



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería mecánica

**Espumas Metálicas de Níquel.
Caracterización y Comportamiento en servicio**

Autor:

Gangoso Posadas, Ignacio

Tutor:

**García Cabezón, Cristina
Departamento
CMeIM/EGI/ICGF/IM/IPF
Valladolid, Febrero 2018**

RESUMEN

El trabajo desarrollado a continuación, pretende, por un lado, realizar una caracterización microestructural y mecánica de una espuma de aleación de níquel y una espuma de níquel puro. Para ello, se llevan a cabo ensayos de densidad, porosidad, fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), magnetismo y microestructurales mediante análisis de imagen.

Por otro lado, se realiza un estudio del comportamiento frente a la corrosión de dichas espumas, realizando ensayos electroquímicos de corrosión, potencial a circuito abierto y de polarización anódica, además de ensayos de impedancias para caracterizar estos materiales en diferentes medios de ensayo.

Posteriormente, con el objetivo de optimizar el comportamiento de estos materiales tanto en medios industriales como en medios fisiológicos, se realiza un estudio del efecto que tiene un recubrimiento de una película de polímero conductor (polipirrol dopado con DBSA), sobre el comportamiento a corrosión, comparándolo con los resultados de los ensayos realizados sobre las espumas sin recubrimiento.

Palabras claves: espumas metálicas, caracterización microestructural, impedancias, corrosión, recubrimientos.

ÍNDICE

1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUCCIÓN Y BREVE HISTORIA DE LAS ESPUMAS METÁLICAS.....	3
3. DEFINICIÓN DE ESPUMA Y MÉTODOS DE FABRICACIÓN.....	4
3.1 Definición de espuma.....	4
3.2 Procesos de obtención de espumas metálicas.....	8
3.2.1 Espumas metálicas por inyección de gas.....	9
3.2.2 Espumas de fundición con agente espumante.....	10
3.2.3 Solidificación eutéctica (Gasar).....	12
3.2.4 Espumas por compactación de polvos.....	13
3.2.5 Electrodeposición de metal en preformas celulares.....	15
4. USOS Y APLICACIONES INDUSTRIALES.....	16
4.1 Industria automovilística.....	17
4.2 Industria aeroespacial e industria naval.....	18
4.3 Intercambiadores de calor y filtros.....	19
4.4 Aplicaciones en medicina.....	20
4.5 Industria de la construcción.....	21
4.6 Otras aplicaciones.....	22
5. CORROSIÓN Y POLÍMEROS CONDUCTORES.....	22
6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
6.1 Ensayo de espectrometría de Fluorescencia de rayos X.....	26
6.2 Ensayo de magnetismo.....	27
6.3 Cálculo de porosidad y densidad.....	28
6.3.1 Método geométrico.....	29
6.3.2 Método de Arquímedes.....	30
6.4 Caracterización microestructural.....	31
6.4.1 Preparación metalográfica.....	32
6.4.2 Análisis de imagen.....	36

6.5 Caracterización mecánica.....	38
6.6 Ensayos de impedancias.....	39
6.7 Ensayos de corrosión.....	42
6.7.1 Potencial a circuito abierto.....	42
6.7.2 Polarización anódica.....	45
6.8 Recubrimientos ó generación de películas poliméricas.....	48
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
7.1 Ensayo de espectrometría de fluorescencia de rayos X y DRX.....	54
7.2 Ensayo de magnetismo.....	56
7.3 Caracterización microestructural.....	57
7.3.1 Densidad y porosidad.....	57
7.3.2 Tamaño de grano.....	60
7.3.3 Parámetros de poro.....	63
a) Espesor de las paredes.....	63
b) Área, diámetro circular y esfericidad.....	65
7.4 Caracterización mecánica (ensayo de microdureza).....	69
7.5 Comportamiento en servicio.....	71
7.5.1 Corrosión electroquímica (OCP y PA).....	71
a) Ensayo a potencial a circuito abierto.....	71
b) Ensayo de polarización anódica.....	76
7.5.2 Impedancias.....	81
a) Efecto del medio.....	81
b) Comparación de materiales.....	83
c) Evolución con el tiempo.....	86
d) Análisis mediante circuitos equivalentes.....	90
7.5.3 Recubrimientos.....	96
a) Generación de recubrimientos.....	96
b) Comparación espuma inicial VS espuma recubierta.....	98
c) Comparación de medios.....	102

d) Evolución con el tiempo.....	103
e) Ajuste al circuito equivalente.....	106
8. CONCLUSIÓN.....	109
9. BIBLIOGRAFÍA.....	113

1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

El fin principal del trabajo fin de grado, que se desarrolla a continuación, es el estudio metalúrgico y de comportamiento en servicio de espumas metálicas de níquel y de espumas de una aleación base níquel.

