición de zonas ácidas locales, e incluso inhibir la corrosión localizada o al menos cambiar la cinética de disolución del aluminio [87-89].

Por último, algunos autores [90,91] sugieren que también existe una influencia de la geometría de estas segundas fases en la susceptibilidad a la picadura de la aleación, de tal forma que, el número y tamaño de los lugares de inicio de corrosión serán proporcionales al área superficial de estos precipitados.

1.2.4. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO

Hay que resaltar que los MCMM son materiales heterogéneos por excelencia, que, por su naturaleza, combinan constituyentes con considerables diferencias en sus características electroquímicas, que actúan en el más íntimo contacto y configuran unas condiciones óptimas para el desarrollo de problemas de corrosión, llegando a una situación en la cual, mientras se mejoran las propiedades mecánicas manipulando sus constituyentes, a menudo empeora el comportamiento electroquímico; aunque se tenga la situación más favorable de un material de refuerzo aislante desde el punto de vista eléctrico,

normalmente se ha observado cambios en el tamaño de grano [92], un aumento de la energía interna y densidad de dislocaciones [93-95], mayor número de defectos [96], compuestos intermetálicos [97-100] y productos de reacción [101], etc., defectos normalmente perjudiciales para el comportamiento anticorrosivo de la matriz.

a) INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE REFUERZO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

La introducción del refuerzo en la aleación de la matriz abre varias posibilidades de corrosión [102]:

1. En primer lugar, la fuerte tendencia al establecimiento de pares galvánicos, en los que los electrodos pueden ser el refuerzo, la matriz, constituyentes de ésta o productos de reacción de la interfase existente entre refuerzo y matriz.
2. En segundo lugar, hay que considerar la posibilidad de corrosión selectiva de las intercaras refuerzo/matriz, como consecuencia de la mayor concentración de defectos (dislocaciones, impurezas, poros, cavidades), que permiten establecer tanto celdas galvánicas como de concentración, y conducen a un típico problema de corrosión por resquicio.
3. Como tercera situación, se puede presentar el ataque altamente localizado, tipo picadura sobre las heterogeneidades estructurales o de composición, generadas en la matriz, o a través de los puntos débiles creados en la capa pasiva por la interferencia del refuerzo.

4. Finalmente, la resistencia a la corrosión del aluminio se atribuye a la formación de una película estable de óxido, y si existe interferencia por parte del refuerzo, presencia de defectos, impurezas o segregaciones en la película de óxido, la resistencia a la corrosión de los compuestos de matriz metálica puede verse comprometida.

- **Influencia de la naturaleza del refuerzo**

Debido a la inercia relativa y a la alta resistividad eléctrica de alúmina ($\sim 10^{14}$ ohm cm), boro y mica ($\sim 10^{13}$ ohm cm), podría esperarse que no hubiera reacción galvánica o que se diera en pequeña extensión con la matriz de aluminio. Sin embargo, se ha demostrado que el refuerzo de Al_2O_3 , pese a su naturaleza aislante, puede dar lugar a la precipitación de fases intermetálicas en su vecindad que aceleren el proceso de corrosión, asociado al par galvánico matriz/partículas intermetálicas, de forma que, las picaduras se inicien preferentemente alrededor de las partículas de refuerzo [103-107]. Tampoco se ha observado efectos galvánicos y cambios aparentes en la densidad de corriente catódica en materiales Al/B; sin embargo, la formación de boruros de aluminio en la intercara durante el proceso de fabricación permite la formación de celdas galvánicas entre matriz y refuerzo [108-110]. La adición de partículas de mica como refuerzo, pese a no detectarse corrientes galvánicas con la matriz, dificulta la formación de una película pasiva continua, proporcionando sitios susceptibles de inicio de corrosión por picadura y resquicio [111,112].

Por otro lado, materiales como el grafito, SiC, TiC y TiB_2 , todos ellos con una conductividad eléctrica elevada, se comportan como nobles, ya que sirven como electrodos inertes en la reducción de protones y oxígeno. Así pues, la matriz metálica debe sufrir corrosión galvánica cuando se encuentre en contacto este tipo de refuerzos.

Estos hechos están apoyados en parte por los estudios de polarización de Hihara y Latanision [113] quienes, usando la teoría de electrodo mixto, estimaron que las corrientes galvánicas generadas por los sistemas acoplados SiC/Al y Grafito/Al en una solución de NaCl al 3.15% en peso, son de 2.5 y 80 veces aproximadamente mayor que las de los materiales desacoplados de aluminio, demostrando la influencia significativa sobre los procesos de corrosión inherente a su presencia y al tipo de refuerzo introducido.

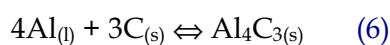
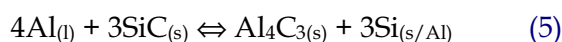
Los materiales compuestos de reforzados con grafito, debido a su elevada conductividad eléctrica [114-117], puede servir como electrodo inerte fundamentalmente en la reducción de oxígeno (fuerza impulsora de la corrosión galvánica), de tal forma que, en soluciones marinas aireadas, se hinchan debido a la formación de productos de corrosión, que puede dar lugar a pérdidas de adherencia y sufrir deslaminación por corrosión galvánica. Además, se sospecha que la difusión de carbono a través del aluminio, puede reducir la integridad de la capa pasiva, haciéndola más susceptible a la rotura [118,119]. No obstante, varios autores sugieren que la aplicación de recubrimientos cerámicos o metálicos sobre el refuerzo, disminuyen la velocidad del proceso de corrosión galvánica entre el aluminio y el grafito, aunque estos resultados no han sido del todo corroborados [120-124].

- Influencia de la intercara matriz-refuerzo

Las características de la región de la intercara matriz/refuerzo constituyen, quizás, el factor más crítico en el comportamiento frente a la corrosión de los MCMM.

Hay que considerar la posibilidad de que se produzca corrosión selectiva de la intercara refuerzo/matriz, como consecuencia de la mayor concentración de defectos. Además, durante el proceso de fabricación puede ocurrir una

reacción entre el refuerzo y la matriz, resultando la formación de alguna fase interfacial, la cual, si es anódica o catódica respecto a la matriz, puede favorecer tanto un proceso de corrosión galvánica como localizada. En aleaciones libres de silicio, tanto el SiC como el grafito son termodinámicamente inestables por encima de la temperatura de fusión, reaccionando para formar carburo de aluminio según las reacciones (5) y (6), que es propenso a la hidrólisis [125-129].



La reacción de formación de Al_4C_3 puede reducirse significativamente usando matrices de Al-Si con contenidos en Si mayores al 7% en peso (desplazando el equilibrio hacia la izquierda en la reacción (5)) [130,131], siguiendo rutas de procesamiento que eviten el contacto prolongado entre el refuerzo y la matriz fundida, o por la aplicación de barreras de difusión, de naturaleza metálica (Cu o Ni [132-135]) o cerámica (SiO_2 [136], K_2ZrF_6 [137] o NiP [138]) sobre el refuerzo, que prevengan la interacción del carbono con el aluminio, además de favorecer la unión matriz-refuerzo y mejorar su comportamiento mecánico [139,140]. Se ha demostrado que la preoxidación del SiC favorece la protección del refuerzo, al interaccionar el SiO_2 formado, con el estado fundido aluminio-magnesio para dar lugar a MgAl_2O_4 y/o MgO de naturaleza altamente estable, además de aumentar la resistencia a la tracción y ductilidad del material [141-147].

b) INFLUENCIA DEL PROCESADO Y LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

En los materiales compuestos, el efecto de la historia del material tendrá gran importancia en su resistencia a la corrosión. Los altos campos de deformación que se generan durante el procesado, debido a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre refuerzo y matriz, dan lugar a

una alta densidad de dislocaciones en la intercara matriz/refuerzo, favoreciendo la precipitación de segundas fases durante el envejecimiento. Cabe esperar, por tanto, que los materiales compuestos, en general, presenten un mayor número de precipitados activos, reflejándose en sus mayores densidades de corriente en los fenómenos de corrosión.

Paciej [93,148] demostró la existencia de una notoria influencia de las variables del proceso de fabricación en la resistencia a la corrosión del material, de tal forma que, para elevados ratios de extrusión y un proceso de solubilización adecuado se consiguen propiedades óptimas frente a la corrosión para materiales obtenidos por métodos pulvimetalúrgicos.

Por otra parte, Ahmad [149-151], realizó ensayos en materiales Al 6013/SiC/20p en soluciones y atmósferas marinas, con objeto de estudiar la influencia de distintos tratamientos térmicos convencionales en la resistencia a la corrosión del material compuesto. Observó que el tratamiento T4 (envejecimiento natural) presenta la menor velocidad de corrosión con relación a los otros dos estados del material (O (recocido) y F (estado de recepción)). Atribuyó esta menor velocidad del proceso corrosivo al tamaño más fino y distribución más homogénea de los precipitados intermetálicos de Mg₂Si. La intercara entre la matriz y estos precipitados fueron considerados como los sitios preferentes para el proceso de picadura de MCMM. El mismo tratamiento para otro tipo de materiales ha dado lugar a resultados similares y han sido apoyados por otros investigadores [102,107,152-155].

En cuanto a la influencia del proceso de fabricación, Forn [156] defiende que los materiales compuestos preparados por forja presentan mayor resistencia a la corrosión que los preparados por moldeo. Para estos últimos materiales, el ataque se produce preferentemente en el agregado eutéctico, observándose picaduras de gran tamaño en la fase alfa y un ataque

generalizado, mientras que para los materiales preparados por forja, las picaduras detectadas son de menor tamaño aunque se apreciaron algunos signos de deslaminación.

Traverso [157] destaca la mayor homogeneidad del material extruído, que permite reducir el número de poros y sitios activos para el inicio de picaduras, mientras que los materiales fabricados por moldeo presentan un mayor grado tanto de cavidades como de porosidad, además de una distribución no homogénea del refuerzo. Indica, además, que la influencia del proceso de fabricación es bastante superior a la presencia de refuerzo.

1.2.5. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO

La exigencia de mayores rendimientos termodinámicos, con objeto de reducir el consumo de combustible, requiere, además de la reducción de la masa global del vehículo, unas temperaturas de trabajo más elevadas, entre 450°C y 500°C, condiciones que ocasionan fenómenos de corrosión a elevadas temperaturas, fundamentalmente debido a los gases producidos en la combustión y a fenómenos de oxidación.

Estudios realizados sobre aleaciones de aluminio, en lo referente a su resistencia a la oxidación, han llegado a la conclusión de que frente a este fenómeno de corrosión la aleación sigue una cinética parabólica propia del crecimiento de una película protectora que, conforme incrementa su espesor, dificulta el avance del proceso oxidativo [158].

No obstante, existen serias discrepancias sobre la composición de dicha película. Algunos investigadores [159,160] defienden la existencia de una película compuesta inicialmente por MgO y Al₂O₃ que, con el tiempo y la

temperatura, evoluciona a espinela MgAl_2O_4 . Este óxido mixto crece en la intercara a partir de sus óxidos originales y supone una barrera frente a la difusión de magnesio hacia el exterior y oxígeno hacia el interior, por lo que su crecimiento reduce el avance de la oxidación. Sin embargo, la formación de espinela está todavía sujeta a controversia y existen discrepancias sobre su posible existencia [161,162]. Además, la presencia de especies con mayor coeficiente de difusión que el catión Mg^{2+} , puede alterar la composición de esta película y, por tanto, sus características protectoras frente a la corrosión. Tal es el caso del Li^+ , en aleaciones Al-Li (serie 8xxx): la formación de Li_2O sobre la superficie óxido/atmósfera reduce la resistencia a elevadas temperaturas de la aleación, debido a su carácter inestable, además de disminuir su resistencia mecánica, al ser menor el contenido de Li disponible para formar fases que permitan el endurecimiento por precipitación [163].

Sin embargo, son pocos los estudios realizados que expliquen la degradación de los materiales compuestos a elevada temperatura y la influencia del grado de refuerzo en el proceso de oxidación. Pese a todo, al igual que ocurre en otros medios o ambientes, la mayoría de los autores concluyen que la intercara entre el refuerzo y la matriz aleación, es el lugar preferente para la nucleación y crecimiento de productos de oxidación, favoreciendo así su deterioro [164].

En 1996, Khanna [165] realizó un estudio de oxidación isotérmica sobre la aleación de Al 6061 reforzada con SiCp y Cf en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 500°C, con el fin de investigar la aplicación de estos composites a elevada temperatura. Llegó a la conclusión de que en ambos tipos de materiales, la intercara entre refuerzo y matriz era la principal zona de nucleación de productos de oxidación. Además, el grado deterioro sufrido aumentaba con el tamaño y con el número de partículas dispersas, debido a un aumento de la superficie de la intercara, siendo mayor para el caso de los

materiales que presentaban grafito como refuerzo, debido posiblemente a la oxidación del carbono por encima de 300°C.

Por otro lado, ensayos de oxidación sobre la aleación de aluminio 6061 con y sin refuerzo de SiC [166] en forma de partículas, a temperaturas superiores a 500°C, durante periodos superiores a 100 horas, demostraron que el comportamiento frente a la oxidación es inferior en los materiales compuestos que en la aleación sin reforzar, asociado a una mayor nucleación de productos de oxidación en la intercara matriz/refuerzo y a una baja continuidad de la película superficial formada en presencia de SiC.

Sharma [167] y Seah [168] en estudios de resistencia a la oxidación sobre materiales Al 6061/albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) con distintos porcentajes de refuerzo (1 al 4% en volumen) observaron la aparición de fracturas en la capa de óxido, posiblemente ocasionadas por los distintos coeficientes de expansión térmica del óxido formado, refuerzo y aluminio, que produce el agrietamiento de la capa de oxidación y deja expuesta a la matriz desnuda a la acción de la atmósfera oxidante.

1.2.6. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE MATERIALES COMPUESTOS Al/SiC

La corrosión de un vehículo es muy sensible a la cantidad de cloruros de las atmósferas marinas y de las sales de deshielo añadidas al pavimento en países de clima continental. La presencia de cloruros incrementa los peligros de corrosión en resquicios y la formación de picaduras, y acelera el deterioro de los recubrimientos de pintura, así como del metal subyacente. La utilización de sales de deshielo es sumamente agresiva en componentes de freno y otras piezas interiores del vehículo, debido a la acumulación de barro ricos en cloruro, que retienen la humedad procedente del asfalto durante mucho más

tiempo que el resto de la superficie, lo que favorece la actuación de pilas de aireación diferencial.

Este fenómeno supone el mecanismo de corrosión más grave que puede encontrarse dentro de la industria del automóvil, ya que a su efecto se debe sumar que estas condiciones ambientales altamente corrosivas coinciden con las áreas donde se concentra una mayor producción y consumo de automóviles (Estados Unidos, Alemania, Francia e Inglaterra entre otros). La potencial aplicación de MCMM Al/SiC en la fabricación de dichos componentes, tanto en atmósferas como soluciones salinas, es obvio, por tanto, que suscite gran interés [169-172].

Se ha demostrado que el ataque localizado por picadura probablemente constituye el problema más importante de corrosión en este tipo de MCMM, pues prácticamente todos los estudios sugieren una mayor susceptibilidad de los sistemas Al/SiC a este tipo de corrosión, que la aleación base [56,102,148,156,156,174-177].

Sin embargo, estudios realizados por Yao [178] recientemente, muestran la existencia de una competencia entre procesos de "*disolución preferencial de la intercara*" (IPD) y el ataque por picadura, de manera que, en los MCMM, el mecanismo IPD anula parcialmente el proceso de picadura y, por tanto, reduce su extensión. La diferencia de coeficiente de expansión térmica entre SiC y Al crea zonas de deformación plástica cerca de la intercara matriz/refuerzo durante el enfriamiento. Como resultado, la integridad de la película de óxido superficial en esta zona suele estar dañada, posibilitando la disolución preferencial de la intercara. Es posible, por tanto, que a través del mecanismo IPD se disuelvan posibles sitios con tendencia a la nucleación de picaduras (puntos activos), por lo que, la naturaleza del ataque Al/SiC parece ser bastante más compleja que exclusivamente un ataque por picadura.

No obstante, muchos investigadores mantienen que la intercara SiC/Al, concentra los principales motivos de debilitamiento de la capa protectora, focalizando un ataque mayor [129,179-182], ya sea por picadura o por resquicio. Feng [183], en estudios realizados sobre el composite Al 2024/SiCp con distintos volúmenes de refuerzo, llegó a la conclusión de que los composites eran menos resistentes a la iniciación de picaduras, observándose un aumento del número de sitios activos con el aumento de volumen de refuerzo y que el ataque ocurría en las intercara SiC/Al y Al/compuestos intermetálicos ricos en cobre. Según Feng, la precipitación de Al_2CuMg , Al_2Cu o la segregación de Mg en la intercara matriz/refuerzo, proporcionan sitios de nucleación para la corrosión localizada por formación de celdas galvánicas próximas a la matriz.

Por otra parte, durante el proceso de fabricación se generan defectos (resquicios y poros) en la intercara matriz/refuerzo, donde existe impedimento para la entrada de oxígeno. Tales defectos actúan, por tanto, como ánodos, disolviendo el metal y disminuyendo el pH en su proceso de hidrólisis [184,185]. Según Gupta [186], este tipo de defectos aumenta con la fracción en volumen de partículas, por lo que la susceptibilidad a la corrosión del material se incrementa con el porcentaje en refuerzo.

Sin embargo, varios autores discrepan sobre la localización del inicio del ataque por picadura: Buarzaiga [187], en materiales Al A356/SiCp, postula que la zona de aparición de picaduras difiere en función de la concentración de Cl, de tal forma que, para bajas concentraciones el ataque por picadura ocurre preferentemente en la intercara Al/ $FeSiAl_5$, mientras que para concentraciones más elevadas, el ataque se localiza en las intercara SiC/Si y SiC/Al. Por otro lado, Hihara [118] concluye que, en condiciones de circuito abierto, las picaduras nuclean preferentemente cerca del SiC como resultado de su efecto galvánico, mientras que si el material es polarizado anódicamente, las picaduras no se confinan a estas intercara.

Kiourtsidis [188,189] sugiere que, el inicio de picaduras en sistemas Al 2024/SiCp, se desarrolla en el centro de las dendritas donde existe deficiencia en Cu (carácter anódico), y luego se propaga totalmente por la dendrita, mientras que la intercara matriz/refuerzo no afecta al proceso. Shimizu [153] postula, en estudios realizados sobre sistemas Al 6061 y 7075 con refuerzos de SiCf que la iniciación de picaduras no está limitada a la intercara matriz/refuerzo, sino que se distribuye aleatoriamente sobre la superficie. Finalmente, Bache [170] defiende que la presencia de SiC no es requisito previo para el proceso de picadura en comparación con la composición de la matriz.

En cuanto a la extensión del ataque, es de esperar menor tamaño de las picaduras en los composites debido a la presencia de SiC, que inhibe el crecimiento de las picaduras, y no hay razón para asumir que la propagación de las picaduras se vea influida por la presencia de refuerzo, aunque no existe total acuerdo con respecto a esta conclusión. Algunos autores [153,190,191] afirman que el crecimiento de la picadura es más rápido para los MCMM, debido a la generación de resquicios por disolución de la matriz alrededor de las partículas.

Sin embargo, muchos de los investigadores [56,129,153,181,185,192-195], sugieren que la adición de SiC aumenta el número de picaduras formadas, pero éstas son más pequeñas y superficiales respecto a la aleación base, debido fundamentalmente a velocidades de penetración menores. El número total de precipitados intermetálicos en los composites es considerablemente mayor que en la aleación sin reforzar para idéntico tratamiento térmico. Consecuentemente, los sitios favorables para la iniciación de picaduras en los composites son mucho más numerosos. Además, los lugares de rotura de la película pasiva están fuertemente influenciados por la presencia del refuerzo y la concentración de cloruros, observándose velocidades de repasivación mucho menores para MCMM respecto a la aleación base [173,196-199].

Trzaskoma [194,200] determinó, que el diámetro de las picaduras es alrededor de un orden de magnitud más pequeño en MCMM que en su aleación base. Sus estudios resuelven que el ataque en la aleación base es facetado, probablemente a lo largo de los planos {100}, típico en el aluminio y propio de un ataque más lento, controlado por procesos de activación. Sin embargo, en los composites el ataque no se produce en direcciones cristalográficas, y se observan elevadas velocidades de disolución y atribuidas a la presencia de SiC y a las tensiones residuales provocadas, que favorecen una disolución más rápida de los átomos (control por difusión), dando lugar a una morfología de picadura hemiesférica o elíptica con un interior suave. Este mecanismo también ha sido determinado por Ahmad [56]. Según Buarzaiga [201] y Rawat [202] los cambios microestructurales provocados por la introducción del refuerzo, modifican también el mecanismo de corrosión por picadura y dan cuenta de picaduras de diferente morfología en el MCMM respecto a la aleación base.

Con respecto a la influencia del refuerzo de SiC sobre los parámetros electroquímicos, la mayoría de los autores [203-209] postulan que la introducción de refuerzo no tiene ninguna influencia sobre los valores de potencial de picadura pero, sin embargo, su introducción estimula el proceso de corrosión, induciendo la reacción catódica de reducción de oxígeno, que se ha interpretado como la fuerza principal en el proceso de corrosión [173]. Se concluye, por tanto, que el proceso de picadura está dominado por la composición de la matriz, mientras que la naturaleza del refuerzo juega un papel secundario y que E_{pic} es independiente del tamaño y porcentaje de refuerzo utilizado, aunque esta conclusión todavía se encuentra bajo discusión [187,190].

Saxena [193] y Bhagat [210] aseguran que la presencia de SiC en aleaciones de aluminio provoca una ligera disminución del potencial de

corrosión y un aumento de la densidad de corriente catódica. Según Griffiths [211], este aumento en la densidad de corriente es debido principalmente a la gran área de partículas intermetálicas presente en MCMM respecto a la aleación base. Además, la actuación del SiC es función de la presencia o no de O₂ en el medio: en soluciones aireadas, el SiC sirve de soporte para la reducción del oxígeno, mientras que en soluciones desaireadas la densidad de corriente catódica sobre el SiC es muy pequeña, dando a entender una posible actuación del SiC en el proceso catódico de reducción del oxígeno [173].

Otro factor que puede influir en el proceso de corrosión de sistemas Al/SiC es la geometría y tamaño del refuerzo. Todas las investigaciones sugieren que el aumento del área superficial de refuerzo incrementa la severidad del ataque, debido a la intervención del SiC en el proceso de reducción catódica, modificando, además, la forma y propagación de las picaduras [212]. Basándose en estas premisas, se ha observado una mayor severidad del ataque en presencia de refuerzos en forma de fibras que en forma de partículas debido a su más elevada relación longitud/diámetro que incrementa el área superficial expuesta [193,213] y cuanto mayor es el tamaño de partícula, por los mismos motivos [203,214,215].

Las mayores discrepancias aparecen, sin embargo, en la posible presencia o no de un par galvánico SiC/Al. Existe una gran controversia en este aspecto, ya que son muchos autores los que están de acuerdo con la aparición de este par galvánico, que aceleraría y localizaría el proceso de corrosión [113,173,178,203,204,216], mientras que no son menos los que optan por un proceso de corrosión galvánica inapreciable [188,189,202,211,214,217]. La existencia de un par galvánico SiC/Al depende en gran medida del grado de pureza y la estructura cristalina del carburo de silicio, que influyen sobre su resistividad eléctrica (10^{-5} a 10^3 ohm cm [218]). Sin embargo, el SiC podría

actuar como electrodo inerte en la reducción de protones y oxígeno, por lo que sería posible corrosión galvánica con el aluminio.

Según Hihara [118], en soluciones desaireadas y cloruradas, las aleaciones y sus MCMM se pasivan en condiciones de circuito abierto. La reducción de protones de forma aislada no puede polarizar al composite o a la aleación al potencial de picadura, ya que se requiere la reducción de oxígeno para que esto ocurra. En soluciones aireadas y cloruradas, los potenciales sí son próximos al de picadura, y la corrosión galvánica entre el aluminio y el SiC puede ser significativa. El aluminio por sí solo posee una excelente resistencia a la corrosión en soluciones cloruradas y aireadas debido a la carencia de lugares catódicos. Esta ventaja natural puede ser anulada, en medios aireados y clorurados, al igual que ocurre con las fases intermetálicas nobles, por la adición de partículas catódicas de SiC al aluminio ultrapuro, en cantidades suficientes que permitan polarizar a éste a potenciales de picadura. El grado de corrosión será, por tanto, proporcional a la fracción de área de SiC. Partiendo de estas premisas, Hihara demostró que, en soluciones desaireadas el composite y la aleación se corroen a la misma velocidad, mientras que en soluciones aireadas el composite se corroe un 40% más rápido que la aleación de la matriz.

Como conclusión, decir que existe unanimidad en cuanto a la influencia del SiC sobre el proceso de corrosión de forma indirecta, al modificar la microestructura de la matriz, ya sea alterando la distribución de las fases intermetálicas (de posible efecto galvánico) o introduciendo tensiones residuales en el material, como consecuencia de la distinta contracción térmica entre el refuerzo y la matriz. También es probable que la intercara SiC/Al proporcione sitios preferentes de nucleación de ataque, a causa de la posible formación de discontinuidades en la película de óxido superficial e impidiendo la formación de una capa no porosa. Por otra parte, el hecho de que en la fabricación de MCMM prácticamente cada pieza sea única, dificulta la

comparación de resultados y la generalización de conclusiones, pudiendo ser la causa de varias de las discrepancias encontradas, aunque, en resumen, se puede decir que el comportamiento frente a la corrosión es inferior en los composites que en las aleaciones sin reforzar.

1.2.7. MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO

La mayoría de los sistemas de protección empleados en este tipo de materiales, se encuentran en fase de desarrollo, aunque se tiende a utilizar el mismo tipo de recubrimientos o sistemas de protección que han sido diseñados, o se están diseñando en la actualidad, para las aleaciones de aluminio. Por tanto, en lo que se refiere a métodos de protección, el avance del aluminio como de sus materiales compuestos derivados es paralelo [219,220]. Sin embargo, la poca adhesión y mojabilidad entre el recubrimiento y el refuerzo o las diferencias en las propiedades electroquímicas de la aleación y el composite pueden convertir un buen sistema de recubrimiento para la aleación, ineficaz para el material compuesto. Está demostrado que, en todos los casos, la eficacia del sistema es menor en estos últimos que para su aleación matriz [221-225]. La reducción de esta efectividad parece estar influida, además, por la intercara refuerzo/aluminio y por su presencia dentro de la película de óxido protectora, que reduce sus características frente a la corrosión [205].

El anodizado es sin duda el método de protección convencionalmente aplicado, ya que permite la formación de una película de óxido de aluminio de elevado espesor que aumenta la resistencia del material, tanto mecánica como frente a la corrosión [226-231]. Al igual que en aleaciones de aluminio, el anodizado en ácido sulfúrico de los MCMM con base aluminio se ha encontrado como la técnica de protección más efectiva, y por ello más estudiada, encontrándose significativas mejoras en la resistencia a la corrosión

[232]. Sin embargo, se ha observado que la presencia de SiC disminuye la efectividad de la capa, y los tiempos detectados para la aparición de picaduras y grietas de corrosión son menores [233,234].

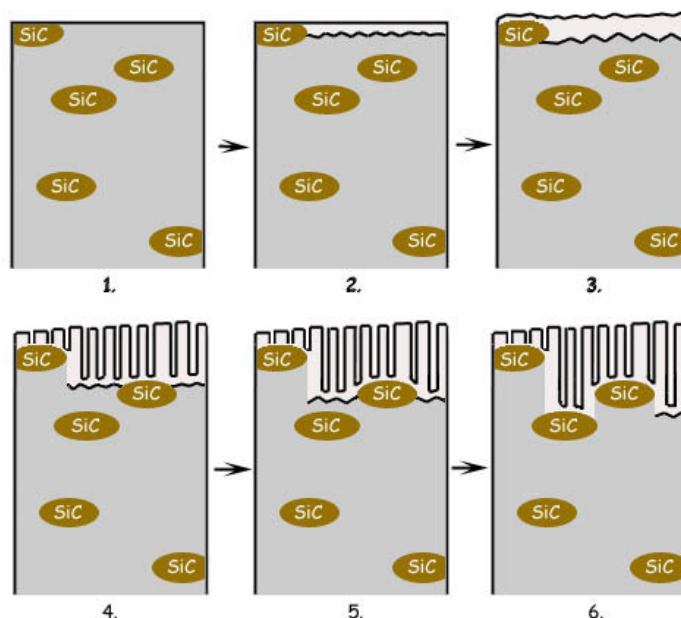


Figura 4. *Mecanismo de formación de la capa de anodizado en MCMM de sistemas Al/SiCp.*

La presencia de refuerzo dificulta la formación de una barrera continua y uniforme en espesor (figura 4), debido a la resistencia que ofrece al crecimiento de la capa, provocando la formación de poros a su alrededor o cavidades si es eliminado durante el proceso de anodizado [235]. Además, se ha demostrado que la eficacia de protección del anodizado disminuye con el aumento del porcentaje de refuerzo [181,192,236-238].

Por otro lado, los recubrimientos químicos de conversión son mucho más finos y menos duraderos que el anodizado, pero presentan la ventaja de una mayor velocidad de aplicación y economía, además de ser una excelente base para pinturas. Dentro de este tipo de recubrimientos, el inhibidor más estudiado e importante es el ión cromato Cr(VI). Sin embargo, la formación de películas de conversión con ión cromato (VI) en materiales compuestos de

matriz de aluminio no es viable, ya que debido al menor espesor de la película formada, la generación de poros y/o grietas por la presencia de refuerzo, permite la penetración de la solución en la intercara del óxido metálico. Por otra parte, su aplicación es cada vez más reducida debido a la elevada toxicidad del catión Cr(VI), de carácter cancerígeno [239,240].

En cuanto a los mecanismos de protección catódica, los sistemas más utilizados son ánodos de sacrificio (aleaciones Alclad y sales de Zn), inviables para largos periodos de tiempo; y corriente impresa, aunque se debe tener especial atención a los posibles fenómenos de sobreprotección, que pueden aumentar la alcalinidad de la superficie metálica dando lugar a una severa corrosión del material de carácter generalizado [241].

Actualmente, se ha identificado la conversión lantánida con sales de cerio como alternativa a la conversión crómica. Las sales de cerio actúan habitualmente como inhibidores catódicos [242], por formación de una mezcla de óxidos e hidróxidos de Ce en estados III y IV, que se depositan sobre las zonas catódicas reemplazando lentamente a la película natural de óxido. Se disminuye, así, el área catódica efectiva y, por tanto, la velocidad del proceso de reducción catódica, en el cual podría participar tanto las partículas intermetálicas como el refuerzo [243-255]. No obstante, no está muy claro el efecto que produce este tipo de tratamiento sobre los potenciales de corrosión y picadura, existiendo varias discrepancias al respecto [173,202,256,257]. Por otra parte, las condiciones óptimas requeridas para este proceso de conversión, tampoco han sido fijadas definitivamente [248,256,258-260].

En cuanto al empleo de recubrimientos orgánicos, se ha demostrado que las películas epoxi presentan una excelente adherencia, pero son susceptibles de presentar defectos en la superficie por la presencia de refuerzo, que pueden dar lugar a fenómenos de corrosión filiforme y deslaminación [261,262].

Los recubrimientos sol-gel, fundamentalmente de SiO_2 , son capaces de reducir la velocidad de corrosión en tres órdenes de magnitud, ampliando de forma extraordinaria el campo de pasividad del material [263,264]. Este proceso presenta una gran flexibilidad en la morfología y la constitución de la película protectora, siendo la velocidad de gelificación y secado los parámetros que determinan la porosidad y densidad del recubrimiento [265]. La resistencia de la película protectora aumenta con el tiempo, posiblemente debido a que los cationes Al^{3+} son bloqueados en el recubrimiento y reemplaza al silicio en la intercara para formar una película mixta, donde el óxido de aluminio se localiza en los defectos y controla el desarrollo de ampollas y picaduras [266].

En la actualidad, la modificación superficial por láser permite obtener una película amorfa, virtualmente libre de límites de grano, segregaciones y precipitados interfaciales, de baja porosidad y con ausencia o reducción del número de partículas de refuerzo expuestas en la superficie, ya que quedan inmersas debajo de una fina y homogénea película de la aleación matriz. Este tratamiento permite reducir el tamaño y número de las picaduras, y la velocidad de corrosión en, al menos, un orden de magnitud, sin causar significativos cambios microestructurales en el interior del material [267-271].

Finalmente, la formación de películas de carbono por evaporación sobre las aleaciones de aluminio en condiciones adecuadas de tratamiento, son capaces de reducir en dos órdenes de magnitud la densidad de corriente y ennoblecer el potencial de corrosión en aproximadamente 100 mV. La deposición de este tipo de películas con adecuados espesores, puede anular la formación de picaduras de carácter estable y reducir el número de picaduras metaestables presentes en la superficie, por lo que se incrementa la capacidad de repasivación del material. Su aplicación todavía no se ha enfocado hacia los MCMM, pero los prometedores resultados obtenidos apuntan hacia su posible utilización sobre estos materiales en los próximos años [272-274].



2. OBJETIVOS

*"Hay que haber vivido un poco para comprender
que todo lo que se persigue en esta vida sólo se consigue
arriesgando a veces lo que más se ama."*

André Gide

2. OBJETIVOS

En esta memoria se pretende obtener, en conjunto, un análisis global del comportamiento frente a la corrosión de materiales compuestos de matriz metálica de aluminio preparados por moldeo reforzado con partículas de SiC, en distintos ambientes agresivos, prestando especial atención sobre la influencia de la incorporación del refuerzo, la presencia de aleantes en la matriz y la influencia de la aplicación de recubrimientos activos cerámicos sobre el refuerzo.

2.1. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS A3xx/SiC/xxp

En una primera parte del trabajo se realiza un estudio sobre la influencia del grado de refuerzo (porcentaje en volumen de SiCp) y de la composición de la matriz, en la resistencia a la corrosión de cuatro materiales compuestos comerciales preparados por moldeo. Los estudios que se llevaron a cabo se enumeran en función de la naturaleza del ambiente agresivo al que estuvieron expuestos los materiales y son comentados a continuación:

1. Resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas, que engloba la determinación de la ley cinética mediante ensayos gravimétricos y termogravimétricos; variación de las propiedades mecánicas en forma de microdureza Vickers; y caracterización, morfología, composición y mecanismo de nucleación y crecimiento de la película de oxidación formada, de todos los materiales cuando son expuestos a temperaturas comprendidas entre 350°C y 500°C en atmósfera oxidante.
2. Resistencia a la corrosión en atmósferas húmedas (98% H.R. y 80% H.R.) y temperaturas (50°C y 25°C) variables simuladas en cámara

climática. Este estudio engloba la determinación de la ley cinética que siguen los materiales en el proceso de corrosión; y la caracterización, morfología, composición y el mecanismo de nucleación y crecimiento de la película de productos de corrosión formada.

3. Resistencia a la corrosión en atmósferas marinas, en condiciones simuladas en cámara de niebla salina según las especificaciones de la norma ASTM B 117, englobando el estudio de la ley cinética del proceso de corrosión y el mecanismo de ataque, nucleación y crecimiento de la película de productos de corrosión.
4. Resistencia a la corrosión por picadura en soluciones de 6% en masa de FeCl_3 , según las especificaciones de la norma ASTM G48-76 (Método A). Se determina la ley cinética mediante ensayos gravimétricos, y un estudio del mecanismo de ataque y grado de deterioro de cada uno de los materiales.
5. Resistencia a la corrosión en soluciones con distinta concentración de anión cloruro, mediante métodos gravimétricos y electroquímicos; y la caracterización, mecanismo de ataque, nucleación y crecimiento de los productos de corrosión.

2.2. INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL SOBRE EL REFUERZO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS AA6061/SiC/20p

Por último, se ha evaluado la influencia del empleo de recubrimientos activos de SiO_2 sobre las partículas reforzantes de SiC en la resistencia a la

corrosión, del material compuesto AA6061/SiC/20p. Se llevaron a cabo los siguientes estudios:

1. Resistencia a la corrosión en atmósferas agresivas de humedad simuladas en cámara climática (98% H.R. a 50°C), con objeto de determinar la determinación de la ley cinética que siguen los materiales en el proceso de corrosión, y la caracterización y el mecanismo de nucleación y crecimiento de los productos de corrosión.
2. Resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas, que engloba la determinación de la ley cinética mediante ensayos gravimétricos y la caracterización de la película de oxidación formada en todos los materiales cuando son expuestos a temperaturas de 500°C en atmósferas oxidantes.



3. PROCEDIMIENTO **EXPERIMENTAL**

*“Es fácil saber cuando va uno por el buen camino:
éste es siempre de subida.”*

Ralph Waldo Emerson

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS A3xx/SiC/xxp

3.1.1. MATERIALES EMPLEADOS

Los materiales objeto de estudio, proporcionados por TEMPONIK (empresa afiliada a DURALCAN Corp.), fueron los composites comerciales F3N.10S (A360/SiC/10p), F3N.20S (A360/SiC/20p), F3D.10S (A380/SiC/10p) y F3D.20S (A380/SiC/20p), fabricados por Infiltración Bajo Presión (*Pressure Die Casting*), método mediante el cual, la aleación fundida junto con el refuerzo se inyectan a presión en el molde a elevadas velocidades, permitiendo una rápida solidificación y dando lugar a microestructuras bastante homogéneas, con baja concentración de defectos (poros, rechupes, etc.).

Tabla 4. Composición de los materiales estudiados
(% en masa de elementos y % en volumen de refuerzo).

Material	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr	%Vol. SiC
A360/SiC/20p	9.96	0.94	0.004	0.64	0.64	0.007	0.002	0.006	0.09	0.01	21.32
A360/SiC/10p	9.94	0.89	0.007	0.62	0.63	-	-	0.013	0.08	mod.	10.82
A380/SiC/20p	10.07	0.97	3.13	0.59	0.39	1.44	0.003	0.01	0.08	0.01	19.38
A380/SiC/10p	9.96	0.79	3.45	0.41	0.43	1.39	-	0.03	0.08	mod.	9.67
A361	10	0.45	< 0.1	0.15	0.35	-	-	< 0.1	-	-	-

Los cuatro materiales, presentan como matriz la aleación Al-10%Si, con distintos porcentajes de refuerzo (10 ó 20% en volumen en forma de partículas de SiC). Como material de referencia se ha utilizado una aleación Al-Si de moldeo, A361, de composición semejante a las matrices de los MCMM

estudiados. La composición química de los cinco materiales estudiados se muestra en la tabla 4.

- Los materiales A380/SiC/xxp presentan Cu y Ni en su composición, y poseen una elevada resistencia mecánica y excelente resistencia a la fatiga, y son idóneos para la fabricación de cajas de cambio, discos de freno y embrague, pistones, bielas, etc., piezas que están sometidas a un elevado desgaste.
- Los materiales A360/SiC/xxp, libres de Cu y Ni, están especialmente diseñados para aplicaciones en ambientes sensibles a la corrosión, pero su resistencia mecánica es inferior, aunque también lo es su coste económico. Encuentra campo de aplicación en el mismo tipo de componentes que los anteriores, pero de menor responsabilidad donde el desgaste de la pieza es menor.

3.1.2. PREPARACIÓN PREVIA DE LAS MUESTRAS

Se ha partido de piezas de aproximadamente 30 x 20 x 3 mm, que han sido cortadas a partir de sus correspondientes lingotes. Las muestras, una vez cortadas, se homogeneizaron durante 2 horas a 500°C seguido de un temple final en agua. Con este tratamiento se consigue la homogeneización y el alivio de tensiones del material, y se evitan las segregaciones típicas de los productos de moldeo.

Para la realización de los ensayos gravimétricos se prepararon normalmente muestras desbastadas con papel Buehler hasta granulometría P1200 por las seis caras, utilizando agua como agente lubricante. Posteriormente, fueron lavadas con abundante agua y se secaron posteriormente con alcohol isopropílico y aire caliente, siguiendo las

especificaciones de la norma ASTM G1-81 [275]. Se determinaron las dimensiones mediante un calibre digital modelo *Sylvac S225* de precisión $\pm 0,01$ mm y su masa con una balanza analítica modelo *Sartorius BP 211D* de precisión $\pm 0,00001$ g.

Por otro lado, tanto para la caracterización microestructural, como para el estudio del mecanismo de nucleación y crecimiento de los productos de corrosión, se prepararon muestras pulidas con pasta de diamante de $0.1 \mu\text{m}$, cuyas dimensiones fueron aproximadamente $10 \times 10 \times 3$ mm.

3.1.3. EQUIPAMIENTO UTILIZADO EN LA CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES Y DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Para el estudio de la microestructura de los materiales y la caracterización de los productos de corrosión se han utilizado tanto técnicas microscópicas como difractométricas. El equipamiento utilizado se describe a continuación:

- Microscopio Óptico (MO) *REICHERT MEF4 A/M* con cámara fotográfica *YASHICA 108 MULTIPROGRAM* incorporada.
- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) *JEOL JSM-6400* con un sistema de análisis *OXFORD LINK PENTAFET 6506*, que permite realizar análisis EDS (espectroscopía de energías dispersas), mapping de RX, profile-line y BSE (imagen por electrones retrodispersados).

- Microscopio Electrónica de Barrido con cátodo de Emisión de Campo (MEBEC) *LEO* modelo 982 *GEMINI* que presenta un tamaño de haz inferior y una mínima dispersión de energía, lo que aumenta el poder de resolución del microscopio y permite, por tanto, trabajar a menores voltajes de aceleración, lo que posibilita diferenciar detalles superficiales que son imposibles de apreciar con un MEB convencional.
- Microscopio de Fuerzas Atómicas (MFA) *AUTOPROBE* modelo *CP* que permite obtener, en el caso de que exista contacto con la muestra, imágenes topográficas, relieve y rugosidad de estructuras superficiales con resolución vertical a escala atómica.
- Difractómetro de RX modelo *PHILIPS X'PERT*, con K_{α} de Cu (1.54056 Å) que permite la obtención de difractogramas bajo incidencia normal (90°) y rasante (usualmente se utilizaron ángulos de 0.1°, 0.5° y 1°). Estos últimos proporcionan información sobre la naturaleza de los constituyentes de las capas más superficiales presentes en el material, que con frecuencia para el tipo de ensayos realizados, suelen ser productos de oxidación o corrosión.

3.1.4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES

Para la caracterización microestructural se prepararon muestras pulidas, que posteriormente se atacaron con una solución de HF al 0.5% durante aproximadamente 45 s para revelar los constituyentes del material. Se utilizó microscopía óptica y electrónica de barrido, así como difracción de RX (DRX)

bajo incidencia normal, como técnicas complementarias para la caracterización de las principales fases constituyentes de cada uno de los materiales.

3.1.5. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS

El comportamiento de los materiales compuestos frente a fenómenos de oxidación a elevada temperatura se estudió mediante ensayos gravimétricos y termogravimétricos, que permitieron determinar la ley cinética del proceso que sigue cada uno de los materiales y evaluar la estabilidad de la película de oxidación formada; ensayos de microdureza Vickers, para observar las posibles modificaciones de resistencia mecánica durante el proceso; y microscopía electrónica con el fin de caracterizar la película de productos de oxidación formada, así como su mecanismo de nucleación y crecimiento.

a) ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

Las temperaturas de ensayo fueron 350, 400, 450 y 500°C, para tiempos máximos de exposición de 80 días. Para los ensayos se utilizó un horno de mufla *Carbolite*, apoyando las muestras sobre dos de sus aristas opuestas para maximizar la superficie de exposición y siguiendo en todo momento las especificaciones de la norma ASTM G54-84 [276]. Una vez ensayadas, las muestras fueron recogidas en crisoles y se pesaron una vez que habían sido enfriadas al aire a temperatura ambiente.

b) ENSAYOS TERMO-GRAVIMÉTRICOS

El análisis termo-gravimétrico es una técnica de análisis térmico que permite determinar in-situ la pérdida o ganancia de masa en función de la

Procedimiento Experimental Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

temperatura, mediante la aplicación de una corriente forzada de aire. Los estudios se realizaron con una termobalanza comercial *SETARAM* modelo *SETSYS 16/18 (TG/DTG)*. Se llevó a cabo el ensayo de todos los materiales durante 1 hora a temperatura constante de 500°C (Análisis Térmico Gravimétrico Isotérmico), para tener conocimiento de la cinética que siguen todos los materiales en los primeros estadios del proceso de oxidación. El área de exposición, limitada por el tamaño del portamuestras de la termobalanza, fue de aproximadamente 0.04 cm².

c) ENSAYO DE MICRODUREZA VICKERS

Se cortaron probetas de aproximadamente 10 x 10 x 3 mm de cada una de las muestras ensayadas por gravimetría. Una muestra del material homogeneizado se desbastó hasta granulometría P1200 por una cara, y el valor de microdureza se tomó como referencia a tiempo cero. En el caso de las muestras ensayadas, se realizaron dos medidas, una obtenida por una cara desbastada a P1200 y otra sin desbastar, con objeto de evaluar la posible variación de la microdureza del sustrato metálico y de la superficie del material en presencia de la película de óxido. Se realizaron diez medidas de microdureza por cada cara con el fin de obtener datos representativos. Se utilizó un microdurómetro Vickers *AKASHI* modelo *AVK-AII* y como condiciones de medida se estableció una carga de 5 kg y un tiempo de penetración de 20 s.

d) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido muestras sometidas a 500 y 450°C de forma superficial y transversal, para observar la morfología de la capa de oxidación y de sus respectivos constituyentes y determinar la naturaleza de los óxidos formados en la superficie, su forma de crecimiento y propagación hacia el interior.

Procedimiento Experimental Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

El estudio de la estequiometría de los distintos óxidos formados en las capas más superficiales del material se realizó mediante DRX bajo incidencia rasante, para las condiciones más agresivas de ensayo (500°C).

Finalmente, para realizar un seguimiento de la nucleación y crecimiento de la capa de óxido se prepararon muestras pulidas de cada material que fueron expuestas a 500°C durante 7 días y, posteriormente analizadas mediante MEB y MEBC.

3.1.6. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS

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. Las condiciones establecidas para el estudio fueron:

- 80% H.R., 25°C
- 80% H.R., 50°C
- 98% H.R., 25°C
- 98% H.R., 50°C

,donde H.R. es la humedad relativa de la atmósfera de ensayo.

a) ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

Se prepararon probetas para cada uno de los tiempos (máximo 80 días) y condiciones de ensayo. Las muestras, una vez ensayadas, se lavaron con agua destilada, secadas con alcohol isopropílico y aire caliente y finalmente pesadas.

b) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Para observar las características de la película de productos de corrosión formada en la superficie, se analizaron, mediante microscopía electrónica de barrido, muestras sometidas durante 80 días para cada una de las atmósferas simuladas y cortes transversales de las sometidas a las condiciones más severas (98% HR y 50°C). El estudio se completó mediante la caracterización de los constituyentes de la capa de óxido por DRX bajo incidencia rasante y normal.

Por otra parte, para seguir la evolución de la morfología de la superficie expuesta al medio agresivo (nucleación y crecimiento de la película de oxidación), se prepararon muestras pulidas que fueron expuestas a las cuatro condiciones de ensayo para tiempos de 1, 2 y 4 días, que posteriormente fueron caracterizadas por MEB.

3.1.7. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS SALINAS

Se estudió la resistencia a la corrosión en medios fuertemente clorurados en una cámara de ensayos de niebla salina (figura 5). Este tipo de ensayo permite establecer el comportamiento de los materiales frente a ambientes marinos de forma acelerada. Los ensayos se realizaron siguiendo las especificaciones de la norma ASTM B 117-85 [277].

a) ENSAYO GRAVIMÉTRICO

Se utilizaron muestras de cada material, para cada tiempo de ensayo (tiempo máximo de exposición 28 días), a las que se les practicó un pequeño orificio de 1 mm de diámetro, próximo a uno de los extremos.

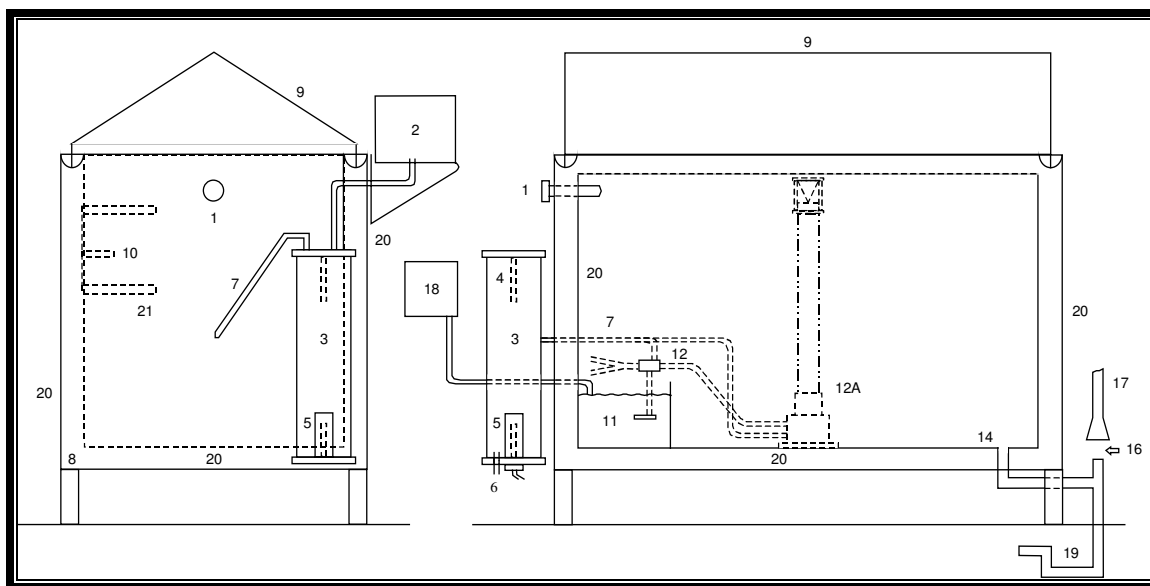


Figura 5. Esquema del equipo de cámara de niebla salina.

- 1.- Termómetro y termostato para controlar el calentamiento
- 2.- Mecanismo automático de control del nivel de agua
- 3.- Torre de humidificación
- 4.- Regulador automático de temperatura
- 5.- Calentador de inmersión
- 6.- Entrada de aire con múltiples aperturas
- 7.- Tubo del aire para la pulverización
- 8.- Zona de calentamiento en la base
- 9.- Tapa con bisagras
- 10.- Soportes para las varillas que sustentan las muestras
- 11.- Depósito interno
- 12.- Boquilla de pulverización sobre el depósito
- 12 A.- Boquilla de pulverización alojada en la torre de dispersión
- 13.- Cierre hermético del agua
- 14.- Combinación de sumidero y escape
- 16.- Separación total entre la tubería de desagüe y la combinación de sumidero y escape para evitar succiones indeseables o pérdidas de presión
- 17.- Tubería de desagüe
- 18.- Mecanismo automático de control del nivel del depósito
- 19.- Trampilla de desagüe
- 20.- Aire o camisa de agua
- 21.- Mesa o estante de ensayo

Procedimiento Experimental Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

Una vez practicado el orificio, las muestras se homogeneizaron a 500°C durante 2h seguido de un temple en agua. La preparación superficial y la determinación de la masa inicial se realizaron mediante el procedimiento habitual, mientras que el área efectiva de la muestra fue calculada según las especificaciones de la norma ASTM G 31-72 [278]. Posteriormente, se suspendieron de un hilo de nylon en el interior de la cámara de niebla salina, de manera que formaran un ángulo entre 15 y 30° con la vertical y de forma que permitieran la libre distribución de la niebla salina sobre todas las muestras. Después del ensayo, las muestras se lavaron con abundante agua a temperatura no superior a 35°C con el fin de eliminar de la superficie los depósitos salinos, siendo secadas después con aire caliente.

La niebla salina se originó a partir de una disolución acuosa con un 5% en masa de NaCl, con un pH entre 6.5 y 7.2. La presión de atomización se situó entre 69 y 172 kN/m², según la norma ASTM B 117-85 [277].

b) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Con objeto de estudiar el grado de deterioro de los materiales y las características de la película formada, se caracterizaron, tanto por microscopía electrónica de barrido y como difracción de RX bajo incidencia normal y rasante, muestras ensayadas después de 28 días de exposición, superficialmente y de forma transversal. Por otra parte, el mecanismo de la nucleación y el crecimiento de la película de corrosión se estudió a partir del análisis de muestras pulidas expuestas durante tiempos de 3 horas y 2 días por MEB.

3.1.8. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURA EN FeCl₃

El FeCl₃ es un agente fuertemente oxidante (sal de Fe(III)) que además por disociación en medio acuoso da lugar a iones Cl⁻ libres, por lo que es un

ambiente muy apto para el ataque por picadura en aquellos materiales de carácter pasivable (aceros inoxidable, aleaciones de aluminio, etc.).

a) ENSAYO GRAVIMÉTRICO

El ensayo se realizó siguiendo en todo momento las especificaciones de la norma ASTM G48-76 [279], por lo que las muestras, en este caso, únicamente se desbastaron por las seis caras hasta papel de granulometría P120, siendo el resto de la preparación superficial la habitualmente utilizada.

Una vez realizada la preparación previa, las muestras, suspendidas en un soporte de vidrio, fueron sumergidas en una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 6% en masa a temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Posteriormente, se mantuvieron en este medio durante un máximo de 72 horas, tomando medidas de variación de masa para tiempos intermedios. Para cada medida se eliminaron los residuos procedentes del proceso de corrosión mediante un lavado previo con agua destilada más otro posterior con alcohol isopropílico en baño de ultrasonidos durante 10 minutos, para asegurar la eliminación de las impurezas contenidas en el interior de las picaduras. Las muestras fueron secadas en horno durante 30 minutos a 105°C , dejándolas enfriar 10 minutos al aire antes de volver a ser introducidas en el medio de ensayo.

b) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Se utilizaron las muestras sumergidas durante 72 horas en el medio de ensayo para el estudio, mediante MEB, de la extensión del ataque y el grado de deterioro de los materiales. Debido a naturaleza soluble de los productos de corrosión no se realizó ningún estudio sobre el mecanismo de nucleación y crecimiento de los posibles productos de corrosión.

3.1.9. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS

Se estudió el comportamiento frente a la corrosión en medios acuosos con distintas concentraciones de iones Cl^- . Los medios utilizados fueron soluciones de 1, 2 y 3.5% NaCl en masa, con el fin de determinar la influencia de la concentración del ión cloruro sobre el proceso de corrosión. Para la realización de este estudio se utilizaron tanto métodos gravimétricos como electroquímicos, con el fin de obtener una explicación global del comportamiento frente a la corrosión de los materiales.

a) ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

Los ensayos gravimétricos se realizaron utilizando un baño termostático a 25°C, en el cual las muestras se sumergieron en soluciones de 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl (dos muestras de cada material para cada una de las concentraciones), suspendidas en un soporte de plástico. Se determinaron los cambios de masa para un tiempo máximo de 28 días.

Se realizaron tres tipos de ensayo gravimétrico, 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 se diferencian 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.

- Ensayo Convencional

Para cada tiempo de ensayo, las muestras fueron limpiadas con alcohol isopropílico en baño de ultrasonidos durante 5 minutos, secadas a 105°C en el

Procedimiento Experimental Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

horno durante 30 minutos, enfriadas al aire durante 10 minutos, pesadas, y finalmente se volvieron a sumergir en el medio de ensayo.

- Ensayo bajo norma ASTM G1-81 [275]

Para cada tiempo de ensayo las muestras fueron limpiadas con alcohol isopropílico en baño de ultrasonidos durante cinco minutos con posterior secado; decapado en HNO₃ del 65% de pureza durante 1 minuto; limpieza en ultrasonidos con alcohol isopropílico durante cinco minutos y finalmente se pesaron.

- Ensayo bajo norma ASTM G1-81, más posterior tratamiento en agua a ebullición

Se diferencia del anterior procedimiento en que, al final de la limpieza de la muestra y su posterior pesada, se somete a la muestra durante 15 minutos a un tratamiento de agua destilada a ebullición ($96 \pm 2^\circ\text{C}$), antes de volver a sumergirla, con el fin de proporcionar protección al material por regeneración de la película de óxido.

b) ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

- Doble Polarización Cíclica

La técnica de doble polarización cíclica es adecuada generalmente, para materiales que exhiben picadura y altos valores de potencial en circuito abierto, durante las primeras etapas del proceso de corrosión. Proporciona una clara medida del potencial de picadura, que no siempre se puede conseguir con la polarización cíclica sencilla. En estos casos, las muestras se pican libremente al potencial al que están sumergidas. El primer investigador en utilizar esta

técnica fue Coleman, que estableció las pautas que debían seguirse en la determinación de los parámetros de interés que nos permite este tipo de representación, como es el caso del potencial de picadura (E_{pic}), potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de protección o repasivación (E_{rp}) en materiales compuestos de aluminio de matriz 357 (Al-Si) y 2124 (Al-Cu) reforzados con fibras de carbono y SiC. Sus resultados se publicaron en 1991 [207] y en 1994 [192].

Posteriormente, Kiourtsidis [188] coincidió en la aplicación de esta técnica como la más adecuada para evaluar el comportamiento frente a la corrosión por picadura de materiales compuestos de matriz de aluminio.

En la figura 6 se muestra un ejemplo de una curva típica que se obtiene para este tipo de materiales cuando se realiza una doble polarización cíclica. Según Coleman [207] se distinguen varias etapas:

- La rama ascendente de la primera curva supone una polarización catódica de las picaduras, hasta llegar al potencial de corrosión, en el cual éstas se activan por la polarización anódica y cambia la química dentro de las picaduras, en comparación con la picadura desarrollada de forma natural antes de la polarización.
- La rama de descenso de esta curva se traduce en una desactivación de las picaduras por formación de la capa pasiva en el interior de las picaduras.
- En la rama ascendente de la segunda curva, disminuye el potencial de corrosión debido a que la aleación ya está pasivada, por lo que no se puede tomar como valor verdadero, dando lugar a una región bien definida de pasivación, hasta el momento donde

se produce la rotura de la capa pasiva y se inicia el proceso de picadura. Se considera este potencial (**punto C**), como el potencial de picadura (E_{pic}).

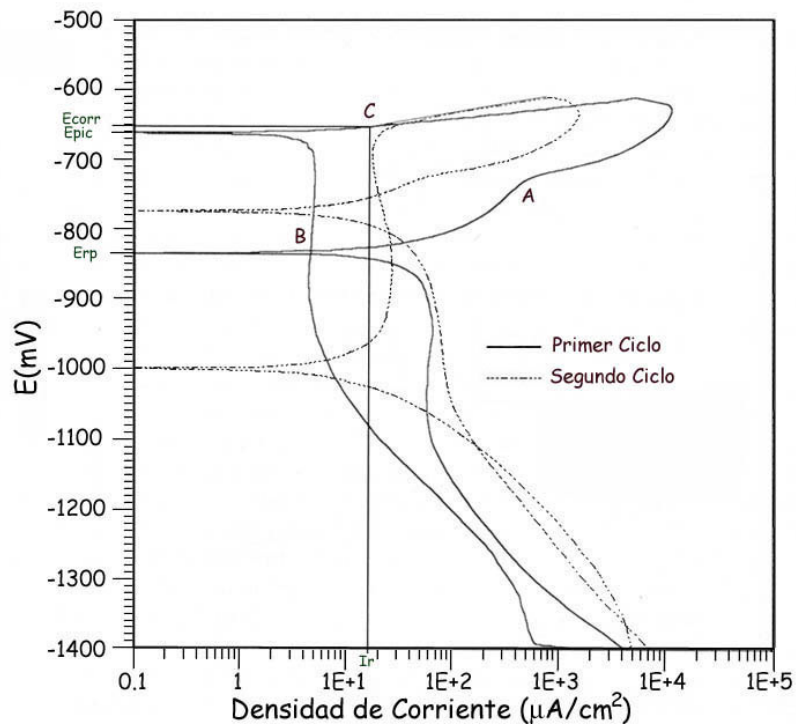


Figura 6. Representación de la curva de doble polarización cíclica obtenida para el sistema AA2024/8% vol. SiCp.

Existe un debate entre si se debe interpretar el potencial de repasivación (E_{rp}) como el punto de intersección de la rama de subida y de bajada (**punto B**) de la primera curva, o el punto donde la rama de bajada sufre una inflexión (**punto A**). Coleman demostró, mediante medidas potenciostáticas, que E_{rp} es el punto de intersección entre las dos curvas, ya que en el punto de inflexión el material sufre picaduras al igual que en E_{pic} . En cualquier caso, su valor es más negativo que el valor de E_{corr} , lo que sugiere la susceptibilidad de estos materiales a sufrir corrosión por picadura en el potencial de corrosión. Además, el hecho de que para la segunda curva el potencial de repasivación sea más electropositivo que para la primera se interpreta como una incompleta

Procedimiento Experimental Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

repasivación de las picaduras. Por otra parte, los valores de E_{pic} obtenidos por una tercera curva y subsiguientes polarizaciones son reproducibles.

Las muestras una vez preparadas superficialmente, se conectaron a un hilo conductor de cobre directamente a través de una pinza metálica y se determinó el área de la muestra que iba a estar sumergida en el electrolito (aproximadamente 15 cm²).

Los medios utilizados fueron disoluciones de 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl, al igual que en los ensayos gravimétricos, mientras que los tiempos de exposición establecidos para cada medida fueron: 1 hora y 1, 2, 3, 5 y 7 días. Se utilizaron dos muestras homogeneizadas para cada tiempo y concentración ensayados. Durante el ensayo a 7 días se midió el potencial de corrosión diariamente, para poder evaluar su variación con el tiempo. Antes de realizar las medidas se dejó estabilizar el potencial de corrosión del sistema durante aproximadamente 10 minutos.

Para este ensayo se utilizó una celda electroquímica (figura 7) con montaje de tres electrodos que constaba de:

- *Electrodo de referencia* Ag/AgCl (SSE) en KCl 3M, con un potencial fijo respecto al hidrógeno de + 0.197V
- *Contraelectrodo de grafito*
- *Electrodo de trabajo*: material objeto de estudio

El equipo utilizado para realizar este tipo de ensayo fue un potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT 30, que suministra los datos del ensayo a un ordenador PC. Estos datos son analizados por un programa informático (GPES), obteniéndose gráficamente las variaciones de densidad de corriente frente al

potencial. El ensayo se realizó según las especificaciones de las normas ASTM G61-78 y G5-82 [280,281].

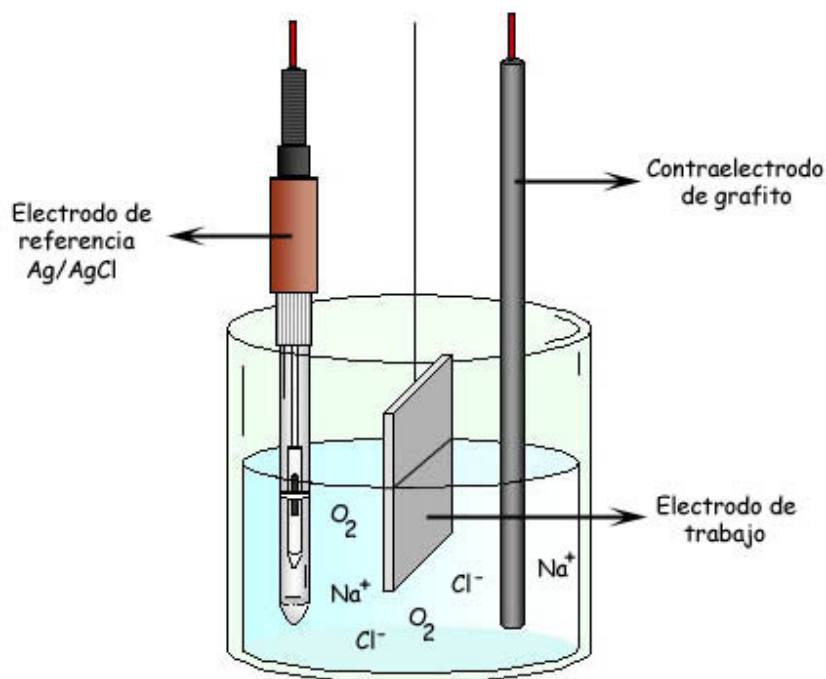


Figura 7. Esquema de la celda de tres electrodos utilizada en el ensayo electroquímico.

➤ Condiciones del ensayo:

- Velocidad de barrido: 0.3 mV/s
- Intervalo de barrido: - 0.3V y + 0.4V respecto al O.C.P.
- Intensidad límite: 5 mA [192,207]

A partir del trazado de las curvas de doble polarización cíclica, se determinaron el potencial de corrosión (E_{corr}) y repasivación (E_{rp}) en el primer ciclo de la curva, y el potencial de picadura (E_{pic}) en el segundo ciclo [188], este último para un valor preestablecido de densidad de corriente de $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,

valor que se creyó el más adecuado para el cálculo de E_{pic} . Algunos autores, sin embargo, han fijado este valor en sus experimentos en $20 \mu A/cm^2$ [55].

- **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica**

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es una técnica electroquímica que permite estudiar el sistema en equilibrio, por lo que no se perturba el sistema de manera irreversible. Su desarrollo proporciona un conocimiento del proceso electroquímico a través de la respuesta del sistema cuando se perturba con un potencial sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable. En estas condiciones, esta técnica detecta la mayor parte de los procesos de relajación que suceden en la intercara metal/electrolito, así como el conocimiento de la cinética del proceso con un error aceptable, que viene determinado por la amplitud de la señal aplicada. Cuanto menor sea esta amplitud más real será la información obtenida, ya que el material se encontrará más próximo al equilibrio.

La impedancia de un sistema electródico está constituida principalmente por la resistencia del electrolito (R_e), en serie con la impedancia del electrodo, que a su vez está formada por la capacidad de la doble capa electroquímica, C_{dl} , en paralelo con la impedancia que presenta la reacción del electrodo, conocida como Impedancia Faradaica, que en una primera aproximación, se puede considerar como una resistencia, R_t (Resistencia de Transferencia de Carga).

La variación de la impedancia del sistema, Z , en función de la frecuencia, ω , cuando se representa en el plano complejo (Z'' vs. Z'), da lugar a los llamados diagramas de Nyquist o de impedancia (figura 8). El primer arco, producido a altas y medias frecuencias se atribuye a un control por activación en el proceso, mientras que el segundo, producido a bajas frecuencias, indica la

existencia de procesos de difusión. El diagrama de Nyquist presenta varios puntos importantes:

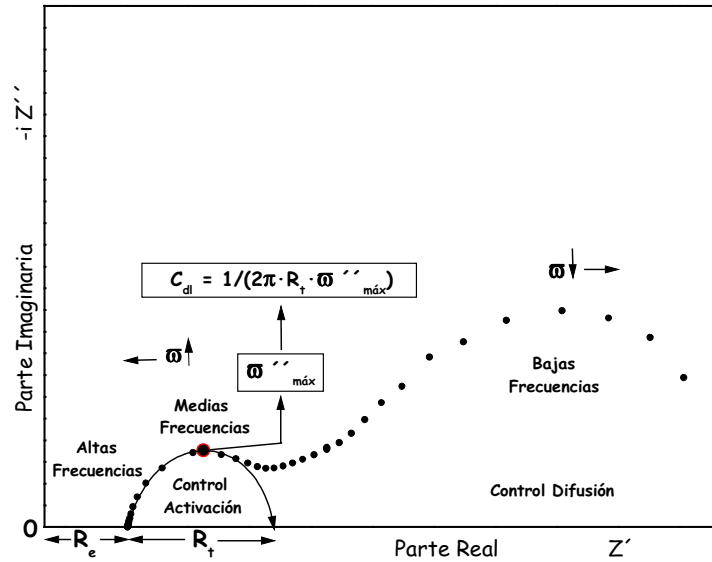


Figura 8. Representación esquemática del Diagrama de Nyquist.

- Dentro del primer arco se cumple que $Z' = R_e + R_t$. Cuando ω tiende a infinito se dan las igualdades $Z' = R_e$ y $Z'' = 0$, por lo que en este punto se puede determinar la resistencia del electrolito (R_e); por otro lado, cuando ω tiende a cero $Z' = R_e + R_t$ y $Z'' = 0$: en un sistema que se encuentre bajo control de activación, la impedancia Faradaica, R_t , coincide con la resistencia de polarización lineal ($R_t = R_p$), que determina la velocidad de corrosión del proceso. Finalmente, en el punto más alto de la semicircunferencia se cumple que $C_{dl} = 1/(2\pi \cdot R_t \cdot \omega''_{m\acute{a}x})$, siendo $\omega''_{m\acute{a}x}$ la frecuencia a la cual Z'' adquiere su valor máximo, y que nos permite determinar la capacidad de la doble capa electroquímica.

- En el segundo arco, la impedancia está vinculada a un mecanismo difusional, donde $Z' = R_t + W$ (W = Impedancia de Warburg). La impedancia de Warburg es una variable que depende de la frecuencia y en el caso de capas de difusión finitas, nos permite determinar el espesor de la capa de difusión y los coeficientes de difusión de las especies que intervienen en el proceso, aunque su estudio es más complejo.

Para el estudio por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se prepararon muestras desbastadas por una cara hasta granulometría P1200. El área de exposición fue aproximadamente 2 cm².

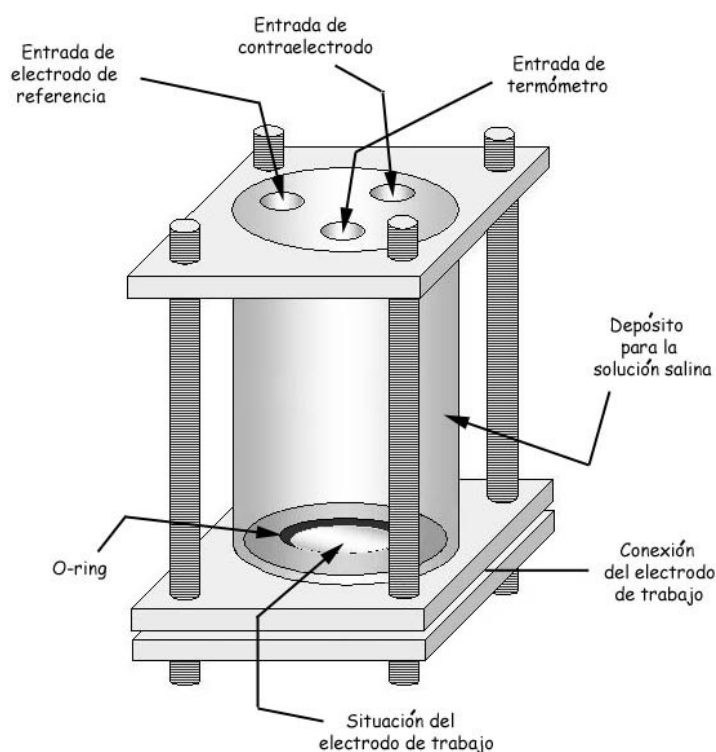


Figura 9. Celda electroquímica diseñada para las medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Se diseñó una celda electroquímica con montaje de tres electrodos (figura 9) y, al igual que en los ensayos de Doble Polarización Cíclica, se utilizó el

Procedimiento Experimental Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

mismo potenciostato, con la salvedad de que los datos son analizados por un programa informático diferente (FRA), que permite obtener gráficamente los Diagramas de Nyquist del proceso electroquímico, así como otro tipo de diagramas de impedancia.

Los medios de ensayo fueron de nuevo 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl y el tiempo de exposición de las muestras fue de 28 días, realizando varias tomas de datos para intervalos regulares de tiempo, con el fin de observar la evolución de los diagramas y sus parámetros durante el proceso de corrosión.

➤ Condiciones del ensayo:

- Rango de frecuencias: 100 KHz - 1mHz
- Amplitud de potencial: 10 mV respecto al O.C.P.
- Puntos/década: 5

c) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN Y DE LAS PICADURAS

Para el estudio por MEB y DRX de la morfología y composición de los productos de corrosión formados sobre la superficie del material y la extensión del ataque, se analizaron muestras sumergidas durante 28 días en 3.5% en masa de NaCl. A partir de dichas muestras se prepararon, además, cortes transversales con objeto de estudiar la naturaleza y el espesor de la película de corrosión.

Por otra parte, para la determinación de los lugares preferentes de inicio de ataque se prepararon muestras pulidas que fueron sumergidas durante 1 día en una solución de 3.5% en masa de NaCl, y posteriormente se analizaron por MEB. Se preparó, además, muestras pulidas que se sumergieron durante 6

horas en la misma solución, para el estudio del comienzo del ataque en los primeros estadios del proceso de corrosión por Microscopía de Fuerza Atómica.

Se utilizó una Lupa Estereoscópica *Zeiss STEMI DV 4*, para realizar un análisis cuantitativo del número de picaduras para cada tipo de material, ensayo y concentración de NaCl, después de 28 días de exposición al medio agresivo.

3.2. INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL SOBRE EL REFUERZO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS AA6061/SiC/20p

Una vez conocido que los materiales compuestos sufren proceso de corrosión, se han aplicado recubrimientos activos de SiO₂ sobre las partículas reforzantes de SiC. De esta forma, se pretendía conocer la influencia de este tipo de recubrimientos en el comportamiento frente a la corrosión en las condiciones atmosféricas más agresivas de humedad y temperatura (98% H.R., 50°C) y en las condiciones de oxidación de mayor temperatura (500°C), del material compuesto AA6061/SiC/20p.

Se utilizó la técnica sol-gel para la realización de los recubrimientos de las partículas de refuerzo estudiando, la influencia que las variables de fabricación tienen en la resistencia a la corrosión en el medio ensayado. La preparación de los materiales y la caracterización del recubrimiento fueron realizadas por el grupo del Dr. Ureña de la Universidad Rey Juan Carlos, dentro del proyecto MAT2000-1646-C01-02. Por otra parte, las partículas de SiC usadas en esta investigación fueron proporcionadas por Navarro S.A. Estas

partículas presentan una estructura α -SiC 6H, un diámetro de 26.2 μm y un área superficial de 0.2 m^2g^{-1} .

El objetivo de la utilización de un recubrimiento activo de SiO_2 sobre el refuerzo es doble:

- Mejorar la adherencia interfacial entre la matriz y el refuerzo.
- Evitar que se formen fases secundarias frágiles durante el proceso de fusión en la intercara matriz/refuerzo, tales como Al_4C_3 , que pueden provocar tanto la pérdida de propiedades mecánicas como reducir la resistencia al proceso de corrosión.

3.2.1. TRATAMIENTO DE RECUBRIMIENTO POR SOL-GEL

El sol de SiO_2 fue preparado utilizando tetraetoxisilano (TEOS) como precursor, etanol absoluto como disolvente y agua acidulada, usando HCl como catalizador (tratamiento 01). La concentración de sol fue de 204 g/l, la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 5 y la de ETOH/TEOS de 11.

Las partículas, lavadas con etanol para eliminar impurezas superficiales, fueron añadidas a una disolución de TEOS en etanol. El agua acidulada (solución de HCl 0.1 M) fue adicionada gota a gota sobre la mezcla. El sol obtenido se mantuvo en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Después, las partículas recubiertas fueron filtradas a vacío, lavadas con etanol para eliminar restos de gel residual que no recubría las partículas, evitando así que se produjeran agregados de partículas.

La fase final del recubrimiento consistió en el tratamiento de las partículas recubiertas con gel, para formar la barrera activa de SiO_2 sobre ellas.

El proceso empleado constó de dos etapas. En una primera etapa se realizó un secado en el intervalo de temperatura entre 100 y 120°C, eliminando los restos de etanol y agua por evaporación. La segunda etapa consistió en el tratamiento de sinterización a 500°C durante 1 hora en horno con atmósfera controlada, con el fin de eliminar subproductos orgánicos y consolidar el enlace entre el recubrimiento y la partícula. Con este procedimiento se obtiene un recubrimiento de sílice homogéneo, uniforme y transparente.

3.2.2. FABRICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Una vez realizados los recubrimientos activos sobre las partículas de SiC, se prepararon los materiales compuestos por fusión a vacío de pastillas de 1 g, obtenidas por compactación en frío de una mezcla homogénea de polvos de la aleación AA6061 (95.5%**Al** 1.47%**O** 1.23%**Mg** 0.941%**Cu** 0.387%**Cr** 0.0623%**Fe** 0.00568%**Zn**) y un 20% en volumen de SiCp.

De la misma forma, se prepararon también pastillas de materiales con partículas sin recubrir, materiales utilizados como referencia con objeto de determinar la influencia de la aplicación de dicho recubrimiento en la resistencia a la corrosión del material.

Los procesos de fusión intentan simular los procesos típicos de fabricación por moldeo de materiales compuestos. Por esta razón, las temperaturas y tiempos seleccionados son semejantes a los utilizados en este tipo de proceso. Los ensayos de fusión se realizaron colocando las muestras en un crisol de alúmina en el centro de un horno tubular al que se acopló una bomba de vacío.

El ciclo de fusión consta de una etapa de calentamiento de 30 minutos, hasta alcanzar la temperatura de fusión, y mantenimiento de las muestras

Procedimiento Experimental Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

durante el tiempo seleccionado. Se ensayaron temperaturas de fusión entre 800 y 900°C mientras que la presión de vacío fue del orden de 10^{-4} - 10^{-5} Pa. La tabla 5 muestra las condiciones de fabricación de los materiales ensayados.

Tabla 5. *Condiciones de fabricación de los materiales ensayados.*

Material	Aleación	Partículas SiC	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
MC6-Ini-800-30	6061	recepción	800	30
MC6-01-800-30	6061	recubiertas	800	30
MC6-Ini-800-1h	6061	recepción	800	60
MC6-01-800-1h	6061	recubiertas	800	60
MC6-Ini-850-30	6061	recepción	850	30
MC6-01-850-30	6061	recubiertas	850	30
MC6-Ini-900-1h	6061	recepción	900	60
MC6-01-900-1h	6061	recubiertas	900	60

3.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO Y DE LOS MATERIALES

Las partículas protegidas con el recubrimiento sol-gel fueron caracterizadas por MEB, microscopía electrónica de transmisión y DRX de incidencia normal. La caracterización de los materiales compuestos se realizó a partir de muestras pulidas y se utilizó también la microscopía electrónica de barrido.

3.2.4. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN CÁMARA CLIMÁTICA

a) ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

Se ensayaron muestras por duplicado de cada uno de los materiales, que fueron preparadas previamente mediante el procedimiento habitual. Las

Procedimiento Experimental Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

condiciones establecidas de humedad relativa y temperatura fueron 98% H.R. y 50°C, respectivamente, mientras que el tiempo máximo de exposición se estableció en 70 días. Al final de cada medida las muestras se lavaron, secaron y pesaron de nuevo.

b) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

El estudio de la morfología y naturaleza de los productos de corrosión formados se realizó por DRX y MEB, sobre los materiales compuestos expuestos durante 70 días a la atmósfera agresiva.

3.2.5. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS

a) ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

Se ensayaron muestras por duplicado en atmósfera oxidante a temperatura de 500°C para distintos tiempos de exposición hasta un máximo de 80 días. Las muestras después de su preparación superficial, fueron introducidas en un horno de mufla. Para cada tiempo de ensayo se pesaron una vez que habían sido enfriadas al aire hasta temperatura ambiente y de nuevo introducidas en la mufla.

b) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

El estudio de la morfología y naturaleza de los productos de oxidación formados, se realizó también por DRX y MEB, sobre los materiales compuestos expuestos durante 80 días a la atmósfera oxidante.



4. RESULTADOS **Y DISCUSIÓN**

*“Una larga discusión significa que
las dos partes están equivocadas”.*

François Marie Arouet (Voltaire)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS A3xx/SiC/xxp

4.1.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES

La caracterización metalográfica, mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) y EDS, ha permitido determinar la naturaleza y composición de cada uno de los constituyentes que presentan los distintos materiales. Se han observado dos tipos de constituyentes:

1. Constituyentes comunes para todos ellos, tales como la matriz de aluminio, el Si eutéctico y las partículas de SiC.
2. Constituyentes o fases propias de cada material, debido a la distinta composición de la matriz. Los materiales cuya matriz corresponde a la aleación A380, contienen Cu y Ni, lo que da lugar a la presencia de fases intermetálicas de distinta naturaleza con respecto a los que no contienen estos elementos de aleación.

a) ALEACIÓN A361

El estudio metalográfico por MO de la aleación A361 (figura 10) muestra una estructura típica de colada con colonias dendríticas de fase α primaria (CCC) y eutéctico Al/Si situado en los espacios interdendríticos. Aparecen además, agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi, como demuestra el análisis EDS realizado sobre la imagen obtenida por BSE de la microestructura del material (figuras 11 a y b). Este tipo de intermetálicos suelen formarse en

presencia de impurezas de Fe y son perjudiciales para las propiedades mecánicas del material debido a su morfología acicular. Además, debido a la naturaleza catódica de este compuesto, puede dar lugar a procesos de corrosión galvánica conjuntamente con la matriz.

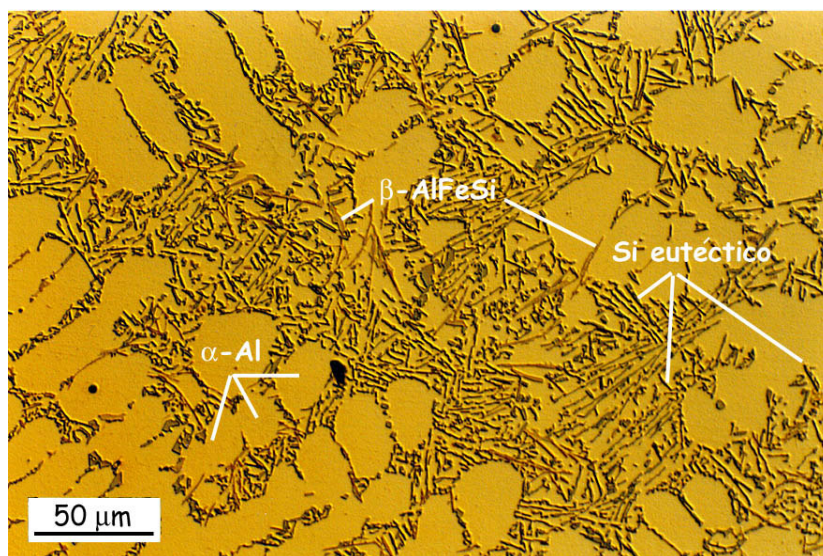


Figura 10. Micrografía óptica de la aleación A361 atacada con HF 0.5%.

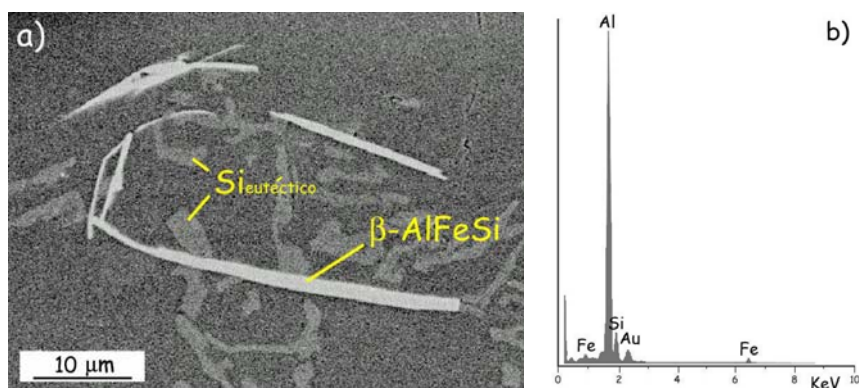


Figura 11. a) Micrografía obtenida por BSE de la microestructura de la aleación A361.
b) Espectro EDS del compuesto intermetálico β -AlFeSi.

b) MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ A360

En la figura 12 se muestra la micrografía obtenida por MO del material A360/SiC/10p (10% en volumen de refuerzo). Se observa el mismo tipo de

microconstituyentes que para la aleación A361. El refuerzo se localiza en el espacio interdendrítico y su introducción modifica la distribución del Si eutéctico, apareciendo en colonias de tamaño inferior.

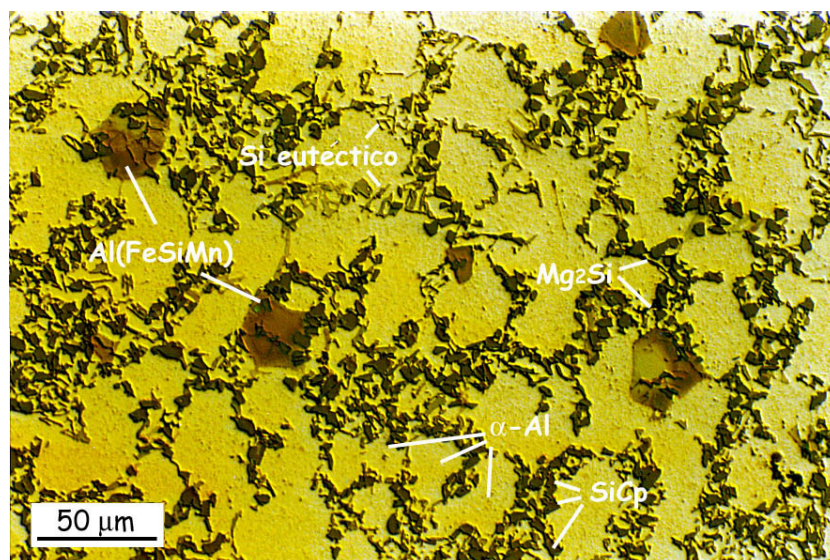


Figura 12. Micrografía óptica del material A360/SiC/10p atacado con HF 0.5%.

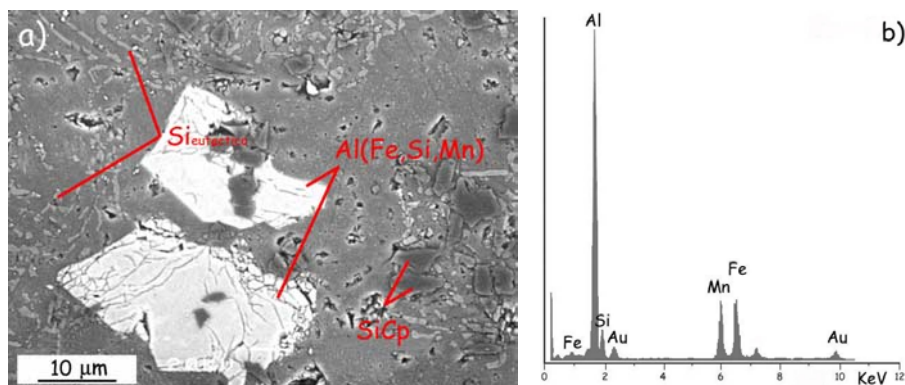


Figura 13. a) Micrografía obtenida por BSE de la microestructura del material A360/SiC/10p. b) Espectro EDS del compuesto intermetálico Al(Fe, Si, Mn).

Además, debido a la alta reactividad de las intercaras refuerzo/matriz y en presencia de manganeso y magnesio, se logra modificar la morfología acicular del compuesto intermetálico β -AlFeSi, dando lugar al compuesto Al(Fe, Si, Mn) que cristaliza habitualmente en forma de placas (figuras 13 a y b),

y se favorece la precipitación de otro tipo de compuestos intermetálicos como el Mg_2Si , ambos no observados en la aleación A361.

El material A360/SiC/20p posee los mismos microconstituyentes que el material A360/SiC/10p, con la salvedad de presentar un porcentaje de refuerzo mayor (20% en volumen), y la consecuente modificación, más acusada en este caso, de la distribución de las colonias de Si eutéctico.

c) MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ A380

Por último, los materiales compuestos con matriz A380 (A380/SiC/10p y A380/SiC/20p), presentan, como se ha citado anteriormente, cantidades significativas de Cu y Ni (3.13-3.45% de Cu y 1.39-1.44% de Ni en peso), lo que da lugar a la formación adicional de varios compuestos intermetálicos como se puede apreciar en la figura 14.

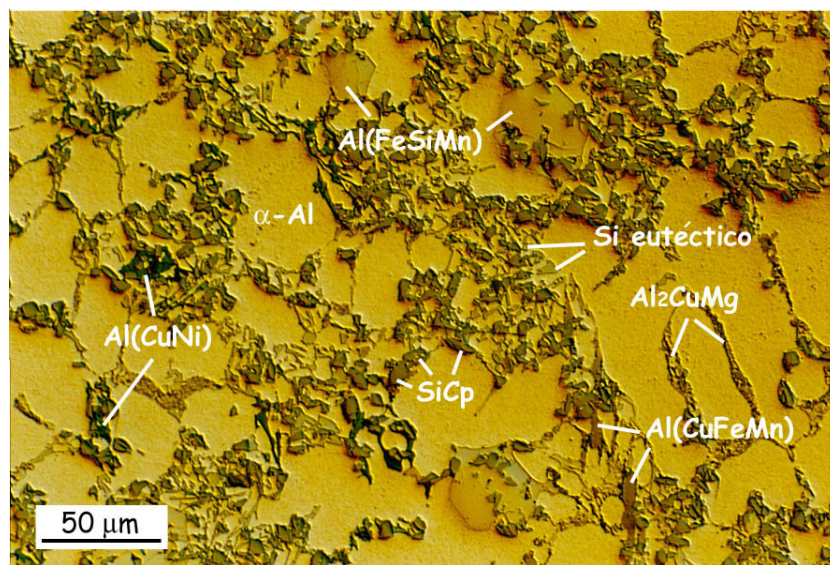


Figura 14. Micrografía óptica del material A380/SiC/10p atacado con HF 0.5%.

Por análisis EDS (figura 15) se ha observado que, mayoritariamente las fases formadas en presencia de Cu y Ni son los compuestos intermetálicos

$\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Mg})$, AlCuNi y $\text{AlCuNi}(\text{Fe}, \text{Mn})$, que al igual que ocurre en los materiales de matriz A360, nuclean y crecen a partir de las intercaras de las partículas de SiC de forma preferente (figura 16).

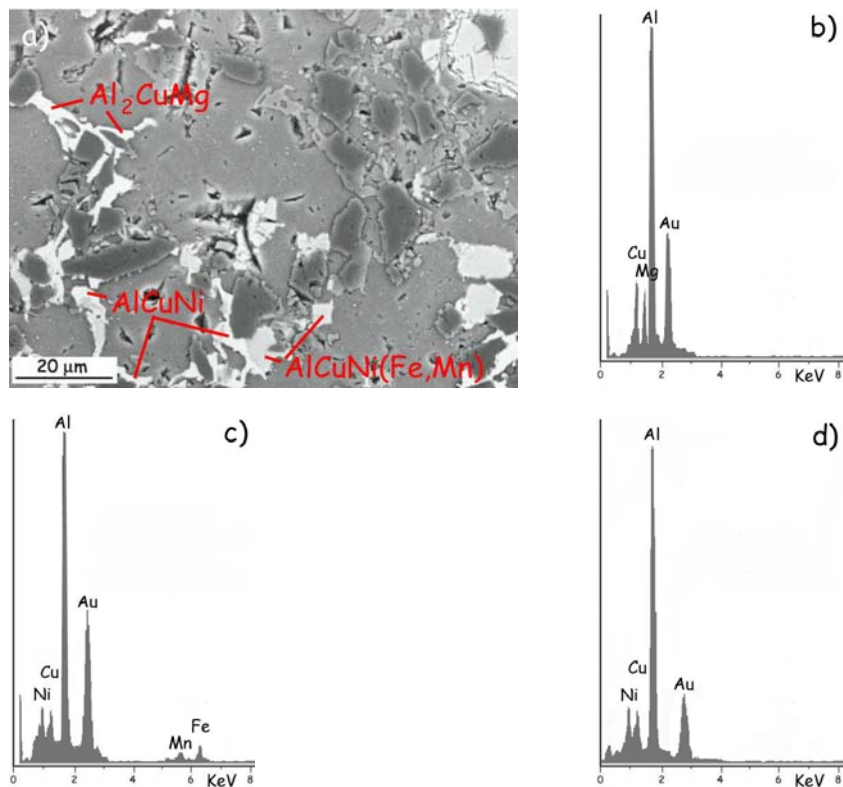


Figura 15. a) Micrografía obtenida por BSE de la microestructura del material A380/SiC/10p. Espectros EDS de los compuestos intermetálicos: b) $\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Mg})$, c) $\text{AlCuNi}(\text{Fe}, \text{Mn})$ y d) AlCuNi .

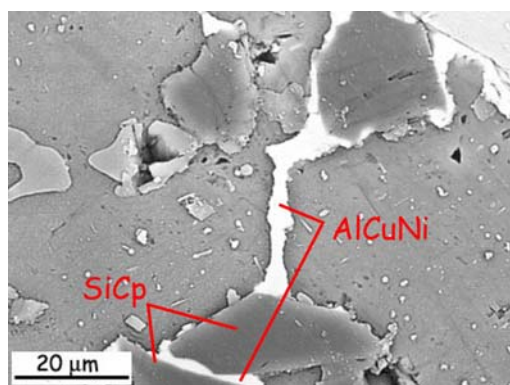


Figura 16. Micrografía obtenida por BSE del material A380/SiC/10p. Detalle de la nucleación de la fase AlCuNi en la intercara del refuerzo.

En este caso, también aparece el compuesto intermetálico $\text{Al}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})$ pero, sin embargo, no se forma la fase Mg_2Si , debido a la mayor tendencia del Mg a combinarse dentro del compuesto $\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Mg})$ [84].

En la figura 17 se muestran los difractogramas de RX de cada uno de los materiales estudiados después de ser sometidos a un tratamiento de homogeneización a 500°C durante 2 horas y posterior temple en agua.

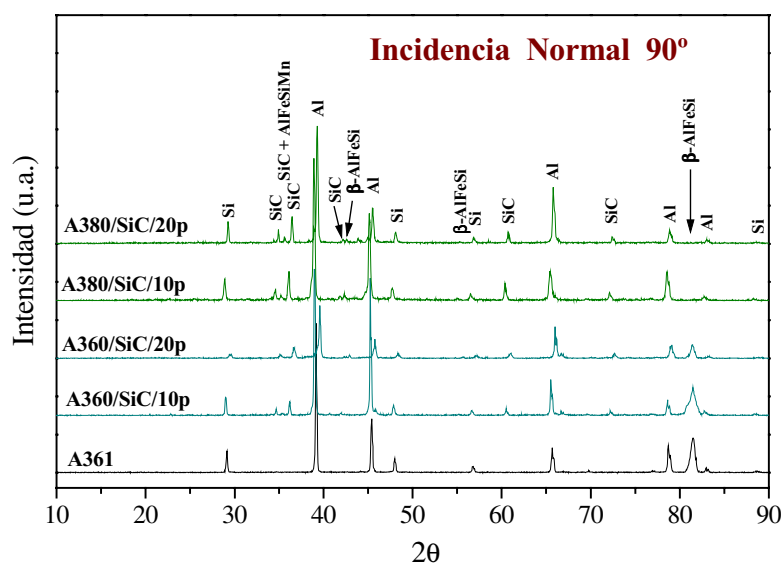


Figura 17. Difractogramas de RX bajo incidencia normal de todos los materiales después de ser sometidos al tratamiento de homogeneización.

Se confirma la ausencia de picos tanto de carburo de silicio como de compuestos intermetálicos $\text{Al}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})$ para la aleación de referencia A361. Por otro lado, la complejidad en cuanto a composición de las fases ricas en cobre y níquel, y por otra parte, el pequeño tamaño de las mismas, hacen inviable su detección mediante este tipo de técnica. Finalmente, se observa la reducción o ausencia, en el caso de los materiales compuestos, de picos pertenecientes a la fase $\beta\text{-AlFeSi}$, debido a la formación del compuesto $\text{Al}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})$ en primer lugar, y a los compuestos intermetálicos ricos en cobre y níquel, que reducen el contenido en Fe disponible para su formación.

4.1.2. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS

a) ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

En la figura 18 se muestran las curvas cinéticas de ganancia de masa en función del tiempo de exposición en atmósfera oxidante, para todos los materiales estudiados y temperaturas comprendidas entre 350°C y 500°C.

Se destaca, en primer lugar, la tendencia de todos los materiales al aumento de masa con el tiempo de exposición, siendo menor a medida que disminuye la temperatura del ensayo para todos los materiales estudiados, mostrando que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 450°C y 500°C en el cual se intensifica el grado de deterioro sufrido en el proceso oxidativo. En dicho intervalo de temperaturas, los valores de ganancia de masa se incrementan aproximadamente 3 o 4 veces, con respecto a los valores obtenidos entre 350°C y 450°C. De estos resultados se concluye que el crecimiento de la película de oxidación se encuentra favorecida partir de los 450°C, temperatura a la cual se acelera notoriamente su formación.

En segundo lugar, se observa que las ganancias de masa para la aleación de referencia son inferiores que las obtenidas para los materiales compuestos para todas las temperaturas de ensayo. La presencia de refuerzo, provoca la formación de intercaras activas donde se favorece la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación, acelerando el proceso oxidativo. Este fenómeno ha sido corroborado por varios autores [165,166,168]. Las curvas cinéticas para los materiales compuestos muestran fluctuaciones con el tiempo de exposición, indicio de un posible proceso de crecimiento y desprendimiento de los productos de oxidación formados sobre la superficie de los materiales, que

intensifica el ataque de estos, al dejar expuesta su superficie desnuda al ambiente agresivo.

El resultado final del proceso es la repetición de ciclos de formación y desprendimiento de la capa de oxidación que no protegen suficientemente al material. Esta tendencia no se observó para la aleación A361 y es más acusada cuanto mayor es la temperatura de exposición a la que se encuentran sometidos los materiales. Se puede decir, por tanto, que la presencia de refuerzo en la superficie del material, posiblemente dificulte la formación de una película continua, estable y uniforme que proteja al material del avance oxidativo, y favorezca, sin embargo, tanto la nucleación y crecimiento de óxidos como su posterior desprendimiento.

En tercer lugar, se destaca que un aumento en volumen del refuerzo desde el 10% al 20%, tanto para materiales de matriz A360 como de matriz A380, acentúa los cambios de trazado de la curva, siendo más notoria la presencia de posibles procesos de crecimiento/desprendimiento de la película productos de oxidación. Por otra parte, la menor presencia de refuerzo, posibilita una mayor formación de óxidos, al haber una mayor área de la matriz de aluminio en la superficie del material expuesto a la atmósfera oxidante. El proceso de oxidación se confina exclusivamente en la matriz, asociado a la nucleación y crecimiento de óxidos de los elementos reactivos, tales como el propio aluminio y el magnesio.

Finalmente, se resalta la mayor oxidación y/o deterioro de los materiales de matriz A380 (A380/SiC/10p y A380/SiC/20p) frente a los materiales de matriz A360, lo cual puede ser atribuido al mayor número de precipitados intermetálicos que dan lugar a intercaras activas, donde se favorece la nucleación de productos de oxidación.

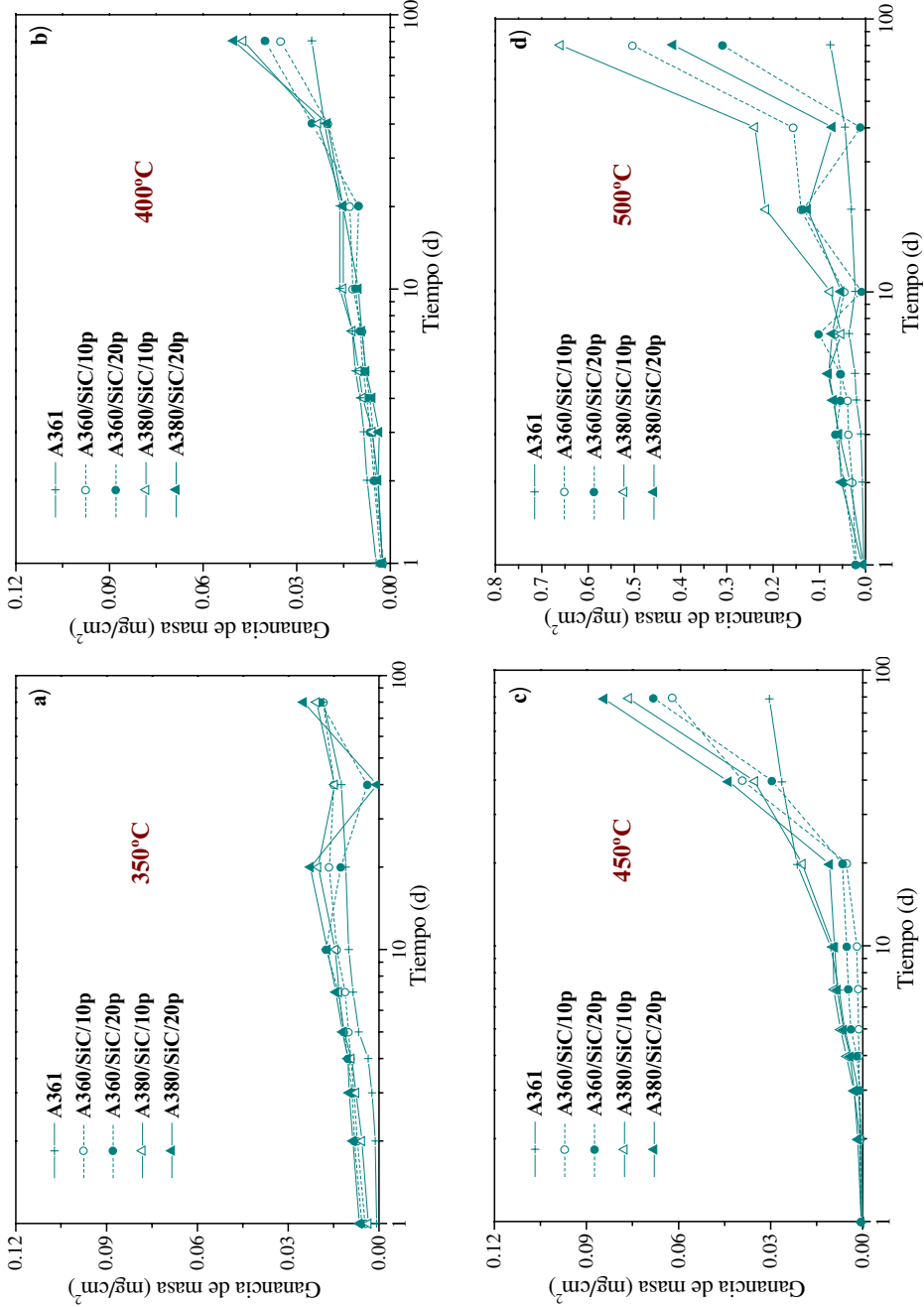


Figura 18. Curvas cinéticas de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación para los materiales objeto de estudio a temperaturas de: a) 350°C, b) 400°C, c) 450°C y d) 500°C.

En la figura 19 se muestran las curvas de ganancia de masa obtenidas para todos los materiales a las distintas temperaturas de ensayo y un tiempo de exposición de 80 días. Se observa como la degradación sufrida por los materiales por el proceso oxidativo se acelera e intensifica a partir de temperaturas superiores a los 450°C, mientras que, por otro lado, la película protectora parece bastante más estable y dificulta la degradación del material por debajo de dicha temperatura. La ganancia de masa disminuye en un orden de magnitud, dato que también han confirmado otros autores para las mismas temperaturas de ensayo [165].

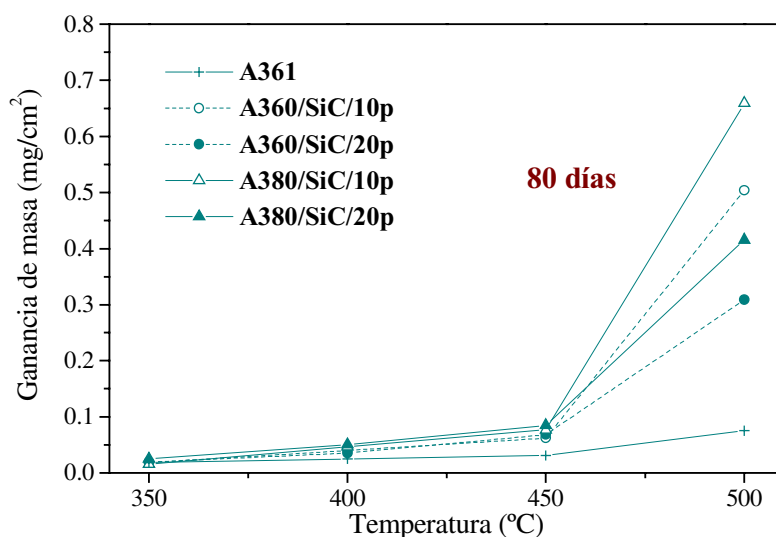


Figura 19. Curvas de ganancia de masa obtenidas para todos los materiales a las distintas temperaturas de ensayo y un tiempo de exposición de 80 días.

Se observa de nuevo, mediante esta representación, como la aleación A361 presenta el menor grado de deterioro, siguiendo una tendencia totalmente distinta y menos acusada que los materiales compuestos, atribuido fundamentalmente al carácter continuo y protector, en todo el rango de temperaturas, de la película formada superficialmente. El grado de oxidación aumenta en presencia de Cu y Ni y cuanto mayor es la proporción de matriz disponible en el material (menores porcentajes de refuerzo).

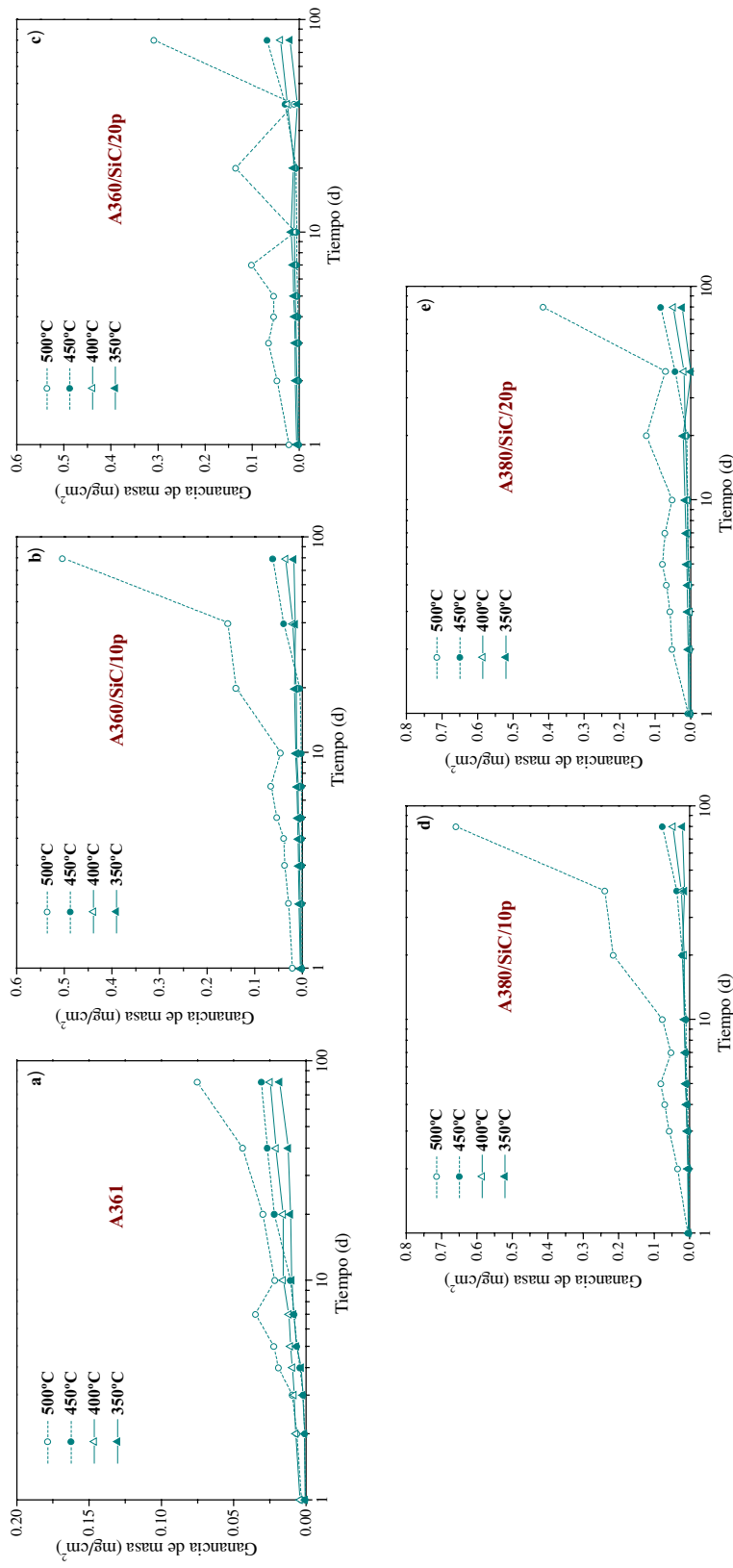


Figura 20. Curvas cinéticas de ganancia de masa frente al tiempo de oxidación a las temperaturas de ensayo para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

El aumento de volumen de refuerzo dentro del material (20% en volumen de SiCp) posiblemente limita el crecimiento de la película de oxidación al favorecer su desprendimiento e impedir su formación continua y estable.

En la figura 20 se representan las curvas cinéticas de oxidación de todos los materiales en función de la temperatura de ensayo. En primer lugar, se vuelve a observar como la ganancia de masa es mayor, y con ello el nivel de degradación, al aumentar la temperatura del ensayo, siendo de carácter más acusado por encima de temperaturas de 450°C, para todos los materiales.

Por otra parte, cuanto mayor porcentaje de refuerzo presenta el material, mayor variación se observa en trazado de la curva y, por tanto, mayor tendencia al desprendimiento de los productos de oxidación (figuras 20 c y e).

Es indudable, como conclusión, la notoria influencia que ejerce el refuerzo sobre la cinética del proceso, aumentando la degradación del material al favorecer la nucleación, crecimiento y posterior desprendimiento de la película formada. Este proceso parece estar asociado a la diferencia de coeficientes de expansión térmica, tabulados para el aluminio y el carburo de silicio ($23.5 \cdot 10^{-6}$ y $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente), que provoca la generación de tensiones durante los distintos tratamientos térmicos, induciendo la aparición de grietas que dan lugar a una película de oxidación de carácter frágil y no protector, conclusión a la que han llegado diversos autores [165,166].

b) ENSAYOS TERMO-GRAVIMÉTRICOS

En la figura 21 se muestran las curvas termo-gravimétricas de todos los materiales objeto de estudio, obtenidas por oxidación forzada en corriente de aire a temperatura de 500°C durante la primera hora del proceso.

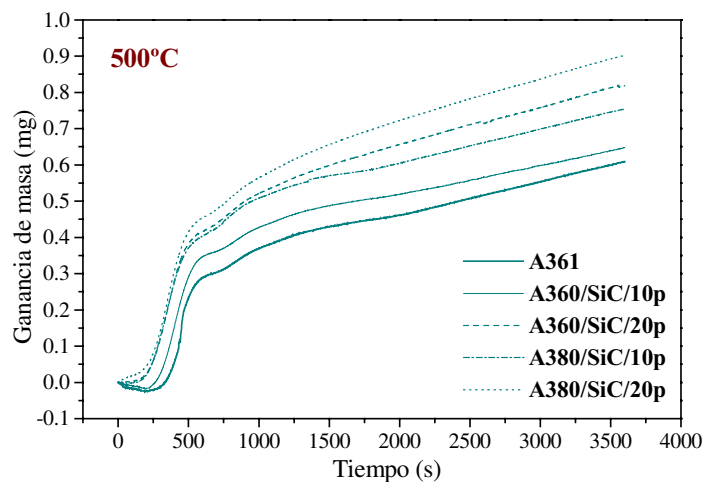


Figura 21. Curvas termo-gravimétricas para todos los materiales, obtenidas por oxidación forzada a temperatura de 500°C durante 1 hora.

El trazado de estas curvas ha permitido definir la cinética de oxidación que presentan los materiales en los primeros estadios del proceso, potencial en todos los casos, lo que induce a pensar que en los primeros tiempos de exposición, la película formada es de carácter protector y estable, dificultando el avance de la oxidación. Por otro lado, las materiales con mayor volumen de refuerzo, presentar mayores ganancias en masa, posiblemente, por la presencia de un mayor número intercaras activas que favorecen la nucleación de óxidos. Por la misma razón, los materiales de matriz A380 presentan mayor deterioro inicial que los materiales de matriz A360, al igual que sucede para tiempos de exposición más largos. En cualquier caso, la aleación de referencia A361, como en anteriores resultados, vuelve a presentar el menor grado de deterioro desde los primeros estadios del proceso.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la mayor influencia parece deberse a la presencia de intercaras activas entre el refuerzo o los intermetálicos y la matriz, mientras que cuanto mayor es el contenido en aluminio, menor es el deterioro del material, probablemente debido a la formación de una película más homogénea en composición, con mayor estabilidad frente al medio.

Tabla 6. *Leyes cinéticas experimentales obtenidas mediante el ensayo termo-gravimétrico.*

Material	Ley Cinética $y = a t^b$ (y (mg);t (s))	R ²
A361	$y = 0.0030 t^{0.4601}$	0.997
A360/SiC/10p	$y = 0.0100 t^{0.4606}$	0.996
A360/SiC/20p	$y = 0.0146 t^{0.5012}$	0.996
A380/SiC/10p	$y = 0.0132 t^{0.4898}$	0.995
A380/SiC/20p	$y = 0.0158 t^{0.5025}$	0.996

En la tabla 6 se muestran las leyes cinéticas experimentales del proceso de oxidación, obtenidas mediante el ensayo termo-gravimétrico. Las ecuaciones resultantes se ajustan a una ley potencial para todos los materiales estudiados. El exponente presenta un valor inferior a la unidad, (aproximadamente 0.5), típico del crecimiento de películas de oxidación protectoras, como es el caso del óxido de aluminio (Al_2O_3) [282], mientras que las constantes cinéticas presentan valores bastante bajos. Se observa, finalmente, que tanto los exponentes como las constantes cinéticas aumentan su valor con el aumento del volumen de refuerzo y en presencia de compuestos intermetálicos de Cu y Ni.

Estas ecuaciones se han obtenido para tiempos iniciales de 1 hora, periodos de exposición tan cortos que impiden alcanzar el espesor necesario de la capa de óxido que favorezca su fragilización y desprendimiento. Se debe tener en cuenta que, salvo en el caso de la aleación de referencia, estas leyes cinéticas no rigen el comportamiento de los materiales compuestos para tiempos de exposición prolongados, debido a que en el proceso de oxidación se da la existencia de ciclos de crecimiento/desprendimiento de la película en los que interviene la presencia del refuerzo, por lo que para estos materiales la película de oxidación no proporciona una protección adecuada. No obstante, la elevada resistencia de las películas de óxido creadas en los materiales base aluminio, impide que el deterioro de los materiales compuestos sea muy

acusado, pese a ser mayor que en las aleaciones de composición similar a su matriz. Además, las constantes de las leyes cinéticas son lo suficientemente bajas como para que el proceso de degradación no sea de carácter determinante.

Este ensayo termo-gravimétrico, finalmente, permite corroborar los resultados obtenidos por los ensayos gravimétricos convencionales, concluyéndose que la introducción de refuerzo fomenta la nucleación y crecimiento de la película de oxidación en los primeros estadios del proceso, pero además incrementa la susceptibilidad al agrietamiento y desprendimiento para tiempos de exposición más prolongados.

c) ENSAYO DE MICRODUREZA VICKERS

En la figura 22 se representan los valores medios de microdureza Vickers obtenidos para todos los materiales ensayados, después del tratamiento de homogeneización (2 horas a 500°C y posterior temple en agua) y que han sido considerados como valores de partida previos al ensayo de oxidación.

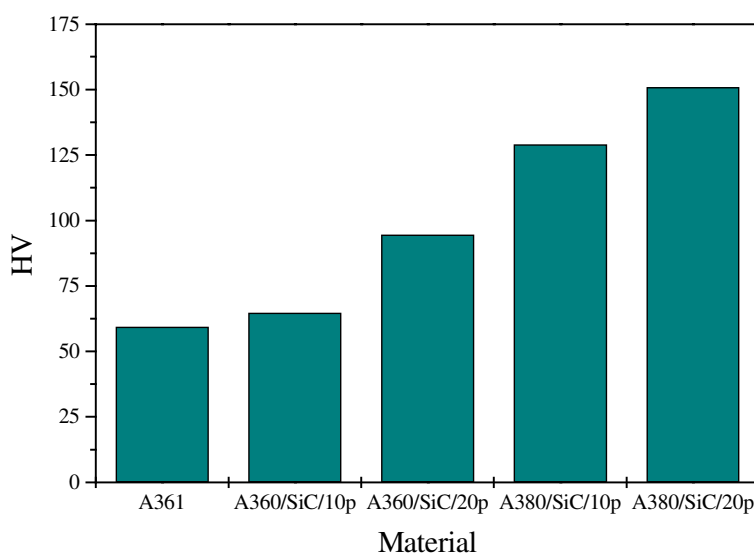


Figura 22. *Microdureza Vickers para los materiales ensayados después del tratamiento de solubilización.*

El valor representado es la media estadística de 10 medidas de dureza sobre cada material. Se puede observar que el valor medio de microdureza Vickers se ve incrementado por la presencia de refuerzo, siendo más elevado para los materiales de matriz A380 que para los de matriz A360.

La introducción de refuerzo aumenta significativamente las propiedades mecánicas del material, al reducir el tamaño de grano y posibilitar el anclaje de las dislocaciones. En el caso de los materiales de matriz A380, la presencia de Cu y Ni, permite el endurecimiento por precipitación de fases secundarias ricas en estos elementos de aleación, lo que supone un aumento adicional de la resistencia del material. La mejora de las características mecánicas de los materiales compuestos frente a la aleación base A361, justifica el estudio de su resistencia a la oxidación y, en general, de su resistencia a la corrosión, en los ambientes habituales de operación de estos materiales.

En las figuras 23 y 24 se representa la variación de la microdureza Vickers para todos los materiales en función del tiempo de exposición, para cada una de las temperaturas de ensayo, en atmósfera oxidante. Se realizaron medidas por una cara desbastada con papel de granulometría 600 y por otra cara no desbastada, respectivamente. La heterogeneidad de los materiales obliga a realizar un tratamiento estadístico de los valores, de forma que los resultados obtenidos representan los valores medios característicos de toda la microestructura.

En primer lugar se observa que no existen diferencias significativas entre los dos métodos de medida, es decir, entre los valores obtenidos sobre la superficie de oxidación del material y la superficie metálica base, después del tratamiento térmico.

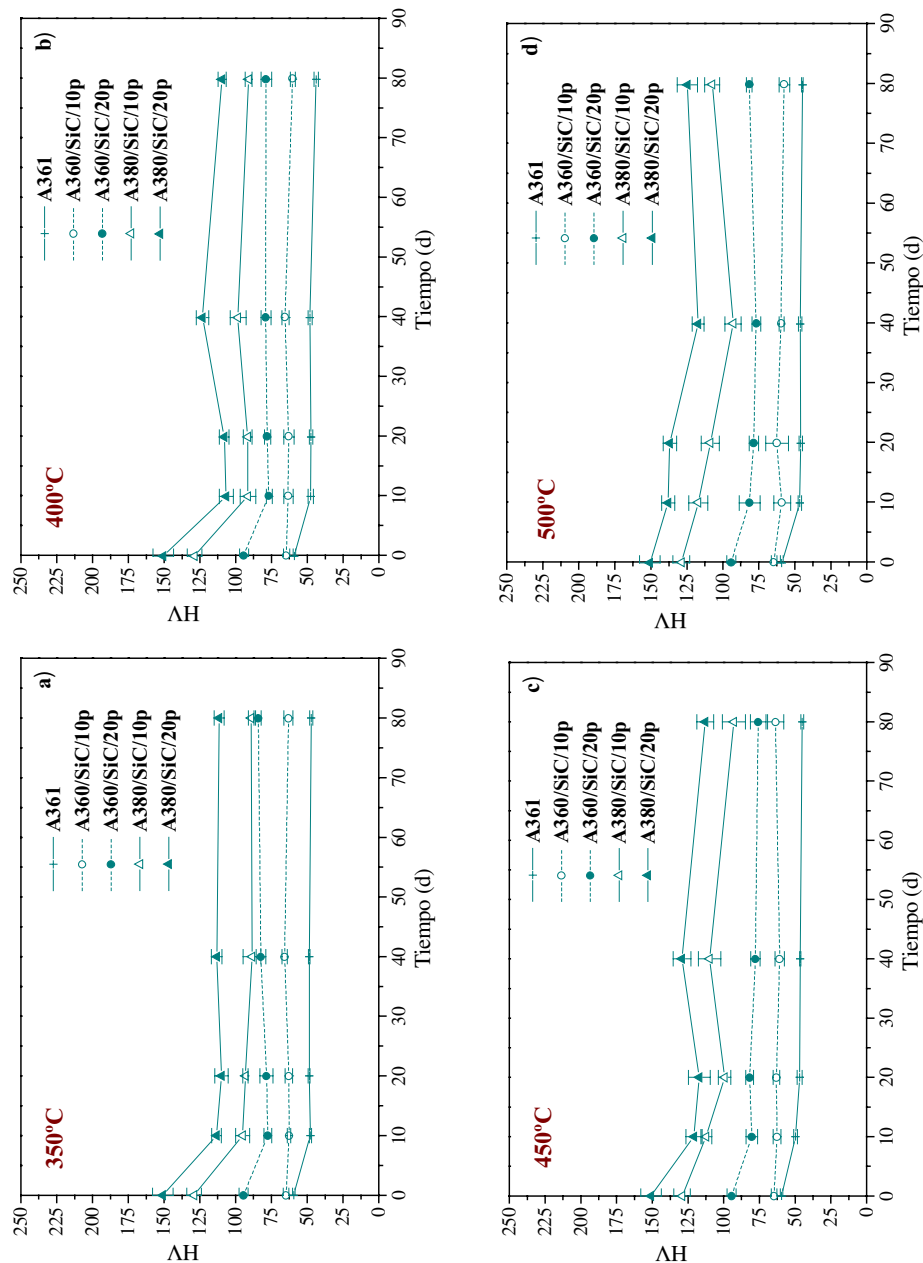


Figura 23. Variación de la microdureza Vickers para todos los materiales en función del tiempo de exposición para las temperaturas de ensayo: a) 350°C, b) 400°C, c) 450°C y d) 500°C (cara desbastada).

Los valores de microdureza sufren una disminución significativa con el tiempo de exposición en todos los casos en un primer estadio (entre los 15 y 20 días de exposición), para luego permanecer prácticamente constantes durante el resto del proceso.

La presencia de partículas reforzantes de SiC dificulta tanto el crecimiento del de grano como la fluencia de la matriz a elevadas temperaturas, manteniendo niveles relativamente altos de dureza después de los 80 días de exposición. La inercia química del carburo de silicio respecto a la matriz a las temperaturas de ensayo establecidas, permite mantener prácticamente inalteradas las propiedades mecánicas del material y aumenta su vida servicio frente a la aleación, suponiendo una garantía en su aplicación a elevadas temperaturas.

Por su parte, los materiales de matriz A380 sufren un mayor descenso del valor de microdureza para los primeros tiempos de exposición, en relación a los materiales de matriz A360, debido probablemente a fenómenos de engrosamiento de los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni en el seno del material, aunque siguen manteniéndose en valores notablemente mayores que los determinados para los materiales de matriz A360.

Finalmente, se puede decir que la introducción de refuerzo en la matriz de aluminio y las adiciones de cobre y níquel, permiten mejorar las propiedades a elevada temperatura del aluminio, ya que pese a que su resistencia a la oxidación se ve reducida por la presencia de ambos constituyentes, este deterioro no es lo suficientemente crítico, con relación a la mejora de propiedades mecánicas que proporciona, por lo que, tanto en un caso como en otro, su presencia está notablemente justificada.

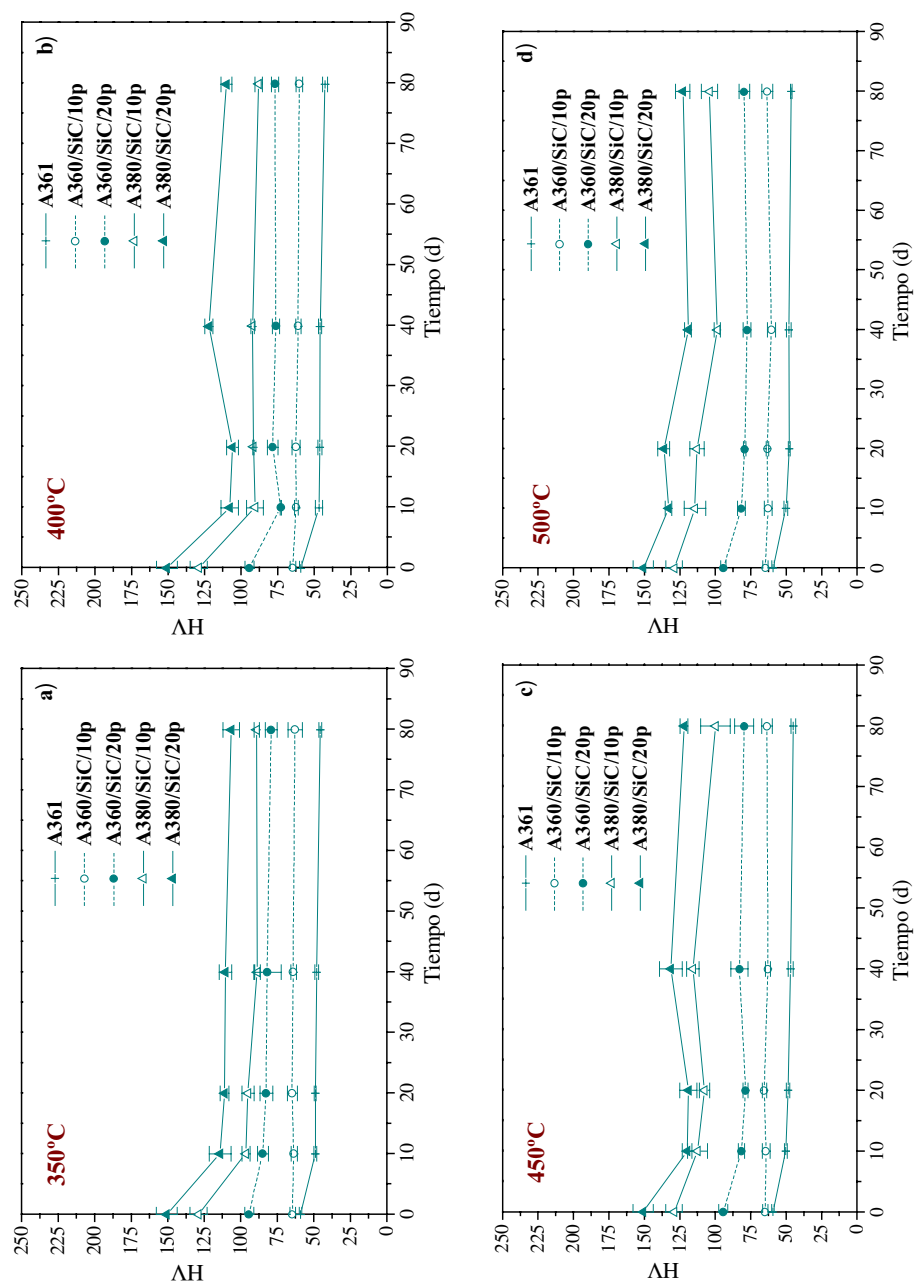


Figura 24. Variación de la microdureza Vickers para todos los materiales en función del tiempo de exposición para las temperaturas de ensayo: a) 350°C, b) 400°C, c) 450°C y d) 500°C (cara no desbastada).

d) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

- **Estudio de la morfología y estabilidad de la película de oxidación**

En la figura 25 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de todos los materiales después de estar sometidos en atmósfera oxidante a temperatura de 500°C durante 80 días. En primer lugar, se observa como la aleación base A361 muestra ligeros signos de deterioro ya que todavía pueden apreciarse las líneas de desgaste procedentes de la preparación superficial y algunos núcleos de óxido aislados (figura 25a).

Sin embargo, los materiales compuestos presentan un mayor crecimiento, en todos los casos, de la película de oxidación, observándose la aparición de cristales de óxido de tamaño relativamente grande. Por otra parte, los materiales reforzados con el 10% de SiC (A360/SiC/10p y A380/SiC/10p) muestran un crecimiento más uniforme, continuo y homogéneo de la película de oxidación (figuras 25b y 25d), mientras que los materiales con mayor porcentaje de refuerzo (20% en volumen) presentan zonas desnudas y hendiduras donde ha sido posible un proceso de desprendimiento de los productos de oxidación (figuras 25c y 25e).

Finalmente, se aprecia un mayor crecimiento de productos de oxidación para los materiales de matriz A380 que para los materiales de matriz A360, siendo muy acusado en el caso del material A380/SiC/10p, en el cual el crecimiento de la película de oxidación es muy superior al resto de los materiales, ya que este material presenta las condiciones adecuadas para se origine una película de gran espesor: se favorece la nucleación y crecimiento de óxidos en las intercaras Al/SiCp y Al/intermetálicos de Cu y Ni, pero el volumen de SiCp no es el mayor, por lo que el desprendimiento asociado a las partículas reforzantes no está tan favorecido.

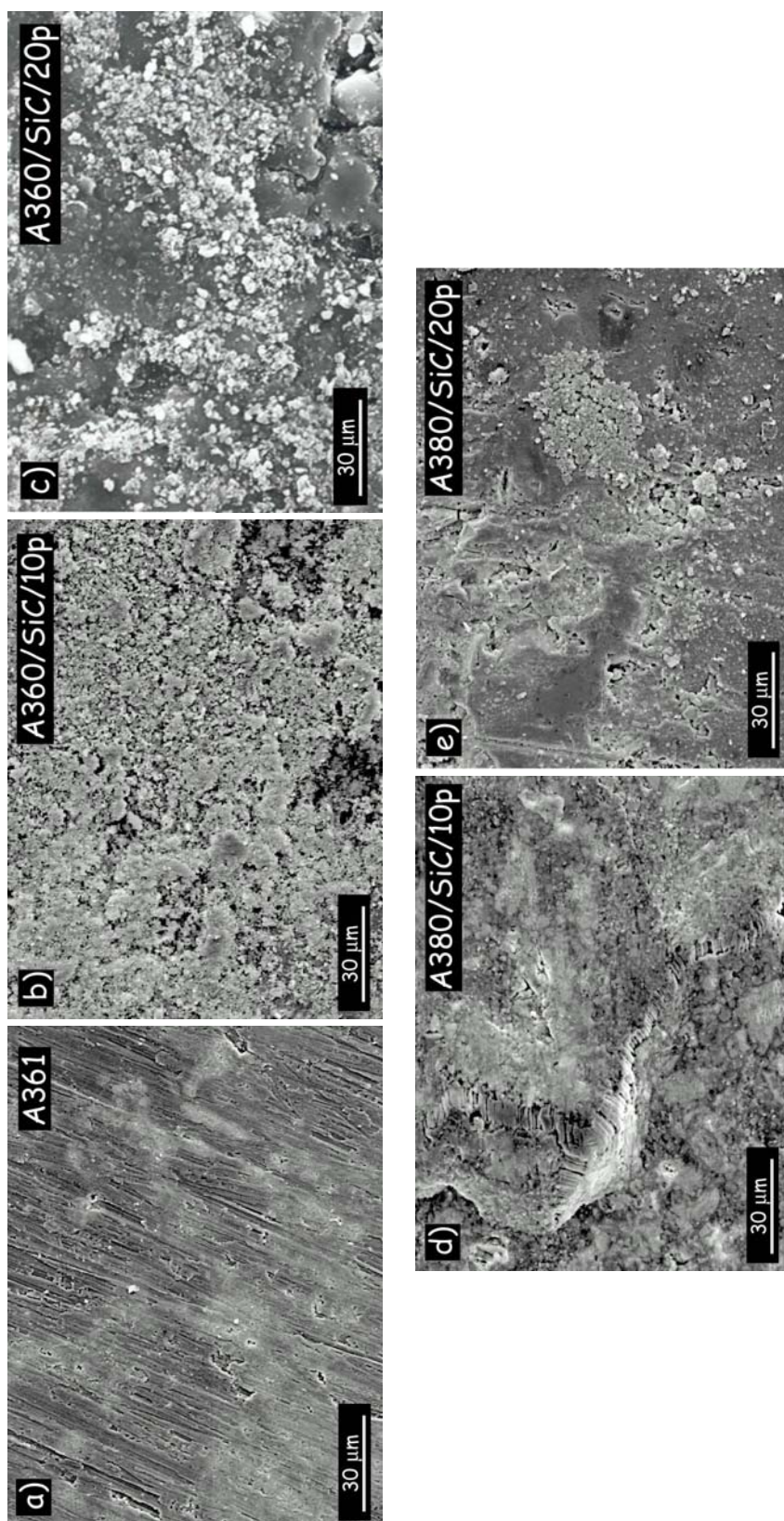


Figura 25. Micrografías obtenidas por MEB del aspecto superficial después de la exposición a 500°C durante 80 días en atmósfera oxidante para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

- *Aleación de referencia A361*

En la figura 26 se muestra un detalle de la aleación de referencia A361, después de estar sometida a 500°C durante 80 días, y los mapping de RX correspondientes a los elementos químicos presentes en la composición de la aleación. Las líneas de desbaste todavía aparecen bastante bien definidas, como se ha observado anteriormente.

Por otra parte, se observa que las zonas de mayor concentración de óxidos se encuentra situada en torno a los agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi. Los mapping de RX revelan que el óxido formado en la superficie de la intercara Al/ β -AlFeSi es fundamentalmente MgO, debido a la elevada reactividad del magnesio en presencia del oxígeno de la atmósfera y a su mayor coeficiente de difusión que le permite movilizarse hasta la superficie del material.

Se corroboran los resultados obtenidos mediante ensayos gravimétricos y termogravimétricos, observándose que las intercara de los compuestos intermetálicos influyen notoriamente en el proceso de nucleación de los productos de oxidación.

En la figura 27 se muestran micrografías de alta resolución obtenidas por MEBEC del aspecto superficial y morfología de crecimiento de la película de oxidación sobre la aleación de referencia A361 después de su exposición a 500°C durante 80 días. Los bajos voltajes de aceleración del haz de electrones permiten obtener información más superficial del material que la conseguida por MEB. Se observa que la película de oxidación crece de forma homogénea, continua y uniforme sobre la superficie del material, suponiendo una barrera efectiva frente al ambiente agresivo. El carácter altamente estable de esta película justifica la lenta cinética de oxidación observada para la aleación A361.

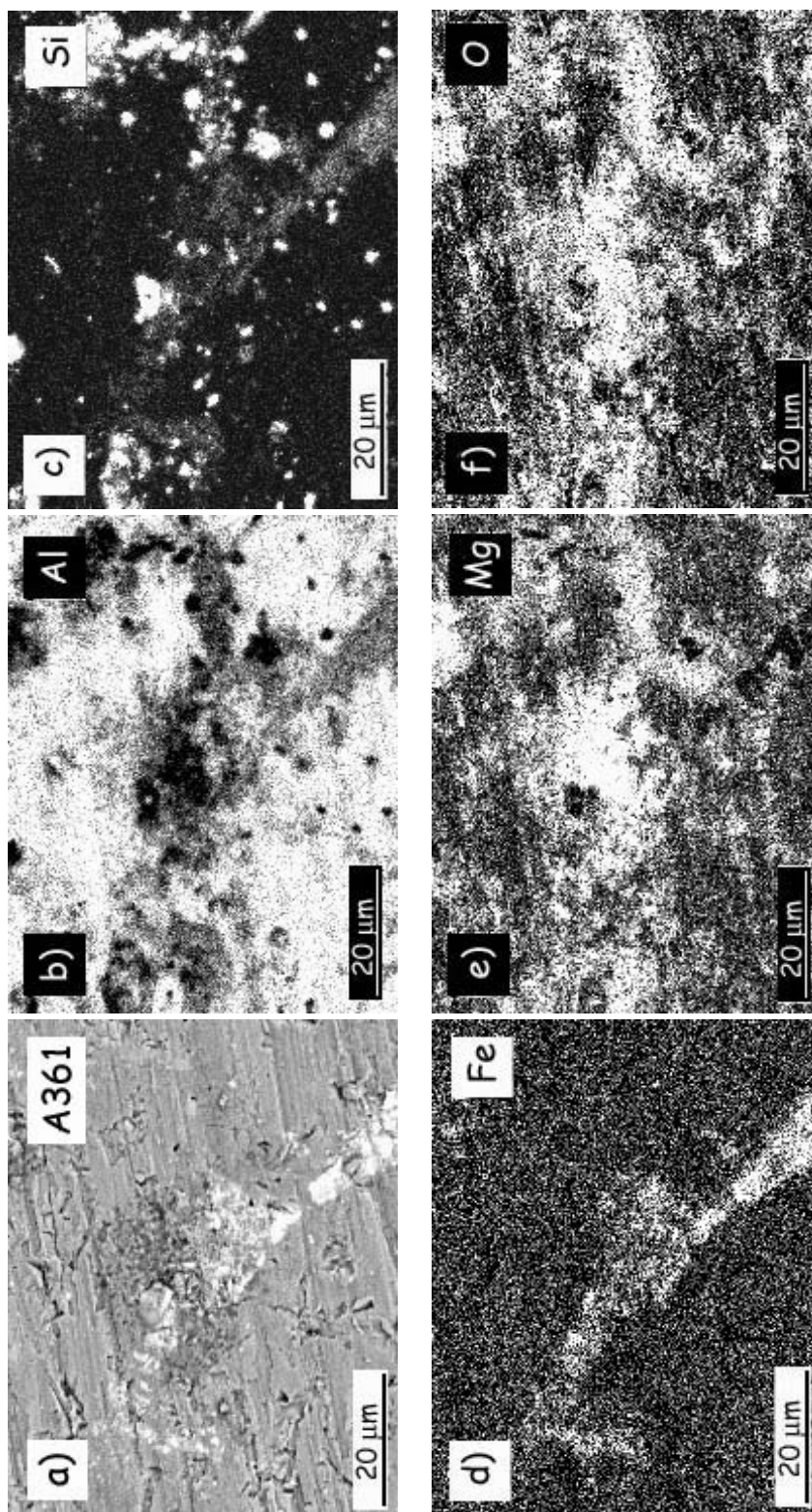


Figura 26. a) Imagen BSE del crecimiento de óxidos alrededor del intermetálico β -AlFeSi en la aleación A361 después de su exposición a 500°C durante 80 días. Mapping de Rayos X del detalle: b) Al, c) Si, d) Fe, e) Mg y f) O.

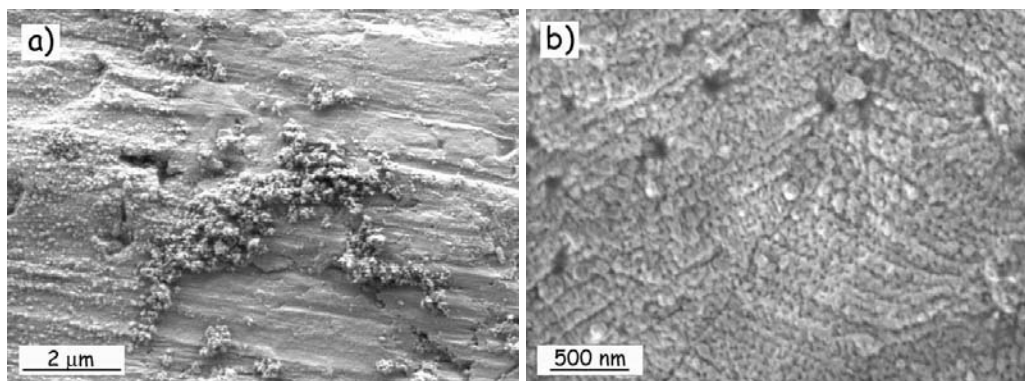


Figura 27. a) Aspecto superficial obtenido por MEBEC de la aleación A361 después de su exposición a 500°C durante 80 días. b) Detalle del crecimiento de la película.

- **Material compuestos de matriz A360**

La película formada en los materiales de matriz A360 no presenta la estabilidad que poseen la aleación A361, debido a la presencia de las partículas de SiC que dificulta la formación de una capa de Al_2O_3 compacta y continua, de tal forma que, cuanto mayor es el volumen de refuerzo introducido, la uniformidad de la película formada es menor (figura 28a). Además, al igual que ocurre en la aleación A361, la nucleación de óxidos está influenciada por la presencia de intermetálicos, en este caso $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Mn})$ (figura 28b).

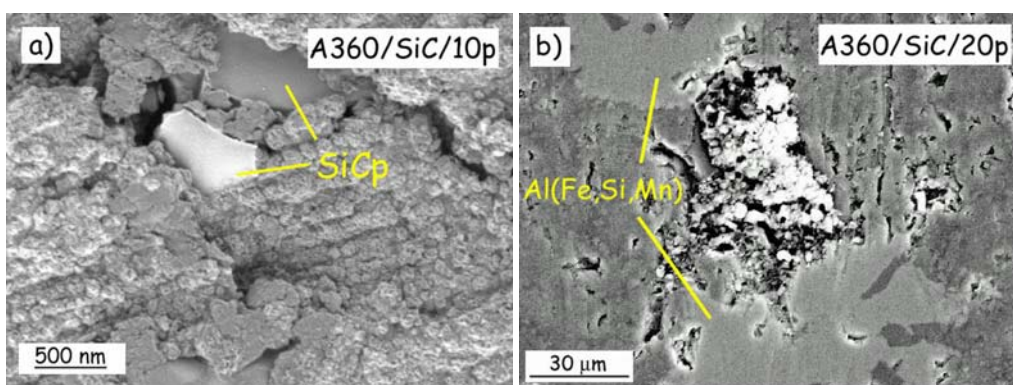


Figura 28. a) Detalle de la película de oxidación obtenida por MEBEC en el material A360/SiC/10p en presencia de partículas de SiC. b) Detalle del crecimiento de productos de oxidación en la intercara $\text{Al}/\text{Al}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Mn})$ en el material A360/SiC/20p.

En la figura 29, se muestra un detalle de la morfología de los óxidos formados sobre la superficie del material A360/SiC/20p obtenida por MEB, después de su exposición a 500°C durante 80 días. Se observan cristales de forma esponjosa y esférica correspondientes al óxido de magnesio MgO (1, figura 29b) y cristales de forma más alargada blancos y grises, posiblemente ambos espinelas no-estequiométricas, con mayor o menor porcentaje de aluminio en su composición ($[\text{MgO}]_{1-x}[\text{Al}_2\text{O}_3]_x$) (2 y 3, figuras 29c y 29d).

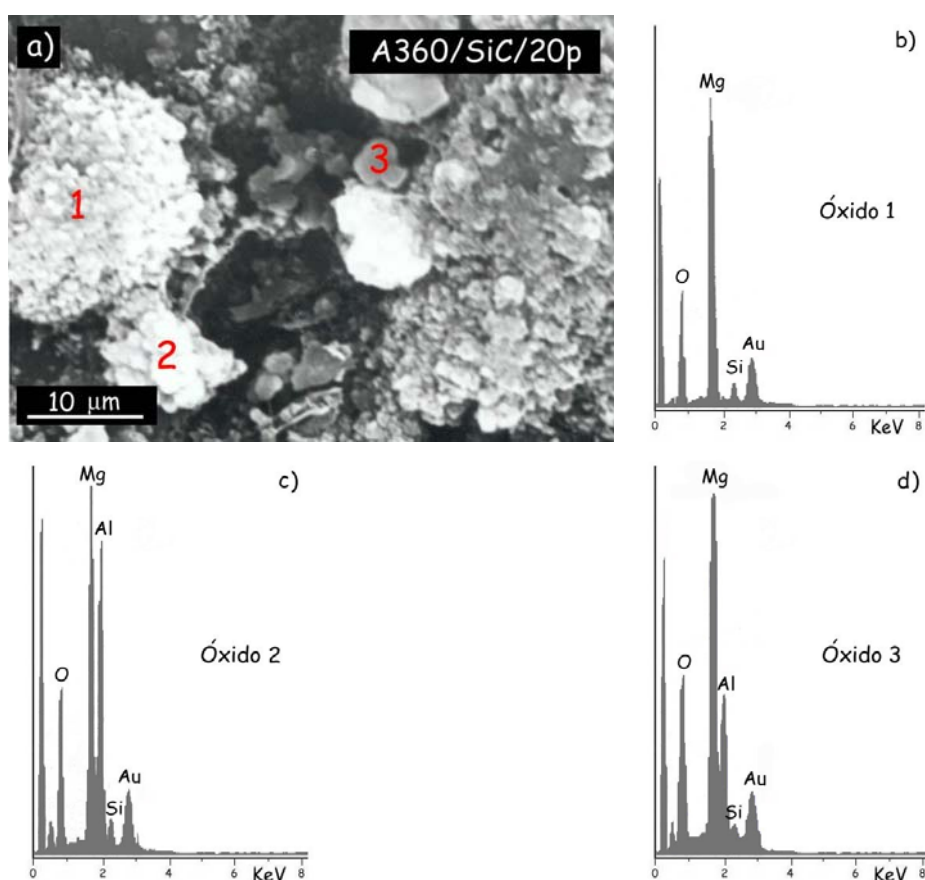


Figura 29. a) Detalle del crecimiento de óxidos en el material A360/SiC/20p después de su exposición a 500°C durante 80 días. Análisis EDS de los óxidos: b) 1, c) 2 y d) 3.

En la figura 30 se muestran distintas micrografías obtenidas por MEB transversalmente para los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/20p. Se observa como el ataque producido por el proceso de oxidación se propaga a

través de la intercara Al/SiC, extendiéndose hacia el interior (figuras 30a y 30b) y como en su avance se origina una estructura porosa (figura 30c).

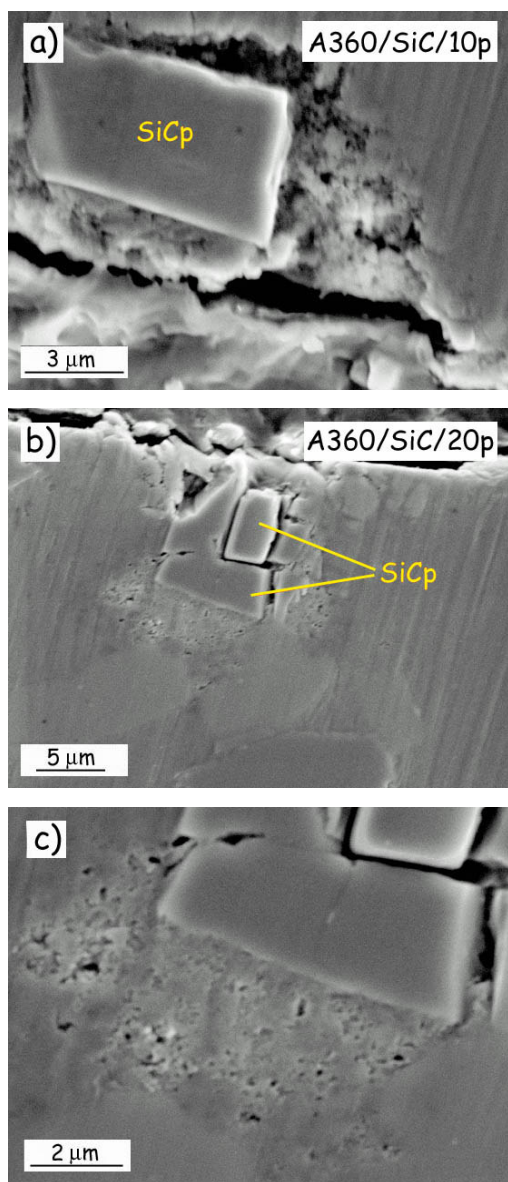


Figura 30. Sección transversal del material: a) A360/SiC/10p y b) A360/SiC/20p. c) Detalle de la figura b: formación de una estructura porosa en el avance del proceso de oxidación.

En la figura 31 se muestra un detalle de la sección transversal del material A360/SiC/10p después del proceso de oxidación a 500°C durante 80 días. Al igual que en las imágenes anteriores, el avance del deterioro del material se produce a través de las intercargas SiC/Al. Se observa, a partir de los mapping de RX, que este avance tiene lugar con formación de óxidos de aluminio y magnesio y posiblemente óxidos mixtos de ambos elementos.

Según Nylund [158], a partir de 400°C, el contenido en magnesio dentro de la película de oxidación aumenta con la temperatura y el tiempo de oxidación, incorporándose en la red de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y formando óxidos mixtos no-estequiométricos o dando lugar a MgO en la parte más externa del óxido, como una fase completamente separada. En el primer caso se consigue reducir el número de vacantes dentro del óxido de aluminio, y aumentar la protección del material.

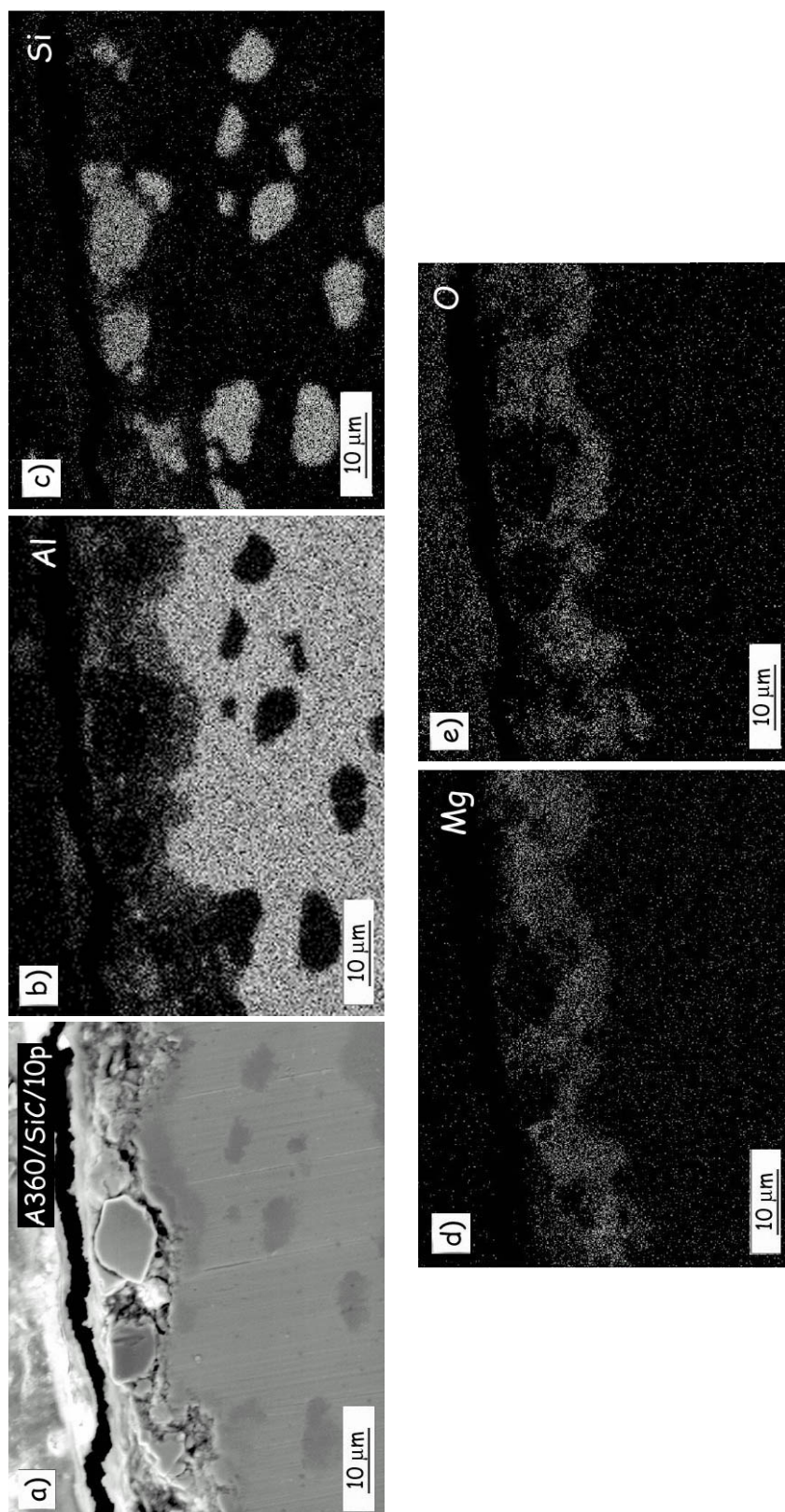


Figura 31. a) Detalle de la sección transversal del material A360/SiC/10p después de su exposición a 500°C durante 80 días. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) Mg y e) O.

Sin embargo, la formación de MgO en la superficie de la película de oxidación, provoca la reducción de magnesio en la matriz y la formación de vacantes estructurales, que reducen la protección del material y da lugar a una estructura porosa.

- *Materiales compuestos de matriz A380*

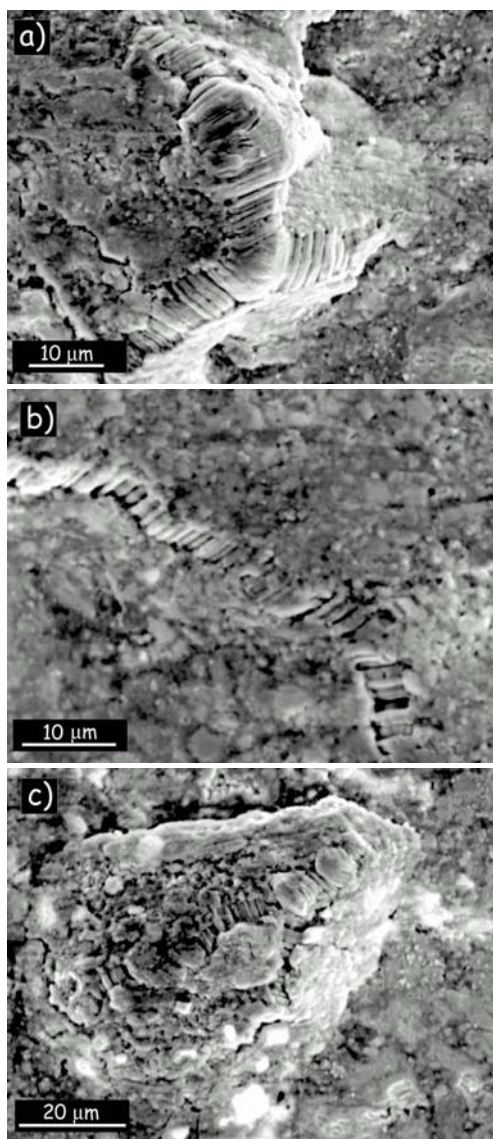


Figura 32. Morfología de crecimiento de la película de oxidación para el material A380/SiC/10p en forma de: a) láminas, b) escalones y c) nódulos.

En los materiales de matriz A380, la presencia de compuestos intermetálicos ricos en cobre y níquel acelera la degradación del material, por nucleación de óxidos en la intercara de dichos compuestos.

En la figura 32 se puede observar como la película de oxidación sobre el material A380/SiC/10p presenta un crecimiento en forma de láminas (figura 32a) perpendiculares a la superficie del material, creando escalones o nódulos en la parte superior de la película (figura 32b y 32c).

En la figura 33 se muestra un detalle superficial del material A380/SiC/10p. Se observa, en la micrografía y los mapping de RX correspondientes, el crecimiento de óxidos alrededor de los intermetálicos de cobre, el silicio eutéctico y las partículas de carburo de silicio.

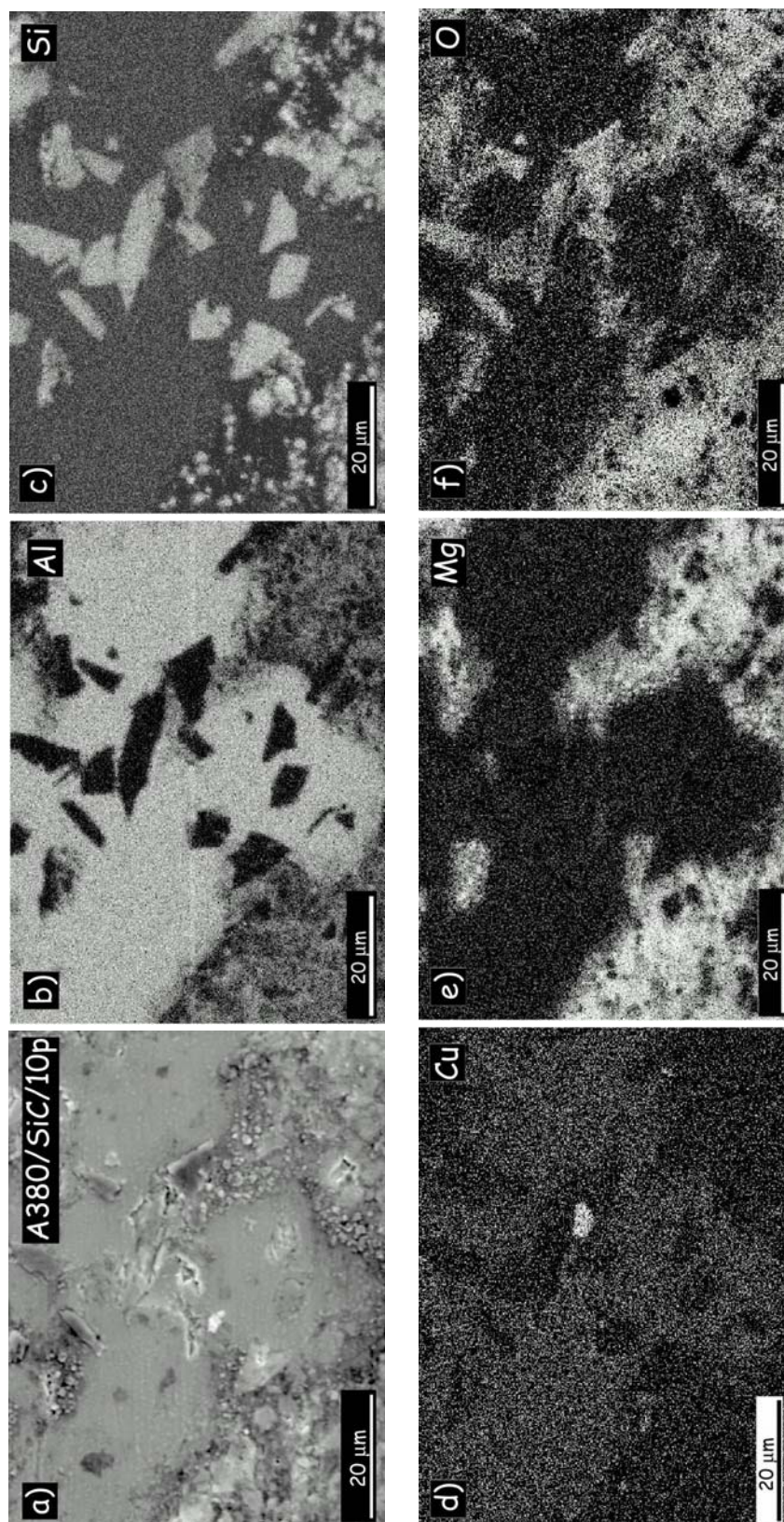


Figura 33. a) Detalle superficial del crecimiento de óxidos alrededor de un intermetálico rico en cobre en el material A380/SiC/10p después de su exposición a 500°C durante 80 días. Mapping de Rayos X del detalle: b) Al, c) Si, d) Cu, e) Mg y f) O.

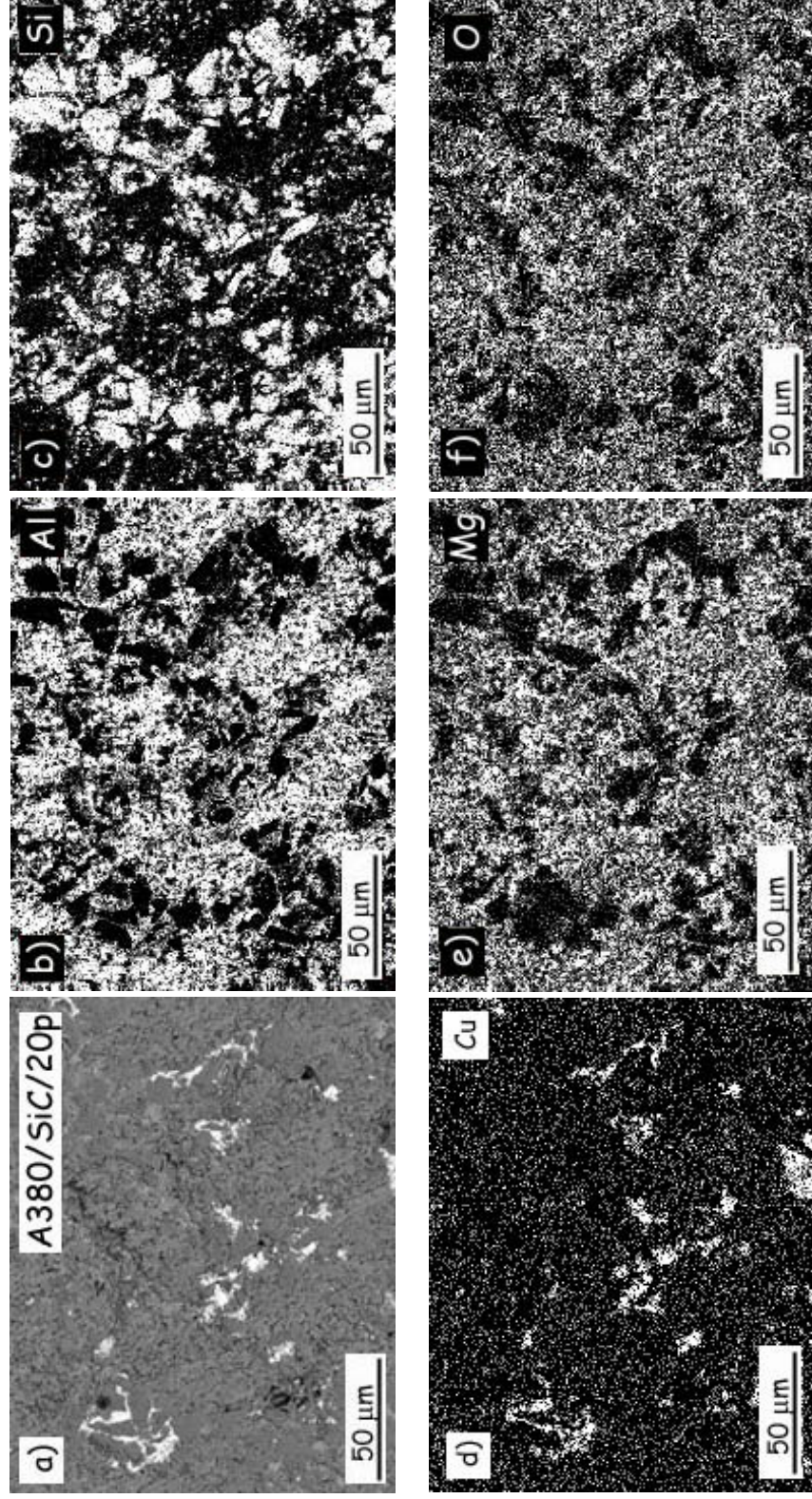


Figura 34. a) Imagen BSE del aspecto superficial del material A380/SiC/20p después de su exposición a 500°C durante 80 días. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) Cu, e) Mg y f) O.

Los óxidos resultantes son fundamentalmente ricos en aluminio y magnesio, posiblemente Al_2O_3 , MgO o espinelas no-estequiométricas. Además, el carburo de silicio parece consumirse parcialmente en el proceso de oxidación, en forma de SiO_2 probablemente, debido a la elevada concentración de oxígeno que aparece sobre las partículas de SiC, pero su presencia a las temperaturas de ensayo no ha sido del todo confirmada [166].

En la figura 34 se muestra una visión general a bajos aumentos del aspecto que presenta el material A380/SiC/20p. Los mapping de RX confirman de nuevo la elevada formación de óxidos de magnesio y aluminio, que se distribuyen por toda la superficie del material, excepto sobre los compuestos intermetálicos ricos en cobre y las partículas de carburo de silicio, estas últimas posiblemente recubiertas de SiO_2 . El análisis demuestra que la presencia de estas fases impide la continuidad de la película de óxido superficial formada, evitando, de esta forma, la mejor protección del material.

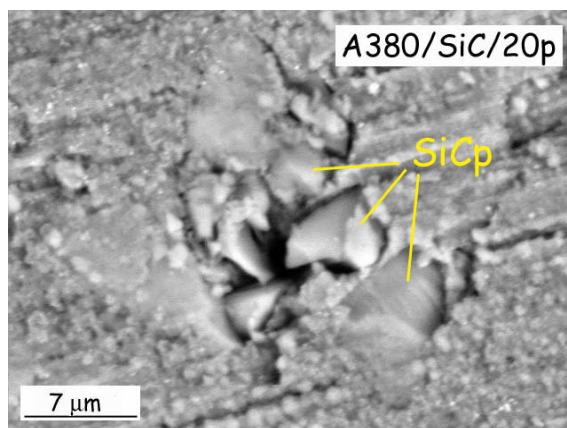


Figura 35. *Detalle de la discontinuidad en la película de oxidación provocada por la presencia de partículas de SiC en el material A380/SiC/20p.*

En la figura 35 se muestra un detalle de la película de oxidación formada sobre el material A380/SiC/20p, después de estar sometido a temperaturas de 500°C durante 80 días. Se confirma como la presencia de carburo de silicio crea discontinuidades en la película de óxido formada sobre los materiales

compuestos y favorece su posterior agrietamiento, debido fundamentalmente a los distintos coeficientes de expansión térmica de las fases involucradas (aluminio, carburo de silicio y los óxidos formados).

Se observa en la sección transversal del material A380/SiC/20p obtenida por MEB (figura 36) que la intercara Al/SiC vuelve ser uno de los lugares de iniciación del avance del proceso de oxidación, que se propaga hacia el interior, formando cristales de óxidos alrededor de la partículas de SiC, y en cuya composición aparecen de nuevo el aluminio y el magnesio, en forma de espinelas, según los análisis realizados sobre dichos cristales.

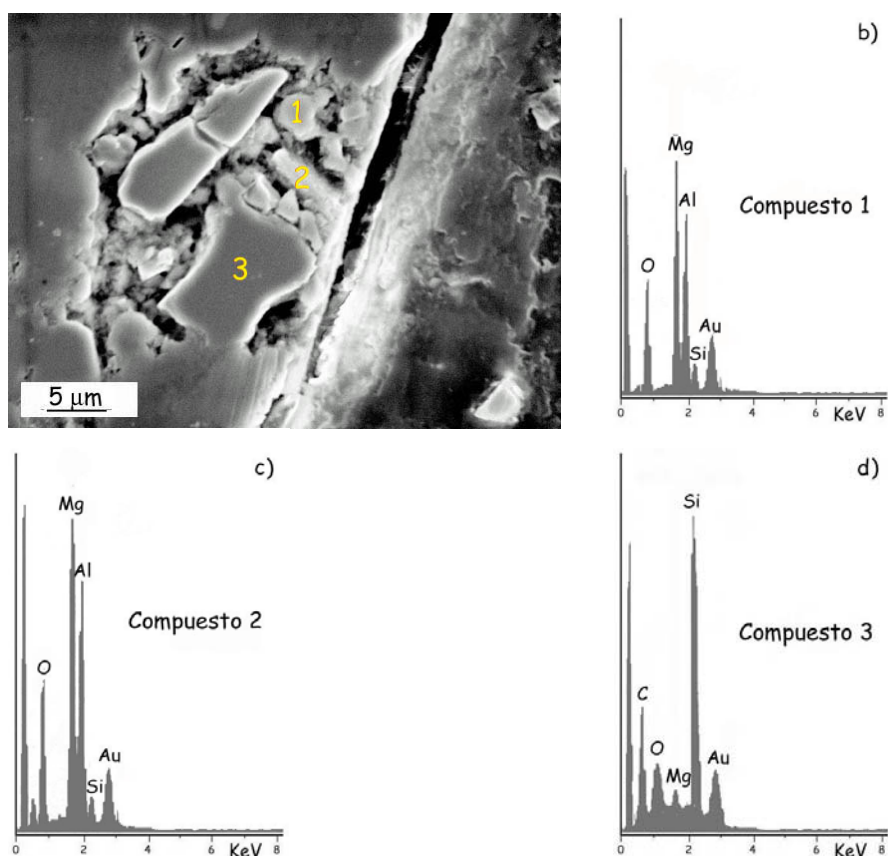


Figura 36. a) Detalle de la sección transversal del material A380/SiC/20p después de su exposición a 500°C durante 80 días. Análisis EDX de los compuestos: b) 1, c) 2 y d) 3.