Para ello, primeramente, se realiza una **caracterización química, física, microestructural y mecánica** de dichas espumas, llevando a cabo ensayos de densidad, porosidad, fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), magnetismo y análisis de imagen para obtener sus propiedades principales, tales como, su composición, la densidad relativa, porosidad, estructura y parámetros de celda, tamaño de grano, etc.

Para su caracterización mecánica, se realiza un ensayo de microdureza, en ambas espumas y se compara con la dureza de los materiales sólidos.

En una segunda parte del proyecto, se **pretende estudiar la resistencia y el comportamiento frente a la corrosión** de ambas espumas, en diferentes medios, estos son, de menos a más agresivos, KCl, medio fisiológico (PBS) y medio ácido. La elevada porosidad de las espumas constituye un grave problema desde el punto de vista de la corrosión a consecuencia de la elevada área de material expuesta.

Para el estudio de la resistencia y caracterización de las espumas en estos medios, se llevan a cabo, ensayos de impedancias, que repetimos periódicamente con el tiempo, para así poder estudiar su evolución con el tiempo. Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión realizamos ensayos electroquímicos de potencial a circuito abierto y ensayos de polarización anódica, también en los tres medios.

Finalmente, una vez realizados todos estos ensayos, se **pretende buscar un recubrimiento que mejore la resistencia y el comportamiento frente a corrosión** de las espumas. Existen multitud de recubrimientos; orgánicos, inorgánicos, metálicos, de películas pasivas, etc. Se decidió realizar un recubrimiento de polipirrol dopado con DBSA, en base a la facilidad de generación mediante electropolimerización y a los buenos resultados que este presentaba, en ensayos ya realizados en otros trabajos, sobre otros materiales metálicos no espumados.

Los recubrimientos, los generamos aplicando tres técnicas electroquímicas; estas son, cronopotenciometría, cronoamperometría y voltametría cíclica, para posteriormente realizar los mismos ensayos que sobre las espumas sin recubrir (impedancias, OCP y PA) y comparar los resultados obtenidos, evaluando así, el efecto del recubrimiento sobre la resistencia y el

comportamiento a corrosión de las espumas y determinar su aplicabilidad sobre materiales porosos.

2. INTRODUCCIÓN Y BREVE HISTORIA DE LAS ESPUMAS METÁLICAS

Los primeros datos que se tienen referentes al espumado de metales, datan de la primera mitad del siglo XX.

Ya en esa época, se registraron patentes relativas a la producción de espumas. Estos métodos consistían en la formación de aleaciones metálicas, cuyas fases constituyentes tuvieran diferentes puntos de ebullición y fusión. De modo que calentando la aleación a una temperatura determinada, se conseguía llevar a ebullición una de las fases, mientras la otra permanecía en estado líquido, lográndose por tanto una dispersión óptima y dando lugar a una estructura de espuma. Sin embargo este método, tenía una desventaja evidente, además de su elevado coste de producción, la fabricación de estas espumas, requería del uso de mercurio, un material de elevada toxicidad, para generar la fase gaseosa.

Más tarde, hacia mitad de siglo, se propone por primera vez otra técnica, consistente en la adición de hidruros metálicos (TiH_2 , ZrH_2 ,...) en polvo, al metal fundido. Por diversos problemas este método no tuvo éxito, de modo que se abandonó su estudio.

No obstante, futuras investigaciones fueron solventando esos problemas, hasta el punto de que continúa empleándose hoy en día, siendo una de las técnicas más estudiadas, por sus buenos resultados.

A principio de los años 60, se patentaron nuevas ideas de fabricación de espumas metálicas empleando procedimientos muy similares a la actual ruta pulvimetalúrgica. También surge en esta época, el primer material celular metálico de celda totalmente abierta, producido utilizando el método de infiltración del metal fundido sobre un pre-compactado (pre-forma) de granos de sal. La estructura celular era obtenida tras solidificar el metal y disolver la sal en agua.

Pero fue en 1967, cuando se patentó un método, que realmente presentaba una importante ventaja frente a todos los utilizados hasta la fecha, este consistía en inyectar gas directamente en el metal fundido, considerándose incluso la adición de partículas estabilizadoras. La ventaja radicaba en la posibilidad de producir material en continuo y a un costo notablemente inferior al de los anteriores.

Entre los años 70 y 80, fueron surgiendo nuevas ideas (patentes) ó mejoras de los métodos existentes, aunque con insuficiente apoyo o interés por parte de la industria especializada.

A partir de finales de la década de los 80 y principio de los 90 la tendencia cambia notablemente, gracias al creciente interés de empresas y grupos de investigación dedicados al sector. Además durante estos años, aparecen

nuevas ideas o mejoras de los métodos ya existentes que fomentan el interés por este tipo de materiales. Una de las mejoras más importantes, consistía en el aprovechamiento del cambio en la solubilidad del hidrógeno en el metal durante la solidificación para la generación de porosidad en el material final.