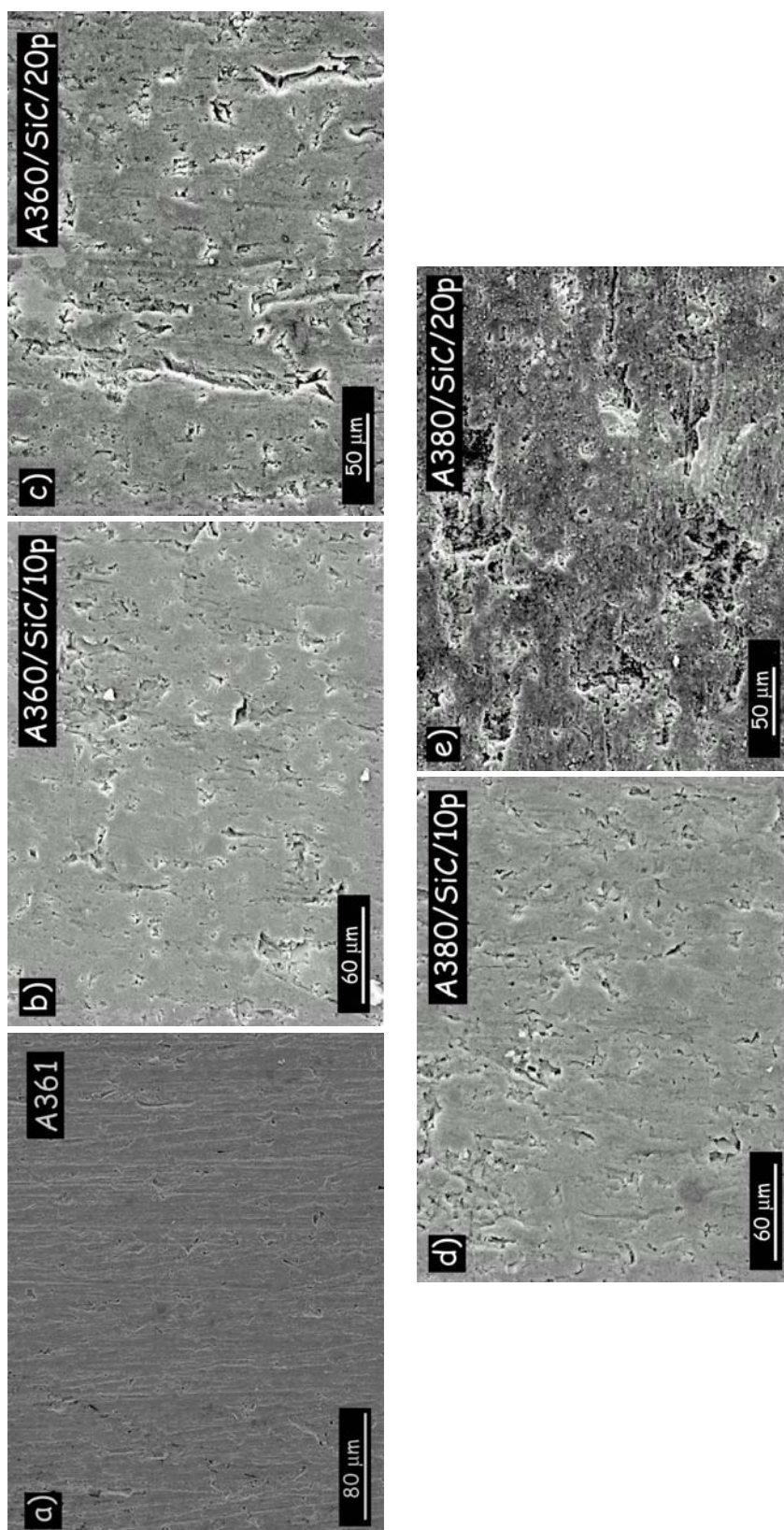


Figura 37. Micrografías obtenidas por MEB del aspecto superficial después de la exposición a 450°C durante 80 días en atmósfera oxidante para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

Las micrografías de la sección transversal demuestran que el avance del frente de oxidación consume la matriz de aluminio alrededor de las partículas, provocando su descohesión y desprendimiento de la superficie del material, lo cual puede dar lugar a profundas hendiduras en forma de picaduras, también observadas en los materiales con mayor porcentaje de refuerzo cuando se ha realizado el estudio superficial de los materiales después del proceso de oxidación (figura 25).

En cuanto a la influencia de la temperatura de ensayo, en la figura 37 se muestran las micrografías del aspecto superficial que presentan los materiales ensayados después de estar sometidos a temperaturas de 450°C durante 80 días.

En todos los casos, se puede apreciar las líneas de desbaste procedentes de la preparación superficial previa y como el crecimiento de la película de oxidación es mucho menos acusado que para temperaturas de 500°C y los mismos tiempos de exposición. Las imágenes obtenidas confirman los resultados obtenidos mediante ensayos gravimétricos, y determinan el intervalo comprendido entre 450°C y 500°C como el rango de temperaturas crítico para el cual el proceso de oxidación comienza a ser acusado.

- **Caracterización de los productos de oxidación por DRX**

En la figura 38 se muestra los difractogramas de RX bajo una incidencia rasante de ángulo 0.5°, de todos los materiales después de estar sometidos a temperaturas de 500°C durante 80 días. Como se ha comentado con anterioridad, esta técnica nos permite caracterizar la composición de las películas más superficiales del material estudiado. Se ha detectado la aparición de nuevos picos, además de los propios de cada material, correspondientes a óxidos formados sobre la superficie, y que han sido identificados como MgO, fundamentalmente, y γ -Al₂O₃. La formación de espinela MgAl₂O₄ no siempre es

posible determinarla mediante esta técnica debido a que los picos de difracción de este óxido coinciden prácticamente con los correspondientes al aluminio, y a su posible composición no-estequiométrica.

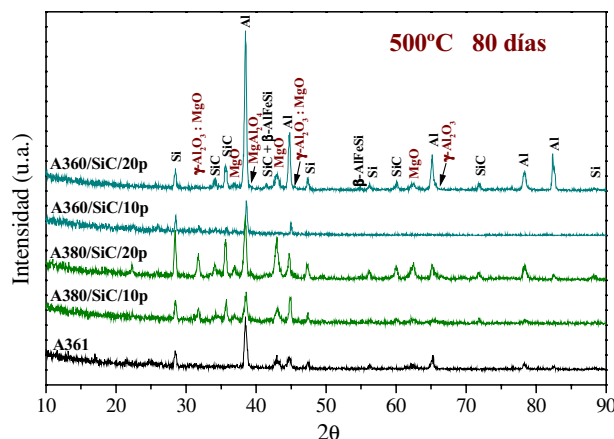


Figura 38. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante con ángulo de 0.5° para todos los materiales expuestos a temperatura de 500°C durante 80 días en atmósfera oxidante.

Se observa, además, como la presencia de óxidos superficiales tanto de magnesio como de aluminio es más acusada en los materiales de matriz A380 que en los de matriz A360, presentando picos de mayor intensidad. Los difractogramas, por tanto, vuelven a corroborar los resultados anteriormente discutidos y apoyan la teoría sobre la influencia negativa de las intercaras entre la matriz y las distintas fases presentes en su seno, en la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación.

En las figuras 39 y 40 se muestran los difractogramas obtenidos para los materiales A360/SiC/20p y A380/SiC/20p, respectivamente, para las mismas condiciones de temperatura y tiempo de exposición, y bajo incidencia rasante variable de ángulos de 0.1° , 0.5° y 1° . Se vuelven a detectar óxidos de magnesio y aluminio y una posible formación de espinela, que no puede ser asegurada, mediante esta técnica. Nuevamente, se observa que los picos de difracción para los óxidos es más intenso en presencia de Cu y Ni, con relación a la intensidad que presentan los picos del aluminio.

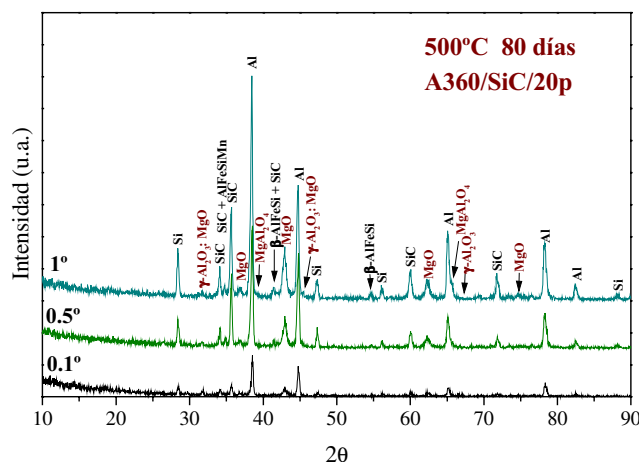


Figura 39. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante variable para el material A360/SiC/20p expuesto a temperatura de 500°C durante 80 días en atmósfera oxidante.

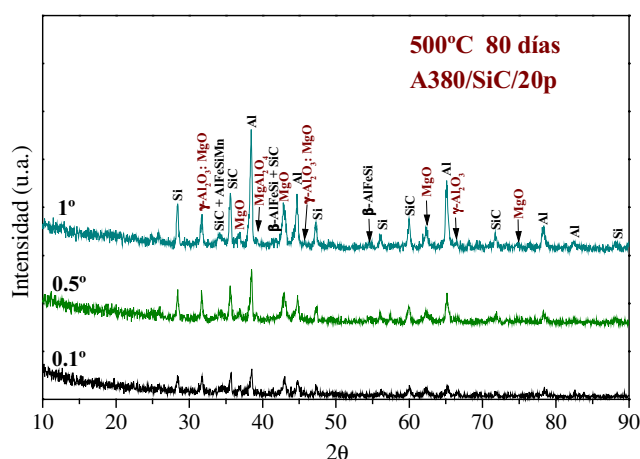


Figura 40. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante variable para el material A380/SiC/20p expuesto a temperatura de 500°C durante 80 días en atmósfera oxidante.

- Estudio de la nucleación y el crecimiento de la película de oxidación
- Aleación de referencia A361

En la figura 41 se muestra la micrografía obtenida por BSE de la aleación A361 pulida después de estar sometida a 500°C durante 7 días y los mapping de RX correspondientes a los elementos mayoritarios.

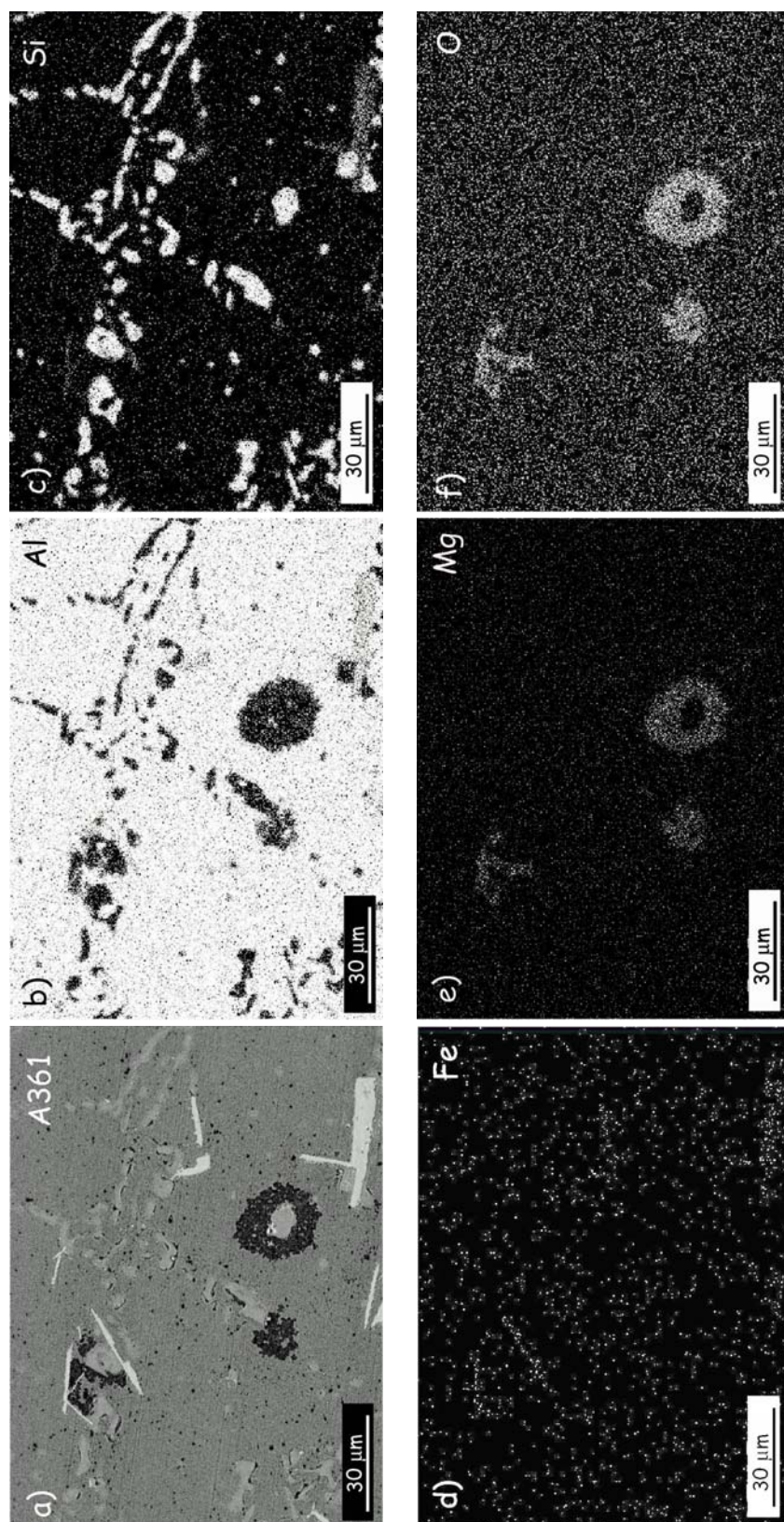


Figura 41. a) Imagen BSE de la nucleación de óxidos en la aleación A361 después de su exposición a 500°C durante 7 días.
Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) Fe, e) Mg y f) O.

La formación en sus primeros estadios del óxido de magnesio nos permite determinar los sitios más energéticos donde se encuentra más favorecida la nucleación de los productos de oxidación, debido a su mayor reactividad relativa, en contacto con atmósferas oxidantes, frente al resto de los elementos presentes en el material.

Se observa, en primer lugar, como los lugares preferentes de nucleación de óxidos son las intercaras Al/ β -AlFeSi y Al/Si, asociado a la mayor energía y concentración de defectos existente en estos límites. El MgO, al ser el primero en formarse, se localiza fundamentalmente en estas intercaras debido a la mayor reactividad de esta región, aunque es probable la presencia de óxido de aluminio, que al formarse con menor velocidad y extenderse por toda la matriz es de más difícil apreciación.

En las figura 42 a y b obtenidas por MEB se muestran dos detalles de la micrografía anterior, donde se puede observar con mayor claridad como son las intercaras del Si y de las agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi con la matriz de aluminio las que inducen y aceleran la nucleación de óxidos, provocando el deterioro del material, por ser, además, las únicas fases presentes en esta aleación.

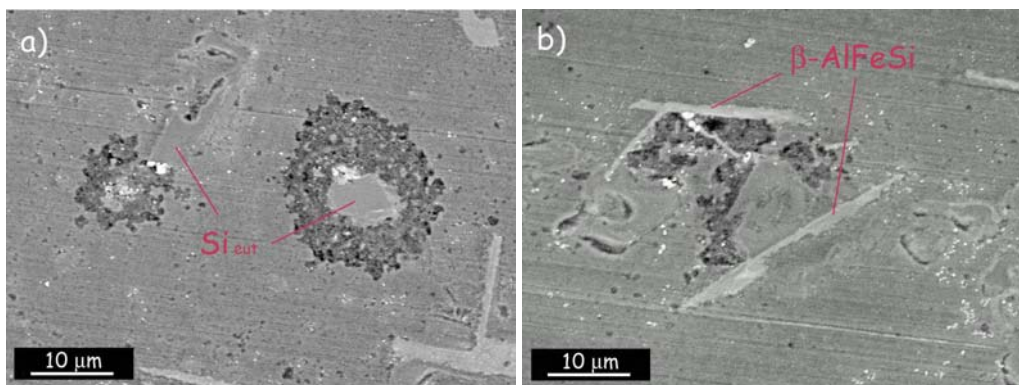


Figura 42. Detalle de la nucleación de óxidos en la intercara:
a) Al/Si y b) Al/ β -AlFeSi.

- *Materiales compuestos de matriz A360*

En la figura 43, obtenida mediante MEB, se muestra un detalle del material A360/SiC/10p pulido después de estar sometido a 500°C durante 1 día en atmósfera oxidante y los mapping de RX correspondientes a los elementos mayoritarios.

Se observa como, para los primeros estadios del proceso de oxidación, los sitios de nucleación de óxidos se concentran en torno a las intercaras que forman, los compuestos intermetálicos formados en el interior del material y las partículas de carburo de silicio, con la matriz de aluminio o, como en este caso, en torno a las intercaras entre las distintas fases presentes en el material (Al(Fe,Si,Mn)/SiC).

En la figura 44, micrografía obtenida para el material A360/SiC/20p para 7 días de exposición, se muestra como las intercaras SiCp/Al actúan claramente como sitios de nucleación del óxido de magnesio. La elevada reactividad del magnesio, permite identificar estos lugares como unos de los primeros en sufrir el ataque y, por tanto, son altamente susceptibles al proceso de oxidación.

Se confirma, consecuentemente, que la presencia de SiC en la matriz de aluminio acelera su grado de deterioro, al favorecer la nucleación de óxidos en la intercara formada con el aluminio. No obstante, y al igual que sucede con la aleación A361, es difícil determinar si para estos tiempos de exposición, el óxido de aluminio aparece en concentraciones significativas o únicamente en forma de una fina película extendida por toda la matriz. Es posible, sin embargo, que el Al_2O_3 se encuentre distribuido en zonas más interiores de la película de oxidación, enmascarado por la presencia de MgO en la superficie.

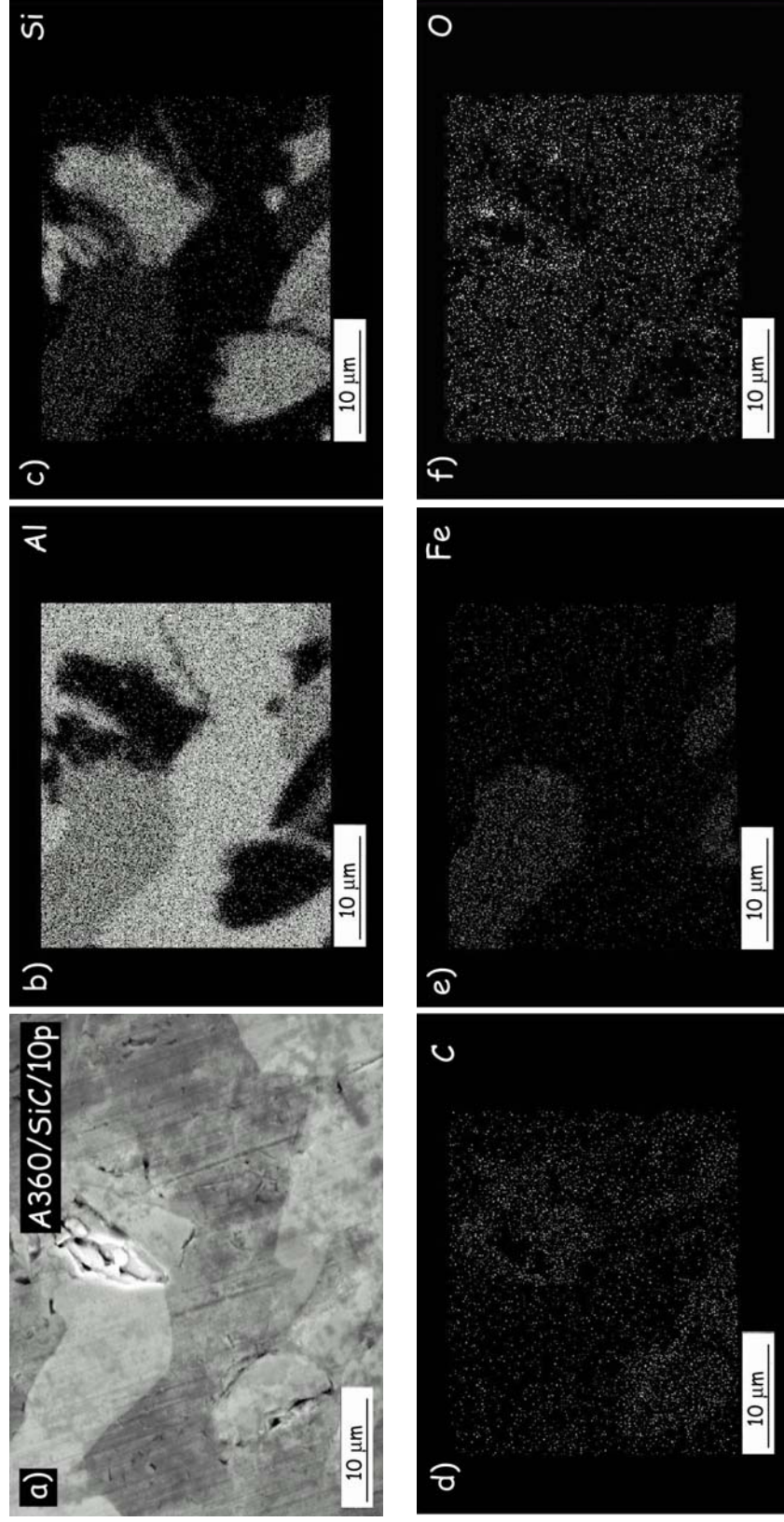


Figura 43. a) Detalle de la nucleación de óxidos en el material A360/SiC/10p después de su exposición a 500°C durante 1 día. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) C, e) Fe y f) O.

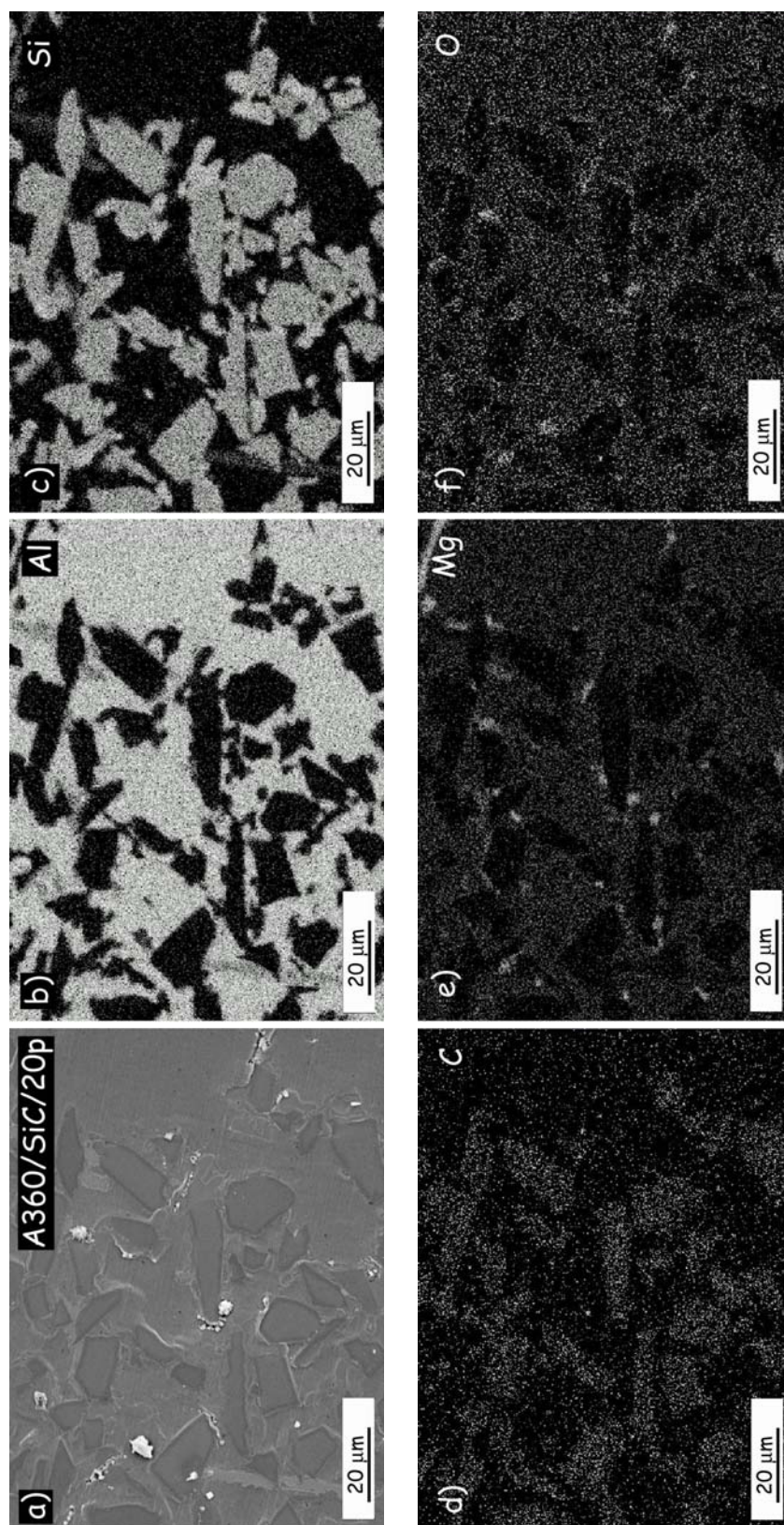


Figura 44. a) Detalle de la nucleación de óxidos en el material A360/SiC/20p después de su exposición a 500°C durante 7 días.
Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) C, e) Mg y f) O.

- *Materiales compuestos de matriz A380*

En las figuras 45a y 45b se muestran dos micrografías obtenidas por BSE de los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p, respectivamente, después de 7 días de exposición a 500°C. Se destaca, primeramente, como el grado de oxidación que presentan estos materiales, ya en los primeros estadios del proceso, es bastante superior, que el encontrado para los materiales de matriz A360. Las intercaras Al/SiCp aceleran el ataque por formación de óxidos y facilitan la formación de resquicios y hendiduras en el material (figura 45a). Por otra parte, la presencia de compuestos intermetálicos ricos en cobre, acelera la nucleación de productos de oxidación en la intercara formada con la matriz de aluminio (figura 45b).

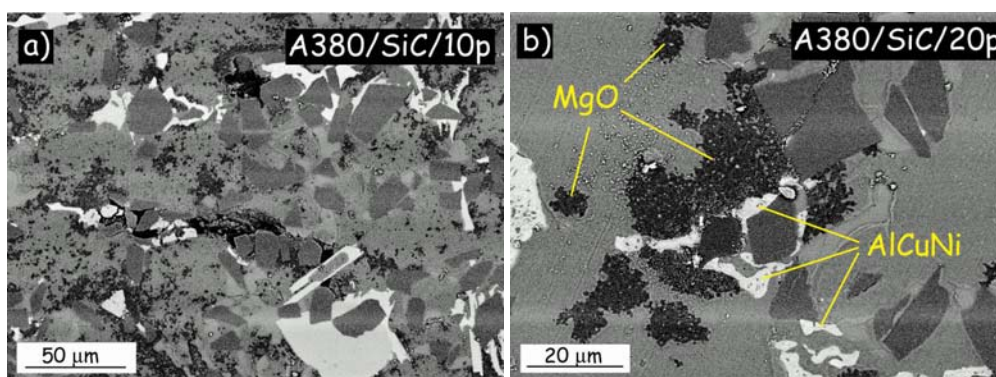


Figura 45. Imagen BSE de la nucleación de óxidos después de 7 días a 500°C en atmósfera oxidante en los materiales: a) A380/SiC/10p y b) A380/SiC/20p.

Los mapping de RX obtenidos para ambos materiales, determinan como, para los mismos tiempos de exposición que para el resto de los materiales, la cantidad de óxidos es mucho más elevada, formando una película superficial fundamentalmente compuesta por óxido de magnesio (figura 46). Se puede apreciar también que el tamaño de cristales de óxido mucho mayor en las intercaras de los compuestos intermetálicos y las partículas de refuerzo con la matriz de aluminio, que justifica el aumento en la velocidad de oxidación de estos materiales con respecto a la aleación base y a los materiales de matriz A360 (figura 47).

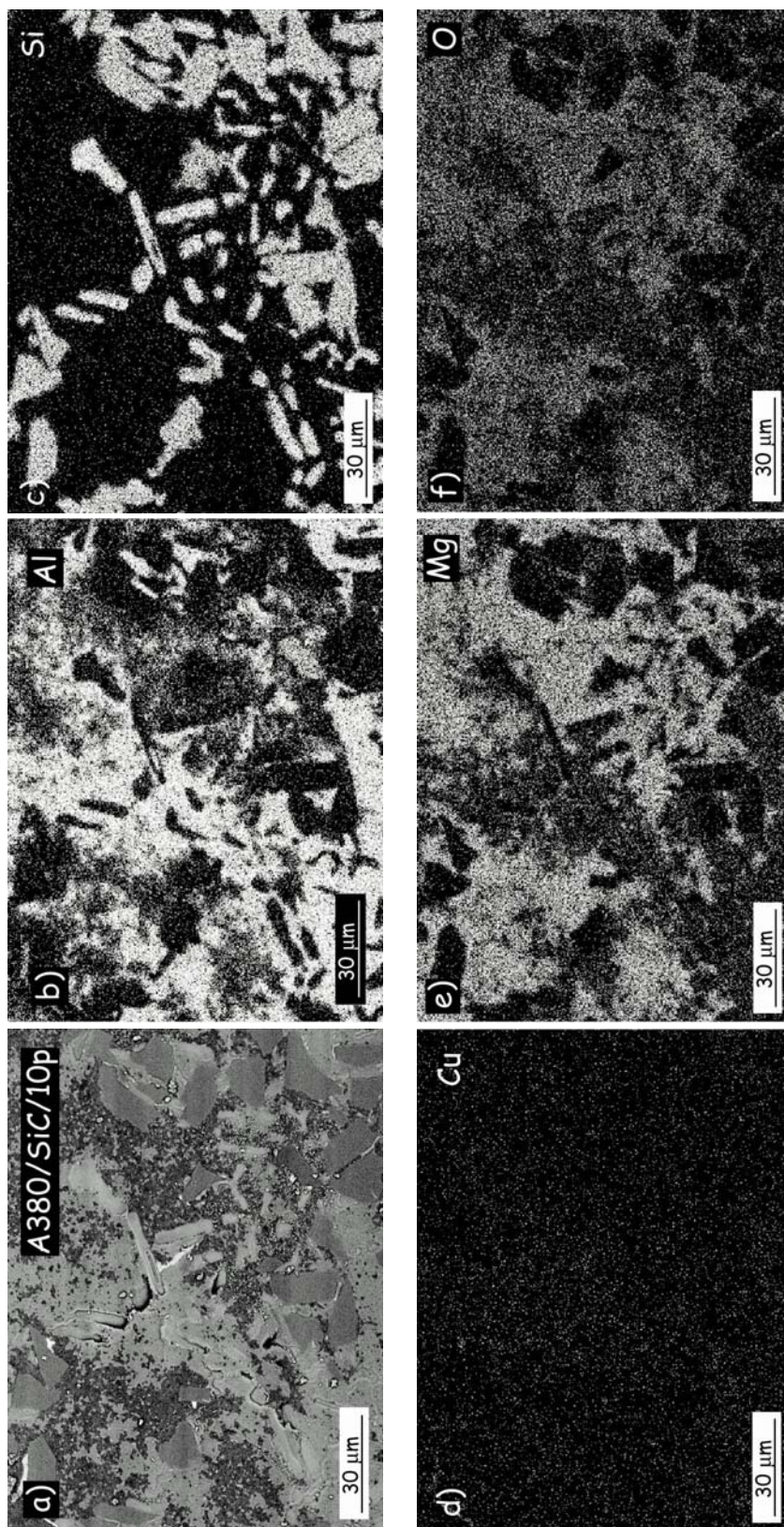


Figura 46. a) Imagen BSE de la nucleación de óxidos en el material A380/SiC/10p después de su exposición a 500°C durante 7 días.
Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) Cu, e) Mg y f) O.

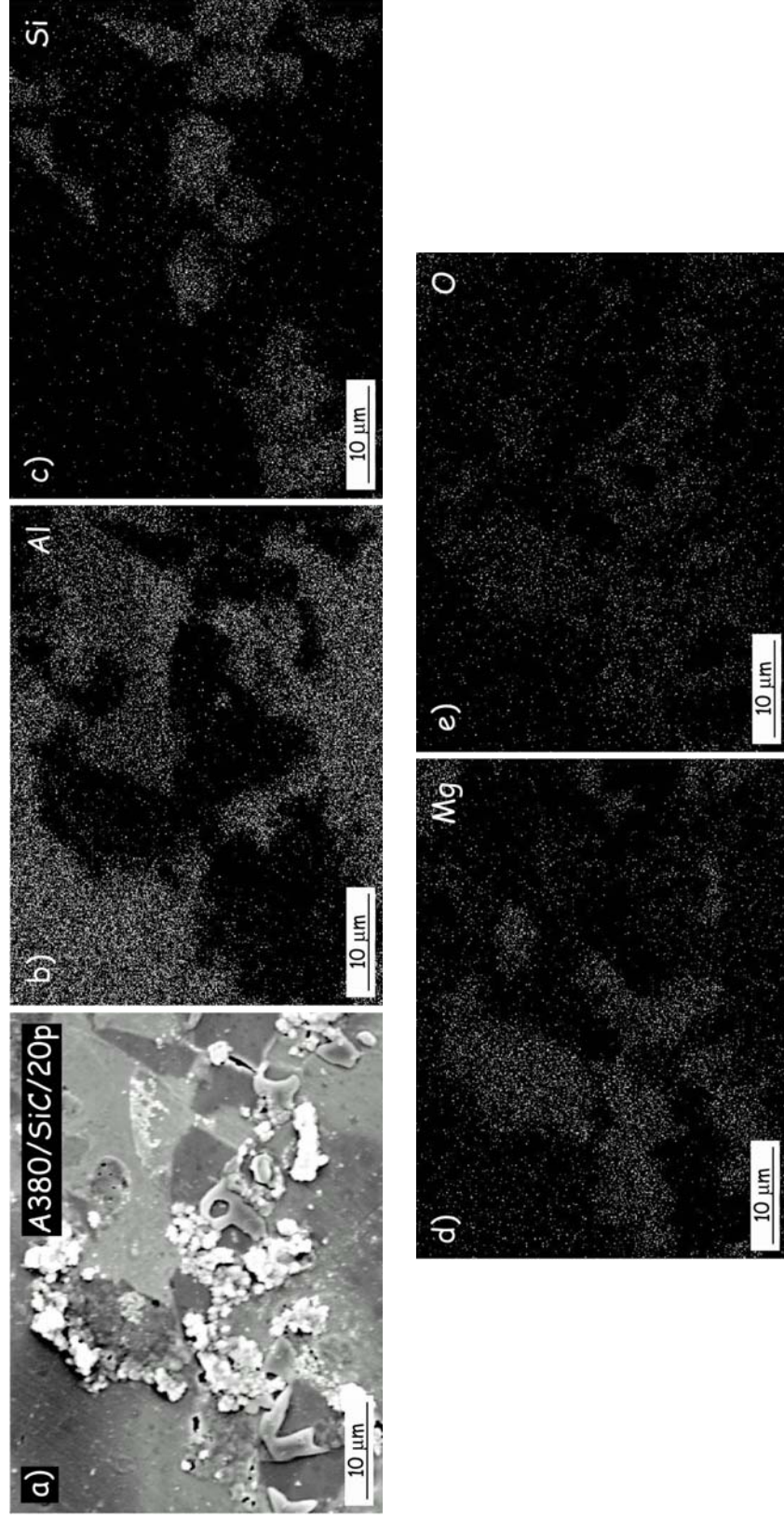


Figura 47. a) Detalle de la nucleación de óxidos en el material A380/SiC/20p después de su exposición a 500°C durante 7 días. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) Mg y e) O.

e) CONCLUSIONES PARCIALES

Del estudio realizado sobre la influencia de las partículas de SiC y la presencia de Cu y Ni en la matriz, en la resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas de materiales compuestos de matriz de aluminio preparados por moldeo, se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. La degradación de los materiales compuestos a elevadas temperaturas está asociada fundamentalmente a la oxidación de la matriz de aluminio, en presencia del Si eutéctico, los compuestos intermetálicos y las partículas de refuerzo. El proceso de oxidación sigue una ley potencial con el tiempo en los primeros estadios, asociado al crecimiento de una película superficial de carácter estable, seguido de un proceso en el cual se da la existencia de ciclos de formación y desprendimiento de la película, que provocan el continuo deterioro del material, aunque este deterioro es pequeño. El crecimiento de la película de oxidación se encuentra favorecida a partir de los 450°C, temperatura a la cual se acelera notoriamente su crecimiento y se intensifica el deterioro.
2. El grado de oxidación de los materiales aumenta con la adición de partículas de SiC y en presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, posiblemente asociado a la formación de un mayor número de intercaras activas con la matriz, que favorecen la posible nucleación de óxidos. La presencia de refuerzo dentro del material posiblemente también limita el crecimiento de la película de oxidación al inducir su desprendimiento e impedir su carácter continuo y estable.
3. La dureza de los materiales compuestos se mantiene de forma aceptable en el rango de temperaturas comprendido entre 350 y 500°C después de 80 días de exposición en atmósferas oxidantes, debido a que la presencia

de refuerzo inhibe la fluencia de la matriz a elevadas temperaturas. La adición de Cu y Ni como elementos aleantes incrementa las propiedades mecánicas del material, debido a la formación de compuestos intermetálicos que permiten el endurecimiento por precipitación del material.

4. La película de oxidación está constituida fundamentalmente por MgO, γ -Al₂O₃, y el óxido mixto MgAl₂O₄, posiblemente no-estequiométrico. Los distintos coeficientes de expansión térmica de la matriz, los productos de oxidación formados y el carburo de silicio, favorecen el agrietamiento y desprendimiento del óxido superficial.

4.1.3. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS

a) ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

Se realizaron ensayos gravimétricos a humedades relativas del 80 y 98% y temperaturas de 25 y 50°C. Estos ensayos acelerados de humedad se realizaron en cámara climática. En la figura 48 se muestran las curvas de ganancia de masa frente al tiempo de exposición para todas las condiciones de humedad y temperatura estudiadas para todos los materiales.

Para humedades relativas del 80%, el comportamiento de los materiales es bastante similar, no apreciándose influencia notoria del refuerzo introducido o la presencia de compuestos intermetálicos ricos en cobre y níquel. El trazado de las curvas difiere al modificar la temperatura del ensayo. A temperaturas de 25°C (figura 48a), los materiales muestran, en su proceso de corrosión, una cinética potencial con baja ganancia de masa, posiblemente debido a la formación de una película protectora de óxido sobre su superficie.

Por otro lado, las curvas cinéticas obtenidas para las condiciones de ensayo 80% H.R. y 50°C (figura 48b), muestran pérdidas de masa, aunque de baja intensidad, a partir de los 10 días de ensayo para todos los materiales, que puede estar asociado a un pequeño ataque localizado por picadura. Para una humedad relativa del 80%, el ataque por corrosión generalizada es inapreciable. Sin embargo, un aumento de la temperatura reduce la solubilidad del oxígeno y las condiciones oxidantes del medio, provocando que la curva de polarización catódica se desplace hacia potenciales más activos y corte a la curva de polarización anódica fuera de la región de pasividad. En estas condiciones se produce una desestabilización de la película pasiva que, finalmente, puede

conducir a un proceso de corrosión localizada en las regiones con elevada concentración de defectos, como son las intercaras formadas entre la matriz y las partículas de refuerzo y los compuestos intermetálicos.

El aumento de la humedad relativa del ensayo, sin embargo, modifica el comportamiento de todos los materiales, sobre todo para las condiciones más agresivas de ensayo (98% H.R. y 50°C).

En primer lugar, a temperaturas de 25°C (figura 48c) se observan cinéticas de corrosión que difieren de las obtenidas para la misma temperatura pero con humedad del 80%, pese a que las ganancias de masa observadas son aproximadamente similares. El crecimiento de la película de corrosión sigue una ley potencial, pero los valores de pérdida de masa observada durante el proceso, dan a entender la aparición de un mecanismo incipiente de crecimiento/desprendimiento de productos de corrosión, aunque no tan acusado como se ha podido observar en los procesos de oxidación.

La presencia de partículas de SiC en el material parece tener una escasa influencia en los valores de ganancias de masa obtenidas para los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/10p tanto para 25°C como 50°C, ya que, la aleación A361 presenta una ganancia de masa superior a la observada en los materiales compuestos de matriz A360, debido a la mayor disponibilidad de aluminio y la ausencia de SiC, que permite la formación de una película más estable e impide la desprotección del material por fenómenos de desprendimiento.

Por otra parte, se aprecia como en los materiales de matriz A380, la presencia de compuestos intermetálicos ricos en cobre y níquel aceleran la formación de productos de corrosión sobre la superficie del material, posiblemente debido a la formación de pares galvánicos con la matriz de aluminio.

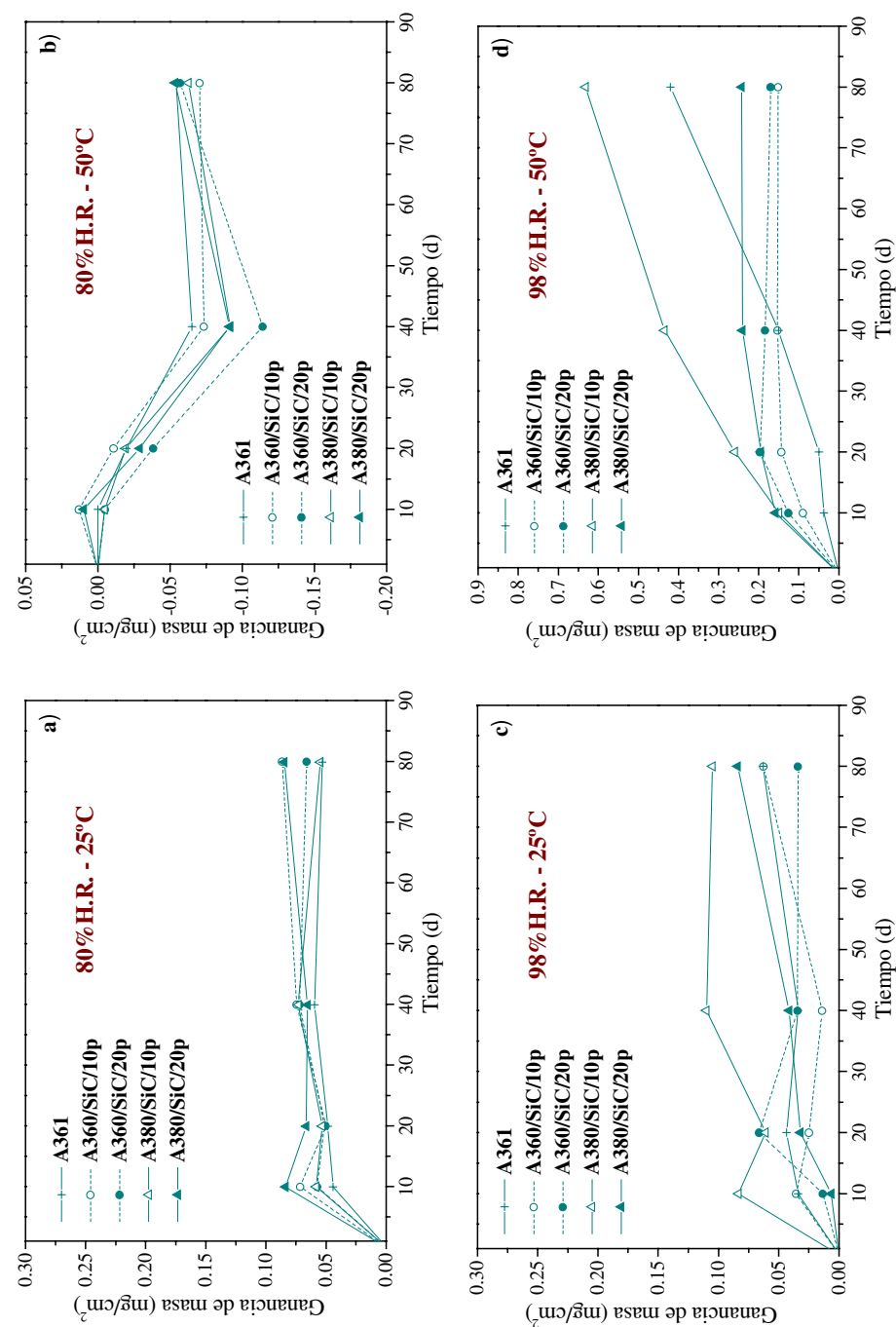


Figura 48. Curvas cinéticas de ganancia de masa frente al tiempo de exposición para los materiales objeto de estudio: a) 80% H.R. - 25°C, b) 80% H.R. - 50°C, c) 98% H.R. - 25°C y d) 98% H.R. - 50°C.

El material A380/SiC/10p presenta la mayor ganancia en masa, asociada a que, a la formación de pares galvánicos, se suma la mayor disponibilidad de aluminio para la formación de productos de corrosión, frente al material A380/SiC/20p. Este fenómeno también es observado para las condiciones más severas (98% H.R. y 50°C), siendo las diferencias entre ambos materiales más acusadas.

Tabla 7. Leyes cinéticas experimentales obtenidas mediante los ensayos gravimétricos.

Material	Ley Cinética $y = a t^b$ (y (mg/cm ²); t (d))		R ²
A361	80% H.R. - 25°C	$y = 2.6 \cdot 10^{-2} t^{0.202}$	0.991
	80% H.R. - 50°C	$y = 0.5 \cdot 10^{-4} t^{1.92}; t \leq 40$ d (*)	0.997
	98% H.R. - 25°C	$y = 1 \cdot 10^{-2} t^{0.41}; t \leq 10$ d	0.999
	98% H.R. - 50°C	$y = 1.5 \cdot 10^{-2} t^{0.41}; t \leq 20$ d	0.985
A360/SiC/10p	80% H.R. - 25°C	$y = 3.1 \cdot 10^{-2} t^{0.239}$	0.986
	80% H.R. - 50°C	$y = 0.03 \cdot 10^{-4} t^{2.7}; t \leq 40$ d (*)	0.999
	98% H.R. - 25°C	$y = 1.1 \cdot 10^{-2} t^{0.57}; t \leq 10$ d	0.999
	98% H.R. - 50°C	$y = 1.9 \cdot 10^{-2} t^{0.67}; t \leq 20$ d	0.988
A360/SiC/20p	80% H.R. - 25°C	$y = 2.9 \cdot 10^{-2} t^{0.223}$	0.984
	80% H.R. - 50°C	$y = 2.0 \cdot 10^{-4} t^{1.72}; t \leq 40$ d (*)	0.996
	98% H.R. - 25°C	$y = 0.7 \cdot 10^{-2} t^{0.19}; t \leq 10$ d	0.999
	98% H.R. - 50°C	$y = 2.9 \cdot 10^{-2} t^{0.64}; t \leq 20$ d	0.987
A380/SiC/10p	80% H.R. - 25°C	$y = 2.8 \cdot 10^{-2} t^{0.215}$	0.980
	80% H.R. - 50°C	$y = 0.2 \cdot 10^{-4} t^{2.22}; t \leq 40$ d (*)	0.998
	98% H.R. - 25°C	$y = 2 \cdot 10^{-2} t^{0.60}; t \leq 10$ d	0.999
	98% H.R. - 50°C	$y = 2.4 \cdot 10^{-2} t^{0.79}; t \leq 20$ d	0.988
A380/SiC/20p	80% H.R. - 25°C	$y = 3.2 \cdot 10^{-2} t^{0.24}$	0.989
	80% H.R. - 50°C	$y = 2.1 \cdot 10^{-4} t^{1.64}; t \leq 40$ d (*)	0.996
	98% H.R. - 25°C	$y = 0.6 \cdot 10^{-2} t^{0.19}; t \leq 10$ d	0.999
	98% H.R. - 50°C	$y = 8.0 \cdot 10^{-2} t^{0.26}; t \leq 10$ d	0.984

(*) Las leyes cinéticas han sido calculadas para datos de pérdida de masa.

Finalmente, es de resaltar el hecho de que los materiales expuestos a atmósferas de 98% de humedad relativa y 50°C sufren el mayor grado de deterioro con respecto a las demás condiciones ensayadas, presentando ganancias de masa de 3 a 4 veces superior al resto, por lo que estas condiciones

parecen ser las más favorables para la nucleación y crecimiento de productos de oxidación sobre la superficie del material.

En la tabla 7 se muestran las leyes cinéticas obtenidas a partir de los resultados de los ensayos gravimétricos para las distintas atmósferas ensayadas. La cinética de corrosión sigue una ley potencial característica de sistemas que aumentan su grado de protección con el tiempo, normalmente atribuido a la formación de una película que al aumentar el espesor dificulta en mayor medida el ataque del material.

Se destacan las mayores constantes cinéticas y exponentes observados para atmósfera de 98%H.R. y 50°C para todos los materiales, sinónimo de un mayor grado de deterioro y, el mayor valor de estos dos parámetros, en general, para los materiales de matriz A380 respecto a los de matriz A360, siendo notoria la influencia del par galvánico Al-Cu en las velocidades obtenidas del proceso de corrosión.

b) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

- Estudio de la morfología y estabilidad de la película de productos de corrosión
- Aleación de referencia A361

En la figura 49 se muestran la morfología superficial obtenida por MEB de la aleación A361 después de su exposición durante 80 días a las distintas condiciones de ensayo.

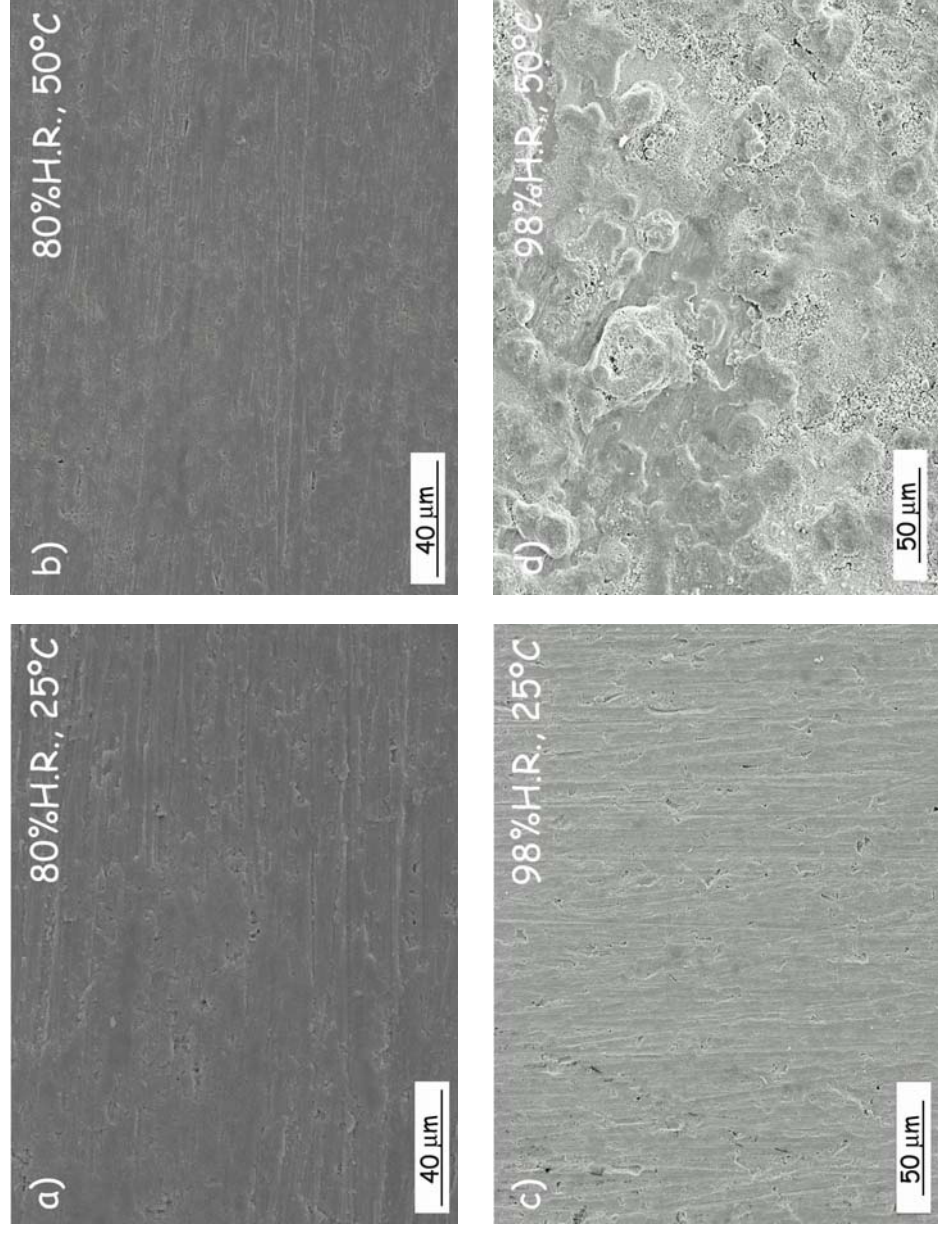


Figura 49. Micrografías de aspecto superficial de la aleación A361 después de su exposición durante 80 días:
a) 80% H.R. - 25°C, b) 80% H.R. - 50°C, c) 98% H.R. - 25°C y d) 98% H.R. - 50°C.

En todos los casos, excepto para atmósferas de 98% H.R. y 50°C, se puede apreciar las líneas de desbaste procedentes de la preparación superficial previa, por lo que el grado de deterioro es mínimo. Sin embargo, para las condiciones más agresivas de ensayo, no se observan las líneas de desbaste y se produce la formación de una capa de oxidación, bastante porosa (figura 49d).

Los micrografías superficiales, por tanto, apoyan los resultados obtenidos mediante ensayos gravimétricos y justifican las bajas velocidades de corrosión observadas para las tres primeras condiciones ensayadas, y el crecimiento continuo y homogéneo de la película de oxidación observado para la aleación A361 en el caso de atmósferas de 98% H.R. y 50°C.

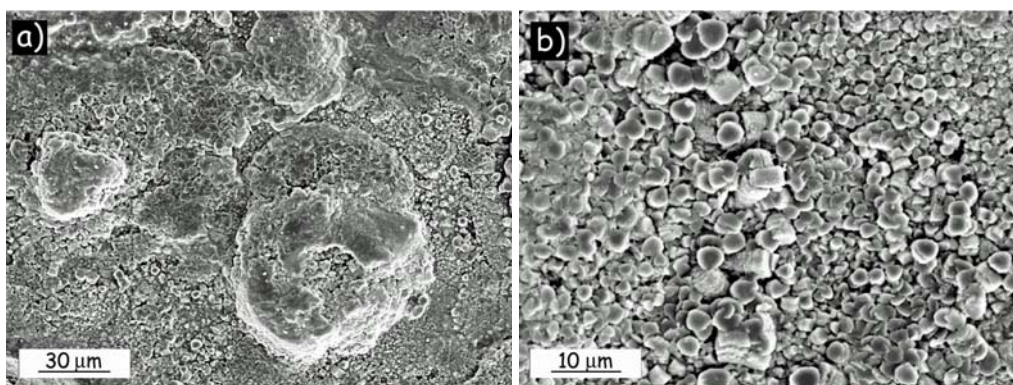


Figura 50. *Detalles de la aleación A361 después de su exposición durante 80 días en las condiciones 98% H.R. - 50°C: aspecto superficial y b) morfología de crecimiento.*

En la figura 50 se muestran los detalles obtenidos a mayores aumentos de la película superficial formada sobre la aleación A361 después de su exposición durante 80 días a atmósferas de 98% H.R. y 50°C. Se puede observar como el crecimiento de los productos de corrosión sobre la superficie del material es bastante homogéneo, y de elevado espesor, destacándose la ausencia de zonas desnudas de material como consecuencia de posibles fenómenos de desprendimiento (figura 50a).

La morfología de crecimiento parece realizarse de forma de nodular, para posteriormente crear y formar una película compacta sobre la superficie que protege al material del medio agresivo (figura 50b).

- *Materiales compuestos de matriz A360*

En las figuras 51 y 52 se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/20p, respectivamente, después de su exposición durante 80 días en las distintas atmósferas estudiadas.

Se vuelven a apreciar, al igual que para la aleación A361, las líneas de desbaste procedentes de la preparación superficial previa, en todas las atmósferas ensayadas, excepto para las condiciones más agresivas (98% H.R. y 50°C), siendo el grado de deterioro en estas condiciones relativamente mínimo para ambos materiales, estando de acuerdo con los resultados obtenidos por ensayos gravimétricos. Sin embargo, se observa de nuevo como, para atmósferas de 98% de humedad relativa y 50°C, el grado de degradación de los materiales aumenta considerablemente y la película de productos de oxidación formada recubre por completo la superficie del material en ambos casos.

La presencia de partículas de SiC parece influir en la degradación de los materiales, impidiendo la formación de una película continua de óxido sobre la superficie del material, y acelerando la nucleación y el crecimiento de óxidos sobre zonas con mayor concentración de partículas, zonas que pueden apreciarse en las micrografías en forma de nódulos de óxido. Al comparar los resultados obtenidos mediante ensayos gravimétricos y las micrografías, se puede llegar a concluir que la presencia de carburo de silicio influye en el distinto comportamiento entre los materiales compuestos y la aleación base, al dificultar el crecimiento homogéneo de la película.

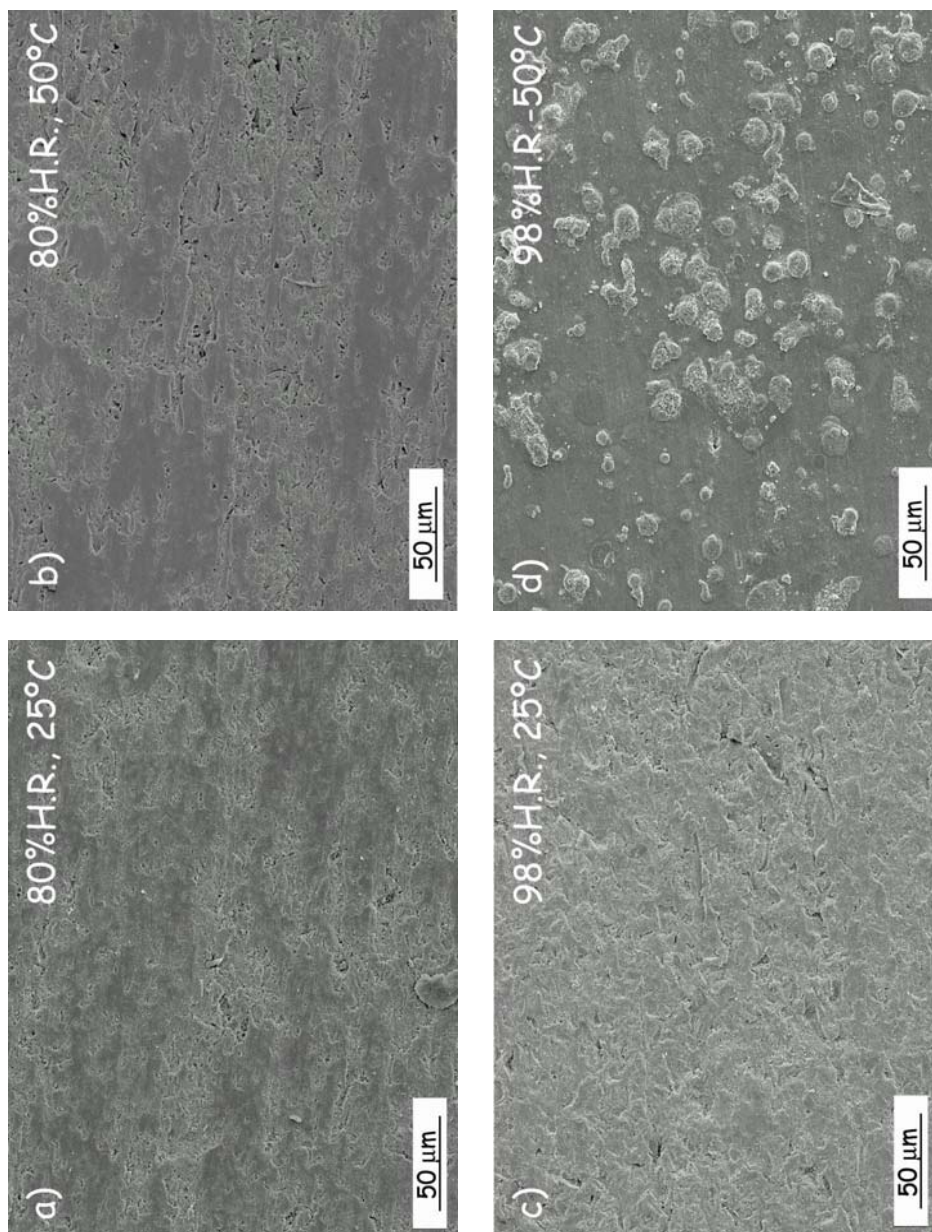


Figura 51. Micrografías de aspecto superficial del material A360/SiC/10p después de su exposición durante 80 días en las condiciones: a) 80% H.R. - 25°C, b) 80% H.R. - 50°C, c) 98% H.R. - 25°C y d) 98% H.R. - 50°C.

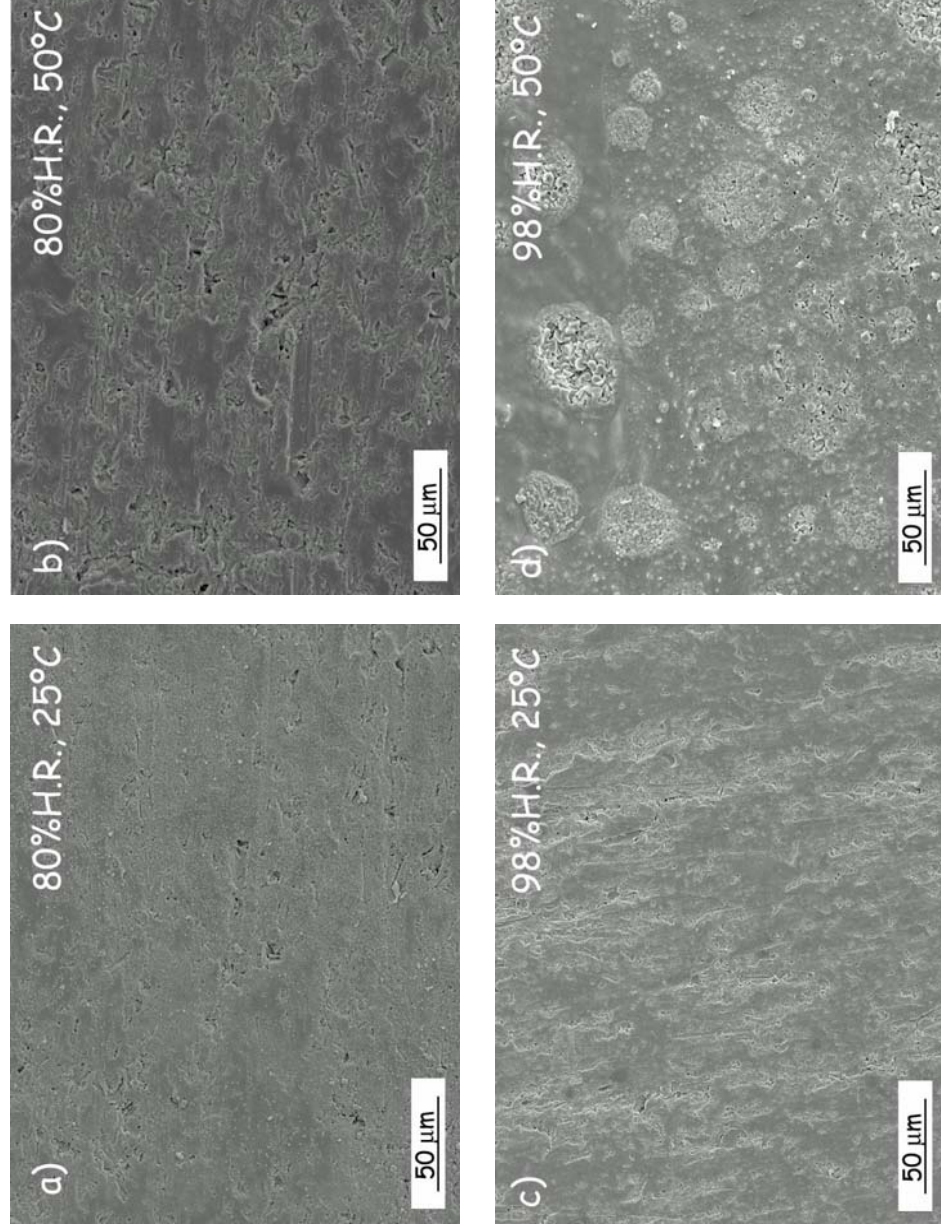


Figura 52. Micrografías de aspecto superficial del material A360/SiC/20p después de su exposición durante 80 días en las condiciones: a) 80% H.R. - 25°C, b) 80% H.R. - 50°C, c) 98% H.R. - 25°C y d) 98% H.R. - 50°C.

En primer lugar, por actuar como sitios donde se interrumpe este crecimiento, al ser una fase inerte que no sufre degradación. Por otro lado, y en segundo lugar, las interfases Al/SiCp pueden llegar a localizar el ataque y nuclear los óxidos en dicha región, dando lugar a nódulos de productos de corrosión con un mayor crecimiento que el resto de la película superficial.

El elevado crecimiento de productos de corrosión en zonas locales de la superficie y la presencia de SiC en estas regiones, favorecen la inestabilidad de la película formada y su desprendimiento. Si a estos efectos se suma la menor concentración en aluminio de los materiales compuestos con respecto a la aleación base, es posible justificar la menor ganancia en masa que presentan estos materiales durante el proceso de corrosión con respecto a la aleación base.

Finalmente, es de destacar la baja influencia que un aumento de volumen de refuerzo del 10% al 20% provoca sobre la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos, para todas las condiciones de ensayo, por lo que parece posible conseguir un aumento de las propiedades mecánicas, sin alterar prácticamente la resistencia a la corrosión del material.

En la figura 53 se muestran varios detalles de la superficie del material A360/SiC/20p después de estar sometido a las distintas atmósferas ensayadas durante 80 días. Las micrografías nos permiten justificar, en parte, los resultados obtenidos mediante los ensayos gravimétricos.

Para atmósferas de 80% H.R y 25°C se puede apreciar la formación de productos de corrosión de pequeño tamaño sobre la superficie del material (figura 53a), y que puede provocar las ligeras ganancias de masa observadas.

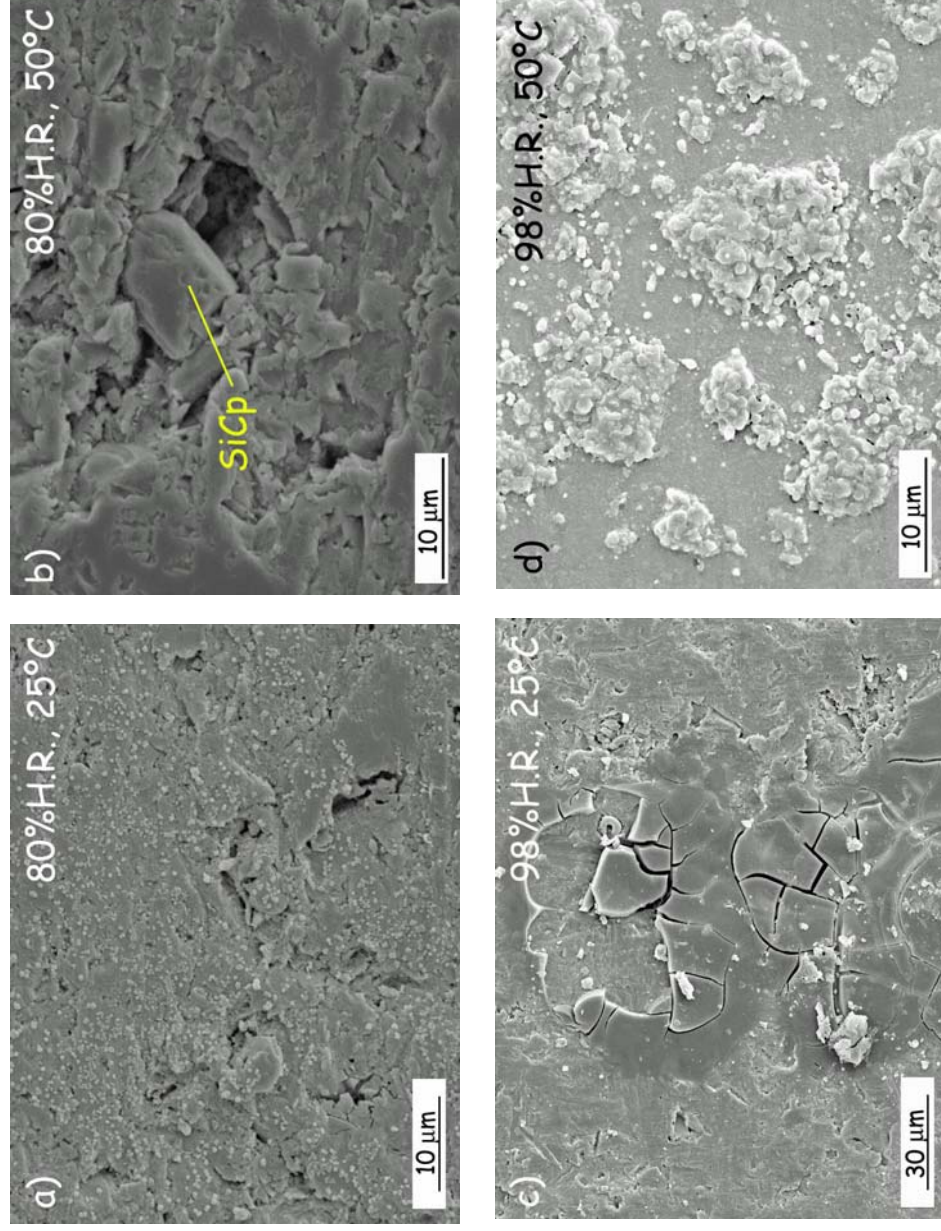


Figura 53. Detalles del material A360/SiC/20p después de su exposición durante 80 días en las condiciones: a) 80% H.R. - 25°C, b) 80% H.R. - 50°C, c) 98% H.R. - 25°C y d) 98% H.R. - 50°C.

Sin embargo, para atmósferas de 80% H.R. y 50°C se ha detectado la formación de hendiduras (picaduras y poros) en el material, que en este caso, se encuentra asociada a la presencia de partículas de SiC en su proximidad (figura 53b), aunque es posible que pueda ser ocasionado también por otros tipo de fases como compuestos intermetálicos presentes en este tipo de materiales.

Este resultado se encuentra en consonancia con los datos experimentales obtenidos por el ensayo gravimétrico. Como se ha citado anteriormente, este cambio de mecanismo, de corrosión generalizada con formación de productos de corrosión, a un ataque localizado en las zonas de mayor concentración de defectos, puede estar asociado a las condiciones menos oxidantes del medio, que provoca una desestabilización de la capa pasiva. Tomando como partida esta hipótesis, la disolución de la matriz se encontrará favorecida por la presencia de partículas de SiC y compuestos intermetálicos en su vecindad, hecho ya observado experimentalmente (figura 48b).

Para atmósferas de 98% H.R. y 25°C la formación de productos de corrosión sobre la superficie del material, es más acusada, debido probablemente al aumento de la humedad relativa en el medio. Sin embargo, a 25°C su crecimiento no se encuentra muy favorecido y es posible observar fenómenos de cuarteamiento y desprendimiento de la película formada (figura 53c) acordes con los resultados experimentales. Para el mismo valor de humedad, un aumento de la temperatura supone un crecimiento más acusado de la película de productos de corrosión que llega a recubrir por completo al material. Al igual que en la aleación de referencia, la morfología de crecimiento es la misma, con la salvedad de que dicho crecimiento se encuentra más favorecido en las intercaras Al/SiCp (figura 53d).

Se puede decir, por tanto, que un aumento de la humedad relativa del 80% al 98% acelera tanto la nucleación como el crecimiento de productos de

corrosión, mientras que un aumento de la temperatura de 25 a 50°C, puede favorecer la disolución o la formación de productos de corrosión, en función de la humedad relativa presente en el medio. Además, la presencia de SiC en todos los casos acelera el proceso de deterioro del material.

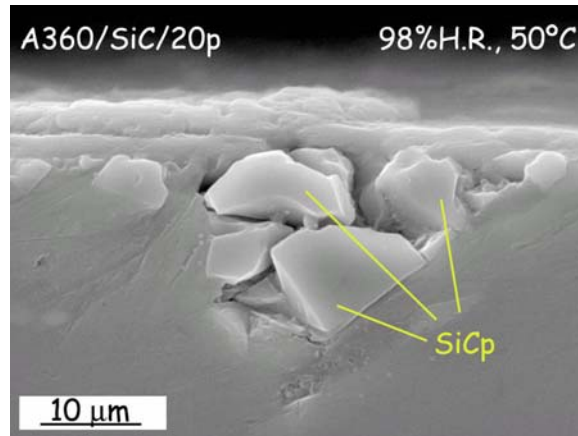


Figura 54. *Detalle de la sección transversal del material A360/SiC/20p después de su exposición durante 80 días para atmósferas de 98%H.R. - 50°C.*

En la figura 54 se muestra un detalle de la sección transversal del material A360/SiC/20p después de estar sometido 80 días a atmósferas de 98%H.R. y 50°C. Se confirma como la presencia de las partículas de SiC influye de forma negativa en la formación de una película superficial homogénea, induciendo la aparición de cavidades y resquicios donde se imposibilita la continuidad de dicha película, y además se favorece el ataque del material por el medio agresivo.

- **Materiales compuestos de matriz A380**

En las figuras 55 y 56 se muestran las imágenes del aspecto superficial que presentan los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p, respectivamente, después de estar sometidos a las distintas atmósferas de ensayo durante 80 días de exposición.

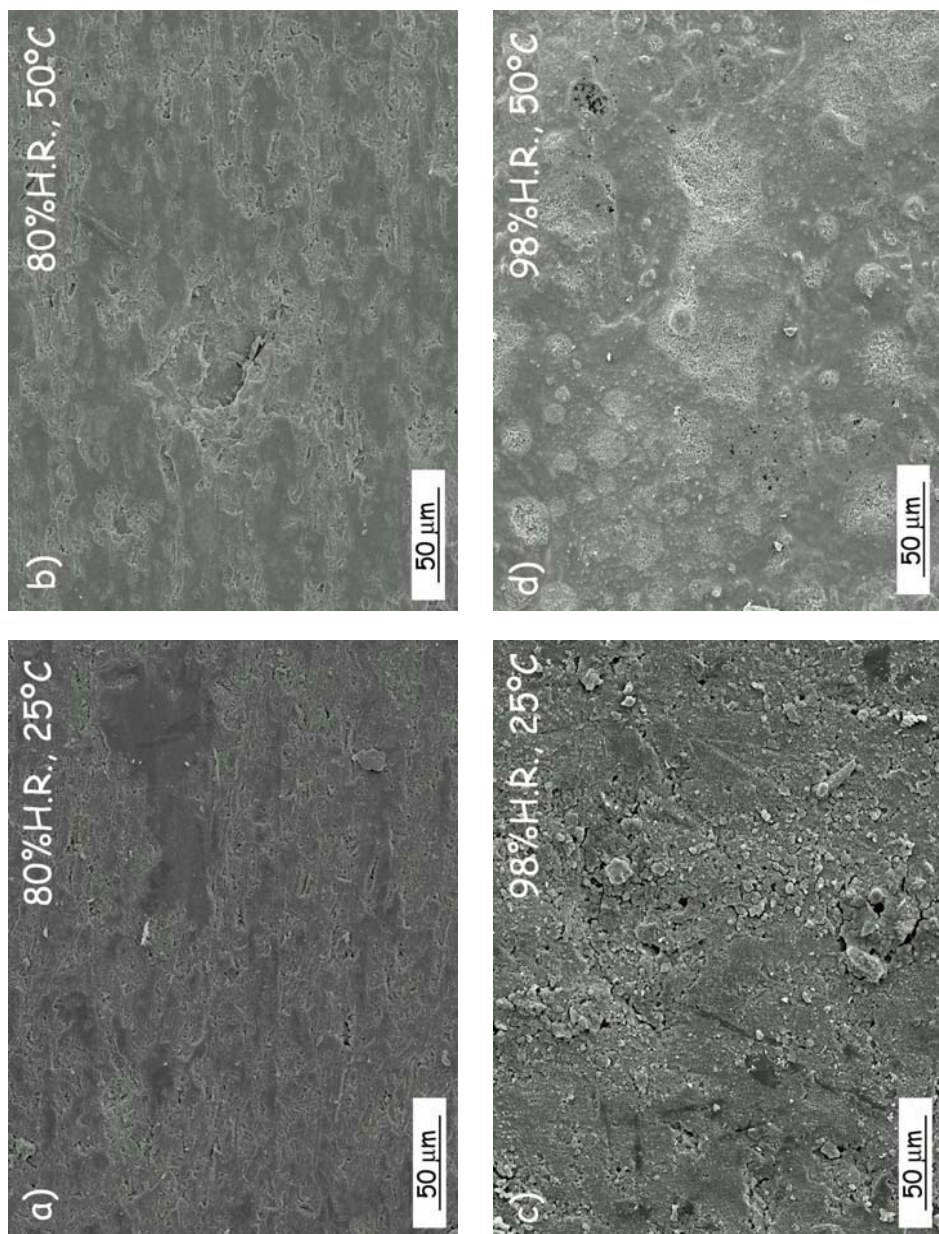


Figura 55. Micrografías de aspecto superficial del material A380/SiC/10p después de su exposición durante 80 días en las condiciones: a) 80% H.R. - 25°C, b) 80% H.R. - 50°C, c) 98% H.R. - 25°C y d) 98% H.R. - 50°C.

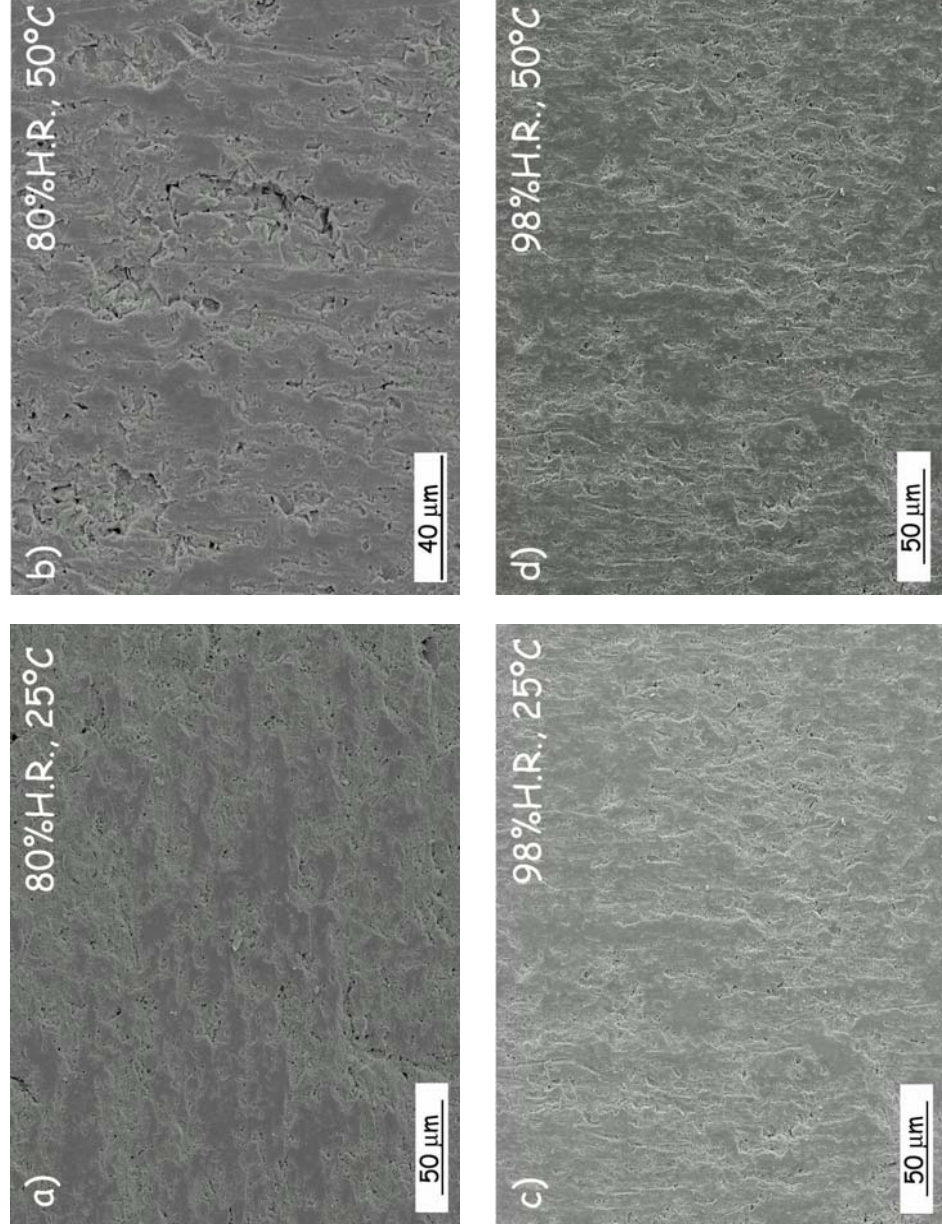


Figura 56. Micrografías de aspecto superficial del material A380/SiC/20p después de su exposición durante 80 días en las condiciones: a) 80% H.R. - 25°C, b) 80% H.R. - 50°C, c) 98% H.R. - 25°C y d) 98% H.R. - 50°C.

La resistencia a la corrosión de ambos materiales sigue la misma tendencia que los materiales de matriz A360, en lo que se refiere a la influencia de la atmósfera. Sin embargo, se observa que la película de oxidación formada sobre el material A380/SiC/10p presenta un espesor bastante superior que la encontrada en el material A380/SiC/20p, posiblemente debido al mayor porcentaje en volumen de matriz de aluminio con disposición a la formación de óxidos.

Además, es probable que el menor porcentaje en volumen de SiCp reduzca la tendencia al desprendimiento de la película de productos de corrosión sobre la superficie del material.

Por otro lado, a diferencia del resto de los materiales estudiados, sobre el material compuesto A380/SiC/10p se aprecia la formación de una película de espesor relativamente elevado para atmósferas de 98% H.R. y 25°C que es difícil de observar para las mismas condiciones de ensayo sobre los demás materiales. La presencia de compuestos intermetálicos ricos en cobre y níquel acelera el grado de degradación y la formación de productos de corrosión sobre la superficie del material, por la presencia de pares galvánicos con la matriz de aluminio. Este fenómeno parece ejercer una influencia notoria sobre la resistencia a la corrosión en atmósferas con elevado porcentaje de humedad relativa, aunque la temperatura no sea la máxima ensayada.

Por otra parte, el mayor contenido en aluminio del material A380/SiC/10p, permite la formación de una mayor cantidad de productos de corrosión que en el caso del material A380/SiC/20p ambos con formación de pares galvánicos Al/compuestos intermetálicos. Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica vuelven, por tanto, a justificar los resultados obtenidos mediante los ensayos gravimétricos.

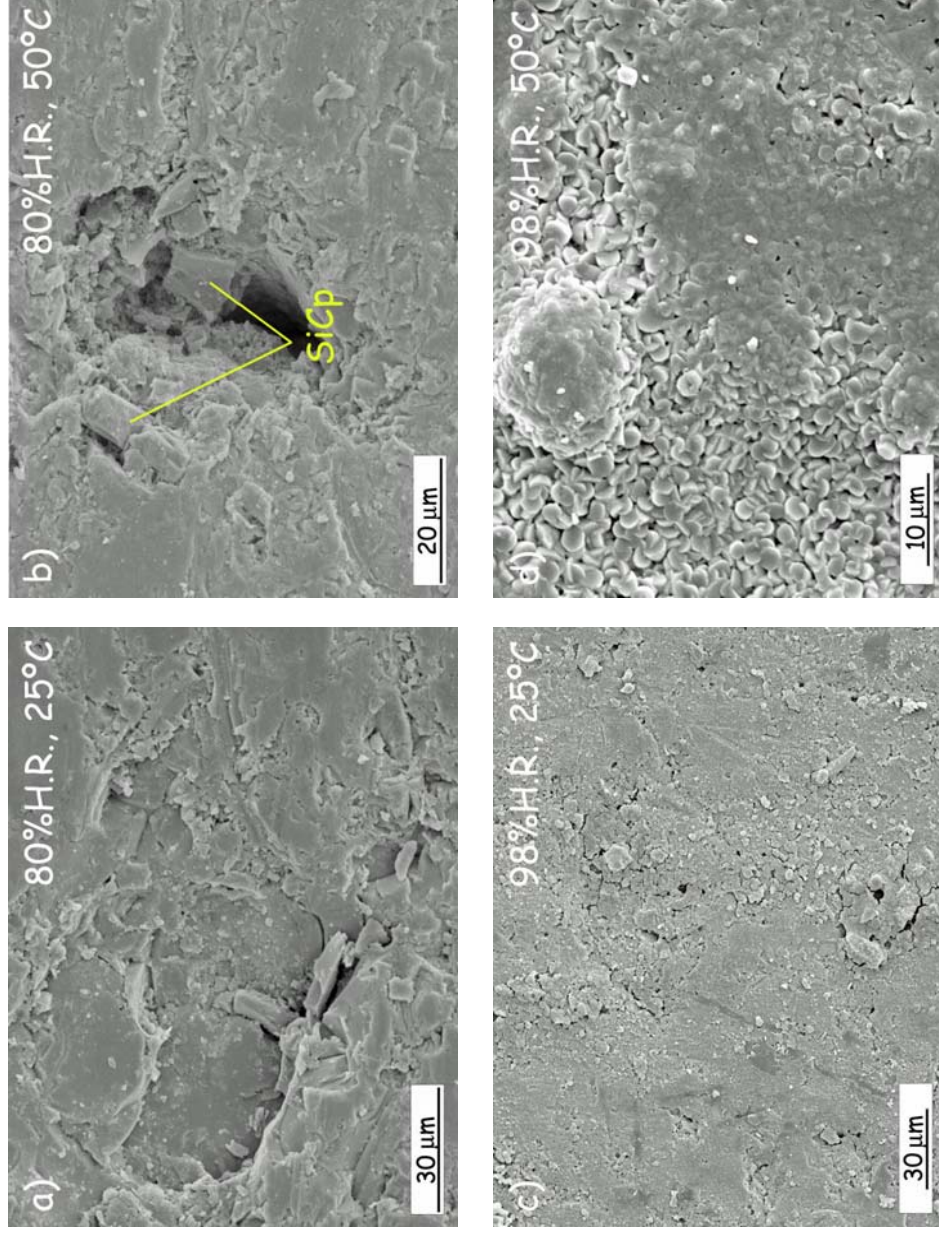


Figura 57. Detalles del material A380/SiC/10p después de su exposición durante 80 días en las condiciones: a) 80% H.R. - 25°C, b) 80% H.R. - 50°C, c) 98% H.R. - 25°C y d) 98% H.R. - 50°C.

En la figura 57 se muestran varios detalles de la morfología que presenta la superficie para el material A380/SiC/10p en todas las atmósferas ensayadas después de 80 días de exposición. Al igual que se observaba en las micrografías realizadas sobre el material A360/SiC/10p (figura 53), el material A380/SiC/10p presenta dos morfologías distintas de ataque en atmósferas de humedad relativa constante del 80%, al incrementar la temperatura del ensayo de 25 a 50°C.

Para temperatura de 25°C el deterioro del material está asociado a la formación de una capa de productos de corrosión constituida por cristales de tamaño muy pequeño sobre la superficie del material (figura 57a), que se traduce en una ligera ganancia de masa en el ensayo gravimétrico.

Sin embargo, el aumento de la temperatura de ensayo favorece prioritariamente la disolución de la matriz frente a la formación de productos de corrosión, observándose una pérdida de masa global en el proceso. La presencia de porosidad y la falta de adherencia favorecen que el proceso de disolución de la matriz se produzca preferentemente en las intercaras Al/SiCp (figura 57b).

Por otro lado, el aumento de la humedad relativa del medio de ensayo favorece la formación de productos de corrosión sobre la superficie del material que, en el caso de los materiales de matriz A380, se ve acelerada por la presencia de pares galvánicos entre el aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, provocando la disolución de la matriz adyacente y la posterior nucleación de productos a su alrededor. Como se ha comentado anteriormente, para atmósferas de 98% H.R. y 25°C ya se aprecia la aparición de una película de productos de corrosión, cuya morfología presenta un aspecto cuarteado posiblemente debido a las partículas de SiC que impiden un crecimiento homogéneo de la misma (figura 57c).

Finalmente, para humedad relativa del 98% el aumento de temperatura desde 25 a 50°C acelera el crecimiento de la película superficial, observándose que la morfología de este crecimiento es análoga a la observada en el resto de los materiales (figura 57d).

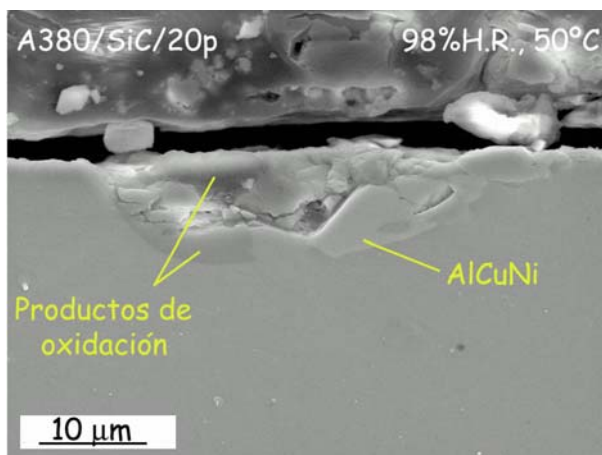


Figura 58. *Detalle de la sección transversal del material A380/SiC/20p después de su exposición durante 80 días para atmósferas de 98% H.R. - 50°C.*

En la figura 58 se muestra un detalle de la sección transversal del material A380/SiC/20p después de estar expuesto durante 80 días a atmósferas de 98% H.R. y 50°C. Se puede apreciar como la formación de pares galvánicos en presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, provoca la disolución de la matriz de aluminio y la formación de productos de corrosión en la vecindad.

- **Caracterización de los productos de corrosión por DRX**

La figura 59 muestra los difractogramas de RX bajo una incidencia rasante de 0.5° para todos los materiales después de ser expuestos a atmósferas de 98% H.R. y 50°C. El producto de corrosión encontrado en la superficie del material es fundamentalmente el óxido trihidratado de aluminio $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bayerita.

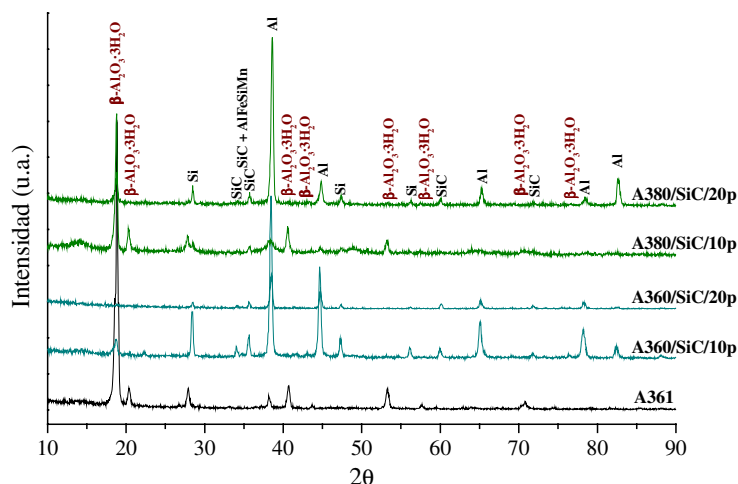


Figura 59. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante con ángulo de 0.5° para todos los materiales expuestos a atmósferas de 98% H.R. y 50°C durante 80 días.

Se observa que la concentración de este óxido es mayor en los materiales de matriz A380 respecto a los materiales de matriz A360, debido a la acción del par galvánico por la presencia de los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni. Por otro lado, la aleación A361 presenta una mayor abundancia relativa en dicho óxido, siendo los picos de mayor intensidad los correspondientes a la bayerita, sin que se detecte apenas el aluminio de la matriz.

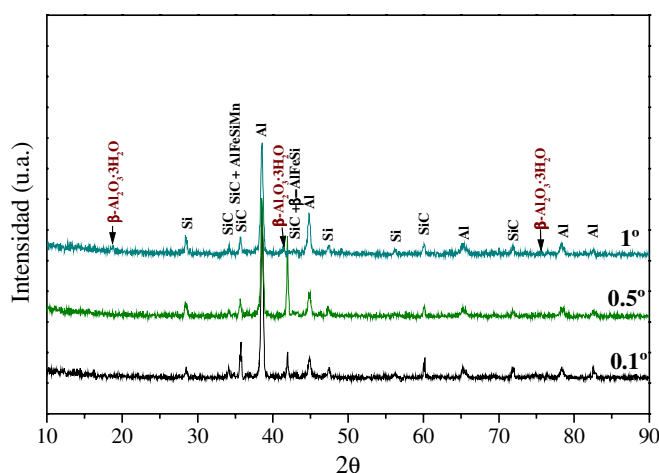


Figura 60. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante variable para el material A360/SiC/20p expuesto a atmósfera de 98% H.R. y 50°C durante 80 días.

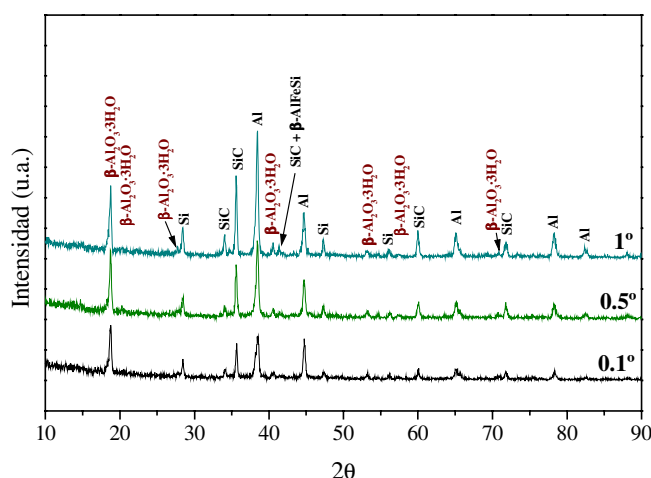


Figura 61. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante variable para el material A380/SiC/20p expuesto a atmósfera de 98% H.R. y 50°C durante 80 días.

En las figuras 60 y 61 se muestran los difractogramas obtenidos bajo incidencia rasante variable de los materiales A360/SiC/20p y A380/SiC/20p, respectivamente, para atmósferas 98% H.R. y 50°C y tiempos de exposición de 80 días. Se aprecia como la intensidad relativa de los picos correspondientes a la bayerita es superior en el material de matriz A380, justificando así el efecto negativo de la presencia de Cu y Ni en la resistencia en la corrosión de los materiales compuestos estudiados.

- Estudio de la nucleación y el crecimiento de los productos de corrosión
- Aleación de referencia A361

Las micrografías de la figura 62 se muestran la evolución de la superficie de la aleación A361 después de estar sometida a atmósfera de 98% de humedad relativa y 50°C, para los primeros tiempos de exposición. Se puede apreciar como la nucleación de productos de oxidación se encuentra favorecida por la presencia del Si eutéctico y las agujas de β-AlFeSi. Su morfología inicial es globular en torno a estas fases y su aspecto semitransparente (figuras 62a y b). Posteriormente, su crecimiento sobre el resto de la aleación da como resultado

la formación de una red homogénea de cristales, característicos de la bayerita, y cuya continuidad puede proporcionar cierta protección al material de posteriores ataques (figuras 62c y d).

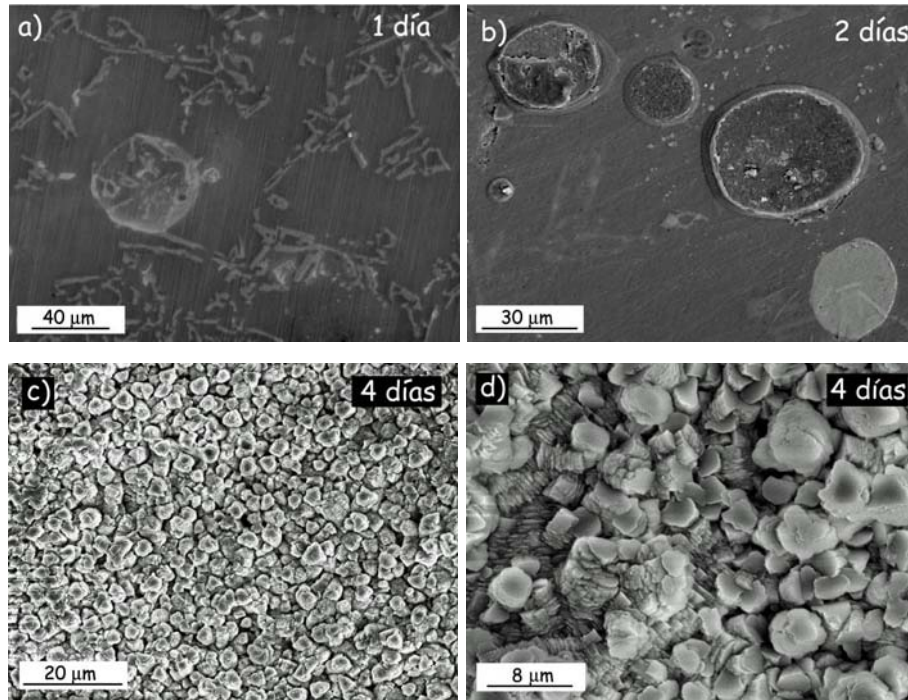


Figura 62. *Detalles de la evolución de la superficie de la aleación A361 después de su inmersión en atmósfera de 98% H.R. y 50°C para distintos tiempos de exposición.*

En la figura 63 se muestra un detalle de la aleación A361 sometida durante 2 días a atmósfera de 98% H.R. y 50°C, y los mapping de RX correspondientes a los elementos característicos del material. Se confirman como sitios de nucleación de los productos de corrosión las agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi y el silicio eutéctico, ambas fases ligeramente catódicas respecto a la matriz y que pueden dar lugar a la formación de pares galvánicos con el aluminio. El grado de deterioro de la aleación A361, por tanto, se encuentra acelerado por la presencia de estos constituyentes y reduce su resistencia, al favorecer la nucleación y crecimiento de productos de corrosión en su vecindad, fenómeno que ha sido observado por otros investigadores [77-80].

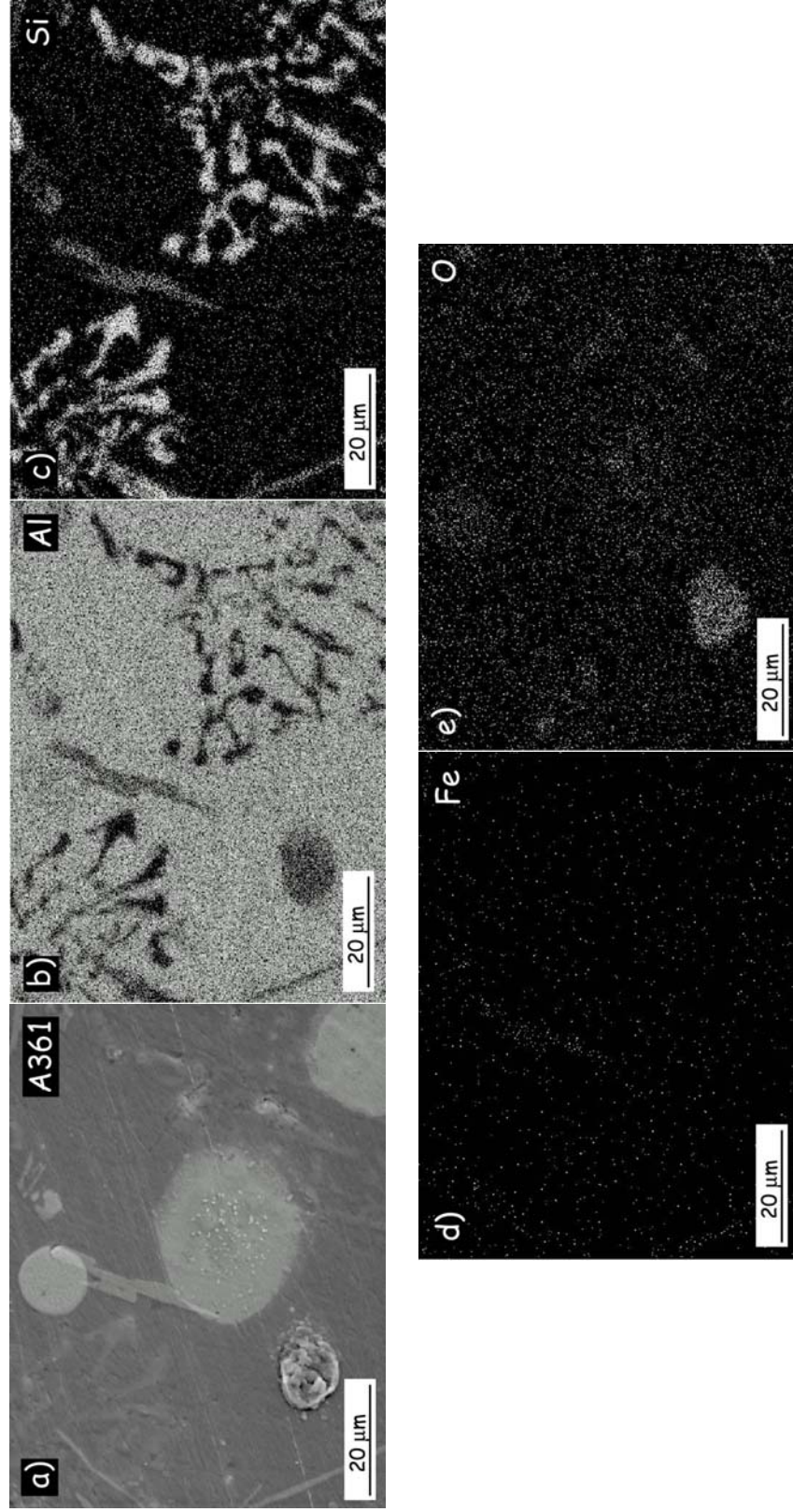


Figura 63. a) Detalle de la nucleación de óxidos en la aleación A361 después de su exposición a atmósferas de 98% y 50°C durante 2 días. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) Fe y e) O.

- *Materiales compuestos de matriz A360*

La evolución de la superficie de los materiales de matriz A360 se muestra en la figura 64, donde se puede observar como en torno a las partículas de SiC aparecen, ya a los 2 días de ensayo núcleos de óxido.

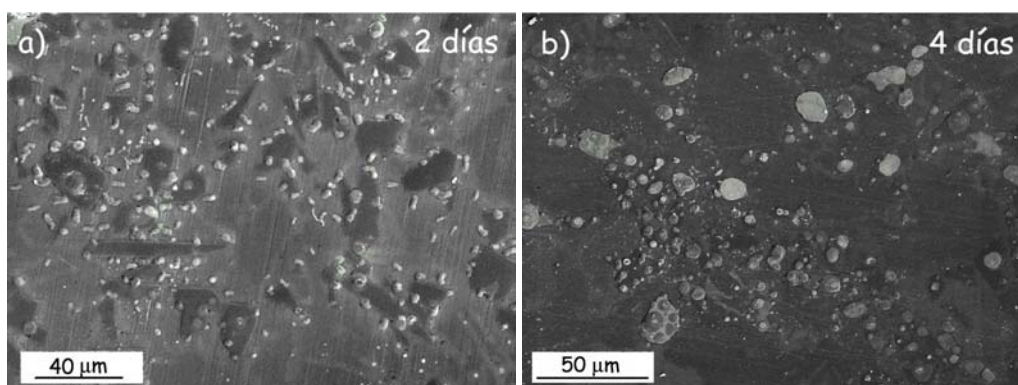


Figura 64. *Detalles de la evolución de la superficie de la aleación A360/SiC/10p después de su inmersión en atmósfera de 98% H.R. y 50°C para distintos tiempos de exposición.*

Al aumentar el tiempo de exposición se vuelven a observar núcleos de tamaño superior y de aspecto globular, al igual que se ha observado en la aleación A361. Sin embargo, para los mismos tiempos de exposición el crecimiento de los productos de corrosión se encuentra más retrasada, posiblemente debido al menor contenido en aluminio y a la presencia de SiC que impide el crecimiento homogéneo y uniforme sobre la superficie del material.

En las figuras 65 y 66 se muestran dos micrografías obtenidas de los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/20p, respectivamente, después de su exposición durante 2 días a atmósfera de 98% H.R. y 50°C. En ambos casos, las partículas de SiC actúan como lugares preferentes de ataque y nucleación de productos de corrosión, como demuestran los mapping de RX correspondientes a los elementos químicos principales del material.

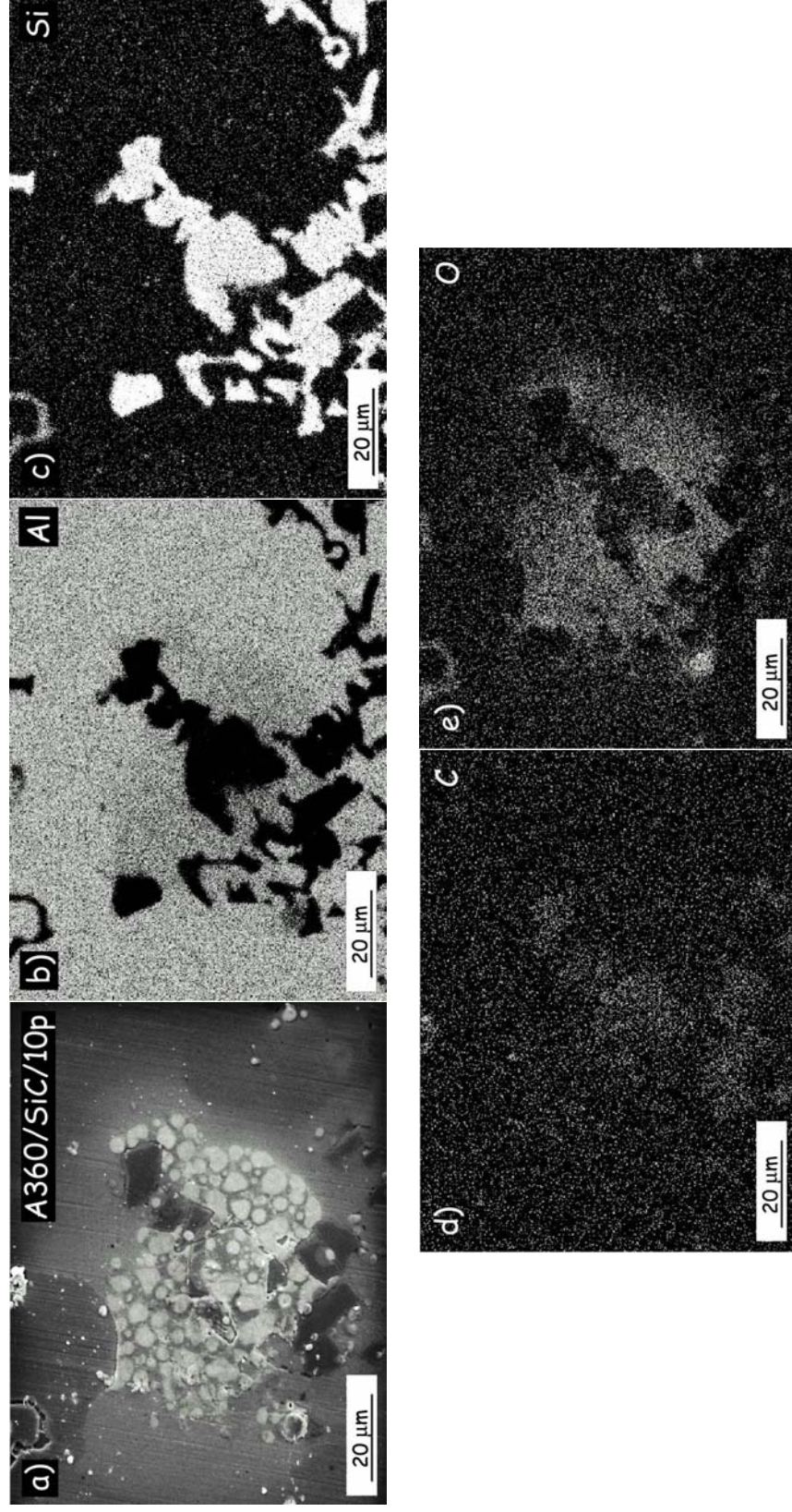


Figura 65. a) Detalle de la nucleación de óxidos en el material A360/SiC/10p después de su exposición a atmósferas de 98% y 50°C durante 2 días. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) C y e) O.

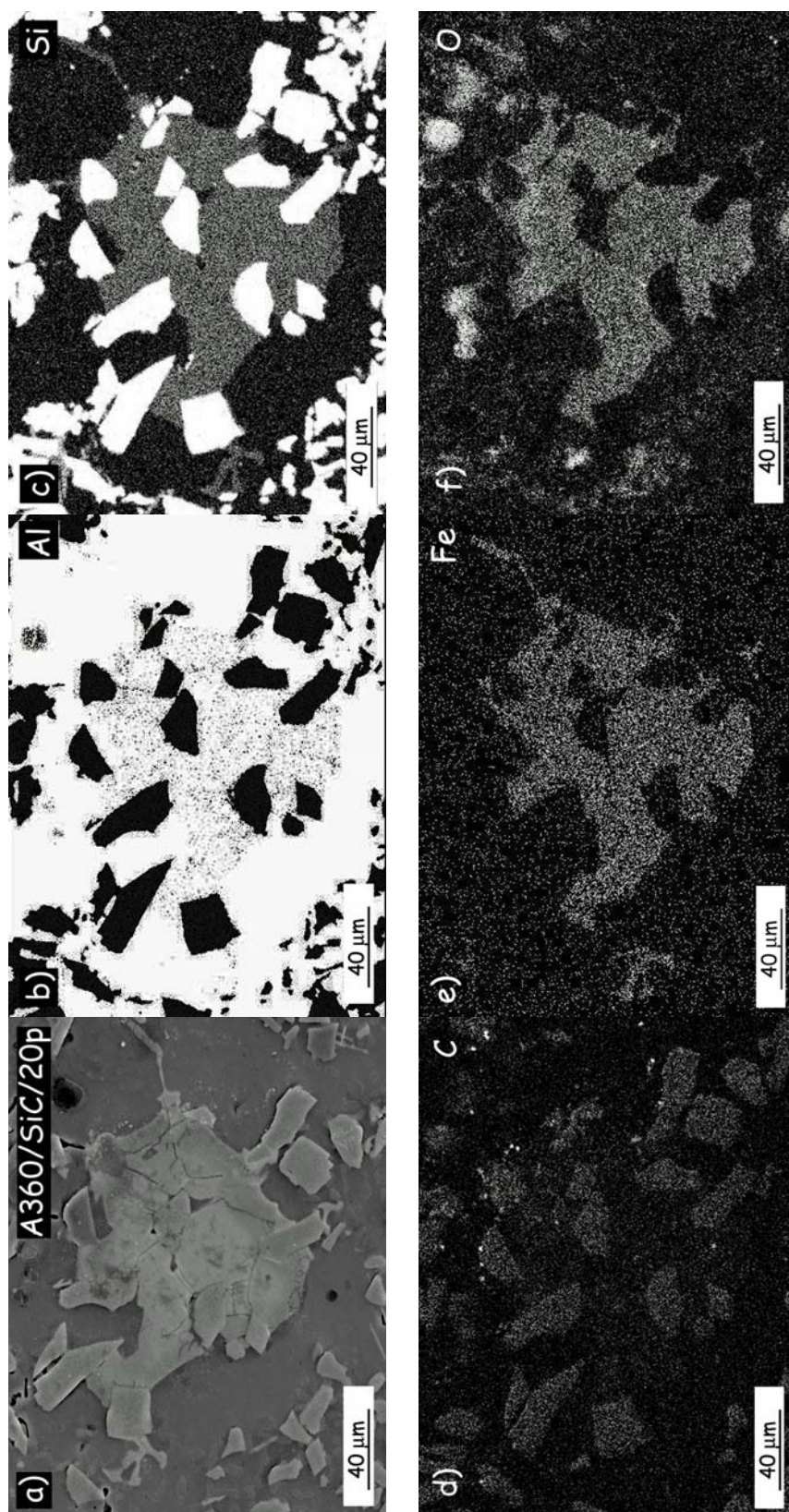


Figura 66. a) Detalle de la nucleación de óxidos en el material A360/SiC/20p después de su exposición a atmósferas de 98 % y 50°C durante 2 días. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) Fe, e) C, y f) O.

Además, los compuestos intermetálicos ricos en Fe vuelven a aparecer como zonas susceptibles de formación de productos de corrosión, posiblemente debido al carácter catódico respecto a la matriz de aluminio.

Se concluye finalmente que las partículas de SiC y los compuestos intermetálicos presentes en la matriz aceleran la degradación del material por disolución del aluminio y nucleación de productos de corrosión, impidiendo además la formación de una película uniforme sobre la superficie del material, al originar discontinuidades en su formación y favorecer su desprendimiento.

- *Materiales compuestos de matriz A380*

En la figura 67 se muestran las micrografías del material A380/SiC/10p después de su exposición en atmósfera de 98%H.R. y 50°C para los primeros estadios del proceso.

La nucleación de productos de corrosión sigue la misma tendencia que en la aleación A361 y los materiales compuestos de matriz A360. Inicialmente, se forman núcleos de aspecto globular que, con el aumento del tiempo de exposición, incrementan su tamaño y finalmente se unen, recubriendo prácticamente toda la matriz. Sin embargo, la película superficial para los mismos tiempos de exposición no muestra la continuidad que presenta la aleación A361, probablemente, y al igual que sucede con los materiales de matriz A360, por la presencia de SiCp y compuestos intermetálicos que impiden su formación de manera uniforme.

Por otra parte, el grado de deterioro es bastante superior en los materiales de matriz A380 que el observado en los materiales de matriz A360, debido a la formación de pares galvánicos de la matriz de aluminio con los compuestos intermetálicos ricos en cobre de carácter catódico.

En las figuras 68 y 69 se muestran las micrografías correspondientes a los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p después de su exposición durante 1 día a atmósfera de 98% H.R. y 50°C.

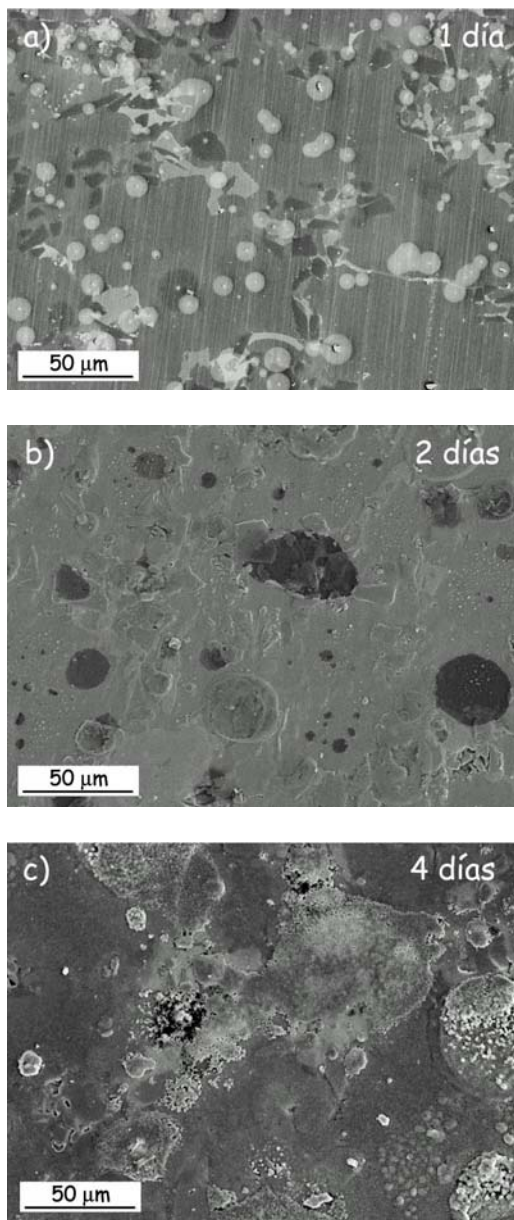


Figura 67. Detalles de la evolución de la superficie de la aleación A380/SiC/10p después de su inmersión en atmósfera de 98% H.R. y 50°C para distintos tiempos de exposición.

En ambos casos se puede apreciar como las intercaras que la matriz de aluminio forma con las partículas de SiC y los compuestos intermetálicos con contenidos en cobre, actúan como sitios de nucleación preferente de productos de corrosión, justificando así la presencia de un par galvánico que acelera el proceso de corrosión de la matriz de aluminio con relación al grado de deterioro observado para el resto de los materiales ensayados.

Se demuestra finalmente que, para el medio ensayado, el mayor número de fases presentes, ya sea de distinto carácter electroquímico o actuando como una fase inerte, acelera el deterioro de un material, al provocar la formación de pares galvánicos, impedir la continuidad de la película de productos de corrosión o favorecer su desprendimiento.

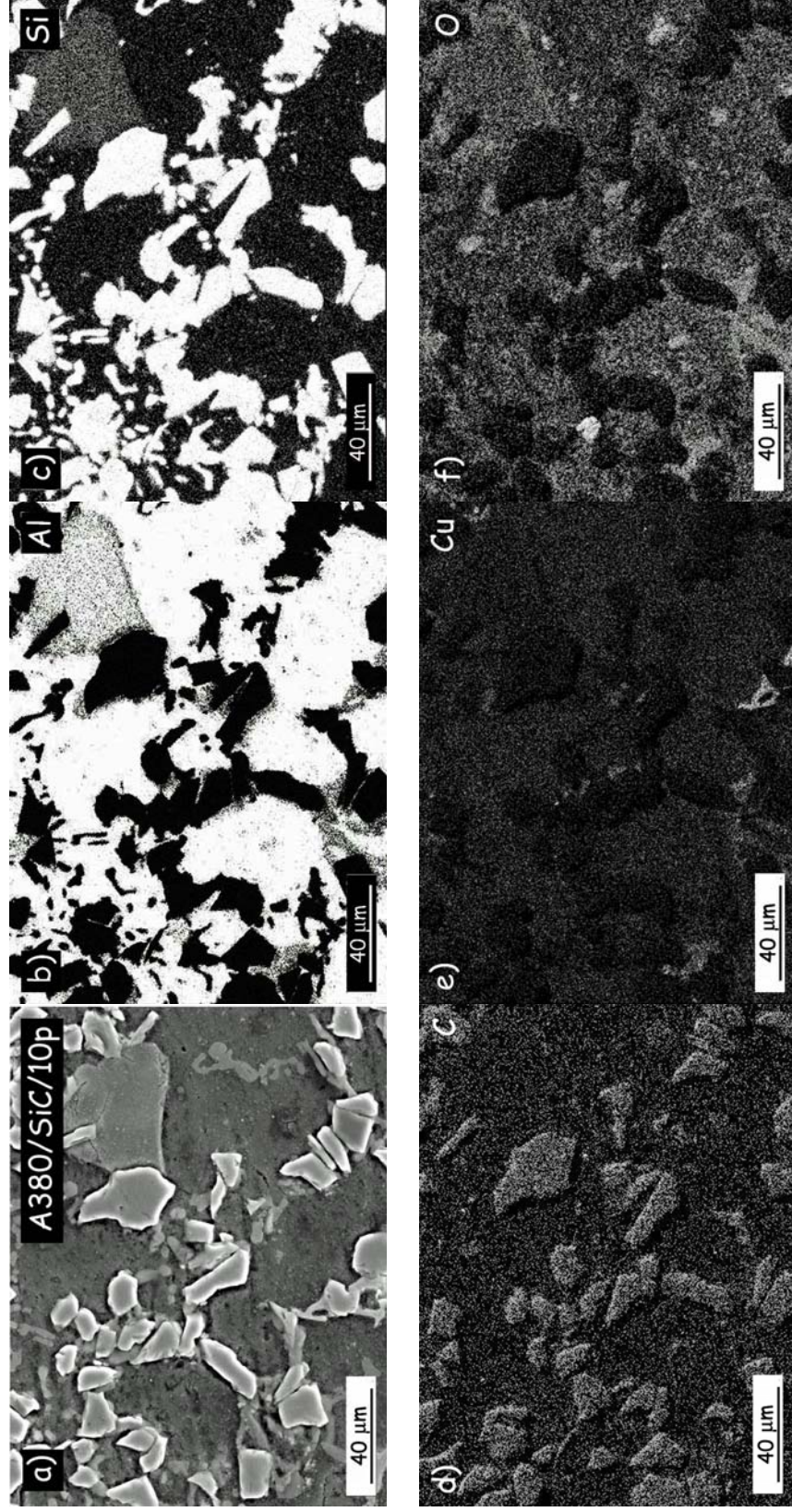


Figura 68. a) Detalle de la nucleación de óxidos en el material A380/SiC/10p después de su exposición a atmósferas de 98% y 50°C durante 1 día. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) Cu, e) C, y f) O.

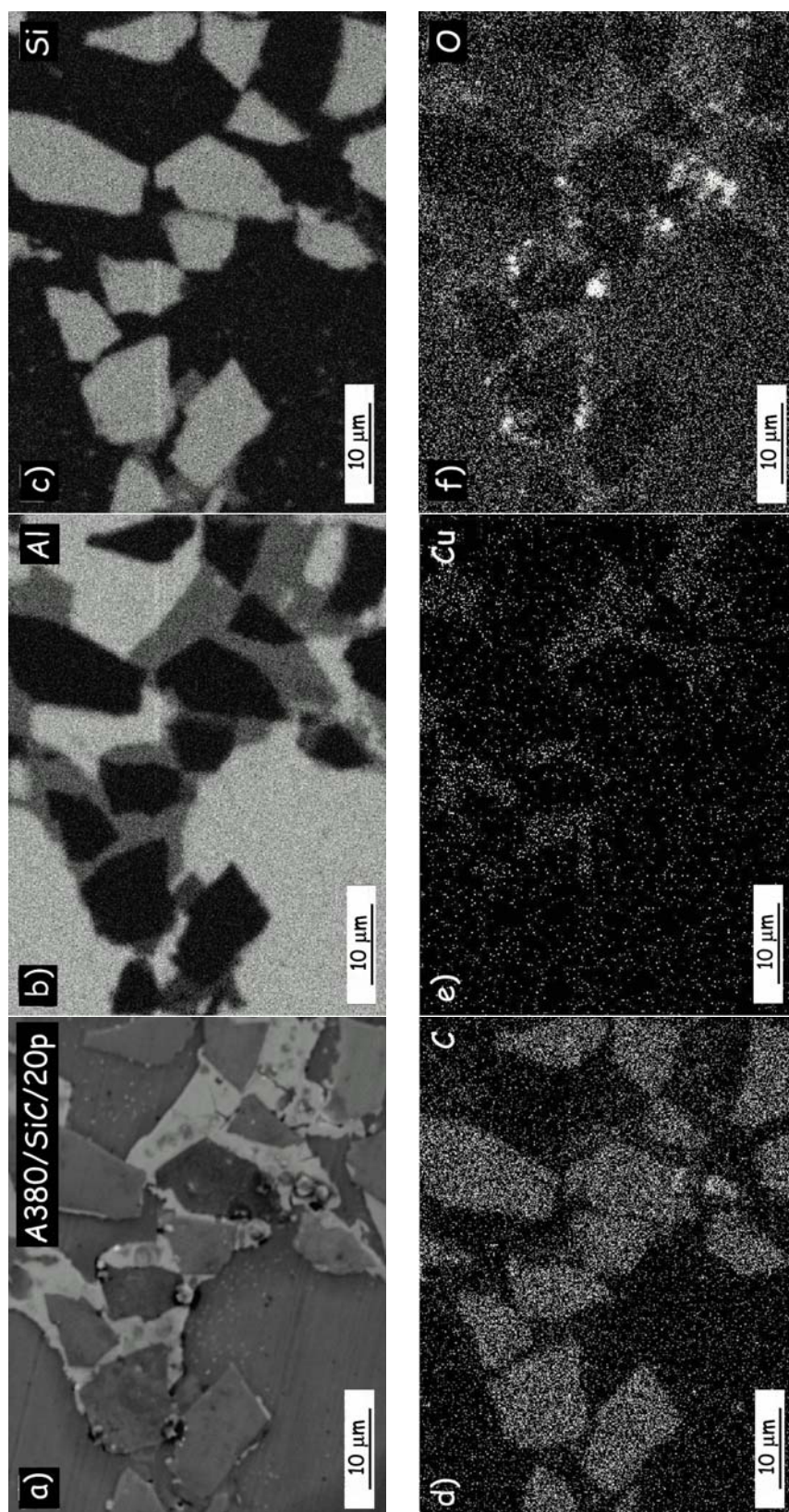


Figura 69. a) Detalle de la nucleación de óxidos en el material A380/SiC/20p después de su exposición a atmósferas de 98% y 50°C durante 1 día. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) C y e) Cu y f) O.

c) CONCLUSIONES PARCIALES

Del estudio realizado sobre la resistencia a la corrosión en atmósferas húmedas, de materiales compuestos de matriz de aluminio, se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. Todos los materiales ensayados presentan una elevada resistencia a la corrosión para humedades relativas del 80% H.R, no observándose una influencia significativa de la presencia de partículas de SiC, o de Cu y Ni en la composición de la matriz.
2. Los materiales expuestos a atmósfera de 98% H.R. y 25°C presentan también una elevada resistencia a la corrosión, sin embargo, el incremento de la temperatura (98% H.R. y 50°C) acelera sustancialmente el crecimiento de una película de productos de corrosión sobre la superficie del material.
3. El aumento tanto de la humedad relativa como de la temperatura favorece la nucleación y el crecimiento de productos de corrosión sobre la superficie del material.
4. La nucleación y crecimiento de productos de corrosión se encuentra acelerada por la presencia de partículas de SiC y la acción del par galvánico Al/compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni. Además, el SiCp provoca la discontinuidad de la película superficial formada e impide la protección del material, al favorecer el desprendimiento de la misma para las condiciones más agresivas de ensayo (98% H.R. y 50°C).
5. La película de productos de corrosión está formada fundamentalmente por el óxido trihidratado de aluminio, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bayerita), óxido más estable para el intervalo de condiciones ensayadas, y de carácter débilmente protector.

4.1.4. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS SALINAS

a) ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

En la figura 70 se muestran las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina para todos los materiales estudiados.

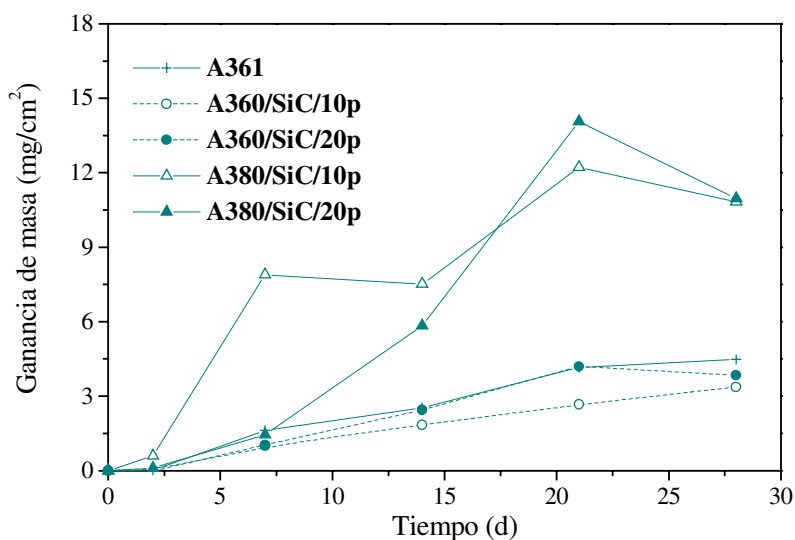


Figura 70. Curvas cinéticas de ganancia de masa frente al tiempo de exposición obtenidas mediante ensayo de cámara de niebla salina para todos los materiales.

Se aprecia, en primer lugar, el mismo comportamiento de los materiales compuestos de matriz A360 con relación a la aleación de referencia A361, presentando un trazado bastante similar, y que difiere del obtenido para los materiales de matriz A380, cuya ganancia de masa es notablemente superior debido a la formación del par galvánico entre el Al y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, que acelera la nucleación y el crecimiento de productos de corrosión sobre la superficie del material. La influencia de las partículas de refuerzo parece ser menos acusada que la influencia de la

composición de la matriz, fenómeno observado por otros investigadores [104,188].

Las curvas obtenidas para los materiales de matriz A380 presentan un trazado irregular con ganancias y pérdidas de masa, asociado a la aparición de ciclos de crecimiento/desprendimiento de la película de corrosión que provoca la exposición del material desnudo al medio agresivo y acelera el grado de degradación del material. Este fenómeno puede encontrarse favorecido por la presencia de las partículas de refuerzo que impide la formación de una película continua y uniforme sobre su superficie.

El menor porcentaje en volumen de partículas de SiC favorece que el material compuesto A380/SiC/10p presente la mayor ganancia de masa inicial, debido al mayor contenido en aluminio susceptible de sufrir el proceso de corrosión. Sin embargo, el elevado crecimiento de la película de corrosión hace que se registren pérdidas de masa asociadas a fenómenos de desprendimiento, para menores tiempos de exposición.

En los materiales de matriz A360, pese a presentar un trazado bastante regular, no se descarta la posibilidad de que a tiempos de exposición elevados y con el crecimiento de la película, se observen también ciclos de crecimiento/desprendimiento como los observados en los materiales de matriz A380. Se puede apreciar como el material A360/SiC/20p muestra para 28 días de exposición una ligera pérdida de masa, probablemente debido al desprendimiento parcial de la película de productos de corrosión.

En la tabla 8 se muestran las leyes cinéticas experimentales obtenidas para todos los materiales en los tramos donde la curva sigue una cinética potencial.

En líneas generales, las constantes cinéticas y los exponentes de las leyes cinéticas, son notablemente superiores para los materiales compuestos de matriz A380, mientras que no se observa diferencias apreciables entre la aleación de referencia A361 y los materiales de matriz A360.

Tabla 8. *Leyes cinéticas experimentales obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina.*

Material	Ley Cinética $y = a t^b$ (y (mg); t (d))	R ²
A361	$y = 0.072 t^{0.85}$	0.994
A360/SiC/10p	$y = 0.145 t^{0.95}$	0.996
A360/SiC/20p	$y = 0.071 t^{1.34}; (t < 21)$	0.991
A380/SiC/10p	$y = 0.143 t^{2.06}; (t < 7)$	0.997
	$y = 0.317 t^{1.19}; (14 < t < 21)$	0.996
A380/SiC/20p	$y = 0.221 t^{2.1}; (t < 21)$	0.997

De los resultados experimentales obtenidos se concluye que la formación de pares galvánicos por la presencia de elementos aleantes en la composición de la matriz catódicos respecto al aluminio, es notablemente superior que el efecto ejercido por la adición de partículas de SiC, en la resistencia a la corrosión de estos materiales.

b) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

- Estudio de la morfología y estabilidad de la película de productos de corrosión
- Aleación de referencia A361

En la figura 71 se muestra el aspecto de la superficie de la aleación A361 después de su exposición durante 2 días en cámara de niebla salina.

Ya para los primeros días de ensayo la película de productos de corrosión es bastante gruesa, observándose núcleos de óxido de aspecto blanquecino (figura 71a). Su crecimiento esté posiblemente asociado al ataque más severo alrededor de las agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi o en zonas de nucleación y propagación de picaduras.

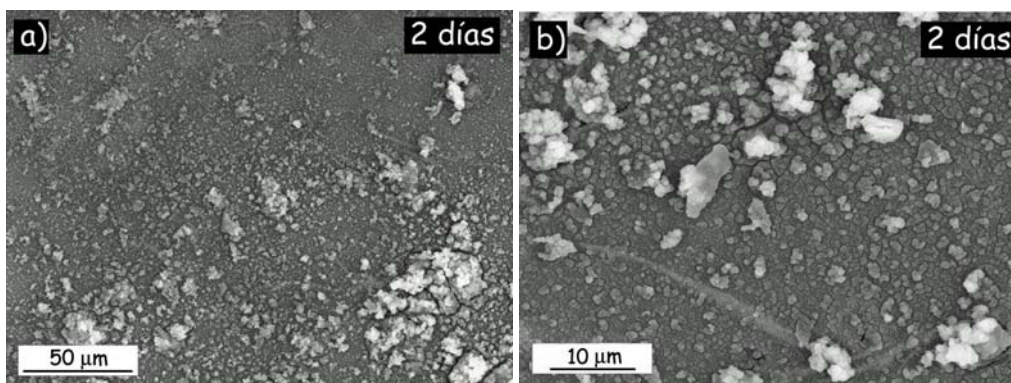


Figura 71. a) Aspecto superficial de la aleación A361 después de su exposición durante 2 días en niebla salina. b) Detalle de la micrografía anterior.

Por otra parte, la película de productos de corrosión se encuentra cuarteada, lo cual permite la penetración del medio agresivo y favorece el ataque del material (figura 71b).

En la figura 72 se muestra un detalle de la sección transversal de la aleación A361 después de su exposición en niebla salina durante 28 días. La capa de productos de corrosión está fundamentalmente compuesta de óxidos de aluminio y presenta un elevado espesor.

El ataque se propaga hacia el interior a través de los espacios interdendríticos, mientras que los cristales de Si eutéctico se sitúan en el interior de la red del óxido.

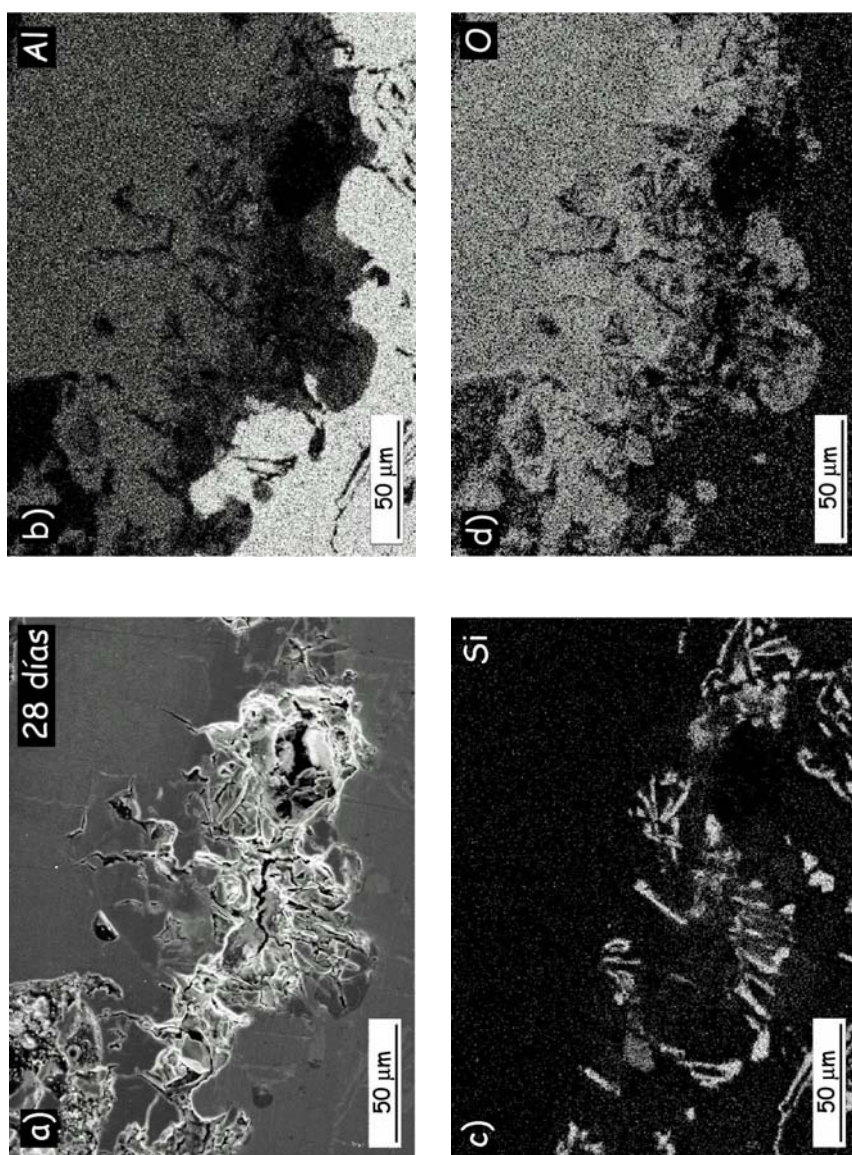


Figura 72. a) Micrografía de sección transversal de la aleación A361 después de su exposición durante 28 días en niebla salina. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si y d) O.

- *Materiales compuestos de matriz A360*

En la figura 73 se muestra el aspecto superficial del material A360/SiC/20p después de su exposición durante 2 días en niebla salina. La película de productos de corrosión es menos uniforme que la que se produce en la aleación A361, indicando la posible sinergia negativa de la presencia de SiC en la microestructura del material, en su resistencia a la corrosión en estos medios.

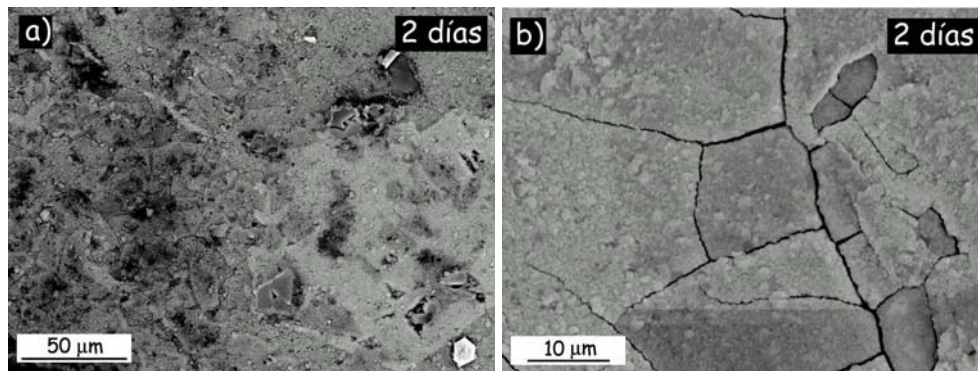


Figura 73. a) Aspecto superficial del material A360/SiC/20p después de su exposición durante 2 días en niebla salina. b) Detalle de la micrografía anterior.

Se observa además como la película de óxido se encuentra cuarteada al igual que la aleación A361, aunque en el caso de los materiales compuestos este agrietamiento es más acusado, por lo que la facilidad de penetración del medio agresivo es notablemente superior.

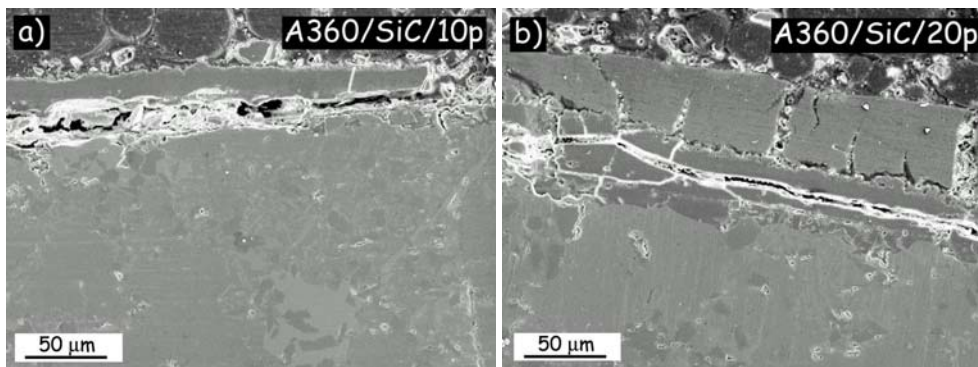


Figura 74. Micrografías de sección transversal después de la exposición durante 28 días en niebla salina para los materiales: a) A360/SiC/10p y b) A360/SiC/20p.

En la figura 74 se muestra la sección transversal de los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/20p después de 28 días de ensayo. La película en ambos casos se encuentra fragmentada. En el material A360/SiC/20p se aprecia la formación de grandes canales en la red de óxido, a través de los cuales puede difundir el electrolito y el oxígeno, que atacan al material subyacente, dando lugar a la aparición de películas de corrosión internas, que en su crecimiento tensionan a la película exterior, provocando su fractura y desprendimiento.

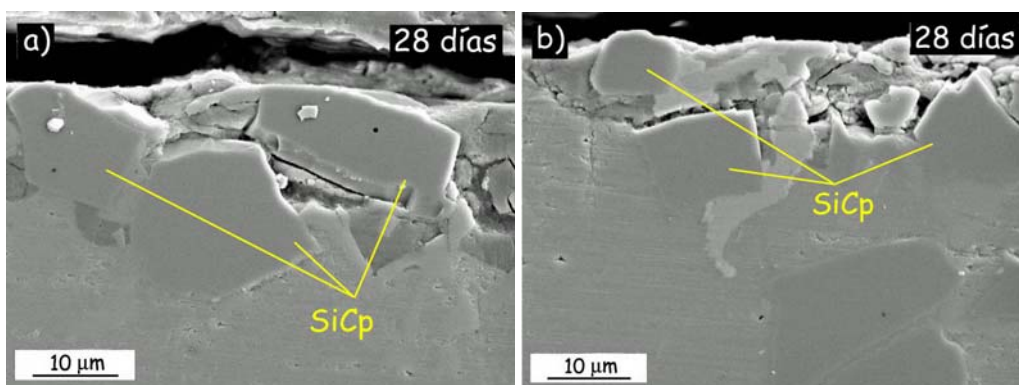


Figura 75. *Detalles de la sección transversal después de la exposición durante 28 días en niebla salina para el material A360/SiC/10p.*

En la figura 75 se pueden apreciar dos detalles obtenidos de la sección transversal del material A360/SiC/10p para 28 días de exposición. En ambas micrografías se resalta la influencia de las partículas de SiC en el desprendimiento de la película de corrosión, debido a su incorporación a la capa de óxido, provocando su descohesión respecto del material base. De esta manera, el SiC acelera la degradación del material al impedir la formación de una película protectora y favorecer su fragmentación y desprendimiento.

- **Materiales compuestos de matriz A380**

En la figura 76 se muestra el aspecto que presenta la superficie del material A380/SiC/10p después de su exposición durante 2 días en niebla

salina. La película de productos de corrosión es de grosor superior al observado en los materiales de matriz A360, debido a la acción del par galvánico Al/compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, que acelera la nucleación y crecimiento de productos de corrosión.

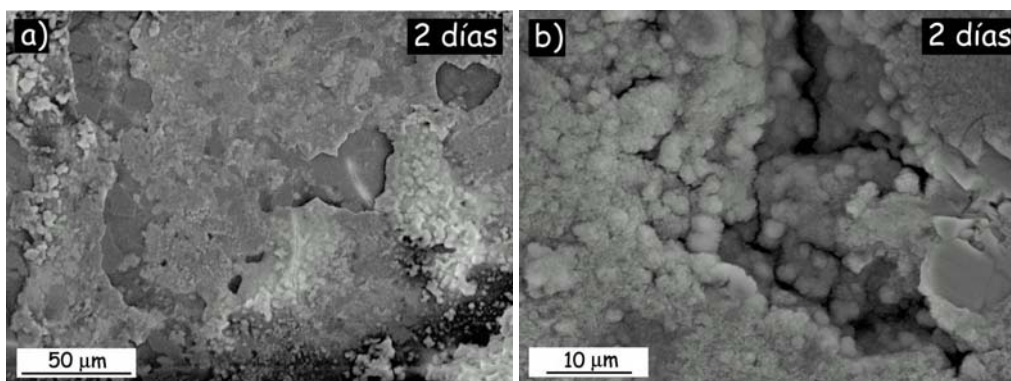


Figura 76. a) Aspecto superficial del material A380/SiC/10p después de su exposición durante 2 días en niebla salina. b) Detalle de la micrografía anterior.

Se favorece también el desprendimiento de las capas más externas (figura 76a) y la formación de picaduras de gran tamaño (figura 76b). La aparición de zonas desnudas de material, justifica la existencia de ciclos de crecimiento/desprendimiento de la película de óxido establecida a partir de los resultados obtenidos mediante ensayos gravimétricos.

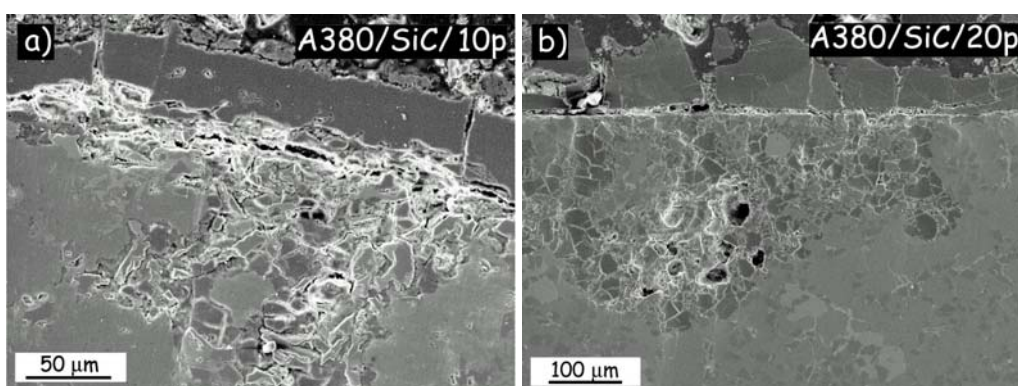


Figura 77. Micrografías de sección transversal después de la exposición durante 28 días en niebla salina para los materiales: a) A380/SiC/10p y b) A380/SiC/20p.

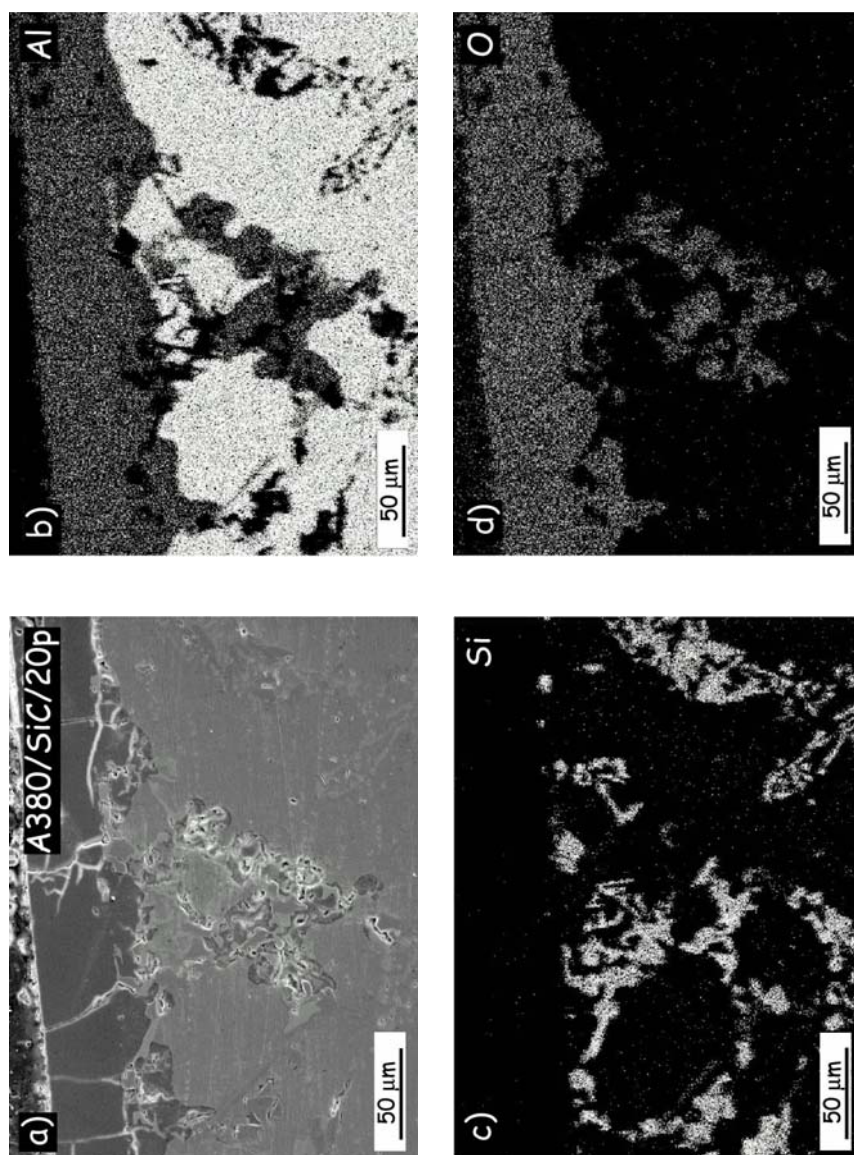


Figura 78. a) Micrografía de sección transversal del material A380/SiC/20p después de su exposición durante 28 días en niebla salina. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si y d) O.

En la figura 77 se muestran las micrografías de sección transversal de los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p después de 28 días de exposición en niebla salina. Al igual que sucede en los materiales de matriz A360, la película se encuentra fracturada observándose para el material A380/SiC/20p indicios de fragmentación y desprendimiento debido al elevado espesor adquirido por la película.

Se aprecia, por otro lado, también la elevada profundidad del ataque, que llega a adentrarse del orden de 200 micrómetros en el interior del material, debido a la elevada agresividad del medio ensayado.

En la figura 78 se puede apreciar como el ataque se encuentra favorecido en parte por la presencia de carburo de silicio, penetrando hacia el interior a lo largo de la intercara formada por el refuerzo y la matriz, y originando la aparición productos de corrosión internos. La presencia de compuestos intermetálicos posiblemente también favorezca este fenómeno, acelerando el grado y la profundidad del ataque.

- **Caracterización de los productos de corrosión por DRX**

En la figura 79 se muestran los difractogramas de RX bajo incidencia normal de todos los materiales después de su exposición durante 28 días en niebla salina.

Se identifica el óxido hidratado de aluminio, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bayerita), como principal producto de corrosión, óxido igualmente observado en atmósferas húmedas. Se demuestra, por tanto, que el aluminio de la matriz es el primer elemento que se ataca, provocando la degradación del material, al formar un óxido hidratado durante el proceso de corrosión.

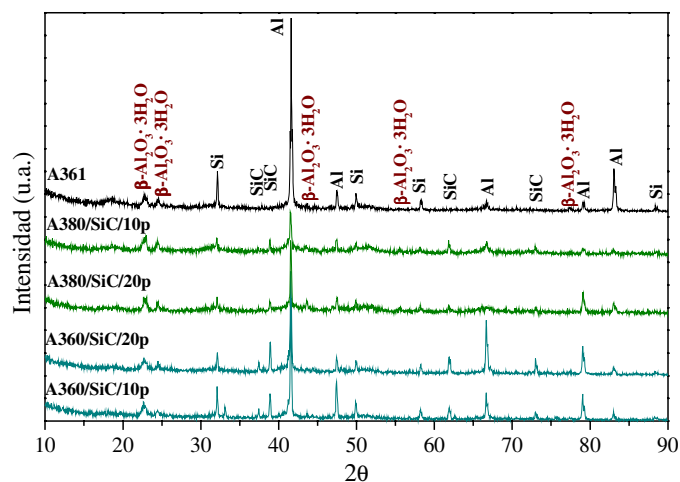


Figura 79. Difractogramas de RX bajo incidencia normal para todos los materiales después de su exposición en niebla salina durante 28 días.

Se pone de manifiesto, además, como la intensidad relativa de los picos del óxido hidratado $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ respecto a los constituyentes del material base, es superior en el caso de los materiales compuestos de matriz A380, por lo que también lo es su formación, y corrobora la notable influencia del par galvánico en presencia de compuestos intermetálicos ticos en Cu y Ni en el proceso de corrosión.

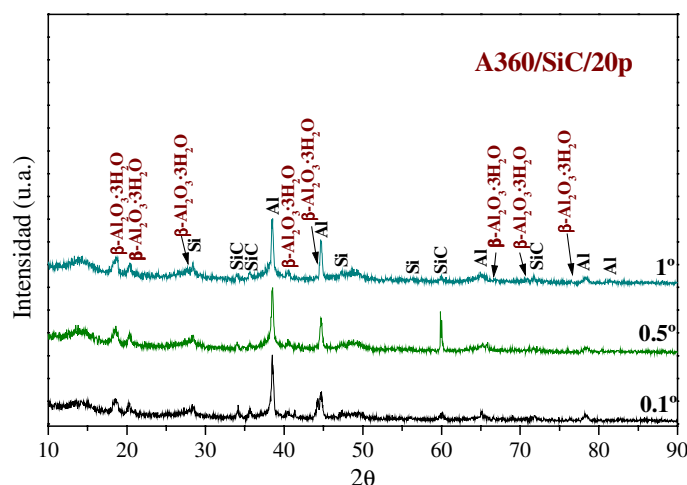


Figura 80. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante variable para el material A360/SiC/20p durante 28 días en niebla salina.

La técnica de DRX bajo incidencia rasante nos permite observar una mayor intensidad relativa de los picos de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ debido a que la superficie degradada del material está compuesta principalmente de este compuesto mientras que también se aprecian picos correspondientes al SiC, confirmando la incorporación de las partículas de refuerzo en la película de productos de corrosión (figuras 80 y 81).

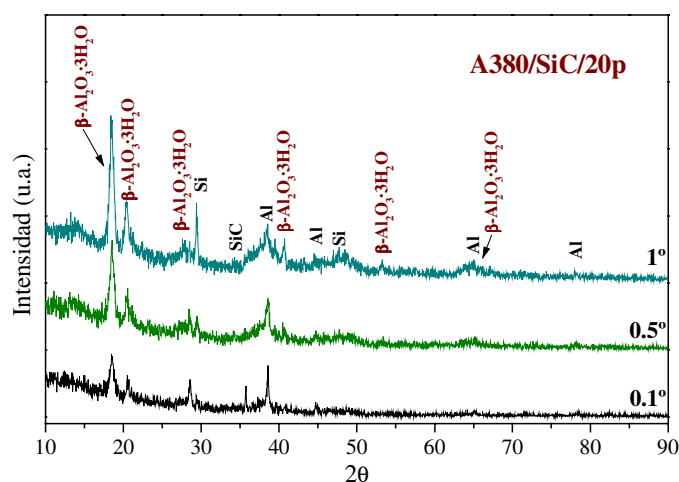


Figura 81. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante variable para el material A380/SiC/20p expuesto durante 28 días en niebla salina.

Además, bajo incidencia rasante es posible detectar la mayor formación de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sobre la superficie de los materiales de matriz A380, inducida por la mayor oxidación del aluminio bajo la acción del par galvánico formado en la matriz.

- Estudio de la nucleación y el crecimiento de la película de productos de corrosión
- Aleación de referencia A361

En la figura 82 se muestran varios detalles de la aleación A361 para los primeros estadios del proceso de corrosión. En primer lugar, se destaca la

elevada agresividad del medio, que para periodos de exposición muy cortos, permite observar la nucleación de óxidos relativamente grandes (figura 82a).

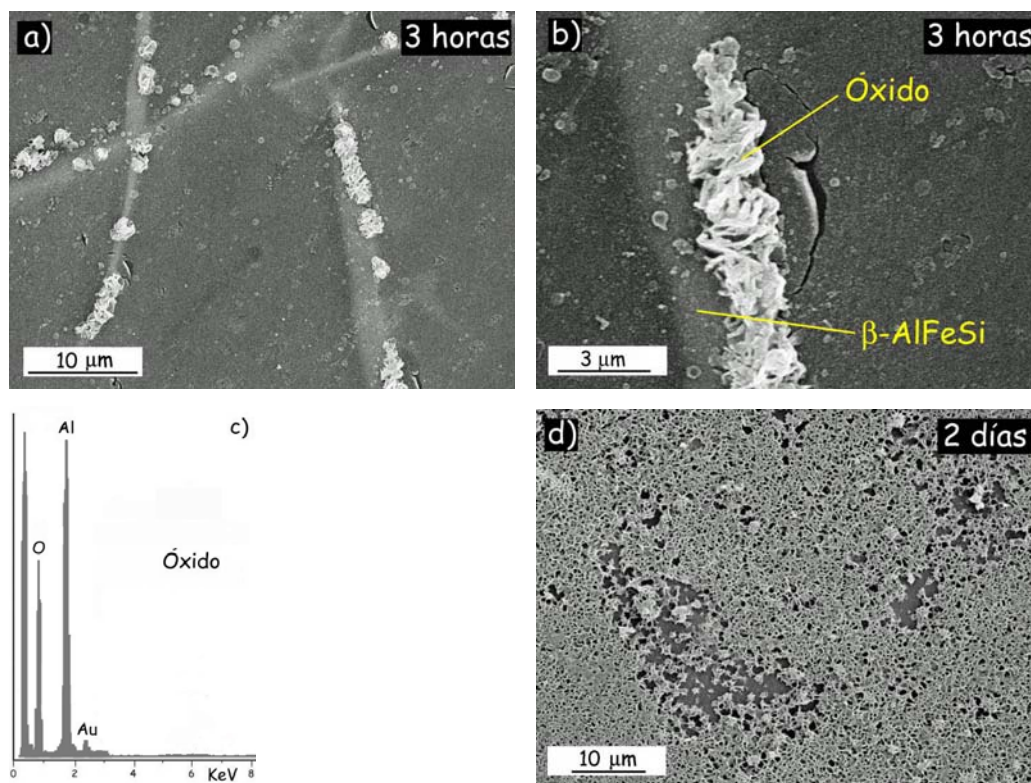


Figura 82. a) Aspecto superficial de la aleación A361 después de su exposición durante 3 horas en niebla salina, b) Detalle de la micrografía anterior, c) Espectro EDS del óxido y d) Aspecto superficial del material después de 2 días de exposición.

Los lugares preferentes de inicio de ataque parecen ser las intercaras de las agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi, asociado a su carácter catódico y la formación de pares galvánicos con la matriz (figura 82b). Se observa además como, en dicha intercara, la película se encuentra agrietada, suponiendo un efecto adicional en la degradación del material. El análisis EDS demuestra que el óxido nucleado en la vecindad de las agujas es fundamentalmente de aluminio, que probablemente sea β -Al₂O₃·3H₂O (figura 82c).

Por otro lado, para mayores tiempos de exposición, los cristales de óxido coalescen dando lugar a una película superficial que recubre por completo la aleación (figura 82d). Sin embargo, su agrietamiento durante el proceso de corrosión impide detener el avance del ataque de forma permanentemente, por lo que dicha película no puede ser considerada de carácter protector.

- *Materiales compuestos de matriz A360*

En la figura 83 se muestran varios detalles de la superficie del material A360/SiC/10p después de su exposición en niebla salina para los primeros estadios del proceso de corrosión. Las partículas de SiC y los cristales de silicio eutéctico dificultan la continuidad de la película de óxido, provocando la aparición de fisuras (figuras 83a y b).

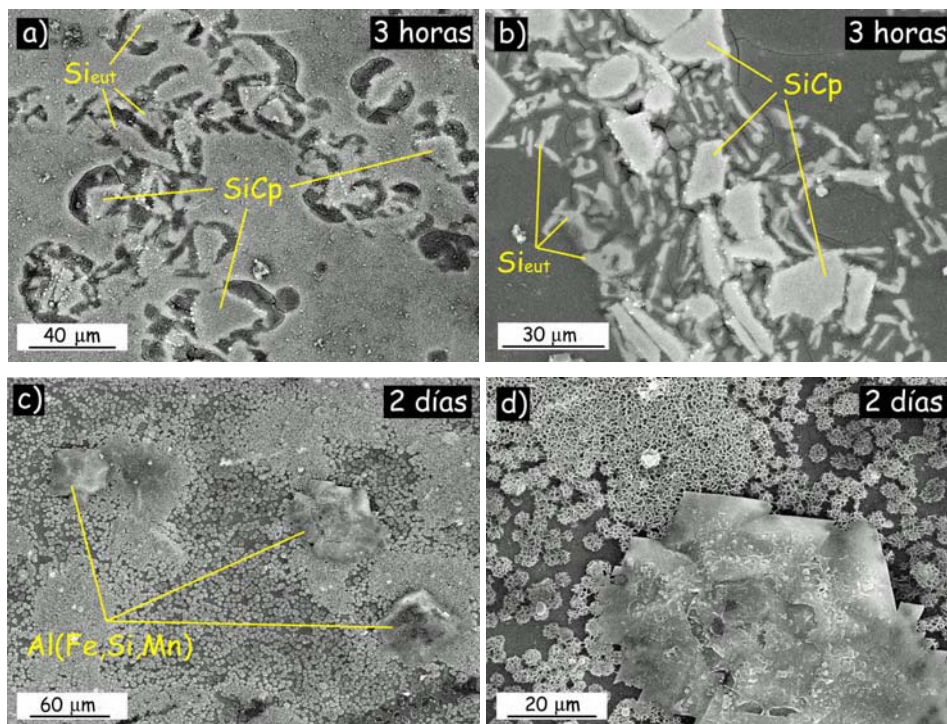


Figura 83. a) y b) Aspecto superficial del material A360/SiC/10p después de 3 horas de exposición, c) Aspecto superficial del material A360/SiC/20p después de 2 días de exposición y d) Detalle de la micrografía anterior.

El agrietamiento observado unido a la descohesión de la película con respecto al material base en las zonas donde aparecen las partículas de refuerzo, facilita el desprendimiento de la misma, por lo que, finalmente, la presencia de SiC acelera la degradación y perjudica seriamente la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos Al/SiCp en estos medios.

La morfología de crecimiento de la película de productos de corrosión sigue, en líneas generales, el mecanismo detectado para la aleación A361. Inicialmente, la nucleación se produce en las regiones más susceptibles de ataque, normalmente en la vecindad de los compuestos intermetálicos ricos en Fe, catódicos respecto a la matriz. Con el aumento del tiempo de exposición, la nucleación de óxidos tiene lugar en el resto de la matriz y finalmente se produce su coalescencia formando una red que recubre prácticamente toda la superficie (figura 83c y d).

Se deduce, como conclusión, que la presencia de Si eutéctico, compuestos intermetálicos ricos en Fe y partículas de SiC reducen considerablemente la resistencia a la corrosión de estos materiales, incrementando el grado de ataque y dificultando la formación de una película de oxidación protectora, que tiende a desprenderse.

- *Materiales compuestos de matriz A380*

En el caso de los materiales compuestos de matriz A380, se vuelve a observar una influencia notoriamente negativa de los compuestos intermetálicos. La presencia de altos contenidos en Cu y Ni en estos compuestos, potencia el efecto catódico con respecto a las fases ricas en Fe, al ser elementos con potencial de reducción más noble. La formación de pares galvánicos con la matriz de aluminio es mucho más intensa y se aprecia ya para los primeros estadios del proceso una severa disolución de la matriz.

Por otra parte, se vuelve a observar la aparición de fisuras en la película de oxidación alrededor de dichos compuestos y las partículas de SiC (figuras 84a y b).

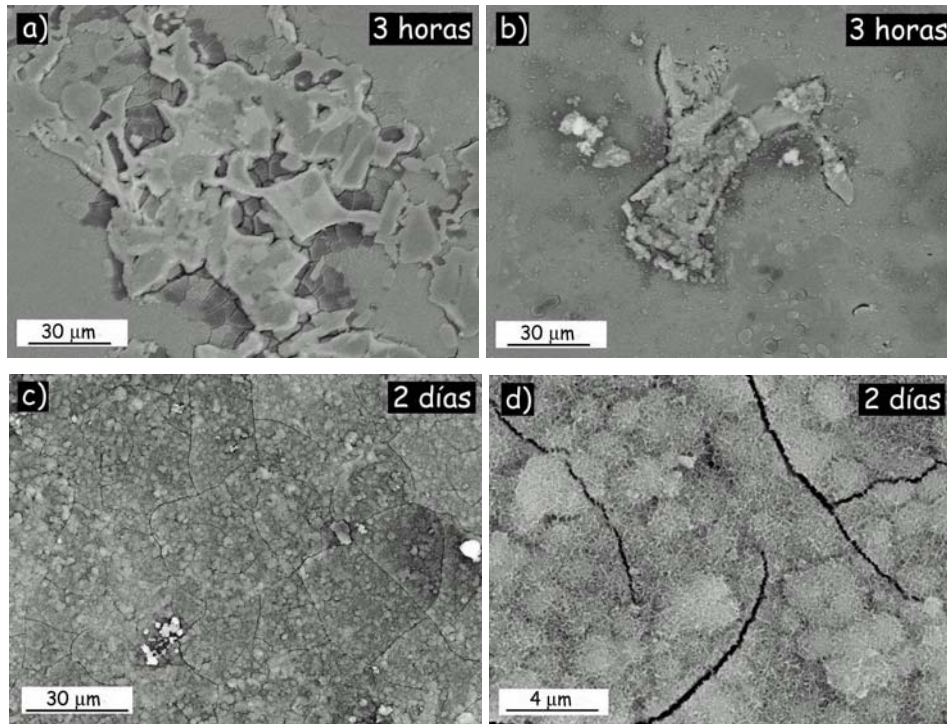


Figura 84. a) y b) Aspecto superficial del material A380/SiC/10p después de 3 horas de exposición, c) Aspecto superficial del material A380/SiC/20p después de 2 días de exposición y d) Detalle de la micrografía anterior.

El crecimiento de la película de oxidación se encuentra muy acelerado, de forma que para los mismos tiempos de exposición, dicha película recubre por completo la superficie del material (figura 84c).

Sin embargo, la mayor concentración de compuestos intermetálicos respecto a los materiales compuestos de matriz A360, y en presencia de partículas de SiC, favorece el crecimiento de la capa de productos de corrosión. Los cambios de volumen de esta película generan tensiones que provocan su agrietamiento, originando profundos canales a través de los cuales puede difundir el medio agresivo y permitir el ataque del material base.

Si a este proceso se suman las elevadas velocidades de disolución del aluminio y la nucleación y crecimiento de óxidos, conjuntamente con la baja cohesión de la película formada en presencia de partículas de refuerzo, es posible justificar la elevada degradación que sufren los materiales compuestos de matriz A380 y la aparición de ciclos de crecimiento/desprendimiento de la capa de productos de corrosión más intensos para este medio de ensayo.

c) CONCLUSIONES PARCIALES

Del estudio realizado sobre la resistencia a la corrosión en niebla salina de los materiales compuestos A3xx/SiC/xxp, se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. Los materiales compuestos ensayados presentan baja resistencia a la corrosión en atmósferas salinas. La degradación se produce por nucleación y crecimiento de picaduras en presencia de anión cloruro, que permite la penetración del medio agresivo y el ataque del material subyacente.
2. Las intercaras Al/Si, Al/SiCp y Al/compuestos intermetálicos actúan como lugares preferentes de disolución de la película de óxido y de nucleación de picaduras. Las partículas de SiC dificultan la formación de una película de óxido uniforme y protectora, al incorporarse en su estructura cristalina, provocando el agrietamiento y descohesión con respecto al material base, y facilitando el desprendimiento de la misma.
3. La resistencia a la corrosión de los materiales de matriz A360 se encuentra en parte, determinada por la formación de pares galvánicos en presencia de compuestos intermetálicos ricos en Fe, ligeramente catódicos respecto al aluminio, que acelera la disolución de la matriz y la nucleación de óxidos.

4. La presencia adicional de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, fuertemente catódicos respecto a la matriz de aluminio, potencia la degradación de los materiales de matriz A380, observándose un grado de deterioro superior respecto a los materiales de matriz A360 y la aparición, en presencia de SiCp, de ciclos de crecimiento/desprendimiento de la capa de productos de corrosión.
5. La película de productos de corrosión está formada fundamentalmente por el óxido trihidratado de aluminio, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bayerita) de carácter débilmente protector.
6. Por tanto, se sugiere un mecanismo autocatalítico del fenómeno de corrosión de estos materiales (figura 85):
 - En un primer estadio los materiales sufren un proceso de corrosión por picadura fundamentalmente localizado en las intercaras matriz/refuerzo y matriz/compuestos intermetálicos. La disolución de la matriz es rápida en el interior de la picadura y genera una elevada formación de iones Al^{3+} , que en su posterior proceso de hidrólisis ($\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$) da lugar a un aumento de la concentración de iones H^+ y reduce el pH en el interior. Este proceso provoca el desplazamiento del material fuera de la zona de inmunidad dentro del diagrama de Pourbaix. Por otra parte, la reducción del oxígeno se localiza en la región adyacente a la picadura formada sobre las superficies catódicas del material que, normalmente, suelen ser los compuestos intermetálicos presentes en la matriz.
 - El crecimiento de una película de productos de corrosión, fundamentalmente en forma de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bayerita), sobre la

superficie del material, provoca tensiones que pueden inducir su agrietamiento, aunque este fenómeno también puede ser debido a la existencia de ciclos alternantes de alta y baja humedad relativa y la presencia de partículas de SiC. El agrietamiento de dicha película facilita la entrada de O_2 , H_2O e iones Cl^- que penetran hacia el interior y entran en contacto con el material base.