A partir de ese momento, comienzan a surgir gran cantidad de nuevas técnicas de fabricación de espumas, entre otras la denominada FORMGRIP, que combina las principales ventajas de la ruta del fundido y de la ruta pulvimetalúrgica. Destaca también la denominada Metcomb, que permite producir directamente espumas con una geometría definida de antemano.

Las espumas metálicas presentan diferentes combinaciones ventajosas de propiedades físicas y mecánicas, como una elevada rigidez unida a un bajo peso específico ó una gran permeabilidad a los gases junto con una elevada resistencia mecánica. Dichas propiedades hacen de las espumas un material atractivo, en multitud de aplicaciones industriales, puesto que pueden cubrir un gran abanico de propiedades que actualmente no están cubiertas por otro tipo de material. Gracias a ello, en los últimos años, los estudios e investigaciones sobre las espumas se han extendido a todos los niveles.

Es cierto, que gran parte de las investigaciones se han centrado en la espumas de aluminio, ya que reúnen algunas ventajas frente a otros materiales, propiedades como; baja densidad, resistencia a la corrosión ó un punto de la fusión relativamente bajo, que las hacen fáciles de manipular, pero también se han realizado investigaciones para estudiar las posibilidades de espumas de otros materiales como níquel, hierro, plomo, carbono, titanio, etc.

En puntos sucesivos se hará un pequeño resumen de las diferentes espumas desarrolladas, métodos de fabricación, aplicaciones y usos, resistencia a la corrosión y recubrimientos de cada una de estas y otras espumas.

3. DEFINICIÓN DE ESPUMA Y MÉTODOS DE FABRICACIÓN

3.1. Definición de espuma

No existe una definición clara y generalmente aceptada del término espuma, existe cierta confusión en lo que se refiere al término espuma metálica, por lo que conviene empezar introduciendo los términos de material celular y sólido poroso.

La estructura de los materiales celulares, se lleva estudiando desde hace muchos años, mucho antes de la aparición de las espumas metálicas. Y

actualmente su uso está muy extendido, tanto, que se usan para aplicaciones tan diversas como; aislamiento, amortiguación, colchones, construcción, filtración...

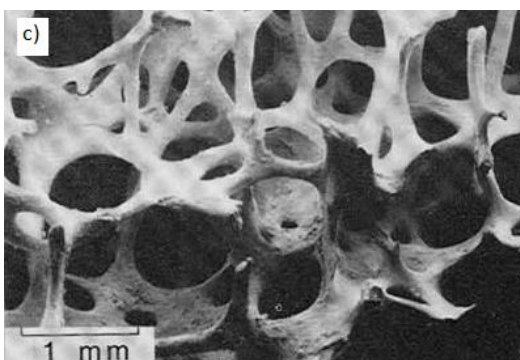
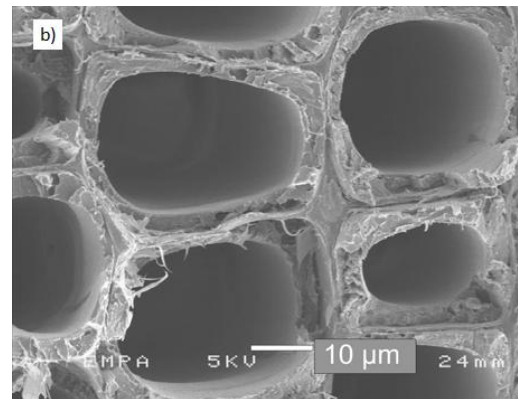
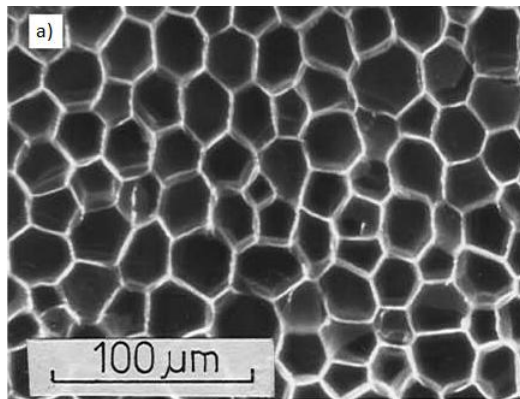
Este tipo de estructura se descubrió observando que la estructura del corcho estaba dividida en celdas (cell), un término que proviene de la palabra en latín cella, que significa pequeño compartimento ó espacio cerrado. De esto puede deducirse que la denominación sólido celular hace referencia a un material compuesto por un conjunto de pequeños compartimentos.

Un material celular está compuesto por un conjunto de celdas prismáticas que unidas forman mallas bidimensionales o tridimensionales.

Existen abundantes ejemplos de materiales celulares en la naturaleza, algunos de los más habituales son; la madera, el corcho, el coral ó el hueso.

También existen materiales celulares artificiales (fabricados por el hombre); paneles de abeja, estructuras tipo sándwich, polietileno, poliuretano ó las espumas.