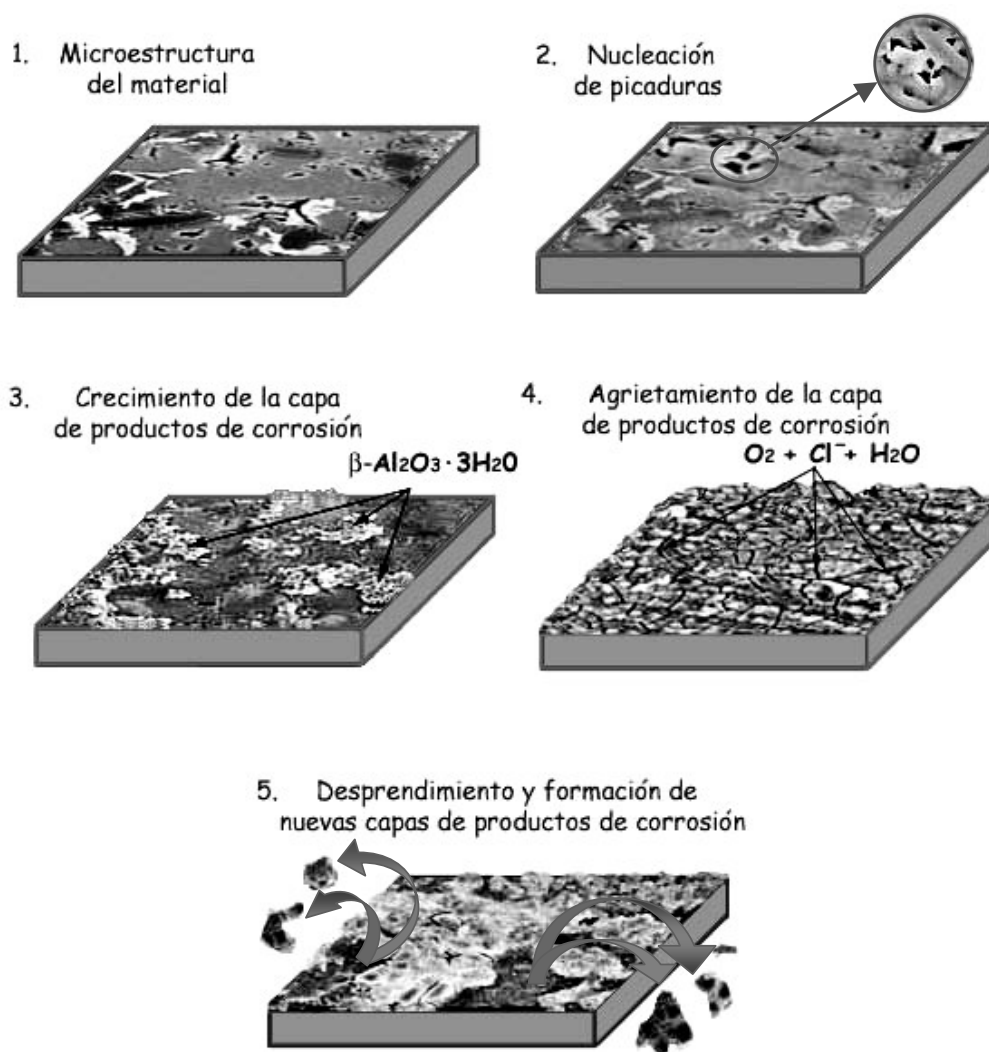


Figura 85. Mecanismo autocatalítico propuesto del proceso de corrosión en atmósferas salinas de los materiales compuestos estudiados.

- Se origina un nuevo ataque del material por corrosión por picadura y se favorece la posterior formación de una nueva película de productos de corrosión interna, cuyo crecimiento sobre el sustrato metálico, provoca el desprendimiento de la película exterior formada originalmente.

- El mecanismo propuesto es, por tanto, de carácter autocatalítico en el que se dan, de forma continuada, ciclos de crecimiento/desprendimiento de la película de productos de corrosión que impiden la protección del material y aceleran su grado de degradación.

4.1.5. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURA EN FeCl_3

a) ENSAYO GRAVIMÉTRICO

En la figura 86 se muestra la pérdida de masa para todos los materiales ensayados en soluciones de 6% en masa de FeCl_3 . Las curvas siguen una ley cinética potencial, aunque las pérdidas de masa observadas son muy elevadas en todos los casos, debido a la elevada agresividad del medio. El anión Cl^- favorece la rotura local de la película pasiva y el posterior ataque del material base. Además, el Fe(III) , al ser un agente fuertemente oxidante, provoca la elevada disolución del material, fundamentalmente el aluminio, ya que es un metal muy activo.

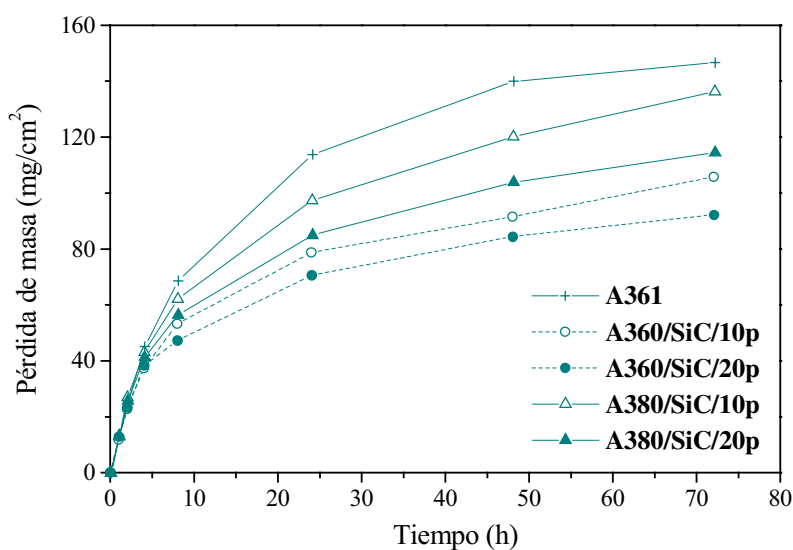


Figura 86. Pérdida de masa en función del tiempo de inmersión en 6% FeCl_3 para los materiales objeto de estudio.

Se puede apreciar la existencia de una relación entre el mayor contenido en aluminio y las mayores pérdidas de masa sufridas por el material, aunque para los primeros estadios, debido a la alta reactividad del proceso, prácticamente

todos los materiales mantienen el mismo comportamiento. Para tiempos mayores de 10 horas, se empieza a observar como la aleación A361 presenta mayores pérdidas de masa que los materiales compuestos estudiados, mientras que el aumento del volumen de refuerzo reduce la pérdida de masa, de tal forma que las menores pérdidas son encontradas para el material A360/SiC/20p. Por otra parte, la presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni aceleran el proceso de corrosión, por formación de pares galvánicos con la matriz, pero el menor contenido en aluminio en la superficie de estos materiales da lugar a una menor pérdida de masa que la aleación A361.

La cinética potencial de las curvas está justificada por el elevado consumo del agente oxidante Fe(III) en el proceso, y por la disminución de la disponibilidad del aluminio en la superficie externa del material, que provoca la aparición de un control por difusión de la reacción.

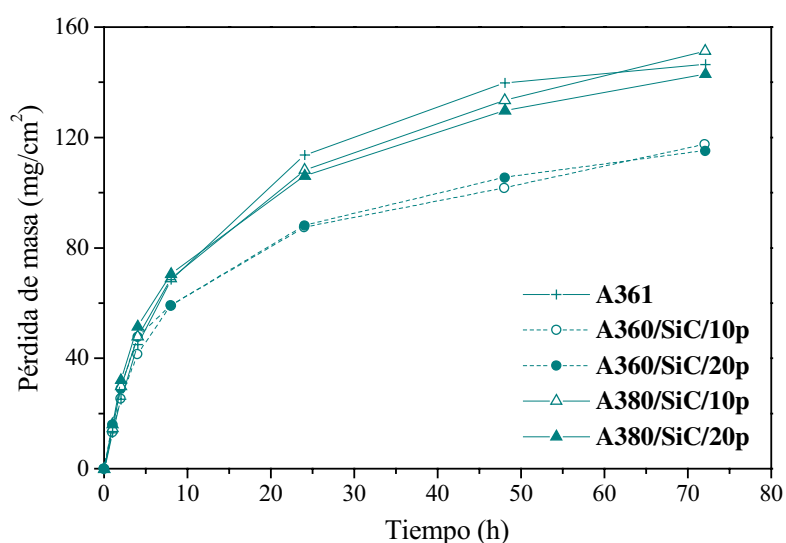


Figura 87. Pérdida de masa en función del tiempo de inmersión en 6% FeCl_3 para los materiales objeto de estudio, considerando sólo la superficie ocupada por la matriz de aluminio.

Por otro lado, si se considera solamente la superficie ocupada por la matriz de aluminio y se descuenta la participación de las partículas de SiC en el

proceso de corrosión se obtienen las curvas mostradas en la figura 87. Este tipo de representación se ha obtenido teniendo en cuenta que el porcentaje de superficie ocupada por la matriz es aproximadamente igual al porcentaje en volumen presente en el material. De esta forma, los materiales reforzados con un 10% en volumen de SiCp presentan aproximadamente un 90% de superficie ocupada por la matriz de aluminio, mientras que en los materiales A3xx/SiC/20p la superficie ocupada es de un 80%.

En primer lugar, se observa, tanto en el caso de los materiales de matriz A360 como de matriz A380, la misma cinética para los distintos porcentajes en refuerzo. La degradación de los materiales está directamente ligada a la disolución del aluminio de la matriz en presencia de Fe(III), mientras que las partículas de SiC no parecen jugar un papel importante en el proceso de corrosión.

La aleación A361 presenta mayores pérdidas de masa que los materiales de matriz A360 debido posiblemente a que en este tipo de representación no se ha tenido en cuenta la superficie ocupada por los compuestos intermetálicos ricos en Fe tales como el Al(Fe,Si,Mn) de gran volumen, que ocupan una elevada superficie del material y, como se verá posteriormente no sufren el proceso de degradación.

De la misma forma sucede en los materiales de matriz A380. Sin embargo, la presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni acelera la degradación de estos materiales con respecto a los de matriz A360, asociado a la mayor disolución de aluminio por formación de pares galvánicos. De esta forma, la velocidad de degradación de los materiales aumenta en el siguiente orden:

$$A361 \cong A360/SiC/10p \cong A360/SiC/20p < A380/SiC/10p \cong A380/SiC/20p$$

En las tablas 9 y 10 se muestran, para ambas situaciones, las leyes cinéticas determinadas a partir de los datos experimentales mediante el ajuste a una ley potencial $y = a \cdot t^b$. Las constantes cinéticas son altas debido a la fuerte agresividad del medio, sin embargo, el exponente en todos los casos es relativamente bajo. Ambos parámetros indican que la velocidad de corrosión es muy elevada, pero con tendencia a disminuir con el tiempo a causa de un posible control por difusión que, como se ha mencionado con anterioridad, esté posiblemente asociado a la menor disponibilidad de aluminio y de Fe(III) en la superficie del material para que tenga lugar la reacción.

Tabla 9. *Leyes cinéticas experimentales obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en 6% FeCl₃.*

Material	Ley Cinética: $y = a \cdot t^b$ (y (mg/cm ²);t (h))	R ²
A361	$y = 26 \cdot t^{0.424}$	0.937
A360/SiC/10p	$y = 21 \cdot t^{0.385}$	0.926
A360/SiC/20p	$y = 22 \cdot t^{0.346}$	0.910
A380/SiC/10p	$y = 23 \cdot t^{0.422}$	0.939
A380/SiC/20p	$y = 23 \cdot t^{0.386}$	0.926

Tabla 10. *Leyes cinéticas experimentales obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en 6% FeCl₃ considerando sólo la superficie ocupada por la matriz de aluminio.*

Material	Ley Cinética: $y = a \cdot t^b$ (y (mg/cm ²);t (h))	R ²
A361	$y = 26 \cdot t^{0.424}$	0.937
A360/SiC/10p	$y = 23 \cdot t^{0.385}$	0.926
A360/SiC/20p	$y = 23 \cdot t^{0.381}$	0.911
A380/SiC/10p	$y = 28 \cdot t^{0.417}$	0.936
A380/SiC/20p	$y = 26 \cdot t^{0.406}$	0.927

Los mayores valores de constante cinética y exponente se han determinado para la aleación A361 y, considerando sólo la superficie ocupada

por la matriz de aluminio, también para los materiales compuestos de matriz A380, de acuerdo con los resultados gravimétricos obtenidos. Sin embargo, en estos cálculos puede influir notablemente la presencia de compuestos intermetálicos que, como se ha comentado con anterioridad, no sufren el proceso de degradación.

b) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

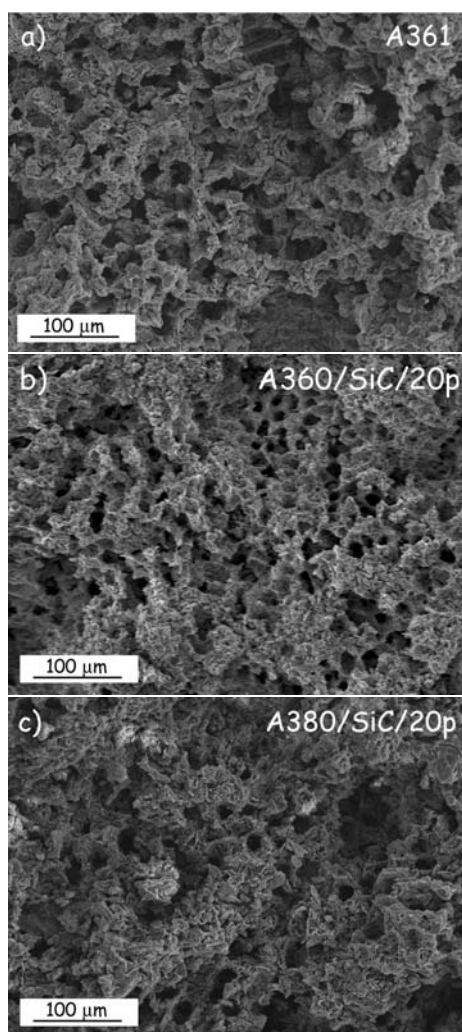


Figura 88. Micrografías del aspecto superficial de los materiales después de su inmersión en soluciones de 6% en masa de FeCl_3 durante 72 horas: a) A361, b) A360/SiC/20p y c) A380/SiC/20p.

En la figura 88 se muestran las micrografías del aspecto superficial de la aleación A361 y los materiales A360/SiC/20p y A380/SiC/20p después de su exposición en soluciones de 6% en masa de FeCl_3 durante 72 horas.

Se observa un severo grado de ataque en todos los materiales asociado a la elevada agresividad del medio de ensayo, presentando un aspecto superficial poroso debido mayoritariamente a la disolución de las dendritas de fase α .

Se puede apreciar, no obstante, pese a las altas velocidades del proceso de corrosión, la mayor pérdida de masa para la aleación A361 con respecto a los materiales compuestos A380/SiC/20p y A360/SiC/20p asociado a su mayor contenido en aluminio.

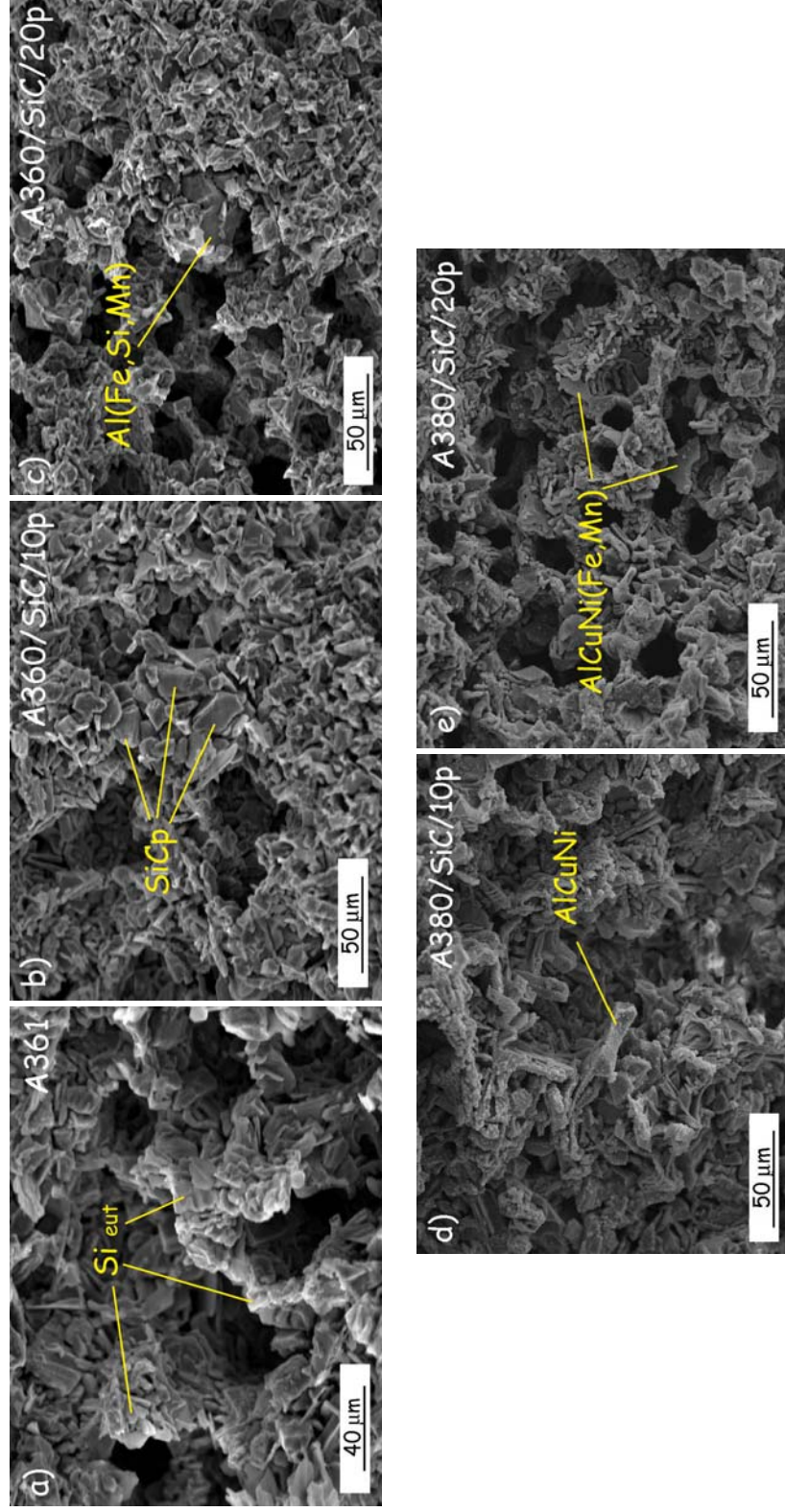


Figura 89. Detalle del aspecto superficial de los materiales después de la inmersión en soluciones de 6% en masa de FeCl₃ durante 72 horas: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

En la figura 89 se muestran detalles de todos los materiales después del ensayo en FeCl_3 durante 72 horas. Se observa como principalmente el ataque se produce por disolución de aluminio procedente de las dendritas de Al y del eutéctico Al/Si.

Su disolución deja expuesto en la superficie todo el resto de microconstituyentes del material, como los cristales de silicio eutéctico (figura 89a), las partículas de SiC y los compuestos intermetálicos ricos en Fe (figuras 89 b y c) y los compuestos intermetálicos ricos en Cu (figuras 89 d y e) sin apenas nexo de unión y que pueden desprenderse fácilmente.

La formación de productos de corrosión de carácter soluble, y el mecanismo mediante el cual se degradan los materiales estudiados en este medio de ensayo, hacen inservible su caracterización por difracción de RX tanto bajo incidencia rasante como normal, y el estudio de la nucleación y crecimiento de productos de corrosión así como el de su sección transversal.

c) CONCLUSIONES PARCIALES

Del estudio realizado sobre la resistencia a la corrosión por picadura en soluciones de 6% en masa de FeCl_3 de los materiales compuestos, se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. Los materiales compuestos ensayados presentan baja resistencia en estos medios. El anión Cl^- presente en el medio, favorece la rotura local de la película pasiva y el posterior ataque del material base. Además, el Fe(III) al ser una agente fuertemente oxidante, provoca la elevada disolución del material, fundamentalmente el aluminio.

2. El proceso cinético se ajusta a una ley potencial. La velocidad de corrosión es muy elevada, pero con tendencia a disminuir con el tiempo a causa de un posible control por difusión que puede estar posiblemente asociado a la menor disponibilidad con el tiempo, de aluminio y de Fe(III) en la superficie del material para que tenga lugar la reacción.
3. El ataque se produce principalmente por disolución de aluminio procedente de las dendritas de Al y del eutéctico Al/Si. La elevada velocidad del proceso deja expuesto en la superficie todo el resto de microconstituyentes del material, como los cristales de silicio eutéctico, las partículas de SiC y los compuestos intermetálicos ricos en Fe y Cu que permanecen en la superficie sin apenas nexo de unión y que pueden desprenderse fácilmente.
4. La presencia de partículas de SiC parece no tener ningún tipo de influencia en el proceso de corrosión. Sin embargo, los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni fuertemente catódicos aceleran la velocidad de corrosión, por formación de pares galvánicos con la matriz.

4.1.6. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS

a) ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

- Ensayo Convencional

En la figura 90 se muestra las variaciones de la ganancia de masa respecto al área, para todos los materiales después de 28 días de inmersión en soluciones de 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl.

En los tres casos se puede observar varias etapas bien diferenciadas. En primer lugar, existe un periodo inicial donde se produce una pérdida de masa, asociada probablemente a la rápida formación de picaduras. Esta tendencia se mantiene aproximadamente hasta los cuatro días de inmersión. Posteriormente, se observa una ganancia de masa, que puede estar relacionada con la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del material, predominante respecto al crecimiento de las picaduras ya formadas. El crecimiento de dicha película se mantiene con una cinética más o menos lineal hasta los 21 días de exposición.

Finalmente, y a partir de este tiempo, se observa una estabilización o pérdida de masa, posiblemente debido al desprendimiento parcial de los productos de corrosión de carácter no protector. Este efecto es más acusado cuanto mayor es la concentración de Cl^- .

Si se comparan los distintos materiales, se puede observar como los materiales compuestos de matriz A380 que contienen cobre en su composición, en todos los casos experimentan una mayor ganancia de masa que los materiales de matriz A360, asociado probablemente al par galvánico existente

entre el aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, que acelera el proceso de corrosión y la formación de productos sobre la superficie del material.

Como se ha observado en otros medios ensayados, el desprendimiento de los productos de corrosión es más acusado (para tiempos mayores a 21 días) para estos materiales, debido fundamentalmente al crecimiento acelerado de la capa de productos de corrosión.

Al igual que sucede en los ensayos realizados en cámara de niebla salina, el mayor crecimiento de la capa de productos de corrosión induce tensiones y acelera el agrietamiento de la capa, favoreciendo, así, la penetración del medio agresivo. La nucleación y crecimiento de nuevas capas de productos de corrosión más internas provoca el desprendimiento de las capas más superficiales.

Por otra parte, la presencia de partículas de SiC en el material parece tener un efecto poco significativo en el proceso de corrosión en los materiales de matriz A360. Las ganancias de masa son ligeramente mayores para la aleación A361, debido con toda probabilidad al mayor contenido en aluminio de la matriz, susceptible de sufrir el proceso de corrosión, y, además, a la mayor estabilidad de la película formada en ausencia de refuerzo, que retrasa su desprendimiento.

En el caso de los materiales A380/SiC/20p y A380/SiC/10p, no se observa una influencia notoria del refuerzo en el proceso, siendo el par galvánico del aluminio con los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni el que parece gobernar el proceso de corrosión de estos materiales.

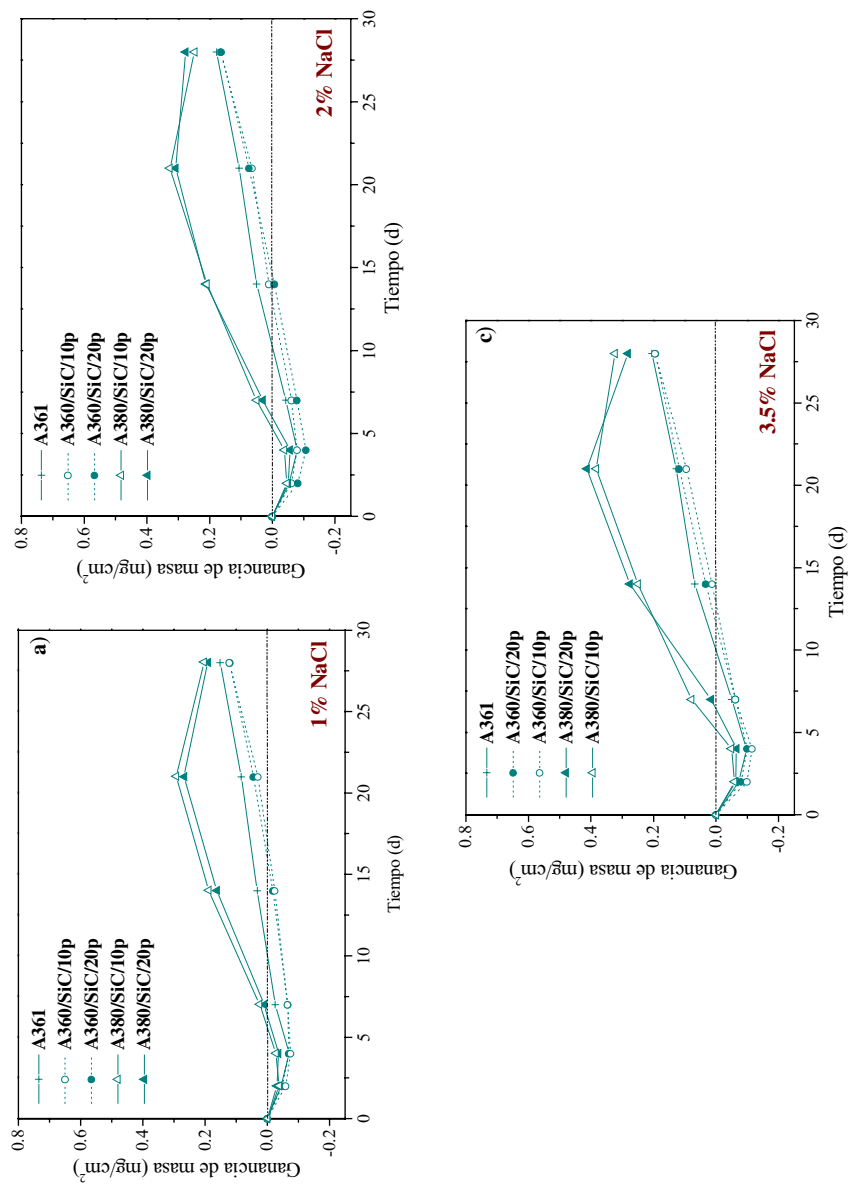


Figura 90. Curvas cinéticas de ganancia de masa en función del tiempo de inmersión mediante ensayo convencional para todos los materiales en soluciones de: a) 1% NaCl, b) 2% NaCl y c) 3.5% NaCl.

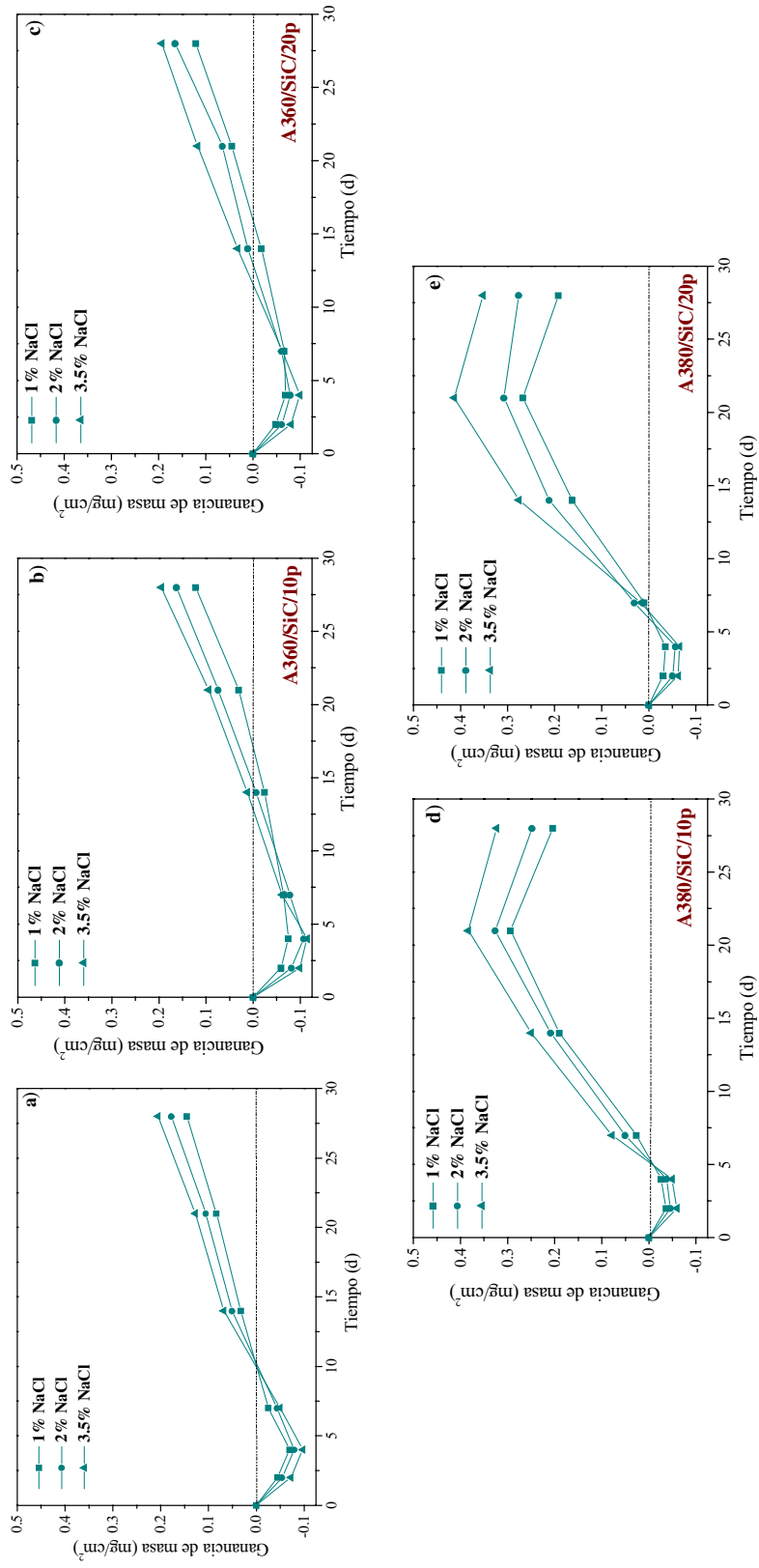


Figura 91. Curvas cinéticas de ganancia de masa en función de la concentración de NaCl para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

En cuanto a la influencia de la concentración del ión Cl^- en el proceso de corrosión, en la figura 91 se muestran las curvas cinéticas de todos los materiales en función de la concentración de electrolito presente en el medio. En todos los casos, se aprecia como, en los primeros estadios del proceso, la pérdida de masa producida por el fenómeno de corrosión por picadura se ve incrementada con el aumento de la concentración de Cl^- , mientras que, por otra parte, este aumento también influye de manera notoria en la mayor velocidad de formación de la película de productos de corrosión sobre la superficie del material.

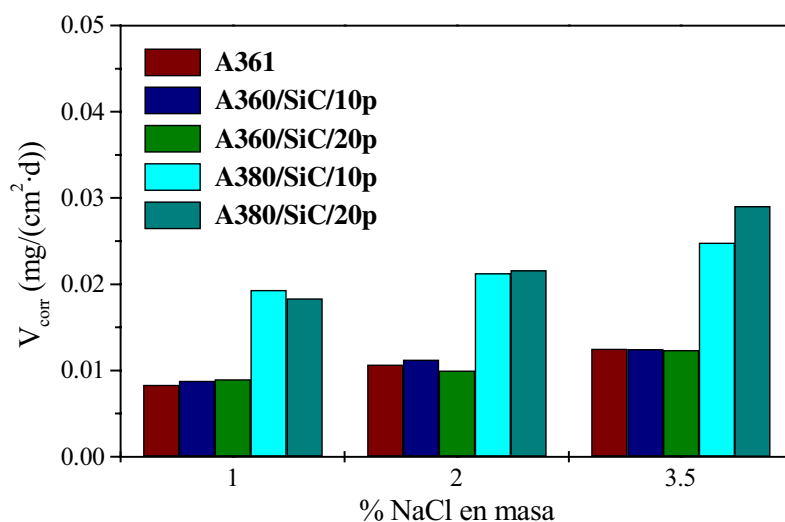


Figura 92. Velocidad de corrosión para todos los materiales ensayados en soluciones de 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl bajo ensayo convencional.

En el tramo de la curva donde la ganancia en masa es aproximadamente lineal, se puede ajustar la velocidad de corrosión a la ecuación $y = b \cdot t$, donde t es el tiempo de inmersión y b es la pendiente de la curva y puede ser interpretada como la velocidad de corrosión asociada a la nucleación y crecimiento de dicha película. La representación gráfica de los valores de esta velocidad (figura 92), permite apreciar como las mayores velocidades del proceso se obtienen, en primer lugar, al elevar la concentración de anión agresivo, mientras que la formación de pares galvánicos en los materiales de

matriz A380 duplica aproximadamente su valor, en todos los casos. Sin embargo, la influencia de la adición de partículas de refuerzo a la matriz sobre la velocidad del proceso de corrosión es poco significativa.

La formación de productos de corrosión es función de la cantidad de iones Al^{3+} disponibles en el medio, generados en el interior de la picadura al disolverse el aluminio. Los cationes Al^{3+} , en combinación con los aniones OH^- procedentes de la reducción del oxígeno, dan lugar a los productos de corrosión, fundamentalmente en forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Por tanto, se puede concluir que, la presencia de pares galvánicos, acelera la velocidad de corrosión asociada a la formación de estos productos sobre la superficie de los materiales de matriz A380, con relación a los materiales de matriz A360.

- **Ensayo bajo norma ASTM G1-81**

En la figura 93 se muestra las cinéticas del proceso de corrosión para los cinco materiales ensayados en soluciones de 1, 2 y 3.5% NaCl en masa, utilizando ácido nítrico para su limpieza, después de cada tiempo de exposición. Este tratamiento influye sobre los resultados obtenidos, de tal forma que, las ganancias de masa son menores que las obtenidas por el método convencional, al eliminarse la capa de productos de corrosión. Es por ello, que las cinéticas se han representado en términos de pérdida de masa.

Para todos los medios de ensayo, se vuelven a diferenciar distintas etapas en el proceso de corrosión: una primera donde el material sufre corrosión por picadura principalmente, y las pérdidas de masa son relativamente grandes, siendo este mecanismo el que gobierna los primeros estados del proceso (aproximadamente hasta los 4 días de inmersión); y otra etapa donde parece crearse una película de productos de corrosión de carácter estable y protector.

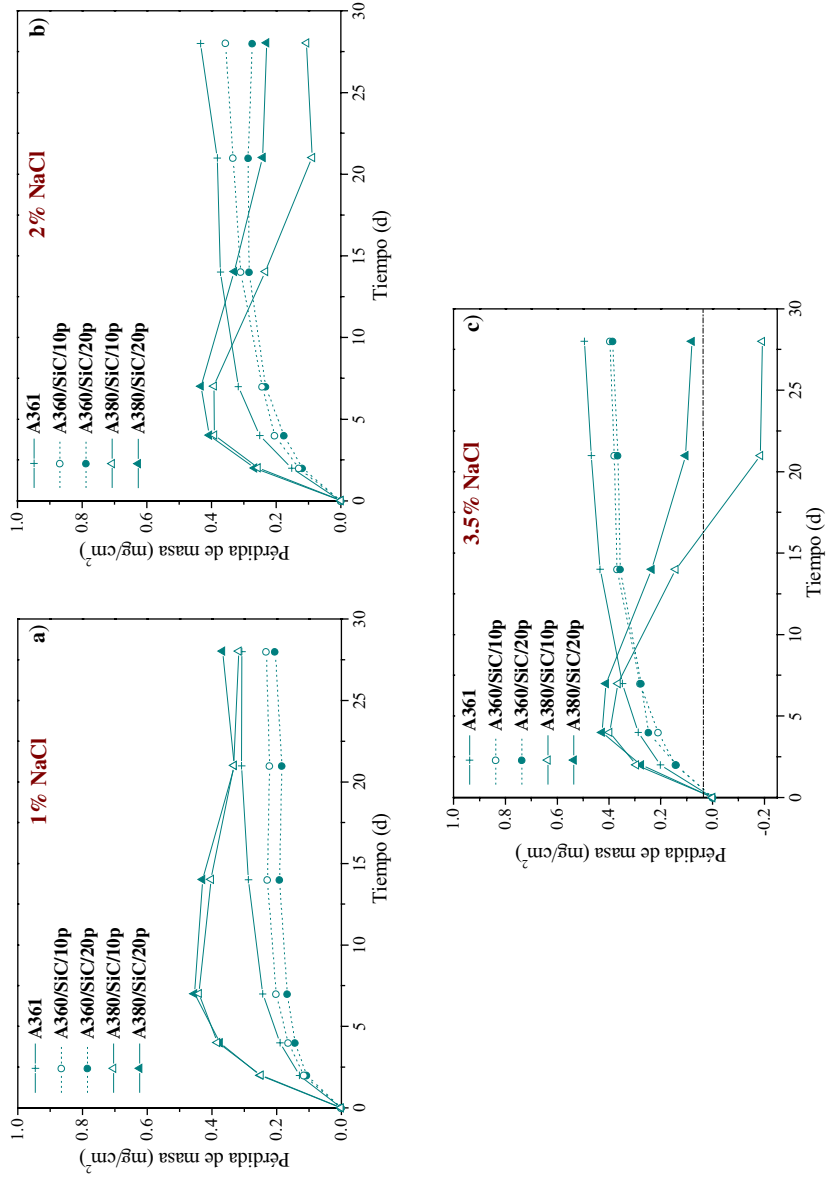


Figura 93. Curvas cinéticas de pérdida de masa para todos los materiales ensayados bajo norma ASTM G1-81 en soluciones de: a) 1% NaCl, b) 2% NaCl y c) 3.5% NaCl.

Comparando los distintos materiales se vuelve a observar distintos comportamientos para los materiales de matriz A380 y los materiales A360/SiC/20p y A360/SiC/10p, al igual que para la aleación base. Se detectan, para los materiales de matriz A380, mayores pérdidas de masa asociadas al proceso de picadura en los primeros estadios, probablemente debido a la actuación del par galvánico Al/compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, que acelera el proceso de disolución del aluminio.

Esta elevada velocidad de disolución unida al acelerado proceso de reducción catódica del oxígeno en presencia de las fases intermetálicas de Cu, provoca la rápida formación de los productos de corrosión, por lo que posteriormente se observa un descenso pronunciado de la cinética en forma de ganancia de masa, que en el caso de las soluciones más agresivas (3.5% en masa de NaCl) da lugar a una ganancia neta en el peso final.

Para estos materiales se puede llegar a la conclusión de que el par galvánico favorece la formación de una película de elevado espesor, que protege al material del medio y que el HNO_3 no puede eliminar totalmente.

Por otra parte, cuanto más agresivo es el medio (mayor concentración de ión Cl^- presente en la solución), más se acelera el proceso de disolución del aluminio debido al fenómeno de corrosión por picadura y a la formación de pares galvánicos y, por tanto, mayor es la formación de los productos de corrosión. Si se compara los materiales A380/SiC/20p y A380/SiC/10p, se observa que el mayor contenido en aluminio del material A380/SiC/10p, favorece la formación de un mayor número de productos de corrosión, mayor cuanto más agresivo es el medio, de tal forma que, al aumentar la concentración de NaCl más acusada es la diferencia entre ambos materiales.

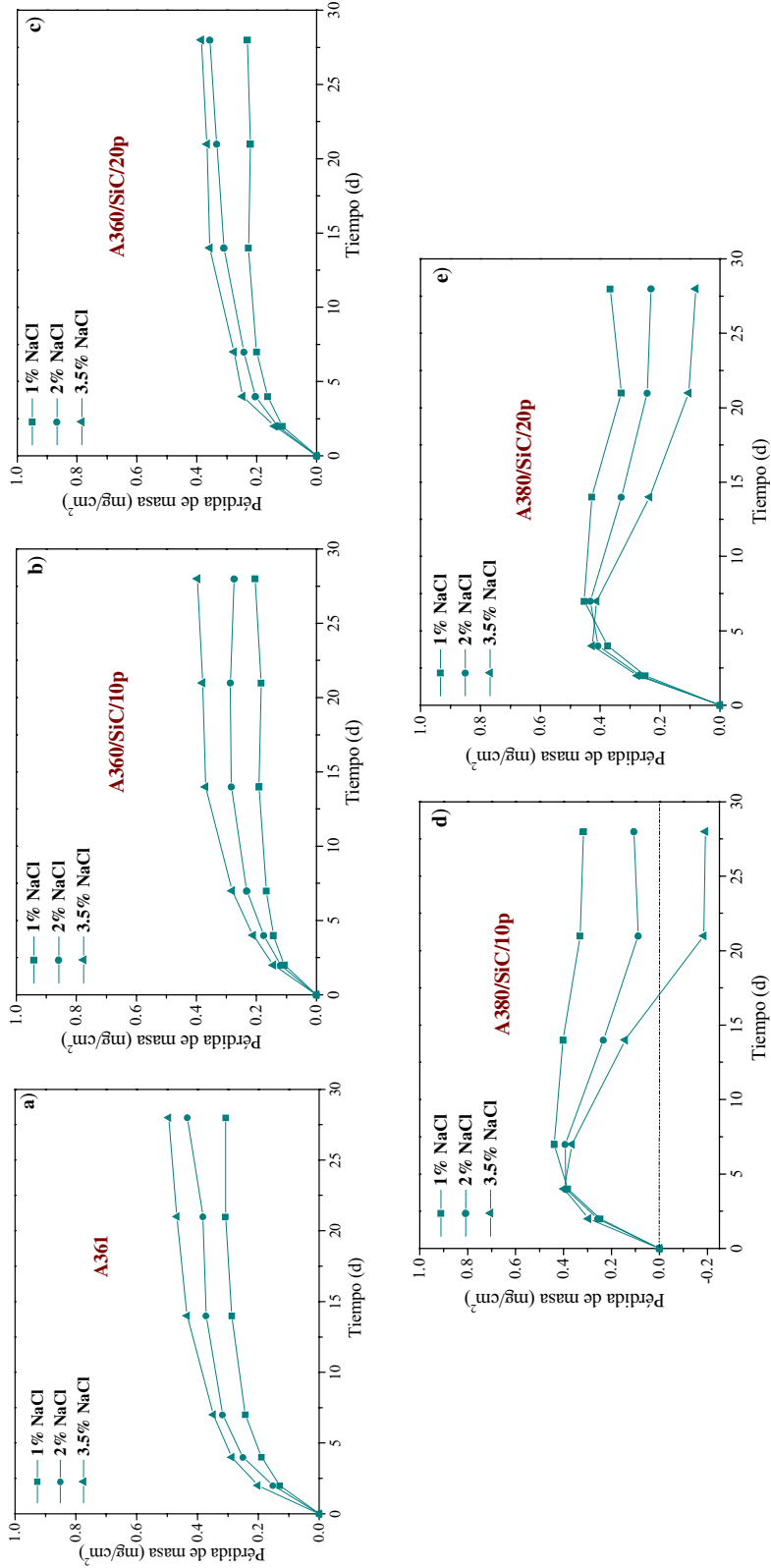


Figura 94. Curvas cinéticas de pérdida de masa obtenidas mediante ensayo bajo norma ASTM G1-81 en función de la concentración de NaCl para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

Observando las figura 93 es bastante notoria la tendencia del material A380/SiC/10p a formar mayor cantidad de productos de corrosión, al aumentar el porcentaje de aniones cloruro en el medio, frente al material A380/SiC/20p.

En cuanto a los materiales de matriz A360, la ausencia del par galvánico condiciona su comportamiento durante el tiempo de ensayo de tal forma que, la formación de productos de corrosión es inferior y no se observa influencia significativa de la presencia de SiC en el proceso. En los tres medios se comportan de manera semejante siguiendo, en la segunda etapa del proceso, una tendencia más o menos lineal, debido posiblemente a la naturaleza estable de los productos de corrosión formados.

No obstante, vuelve a apreciarse, aunque ligeramente y al igual que sucede en los materiales de matriz A380, que el mayor contenido en aluminio, menor porcentaje de refuerzo, permite formar una mayor cantidad de productos de corrosión, por lo que las pérdidas de masa obtenidas después del tratamiento con HNO_3 son superiores para la aleación A361 que los materiales compuestos, siendo el material A360/SiC/20p el composite que menores pérdidas de masa presenta en el ensayo.

En la figura 94 se puede observar la influencia del par galvánico sobre el proceso de corrosión de estos materiales. En el caso de los materiales de matriz A360 y la aleación A361, la pérdida de masa es más acusada en los primeros estadios cuanto mayor es la concentración de Cl^- , manteniéndose hasta el final del ensayo. Sin embargo, para el caso de los materiales de matriz A380, al aumentar la concentración de Cl^- aumenta el número de picaduras y la acción del par galvánico es más significativa, conduciendo a una mayor ganancia en masa. En estos materiales se observa un claro predominio del par galvánico sobre el proceso de picadura, algo que no ocurre en materiales de matriz A360,

donde fundamentalmente y al igual que la aleación A361, la corrosión es, de forma predominante, por picadura. Por otra parte, observando el efecto del par galvánico Al/compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, se puede resaltar la escasa actividad del par SiC/Al en un posible proceso de corrosión galvánica.

Finalmente, destacar que para los mayores tiempos de exposición, el tratamiento con HNO_3 no parece influir sobre el proceso, debido posiblemente a la formación de una película estable de productos de corrosión, y que el ácido no es capaz de eliminar fácilmente.

- **Ensayo bajo norma ASTM G1-81 seguido de un tratamiento en agua a ebullición**

En la figura 95 se muestra las cinéticas de pérdida de masa para todos los materiales después de su inmersión en soluciones de 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl ensayados bajo norma ASTM G1-81 seguido de un tratamiento posterior en agua destilada a ebullición, con objeto de regenerar la película pasiva después del decapado en medio ácido.

Se observa en todos los casos un comportamiento lineal y más uniforme del proceso de corrosión, presentando una velocidad prácticamente constante con el tiempo. El tratamiento adicional empleado entre las diferentes medidas retrasa la formación de los productos de corrosión. Se produce la regeneración de la capa pasiva, dificultando el proceso corrosivo, lo cual hace que la capa de productos de corrosión sea de menor espesor.

La pérdida de masa es mayor que en los dos tratamientos anteriores ya que, a la formación de picaduras, se suma la pérdida de masa debida a la limpieza de los productos de corrosión y de la película de pasivación regenerada.

Por otra parte, se vuelve a observar la mayor degradación de los materiales de matriz A380 respecto a los materiales de matriz A360. En cuanto a la influencia de la presencia de refuerzo sobre el proceso de corrosión, las cinéticas de corrosión para los materiales A360/SiC/20p y A360/SiC/10p son bastante semejantes y análogas a la aleación de referencia A361. De la misma forma sucede con los materiales de matriz A380, demostrándose, por tanto, la escasa influencia de la adición de partículas de SiC en el proceso.

Se puede apreciar, no obstante, un aumento de la pérdida de masa para los materiales reforzados con el 10% en volumen de partículas con relación a los materiales A3xx/SiC/20p, asociado al mayor contenido en aluminio de la matriz susceptible de formar productos de corrosión, o en su caso, la película de pasivación.

Por otro lado, al aumentar la concentración en Cl^- se observa un incremento de la velocidad de corrosión en todos los materiales, en forma de pérdida de masa (figura 96).

Para el caso de los materiales de matriz A360 este incremento es menos notable que el observado en los materiales que presentan Cu y Ni en su composición, donde se produce un efecto sinérgico entre la mayor concentración de anión cloruro y la formación de pares galvánicos, que modifica la velocidad de corrosión del proceso notablemente, incrementándose en un factor de 2 ó 3 veces superior sobre los materiales de matriz A360, ya que, en ausencia de fuertes pares galvánicos, las pérdidas por formación de productos de corrosión son menores.

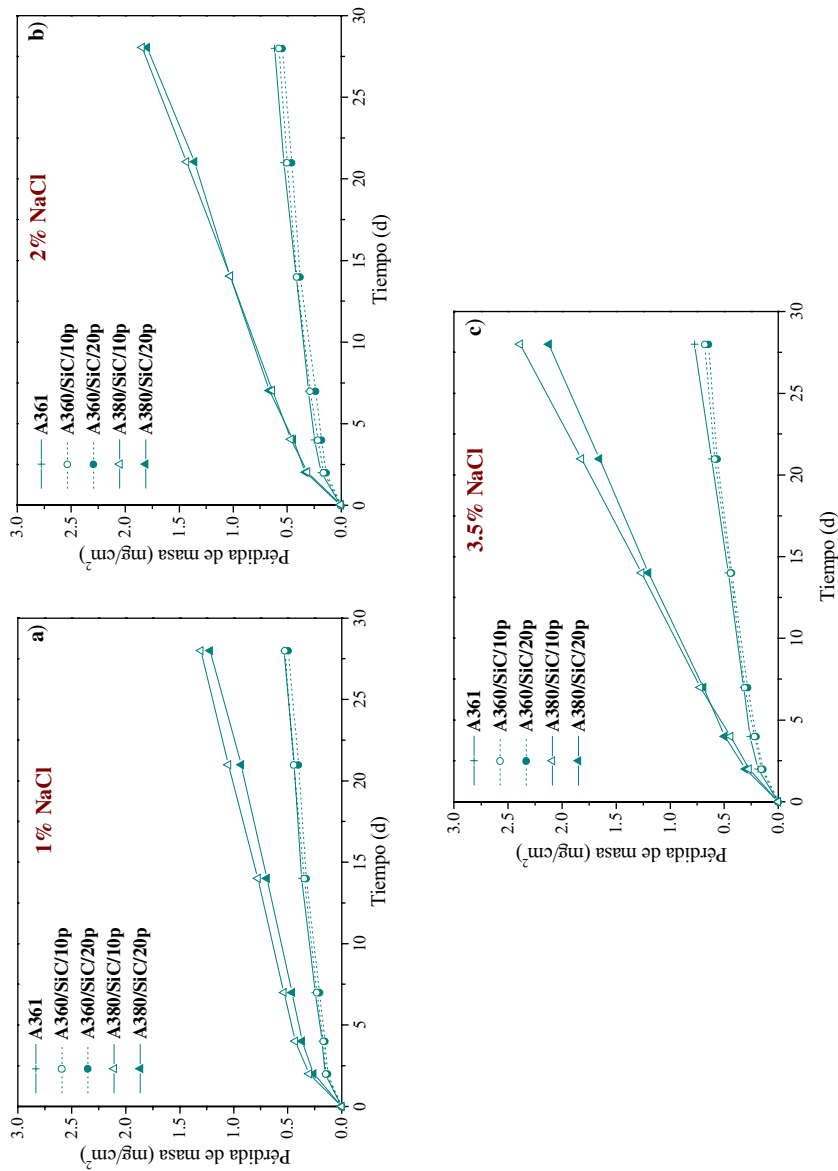


Figura 95. Curvas cinéticas de pérdida de masa para todos los materiales ensayados bajo norma ASTM G1-81 seguido de un tratamiento posterior en agua a ebullición en soluciones de: a) 1% NaCl, b) 2% NaCl y c) 3.5% NaCl.

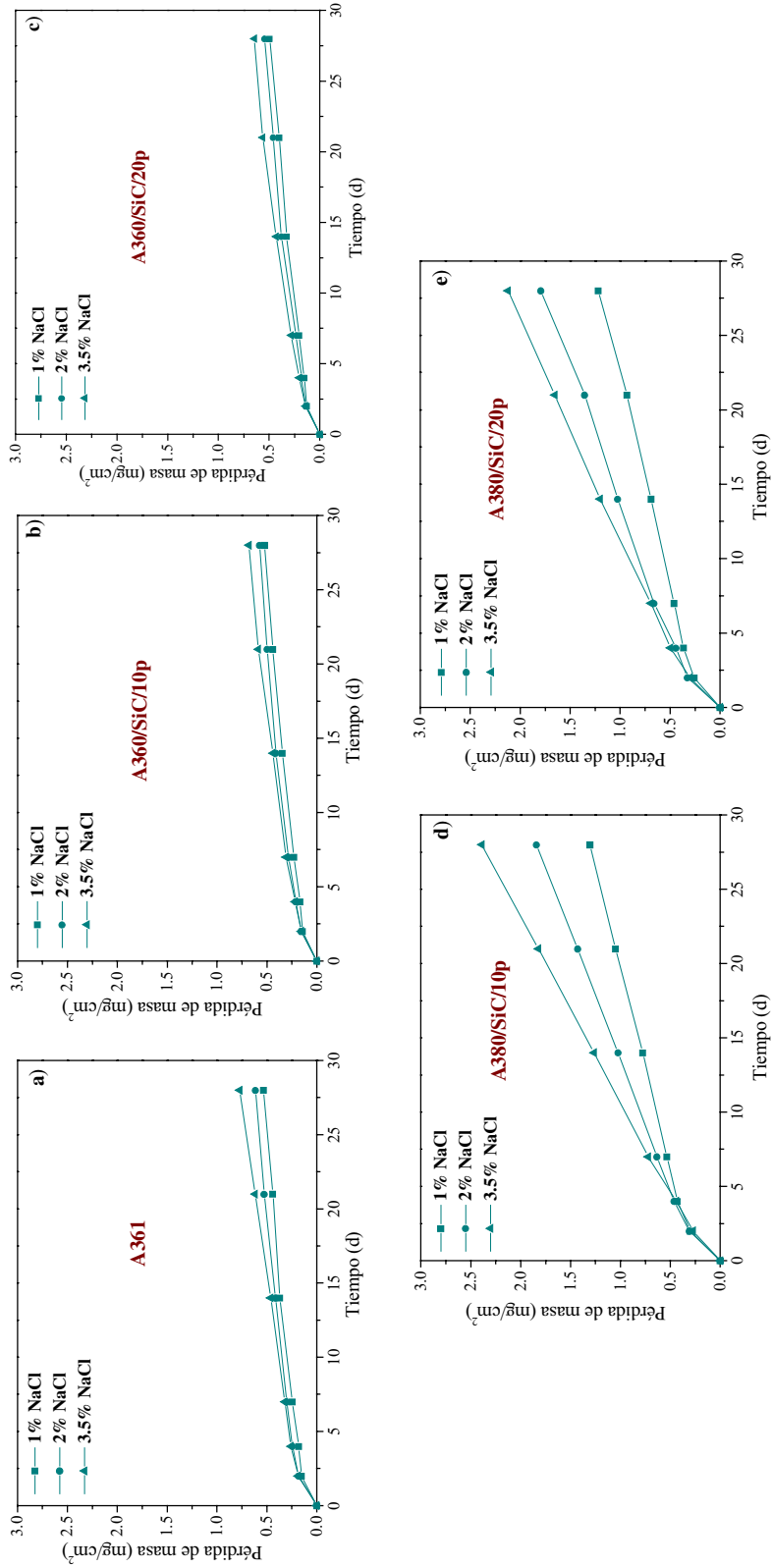


Figura 96. Curvas cinéticas de pérdida de masa obtenidas mediante ensayo bajo norma ASTM G1-81 seguido de un tratamiento posterior en agua a ebullición en función de la concentración de NaCl para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

En la figura 97, se puede observar gráficamente este efecto, apreciándose como la formación de pares galvánicos con la matriz incide de manera más notoria en el proceso de corrosión que la presencia de refuerzo en su constitución, de forma que, vuelve a destacarse la escasa influencia de la posible formación de un par galvánico Al/SiC en el comportamiento frente a la corrosión en medios marinos de estos materiales.

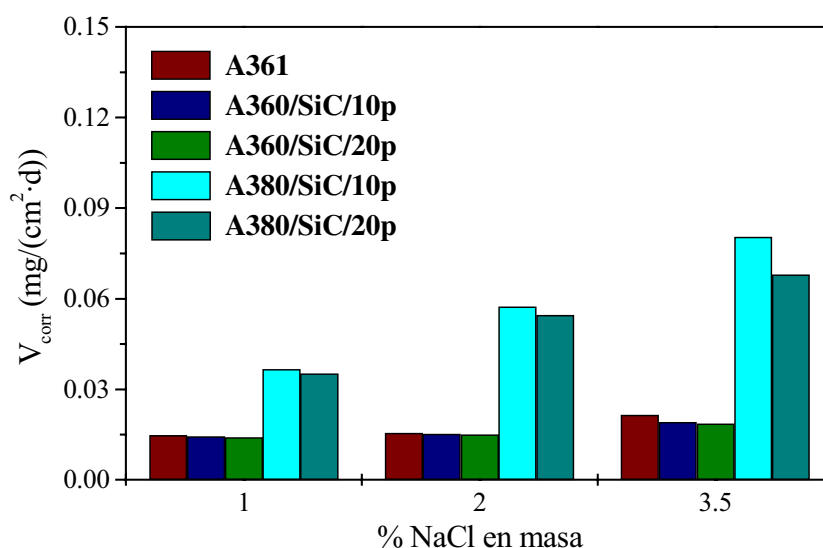


Figura 97. Velocidad de corrosión para todos los materiales en los distintos medios de ensayo bajo norma ASTM G1-81 más tratamiento posterior en agua a ebullición.

- Estudio estadístico del número de picaduras

Para obtener información directa del deterioro sufrido por los materiales a través del proceso de corrosión por picadura se ha realizado un estudio estadístico para los cinco materiales del número de picaduras presentes por unidad de superficie, después de su inmersión en los distintos medios ensayados bajo el método convencional durante 28 días (figura 98). El hecho de utilizar las muestras procedentes del ensayo convencional para esta determinación, se debe a que es el único de los tres ensayos realizados que

refleja realmente la extensión del ataque por formación de picaduras de los materiales.

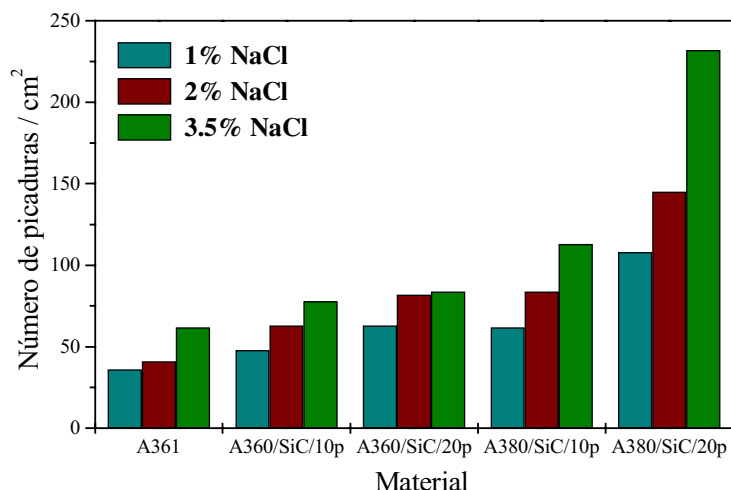


Figura 98. Estudio estadístico del número de picaduras por unidad de superficie para todos los materiales después de la realización del ensayo convencional durante 28 días en soluciones de 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl.

El aumento de la concentración de anión Cl^- presente en el medio de ensayo provoca un incremento del número de picaduras, para todos los materiales. Por otra parte, parece bastante claro que la adición de partículas de refuerzo, así como la presencia de Cu y Ni en la matriz del material, aumentan el número de sitios activos para que se inicie la picadura. De estos resultados se pueden extraer varias conclusiones:

- La presencia de refuerzo en el material, parece provocar impedimentos a la formación de una capa pasiva estable del material y, por tanto, existe una mayor facilidad para la penetración del ión Cl^- y la disolución agresiva.
- La presencia de fases intermetálicas ricas en Cu, catódicas respecto a la matriz, acelera el proceso de disolución del aluminio y formación de picaduras por efecto del par galvánico.



Figura 99. Aspecto superficial de todos los materiales después de la realización del ensayo convencional en soluciones de 3.5% en masa de NaCl: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

- Comparando el efecto del par galvánico con la presencia de refuerzo, se observa la mayor influencia del primero a la hora de formar un mayor número de picaduras.

El aspecto superficial de los materiales después del ensayo verifica los resultados anteriormente expuestos (figura 99). Comparativamente, se aprecia que el grado de deterioro es notablemente mayor para los materiales que contienen Cu y Ni en su composición, pudiéndose observar picaduras de gran tamaño, sobre todo para el caso del material A380/SiC/20p, para el cual las picaduras coalescen para formar resquicios. El par galvánico acelera el proceso de disolución del aluminio y, por tanto, el crecimiento de las picaduras, aumentando significativamente el número y el tamaño de las mismas.

En el caso de los materiales de matriz A360, el refuerzo parece favorecer la nucleación de picaduras frente a su crecimiento de manera que se incrementa el número en que aparecen pero, sin embargo, su tamaño es inferior. Las intercaras matriz/refuerzo se presentan, por tanto, como zonas preferenciales de nucleación de picaduras, al ser regiones de elevada energía para la precipitación de fases activas electroquímicamente e interrumpir la formación de una capa pasiva estable y homogénea sobre la superficie del material.

b) ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

- Doble Polarización Cíclica

En las aleaciones de aluminio y en sus materiales compuestos, el potencial de picadura está muy próximo al potencial de corrosión, lo que dificulta mucho su determinación por medio de la técnica de polarización cíclica simple. Como se ha mencionado con anterioridad, el segundo ciclo de polarización proporciona una mejor definición del potencial de picadura, una vez que se han activado las picaduras en el primero.

A continuación se realiza un estudio sobre los distintos parámetros obtenidos de dichas curvas y la influencia de las distintas variables que intervienen en el proceso de corrosión (composición de la matriz, presencia y porcentaje de refuerzo y concentración del ión agresivo en el medio) para soluciones del 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl.

- **Influencia del porcentaje de refuerzo y la composición de la matriz**

En la figura 100 se muestran curvas típicas de doble polarización cíclica obtenidas para la aleación A361 y los materiales compuestos A360/SiC/20p y A380/SiC/20p. Se demuestra como el potencial de picadura (E_{pic}) queda enmascarado en la primera curva de polarización, debido a la tendencia natural de estos materiales a sufrir el proceso de corrosión por picadura libremente en el potencial de corrosión (E_{corr}), por lo que se hace necesaria la aplicación de una segunda curva de polarización de manera inmediata a la consecución del primer ciclo.

Por otro lado, se puede apreciar el distinto trazado que sigue la segunda curva de polarización obtenida para los materiales A361 y A360/SiC/20p. En el caso de los materiales de matriz A380 el potencial de picadura está bien definido en la segunda curva de polarización cíclica y se encuentra muy próximo al potencial de corrosión, mientras que para los materiales de matriz A360, al igual que para la aleación A361, la aplicación de este segundo ciclo no define tan claramente este potencial. Debido a esta circunstancia y con el fin de determinar el valor de potencial de picadura para los materiales de matriz A360, se ha fijado un valor de densidad de corriente preestablecido en la segunda curva de polarización, con objeto de establecer comparaciones entre ambos tipos de materiales. El valor de densidad fue $25 \mu A/cm^2$, valor que se determinó a partir de la segunda curva de los materiales de matriz A380, con un potencial de picadura mejor definido (100c).

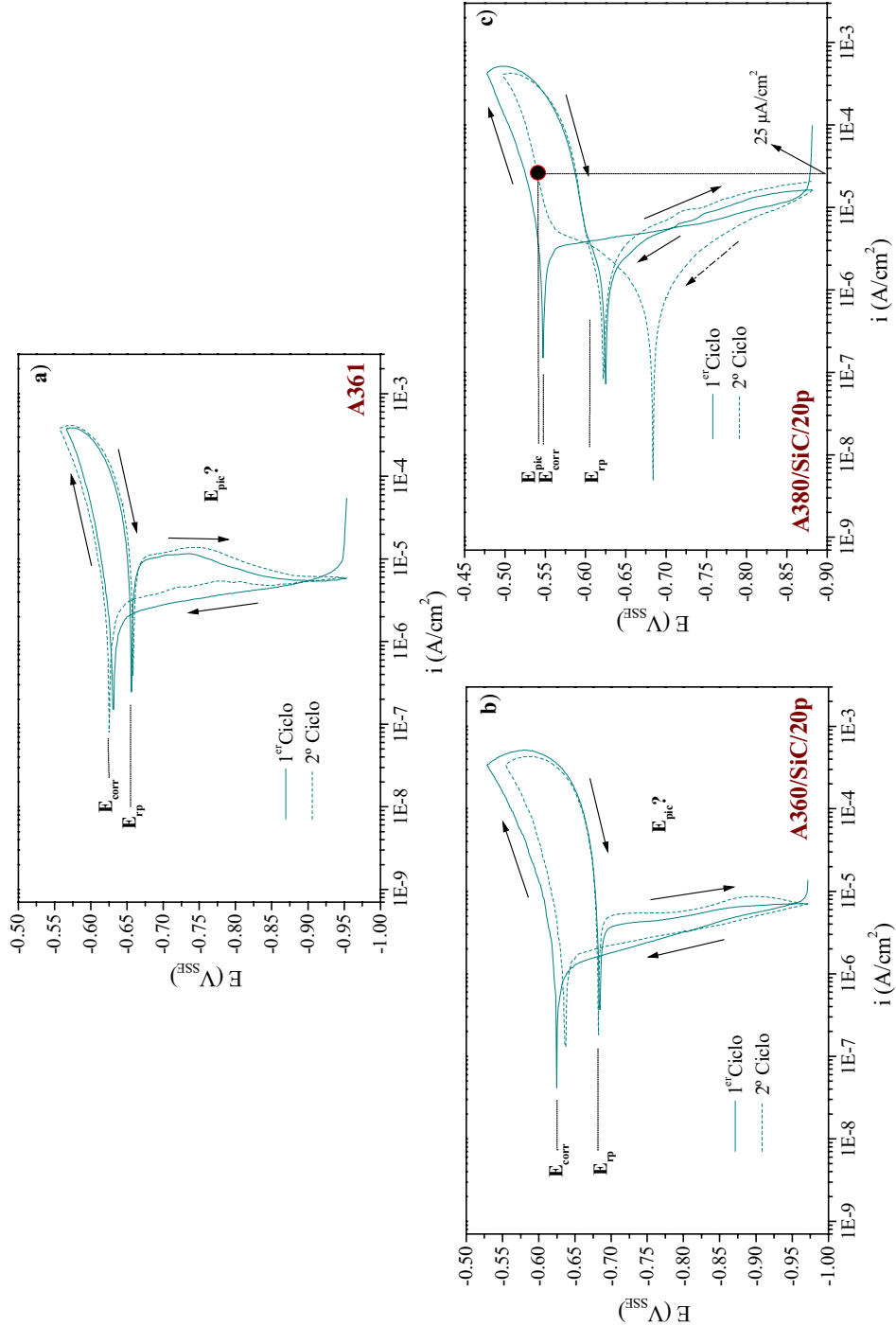


Figura 100. Curvas de doble polarización cíclica obtenidas después de 1 hora de inmersión en soluciones de 3.5 % en masa de NaCl: a) A361, b) A360/SiC/20p y c) A380/SiC/20p.

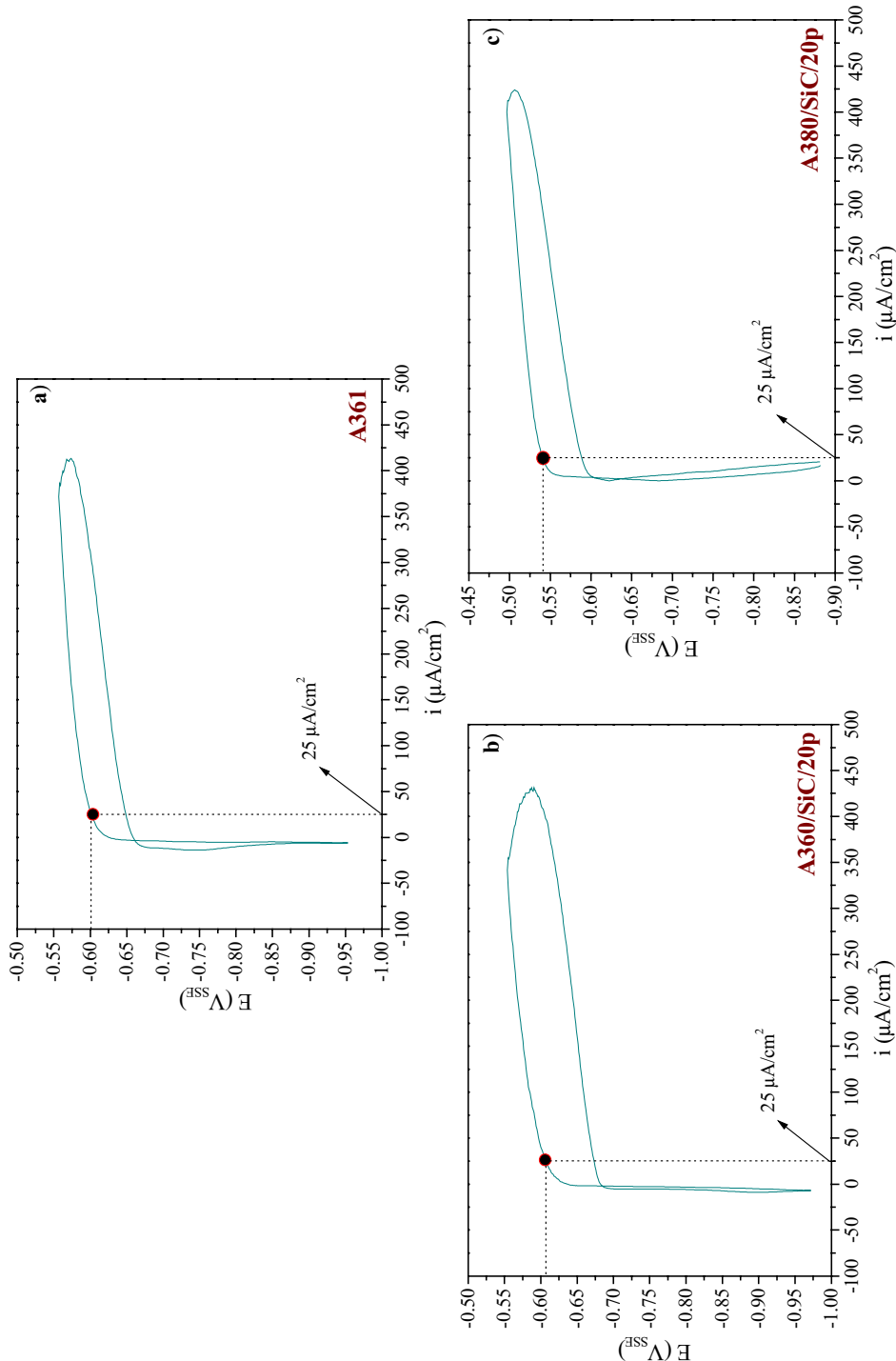


Figura 101. Representación en escala lineal de la segunda curva de polarización cíclica obtenida después de 1 hora de inmersión en soluciones de 3.5% en masa de NaCl: a) A361, b) A360/SiC/20p y c) A380/SiC/20p.

Sin embargo, la presencia de Cu en su composición ennoblece el potencial de corrosión y aumenta la densidad de corriente catódica en aproximadamente un orden de magnitud. Este aumento probablemente esté asociado al fuerte efecto del par galvánico en presencia de Cu y Ni en la composición que acelera el proceso de reducción catódica del oxígeno sobre la superficie del material.

- *Influencia de la concentración de anión cloruro*

La influencia de la concentración del ión Cl^- en el trazado de las curvas de polarización anódica de los materiales A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p, respectivamente, para tiempos de exposición de 2 días, se muestra en la figura 103.

Se observa, en todos los casos, que el aumento de la concentración de anión cloruro en el medio, provoca un descenso del potencial de corrosión, posiblemente debido al aumento de zonas de rotura de la capa pasiva, que incrementa la actividad del sistema.

Por otra parte, existe una tendencia a la disminución de la densidad de corriente catódica, que puede asociarse a una mayor precipitación de productos de corrosión, cuanto más agresivo es el medio, y que inhibe parcialmente la reducción de oxígeno en las zonas catódicas del material.

Es posible apreciar, además, como la diferencia existente entre los distintos medios se reduce al incrementar la susceptibilidad del material a sufrir el proceso de corrosión, es decir, en presencia de partículas de SiC, Cu y Ni en la composición de la matriz.

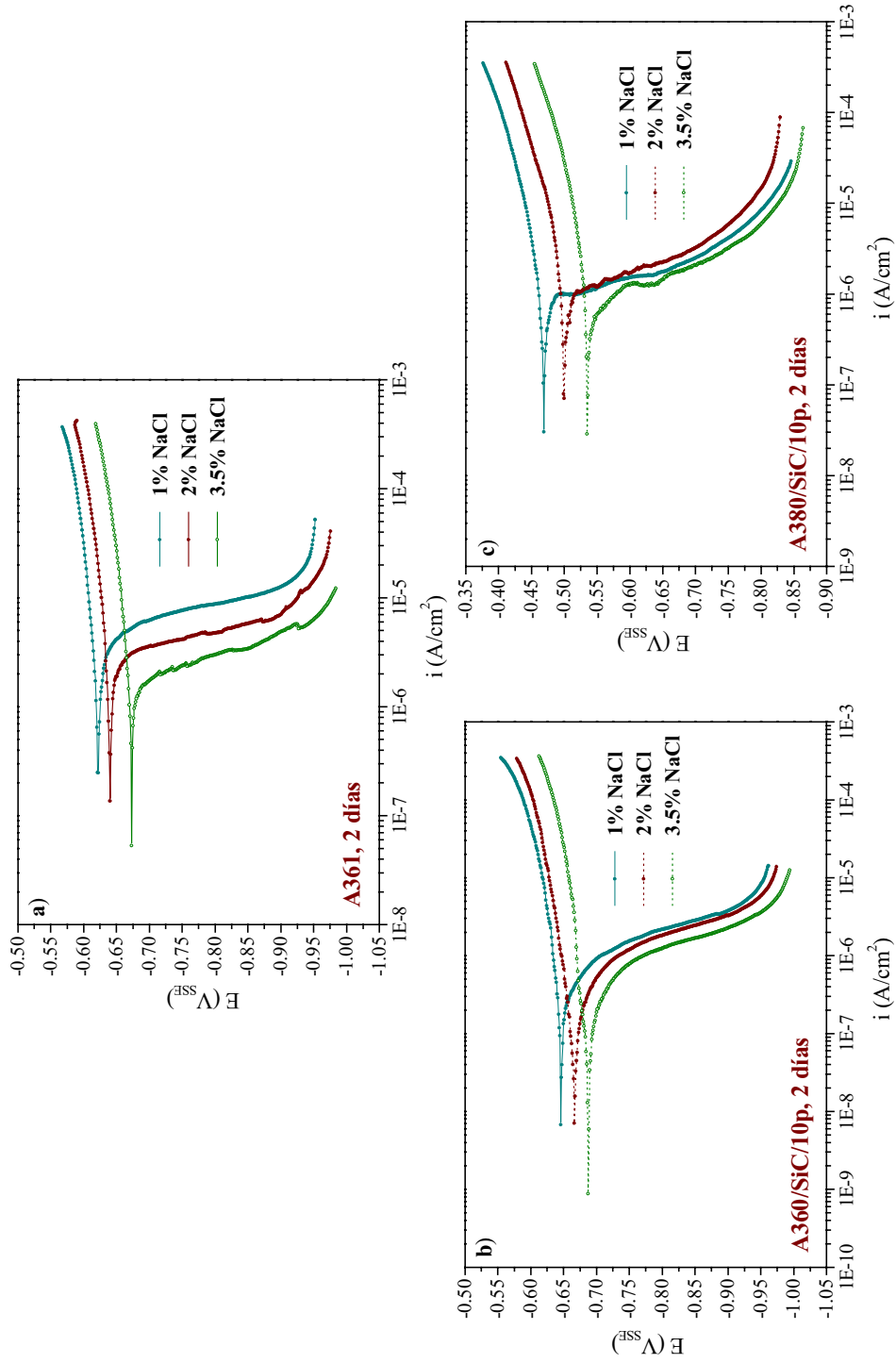


Figura 103. Curvas de polarización anódica después de la exposición durante 2 días en soluciones de 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl: a) A361, b) A360/SiC/10p y c) A380/SiC/10p.

No obstante, al aumentar el tiempo de inmersión (7 días) en el medio agresivo se aprecia un cambio en el trazado de las curvas de polarización (figura 104). El incremento de la concentración de anión Cl^- , provoca un descenso más pronunciado del potencial de corrosión que posibilita, por otro lado, la aparición de una región de pasividad en el comportamiento electroquímico del material.

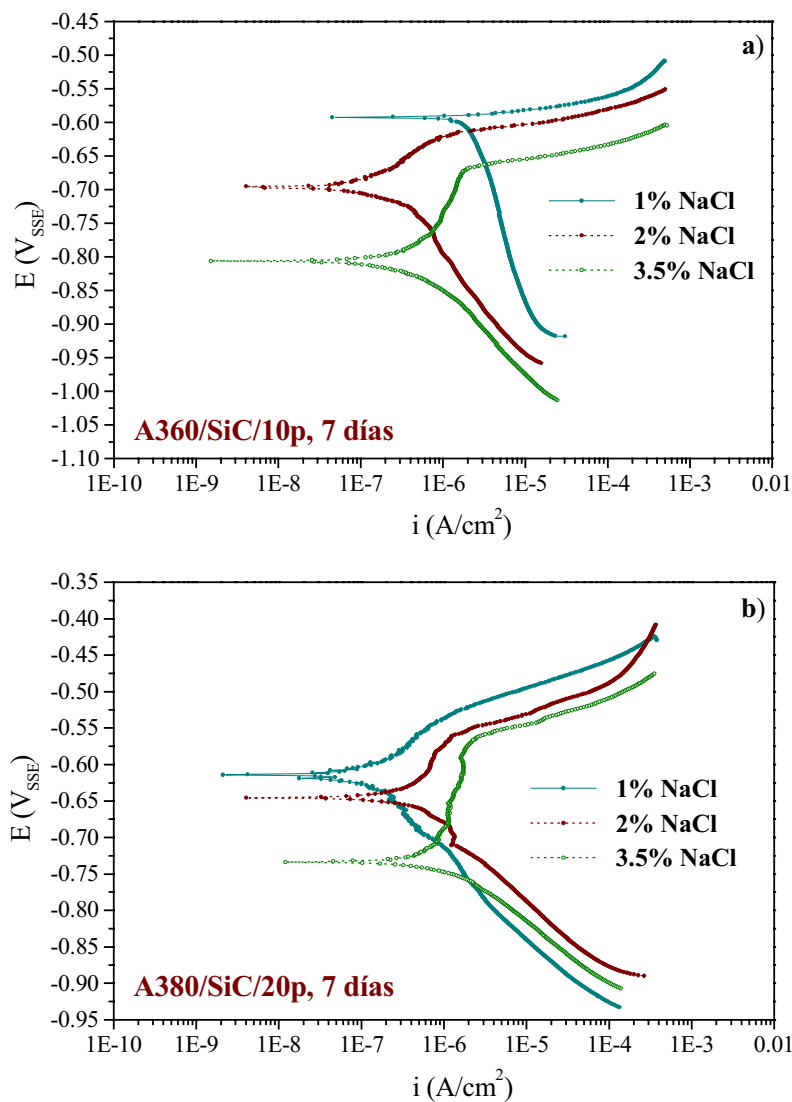


Figura 104. Curvas de polarización anódica después de la exposición durante 7 días en soluciones de 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl: a) A360/SiC/10p y b) A380/SiC/20p.

Finalmente, la densidad de corriente catódica permanece aproximadamente constante para los distintos medios agresivos. Este fenómeno puede estar asociado a la formación de una película de productos de corrosión de carácter protector sobre la superficie del material para tiempos elevados de exposición, cuyo espesor es mayor cuanto más acusado es el ataque, debido a una mayor disponibilidad de Al^{3+} en el medio.

La formación de una película pasiva, consecuentemente, puede dificultar el ataque del material y reducir la actividad catódica del sistema, disminuyendo así la velocidad de corrosión del proceso, al evolucionar el sistema con el tiempo de exposición. Este hecho se comentará con mayor profundidad en el siguiente apartado.

- *Influencia del tiempo de exposición en el medio agresivo*

En la figura 105 se muestra la variación del trazado de las curvas de polarización anódica para los dos materiales de matriz A360 con el tiempo de inmersión para concentraciones de 3.5% en masa de NaCl.

En los primeros estadios del proceso el potencial de corrosión enmascara al potencial de picadura, por lo que el material se pica libremente al potencial que trabaja el sistema. Con el transcurso del tiempo, el potencial de corrosión tiende a disminuir, mientras que el potencial de picadura se mantiene aproximadamente constante, pese a que las muestras ensayadas para cada tiempo son distintas y el material presenta una elevada heterogeneidad inherente. Se origina una región de pasividad electroquímica que posibilita la inmunidad parcial del material, mayor cuanto más elevado es el tiempo de inmersión. La modificación del trazado de dichas curvas se encuentra asociado a la formación de la película de productos de corrosión en presencia de Al^{3+} en

el medio debido al ataque inicial del material y que reduce, en general, la velocidad del proceso de corrosión.

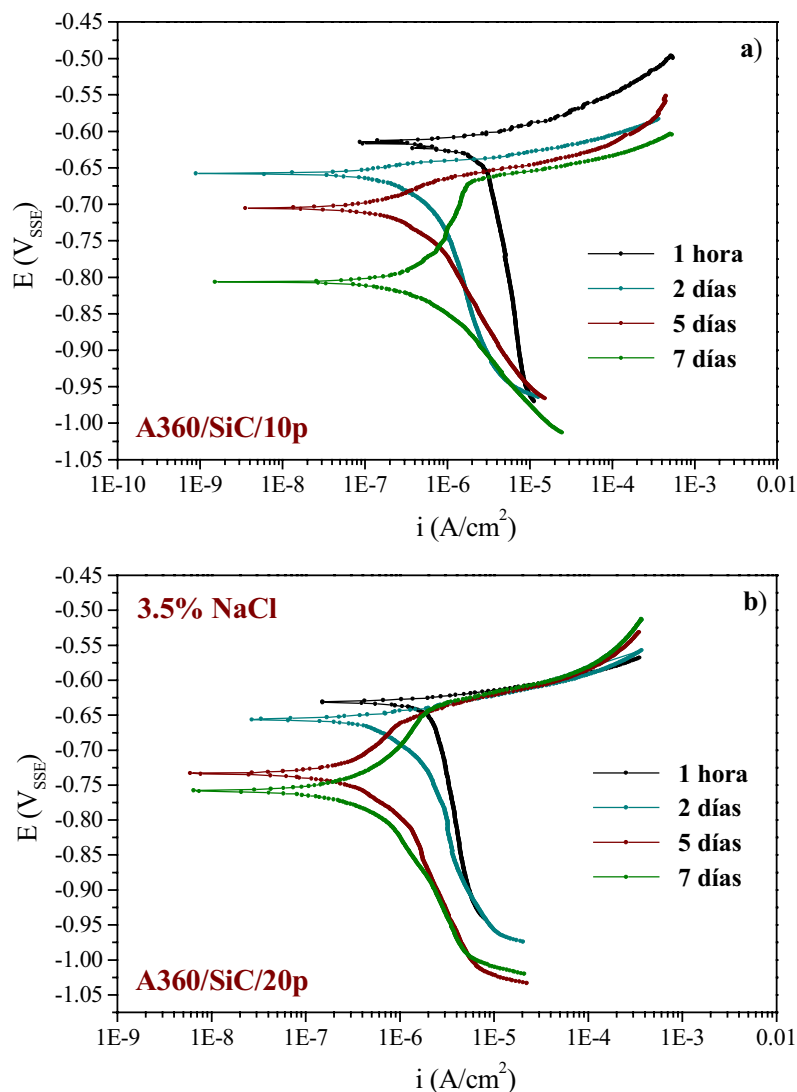


Figura 105. Variación de las curvas de polarización anódica con el tiempo de exposición en solución de 3.5% en masa de NaCl: a) A360/SiC/10p y b) A360/SiC/20p.

La densidad de corriente catódica del sistema también disminuye con el transcurso del tiempo al formarse la película protectora, que impide la reacción de reducción del oxígeno y un crecimiento indefinido de aquélla, inhibiendo el proceso de corrosión localizada por picadura.

Se define, finalmente, un primer periodo en el cual el mecanismo de degradación está controlado principalmente por un proceso de corrosión por picadura, y un segundo periodo en el cual se produce la formación de la película de productos de corrosión, que llega a ser de carácter parcialmente protector y permite la pasivación del material. Por otra parte, estos hechos están en consonancia con los resultados obtenidos mediante los ensayos gravimétricos realizados.

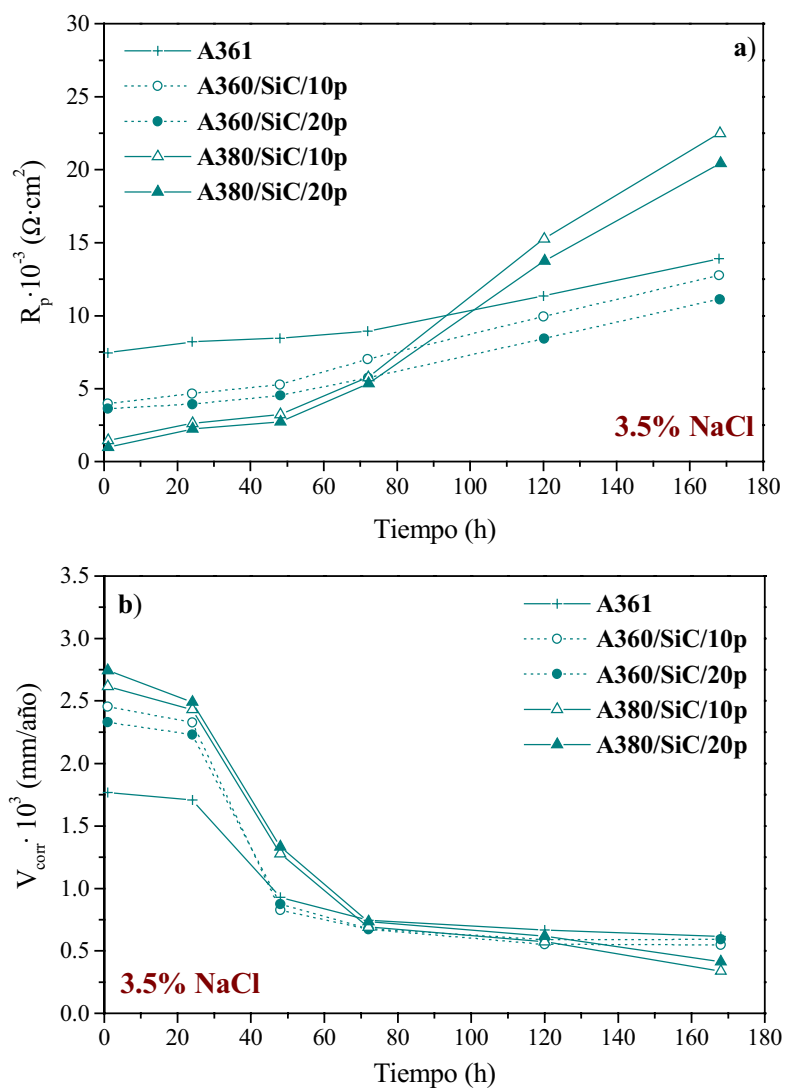


Figura 106. Variación de a) R_p y b) V_{corr} con el tiempo de exposición para todos los materiales en solución de 3.5% en masa de NaCl.

En la figura 106 se muestra la variación de la resistencia de polarización y la velocidad de corrosión del proceso para soluciones del 3.5% en masa de NaCl, en función del tiempo de exposición para todos los materiales estudiados. Ambos parámetros han sido calculados a partir de las pendientes de Tafel de la primera curva de polarización anódica. Se confirma que entre el segundo y quinto día de exposición, la velocidad del proceso de corrosión comienza a disminuir de forma importante por formación de la película de carácter protector. El valor de R_p aumenta un orden de magnitud, para los materiales de matriz A380, mientras que la velocidad de corrosión disminuye en el mismo orden. La mayor estabilidad de la película de productos de corrosión formada sobre la superficie de la aleación A361, reduce el grado de ataque por lo que, tanto el valor de R_p como de la velocidad de corrosión, varían de forma menos acusada, aunque con la misma tendencia que los materiales compuestos.

Por otro lado, se puede apreciar ciertas diferencias entre los distintos materiales, en cuanto a los valores de resistencia a la polarización se refiere. La presencia de Cu y Ni en la composición de la matriz aumenta el valor de la resistencia de polarización, probablemente debido a una mayor formación de productos de corrosión que aumenta el grado de protección con el tiempo frente al fenómeno de corrosión. Sin embargo, las partículas de SiC posiblemente eviten la continuidad de dicha película, reduciendo la capacidad protectora sobre el material.

- *Potencial de corrosión*

· Influencia del porcentaje de refuerzo y la composición de la matriz

En la figura 107 se muestra la variación del potencial de corrosión con el tiempo de exposición para todos los materiales en soluciones de 1, 2 y 3.5% NaCl en masa.

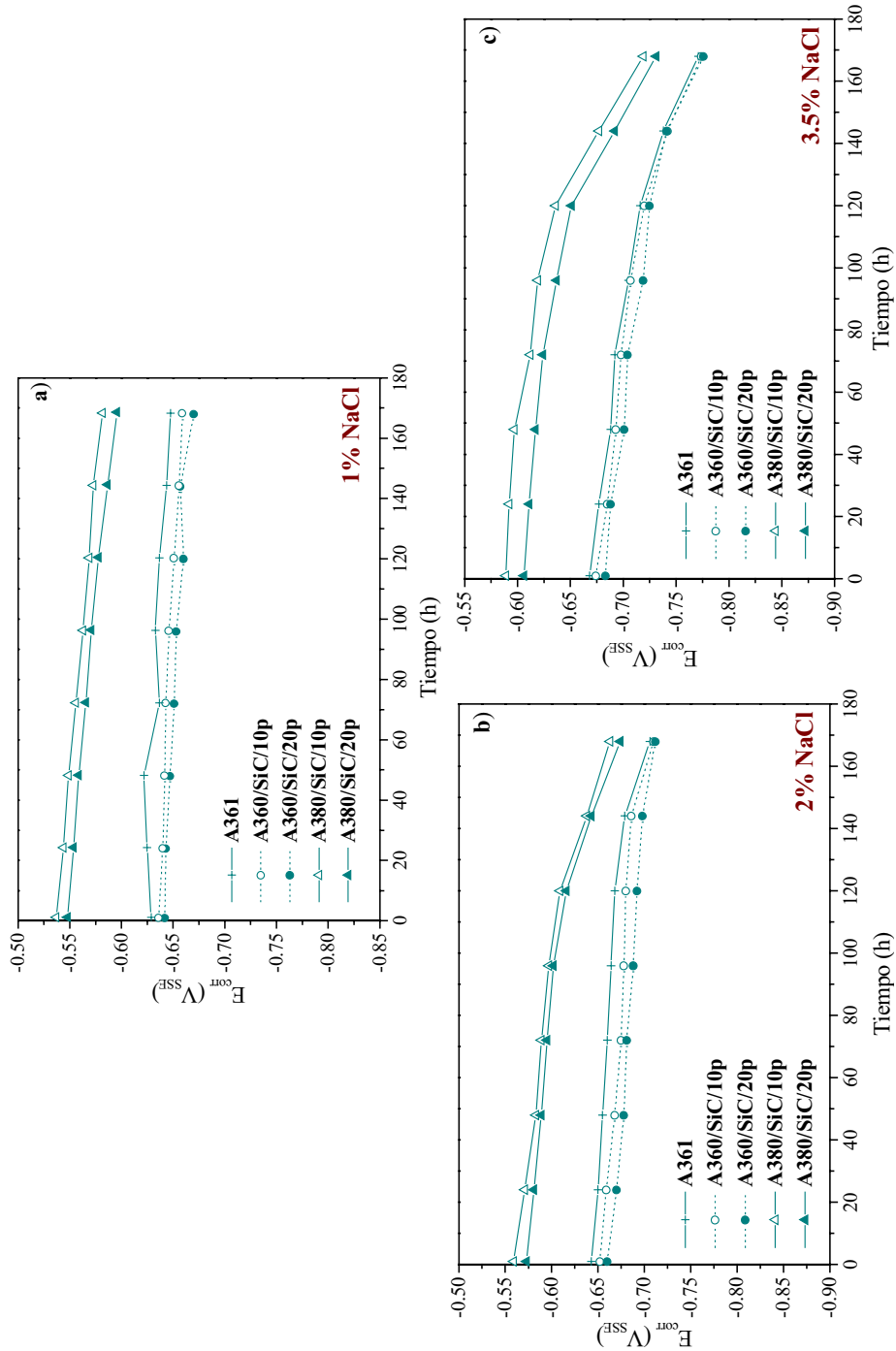


Figura 107. Variación de E_{corr} con el tiempo de exposición para todos los materiales en soluciones de: a) 1% NaCl, b) 2% NaCl y c) 3.5% NaCl (en masa).

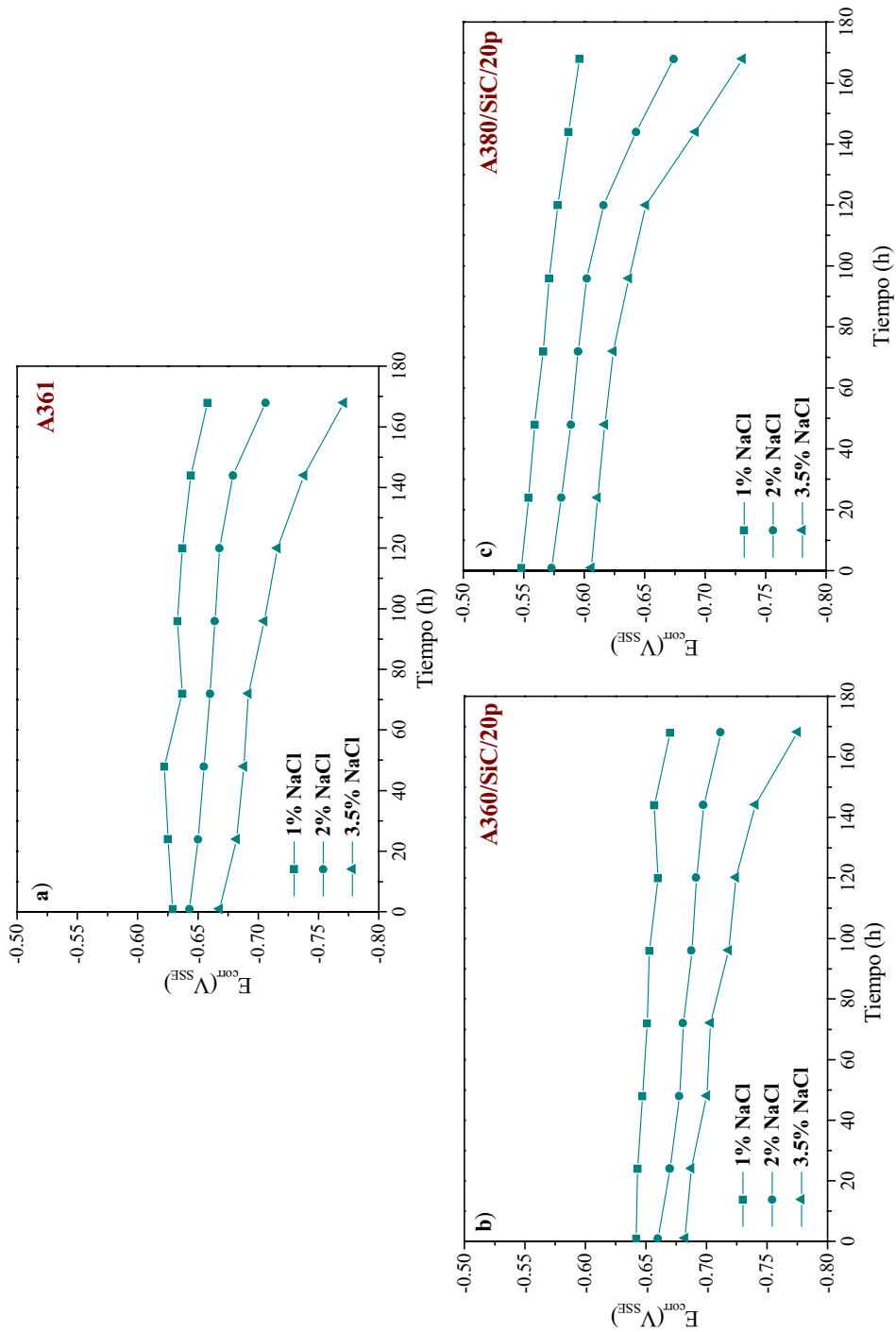


Figura 108. Variación de E_{corr} con el tiempo de exposición en soluciones de 1%, 2% y 3.5% en masa de NaCl para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/20p y c) A380/SiC/20p.

En todos los casos se puede apreciar una disminución del potencial de corrosión durante el tiempo de inmersión en el medio agresivo, de acuerdo con las curvas de polarización cíclica obtenidas para distintos tiempos de exposición, y que posibilita la aparición de una región de pasividad.

Por otro lado, se observa que los materiales de matriz A380 presentan un potencial de corrosión más noble que los materiales de matriz A360, asociado a la presencia de Cu y Ni en la composición de la matriz del material, elementos de carácter noble con respecto al aluminio.

La adición de partículas de SiC disminuye ligeramente el potencial de corrosión hacia valores más activos, por lo que el porcentaje de refuerzo no parece tener un efecto significativo en el caso de los materiales de matriz A360. Sin embargo, en el caso de los materiales de matriz A380 se observa que un aumento del volumen de refuerzo disminuye la nobleza del material, debido probablemente a que la adición de SiCp favorece la formación de compuestos intermetálicos en la matriz que nuclean heterogéneamente en las partículas reforzantes, estimulando el proceso de corrosión.

Se destaca la tendencia hacia potenciales más activos del potencial de corrosión con el porcentaje de aniones Cl^- en la solución. La mayor agresividad del medio de ensayo incrementa la susceptibilidad de los materiales a sufrir el proceso de corrosión, fenómeno que se discutirá en el apartado siguiente. Por otro lado, la influencia del medio es más notoria al evolucionar el sistema con el tiempo, como se ha observado anteriormente (figura 104).

• **Influencia de la concentración de anión cloruro**

En la figura 108 se representa la variación del potencial de corrosión para los materiales A361, A360/SiC/20p y A380/SiC/20p, para todos los medios

ensayados. En todos los casos, el aumento de la concentración del anión Cl^- y del tiempo de exposición provocan la disminución el potencial de corrosión del sistema.

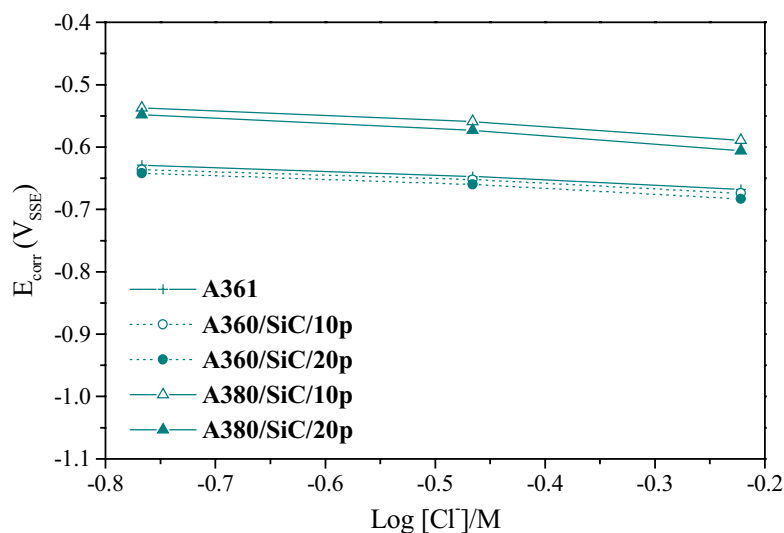


Figura 109. Representación de E_{corr} en función de $\log [\text{Cl}^-]$ para todos los materiales para tiempos de exposición de 1 hora.

Por otro lado, existe una dependencia prácticamente lineal de E_{corr} con el logaritmo de la concentración de anión Cl^- (figura 109), corroborado por los valores de los coeficientes de regresión obtenidos a partir del ajuste lineal de los datos experimentales (tabla 11). Este hecho se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos por otros autores [201].

Tabla 11. Ecuaciones obtenidas por ajuste lineal de la representación E_{corr} en función de $\log [\text{Cl}^-]$.

Material	Ecuación	R
A361	$E_{\text{corr}} = -0.682 - 0.0691 \cdot \log[\text{Cl}^-]$	0.994
A360/SiC/10p	$E_{\text{corr}} = -0.687 - 0.0711 \cdot \log[\text{Cl}^-]$	0.990
A360/SiC/20p	$E_{\text{corr}} = -0.698 - 0.0746 \cdot \log[\text{Cl}^-]$	0.991
A380/SiC/10p	$E_{\text{corr}} = -0.607 - 0.0946 \cdot \log[\text{Cl}^-]$	0.990
A380/SiC/20p	$E_{\text{corr}} = -0.627 - 0.1055 \cdot \log[\text{Cl}^-]$	0.990

- Potencial de picadura

· Influencia del porcentaje de refuerzo y la composición de la matriz

En la figura 110 se muestra la influencia de la concentración del anión cloruro presente en el medio con el tiempo de exposición sobre el potencial de picadura para todos los materiales. Se puede destacar una tendencia prácticamente lineal del trazado, lo que indica, como se ha observado con anterioridad, que el potencial de picadura permanece aproximadamente constante durante el proceso de corrosión, y es únicamente el E_{corr} , por tanto, el que torna hacia valores más activos, y permite la aparición de una región de pasividad electroquímica.

En cuanto a la influencia de la adición de partículas de SiC, se observa una escasa influencia de la presencia de refuerzo sobre el valor del potencial de picadura tanto para los materiales de matriz A360 como los de matriz A380, al igual que sucede a los valores de E_{corr} , resultado al que han llegado otros investigadores [203,206,207]. De este resultado se deduce que, en presencia de partículas de SiC, la susceptibilidad del material a sufrir corrosión por picadura es parecida. No obstante, la presencia de intercaras matriz/refuerzo incrementa el número de sitios activos para que se de lugar la nucleación del ataque y, por tanto, el grado de deterioro del material es mayor. Las condiciones necesarias para que se de lugar el ataque por picadura son idénticas en ambos casos pero, sin embargo, la extensión del ataque es notablemente superior para el material compuesto que para la aleación base matriz.

Por otra parte, en lo referente a la presencia de Cu y Ni en la composición de la matriz del material, los valores de potencial, de nuevo, son más nobles para el caso de los materiales de matriz A380 que para los materiales de matriz A360 y la aleación A361.

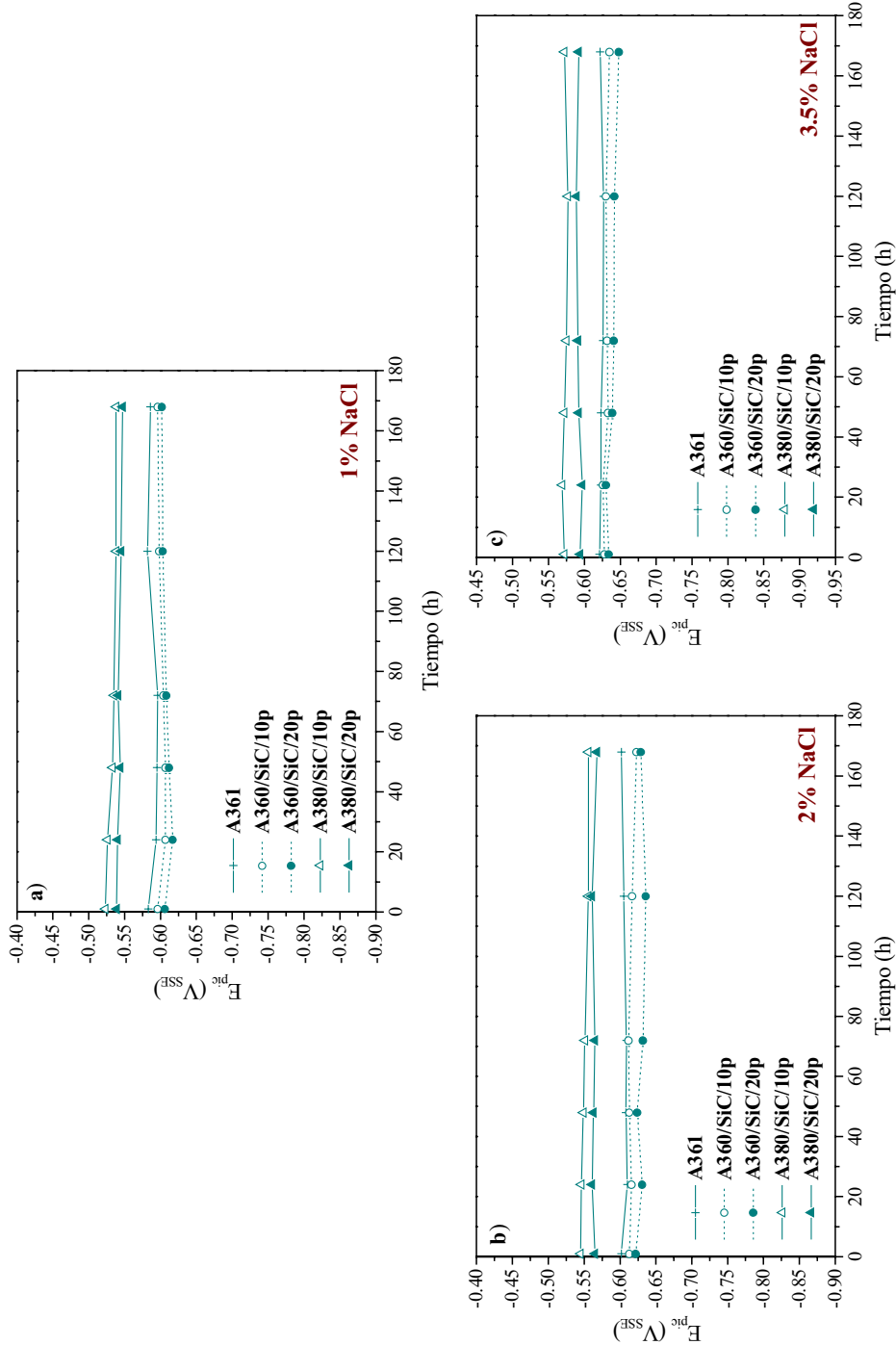


Figura 110. Variación de E_{pit} con el tiempo de exposición para todos los materiales en soluciones de: a) 1% NaCl, b) 2% NaCl y c) 3.5% NaCl (en masa).

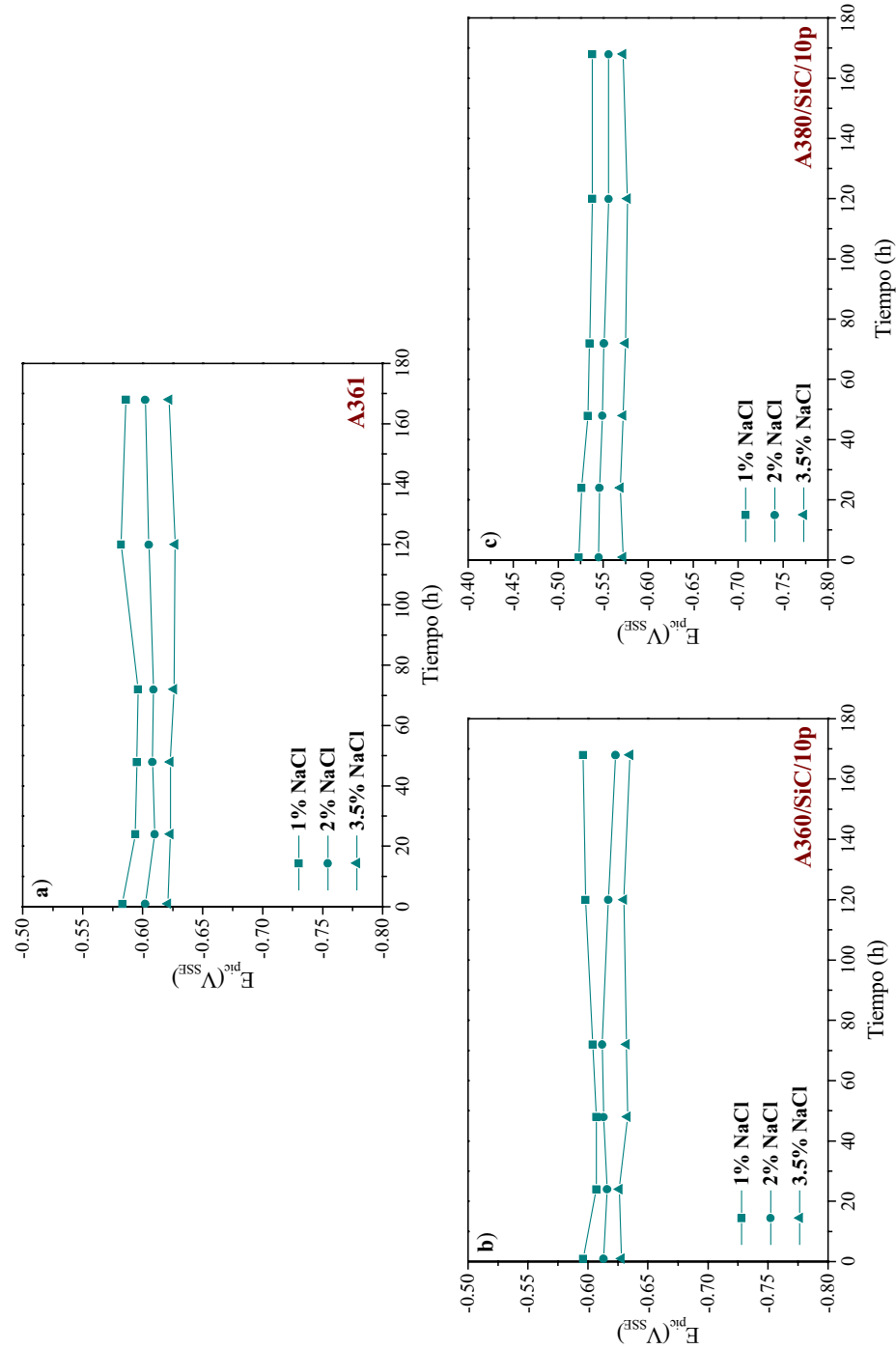


Figura 111. Variación de E_p^{ic} con el tiempo de exposición en soluciones de 1%, 2% y 3.5% en masa de NaCl para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p y c) A380/SiC/10p.

Este hecho puede estar asociado a que el par galvánico Al/Cu favorece el proceso de corrosión por picadura en la matriz/compuestos intermetálicos en vez de la intercara matriz/SiCp.

• Influencia de la concentración de anión cloruro

En la figura 111 se muestra la variación del potencial de picadura con el tiempo de exposición para los materiales A360/SiC/10p y A380/SiC/10p, respectivamente, en soluciones de 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl. Mediante este tipo de representación gráfica se confirma que, para todos los materiales, el potencial de picadura se desplaza hacia valores más activos con el aumento de la concentración de anión agresivo en el medio de ensayo.

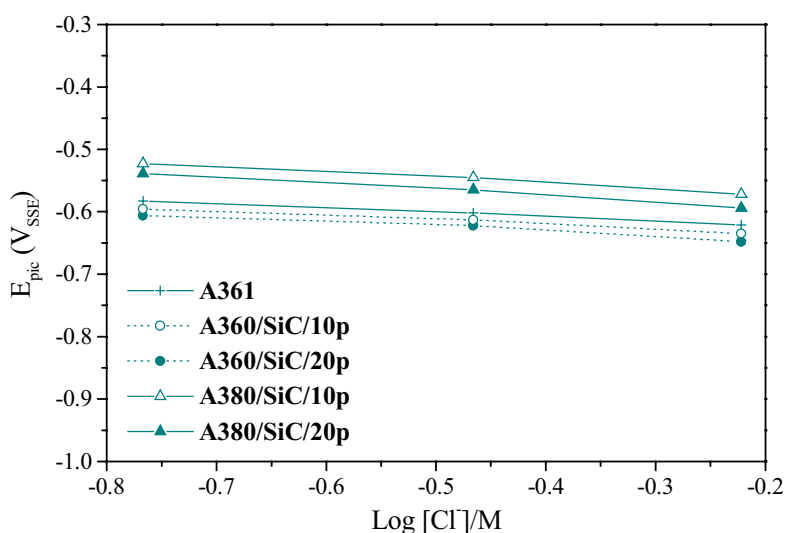


Figura 112. Representación de E_{pic} en función de $\log [Cl^-]$ para todos los materiales para tiempos de exposición de 1 hora.

Este resultado, de acuerdo con los obtenidos mediante ensayos gravimétricos, establece que con el aumento del contenido en Cl^- , la susceptibilidad del material a sufrir corrosión por picadura se verá incrementada y, por tanto, también el número de picaduras que nuclean en la superficie del material.

La influencia de la concentración de Cl⁻ en el medio sobre el potencial de picadura se puede también ver reflejada en la figura 112, en la cual se ha vuelto a representar la variación del potencial de picadura frente al logaritmo de la concentración de anión cloruro. Al igual que sucede en el caso del potencial de corrosión (figura 109), se vuelve a apreciar una dependencia prácticamente lineal entre E_{pic} y $\log[Cl^-]$. Dicha dependencia de los datos experimentales obtenidos se observa numéricamente en los valores de coeficiente de regresión lineal procedentes del ajuste mostrados en la tabla 12 y está de acuerdo con lo observado por otros investigadores [283].

Tabla 12. Ecuaciones obtenidas por ajuste lineal de la representación E_{pic} en función de $\log [Cl^-]$.

Material	Ecuación	R
A361	$E_{pic} = - 0.635 - 0.0695 \cdot \log[Cl^-]$	0.998
A360/SiC/10p	$E_{pic} = - 0.649 - 0.0710 \cdot \log[Cl^-]$	0.991
A360/SiC/20p	$E_{pic} = - 0.662 - 0.0762 \cdot \log[Cl^-]$	0.990
A380/SiC/10p	$E_{pic} = - 0.590 - 0.0893 \cdot \log[Cl^-]$	0.993
A380/SiC/20p	$E_{pic} = - 0.614 - 0.1004 \cdot \log[Cl^-]$	0.996

- Variación de las diferencias $E_{pic}-E_{corr}$, $E_{pic}-E_{rp}$ y $E_{rp}-E_{corr}$

El estudio de los rangos establecidos entre los distintos potenciales de interés permite evaluar la capacidad de protección frente al fenómeno de corrosión por picadura que presentan los materiales. En la tabla 13 se muestran los valores de estos parámetros, determinados a partir de las curvas de doble polarización cíclica para todos los materiales en los medios de ensayo utilizados, y teniendo en cuenta el procedimiento utilizado por Kiourtsidis [188].

Tabla 13. Resultados del estudio de doble polarización cíclica en 1, 2 y 3.5% en masa de NaCl para $t = 1$ hora.

Material	E _{corr} (mV)			E _{rp} (mV)			E _{pic} (mV)			E _{rp} -E _{corr} (mV)			E _{pic} -E _{corr} (mV)			E _{pic} -E _{rp} (mV)		
	1%	2%	3.5%	1%	2%	3.5%	1%	2%	3.5%	1%	2%	3.5%	1%	2%	3.5%	1%	2%	3.5%
A361	-629	-647	-668	-644	-664	-687	-583	-602	-621	-15	-17	-19	46	45	47	61	62	66
A360/SiC/10p	-636	-652	-674	-659	-678	-703	-596	-613	-635	-23	-26	-29	40	39	39	63	65	68
A360/SiC/20p	-642	-660	-683	-670	-689	-716	-606	-622	-648	-28	-29	-33	36	38	35	64	67	68
A380/SiC/10p	-537	-559	-589	-588	-613	-644	-523	-545	-572	-51	-54	-53	14	14	17	65	68	70
A380/SiC/20p	-548	-573	-606	-605	-631	-665	-539	-565	-594	-57	-58	-59	9	8	12	66	67	71

La protección de todos los materiales frente al fenómeno de corrosión localizada por picadura es, en principio, muy baja, ya que los potenciales E_{corr} y E_{pic} son similares y, por tanto, las diferencias $E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ son próximas a cero. El proceso de corrosión por picadura se encuentra favorecido al potencial que trabaja el sistema, y por tanto, una vez se alcanza la estabilidad inicial con la solución, el material se pica libremente. Se concluye que la resistencia a la corrosión por picadura de estos materiales es en principio baja para los medios de ensayo estudiados.

Por otra parte, se observa que la diferencia entre E_{rp} y E_{corr} es negativa, por lo que el material una vez picado no se repasiva para las etapas iniciales del proceso. Sin embargo, como se ha destacado anteriormente, la repasivación puede tener lugar con el transcurso del tiempo, por la formación de una película de productos de corrosión en la superficie del material que protege al material del medio y le confiere cierto grado de pasividad.

La diferencia entre E_{pic} y E_{rp} , que define la capacidad de repasivación del material, adquiere valores relativamente elevados para todos los materiales, por lo que, inicialmente dicha capacidad es muy baja, aunque hay que tener en cuenta, de nuevo, la formación de la película de productos de corrosión formada con el transcurso del tiempo.

Finalmente, en cuanto a la influencia de la adición de partículas y la composición de la matriz sobre la capacidad de protección de los materiales, en la figura 113 se puede apreciar como la resistencia a la corrosión por picadura se ve reducida notablemente con la presencia de Cu y Ni en la matriz, mientras que la posibilidad para que ocurra la repasivación también es inferior (figura 113a y b).

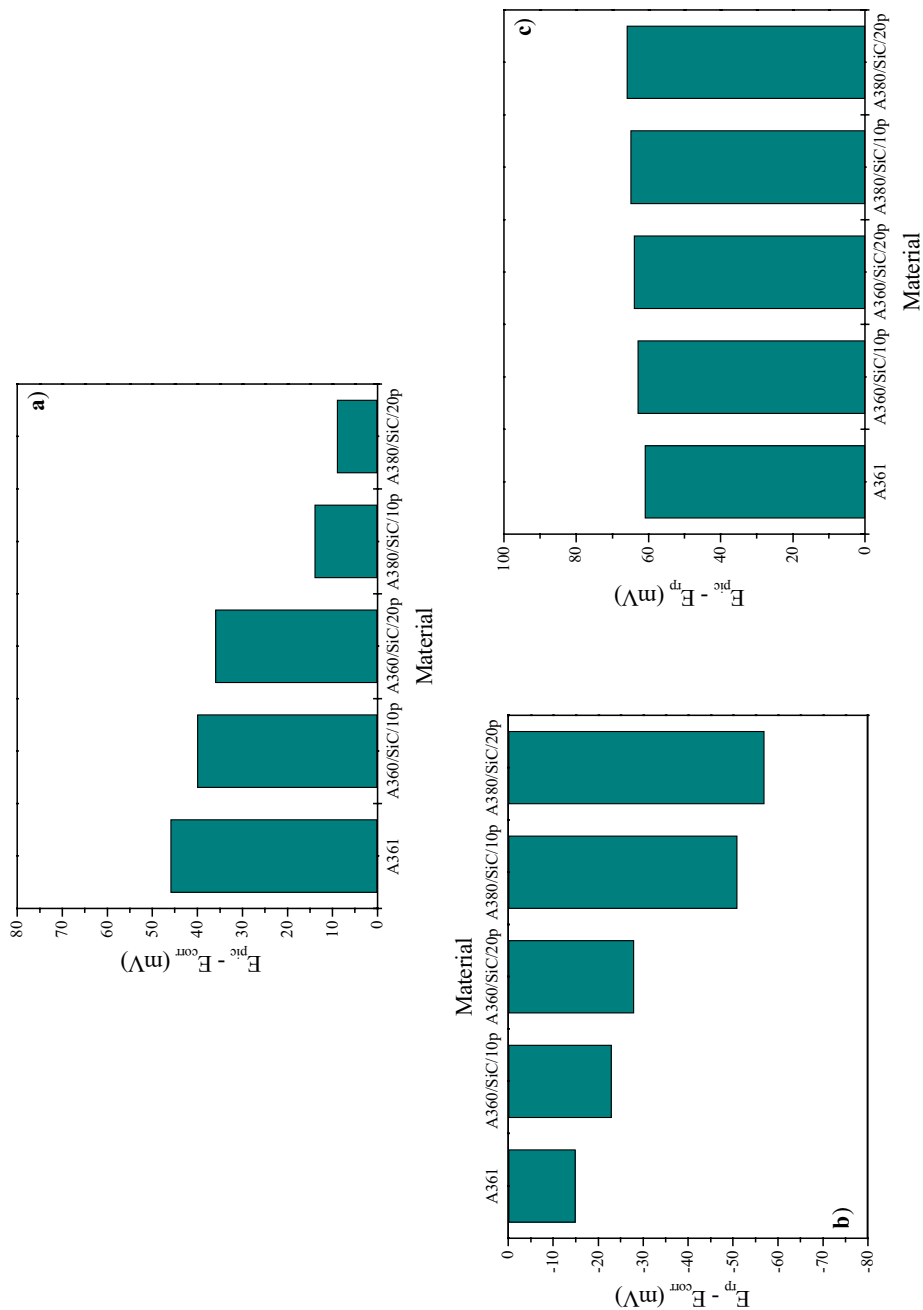


Figura 113. Variación para todos los materiales y tiempos de exposición de 1 hora en medio 1 % en masa de NaCl de: a) $E_{pic} - E_{corr}$, b) $E_{rp} - E_{corr}$ y c) $E_{pic} - E_{rp}$.

Un aumento del volumen de partículas reforzantes dentro del material también reduce ligeramente la resistencia a la corrosión del material y su capacidad de protección. En resumen, se puede decir que existe un empeoramiento del comportamiento electroquímico en presencia de cobre en la composición de la matriz y, en menor grado, con la adición de partículas de SiC.

Por otro lado, en la diferencia entre E_{pic} y E_{rp} se encuentra una mayor similitud de los distintos materiales, aunque la tendencia siga siendo la misma, por lo que la capacidad de repasivación del material es prácticamente independiente de la adición de refuerzo y de la composición de la matriz del material, siendo en todos los casos muy baja (figura 113c).

Sin embargo, es el tiempo de exposición la variable del sistema que muestra una mayor influencia en cuanto a la modificación de las curvas de polarización y, por tanto, de los valores de potencial obtenidos y sus respectivas diferencias que determinan la capacidad de protección del material.

En la figura 114 se muestran los valores calculados para el máximo tiempo de exposición estudiado (7 días). El comportamiento de todos los materiales cambia significativamente, observándose, para estos tiempos de inmersión, un aumento de la resistencia a la corrosión por picadura ($E_{pic} - E_{corr}$), mientras que la diferencia entre E_{rp} y E_{corr} se desplaza hacia valores positivos, indicando que el material presenta, aunque en un pequeño rango, posibilidad de repasivarse. La diferencia entre $E_{pic} - E_{rp}$ se reduce ligeramente, con relación a los valores determinados a tiempos iniciales, por lo que se mejora la capacidad de repasivación de todos los materiales, aunque sigue siendo baja.

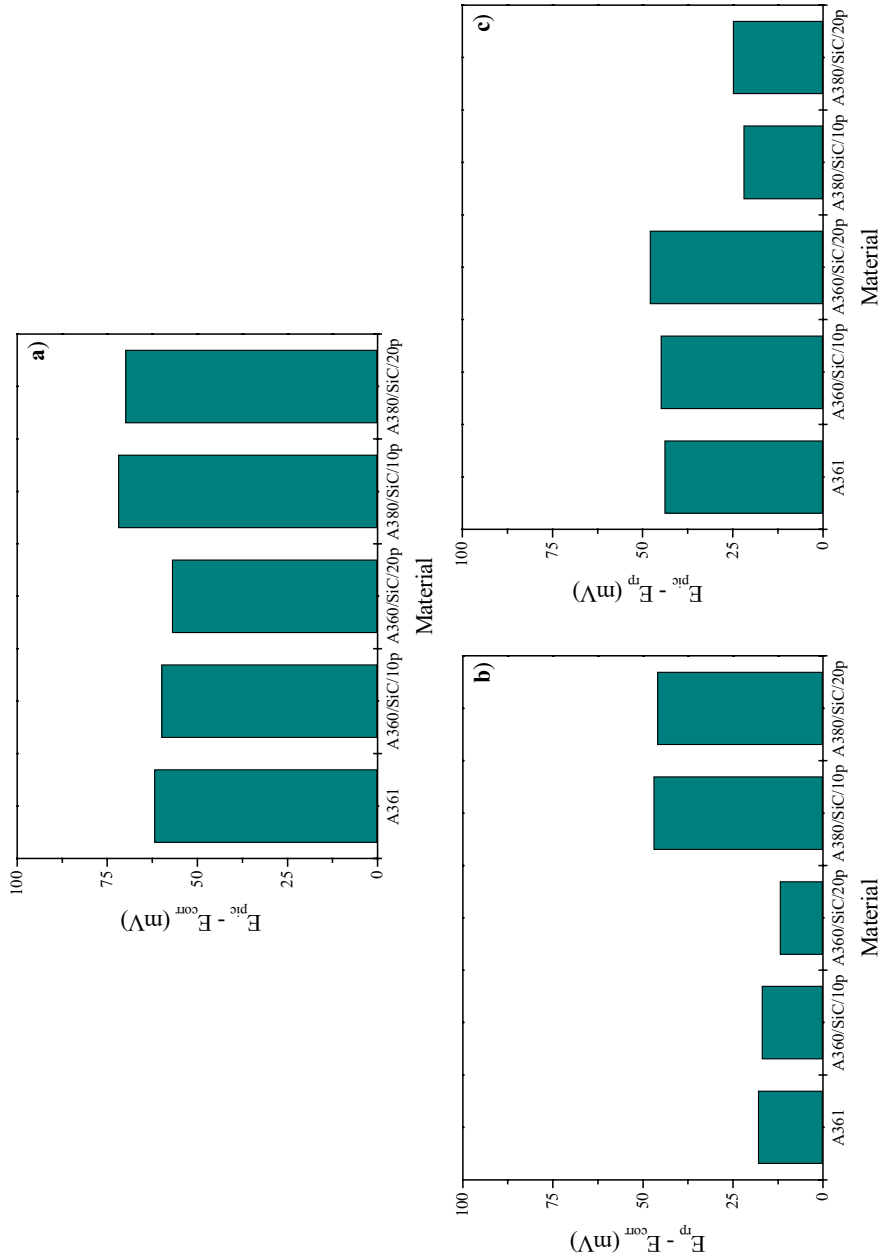


Figura 114. Variación para todos los materiales y tiempos de exposición de 7 días en medio 1% en masa de NaCl de: a) $E_{pic} - E_{corr}$, b) $E_{fp} - E_{corr}$ y c) $E_{pic} - E_{fp}$.

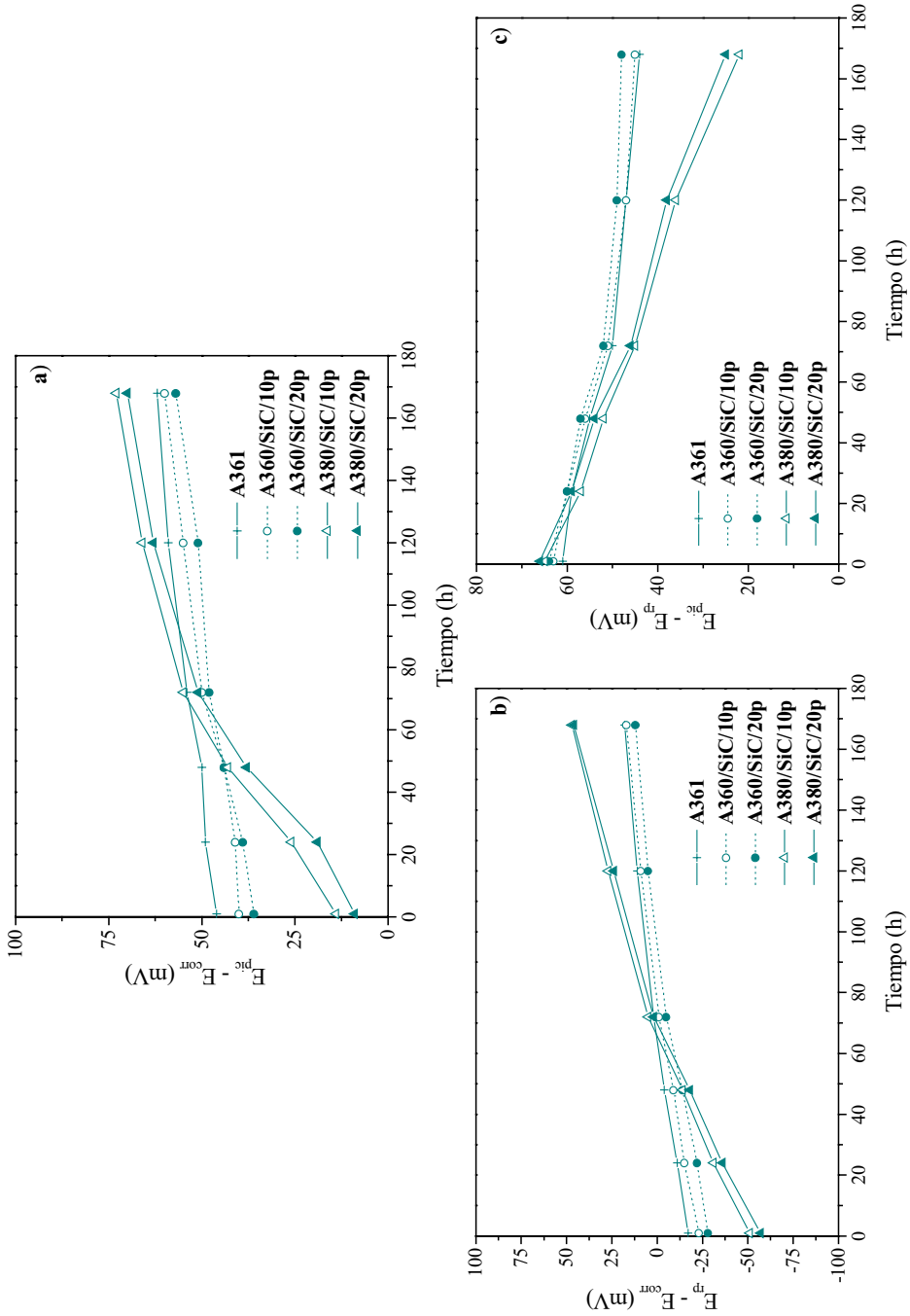


Figura 115. Variación para todos los materiales con el tiempo de exposición en medio 1% en masa de NaCl de: a) $E_{pic} - E_{corr}$, b) $E_{rp} - E_{corr}$ y c) $E_{pic} - E_{rp}$.

Se aprecia también que la tendencia de los materiales difiere al aumentar el tiempo de exposición. La resistencia a la corrosión por picadura definida por la diferencia entre E_{pic} y E_{corr} es mayor para los materiales de matriz A380, al igual que la capacidad de repasivación ($E_{rp} - E_{corr}$ y $E_{pic} - E_{rp}$). La adición de partículas de SiC, sin embargo, sigue perjudicando ligeramente el comportamiento electroquímico de los materiales de matriz A360.

Todos los resultados apuntan a la formación con el tiempo de una película de productos de corrosión sobre la superficie del material parcialmente protectora que confiere al material cierto carácter pasivo y que protege al material del medio corrosivo, permite su repasivación e inhibe el crecimiento y propagación de las picaduras. La formación de pares galvánicos en presencia de Cu y Ni acelera el crecimiento de esta película, mientras que la adición de partículas SiC posiblemente impida su carácter continuo, reduciendo la protección que proporciona al material.

Esta hipótesis se apoya en los resultados mostrados en la figura 115, donde se muestra la variación de estos parámetros con el tiempo de exposición. Para soluciones de 1% en masa de NaCl, al igual que sucede para el resto de los medios estudiados, la tendencia de todos los materiales es la de aumentar su resistencia a la corrosión frente al ataque por picadura y favorecer la repasivación de las picaduras formadas inicialmente. Claramente se aprecia que ambas tendencias son más acusadas en los materiales de matriz A380, por la mayor formación de productos de corrosión sobre la superficie del material que favorece la protección del material y la repasivación de las picaduras. Por otra parte, se destaca el efecto negativo, aunque de baja intensidad, de la presencia de partículas de SiC en la capacidad de protección del material, que como se ha citado anteriormente, posiblemente esté asociado a su presencia dentro de la formación de una película de baja continuidad.

- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Los diagramas de Nyquist obtenidos para todos los materiales ensayados en soluciones del 3.5% en masa de NaCl para tiempos de exposición iniciales de 1 día se representan en la figura 116.

Se aprecia, en primer lugar, tanto para la aleación de referencia A361 como para los materiales compuestos de matriz A360 un arco o semicírculo achatado de altas y medias frecuencias (AF/MF), seguido de una especie de segundo arco de peor definición en la región de bajas frecuencias (BF).

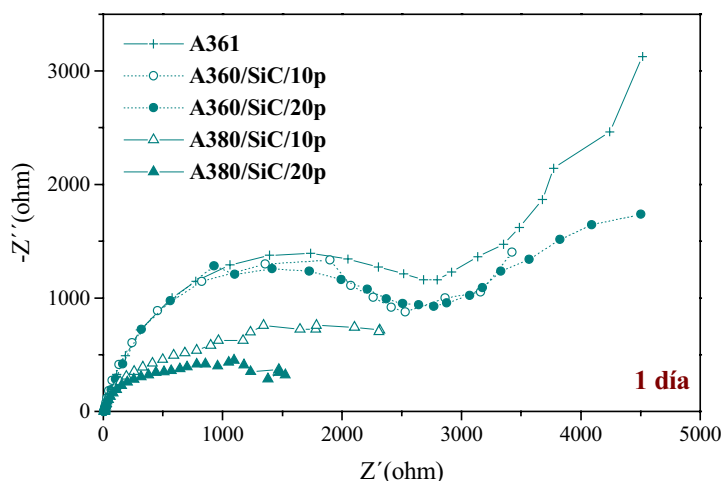


Figura 116. Diagramas de Nyquist para todos los materiales ensayados después de 1 día de exposición en soluciones de 3.5% en masa de NaCl.

El primer arco, en la región de AF/MF, se aproxima al característico circuito de Randles, donde la resistencia del electrolito (R_e) se encuentra en serie con el elemento en paralelo R_tC_{dl} , elemento relacionado con la resistencia de transferencia de carga en la intercara metal/electrolito asociada al proceso de corrosión y con la capacidad de la doble capa electroquímica. Sin embargo, se observa que el semicírculo se encuentra achatado ya que el centro del mismo se encuentra por debajo del eje real.

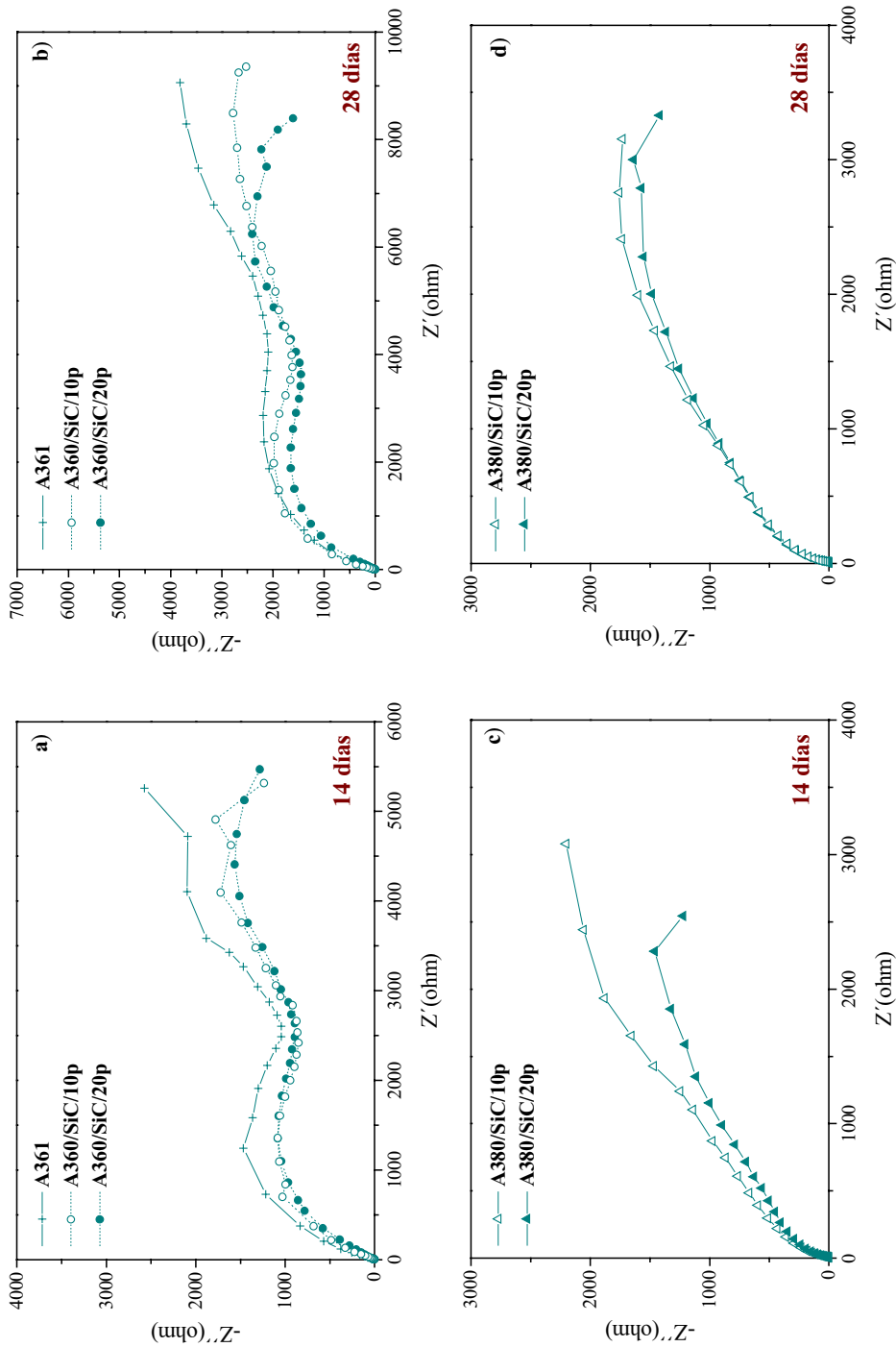


Figura 117. Diagramas de Nyquist para la aleación A361 y los materiales de matriz A360 después de a) 14 días y b) 28 días y los materiales de matriz A380 después de c) 14 días y d) 28 días de exposición en soluciones de 3.5% en masa de NaCl.

Este fenómeno ha sido atribuido por otros autores a la existencia de una intercara no homogénea, posiblemente debido a una elevada rugosidad superficial del material o a la presencia de zonas muy localizadas de reacción [284,285]. Mientras, el arco o cola existente en BF posiblemente esté asociado a un proceso controlado por difusión en una capa de espesor finito, relacionado principalmente con la reducción de oxígeno en la superficie del material y a la formación de una película de productos de corrosión. Según estos resultados es probable que actúe un mecanismo complejo de transporte de masa en el sistema formado por la solución agresiva, la película de productos de corrosión y el metal, tanto en la fase líquida como a través de la capa de productos de corrosión que recubre la superficie metálica.

Los diagramas relativos a los materiales de matriz A380, por otro lado, difieren de los anteriores al presentar aparentemente un solo arco muy aplanado, posiblemente resultante de un fuerte solapamiento de los dos arcos. Además, la reducción del diámetro del arco de AF/MF en ambos casos, indica que la reacción de transferencia de carga se encuentra mucho más favorecida, fenómeno posiblemente asociado a la formación de pares galvánicos en presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni dentro de la matriz. De esta forma, se comprueba que la composición de la aleación matriz determina, en mayor grado, la resistencia a la corrosión del material, que la adición de partículas de SiC.

Al aumentar el tiempo de exposición en el medio agresivo, en el caso de la aleación de referencia A361 y los materiales compuestos de matriz A360 el arco de BF o cola de difusión se hace más patente, indicando la aparición de un proceso fuertemente controlado por la difusión de especies en la intercara formada por la película de productos de corrosión y el medio de ensayo (figuras 117a y b).

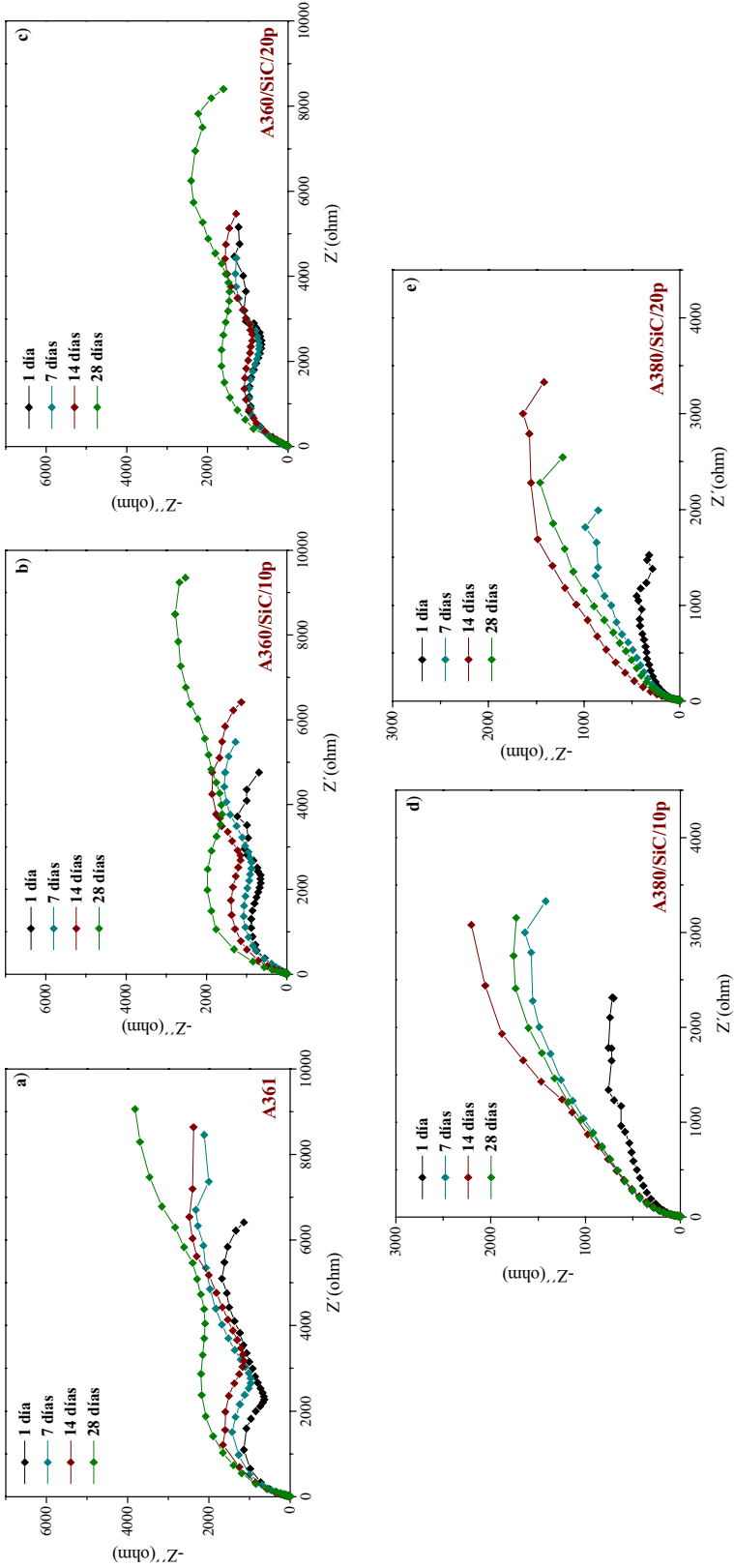


Figura 118. Variación de los diagramas de Nyquist en función del tiempo de exposición en soluciones de 3.5% en masa de NaCl para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

Los materiales compuestos de matriz A380, por su parte, siguen presentando el mismo comportamiento, aunque se observa mayor solapamiento entre los arcos correspondientes a los fenómenos de transferencia de carga y difusión. Los valores de frecuencia disminuyen y el diagrama de Nyquist sufre una desviación en la formación del característico primer semicírculo con el tiempo de exposición, y sólo la primera parte del arco es apreciable. Este comportamiento posiblemente esté asociado a la formación de pares galvánicos que aceleran la velocidad de reacción del proceso y la consecuente formación de la película de productos de corrosión (figuras 117c y d).

Los resultados de la técnica de doble polarización cíclica, han permitido observar como la evolución del sistema con el tiempo de inmersión provoca la formación de una película de productos de corrosión de carácter parcialmente protector y que reduce la velocidad del proceso electroquímico. Este hecho es también apreciado en los diagramas de Nyquist realizados sobre los distintos materiales (figura 118).

Al aumentar el tiempo de inmersión se observa, en la región AF/MF, un incremento del diámetro del arco, indicando que la velocidad del proceso de corrosión tiende a disminuir e induce a pensar nuevamente en la formación de una película de productos de corrosión que aumenta de espesor con el tiempo y limita el grado de ataque en la superficie del material.

A bajas frecuencias se aprecia, con mayor definición la cola de difusión al evolucionar el sistema, lo que corrobora la posible creación de dicha película de productos de corrosión que provoca la aparición de un control por difusión del proceso de corrosión, más significativo cuanto mayor es el tiempo durante el cual el material ha estado sumergido.

Observando el trazado de las figuras 118d y e, se detecta además que, para los materiales de matriz A380, el elevado crecimiento de la película acelera la posibilidad de sufrir desprendimientos, ya que los valores de Z'' se reducen considerablemente a partir de un determinado tiempo de exposición. El mismo tipo de resultados han sido también obtenidos por métodos gravimétricos.

Tabla 14. Valores de R_t en función del tiempo para todos los materiales ensayados en soluciones de 3.5% en masa de NaCl.

	R_t (ohm cm^2)			
	1 día	7 días	14 días	28 días
A361	4500	6050	6700	10000
A360/SiC/10p	4500	5850	7100	9000
A360/SiC/20p	4400	4500	5650	7100
A380/SiC/10p	2250	3200	3950	3700
A380/SiC/20p	1400	2100	3600	3350

La tabla 14 muestra la evolución de los valores de resistencia de transferencia de carga, R_t , que se deducen del diámetro de los arcos a altas y medias frecuencias para los cinco materiales, después de distintos tiempos de exposición en soluciones de 3.5% en masa de NaCl.

En general, se observa un aumento del valor de R_t con el tiempo de exposición en el medio, probablemente debido a la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del material, que reduce la velocidad del proceso electroquímico. Por otro lado, tomando como referencia la aleación A361, la adición de un 10 o un 20% en volumen de partículas de SiC reduce ligeramente el tamaño del arco de AF/MF del diagrama de Nyquist y, por tanto, el valor de R_t asociado a este arco, hecho que puede estar asociado a

que la presencia de refuerzo disminuye la capacidad protectora de la película formada.

En los materiales compuestos de matriz A380 se ha observado una disminución más significativa en los valores de R_t respecto a la aleación A361 y los materiales de matriz A360, lo que se traduce en unas mayores velocidades del proceso de corrosión. Cabe destacar, por ejemplo, que después de 28 días de exposición, el valor de R_t para el material compuesto A360/SiC/20p es más del doble que el obtenido para el mismo material con Cu en su composición (A380/SiC/20p). La importante disminución en los valores de R_t observada en los materiales con Cu sugiere una mayor pérdida de peso o mayor velocidad de corrosión en comparación con el mismo material sin Cu, posiblemente debido a que la presencia de cobre aumenta el área de las zonas catódicas sobre la superficie metálica.

Tabla 15. Valores de C_{dl} en función del tiempo para todos los materiales ensayados en soluciones de 3.5% en masa de NaCl.

	C_{dl} ($\mu F\ cm^{-2}$)			
	1 día	7 días	14 días	28 días
A361	30	30	30	30
A360/SiC/10p	30	35	75	90
A360/SiC/20p	80	80	95	110
A380/SiC/10p	90	275	310	275
A380/SiC/20p	125	285	320	280

En cuanto a la capacidad de la doble capa electroquímica, C_{dl} , en la tabla 15 se muestran la variación de sus valores para los cinco materiales con el tiempo de exposición, valores calculados a partir de la expresión $C_{dl} = 1/(2\pi \cdot R_t \cdot \omega''_{m\acute{a}x})$, donde $\omega''_{m\acute{a}x}$ es la frecuencia para la cual Z'' es máxima dentro

del semicírculo de la región AF/MF. En un proceso electroquímico de corrosión dicha capacidad se encuentra directamente relacionada con la fracción de material expuesto al medio agresivo y su rugosidad superficial. En último término, por tanto, define la susceptibilidad del material a sufrir el ataque por corrosión electroquímica.

Para los materiales de matriz A360 la adición de refuerzo parece tener un ligero efecto, de tal forma que, al aumentar el porcentaje en volumen de refuerzo aumentan los valores de capacidad, que a su vez se ven incrementados con el tiempo. Esto puede indicar por un lado que, la presencia de refuerzo dificulta la creación de una película continua de productos de corrosión, provocando la aparición de zonas desnudas de material expuestas al medio corrosivo e incrementa la rugosidad superficial del material. Por otra parte, al aumentar el tiempo de exposición este efecto se hace más notorio aumentando la rugosidad del material por disolución de la matriz de aluminio y dejando expuestas en la superficie las partículas de refuerzo.

Por otro lado, la presencia de Cu parece provocar un aumento más importante en los valores de capacidad. Si se compara este valor con las capacidades obtenidas en los mismos materiales sin Cu, se deduce un factor de "rugosidad aparente" para la superficie del material de 4 a 11 en el caso de la aleación A361, y de 2 a 3 para los materiales compuestos de matriz A360. Los altos valores de capacidad indican que un porcentaje elevado de superficie metálica se halla directamente expuesta al medio corrosivo.

Al igual que ocurre en los materiales A360 los valores de capacidad aumentan con el tiempo, siendo destacables los cambios producidos en la primera semana de exposición, debido probablemente a que el par galvánico en presencia de Cu acelera el proceso de corrosión y la disolución del aluminio, lo que favorece el aumento de la rugosidad. Además, la precipitación de cobre

sobre la superficie del material aumenta el área catódica del material y puede suponer también un incremento de los valores de la capacidad de la doble capa electroquímica. A partir de la segunda semana de exposición se observa una reducción de la capacidad, posiblemente debido a la formación de capas de producto de corrosión de elevado espesor.

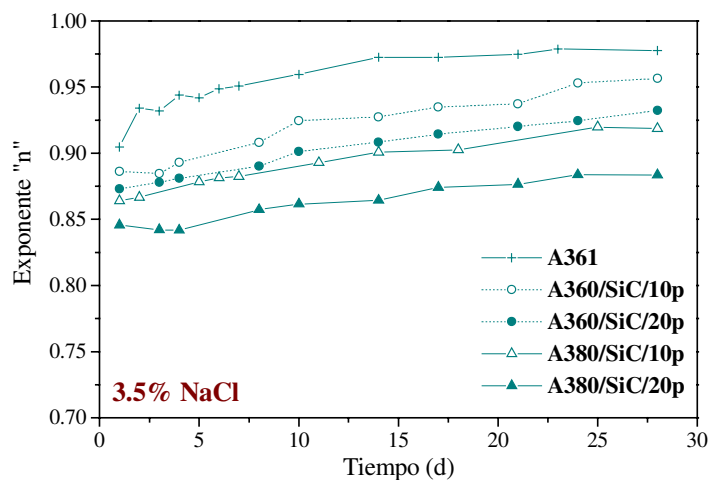


Figura 119. Variación del exponente "n" con el tiempo de exposición para los materiales de matriz A360 ensayados en medio 3.5 en masa de NaCl.

Uno de los métodos normalmente utilizados para evaluar la rugosidad superficial de un material dentro de un proceso electroquímico consiste en la determinación del exponente "n", que define el grado de achatamiento del semicírculo de la región AF/MF, cuyo centro se sitúa por debajo del eje horizontal, y que es un fenómeno normalmente atribuido a la falta de uniformidad de la superficie del electrodo. Para superficies uniformes y regulares el valor de este exponente se aproxima a la unidad. Por otra parte, cuanto mayor es la rugosidad superficial del material y el número de heterogeneidades presentes, este exponente se ve reducido, adquiriendo valores, que normalmente se encuentran comprendidos entre 0.7 y 0.95.

En la figura 119 se representa la variación del exponente "n" para todos los materiales. Se observa como los valores son menores con la adición de

partículas de refuerzo y la presencia de Cu y Ni en la matriz, y una tendencia general a un ligero aumento con el tiempo. Esto parece indicar, en el primer caso, que las partículas de refuerzo y la formación de pares galvánicos aumentan la rugosidad superficial de los materiales y, por tanto, la susceptibilidad del material a sufrir el proceso de corrosión, fenómeno observado por otros autores [197]; y en segundo lugar, el crecimiento de una película de productos de corrosión con el tiempo que reduce dicha actividad.

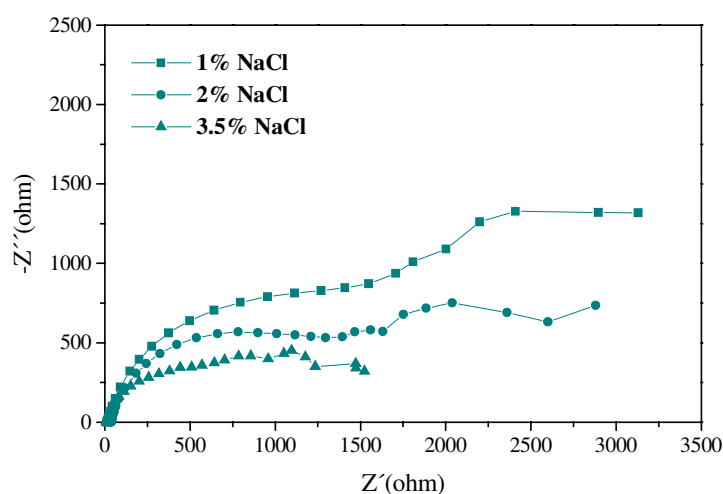


Figura 120. Variación de los diagramas de Nyquist con la concentración de NaCl para el material A380/SiC/20p después de 1 día de inmersión.

En cuanto a la influencia de la concentración de anión Cl^- en el trazado de los diagramas de Nyquist, en la figura 120 se aprecia como inicialmente, para el material A380/SiC/20p (al igual que sucede para el resto de los materiales), un incremento de la agresividad del medio reduce considerablemente el diámetro del primer semicírculo, al igual que la extensión del diagrama. Los resultados están de acuerdo con los obtenidos por técnicas anteriores, y demuestra que un aumento en la concentración de Cl^- en el medio acelera la velocidad de corrosión del proceso y aumenta la actividad del sistema, reduciendo el control por difusión de especies en la intercara metal/electrolito.

El proceso de corrosión observado en los materiales compuestos, tanto en los de matriz A360 como en los de matriz A380 se ajusta a un circuito equivalente convencional muy utilizado en los estudios electroquímicos de los sistemas metal/capa de óxido/electrólito (figura 121). Para dicho ajuste se ha utilizado un programa comercial de ajuste de circuitos equivalentes (EQUIVCRT.PAS) [286]. De acuerdo con este modelo, R_e es la resistencia iónica del electrolito (prácticamente nula al tratarse de una solución de NaCl); R_t la resistencia de transferencia de carga del proceso de corrosión del metal; C_{dl} es la capacidad de la doble capa electroquímica sobre el metal desnudo y W es la impedancia de Warburg, debido a un control por difusión.

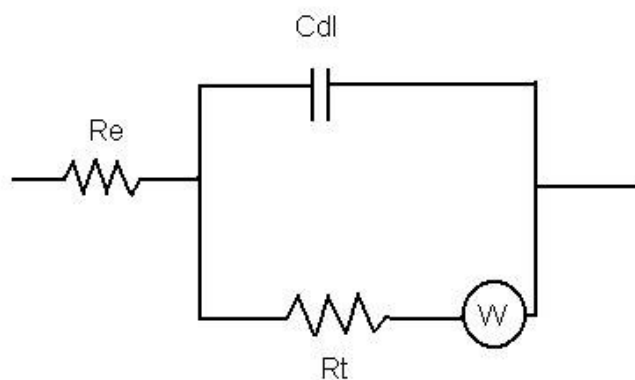


Figura 121. Esquema del modelo circuito equivalente empleado para la representación del sistema estudiado para todos los materiales.

De acuerdo con este modelo, los diagramas de Nyquist podrían dibujar un semicírculo a AF/MF referente al proceso de corrosión que sufre el material en su superficie, con una constante de tiempo $C_{dl} \times R_t$, y un arco o cola de difusión a BF correspondiente a la impedancia de Warburg. La proximidad entre las distintas constantes de tiempo motiva que los semicírculos y colas de difusión solapen en grado variable, con un enmascaramiento y distorsión de las formas simples, que complica el trazado de los diagramas.

Según algunos autores [287-289], el semicírculo asociado a la transferencia de carga se puede encontrar fuertemente enmascarado por la cola de difusión, cuando los valores de R_t son pequeños en relación al valor de la expresión $\sigma^2 C$, donde σ es el coeficiente de Warburg. Probablemente esta situación es la que puede suceder en los materiales de matriz A380, en vista de los bajos valores obtenidos de R_t siendo, por otra parte, la capacidad mucho más elevada que la de los materiales de matriz A360.

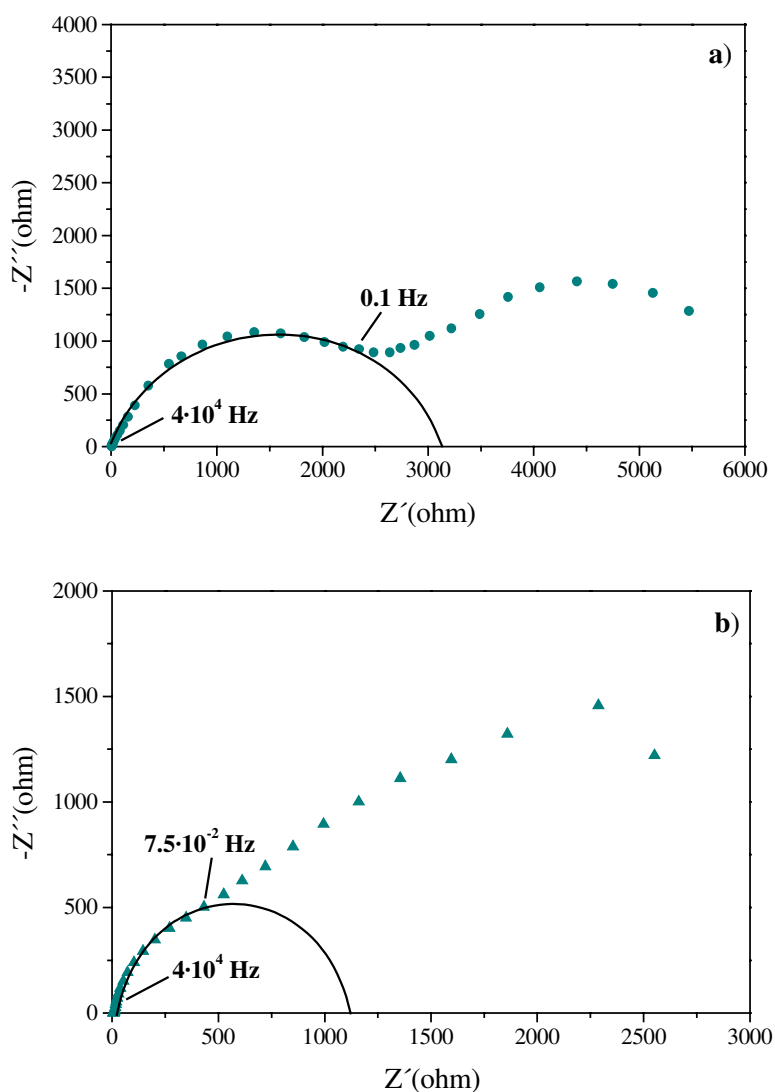


Figura 122. Diagramas de Nyquist obtenidas mediante simulación con le programa de ajuste EQUIVCRT.PAS. a) Materiales de matriz A360 y b) Materiales de matriz A380.

En las figuras 122 a y b se muestran diagramas de Nyquist obtenidos para los materiales de matriz A360 y A380, respectivamente, utilizando el programa de ajuste de circuitos equivalentes EQUIVCRT. PAS, observándose que las curvas de simulación son similares a las descritas durante el proceso de corrosión, por lo que el modelo utilizado refleja con buena aproximación el comportamiento electroquímico en medios marinos de ambos tipos de materiales compuestos.

c) CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

- Estudio de la morfología y estabilidad de la película de productos de corrosión

El aspecto superficial de los materiales después de estar sumergidos en soluciones de 3.5% en masa de NaCl durante 28 días se muestra en la figura 123.

En primer lugar, se puede apreciar como la adición de partículas de SiC, favorece la formación de picaduras de pequeño tamaño. Se demuestra por tanto, como el refuerzo favorece la nucleación de picaduras frente a su posterior propagación y crecimiento, hecho que está en concordancia con los resultados experimentales obtenidos por otros investigadores [57,192-196]. Mientras, la presencia de cobre acelera el grado de corrosión, aumentando tanto el número como el tamaño de las picaduras, que llegan a coalescer formando resquicios [191]. Por tanto, en los materiales compuestos de matriz A380, la presencia adicional de Cu y Ni en su composición y la formación de pares galvánicos con la matriz de aluminio parece acelerar tanto la nucleación como el crecimiento de las picaduras, siendo el ataque observado bastante superior que en el caso de los materiales de matriz A360.

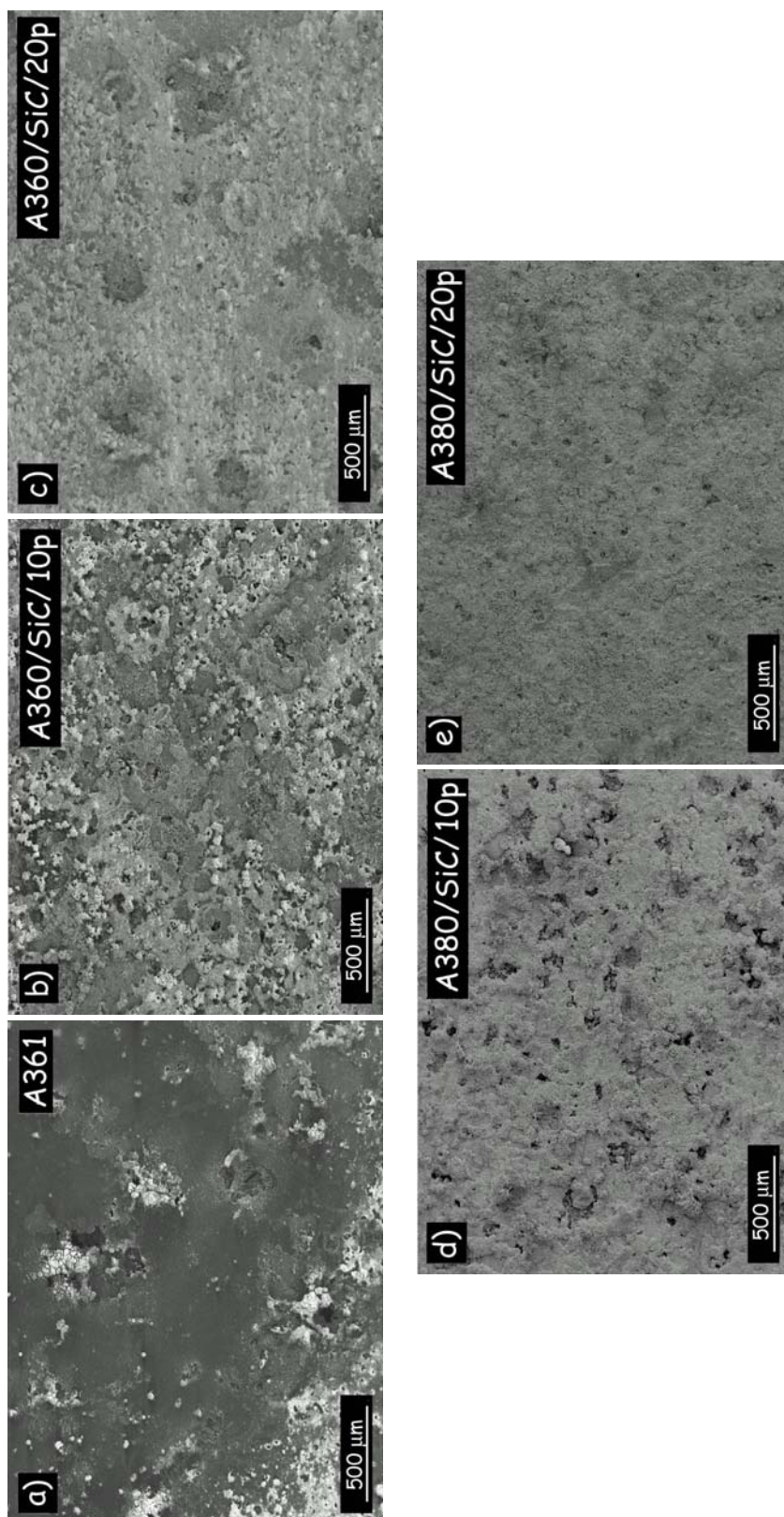


Figura 123. Micrografías obtenidas por MEB del aspecto superficial después de la exposición en soluciones de 3.5% en masa de NaCl durante 28 días de los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

Además, por el efecto del par galvánico parece acelerarse la formación de productos de corrosión sobre la superficie del material, dando lugar a un aspecto mucho más rugoso en el caso de los materiales de matriz A380 que en los materiales de matriz A360.

Las mayores densidades de corriente catódicas y menores valores de resistencia de transferencia de carga, justifican la elevada formación de productos de corrosión sobre la superficie del material. Mientras, la elevada rugosidad presentada por los materiales de matriz A380 después del ensayo, se encuentra en concordancia con los altos valores de capacidad obtenidos. Existe, por tanto, una correlación aceptable entre los resultados obtenidos por técnicas tanto gravimétricas como electroquímicas y los resultados obtenidos mediante microscopía.

La morfología de la película superficial mostrada en la figura 124, nos permite apreciar tanto la influencia que presenta la adición de partículas de SiC como la presencia de Cu y Ni en la composición de la matriz, y en el crecimiento de la película de productos de corrosión formada sobre los materiales. En todos los casos se puede apreciar el cuarteamiento que sufre la película de corrosión, debido en parte a la deshidratación producida en el proceso de secado.

Tanto la aleación A361 como los materiales reforzados con el 10% en volumen de partículas de SiC, muestran una película agrietada. En el caso del material de matriz A380 (A380/SiC/10p) se observan distintos espesores de la capa de productos de corrosión, dando lugar a una elevada rugosidad (figuras 124a, b y d). El mayor porcentaje de partículas de SiC provoca la formación de una película menos uniforme con mayor grado de porosidad, lo que retrasa la protección del material frente al medio agresivo (figuras 124c y e).