Al mismo tiempo, estos últimos, pueden estar fabricados por muy diversos materiales, tales como; cerámicas, plásticos, polímeros, vidrio ó metales.



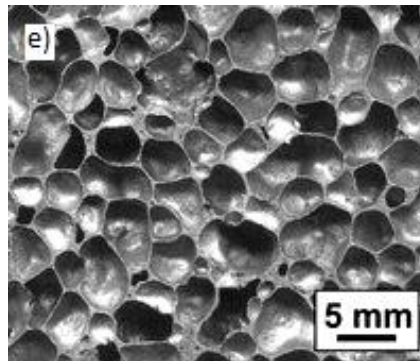


Fig. 3.1 Materiales celulares. a) Corcho b) Madera de pino c) Hueso d) Panel de abeja cerámico e) Espuma metálica

Los materiales celulares son muy porosos, propiedad que se refleja en la densidad relativa (parámetro que estudiaremos más adelante), definida como ρ/ρ_s , donde ρ es la densidad del material celular y ρ_s la del sólido. Pero no hay que confundir los materiales celulares, con los sólidos porosos. La principal diferencia radica en el valor de la densidad relativa. Los materiales celulares rondan valores de densidad relativa por debajo de 0.3, siendo los más valores más frecuentes para estos materiales entre 0.02 y 0.2. En cambio los sólidos porosos presentan densidades relativas superiores a los 0.3.

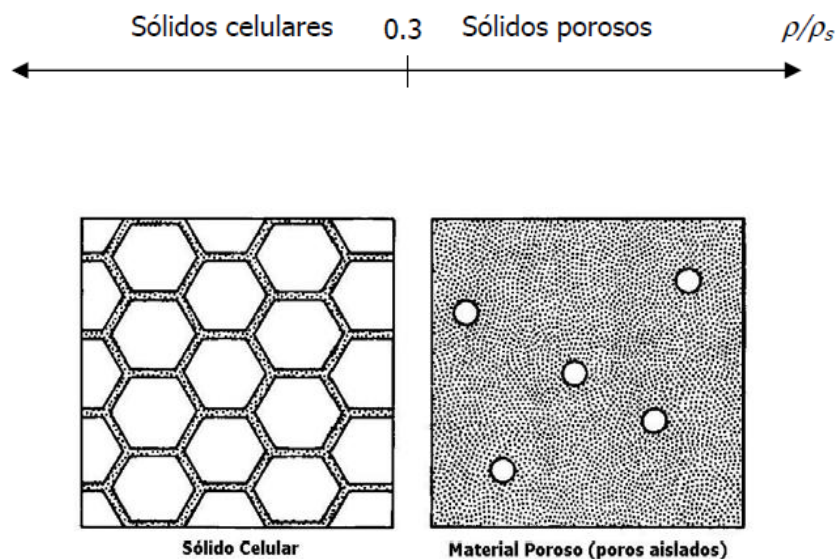


Fig. 3.2 Comparación entre sólido celular y material poroso

Los metales porosos se originan por la combinación de gases y metal, en el interior del metal, los gases en forma de burbujas, ocupan entre el 50% y el

90% del total de la estructura, de modo que se obtienen densidades muy bajas (entre 0,03-0,2 gr/cm³).

Estos materiales reúnen, por un lado, las propiedades características del metal por que están formados y, por otro, presentan el comportamiento propio de materiales celulares, resultando un material con un rango de propiedades térmicas, mecánicas y acústicas que no proporcionan otros materiales y que resultan muy interesantes en aplicaciones en que se requiera de estructuras ultraligeras, con alta resistencia al impacto, elementos de disipación de calor ó aislamiento acústico.

Una espuma metálica, es un caso particular de metal poroso. Hay que distinguir también entre espuma de líquido y espuma sólida, lo que comúnmente se conoce como espuma metálica. Una espuma de líquido es una dispersión fina de burbujas de gas en un líquido. Al enfriar una espuma de líquido por debajo del punto de fusión del material, se produce una espuma de líquido congelada, que es lo que se conoce como espuma sólida.

El uso de la expresión "espuma sólida" debería limitarse a los materiales que originalmente estaban en estado líquido, pero habitualmente, esto no es así, las estructuras porosas formadas a partir de polvos de metal sinterizado también se denominan espumas, a pesar de que, durante su formación, no están en estado líquido.

Por lo tanto, el uso de la palabra "espuma" a menudo se extiende a estructuras metálicas porosas que no son realmente espumas, pero se asemejan a espumas debido a su alta porosidad, la interconectividad del material sólido, y su estructura irregular.

Las espumas metálicas son un tipo de material que ha despertado gran interés en los últimos años por su excelente combinación de características y por su multifuncionalidad (pueden ser usados para aislamiento térmico y acústico, absorción de impactos y vibraciones... y en diferentes densidades y porosidad).

A raíz de ello, se han ido desarrollando nuevos métodos y técnicas de fabricación y se tiene un amplio conocimiento del proceso de espumado y de la relación que guarda el tipo de estructura, con las propiedades de la espuma.

Sin embargo, a pesar de los avances realizados y los esfuerzos por conocer mejor estos materiales, el uso de las espumas no está todo lo extendido que cabría esperar considerando sus ventajosas propiedades, debido a algunas razones expuestas a continuación.

Una de las principales razones, es el factor económico, los costes asociados al material y su procesado. Las materias primas de las espumas (polvos metálicos, agentes espumantes...) tienen aún un precio mucho más elevado que los de los materiales habituales, lo cual, evidentemente, encarece el precio final de las espumas.

Otra de las razones, es que no son materiales tan conocidos como pueden ser las espumas poliméricas, lo que hace que aún no se disponga de la tecnología y equipamiento óptimos para su producción, relegando su uso a aplicaciones muy específicas.

Existe otro problema que quizá sea el más importante. Las espumas que se han fabricado hasta ahora, presentan una calidad estructural baja, además de ser esta calidad, muy poco reproducible. No se ha conseguido aún obtener una distribución homogénea de la densidad en la fabricación de espumas metálicas, generalmente se obtienen espumas con poros de diferentes tamaños y con una morfología irregular.

Por último el escaso control que se tiene sobre la formación y el tamaño de los poros, hace que en ocasiones aparezcan poros interconectados a través de rupturas ó pequeños cracks en las paredes celulares. Como consecuencia de esto, las propiedades mecánicas de la espuma obtenida, están muy por debajo de las predichas teóricamente y además, exhiben una alta variabilidad. Lo que dificulta la predicción del comportamiento de las espumas en situaciones o aplicaciones reales.

Finalmente estos materiales debido a su inherente porosidad presentan un área superficial expuesta muy elevada lo que les hace altamente susceptibles de experimentar procesos de corrosión en presencia de medios agresivos. Este es para nosotros el factor limitante más importante y en el que centraremos nuestra atención.

Por todo ello, el uso de estos materiales no están demasiado extendido y actualmente las investigaciones y esfuerzos en el campo de las espumas metálicas se están centrando en la mejora de la calidad de las piezas producidas y su reproducibilidad.

3.2. Procesos de obtención de espumas metálicas

La primera vez que se obtuvo una espuma metálica fue en 1943, cuando Benjamin Sosnik, logró fabricar una espuma de Aluminio con Mercurio. Para ello, fundió una mezcla de Al y Hg en una cámara a alta presión,

posteriormente liberó la presión a una temperatura próxima a la de fusión del Al, lo cual provocó la vaporización del Hg, y la formación de la espuma.

Pero este método era arriesgado, por lo que años más tarde se perfeccionó, con el principio de que un metal líquido se convierte más fácilmente en espuma si aumentamos su viscosidad.

Actualmente existen diferentes métodos y técnicas para fabricar espumas. Cada uno de estos métodos, cubre diferentes rangos de densidades y propiedades, tales como tamaño y morfología de celda y porosidad.

Por lo tanto hay procesos adecuados para producir piezas de gran tamaño y otros para obtener pequeñas piezas, pero de morfología más compleja.

Podemos hacer una primera clasificación de estos procesos, atendiendo a las dos principales vías de fabricación de espumas;

- La primera vía es la basada en la inyección continua de un gas en un metal líquido o por la descomposición de un agente espumante. Los 3 métodos más conocidos son;
 1. Inyección de gas.
 2. Espumas de fundición con agente espumante.
 3. Solidificación eutéctica (Gasar)

- La segunda vía es la pulvimetalúrgica. Se obtienen espumas a partir de la compactación de una mezcla de polvos

Existen además de estos, otros muchos métodos de fabricación, menos utilizados. Algunos son, la sinterización de esferas huecas ó la depositación de metal en una preforma celular, a este último, haremos mención en este apartado, puesto que es un método de fabricación de espumas de Ni de celda abierta.

3.2.1. Espumas metálicas por inyección de gas

Este método es ampliamente utilizado para fabricar espumas de aluminio y sus aleaciones, debido a que es fácil su aplicación en este material gracias a su baja densidad y porque no genera demasiada oxidación al exponerlo al aire. También es conocido como Hidro/Alcan.

Esta técnica consiste en inyectar un gas (generalmente aire, aunque se pueden utilizar dióxidos de carbón, gases inertes ó agua), en el metal fundido. Se debe evitar que las burbujas de gas escapen del material fundido, para

ello en un **primer paso** se aumenta su viscosidad, añadiendo algunas de estas partículas; carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, grafito, alúmina... en un volumen entre el 5-15% y con unos diámetros de entre 0,5-25 μm . Este paso requiere de técnicas sofisticadas de mezclado para garantizar una distribución uniforme de las partículas en el material fundido.