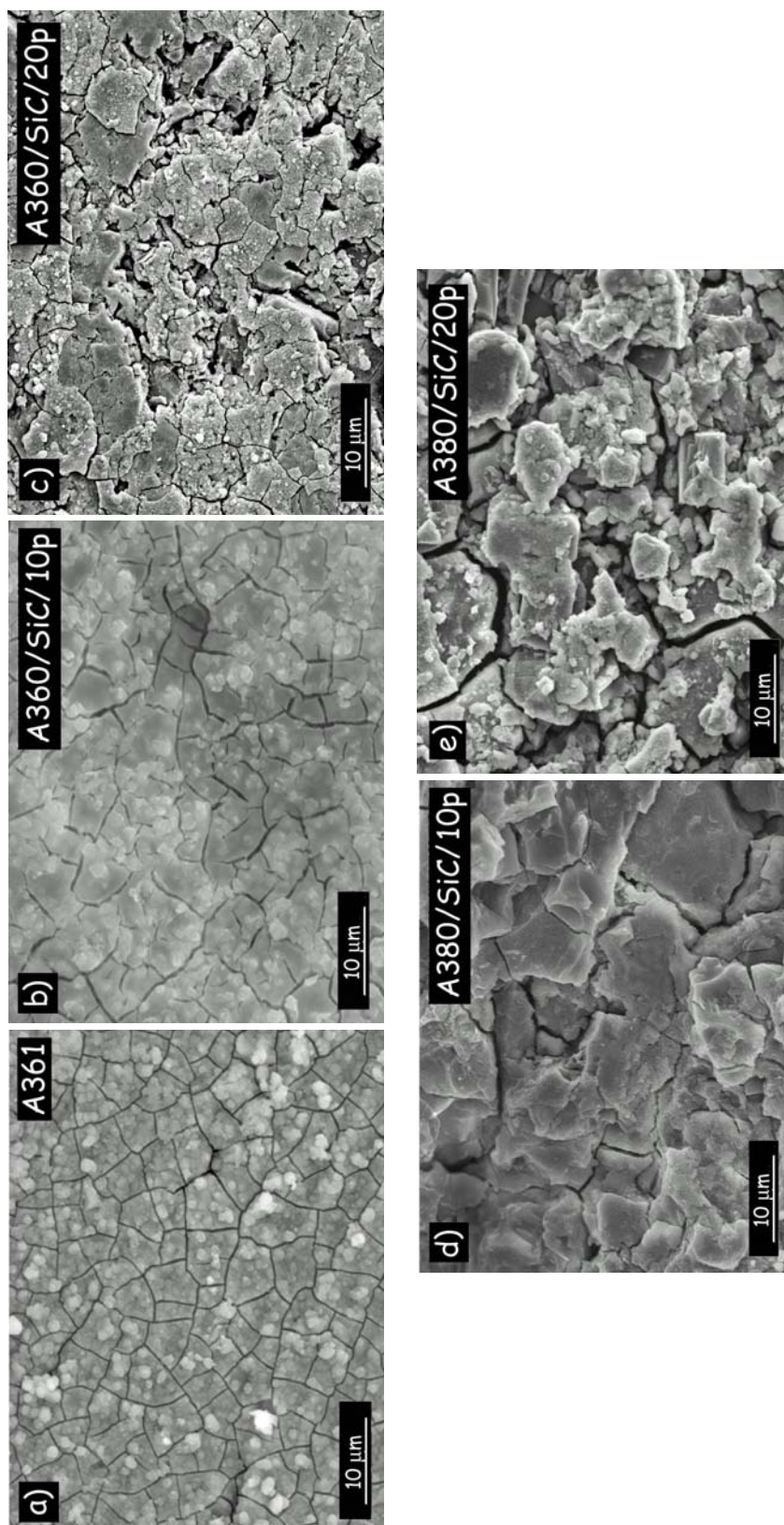


Figura 124. Detalle de la morfología de la película de productos de corrosión después de la exposición en soluciones de 3.5 % en masa de NaCl durante 28 días de los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p, c) A360/SiC/20p, d) A380/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.

Por otra parte, la presencia compuestos intermetálicos de Cu y Ni en la matriz acelera la formación de productos de corrosión por efecto del par galvánico, siendo su efecto más acusado y creando películas de elevado espesor, que finalmente pueden reducir notablemente la velocidad de corrosión con el tiempo (figuras 124d y e).

En resumen, se llega a la conclusión de que tanto las partículas de SiC como la presencia de Cu y Ni en la matriz aceleran la formación de productos de corrosión, aumentando además la rugosidad superficial del material, siendo notablemente mayor la influencia de la composición de la matriz que la introducción de refuerzo en forma de SiCp, sobre la resistencia a la corrosión en medios clorurados. Su presencia, por tanto, puede inducir la baja protección de la película y una mayor formación de productos de corrosión sobre la superficie, fenómeno que ha sido ya observado en otros medios.

Los detalles de la sección transversal de la aleación A361 y los materiales compuestos A360/SiC/10p y A380/SiC/10p se muestran en la figura 125. Se aprecia como la película está agrietada, hecho que puede dar lugar a la formación de canales por donde es posible que el electrolito se introduzca y permita el ataque del material base. Este fenómeno también ha sido observado en los ensayos realizados en atmósferas de niebla salina.

Por otra parte, se observa también un aumento en el espesor de la película de productos de corrosión al modificar la composición del material, con la introducción de SiCp y de forma más notoria con la adición de Cu y Ni a la matriz.

Los pares galvánicos entre matriz de aluminio y compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, da lugar a películas de elevado espesor,

fundamentalmente en forma de hidróxidos de aluminio y, por tanto, a un severo grado de corrosión.

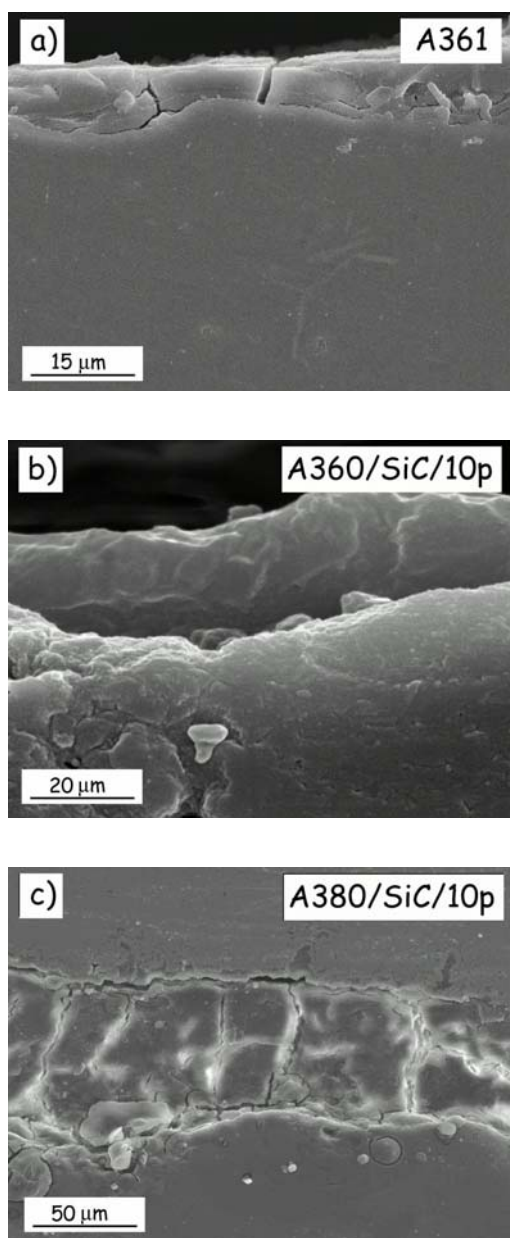


Figura 125. Detalle de la sección transversal después de 28 días de exposición en 3.5% en masa de NaCl para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/10p y c) A380/SiC/10p.

El ataque en estos materiales se produce, en la intercara de los compuestos intermetálicos, mayoritariamente precipitados alrededor de las partículas de SiC, y se extiende consumiendo las dendritas de α -Al, llegando a penetrar en varias decenas de micras en el material. Además, es posible apreciar como las partículas de refuerzo aparecen en la constitución de la película de productos de corrosión interrumpiendo su continuidad y favoreciendo el agrietamiento posterior (figura 126).

Finalmente, en la figura 127 se muestra la variación observada en el espesor de la película de productos de corrosión formada sobre la superficie de todos los materiales. En la figura se refleja la media de 10 medidas de espesor realizadas y el intervalo en el que se encuentran todos los valores tomados para cada uno de los materiales ensayados en soluciones de 3.5 en masa de NaCl.

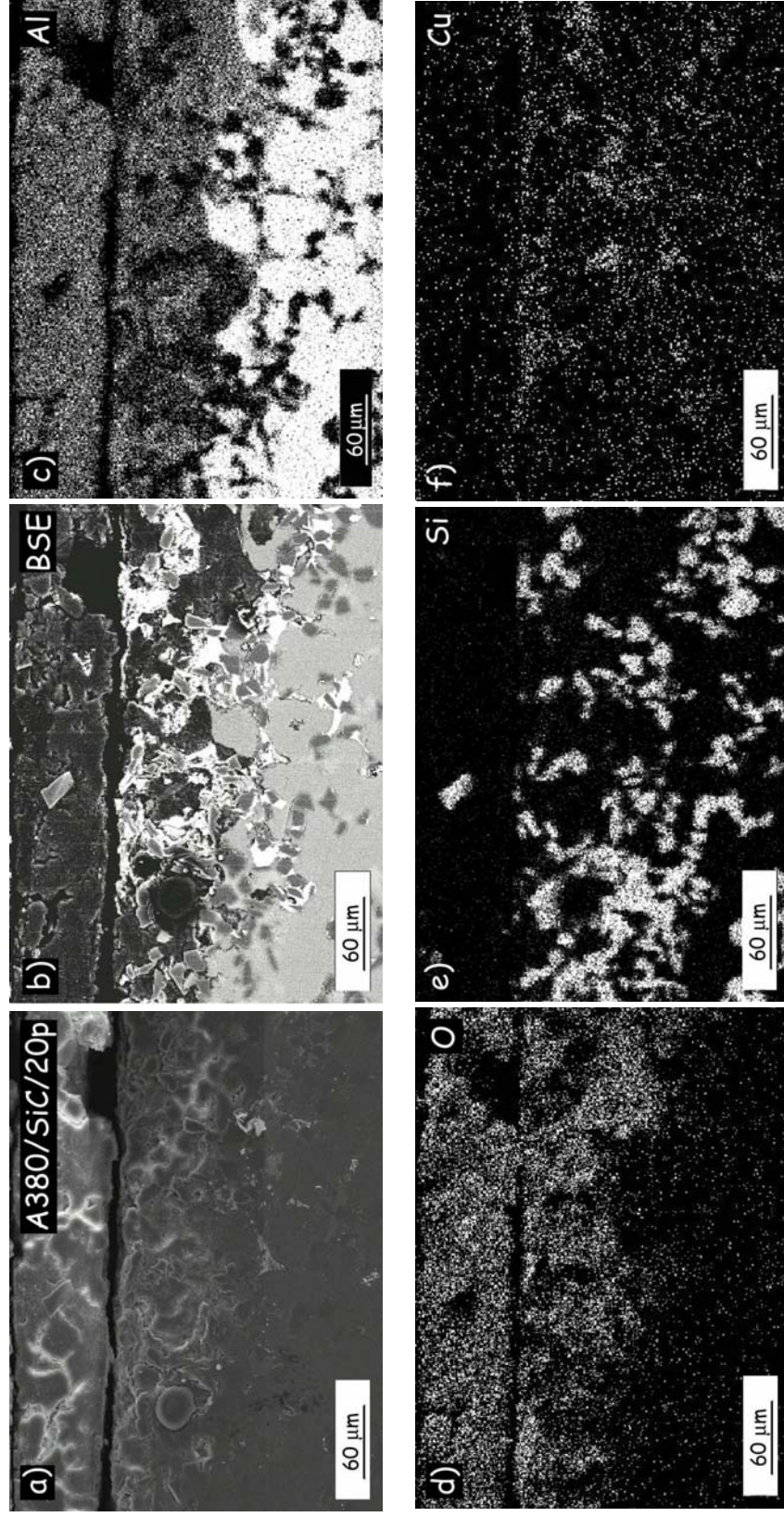


Figura 126. a) Micrografía de sección transversal del material A380/SiC/20p después de su inmersión durante 28 días en soluciones de 3.5% en masa de NaCl. b) Imagen BSE de la micrografía anterior. Mapping de Rayos X de los elementos: c) Al, d) O, e) Si y f) Cu.

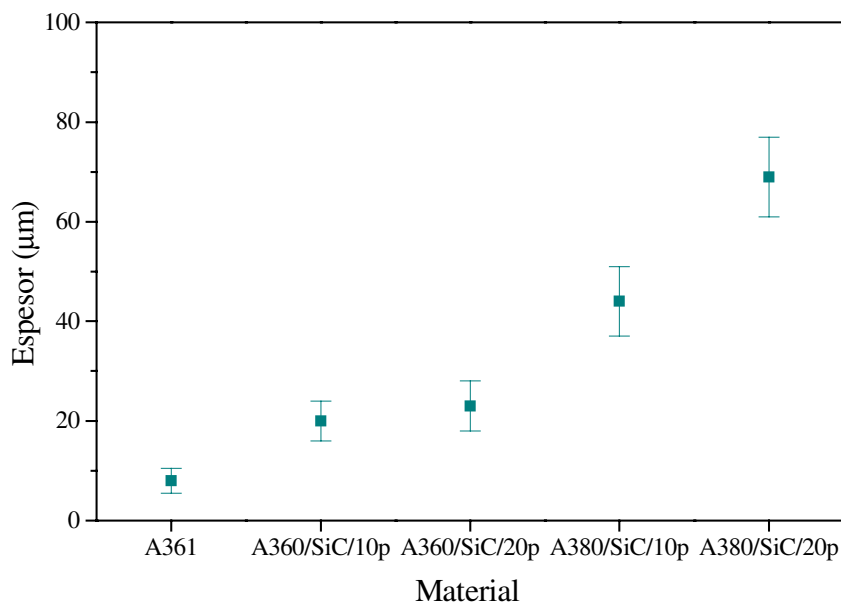


Figura 127. *Espesor de la película de productos de corrosión para todos los materiales después de su inmersión en soluciones de 3.5% en masa de NaCl durante 28 días.*

El primer aspecto a destacar es de nuevo la influencia notoria de la presencia de SiCp y la modificación de la composición de la matriz en la mayor formación de productos de corrosión. El espesor de la película formada se ve incrementado por la presencia de partículas de refuerzo, en primer lugar, y de forma mucho más acusada por el efecto del par galvánico, que tiende a acelerar el consumo de la matriz de aluminio y la formación de productos de corrosión.

En el caso de los materiales A380, el aumento del porcentaje de refuerzo introducido, presenta un efecto mucho más significativo que en el caso de los materiales A360, posiblemente asociado a que el aumento de partículas de refuerzo incrementa el grado de precipitación de fases secundarias intermetálicas en su intercara, por lo que puede acelerar la velocidad de corrosión del material.

Por otra parte, el mayor contenido de SiC del material A380/SiC/20p incrementa la descohesión de la película formada y, por tanto, el grado de ataque a su través. Por lo tanto, se puede decir que en estos materiales existe un efecto sinérgico entre las partículas de SiC y la formación de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni en su intercara, sobre su resistencia a la corrosión en medios clorurados.

Cabe destacar que los valores medios de espesor de la película de productos de corrosión observados para los materiales de matriz A380 es de 2 a 3 veces superior que los determinados para los materiales de matriz A360. Esta relación vuelve a estar en concordancia con la relación de velocidades de corrosión halladas tanto por medidas gravimétricas como electroquímicas.

En segundo lugar, el rango de espesores obtenidos para cada uno de los materiales aumenta también con la adición de partículas de refuerzo y la presencia de Cu y Ni en la composición de la matriz. La complejidad superficial de los materiales compuestos, donde coexisten multitud de fases de distinta naturaleza electroquímica, implica un mecanismo de ataque altamente irregular asociado a las numerosas intercara formadas, por lo que la película de productos de corrosión pierde uniformidad en su crecimiento, y varía en espesor en función de la zona donde se inicia el ataque.

Teniendo en cuenta la presencia de partículas de SiC en la formación de dicha película, es posible concluir que la adición de refuerzo aumenta ligeramente el grado de corrosión de los materiales compuestos, influyendo de forma más notoria en el aumento de la fragilidad de las películas formadas, mientras que en el caso de los materiales de matriz A380 el efecto sinérgico SiCp/Cu-Ni acelera de forma acusada tanto la velocidad de corrosión como la fragilidad de la película superficial.

- Caracterización de los productos de corrosión por DRX

Mediante el estudio por DRX se ha podido determinar la naturaleza química de la película de productos de corrosión formada sobre la superficie de los materiales. Bajo incidencia normal es posible observar, en primer lugar, como dicha película está constituida principalmente por bayerita (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), el mismo producto que se encontró en los ensayos realizados en atmósfera salina (figura 128). Por otro lado, también es posible apreciar mayor número de picos correspondientes a dicho óxido en los materiales que contienen Cu y Ni en su composición, lo que indica que estos materiales generan películas de productos de corrosión de mayor espesor.

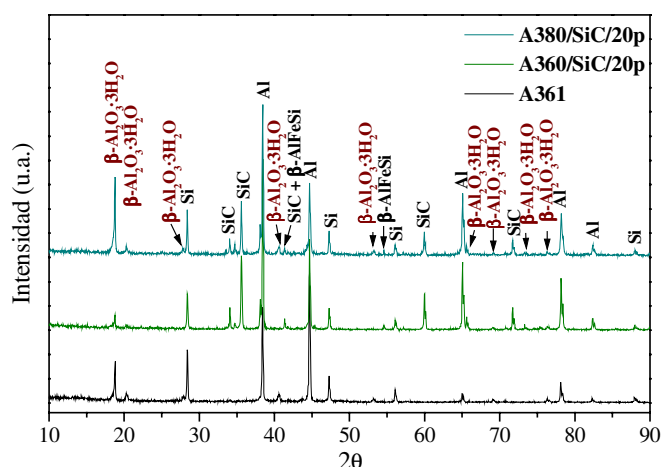


Figura 128. Difractogramas de RX bajo incidencia normal para los materiales A361, A360/SiC/20p y A380/SiC/20p después de su inmersión en soluciones de 3.5% en masa de NaCl durante 28 días.

Además, es de destacar la menor altura de los picos de este producto de corrosión en los materiales de matriz A360, con respecto a la aleación A361, lo cual puede estar asociado a un menor contenido de aluminio en una primera instancia y a la discontinuidad provocada de las partículas de SiC que impide la creación de una película uniforme sobre la superficie, haciendo más difícil su detección por técnicas difractométricas.

Este efecto es de nuevo observado al realizar el estudio de la película de productos de corrosión mediante difracción de RX bajo incidencia rasante variable (figura 129).

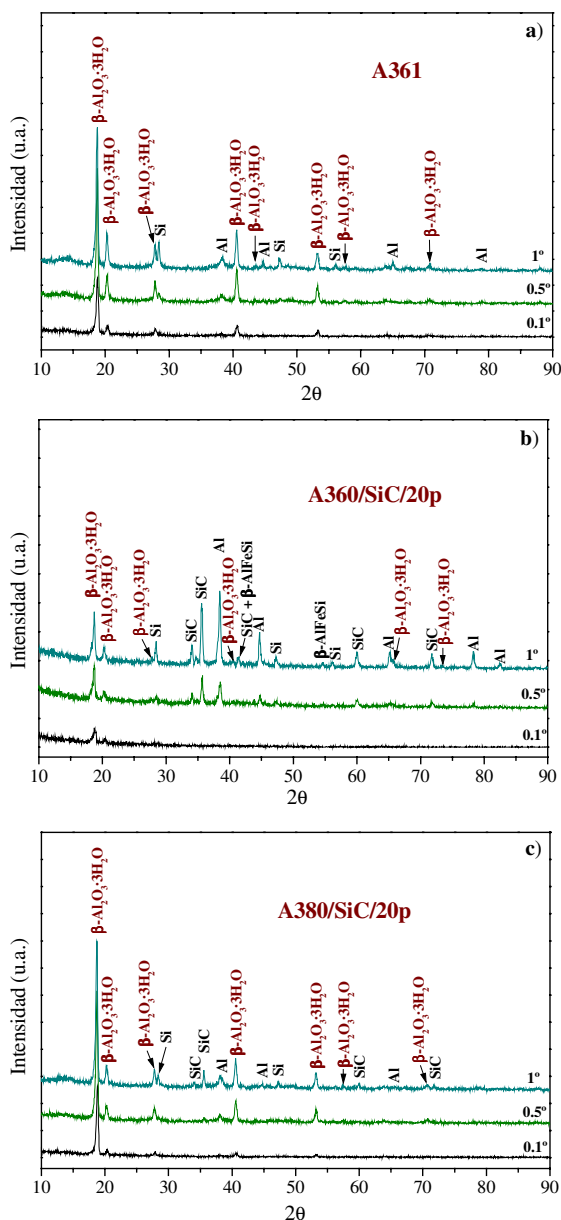


Figura 129. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante variable después de su inmersión en soluciones de 3.5% en masa de NaCl después de 28 días para los materiales: a) A361, b) A360/SiC/20p y c) A380/SiC/20p.

Es posible apreciar como la presencia de Cu y Ni en la composición de la matriz del material ejerce un efecto notablemente superior sobre la formación de productos de corrosión y, por tanto, sobre la resistencia del material compuesto al ataque, en comparación con la posible influencia del refuerzo en tales circunstancias.

Para los menores valores de ángulo de incidencia rasante (0.1°) es posible conseguir información más superficial sobre la constitución de la película formada.

Para todos los materiales la única fase que se observa en la parte más superficial del material es el producto de corrosión formado, no observándose ningún indicio de la presencia los constituyentes propios de cada material.

Apoyando la información obtenida hasta el momento, con estos resultados se demuestra que la adición de refuerzo en forma de partículas de SiC influye de manera notoria sobre la capacidad protectora de la película superficial formada, sin embargo, dicha influencia es menos acusada que la composición de la matriz.

Por otra parte, la combinación de ambos efectos, la presencia de Cu y Ni y las partículas de refuerzo, aceleran el grado de degradación de los materiales de matriz A380, de manera que se puede volver a concluir, que ambos efectos actúan sinérgicamente.

- **Estudio de la nucleación y el crecimiento de la película de oxidación**

Con objeto de obtener información sobre el mecanismo de nucleación de picaduras y formación de productos de corrosión sobre los materiales, se prepararon muestras pulidas que fueron sumergidas en soluciones de 3.5% en masa de NaCl durante 1 día de exposición.

- **Aleación de referencia A361**

En la figura 130 se muestra un detalle de la aleación A361 después de su exposición para dichas condiciones de ensayo y los mapping de RX correspondientes a los elementos característicos.

El ataque se produce fundamentalmente en las intercaras que forma la matriz con los constituyentes presentes en la aleación. La nucleación de las picaduras se produce, de esta forma, en las intercaras Al/Si y Al/ β -AlFeSi, ambos ligeramente catódicos respecto a la matriz de aluminio [77,187]. La presencia de los cristales silicio eutéctico y las agujas intermetálicas ricas en Fe provocan la disolución de la matriz y la rotura de la película protectora de óxido.

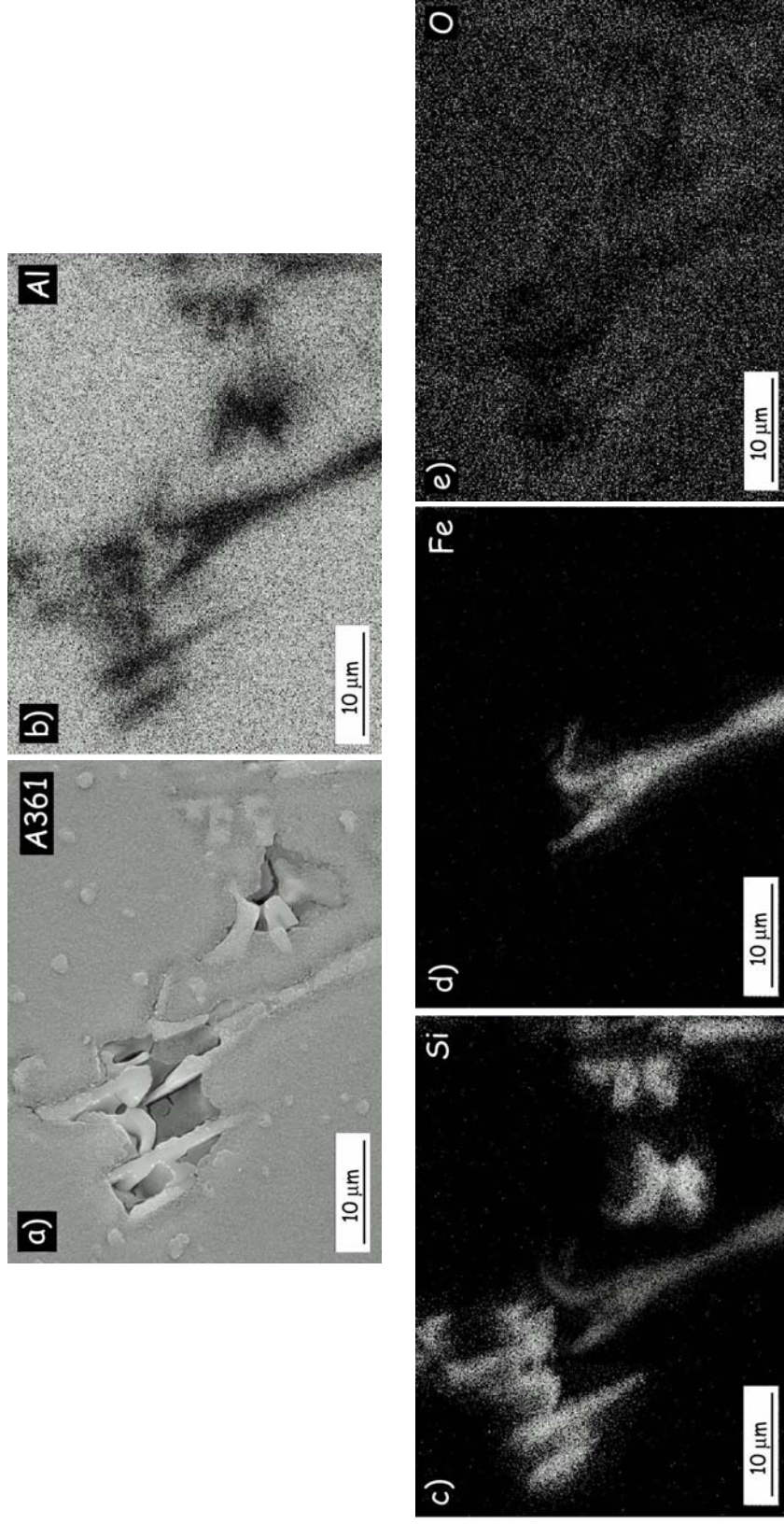


Figura 130. a) Detalle de la aleación A361 después de su inmersión durante 1 día en solución de 3.5% en masa de NaCl. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) Fe y e) O.

Debido a la naturaleza catódica de ambas fases se aprecia también la nucleación de productos de corrosión sobre la superficie de la aleación. Sin embargo, la baja actividad del par galvánico formado entre los dos constituyentes y la matriz permite que la formación de productos de corrosión no sea muy acusada, fenómeno en concordancia con las películas de bajo espesor observadas en las muestras ensayadas durante 28 días (figuras 124 y 125).

La mayor resolución vertical de la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) permite obtener información topográfica de la superficie del material en los primeros estadios del proceso de corrosión y, de esta forma, determinar los lugares preferentes de inicio de la nucleación del ataque.

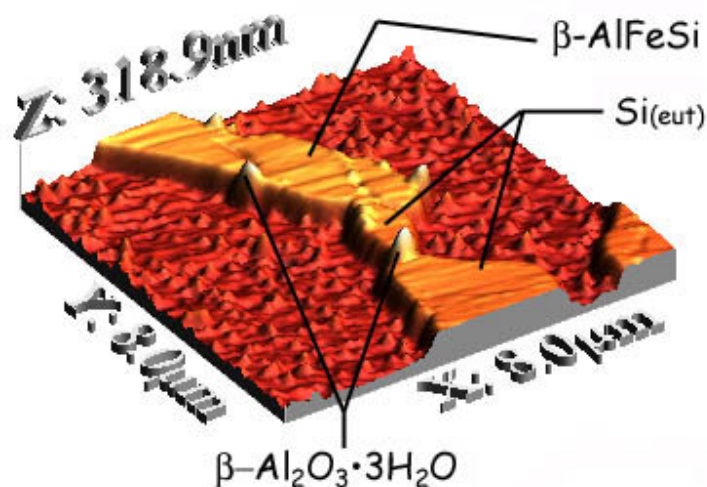


Figura 131. *Imagen topográfica obtenida por MFA de la aleación A361 después de su exposición durante 6 horas en soluciones de 3.5% en masa de NaCl.*

En la figura 131 se muestra un detalle de la topografía que presenta la aleación A361 después de su inmersión en soluciones de 3.5% en masa de NaCl para las primeras etapas del proceso de corrosión. Se definen claramente las intercaras formadas entre la matriz de aluminio con los cristales de Si eutéctico

y las agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi, como los lugares preferentes de nucleación de los productos de corrosión. Como se ha determinado con anterioridad, estos productos aparecen en forma de bayerita (β -Al₂O₃ · 3H₂O), por lo que el análisis por MFA vuelve a apoyar los resultados obtenidos hasta el momento.

- **Materiales compuestos de matriz A360**

Con respecto a los materiales compuestos de matriz A360, el mecanismo mediante el cual se produce el ataque del material parece estar asociado fundamentalmente a las intercaras Al/SiCp (figura 132a). Dichas intercaras, debido a la inercia química del SiC y la débil unión con la matriz, son lugares susceptibles de sufrir corrosión por resquicio, disolviendo la matriz adyacente a las partículas de refuerzo.

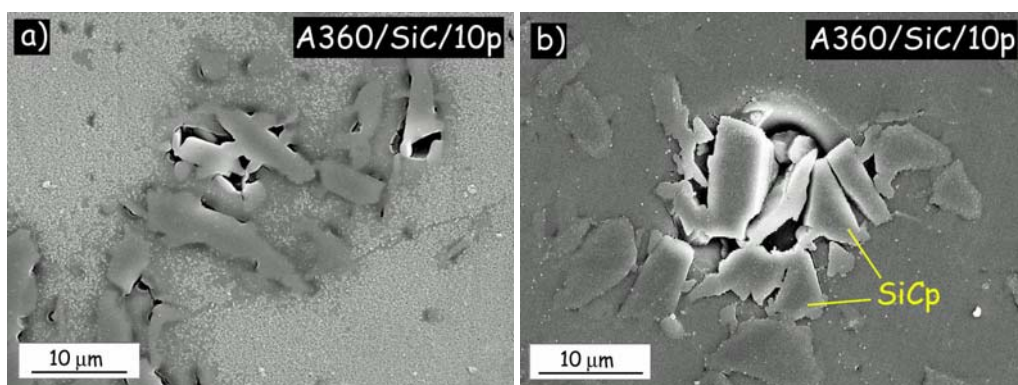


Figura 132. Detalles del material A360/SiC/10p después de su inmersión durante 1 día en solución de 3.5% en masa de NaCl. a) Ataque de la intercara Al/SiCp y b) Picadura de morfología hemisférica nucleada en la intercara Al/SiCp.

Además, la presencia de refuerzo también facilita el ataque localizado por picadura del material, cuya morfología de nucleación y crecimiento es hemisférica de interior suave (figura 132b) que, según algunos investigadores, se encuentra asociado a elevadas velocidades de disolución del aluminio próximo al refuerzo [57,200].

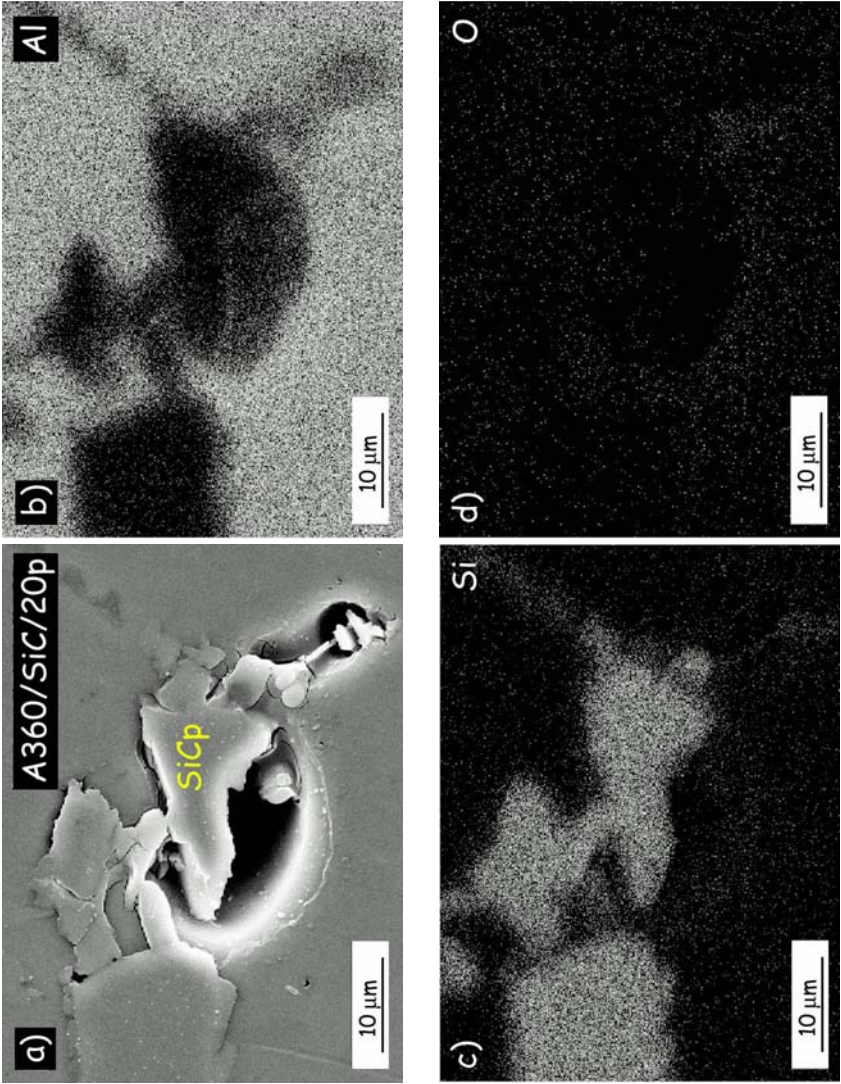


Figura 133. a) Detalle del material A360/SiC/20p después de su inmersión durante 1 día en solución de 3.5% en masa de NaCl. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si y d) O.

Se deduce que la introducción de refuerzo modifica el mecanismo de corrosión por picadura de los materiales compuestos con respecto a las aleaciones de las cuales derivan, hecho que se ha atribuido a modificación microestructural provocada por su presencia durante el proceso de fabricación [201,202].

No obstante, en cuanto a la naturaleza catódica del carburo de silicio, en la figura 133 se puede apreciar como la presencia de refuerzo favorece la nucleación de picaduras en la intercara formada con la matriz pero, sin embargo, la formación de productos de corrosión es escasa. En varios artículos se ha observado que la presencia de refuerzo en forma de partículas de SiC incrementa la densidad de corriente catódica del proceso de corrosión [173,194,210]. Sin embargo, la discrepancia de resultados obtenidos por la mayoría de los investigadores sobre la existencia de un par galvánico Al/SiC, hace pensar en que su existencia va a depender fundamentalmente del grado de pureza y la estructura cristalina del carburo de silicio. Ambos factores influyen sobre su resistividad eléctrica, que oscila en margen muy amplio (10^{-5} a 10^3 ohm cm [218]) y, por tanto, en su carácter electroquímico.

La distinta naturaleza del refuerzo introducido en forma de SiCp, puede ser la posible causa de la dispersión de resultados obtenidos hasta el momento, en cuanto al comportamiento de MCMM Al/SiC frente a la fenómenos de corrosión en medios marinos.

En la figura 134 se muestra como para las mismos tiempos de exposición utilizados para la aleación A361, en los materiales de matriz A360, las partículas de SiC no presentan nucleación de productos de corrosión en la intercara formada con la matriz, observándose solamente fenómenos de corrosión por resquicio en dichas regiones. Se corrobora los resultados obtenidos hasta el momento, dando a entender que, en el caso de los materiales objeto de estudio

en el presente trabajo, la posible corrosión galvánica asociada al par Al/SiC es prácticamente inapreciable.

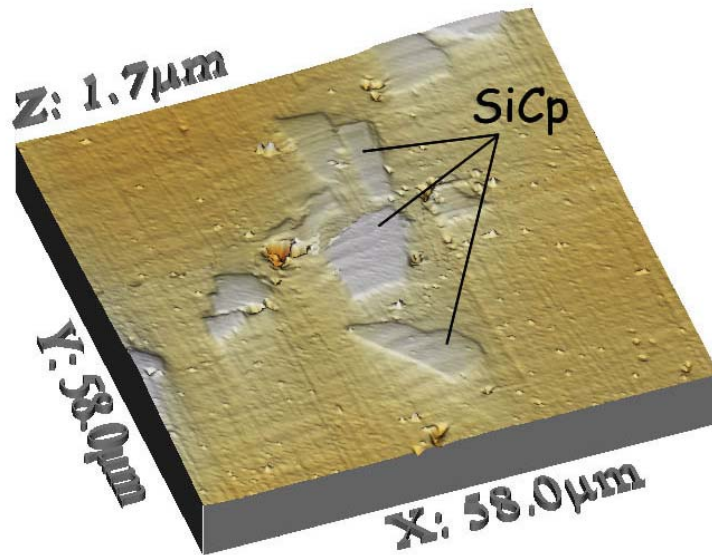


Figura 134. Imagen topográfica obtenida por MFA del material compuesto A360/SiC/20p después de su exposición durante 6 horas en soluciones de 3.5% en masa de NaCl.

- **Materiales compuestos de matriz A380**

La presencia de Cu y Ni en la matriz de aluminio dentro de los materiales compuestos A380/SiC/xp, modifica significativamente su comportamiento electroquímico.

El ataque del material se origina fundamentalmente en las intercaras formadas entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni. La nucleación de productos de corrosión, ya para los primeros estadios del proceso, es muy intensa, provocada por la actuación del par galvánico (figura 135).

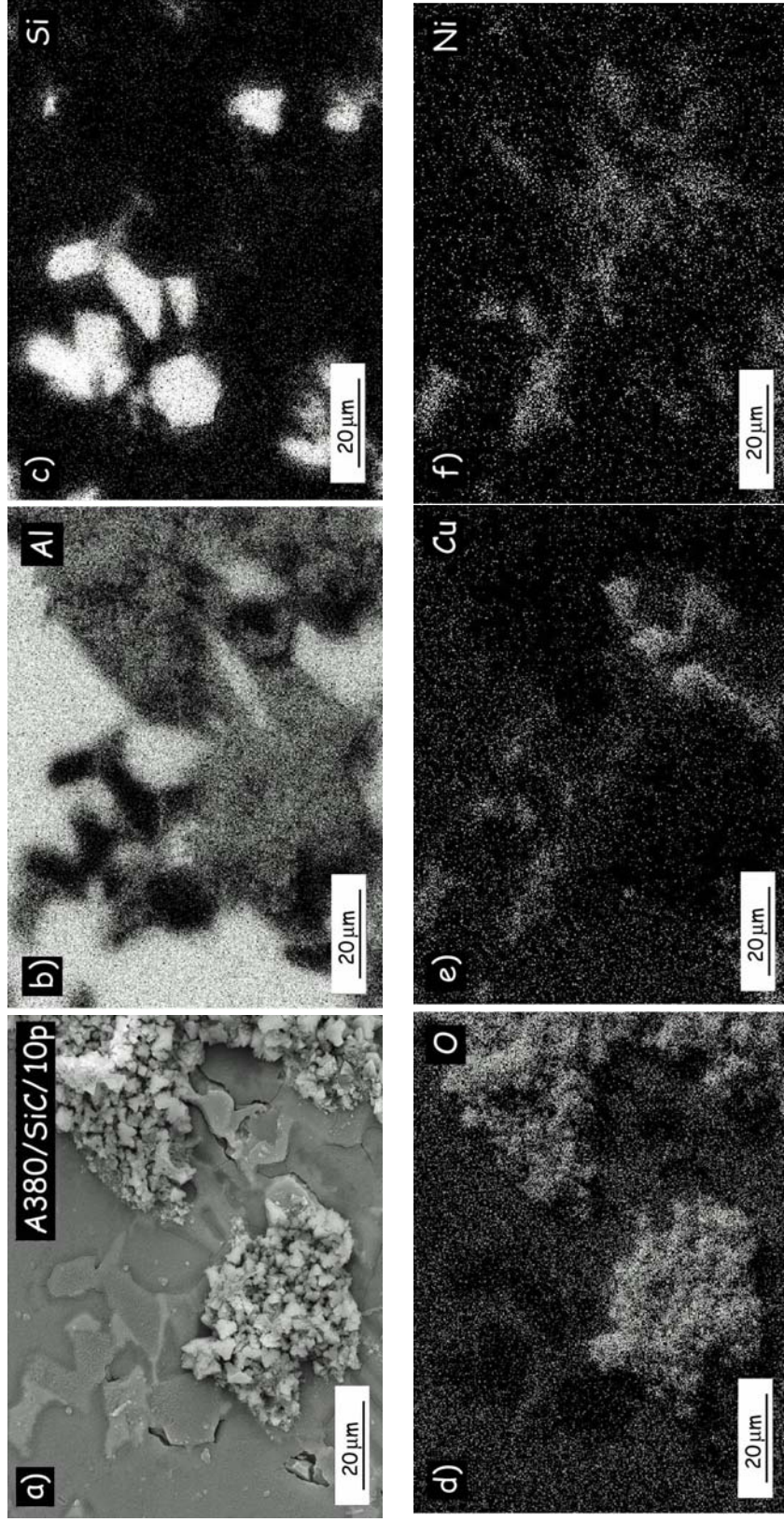


Figura 135. a) Detalle del material A380/SiC/10p después de su inmersión durante 1 día en solución de 3.5% en masa de NaCl. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) O, e) Cu y f) Ni.

Los compuestos intermetálicos precipitan preferentemente en la vecindad de las partículas de SiC, por lo que indirectamente, el refuerzo influye en la resistencia de estos materiales, al acelerar la precipitación de dichos compuestos, principales responsables de la disminución de su resistencia a la corrosión.

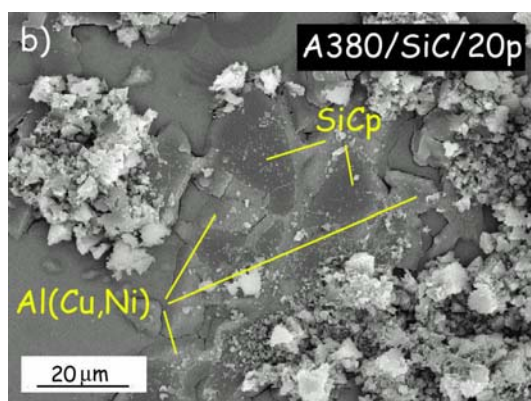
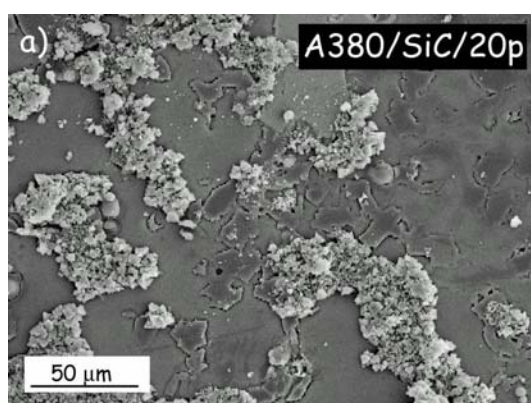


Figura 136. Material A380/SiC/20p después de su exposición durante 1 día en soluciones de 3.5% en masa de NaCl. a) Vista general. b) Detalle de la nucleación de productos de corrosión sobre la superficie del material.

Se vuelve a observar, por tanto, la mayor influencia de la composición de la matriz de aluminio respecto a la adición de partículas de refuerzo en la resistencia a la corrosión de este tipo de materiales compuestos de matriz de aluminio, hecho que está en común acuerdo con otros autores [170,187,190].

En la figura 136 se observa como para el material A380/SiC/20p en los primeros estadios del proceso de corrosión, la superficie del material presenta una abundante formación de óxidos (figura 136a), cuya nucleación, al igual que sucede sobre el material A380/SiC/10p, ocurre en la vecindad de los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni (figura 136b).

La estructura cristalina de dichos productos de corrosión corresponde a la bayerita, como se ha determinado anteriormente, cuya morfología de cristalización se observa en las figuras 137a y b. En un primer estadio el óxido

trihidratado de aluminio nuclea en las intercaras formadas por el refuerzo y los compuestos intermetálicos para, con el tiempo, evolucionar a una red que recubre por entero la superficie del material.

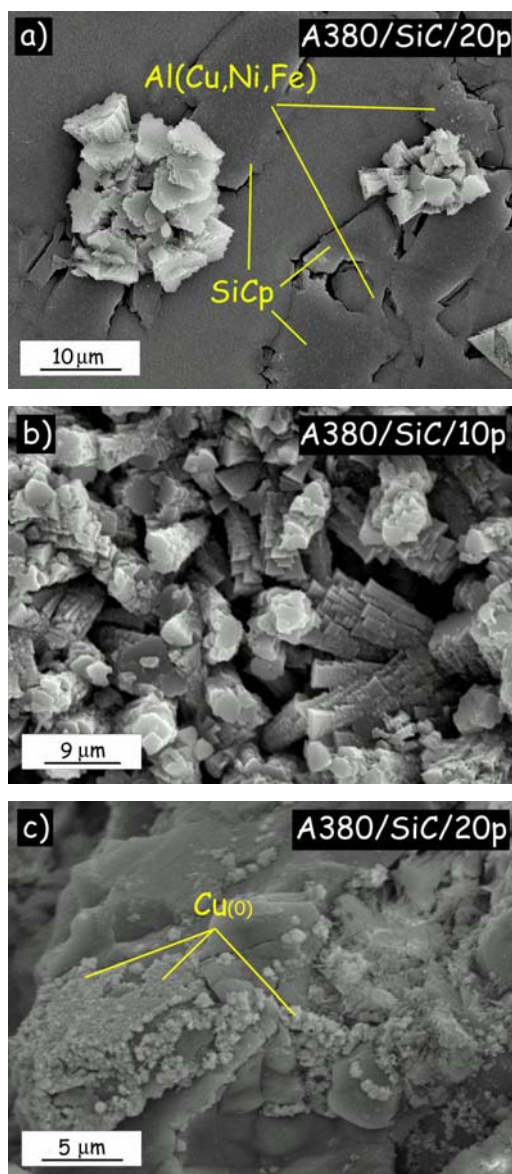


Figura 137. Morfología de crecimiento de los productos de corrosión en el material A380/SiC/10p: a) 1 día y b) 7 días. c) Precipitación de Cu(0) en el interior de una picadura en el material A380/SiC/20p.

En la figura 137c se muestra un detalle del interior de una picadura formada sobre el material A380/SiC/20p, donde se ha podido observar la precipitación de cobre en estado metálico en forma de pequeños depósitos dispersos.

Según se ha demostrado en otros trabajos realizados hasta el momento [81,82], que durante el proceso de corrosión se produce la desaleación de las partículas intermetálicas ricas en Cu, proceso en el cual se forma Cu(II) que finalmente se reduce en forma de Cu(0) sobre la superficie del material. Su precipitación confiere al proceso de corrosión un carácter autocatalítico, ya que el cobre en estado elemental actúa de cátodo frente al aluminio y probablemente frente a los compuestos intermetálicos, provocando la disolución y el depósito de más cobre metálico, acelerando nuevamente el proceso de corrosión (*corrosión por deposición*).

De esta forma, la velocidad del proceso corrosión de los materiales de matriz A380, se ve incrementado por otro mecanismo adicional, además de la corrosión galvánica.

Finalmente, en la figura 138 se muestra la topografía del material A380/SiC/10p obtenida por MFA después de 6 horas de inmersión. Debido a la elevada sensibilidad de este tipo de microscopía en cuanto a rugosidad se refiere y las altas velocidades de nucleación de productos de corrosión sobre la superficie de este tipo de materiales, se optó por realizar una limpieza previa del material, después del ensayo, con HNO_3 , con objeto de eliminar los productos de corrosión y conseguir una superficie óptima de análisis.

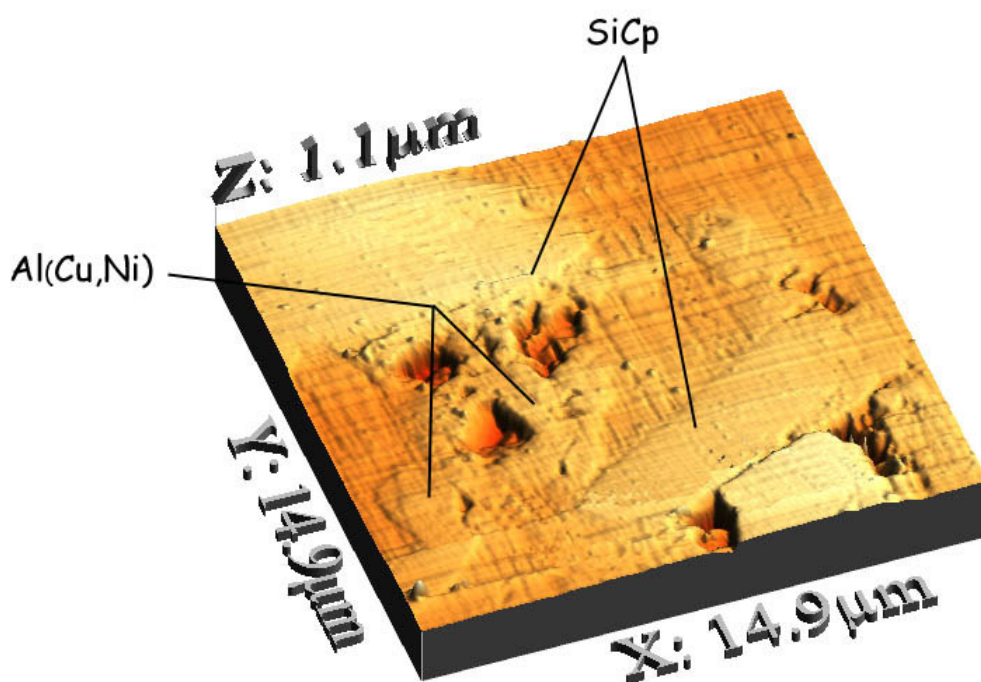


Figura 138. *Imagen topográfica obtenida por MFA del material compuesto A380/SiC/10p después de su exposición durante 6 horas en soluciones de 3.5% en masa de NaCl.*

De esta forma, la topografía obtenida nos muestra las zonas donde se ha producido el inicio de la disolución de la matriz de aluminio, que como se puede apreciar tiene lugar en la vecindad de los compuestos intermetálicos

ricos en Cu y Ni, cuya precipitación se encuentra favorecida en la intercara Al/SiCp. Por lo tanto, todos los resultados apuntan a un mecanismo de corrosión para los materiales de matriz A380 en el cual, el refuerzo localiza la precipitación de compuestos intermetálicos, responsables directos de la degradación del material por formación de pares galvánicos con el aluminio procedente de la matriz.

d) CONCLUSIONES PARCIALES

El estudio realizado sobre la resistencia a la corrosión en medios marinos, de materiales compuestos de matriz de aluminio, permite obtener las siguientes conclusiones:

1. Los materiales ensayados son propensos a la corrosión localizada por picadura cuando operan sumergidos en soluciones de NaCl, picándose libremente al potencial de corrosión y presentando una baja capacidad de repasivación una vez se ha producido el fenómeno de picadura. El aumento de la concentración de anión Cl^- en el medio disminuye la resistencia a la corrosión de todos los materiales, acelerando el proceso de nucleación de picaduras.
2. La composición de la matriz determina, en mayor grado, la resistencia a la corrosión del material, que la adición de partículas de SiC.
3. La adición de partículas de refuerzo de SiC favorece el proceso de nucleación de picaduras en la intercara matriz/refuerzo, lo que conduce a un mayor número de picaduras de menor tamaño. Asimismo, su presencia aumenta la capacidad de la doble capa electroquímica y la rugosidad superficial de los materiales y, por tanto, la susceptibilidad del material a sufrir el proceso de corrosión. No obstante, la posible

corrosión galvánica asociada al par Al/SiC es prácticamente inapreciable, siendo la naturaleza catódica del SiC función de su grado de pureza y estructura cristalina, factores ambos influyentes sobre su resistividad eléctrica.

4. La adición de Cu y Ni a la matriz favorece la formación de compuestos intermetálicos fuertemente catódicos que aceleran el proceso de degradación de estos materiales, estimulando la nucleación y el crecimiento de las picaduras, así como la formación de productos de corrosión. Este fenómeno se encuentra asociado a la formación de pares galvánicos entre el aluminio y los compuestos intermetálicos, que incrementa la disolución del aluminio, y favorece el aumento notable de la capacidad de la doble capa electroquímica y la rugosidad superficial. La precipitación de cobre sobre la superficie del material aumenta el área catódica del material y confiere al proceso de corrosión un carácter autocatalítico, ya que el cobre en estado elemental actúa como cátodo frente al resto de los constituyentes de la matriz, acelerando la degradación del material.
5. Existen dos mecanismos básicos de corrosión en función del tiempo de inmersión. Un primer mecanismo fundamentalmente debido a un ataque localizado por picadura y que ocurre en los primeros estadios del proceso; y una segunda etapa definida por el crecimiento de la capa de productos de corrosión a partir del tercer o cuarto día de exposición en el medio, que reduce significativamente la velocidad de corrosión y permite la repasivación parcial del material, inhibiendo, al menos parcialmente el proceso de corrosión localizada por picadura.
6. El producto de corrosión generado es fundamentalmente $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bayerita), que presenta un carácter débilmente protector. Su crecimiento

genera tensiones que favorecen el agrietamiento, permitiendo la entrada del medio agresivo hacia el material desnudo y que facilita la aparición de ciclos desprendimiento/crecimiento de la película de productos de corrosión. El proceso es de carácter autocatalítico y puede ser la causa principal del proceso de degradación de estos materiales. Este efecto se acelera más con la presencia de Cu y Ni en la matriz, que generan un severo par galvánico, que por la presencia de partículas reforzantes.

4.2. INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL SOBRE EL REFUERZO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS AA6061/SiC/20p

Se ha realizado un estudio basado en la posible influencia que puede presentar recubrimientos activos de SiO₂ aplicados sobre las partículas de SiC y los parámetros del proceso de fabricación, sobre la resistencia a la corrosión de materiales AA6061/SiC/20p. Para determinar dicha influencia se ha observado su comportamiento tanto en atmósferas húmedas como oxidantes, en condiciones similares a las ensayadas en los materiales A3xx/SiC/xxp.

4.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

Las figuras 139 a y b muestra la morfología de las partículas de SiC en estado de recepción, las cuales presentan formas irregulares con relaciones de forma entre 1:2 y 1:5. Las aristas son agudas, las superficies rugosas, presentando finos embebidos y los planos de fractura típicos de la rotura de materiales cerámicos.

Por otra parte, las mismas partículas recubiertas con sílice después del proceso de sol-gel presentan superficies más lisas, con aristas más redondeadas y planos de fractura menos marcados, que sugieren la presencia de un recubrimiento homogéneo y uniforme (figuras 139 c y d). Se observa que la capa de sílice recubre uniformemente la totalidad de la superficie, incluidas las zonas de difícil acceso.

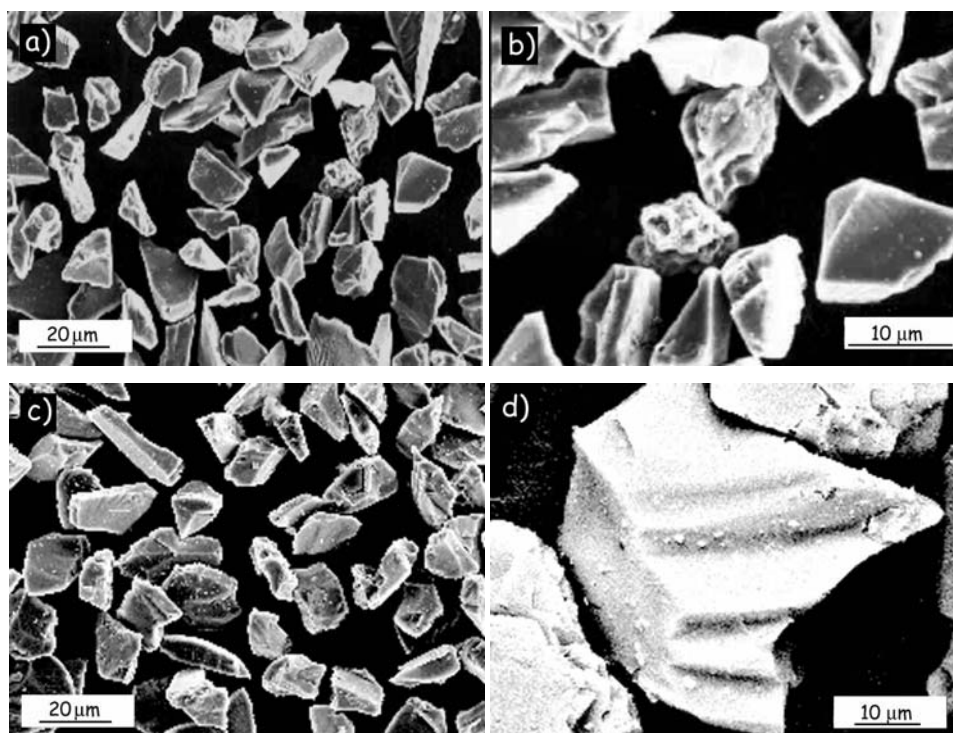


Figura 139. *Aspecto superficial de las partículas de SiC utilizadas en la fabricación de los materiales compuestos: a) y b) en estado de recepción; c) y d) con recubrimiento de SiO₂.*

Las figuras 140 a y b muestran los espectros EDS realizados sobre las partículas en estado de recepción y recubiertas. Se pone de manifiesto que mientras que el espectro de las partículas en estado de recepción muestra sólo los picos de Si y C, en el correspondiente a las partículas recubiertas se detecta la presencia de oxígeno perteneciente a la sílice amorfa del recubrimiento.

En la figura 140c se muestra una imagen obtenida por MET, donde se aprecia como el recubrimiento de sílice presenta carácter continuo y se encuentra fuertemente adherido a la superficie de la partícula. El difractograma de electrones correspondiente al recubrimiento confirma la estructura microcristalina del SiO₂ obtenido mediante el proceso sol-gel.

La microestructura del recubrimiento también se estudió por difracción de RX (figura 141), observándose un pico muy ancho centrado en 22° típico del

vidrio de sílice microcristalino que se obtiene en el recubrimiento realizado sobre las partículas de SiC.

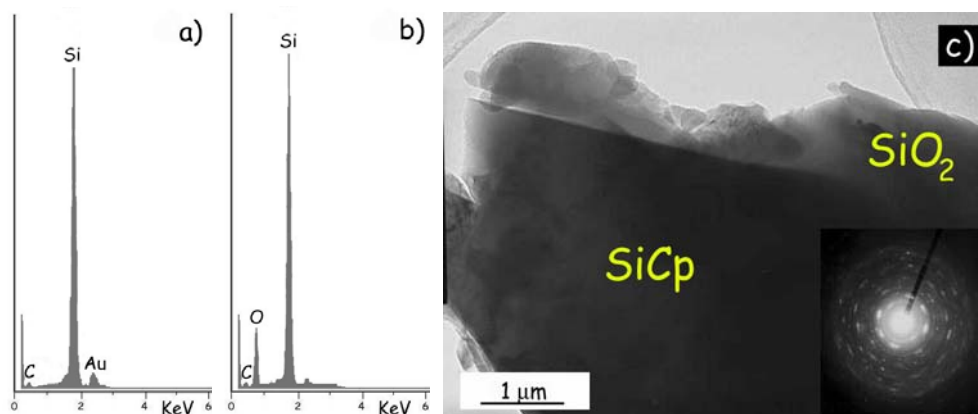


Figura 140. Espectro EDX de las partículas de SiC: a) en estado de recepción y b) con recubrimiento de SiO₂. c) Imagen obtenida por MET de la partícula recubierta de SiO₂ y el correspondiente difractograma de electrones del recubrimiento.

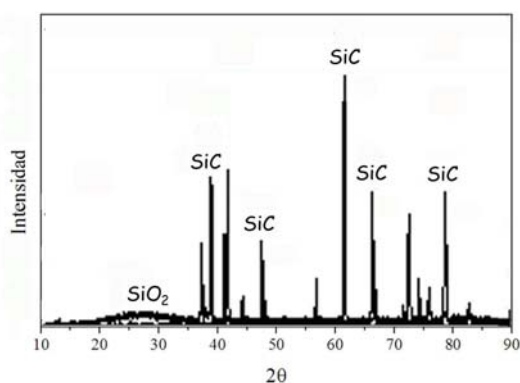


Figura 141. Difractograma de RX de las partículas de SiC con recubrimiento de SiO₂.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES

La microestructura del material AA6061/SiC/20p presenta una estructura típica de moldeo, con dendritas primarias de Al, compuestos intermetálicos ricos en Cr (AlFeSiCr) de carácter minoritario y partículas de SiC homogéneamente distribuidas por la matriz (figura 142).

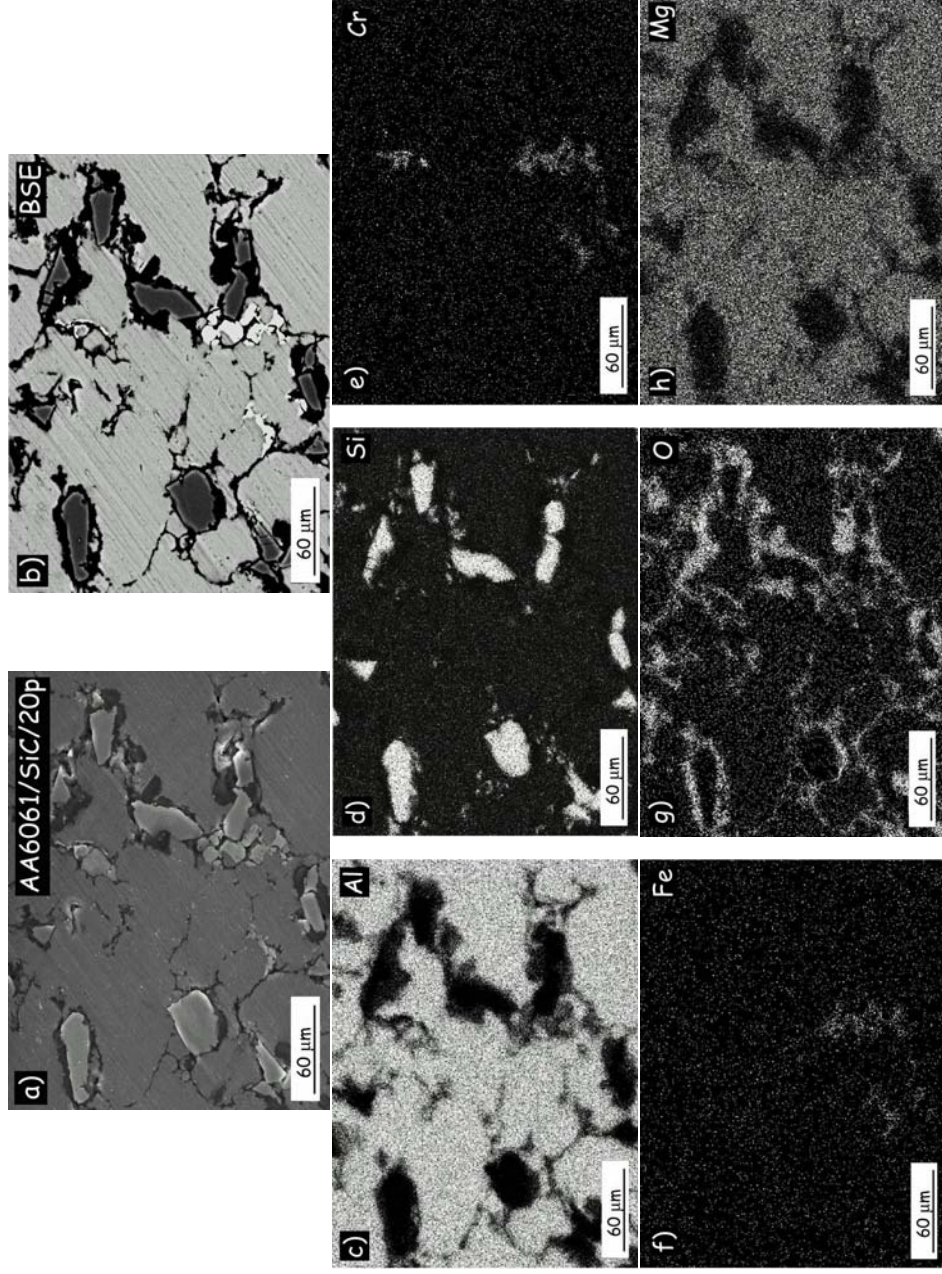


Figura 142. a) Microestructura del material AA6061/SiC/20p fabricado en condiciones de 800°C durante 30 minutos con tratamiento 01.
b) Imagen BSE de la micrografía anterior. Mapping de Rayos X de los elementos: c) Al, d) Si, e) Cr, f) Fe, g) O y h) Mg.

Además, se observa como la intercara Al/SiCp es rica en oxígeno, elemento combinado con el aluminio y el magnesio de la matriz, posiblemente en forma de Al_2O_3 , MgO o MgAl_2O_4 , óxidos que ya han sido detectados por diversos autores con anterioridad, sobre materiales compuestos de matriz aluminio-magnesio, al igual que los materiales objeto de estudio, en presencia de SiO_2 . Se ha observado que la formación de estos compuestos, al ser de naturaleza altamente estable, mejora la resistencia a la tracción y la ductilidad del material [141-147].

No obstante, se pueden apreciar ciertas diferencias entre los materiales compuestos con partículas en estado de recepción y partículas recubiertas por sol-gel con SiO_2 .

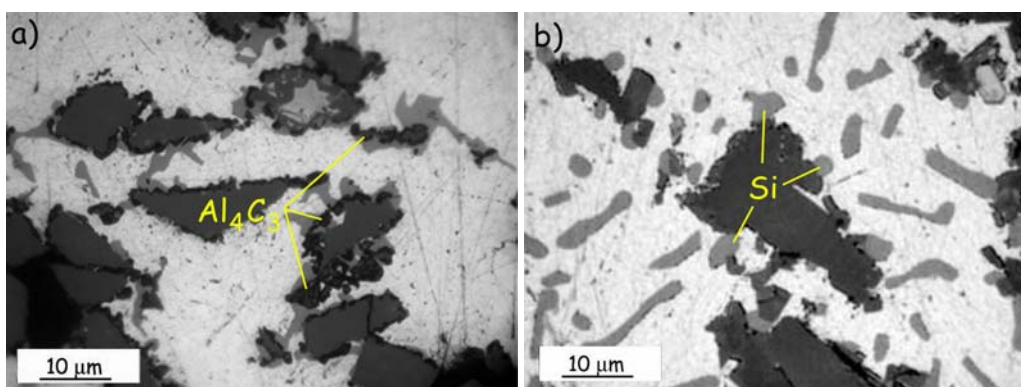


Figura 143. *Detalle de la microestructura del material AA6061/SiC/20p.
a) Con partículas en estado de recepción y b) con partículas recubiertas por sol-gel.*

En el primer caso, se observa una elevada formación de carburo de aluminio (Al_4C_3), en la intercara del SiC, debido a fuerte interacción entre el aluminio fundido y las partículas de SiC durante el proceso de fabricación (figura 143a). En el caso de los materiales compuestos cuyo refuerzo presenta recubrimiento por sol-gel, la formación de este compuesto es escasa, sin embargo, se detecta la formación de cristales de silicio en la región adyacente al refuerzo (figura 143b). Este hecho parece estar asociado a la reacción que se da

lugar entre el SiO₂ procedente del recubrimiento y el aluminio fundido, durante el proceso de fabricación [290].

La aplicación del recubrimiento sol-gel de SiO₂, en conclusión, mejora las características de la intercara formada entre el aluminio de la matriz y las partículas de SiC, al reducir la formación del compuesto Al₄C₃, de carácter frágil y fácilmente hidrolizable y que consume parcialmente el refuerzo [125-129, 136]. Se demuestra que el recubrimiento mejora la unión y, por tanto, la transferencia de carga entre refuerzo y matriz, y su comportamiento mecánico en general.

4.2.3. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS

a) ENSAYO GRAVIMÉTRICO

Para este ensayo se dispusieron de los materiales procesados para temperaturas de 800°C y 900°C. La denominación “Ini” corresponde al materiales son recubrimiento, mientras que la denominación “01” a los materiales con tratamiento sol-gel.

El ensayo gravimétrico realizado, para 70 días de exposición en cámara climática para condiciones de 98% H.R. y 50°C, proporciona curvas cinéticas de ganancia de masa para todos los materiales y que se muestran en la figura 144. El comportamiento cinético de los materiales frente a la exposición a la atmósfera agresiva se ajusta a una ley potencial de bajo exponente, propio, al igual que en los materiales A3xx/SiC/xp de la formación de películas de carácter protector.

En líneas generales se observa una resistencia a la corrosión ligeramente inferior en el caso de los materiales que presentan tratamiento de recubrimiento por sol-gel (01). Se establecen, además algunas diferencias entre el comportamiento de los materiales con y sin recubrimiento de SiO_2 , ya que, pese a presentar distintas condiciones de fabricación, los materiales que poseen partículas de SiC en estado de recepción mantienen un comportamiento bastante similar frente al proceso de corrosión, no observándose ningún tipo de influencia en cuanto a la temperatura y tiempo de procesado.

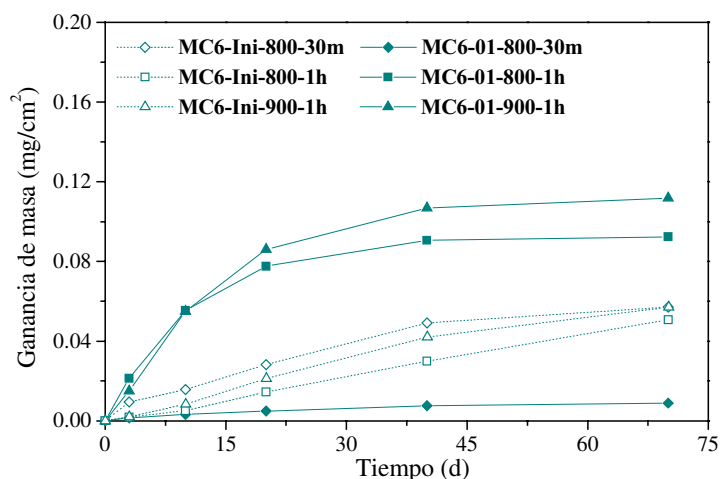


Figura 144. Curvas cinéticas de ganancia de masa para todos los materiales en función del tiempo de exposición en atmósferas de 98% H.R. y 50°C.

Sin embargo, los materiales con tratamiento 01 de recubrimiento sol-gel, difieren en su comportamiento, observándose que un aumento tanto de la temperatura como del tiempo de procesado influye de forma negativa en la resistencia a la corrosión, incrementando su ganancia en masa y, por tanto, la formación de productos de corrosión sobre su superficie.

Es de resaltar el hecho de que el material MC6-01-800-30m presente el mejor comportamiento, superior incluso a los materiales sin tratamiento sol-gel. En lo referente a la resistencia a la corrosión, este material presenta las condiciones óptimas de procesado. Probablemente, este hecho es debido a la

formación de una película de SiO_2 que se mantiene estable durante todo el proceso de fabricación, mientras que, para los otros tratamientos por sol-gel, puede que esta película se disuelva parcialmente en la matriz o se fracture, hechos que favorecen ataques localizados por corrosión y oxidación. La reducción de la temperatura y el tiempo de procesado, parece favorecer la continuidad de la película, limitando la reactividad existente entre el aluminio y el refuerzo, e incrementando la fortaleza del enlace entre ambas fases y, por tanto, la resistencia a la corrosión del material.

En la tabla 16 se muestran las ecuaciones obtenidas a partir de la ley cinética potencial $y = a \cdot t^b$ para los materiales estudiados. La película de productos de corrosión formada es de carácter protector, ya que en todos los casos las constantes cinéticas son relativamente bajas y el exponente de la ecuación cinética toma valores inferiores a la unidad y, para los materiales con mayor índice de protección, dichos valores son menores incluso de 0.5.

Tabla 16. Leyes cinéticas del proceso de corrosión de los materiales después de su exposición durante 70 días en atmósferas de 98% H.R. y 50°C.

Material	Ley Cinética: $y = a \cdot t^b$ (y (mg/cm^2); t (d))	R^2
MC6-Ini-800-30m	$y = 1.22 \cdot x \cdot 10^{-2} \cdot t^{0.354}$	0.968
MC6-01-800-30m	$y = 1.03 \cdot x \cdot 10^{-3} \cdot t^{0.423}$	0.970
MC6-Ini-800-1h	$y = 1.37 \cdot x \cdot 10^{-3} \cdot t^{0.848}$	0.983
MC6-01-800-1h	$y = 2.12 \cdot x \cdot 10^{-2} \cdot t^{0.342}$	0.966
MC6-Ini-900-1h	$y = 1.75 \cdot x \cdot 10^{-3} \cdot t^{0.832}$	0.985
MC6-01-900-1h	$y = 2.43 \cdot x \cdot 10^{-2} \cdot t^{0.421}$	0.967

Las leyes se ajustan a los datos experimentales obtenidos, observándose que, excepto para el material MC6-01-800-30m, los materiales sin tratamiento sol-gel poseen una constante cinética de un orden de magnitud inferior que los materiales que presentan tratamiento 01.

Se llega a la conclusión de que tanto la aplicación del tratamiento sol-gel como un incremento de la temperatura y del tiempo de procesado influyen de forma negativa, aunque ligeramente, en la resistencia a la corrosión en atmósferas húmedas de los materiales compuestos AA6061/SiC/20p.

No obstante, la significativa mejora observada en el caso del material MC6-01-800-30m, con respecto a los materiales que no presentan recubrimientos de SiO₂ sobre las partículas de refuerzo, augura un futuro prometedor en la aplicación de este tipo de tratamientos, con objeto de optimizar tanto la unión matriz-refuerzo y las propiedades mecánicas, como la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos reforzados con SiCp en este tipo de atmósferas.

b) **CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN**

- **Estudio de la morfología y estabilidad de la película de oxidación**

El grado de degradación que presentan los materiales después de 70 días de exposición se encuentra en concordancia con los resultados experimentales obtenidos por métodos gravimétricos. Los materiales con partículas en estado de recepción, presentan aproximadamente el mismo grado de degradación, no apreciándose ningún tipo de influencia significativa del tiempo y la temperatura de exposición en su resistencia a la corrosión (figuras 145 a, b y c).

Por otro lado, en cuanto a los materiales con tratamiento sol-gel, en el material MC6-01-800-30m es posible apreciar, las líneas de desbaste procedentes de la preparación superficial previa y, por otra parte, un débil ataque localizado en la intercara Al/SiCp (figura 145d), apoyando la hipótesis comentada con anterioridad.

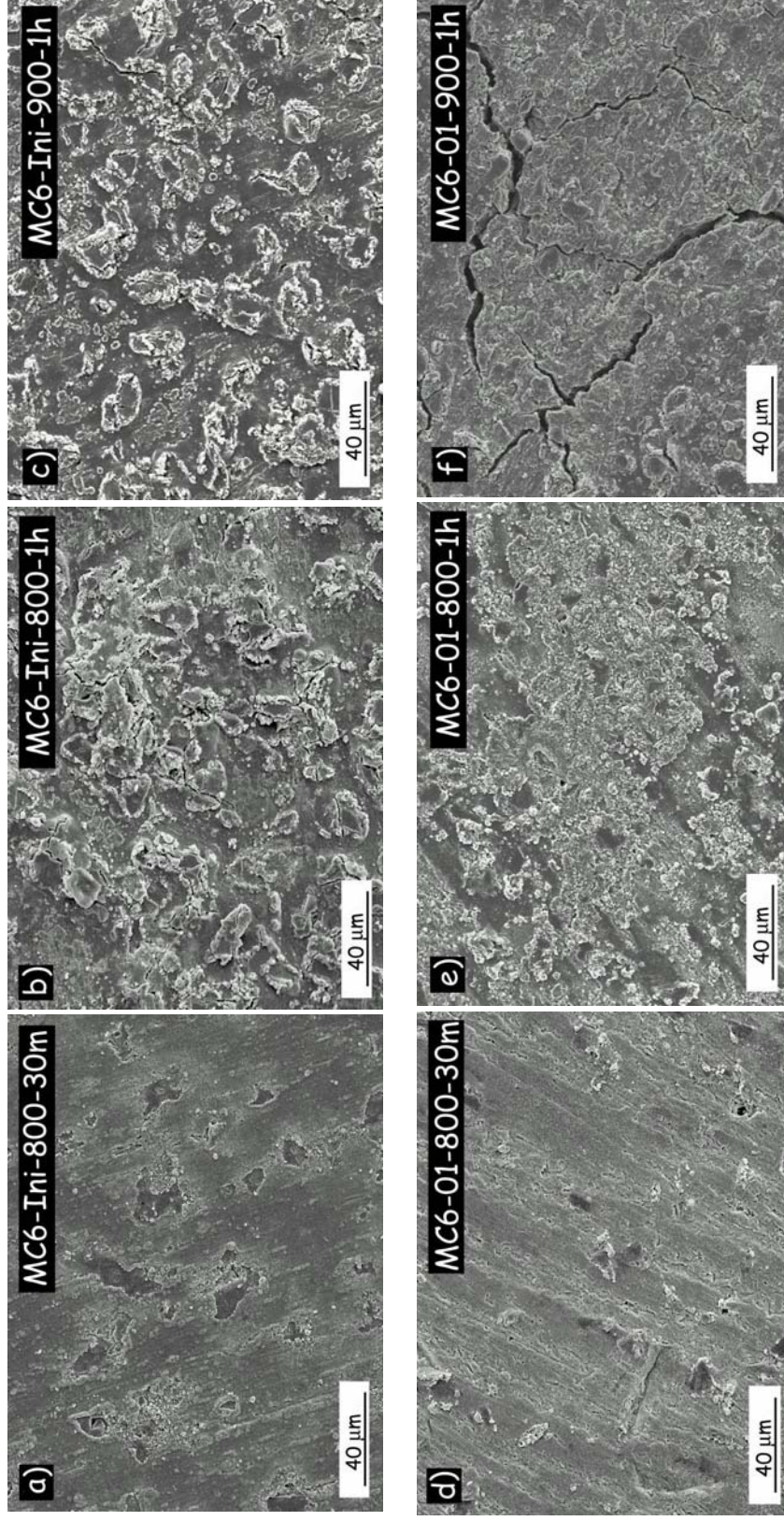


Figura 145. Aspecto superficial después de 70 días de exposición en atmósferas de 98% H.R. y 50°C de los materiales:
a) MC6-Ini-800-30m, b) MC6-Ini-800-1h, c) MC6-Ini-900-1h, d) MC6-01-800-30m, e) MC6-01-800-1h y f) MC6-01-900-1h.

Sin embargo, al aumentar el tiempo y la temperatura de preparación, se incrementa notoriamente el ataque de la intercara matriz/refuerzo y el deterioro de los materiales con tratamiento sol-gel, de manera que, en el material procesado a 900°C y 1 hora, el mayor grado de ataque, favorece el agrietamiento de la película de productos de corrosión (figuras 145 e y f), que posibilita la penetración del medio agresivo y, finalmente el ataque del material desnudo.

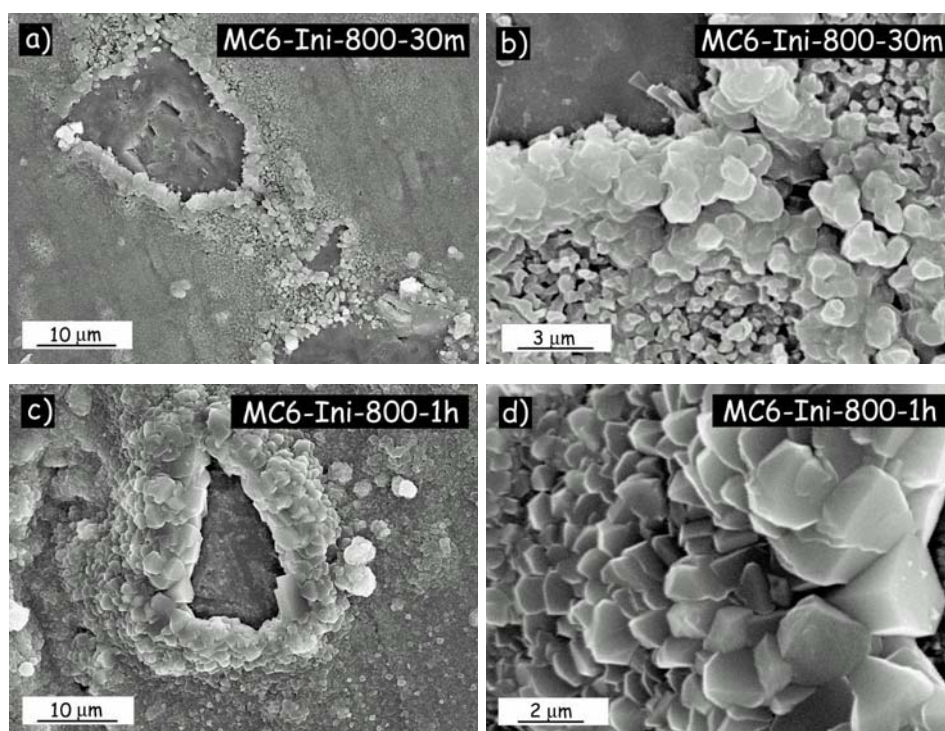


Figura 146. Nucleación de productos de corrosión en la intercara Al/SiCp para los materiales: a) y b) MC6-Ini-800-30m y c) y d) MC6-Ini-800-1h.

Al igual que sucede en los materiales de matriz A3xx.x, la nucleación de los productos de corrosión se encuentra favorecida de forma preferente en la intercara Al/SiCp, como puede ser observado en las figuras 146a y c. La mayor degradación sufrida por los materiales en dicha intercara permite apreciar la estructura cristalina de los productos de corrosión (figuras 146b y d), a diferencia del resto de la matriz donde los núcleos de óxidos detectados son de tamaño inferior.

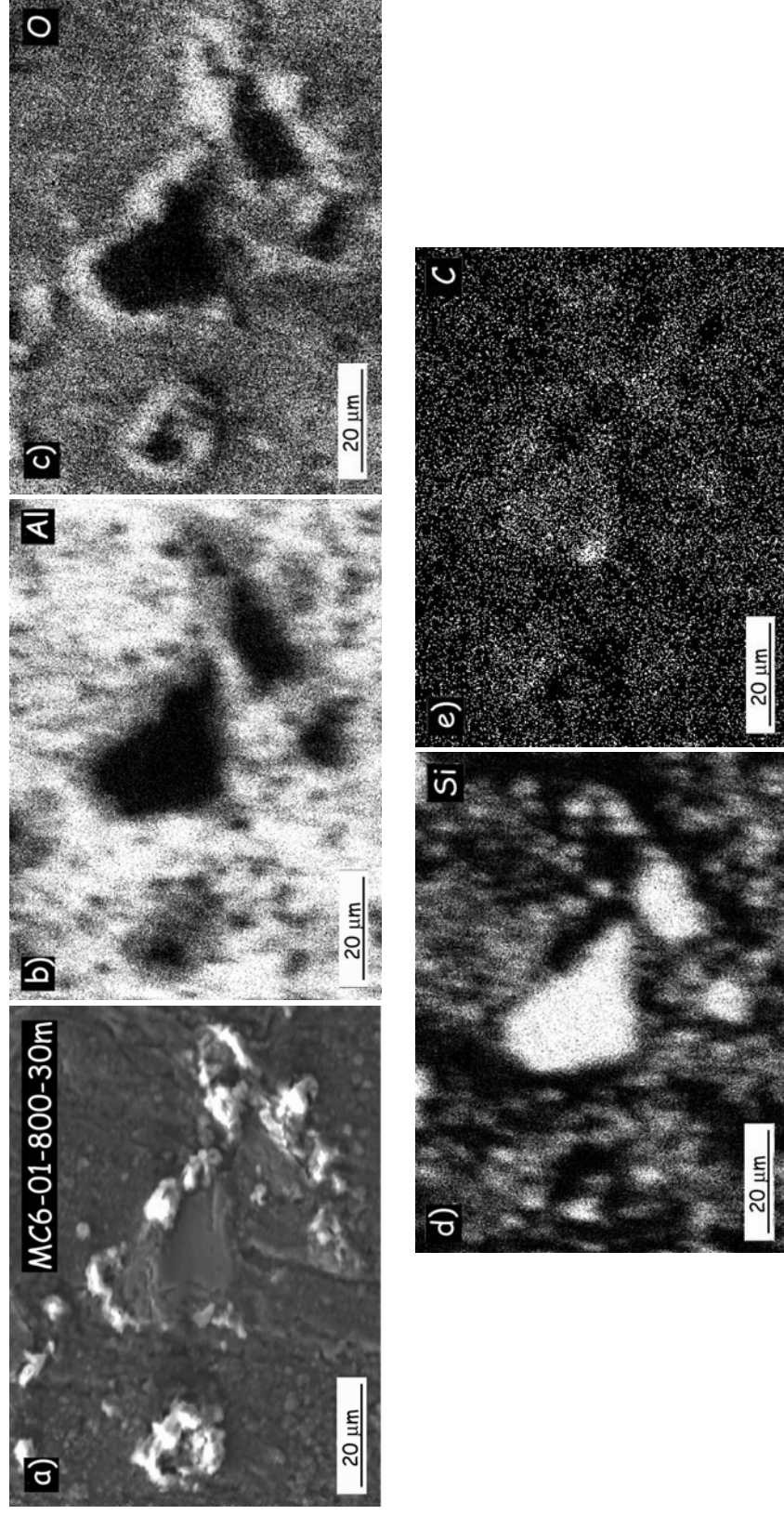


Figura 147. a) Detalle de la nucleación de productos de corrosión en el material MC6-01-800-30m después de 70 días de exposición en atmósfera de 98% H.R. y 50°C. Mapping de RX de los elementos: b) Al, c) O, d) Si y e) C.