En un **segundo paso** se realiza la inyección de gas, originando unas finas burbujas de gas que se distribuyen en la fundición uniformemente. El resultado es una mezcla viscosa de burbujas de gas y fundición de metal que flota a la superficie del líquido donde se convierte en una clara espuma líquida. Gracias a las partículas cerámicas la espuma es relativamente estable y puede separarse de la superficie del líquido con una banda transportadora, donde se enfría y solidifica.

Una de las ventajas de este método es que permite la producción continua de una espuma de baja densidad, con la posibilidad de obtener una espuma todo lo larga que se desee y de la anchura del recipiente que lo contenga.

El rango de densidades de las espumas obtenidas mediante este método es de entre 0,069-0,54 g/cm^3 , con un tamaño de poro de entre 3 y 25 mm y un espesor de paredes de 50 a 85 μm .

Estos tres parámetros pueden ser modificados ajustando el flujo del gas inyectado, la velocidad del impulsor, la frecuencia de vibración y otros parámetros del proceso (temperatura, fricción del metal...)

Actualmente las empresas que emplean este método para la fabricación de espumas de aluminio y sus aleaciones son, HIDRO ALUMINIUM en Noruega y CIMAT ALUMINIUM CORPORATION en Canadá.

La figura 3.3 muestra las fases del proceso esquemáticamente.

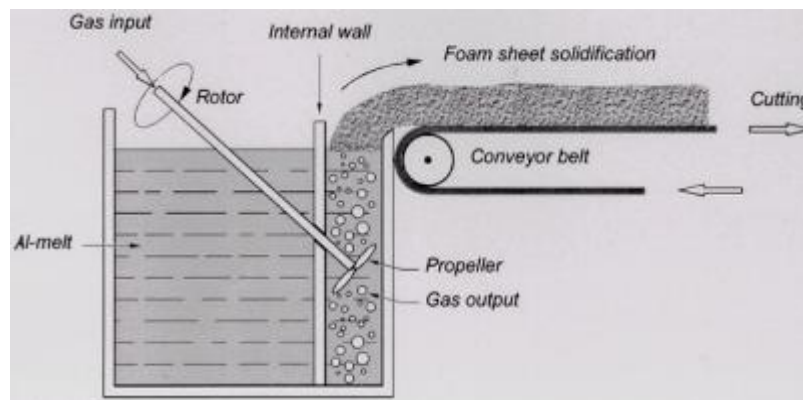


Fig. 3.3 Esquema del proceso de espumado por inyección de gas

3.2.2. Espumas de fundición con agente espumante

Este método es similar al anterior, pero en lugar de inyectar gas en el metal fundido, añadimos un agente espumante.

Con esta técnica hay variables que son difíciles de controlar, como son la viscosidad, la temperatura, la presión y la uniformidad en el tamaño de celda. Para ello en un **primer paso**, al igual que en el método anterior, trataremos de aumentar la viscosidad espesando el material por medio de materiales cerámicos. Por ejemplo si se trata de Al, se añade entre un 1-2% de Ca a unos 680°C, con lo que se obtiene un poro más uniforme y más pequeño. Las espumas creadas por este método tienen una estructura de células cerradas.

Una vez que se garantiza una distribución uniforme de la mezcla, en un **segundo paso**, se añade el agente espumante (normalmente un 1,6% del volumen total), los más comunes son hidruro de titanio (TiH_2) ó hidruro de zirconio (ZrH_2), liberando así hidrógeno en el líquido viscoso y espumándolo. Lentamente la fundición empieza a expandirse hasta llenar el recipiente que lo contiene. La transformación en espuma tiene lugar a una presión constante, después de que se enfríe el molde, la temperatura de la fundición baja hasta que se solidifique y se obtenga una espuma sólida, que puede retirarse del molde.

El proceso completo dura menos de 15 minutos, y con él se obtienen espumas con densidades de entre 0,18-0,24 g/cm³ y un tamaño de poro de entre 2 y 10mm.

A diferencia del método por inyección de gas, este no es un proceso continuo sino que se obtiene una pieza de espuma cada vez.

Sin embargo mediante esta técnica se ha conseguido obtener las estructuras más homogéneas hasta la fecha.

La empresa japonesa SHINKO WIREHA COMPANY, situada en Amagasaki, lleva desarrollando y produciendo espumas mediante este método desde 1986. El nombre que reciben las espumas fabricadas mediante este método, es Alporas.

La figura 3.4 muestra las fases del proceso esquemáticamente.

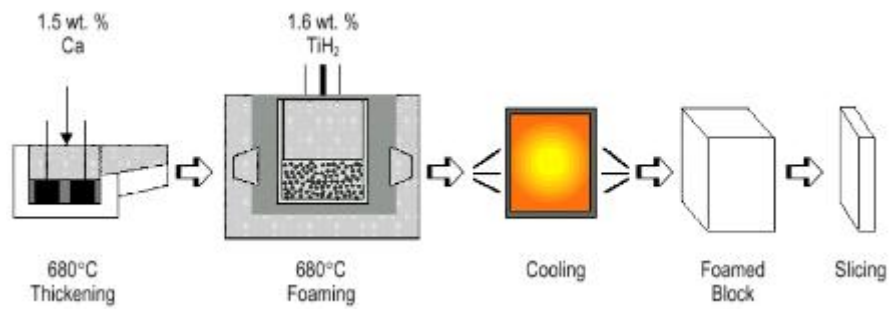


Fig. 3.4 Esquema del proceso de espumado por agente espumante

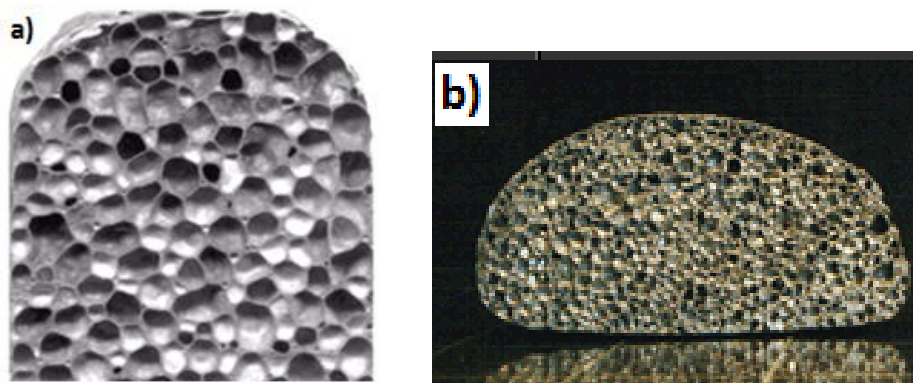


Fig. 3.5 a) Espuma obtenida por inyección de gas b) Espuma de Zinc obtenida con agente espumante

3.2.3. Solidificación eutéctica (Gasar)

Este método, desarrollado hace relativamente poco tiempo (unos 10 años), aprovecha el hecho de que muchos metales al combinarse con el hidrógeno forman un sistema eutéctico en el diagrama de equilibrio. Algunos de estos metales son; Al, Be, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn y las aleaciones base Ni.

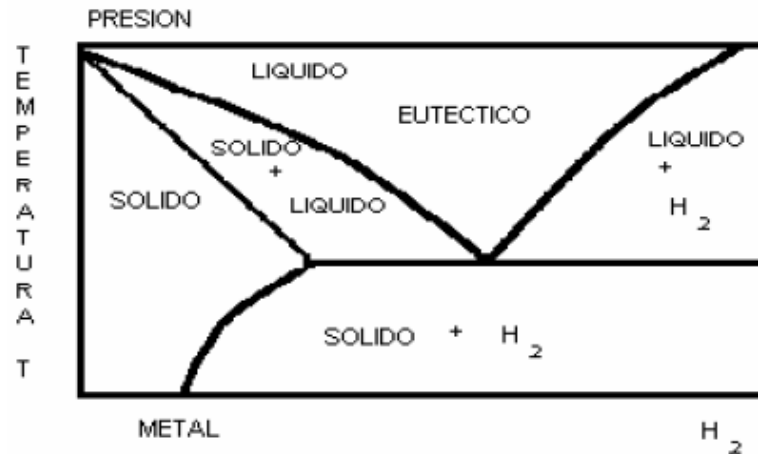


Fig. 3.6 Diagrama de fase binario metal-hidrógeno

Si uno de estos metales es fundido en una atmósfera de hidrógeno a una alta presión (50 atmósferas), el resultado es una fundición homogénea cargada con hidrógeno. Si disminuimos la temperatura, la fundición sufrirá una transición eutéctica a un sistema heterogéneo de dos fases (sólido-gas). Cuando la fundición solidifica los poros de gas se precipitan y son atrapados en el metal, obteniéndose así la espuma. Este método es conocido también como “Gasar”, un acrónimo ruso cuyo significado es “reforzado con gas”.

La morfología de los poros de las espumas metálicas resultantes de este proceso, suele ser de poros muy alargados, orientados en la dirección de solidificación, determinada por la cantidad de hidrógeno, la temperatura, la presión durante la fundición y la composición química de la misma.

El tamaño de los poros obtenidos está en el rango de entre 10µm y 10mm de diámetro y de 100µm a 300mm de longitud y puede conseguirse una porosidad de entre el 5% y el 72%.

Debido a la dificultad de controlar los diferentes parámetros del proceso, este, todavía se encuentra en una etapa de investigación.