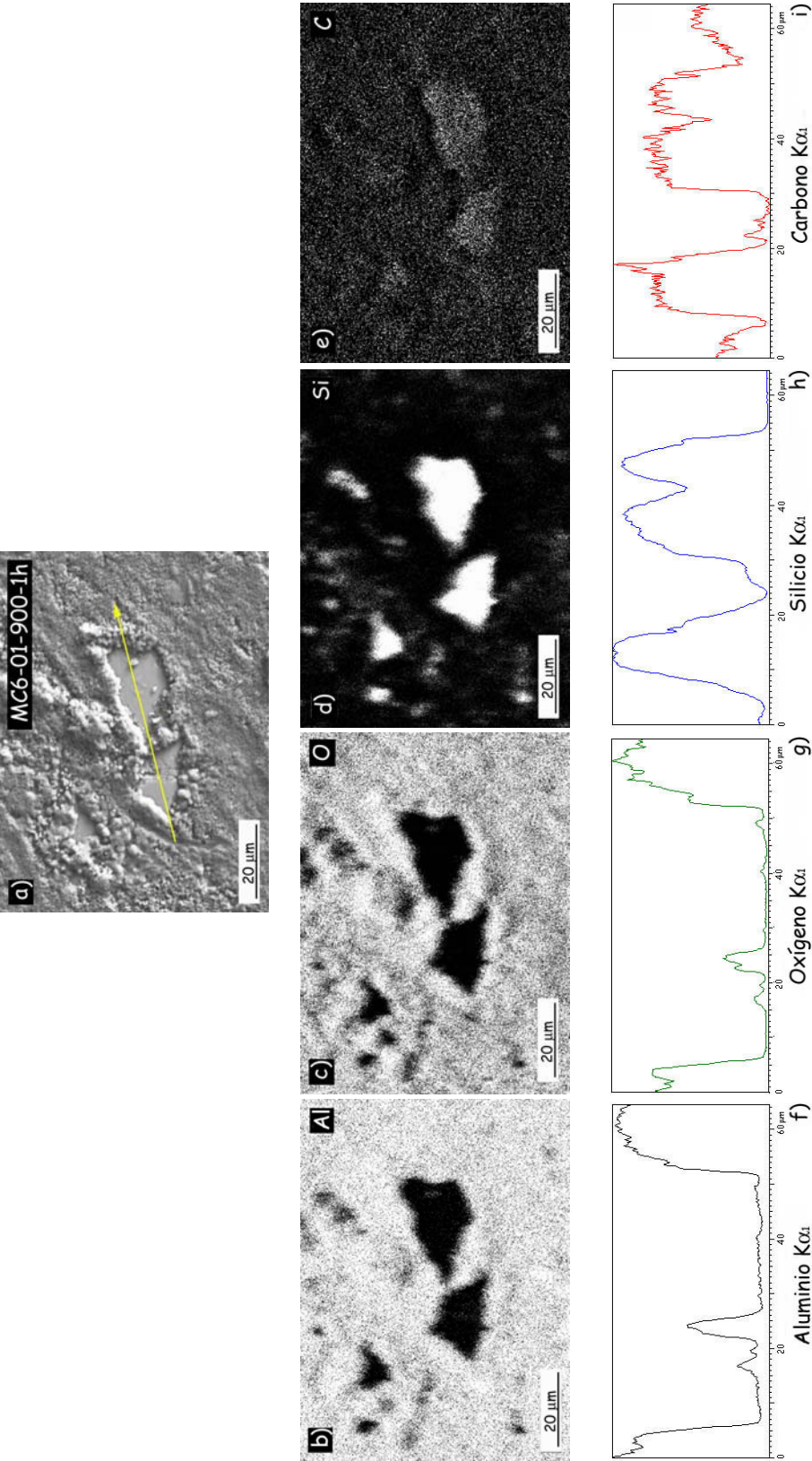


Figura 148. a) Detalle de la nucleación de productos de corrosión en el material MC6-01-900-1h después de 70 días de exposición en atmósfera de 98% H.R. y 50°C. Mapping de RX de los elementos: b) Al, c) O, d) Si y e) C. Profile-line de los elementos: f) Al, g) O, h) Si e i) C.

En las figuras 147 y 148 se muestran los análisis realizados sobre dos detalles de la superficie de los materiales MC6-01-850-30m y MC6-01-900-1h, respectivamente, después de su exposición a la atmósfera agresiva. En ambos casos se aprecia una mayor concentración de oxígeno en la intercara entre la matriz y el refuerzo, mientras que los productos de corrosión están fundamentalmente compuestos por óxidos de aluminio. El análisis por profile-line realizado sobre el material MC6-01-900-1h en la intercara de las partículas de SiCp demuestra la existencia de Al y O y, por tanto, el mayor ataque de dicha región (figuras 148f-i).

Además, observando el mapping correspondiente al oxígeno realizado sobre ambos materiales (figuras 147c y 148c), se confirma la mayor formación de productos de corrosión con el aumento de la temperatura y tiempo de procesado, dentro de los materiales que presentan recubrimiento sol-gel sobre las partículas de refuerzo.

- **Caracterización de los productos de corrosión por DRX**

Los difractogramas de RX obtenidos bajo incidencia rasante permiten demostrar en primer lugar, que el producto de corrosión que se forma fundamentalmente sobre la superficie de todos los materiales es el óxido trihidratado de aluminio, bayerita ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Comparando los materiales que presentan tratamiento 01, se puede apreciar como un aumento de la temperatura y tiempo del proceso de fabricación incrementa la intensidad relativa de los picos correspondientes a dicho óxido (figuras 149 a y c).

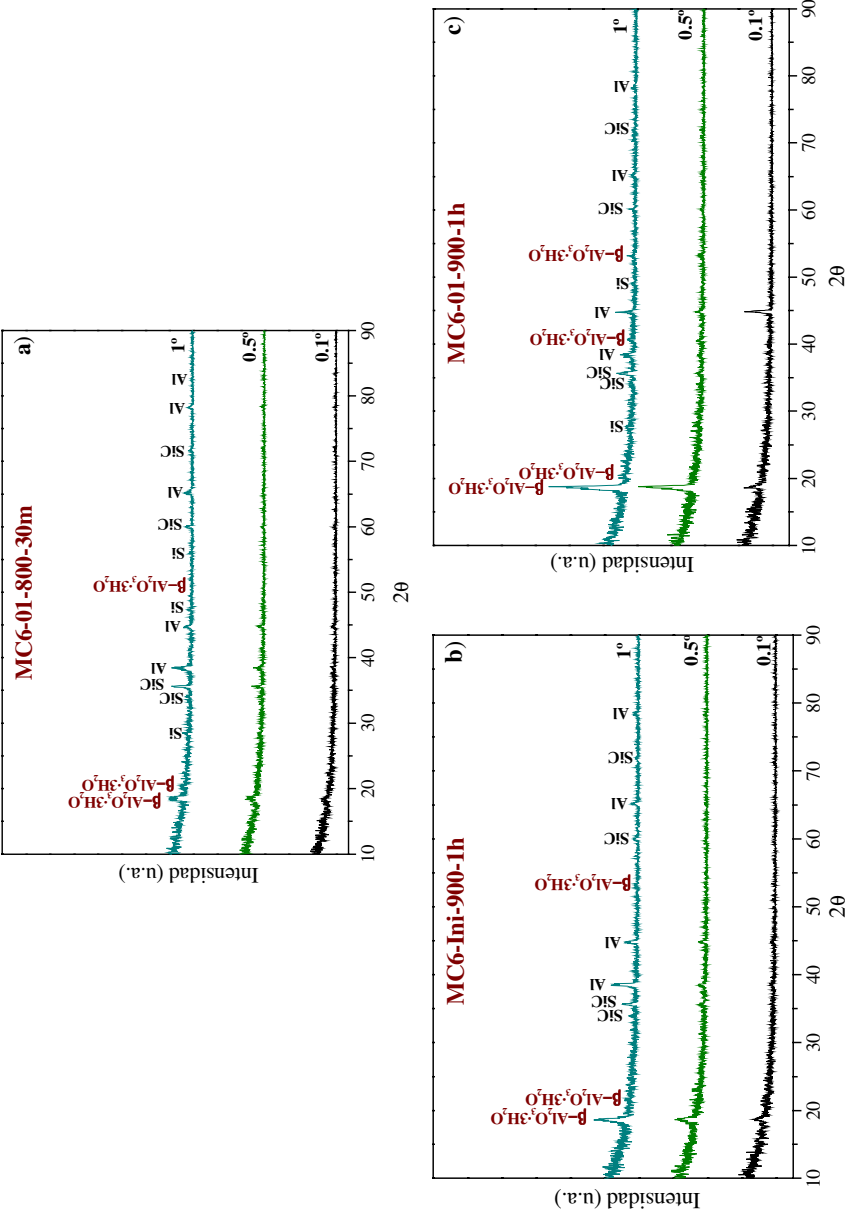


Figura 149. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante después de su exposición a atmósferas de 98% H.R. y 50°C para los materiales: a) MC6-01-800-30m, b) MC6-Ini-900-1h y c) MC6-01-900-1h.

Por otro lado, la aplicación de dicho tratamiento parece también favorecer una mayor formación de productos de corrosión (figuras 149 b y c), excepto para el caso del material MC6-01-800-30m, para el cual la intensidad relativa de los picos de bayerita y, por tanto, su grado de corrosión, son inferiores que para el resto de los materiales corroborando los resultados obtenidos hasta el momento. Como se ha comentado anteriormente, este hecho quizás sea debido a que el recubrimiento de SiO₂ por sol-gel, para estas condiciones, es continuo y estable.

c) CONCLUSIONES PARCIALES

A partir de los resultados obtenidos dentro del estudio sobre la influencia del empleo de recubrimiento por sol-gel sobre las partículas de refuerzo en el comportamiento en atmósferas húmedas de los materiales compuestos AA6061/SiC/20p, se han extraído las siguientes conclusiones:

1. Todos los materiales presentan una cinética potencial de tipo parabólico, cuando se exponen a atmósferas de elevada humedad y temperatura, característica de material que crean sobre su superficie películas de carácter protector.
2. La nucleación de los productos de corrosión se produce, de forma preferente, en la intercara Al/SiCp, siendo el óxido trihidratado de aluminio, bayerita ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), el constituyente principal de la película formada.
3. El empleo de recubrimientos activos por sol-gel de SiO₂ sobre las partículas de SiC reduce la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos, salvo en el caso del material MC6-01-800-30m, para el cual, su aplicación, da a lugar a una significativa mejora tanto en

comportamiento mecánico como electroquímico. La reducción de la temperatura y el tiempo de procesado, parece favorecer la formación de una película continua y adherente de SiO_2 sobre las partículas de SiC, limitando la reactividad existente entre el aluminio y el refuerzo, e incrementando la fortaleza del enlace entre ambas fases y, por tanto, la resistencia a la corrosión del material.

4. El aumento del tiempo y de la temperatura de procesado influyen negativamente sobre la resistencia a corrosión de los materiales que presentan tratamiento, hecho debido posiblemente al aumento de la reactividad de las intercargas SiO_2 /matriz. Mientras, para los materiales que poseen refuerzo en estado de recepción, no se observa ningún tipo de influencia significativa, sobre su comportamiento electroquímico, de ambos parámetros de fabricación.
5. La aplicación del tratamiento sol-gel no parece presentar efectos perjudiciales en cuanto su comportamiento en ambientes de elevada humedad, con relación a la mejora de propiedades mecánicas que ofrece su empleo. Al contrario, la determinación de las condiciones óptimas de procesado puede permitir alcanzar un incremento tanto de la resistencia mecánica como a la corrosión de los materiales.

4.2.4. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS

Debido al elevado coste del proceso de fabricación de los materiales estudiados, se realizaron los ensayos en las condiciones más agresivas de las que se llevaron a cabo sobre los materiales compuestos A3xx/SiC/xxp, es decir, 500°C en atmósfera oxidante. Para este estudio se utilizaron dos materiales adicionales, ambos fabricados a 850°C durante 30 minutos como condiciones de procesado, con y sin tratamiento sol-gel de SiO₂.

a) ENSAYO GRAVIMÉTRICO

En la figura 150 se muestra las curvas de ganancia de masa para los materiales estudiados en atmósfera oxidante a 500°C. Las curvas se ajustan a una ley cinética potencial característica del crecimiento de una película de oxidación de carácter protector.

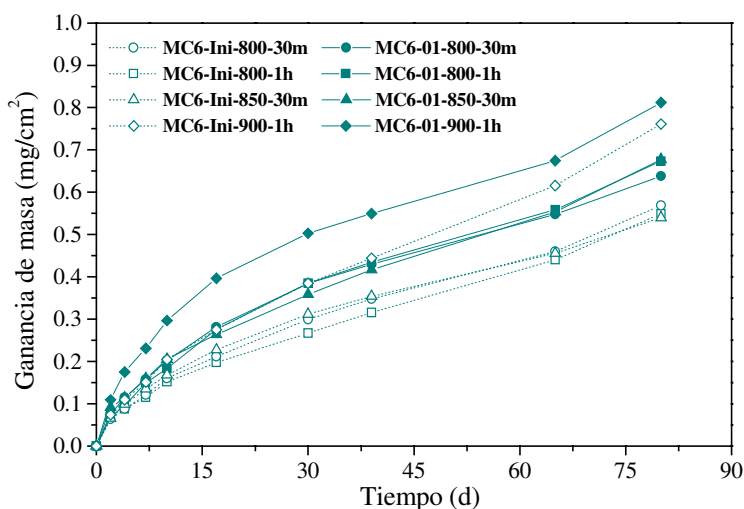


Figura 150. Curvas cinéticas de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación para los materiales objeto de estudio a temperaturas de 500°C.

Es posible apreciar como los materiales que presentan el tratamiento 01, presentan una ganancia de masa ligeramente superior que en el caso de los materiales sin tratamiento alguno, es decir, con partículas en estado de recepción. Se puede concluir, que su posible influencia sobre el proceso de oxidación es bastante débil, siendo el comportamiento bastante similar para todos los materiales, por lo que, la mejora de las características mecánicas del material conseguida por la aplicación de dicho recubrimiento se encontraría justificada.

Tabla 17. *Leyes cinéticas del proceso de oxidación de los materiales después de su exposición durante 80 días a temperaturas de 500°C.*

Material	Ley Cinética: $y = a t^b$ (y (mg/cm ²); t (d))	R ²
MC6-Ini-800-30m	$y = 3.71 \times 10^{-2} t^{0.615}$	0.972
MC6-01-800-30m	$y = 5.71 \times 10^{-2} t^{0.549}$	0.966
MC6-Ini-800-1h	$y = 3.33 \times 10^{-2} t^{0.628}$	0.973
MC6-01-800-1h	$y = 4.78 \times 10^{-2} t^{0.599}$	0.971
MC6-Ini-850-30m	$y = 4.64 \times 10^{-2} t^{0.555}$	0.967
MC6-01-850-30m	$y = 5.08 \times 10^{-2} t^{0.582}$	0.969
MC6-Ini-900-1h	$y = 4.31 \times 10^{-2} t^{0.646}$	0.974
MC6-01-900-1h	$y = 9.29 \times 10^{-2} t^{0.488}$	0.960

Tanto el aumento del tiempo como de la temperatura del proceso de fabricación influyen negativamente, aunque no de forma acusada, sobre la resistencia a la oxidación de los materiales, encontrándose la mayor ganancia en masa para los materiales fabricados a temperaturas de fusión de 900°C y 1 hora de procesado, tanto con recubrimiento sol-gel como en ausencia de él.

En la tabla 17 se reflejan las ecuaciones cinéticas calculadas a partir de una ley potencial $y = at^b$ para todos los materiales después de su exposición en atmósferas oxidantes. Los valores de las constantes cinéticas son relativamente bajos mientras que el exponente se sitúa en valores cercanos a 0.5, por lo que se

confirma que el proceso está controlado por la formación de una película de oxidación de carácter estable y protector. Ambos parámetros cinéticos se ven incrementados por la aplicación del recubrimiento sol-gel, y por el tiempo y temperatura del proceso de fabricación, confirmando los resultados experimentales obtenidos.

b) **CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN**

- **Estudio de la morfología y estabilidad de la película de oxidación**

Debido a la elevada similitud del comportamiento que presentan todos los materiales es de esperar que las posibles diferencias existentes entre los distintos tratamientos sean prácticamente mínimas.

La figura 151 muestra las micrografías de aspecto superficial de cada de los materiales estudiados después del ensayo realizado, pudiéndose destacar, en primer lugar, como el grado de degradación que sufren los materiales es parecido, no observándose ningún tipo de influencia acusada tanto por la aplicación de recubrimientos de SiO₂ como por la variación de las condiciones de procesado del material.

Por otra parte, dicho deterioro es relativamente bajo, siendo posible apreciar en algún caso líneas de desbaste procedentes de la preparación superficial previa. No obstante, las partículas de refuerzo parecen no intervenir en la formación de la película de oxidación quedando expuestas sobre la superficie, por lo que, en un principio podrían romper la continuidad de dicha película y provocar su descohesión. Además, es posible distinguir como la intercara Al/SiCp favorece la nucleación de productos de oxidación, al igual que ocurriera en los materiales de matriz A3xx.x.

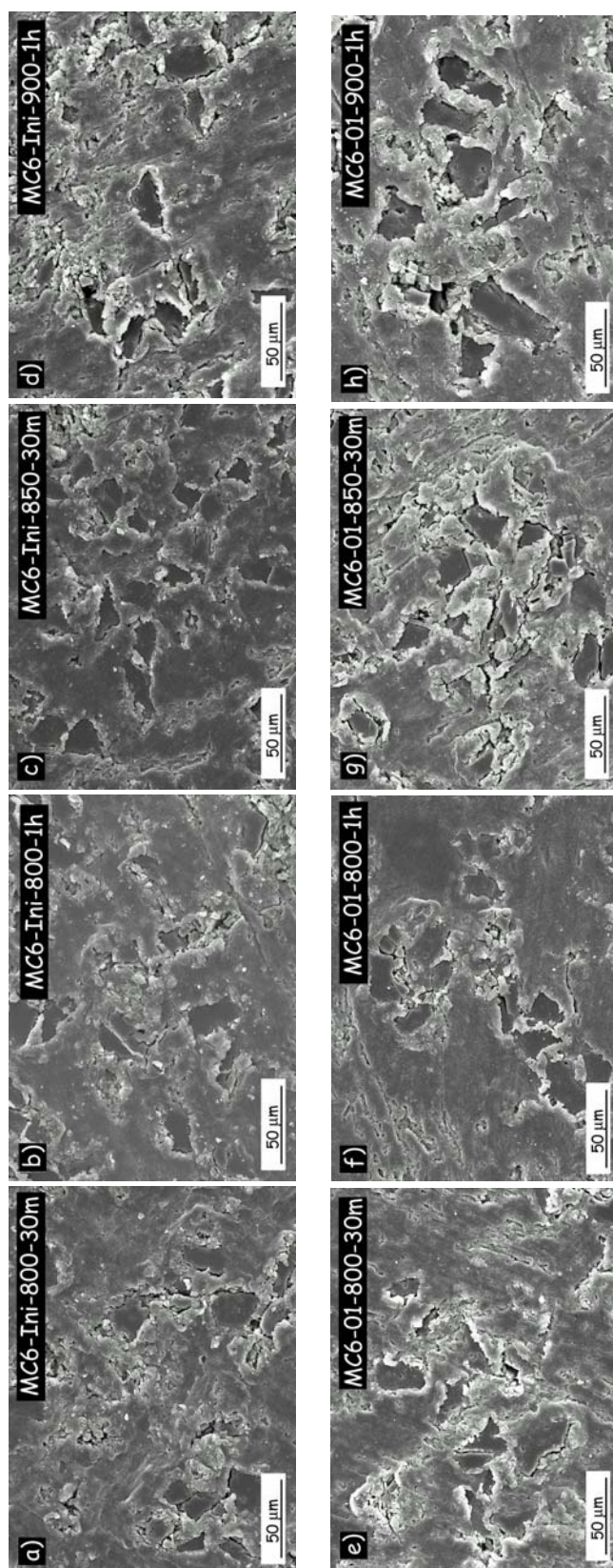


Figura 151. Aspecto superficial después de 80 días de exposición a 500°C de los materiales: a) MC6-Ini-800-30m, b) MC6-Ini-800-1h, c) MC6-Ini-850-30m, d) MC6-Ini-900-1h, e) MC6-01-800-30m, f) MC6-01-800-1h, g) MC6-01-850-30m y h) MC6-01-900-1h

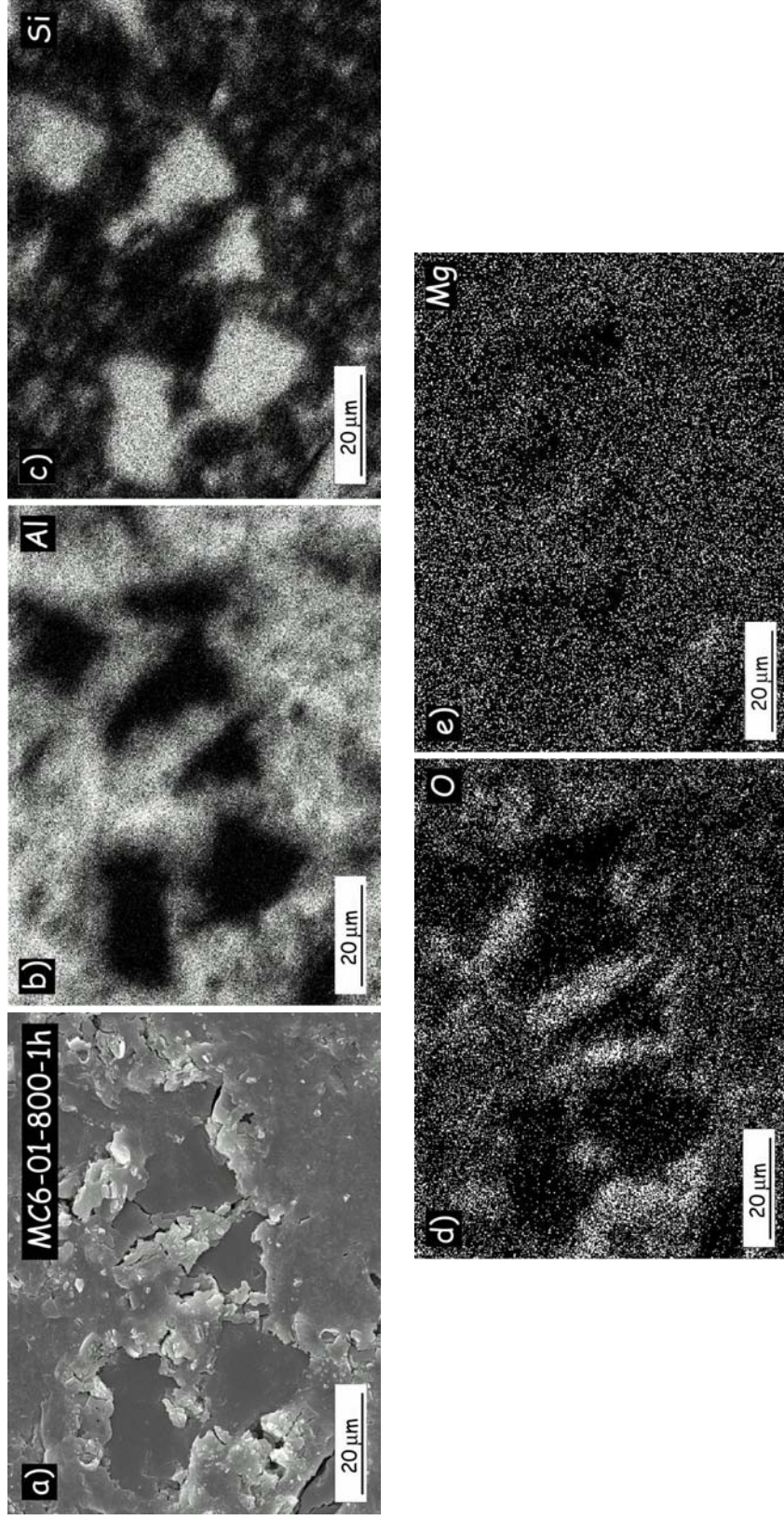


Figura 152. a) Detalle del material MC6-01-800-1h después de su exposición a 500°C durante 80 días. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) O y e) Mg.

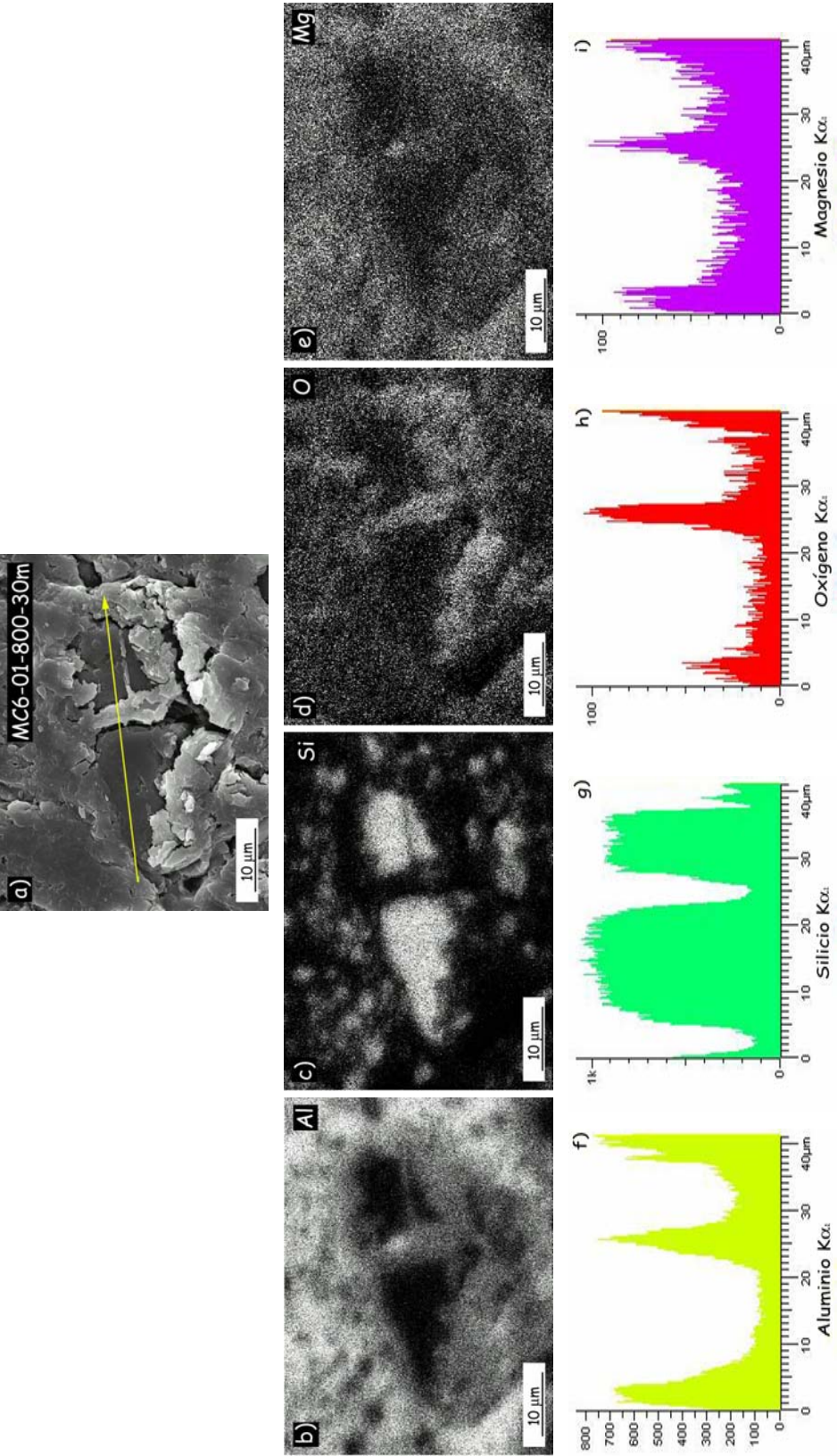


Figura 153. a) Detalle del material MC6-01-800-30m después de 80 días de exposición a 500°C. Mapping de Rayos X de los elementos: b) Al, c) Si, d) O y e) Mg. Profile line de los elementos: f) Al, g) Si, h) O y i) Mg.

A partir de los mapping de RX determinados en la figura 152 para los elementos más representativos del material se puede apreciar como es la matriz de aluminio la que sufre el proceso oxidativo, mientras que el refuerzo permanece prácticamente inalterado.

La superficie de la matriz aparece recubierta de productos de oxidación principalmente en forma de óxidos de Mg y Al, mientras que la región donde se encuentran más favorecidos, tanto el proceso de nucleación como de crecimiento de productos de oxidación, se sitúa en torno a las intercaras Al/SiCp, debido probablemente a la mayor concentración de defectos que presenta y a la presencia inicial de óxidos de composición similar a los posteriormente formados, factores que aceleran el proceso oxidativo del material.

Tanto los mapping de RX como el profile-line realizados en torno a las partículas de refuerzo sobre el material MC6-01-800-30m confirman la presencia de elevadas cantidades de Mg, Al y O en la vecindad del SiC (figura 153). Los análisis demuestran la formación de MgO y MgAl_2O_4 y posiblemente Al_2O_3 , en las zonas preferentes de ataque, es decir, en las intercaras matriz/refuerzo.

Sin embargo, no se detecta SiO_2 en la superficie del refuerzo. Estudios previos han permitido observar la existencia de una reacción interfacial producida entre el aluminio en estado fundido y el SiO_2 procedente del recubrimiento, para dar lugar a aluminosilicatos de carácter vítreo, cuya formación puede ser la causa de la posible ausencia del recubrimiento después de la fabricación del material [290]. Tampoco se debe descartar la posibilidad de formación de óxidos de magnesio y aluminio observados al caracterizar el material, y que también han sido detectados por otros investigadores [141-147].

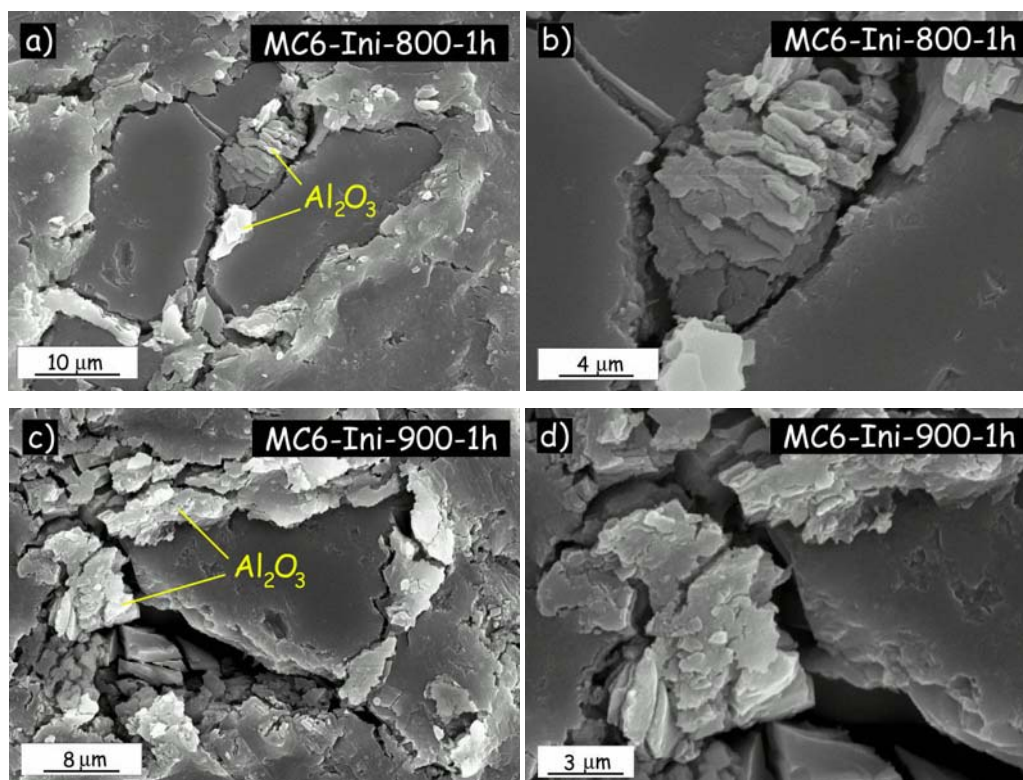


Figura 154. a) Detalle la nucleación del crecimiento de óxidos en la intercara de los materiales: a y b) MC6-Ini-800-1h y c) y d) MC6-Ini-900-1h.

En la figura 154 se muestran varios detalles del crecimiento de los productos de oxidación en la intercara Al/SiCp a temperaturas de fabricación de 800 y 900°C para tiempos de 1 hora sin tratamiento de recubrimiento por sol-gel. En ambos casos, se ha detectado la formación de óxidos de aluminio y magnesio en esta región, al igual que sucede en los materiales que presentan tratamiento 01. Como la única diferencia establecida entre los dos tipos de materiales reside en las propiedades de la intercara Al/SiCp, la reducción de la resistencia a la oxidación observada por la aplicación del tratamiento sol-gel, podría asociarse a la formación inicial, en dicha región y en presencia de SiO₂, de óxidos ricos en aluminio y magnesio durante el proceso de fabricación. Su formación activaría la nucleación y crecimiento de dichos óxidos en la intercara Al/SiCp durante la exposición del material a elevadas temperaturas, acelerando, aunque sólo ligeramente, la degradación del material.

No obstante, el estudio sobre la naturaleza química de la intercara Al/SiCp todavía está sujeto a varios análisis y no existen resultados concluyentes hasta la fecha, aunque se puede decir que la aplicación del tratamiento sol-gel no parece presentar efectos perjudiciales en cuanto su resistencia a elevadas temperaturas, con relación a la mejora de propiedades mecánicas que puede ofrecer su empleo.

Finalmente, mediante el análisis por microscopía electrónica es difícil apreciar algún tipo de influencia de la temperatura de fabricación sobre la resistencia a la oxidación de estos materiales, debido a que su comportamiento es bastante similar.

- **Caracterización de los productos de corrosión por DRX**

En la figura 155 se muestran los difractogramas de RX obtenidos para los materiales fabricados en condiciones de 900°C y 1 hora con y sin tratamiento sol-gel tanto por incidencia rasante variable como normal. La película formada sobre los materiales está constituida por los óxidos γ -Al₂O₃, MgAl₂O₄ y MgO, aunque su abundancia es relativamente baja, por lo que el proceso oxidativo que tiene lugar es de baja intensidad, teniendo en cuenta que el análisis corresponde a los materiales que sufren mayor deterioro.

La baja intensidad relativa de los picos detectados pertenecientes a los óxidos formados, tanto por incidencia rasante como normal, impide obtener información relativamente sólida sobre la abundancia de dichos óxidos en cada uno de los materiales y, por tanto, el distinto grado de deterioro que presentan.

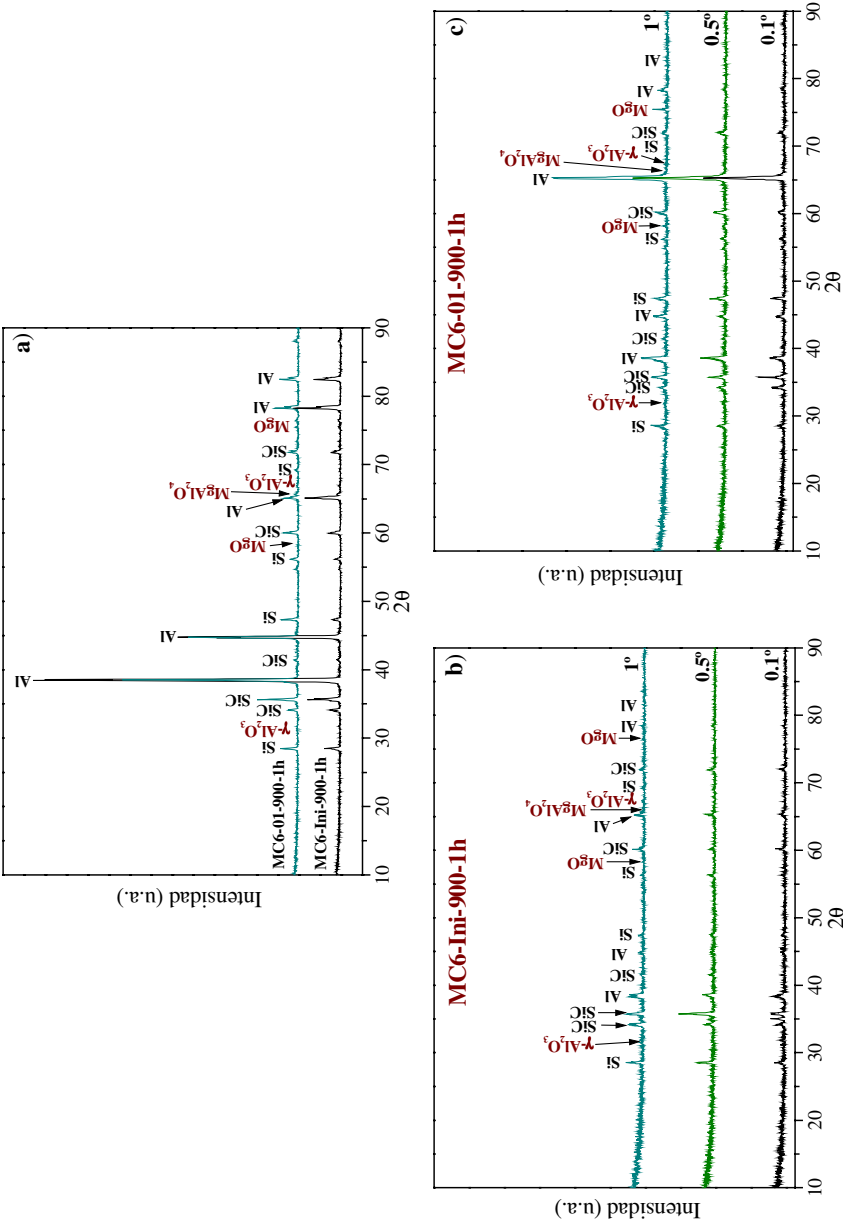


Figura 155. Difractogramas de RX: a) bajo incidencia normal y b) y c) bajo incidencia rasante variable, para los materiales fabricados a 900°C y 1 hora después de su exposición a 500°C durante 80 días.

c) CONCLUSIONES PARCIALES

A partir del estudio basado en el comportamiento frente a la oxidación a elevadas temperaturas de materiales compuestos AA6061/SiC/20p, con y sin recubrimiento de SiO₂ sobre las partículas de refuerzo, se pueden extraer varias conclusiones:

1. Los materiales ensayados poseen una elevada resistencia a la oxidación a altas temperaturas, y presentan una cinética potencial de tipo parabólico característico de materiales que crean sobre su superficie películas de carácter estable y protector.
2. La nucleación de los productos de oxidación se produce en la intercara Al/SiCp de forma preferente, en forma de γ -Al₂O₃, MgO y MgAl₂O₄.
3. El empleo de recubrimientos activos por sol-gel de SiO₂ reduce ligeramente la resistencia a la oxidación de los materiales. La presencia inicial de óxidos ricos en magnesio en la intercara Al/SiCp, parece activar la nucleación y el crecimiento de productos de oxidación de composición similar a los originales en esta región.
4. Tanto el aumento del tiempo como de la temperatura de procesado influyen negativamente, aunque no de forma acusada, sobre la resistencia a la oxidación de los materiales.
5. La aplicación del tratamiento sol-gel no parece presentar efectos perjudiciales en cuanto su comportamiento a elevadas temperaturas, con relación a la posible mejora de propiedades mecánicas que ofrece su empleo.



5. CONCLUSIONES **FINALES**

*“Si así fue, así pudo ser, si así fuera, así podría ser,
pero como no es, no es. Eso es lógica”.*

Lewis Carroll

5. CONCLUSIONES FINALES

El estudio basado en la resistencia a la corrosión de materiales compuestos de matriz A3xx.x reforzados con distintos porcentajes en volumen de partículas de SiC, en los medios en los cuales pueden encontrar habitual aplicación, permite obtener las siguientes conclusiones:

1. La resistencia a la corrosión de los materiales disminuye, en general, para todos los medios de ensayo, con el aumento en volumen de refuerzo y la presencia de Cu y Ni en la composición de la matriz.
2. La adición de SiC modifica la distribución de las fases presentes en la microestructura, acelerando la nucleación de compuestos intermetálicos en la intercara matriz/refuerzo, normalmente de naturaleza catódica, alterando también el comportamiento electroquímico del material compuesto, al localizar el ataque y la nucleación de productos de corrosión en dicha región. Su presencia además, impide la continuidad y formación de películas superficiales de características protectoras, al inducir la generación de tensiones y agrietamientos, lo cual favorece la aparición de ciclos de crecimiento/desprendimiento de dicha película, que provocan la degradación continua del material y confiere al proceso de corrosión un carácter autocatalítico.
3. La presencia de Cu y Ni en la composición de la matriz permite la precipitación de compuestos intermetálicos ricos en ambos elementos y de naturaleza fuertemente catódica con respecto a la matriz, que incrementan la degradación del material por formación de pares galvánicos, acelerando la disolución del aluminio y la formación de productos de corrosión sobre la superficie del material. En presencia de partículas de refuerzo, se potencia la degradación del material, ya que se

crea un efecto sinérgico entre ambos constituyentes, que acelera la formación de una película de productos de corrosión de mayor espesor y que está sujeta a la aparición de ciclos de crecimiento/desprendimiento, por lo que el proceso autocatalítico de degradación es de mayor intensidad. Además, su localización, normalmente en las proximidades de las partículas de refuerzo, potencia también la disolución de las intercaras Al/SiCp, reduciendo la eficacia de la transmisión de esfuerzos entre la matriz y las partículas.

Finalmente, del estudio de la influencia de la aplicación de recubrimientos activos por sol-gel de SiO₂ sobre las partículas de refuerzo, en la resistencia a la corrosión de materiales compuestos AA6061/SiC/20p, se concluye que:

1. Tanto el aumento del tiempo como de la temperatura de procesado influyen negativamente, aunque no de forma acusada, sobre la resistencia a la corrosión, posiblemente debido a un aumento de la reactividad de las intercaras SiO₂/matriz.
2. La reducción de la temperatura y el tiempo de procesado, parece favorecer la deposición de una película continua y adherente de SiO₂ sobre las partículas de SiC, limitando la reactividad existente entre el aluminio y el refuerzo. Es posible que si se consigue optimizar la deposición de SiO₂, pueda mejorarse tanto las propiedades mecánicas como de resistencia a la corrosión. Por tanto, es de interés seguir investigando sobre las potenciales aplicaciones de los recubrimientos sol-gel.



6. PROBLEMÁTICA **PENDIENTE**

*"El pesimista se queja del viento; el optimista
espera que cambie, el realista ajusta las velas".*

William Arthur Ward

6. PROBLEMÁTICA PENDIENTE

El deterioro de la resistencia a la corrosión observada en los materiales compuestos, por la presencia de compuestos intermetálicos catódicos respecto a la matriz y por la adición de partículas de refuerzo, plantea la necesidad de desarrollar métodos de protección frente a la corrosión mediante los cuales optimizar el comportamiento electroquímico del material, ya sea, por la deposición de recubrimientos que anulen parcial o totalmente el efecto catódico de los compuestos intermetálicos, o por la aplicación de tratamientos que potencien la mojabilidad del refuerzo y mejoren la adhesión dentro de la microestructura. Otra cuestión que se plantea es la viabilidad económica de la aplicación de tratamientos adicionales para mejorar el comportamiento de un material que ya de por sí presenta un elevado coste de fabricación inherente.

La utilización de sales de elementos lantánidos como inhibidores catódicos, en primer lugar, y la aplicación de tratamientos por sol-gel, tanto en el recubrimientos de refuerzos como en la deposición de películas superficiales protectoras, tienen mucho que decir en este aspecto. Ambos tipos de tratamientos presentan un futuro bastante prometedor relacionado con la mejora de la resistencia a la corrosión, de forma que su optimización puede permitir aprovechar y potenciar las excelentes prestaciones mecánicas de los materiales compuestos. Además, potencialmente, son los dos tratamientos con posible aplicación a escala industrial más adecuados con el fin de abaratar los costes del proceso de fabricación.



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

*"Nadie es como otro. Ni mejor ni peor.
Y si dos están de acuerdo es por un malentendido".*

Jean Paul Sartre

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Akbulut, M. Durman y F. Yilmaz. *Scripta Materialia*, **36** (1997), p. 835.
- [2] A. Manzano-Ramírez, F. Ruiz y A. Magallanes-Castañeda. *Revista de Metalurgia de Madrid*, **32** (1996), p. 359.
- [3] P.B. Prangnell, A.J. Reeves, T.W. Clyne y W.M. Stobbs. *Proc. 2nd European Conference on Advanced Materials and Processes (EUROMAT'91)*, Advanced Structural Materials (Ed. T.W. Clyne y P.J. Withers). Cambridge, Reino Unido, 1991. **Vol. 2**, p. 215.
- [4] B.C. Pai, R.M. Geetha Ramani y K.G. Satyanarayana. *Journal of Materials Science*, **30** (1995), p. 1903.
- [5] A.D. McLeod y C.M. Gabryel. *Metallurgical Transactions*, **23A** (1992), p. 1279.
- [6] R. Asthana. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **5** (1997), p. 251.
- [7] R. Asthana. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **5** (1997), p. 339.
- [8] D.J. Weiss. *Advanced Materials and Processes*, **153(3)** (1998), p. 29.
- [9] K.A. Lucas y H. Clarke. *Corrosion of Aluminium-based Metal Matrix Composites*, John Wiley & Sons, Inc., 1993. **Capítulo 1**, p. 1.
- [10] N. Han, G. Pollard y R. Stevens. *Proc. 2nd European Conference on Advanced Materials and Processes (EUROMAT' 91)*. Advanced Structural Materials (Ed. T.W. Clyne y P.J. Withers). Cambridge, Reino Unido, 1991. **Vol. 2**, p. 208.

- [11] J.C. Lee, J. Lee, H.I. Lee. *Scripta Materialia*, **35** (1996), p. 721.
- [12] P.K. Rohatgi. *Interfaces in metal matrix composites*, (Ed. A.K. Dhingra y S.G. Fishman). The Metallurgical Society Inc., 1986. p. 185.
- [13] U. Cöcen, K. Önel e I. Özdemir. *Composites Science and Technology*, **57** (1997), p. 801.
- [14] D.M. El-Baradie, O.A. El-Shahat y A.N.A. El-Azim. *Journal of Materials Processing Technology*, **79** (1998), p. 1.
- [15] J.W. Kaczmar, K. Pietrzak y W. Wlosinski. *Journal of Materials Processing Technology*, **106** (2000), p. 58.
- [16] P.K. Rohatgi. *Journal of Metals*, **43** (1991), p. 10.
- [17] O. Salas, H. Ni, V. Jayaram, K.C. Vlach, C.G. Levi y R. Mehrabian. *Journal Materials Research*, **6** (1991), p. 1964.
- [18] K.C. Vlach, O. Salas, H. Ni, V. Jayaram, C.G. Levi y R. Mehrabian. *Journal of Materials Research*, **6** (1991), p. 1982.
- [19] D.J. Lloyd. *International Materials Reviews*, **39** (1994), p. 1.
- [20] W.H. Hunt Jr. *Journal of Metals*, **45** (1993), p. 18.
- [21] J.V. Foltz. *Advanced Materials and Processes*, **154(6)** (1998), p. 19.
- [22] L. Pinto y E. Zschech. *Materials Science Forum*, **217** (1996), p. 1593.
- [23] B. Maruyama. *Advanced Materials and Processes*, **155(6)** (1999), p. 47.

- [24] I. J. Polmear. *Light Alloys. Metallurgy of the Light Metals*, Tercera Edición, Metallurgy and Materials Science (Ed. R. Honeycombe y P. Hancock), Arnold Ed., Londres, 1995.
- [25] C. Davies. *Advanced Materials and Processes*, **155(5)** (1999), p. 25.
- [26] J. Goñi, I. Mitxelena y J. Coletto. *Materials Science and Technology*, **16** (2000), p. 746.
- [27] W.W. Scott Jr. *Advanced Materials and Processes*, **151(6)** (1997), p. 19.
- [28] F. Bonollo, L. Ceschini, G.L. Garagnani, G. Palombarini y A. Zambon. *Materials Science and Technology*, **10** (1994), p. 486.
- [29] S.Y. Yu e I. Ishii. *Material Transaction*, **27A** (1996), p. 2653.
- [30] O.P. Modi, B.K. Prasad, A.K. Jha, S. Das, R. Dasgupta y M. Singh. *Zeitschrift fur Metallkunde*, **90** (1999), p. 194.
- [31] S. Das, D.P. Mondal, O.P. Modi y R. Dasgupta. *Wear*, **231** (1999), p. 205.
- [32] S. Das, D.P. Mondal, R. Dasgupta, B.K. Prasad. *Wear*, **236** (1999), p. 295.
- [33] H.S. Lee, J.S. Yeo, S.H. Hong, D.J. Yoon y K.H. Na. *Journal of Materials Processing Technology*, **113** (2001), p. 202.
- [34] M.M. Haque y A. Sharif. *Journal of Materials Processing Technology*, **118** (2001), p. 69.
- [35] M.M. Haque y M.A. Maleque. *Journal of Materials Processing Technology*, **77** (1998), p. 128.

- [36] M.M. Myshlyaev, H.J. McQueen y E.V. Konopleva. *Materials Science and Technology*, **14** (1998), p. 939.
- [37] J.E. Allison y G.S. Cole. *Journal of Metals*, **45** (1993), p. 19.
- [38] T. Zeuner, P. Stojanov, P.R. Sahm, H. Ruppert y A. Engels. *Materials Science and Technology*, **14** (1998), p. 857.
- [39] O.A. Hamed, M.A. Shady y A.R. El-Desouky. *Materials and Design*, **22** (2001) p. 473.
- [40] M. Fujine, T. Kaneko y J. Okijima. *Advanced Materials and Processes*, **143(6)** (1993), p. 20.
- [41] A. Mortensen y M.J. Koczak. *Journal of Metals*, **45** (1993), p. 10.
- [42] V.M. Kevorkijan. *Advanced Materials and Processes*, **155(5)** (1999), p. 27.
- [43] R.J. Young. *Interdisciplinary Science Reviews*, **24** (1999), p.58.
- [44] V.M. Kevorkijan. *Journal of Metals*, **51** (1999), p. 54.
- [45] C. Badini, M. La Vecchia, P. Fino y P. Cobelli. *Materials Science and Technology*, **16** (2000), p. 681.
- [46] T. Fan, D. Zhang, Z. Shi, R. Wu, T. Shibayangai, M. Naka y H. Mori. *Journal of Materials Science*, **34** (1999), p. 5175.
- [47] E.H. Hollingsworth y H.Y. Hunsicker. *Corrosion*, Novena Edición, Metals Handbook, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1987. **Vol. 13**, p. 583.

- [48] C.C. Chang, D.B. Fraser, M.J. Grieco, T.T. Sheng, S.E. Haszko, R.E. Kerwin, R.B. Marcus y A.K. Sinha. *Journal of the Electrochemical Society*, **125** (1978), p. 787.
- [49] A.R. Mendoza y F. Corvo. *Corrosion*, **42** (2000), p. 1123.
- [50] Z. Szklarska-Smialowska. *Corrosion Science*, **41** (1999), p. 1743.
- [51] A.S. Bermúdez, L.E. Recarey, G.R. González, F.B. Alvela y S.U. Madriñan. *Proc. 15th International Corrosion Congress: Frontiers in Corrosion Science and Technology*, Granada, España, 22-27 Septiembre 2002. Paper No. 123.
- [52] K. Shimizu, G.M. Brown, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson y G.C. Wood. *Corrosion Science*, **41** (1999), p. 1835.
- [53] A.M. McKissick, A.A. Adams y R.T. Foley, *Journal of Electrochemical Society*, **117** (1970), p. 1459.
- [54] O. Seri. *Corrosion Science*, **36** (1994), p. 1789.
- [55] A. Berzins, R.T. Lowson y K.J. Mirans. *Australian Journal Chemistry*, **30** (1977), p. 1891.
- [56] C. Blanc, B. Lavelle y G. Mankowski. *Corrosion Science*, **39** (1997), p. 495.
- [57] Z. Ahmad, P.T. Paulette y B.J.A. Aleem. *Journal of Materials Science*, **35** (2000), p. 2573.
- [58] M. Morcillo, E. Almeida y B. Rosales. *Aluminium*, **76** (2000), p. 316.

- [59] M. Morcillo, E. Almeida y B. Rosales. *Aluminium*, **76** (2000), p. 610.
- [60] T. Hagyar y J. Williams. *Transaction Faraday Society*, **57** (1961), p. 2288.
- [61] Kai P. Wong y R.C. Alkire. *Journal of Electrochemical Society*, **137** (1990), p. 3010.
- [62] R. Foley y N. Nguyen. *Journal of Electrochemical Society*, **129** (1982), p. 464.
- [63] A.J. Sedrilks, J.A.S. Green y D.L. Novak. *Corrosion*, **27** (1971), p. 198.
- [64] J.L. Rosenfeld y J.K. Marshakov. *Corrosion*, **20** (1964), p. 115.
- [65] A. Alavi y R.A. Cottis. *Corrosion Science*, **27** (1987), p. 443.
- [66] M.R. Rynders, C.H. Paik, R. Ke y R.C. Alkire. *Journal of Electrochemical Society*, **141** (1994), p. 1439.
- [67] V. Kucera y E. Mattson. *Atmospheric corrosion in Corrosion Mechanism* (Ed. M. Dekker), Nueva York, USA, 1987. p. 211.
- [68] H. Kaesche. *Localized corrosion* (Ed. R. Staehle, B. Brown, J. Kruger y A. Agrawal), NACE, Houston, USA, 1974. p. 516.
- [69] S.T. Pride, J.R. Scully y J.L. Hudson. *Journal of Electrochemical Society*, **141** (1994), p. 3028.
- [70] D.W. Buzza y R.C. Alkire. *Journal of Electrochemical Society*, **142** (1995), p. 1104.
- [71] S.Y. Yu e I. Ishii. *Material Transaction*, **27A** (1996), p. 2653.

- [72] J.R. Scully, T.O. Knight, R.G. Buchheit y D.E. Peebles. *Corrosion Science*, **35** (1993), p. 185.
- [73] M.G.A. Khedr y A.M.S. Lashien. *Corrosion Science*, **33** (1992), p. 137.
- [74] M. Büchler, T. Watari y W.H. Smyrl. *Corrosion Science*, **42** (2000), p. 1661.
- [75] V. Guillaumin y G. Mankowski. *Corrosion Science*, **42** (2000), p. 105.
- [76] A. Conde y J. de Damborenea. *Corrosion Science*, **39** (1997), p. 295.
- [77] K. Nisancioglu. *Journal of Electrochemical Society*, **137** (1990), p. 69.
- [78] O. Seri. *Proc. 15th International Corrosion Congress: Frontiers in Corrosion Science and Technology*, Granada, España, 22-27 Septiembre 2002. Paper No. 751.
- [79] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, G. Cifedo, M. Marcos, J. Pérez y M.A. Rodríguez. *Proc. V Reunión Nacional de Materiales, Tendencias de la Ciencia de los Materiales*, Cádiz, 15-17 Octubre 1996. p. 222.
- [80] H. Tanihata, T. Sugawara, K. Matsuda y S. Ikeno. *Journal of Materials Science*, **34** (1999), p. 1205.
- [81] B. Mazurkiewicz y A. Piotrowski. *Corrosion Science*, **23** (1983), p. 697.
- [82] T.M. Yue, Y.X. Wu y H.C. Man. *Journal of Materials Science*, **19** (2000), p. 1003.
- [83] R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. McKenzie y G.L. Zender. *Journal of Electrochemical Society*, **144** (1997), p. 2621.

- [84] V. Guillaumin y G. Mankowski. *Corrosion Science*, **41** (1999), p. 421.
- [85] M.A. Alodan y W.H. Smyrl. *Journal of Electrochemical Society*, **145** (1998), p. 1571.
- [86] H. Bönhi y H.H. Uhlig. *Journal of Electrochemical Society*, **116** (1969), p. 906.
- [87] F. Gnecco y A.M. Beccaria. *British Corrosion Journal*, **34** (1999), p. 57.
- [88] R. Vera, R. Schrebler, G. Layana, F. Orellana y A. Olguín. *Revista de Metalurgia de Madrid*, **34** (1998), p. 268.
- [89] P. Traverso y A.M. Beccaria. *Surface and Interface Analysis*, **26** (1998), p. 524.
- [90] C. Blanc y G. Mankowski. *Corrosion Science*, **39** (1997), p. 949.
- [91] J. Cembrero, M. Perales, M. Pascual y J. Moreno. *Proc. 15th International Corrosion Congress: Frontiers in Corrosion Science and Technology*, Granada, España, 22-27 Septiembre 2002. Paper No. 402.
- [92] P. Rohatgi y R. Asthana. *Journal of Metals*, **43** (1991), p. 35.
- [93] R.C. Paciej y V.S. Agarwala. *Corrosion*, **44** (1988), p. 680.
- [94] R.J. Arsenault y R.M. Fisher. *Scripta Metallurgica*, **17** (1983), p. 67.
- [95] R.J. Arsenault y R.M. Fisher. *Scripta Metallurgica*, **17** (1983), p. 67.
- [96] G. Ramani, R.M. Pillai, G.C. Pai y K.G. Satyanarayana. *Scripta Metallurgica et Materialia*, **28** (1993), p. 405.

- [97] J. England e I. W. Hall. *Scripta Metallurgica*, **20** (1986), p. 697.
- [98] P.P. Trzaskoma. *Proc. Conference on Environmental Effects on Advanced Materials*. Minerals, Metals & Materials Soc., Washington D.C., USA, 1991. p. 249.
- [99] M. Vogelsang. *Metallurgical Transactions*, **17A** (1986), p. 379.
- [100] S.R. Nutt y R.W. Carpenter. *Materials Science and Engineering*, **75** (1985), p. 169.
- [101] S.L. Pohlman. *Corrosion*, **34** (1978), p. 156.
- [102] K.A. Lucas y H. Clarke. *Corrosion of Aluminium-based Metal Matrix Composites*, John Wiley & Sons, Inc., 1993. **Capítulo 3**, p 49.
- [103] M. Metzger y S.G. Fishman. *Indian Engineering Chemistry*, **22** (1983), p. 296.
- [104] T. Otani. *Dissertation Abstracts International*, **49** (1988), p. 4490.
- [105] R.L. Deuis, L. Green, C. Subramanian e Y.M. Yellup. *Journal of Materials Science Letters*, **16** (1997), p. 440.
- [106] R.L. Deuis, L. Green, C. Subramanian e Y.M. Yellup. *Corrosion*, **53** (1997), p. 880.
- [107] J.M.G. de Salazar, A. Ureña, S. Manzanedo y M.I. Barrena. *Corrosion Science*, **41** (1999), p. 529.
- [108] A.J. Sedricks. *Metallurgical Transactions*, **2** (1971), p. 871.

- [109] S.L. Pohlman. *Corrosion* 77, NACE, Houston, USA, 1977. Paper No. 30.
- [110] J.M. Evans y D.M. Braddick. *Corrosion Science*, **11** (1971), p. 611.
- [111] D. Nath y T.K.G. Namboodhiri. *Composites*, **19** (1988), p. 237.
- [112] D. Nath y T.K.G. Namboodhiri. *Corrosion Science*, **29** (1989), p. 1215.
- [113] L.H. Hihara y R.M. Latanision. *Corrosion*, **48** (1992), p. 546.
- [114] R.G. Wendt, W.C. Moshier, B. Shaw, P. Miller y D.L. Olson. *Corrosion*, **50** (1994), p. 819.
- [115] B.M. Anthony. *Dissertation Abstracts International*, **53** (1993), p. 3738.
- [116] B. Wielage y A. Dorner. *Materials and Corrosion*, **49** (1988), p. 428.
- [117] L.H. Hihara y R.M. Latanision. *Corrosion Science*, **47** (1991), p. 335.
- [118] L.H. Hihara y R.M. Latanision. *International Materials Reviews*, **39** (1994), p. 245.
- [119] S.C. Sharma, G.S. Rao, M. Nagarajan, B.M. Girish y R. Kamath. *Materials Science Forum*, **217** (1996), p. 1577.
- [120] D.L. Christopher. *Dissertation Abstracts International*, **49** (1989), p. 3381.
- [121] B. Wielage y A. Dorner. *Composites Science and Technology*, **59** (1999), p. 1239.

- [122] D.M. Aylor, R.J. Ferrara y R.M. Kain. *Materials Performance*, **23** (1984), p. 32.
- [123] C. Arroyave. *Revista Metalurgia de Madrid*, **30** (1994), p. 365.
- [124] L.H. Hihara y R.M. Latanision. *Corrosion Science*, **34** (1993), p. 655.
- [125] A. Ureña, J.M.G. de Salazar, L. Gil, M.D. Escalera y J.L. Baldonado. *Journal of Microscopy*, **196** (1999), p. 124.
- [126] S.N. Tewari, H. Song y M. Singh. *Journal of Materials Science Letters*, **19** (2000), p. 209.
- [127] J.K. Park y J.P. Lucas. *Scripta Materialia*, **37** (1997), p. 511.
- [128] K.B. Lee y H. Kwon. *Scripta Materialia*, **36** (1997), p. 847.
- [129] D.M. Aylor y P.J. Moran. *Journal of Electrochemical Society*, **132** (1985), p. 1277.
- [130] J.C. Viala, F. Bosselet, V. Laurent e Y. Lepetitcorps. *Journal of Materials Science*, **28** (1993), p. 5301.
- [131] J.C. Viala, P. Fortier y J. Bouix, *Journal of Materials Science*, **25** (1990), p. 1842.
- [132] S. Abraham, B.C. Pai, G.K. Satnarayana y V.K. Vaidan. *Journal of Materials Science*, **25** (1990), p. 2839.
- [133] F.A. Badia, D.F. McDonald y J.R. Pearson. *Transaction American Foundrymen Society*, **77** (1971), p. 265.

- [134] F.A. Badia y P.D. Merica. *Transaction American Foundrymen Society*, **77** (1971), p. 347.
- [135] R.R. Kieschke, C.M. Warwick y T.W. Clyne. *Acta Metallurgica et Materialia*, **39** (1991), p. 427.
- [136] W.M.L. Zhong. *Metallurgical Transaction*, **26** (1995), p. 2637.
- [137] S. Schamm, Y. Le Petitcorps y R. Naslain. *Composites Science and Technology*, **40** (1990), p. 2839.
- [138] P.T. Barrau y M. Suery. *Materials Science and Technology*, **10** (1994), p. 497.
- [139] L.H. Hihara. *Corrosion of aluminium metal-matrix composites*, **Tesis Doctoral**, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1989.
- [140] A.M. Davidson y D. Regener. *Composites Science and Technology*, **60** (2000), p. 865.
- [141] J.C. Lee, J.P. Ahn, J.H. Shim, Z. Shi y H.I. Lee. *Scripta Materialia*, **41** (1999), p. 895.
- [142] W.A. Metwally. *Aluminium*, **71** (1995), p. 211.
- [143] M. Gu, Y. Jin, Z. Mei, Z. Wu y R. Wu. *Materials Science and Engineering*, **252A** (1998), p. 188.
- [144] M. Gu, Z. Mei, Y. Jin y Z. Wu. *Scripta Materialia*, **40** (1999), p. 985.
- [145] J.C. Lee, J.P. Ahn, Z. Shi, Y. Kim y H.I. Lee. *Metallurgical and Materials Transactions*, **31A** (2000), p. 2361.

- [146] M.C. Gui, D.B. Wang, J.J. Wu, G.J. Yuan y C.G. Li. *Materials Science and Technology*, **16** (2000), p. 556.
- [147] G. Ramani, T.R. Ramahoman, R.M. Pillai y B.C. Pai. *Scripta Metallurgica et Materialia*, **24** (1990), p. 1419.
- [148] R.C. Paciej y V.S. Agarwala. *Corrosion*, **42** (1986), p. 718.
- [149] Z. Ahmad y B.J.A. Aleem. *Corrosion*, **52** (1996), p. 857.
- [150] Z. Ahmad y B.J.A. Aleem. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **9** (2000), p. 338.
- [151] Z. Ahmad y B.J.A. Aleem. *British Corrosion Journal*, **33** (1998), p. 230.
- [152] K.A. Aman. *Dissertation Abstracts International*, **54** (1995), p. 1668.
- [153] Y. Shimizu, T. Nishisuma e I. Matsushima. *Materials Science and Engineering*, **198A** (1995), p. 113.
- [154] J.M.G. de Salazar, A. Ureña, S. Manzanedo y M.I. Barrena. *Proc. 2º Congreso Nacional de Materiales Compuestos* (Ed. J.A. Güemes y C. Navarro) AEMAC, Madrid, España, 25-28 Noviembre 1997, p. 473.
- [155] J.M.G. de Salazar, A. Ureña, E. Villauriz, S. Manzanedo y M.I. Barrena. *Proc. 2º Congreso Nacional de Materiales Compuestos* (AEMAC), Madrid, España, 25-28 Noviembre 1997, p. 523.
- [156] A. Forn, E. Martin, M.T. Baile y J.M. Bastidas. *Proc. 15th International Corrosion Congress: Frontiers in Corrosion Science and Technology*, Granada, España, 22-27 Septiembre 2002. Paper No. 452.

- [157] P. Traverso y R. Spinello, R. *Proc. 15th International Corrosion Congress: Frontiers in Corrosion Science and Technology*, Granada, España, 22-27 Septiembre 2002. Paper No. 711.
- [158] A. Nylund, K. Mizumo e I. Olefjord. *Oxidation of Metals*, **50** (1998), p. 309.
- [159] C. Lea y J. Ball. *Applications of Surface Science*, **17** (1984), p. 344.
- [160] K. Shimizu, G.M. Brown, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson y G.C. Wood. *Corrosion Science*, **40** (1998), p. 557.
- [161] K. Mizuno, A. Nylund e I. Olefjord. *Materials Science and Technology*, **12** (1996), p. 306.
- [162] T. Rönnhult, U. Rilby e I. Olefjord. *Materials Science and Engineering*, **42** (1980), p. 329.
- [163] P.G. Partridge. *International Materials Reviews*, **35** (1990), p. 37.
- [164] S.B. Newcomb, P.B. Prangnell y W.M. Stobbs. *Proc. The Institute of Physics Electron Microscopy and Analysis Group Conference*, Bristol, Reino Unido, 1991. p. 205.
- [165] A.S. Khanna, G. Maya y P. Ramakrishnan. *Journal of Materials Science*, **31** (1996), p. 6653.
- [166] J.A. Little, D. McCracken y N. Simms. *Journal of Materials Science Letters*, **7** (1988), p. 1037.
- [167] S.C. Sharma. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **9** (2000), p. 344.

- [168] K.W.H. Seah, S.C. Sharma, M. Krishna y A. Ramesh. *Journal of Alloys and Compounds*, **306** (2000), p. 270.
- [169] A.J. Vázquez Vaamonde. *Corrosión y Protecciones Metálicas*, CSIC, Madrid, España, 1991. p. 219.
- [170] M.R. Bache, W.J. Evans, A.J. Shakesheff, J. Shields e I. Uygur. *Materials Science and Technology*, **16** (2000), p. 825.
- [171] E.H. Hollingsworth y H.Y. Hunsicker. *Corrosion*, Novena Edición, Metals Handbook, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1987. **Vol. 13**, p. 1011.
- [172] C. Monticelli, F. Zucchi, G. Brunoro y G. Trabanelli. *Corrosion Science*, **39** (1997), p. 1949.
- [173] P.C.R. Nunes y L.V. Ramanathan. *Corrosion*, **51** (1995), p. 610.
- [174] T. Otani, B. McEnaney y V.D. Scott. *Proc. ASM International*, Chicago, USA, 24-30 Septiembre 1988, p. 384.
- [175] S.J. Swindlehurst e I.W. Hall. *Journal of Materials Science*, **29** (1994), p. 1075.
- [176] S.L. Golledge, T. Dow, J.F. McIntyre y J. Kruger. *Tomorrow's Materials: Today*, 34th International SAMPE Symposium, 8-11 Mayo 1989. **34**, p. 1727.
- [177] M.A. Pech-Canul, M.I. Pech-Canul, M. Echeverría y S.D. Córdova-García. *Proc. 15th International Corrosion Congress: Frontiers in Corrosion Science and Technology*, Granada, España, 22-27 Septiembre 2002. Paper No. 612.

- [178] H.Y. Yao y R.Z. Zhu. *Corrosion*, **54** (1998), p. 499.
- [179] J.E. Castle, L. Sun y H. Yan. *Corrosion Science*, **36** (1994), p. 1093.
- [180] G.W. Roper y P.A. Attwood. *Journal of Materials Science*, **30** (1995), p. 898.
- [181] P.P. Trzaskoma, E. McCafferty y C.R. Crowe. *Journal of Electrochemical Society*, **130** (1983), p. 1804.
- [182] E.H. Hollingsworth y H.Y. Hunsicker *Corrosion*, Novena Edición, Metals Handbook, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1987. **Vol. 13**, p. 859.
- [183] Z. Feng, C. Lin, J. Lin y J. Luo. *Journal of Materials Science*, **33** (1998), p. 5637.
- [184] S.J. Harris, B. Noble y A.J. Trowsdale. *Materials Science Forum*, **217** (1996), p. 1571.
- [185] D. Imeson y D.L. Bartlett. *Journal of Microscopy*, **177** (1995), p. 347.
- [186] M. Gupta. *Aluminium Transactions*, **1** (1999), p. 33.
- [187] M.M. Buarzaiga. *Dissertation Abstracts International*, **53** (1993), p. 1948.
- [188] G.E. Kiourtsidis, S.M. Skolianos y E.G. Pavlidou. *Corrosion Science*, **41** (1999), p. 1185.
- [189] G. E. Kiourtsidis y S.M. Skolianos. *Materials Science and Engineering*, **248A** (1998), p. 165.

- [190] A. Frignani, F. Zucchi, V. Grassi y C. Monticelli. *Proc. European Corrosion Congress (Eurocorr 2001)*, Riva del Garda, Italia, 30 Septiembre - 4 Octubre, 2001. Paper No. 78.
- [191] W. Neil y C. Garrard. *Corrosion Science*, **36** (1994), p. 837.
- [192] S.L. Coleman, V.D. Scott y B. McEnaney. *Journal of Materials Science*, **29** (1994), p. 2826.
- [193] A. Turnbull. *British Corrosion Journal*, **27** (1992), p. 27.
- [194] O.P. Modi, M. Saxena, B.K. Prasad y A.H. Yegneswaran. *Journal of Materials Science*, **27** (1992), p. 3897.
- [195] P.P. Trzaskoma. *Corrosion*, **46** (1990), p. 402.
- [196] S. Hongbin. *Dissertation Abstracts International*, **54** (1994), p. 2149.
- [197] G.S. Lee. *Dissertation Abstracts International*, **51** (1991), p. 6050.
- [198] D.J. Lloyd e I. Jin. *Metallurgical Transactions*, **19A** (1988), p. 3107.
- [199] K.D. Lore y J.S. Wolf. *Journal Electrochemical Society*, **81** (1981), p. 154.
- [200] P.P. Trzaskoma. *Proc. Key Engineering Materials 10th International Congress on Metallic Corrosion*, Zurich, Suiza, 7 Noviembre 1989. **36**, p. 231.
- [201] M.M. Buarzaiga y S.J. Thorpe. *Corrosion*, **50** (1994), p. 176.
- [202] A.K. Rawat. *Proc. 12th International Corrosion Congress*, Houston, USA, 1993. **Vol. 3B**, p. 1960.

- [203] C. Monticelli, F. Zucchi, F. Bonollo, G. Brunoro, A. Frignani y G. Trabanelli. *Journal of Electrochemical Society*, **142** (1995), p. 405.
- [204] M.S.B. Selamat. *Advanced Performance Materials*, **3** (1996), p. 183.
- [205] J.G. Harold. *Dissertation Abstracts International*, **53** (1993), p. 4885.
- [206] O.P. Modi, M. Saxena, B.K. Prasad, A.K. Jha, S. Das y A.H. Yegneswaran. *Corrosion*, **54** (1998), p. 129.
- [207] S.L. Coleman, B. McEnaney y V.D. Scott. *British Corrosion Journal*, **26** (1991), p. 186.
- [208] H. Sun, E.Y. Koo y H.G. Wheat. *Corrosion*, **47** (1991), p. 741.
- [209] M.S.N. Bhat, M.K. Surappa y H.V.S. Nayak. *Journal of Materials Science*, **26** (1991), p. 4991.
- [210] R.B. Bhagat, M.F. Amateau, J.C. Conway, J.M. Paulick, J.M. Chisholm, J.M. Parnell y D.G. Seidensticker. *Journal of Composite Materials*, **23** (1989), p. 961.
- [211] A.J. Griffiths y A. Turnbull. *Corrosion Science*, **36** (1994), p. 23.
- [212] S.L. Coleman. *Dissertation Abstracts International*, **53** (1993), p. 3706.
- [213] O.P. Modi, B.K. Prasad, R. Dasgupta, A.K. Jha y D.P. Mondal. *Materials Science and Technology*, **15** (1999), p. 933.
- [214] A.J. Trowsdale, B. Noble, S.J. Harris, I.S.R. Gibbins, G.E. Thompson y G.C. Wood. *Corrosion Science*, **38** (1996), p. 177.

- [215] N. Singh, K.K. Vadera, A.V.R. Kumar, R.S. Singh, S.S. Monga y G.N. Mathur. *Bulletin of Electrochemistry*, **15** (1999), p. 120.
- [216] S. Roepstorff y E. Maahn. *Proc. European Corrosion Congress (Eurocorr 1992)*, Goteborg, Suecia, 1992, p. 279
- [217] I.W. Hall y L. Bao. *Scripta Materialia*, **34** (1996), p. 1075.
- [218] S. Kawamoto, F. Kawahara y T. Collard. *SiC Applications for Semiconductor Manufacturing*, Semiconductor Fabtech, 12th Edition, San Mateo, USA, 2000, p. 223.
- [219] K.A. Lucas y H. Clarke. *Corrosion of Aluminium-based Metal Matrix Composites*, John Wiley & Sons, Inc., 1993. **Capítulo 4**, p. 117.
- [220] W.A. Badawy y F.M. Kharafi. *Bulletin of Electrochemistry*, **11** (1995), p. 505.
- [221] J.G. Harold. *Dissertation Abstracts International*, **53** (1993), p. 4885.
- [222] S. Lin, H. Shih y F. Mansfeld. *Corrosion Science*, **33** (1992), 1331.
- [223] J. Schneider. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **28** (1997), p. 395.
- [224] J. Hou y D.D.L. Chung. *Proc. Materials Research Society, Electrochemical Synthesis and Modification of Materials* (Ed. Warrendale), Pittsburgh, USA, 1997. **Vol. 451**, p. 573.
- [225] H. Jiangyuan. *Dissertation Abstracts International*, **58** (1998), p. 317
- [226] J. Pernick. *Corrosion*, Novena Edición, Metals Handbook, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1987. **Vol. 13**, p. 396.

- [227] A.C. Crossland, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, X. Zhou y C.J.E. Smith. *Corrosion Science*, **41** (1999), p. 1945.
- [228] H. Habazaki, M.A. Paez, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood y X. Zhou. *Corrosion Science*, **38** (1996), p. 1033.
- [229] P. Skeldon, X. Zhou, G.E. Thompson, G.C. Wood, H. Habazaki y K. Shimizu. *Corrosion Science*, **55** (1999), p. 561.
- [230] X. Zhou, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, K. Shimizu y H. Habazaki. *Corrosion Science*, **41** (1999), p. 1089.
- [231] K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson y G.C. Wood. *Corrosion Science*, **42** (2000), p. 831.
- [232] S. Muhammad. *Dissertation Abstracts International*, **53** (1993), p. 1580.
- [233] C. Chen y F. Mansfeld. *Corrosion Science*, **39** (1997), p. 1075.
- [234] S. Lin, H. Greene, H. Shih y F. Mansfeld. *Corrosion*, **48** (1992), p. 61.
- [235] M. Shahid. *Journal of Materials Science*, **32** (1997), p. 3775.
- [236] H.J. Green y F. Mansfeld. *Corrosion*, **53** (1997), p. 920.
- [237] J.Y. Hou y D.D.L. Chung. *Journal of Materials Science*, **32** (1997), p. 3113.
- [238] C. Caiyun. *Dissertation Abstracts International*, **58** (1998), p. 6167.
- [239] J.K. Hawkins, H.S. Isaacs, S.M. Heald, J. Tranguada y G.C. Wood, *Corrosion Science*, **27** (1987), p. 391.

- [240] M.J.A. Rabbo, J.A. Richardson y G. Wood. *Corrosion Science*, **15** (1975), p. 243.
- [241] L.H. Hihara y R.M. Latanision. *Scripta Metallurgica*, **22** (1988), p. 413.
- [242] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos y M.A. Rodriguez-Chacón. *Corrosion Science*, **40** (1998), p. 1803.
- [243] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim y H. Shih. *Corrosion*, **45** (1989), p. 615.
- [244] F. Mansfeld y F.J. Perez. *Surface and Coatings Technology*, **86** (1996), p. 449.
- [245] Z. Ahmad y B.J. Abdul Aleem. *Materials and Design*, **23** (2002), p. 173.
- [246] F. Mansfeld y S.L. Jeanjaquet. *Corrosion Science*, **26** (1986), p. 727.
- [247] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim y H. Shih. *Journal of Electrochemical Society*, **137** (1990), p. 78.
- [248] M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano y M. Marcos. *Proc. European Corrosion Congress (Eurocorr 2001)*, Riva del Garda, Italia, 30 Septiembre - 4 Octubre, 2001. Paper n° 141.
- [249] B.R.W. Hinton, D.R. Arnott y N.E. Ryan. *Materials Forum*, **9** (1986), p. 162.
- [250] G.M. Adam, B.R.W. Hinton y A.M. Butler. *Proc. 15th International Corrosion Congress: Frontiers in Corrosion Science and Technology*, Granada, España, 22-27 Septiembre 2002. Paper No. 497.
- [251] F. Mansfeld, Y. Wang, y S.H. Lin. *Proc. Symposium on critical factors in localized corrosion II*, Pennington, USA, 1996. p. 308.

- [252] F. Mansfeld e Y. Wang. *Proc. 7th International Symposium on Oxide Films on Metals and Alloys*, Pennington, USA, 1994. p. 200.
- [253] F. Mansfeld e Y. Wang. *Materials Science and Engineering*, **198A** (1995), p. 51.
- [254] F. Mansfeld e Y. Wang. *British Corrosion Journal*, **29** (1994), p. 194.
- [255] F. Mansfeld, Y. Wang y H. Shih. *Journal of Electrochemical Society*, **138** (1991), p. 74.
- [256] M. Dabalà, I. Calliari y M. Magrini. *Proc. European Corrosion Congress (Eurocorr 2001)*, Riva del Garda, Italia, 30 Septiembre - 4 Octubre, 2001. Paper No. 120.
- [257] F. Mansfeld, S. Lin, K. Kim y H. Shih. *Corrosion Science*, **27** (1987), p. 997.
- [258] F. Mansfeld y F.J. Perez. *Thin Solid Films*, **270** (1995), p. 417.
- [259] C. Monticelli, F. Zucchi, G. Brunoro y G. Trabanelli. *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** (1997), p. 325.
- [260] A.S. Hamdy y A.M. Beccaria. *Proc. European Corrosion Congress (Eurocorr 2001)*, Riva del Garda, Italia, 30 Septiembre - 4 Octubre, 2001. Paper No. 17.
- [261] A.S. Hamdy, A.M. Beccaria y T. Temtchenko. *Surface and Coatings Technology*, **155** (2002), p. 184.
- [262] K. Bonnel, C. Le Pen y N. Pebere. *Electrochimica Acta*, **44** (1999), p. 4259.

- [263] A. Conde, A. Durán y J. de Damborenea. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **41** (2002), p. 319.
- [264] A.M. Beccaria y L. Chiaruttini. *Corrosion Science*, **41** (1999), p. 885.
- [265] J.H. Osborne. *Progress in Organic Coatings*, **41** (2001), p. 280.
- [266] X.F. Yang, D.E. Tallman, V.J. Gelling, G.P. Bierwagen, L.S. Kasten y J. Berg. *Journal of Surface and Coatings Technology*, **140** (2001), p. 44.
- [267] T.M. Yue, Y.X. Wu y H.C. Man. *Journal of Materials Science Letters*, **18** (1999), p. 173.
- [268] X.M. Zhang, H.C. Man y T.M. Yue. *Scripta Materialia*, **35** (1996), p. 1095.
- [269] Z. Gacsi, J. Kovacs, T. Peiczonca y G. Buza. *Surface and Coatings Technology*, **151** (2002), p. 320.
- [270] L. Pawlowski y L. Bartnicki. *Journal of Thermal Spray Technology*, **8** (1999), p. 296.
- [271] W. Biller, D. Heyden, D. Müller, G.K. Wolf. *Surface and Coatings Technology*, **116** (1999), p. 537.
- [272] W. Ensinger, O. Lensch, J. Knecht, K. Volz, T. Matsutani y M. Kiuchi. *Surface and Coatings Technology*, **158** (2002), p. 594.
- [273] O. Lensch, K. Volz, M. Kiuchi y W. Ensinger. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **175** (2001), p. 575.

- [274] O. Lensch, B. Enders, M. Kiuchi y W. Ensinger. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **175** (2001), p. 683.
- [275] ASTM Standards G1-81: *Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*, **3.02**, 1986, p. 89.
- [276] ASTM Standards G54-84: *Simple Static Oxidation Test*, **3.02**, 1986, p. 311.
- [277] ASTM Standards B 117-85: *Salt Spray Fog Testing*, **3.02**, 1986, p. 41.
- [278] ASTM Standards G31-72: *Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*, **3.02**, 1986, p. 187.
- [279] ASTM Standards G48-76: *Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by the Use of Ferric Chloride Solution*, **3.02**, 1986, p. 284.
- [280] ASTM Standards G61-78: *Conducting Cyclic Potenciodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion*, **3.02**, 1986, p. 344.
- [281] ASTM Standards G5-82: *Standard Reference Method for Making Potenciostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements*, **3.02**, 1986, p. 124.
- [282] M.G. Fontana. *Corrosion Engineering*, Tercera Edición. Ed. McGraw-Hill International Editions, Materials Science & Metallurgy Series, 1987.
- [283] L. Bertolini, M.F. Brunella y S. Candiani. *Corrosion*, **55** (1999), p. 422.
- [284] Cl. Bohnke, O. Bohnke and B. Vuillemin. *Electrochimica Acta*, **38** (1993), p. 1935.

- [285] U. Rammelt and G. Reinhard. *Electrochimica Acta*, **40** (1995), p. 505.
- [286] B. Boukamp, *Equivalent Circuit (EQUIVCRT. PAS) Users Manual*, University of Twente, Enschede, Holanda, 1989.
- [287] M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters, *Electroanalytical Chemistry*, (Ed. A.J. Bord), Marcel Dekker Inc., Nueva York, USA, 1970.
- [288] R.D. Armstrong, M.F. Bell y A.A. Matcalfe, *Electrochimica Acta*, **6** (1978), p. 98.
- [289] S. Feliú, J.C. Galván y M. Morcillo. *Progress in Organic Coatings*, **17** (1989), p. 143.
- [290] J. Rams, A. Ureña y M. Campo, *Advanced Engineering Materials*, **6** (2004), p. 57.
- [291] M. Campo, J. Rams, L. Gil y A. Ureña, *Proc. 4º Congreso Nacional de Materiales Compuestos* (Eds: A. Fernández Canteli, F.J. Belzunce and F. París), AEMAC, Gijón, España, 21-23 Noviembre 2001, p. 611.