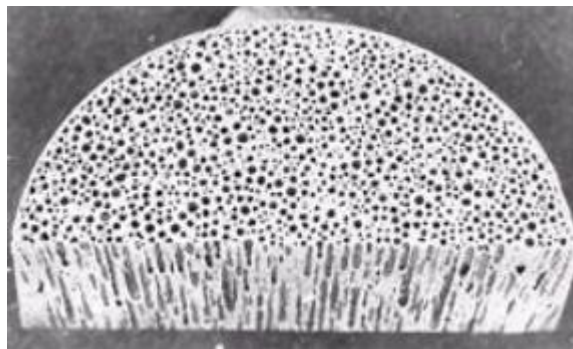


Fig. 3.7 Estructura de la espuma obtenida mediante el método Gasar

3.2.4. Espumas por compactación de polvos

Existe también la posibilidad de formar espumas metálicas a partir de polvos metálicos. En primer lugar ha de mezclarse los polvos del metal base ó los polvos del metal aleación con los polvos del agente espumante. Posteriormente esta mezcla es compactada para aumentar su densidad y procurando eliminar todos los poros de la mezcla para evitar posibles defectos en la espuma final. La compactación puede llevarse a cabo mediante diferentes medios, los más habituales son, la extrusión y la compresión uniaxial.

A continuación se eleva la temperatura de la mezcla hasta un punto cercano al de fusión del material base, logrando de este modo que el agente espumante, distribuido homogéneamente sobre la matriz metálica, se descomponga y libere gases que fuerzan al metal a expandirse formando así su alta estructura porosa.

El tiempo de expansión depende de la temperatura, del tamaño de la pieza y de otros factores del proceso.

Este método no es exclusivo del aluminio y sus aleaciones, sino que otros muchos metales tales como; estaño, plomo, cobre, hierro, zinc, níquel, oro... y sus aleaciones (bronce, latón...) pueden ser espumados si se añade el agente espumante indicado.

La cantidad de agente espumante añadido suele estar en torno al 1% del volumen total y generalmente son hidruros metálicos. Con esta técnica se pueden obtener espumas con una estructura de poros cerrados y densidades de entre 0,2 y 2,5 g/cm³.

Este método de fabricación de espumas es empleado por algunas compañías germanas como SCHUNK y HONSEL y por compañías austríacas como ALULIGHT y NEUMAN ALUFOAM.

La figura 3.8 muestra de forma esquemática el proceso seguido para la obtención de espumas con el método de compactación de polvos.

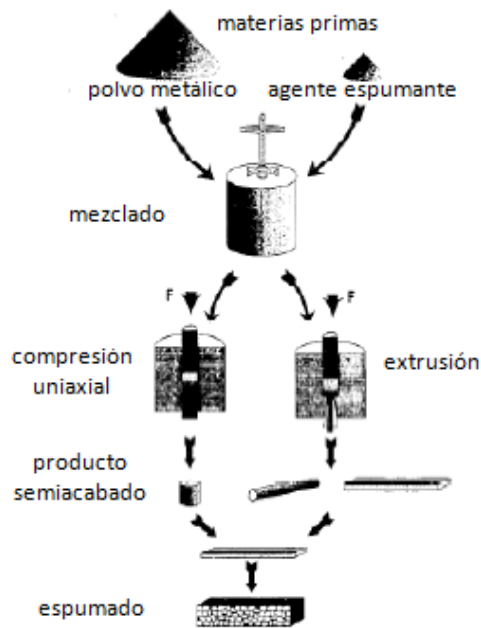


Fig. 3.8 Esquema del proceso de formación de espumas mediante polvos

Existen algunas variantes del método de compactación de polvos, una de ellas es la conocida como Formgrip/Foamcast. Es un método específico para la fabricación de espumas de aluminio, en él, se realiza un pretratamiento térmico a la mezcla de polvos.

3.2.5. Electrodeposición de metal en preformas celulares

La finalidad principal de este proceso es la producción de espumas de níquel de poro abierto con hasta un 95 % de porosidad y un tamaño de poro de entre 400 y 5.000 μm . Con esta técnica podemos obtener formas complejas.

Este método parte de una espuma polimérica de celda abierta a partir de la cual se pretende obtener una copia, pero del material metálico escogido.

En un primer paso la espuma de polímero es recubierta de un material con suficiente resistencia térmica como, resinas fenólicas, carbonatos de calcio ó yeso.

Posteriormente la espuma de polímero es eliminada mediante un tratamiento térmico. Después de esto, colamos el metal fundido dentro de la estructura de poros abiertos, obteniéndose así, una réplica de la espuma original. En ocasiones, es necesaria la aplicación de presión o calor si las estrechas cavidades de la estructura no logran llenarse por efecto de la gravedad.

Finalizado el proceso se deja enfriar y se retira el molde con agua a presión.

Algunas dificultades que presenta esta técnica son; conseguir llenar el molde completamente, controlar la dirección de la solidificación ó evitar dañar la fina estructura metálica al eliminar el molde.

La figuras 3.9 y 3.10 muestran un esquema del proceso y la imagen de la estructura de una espuma obtenida con este método, respectivamente.

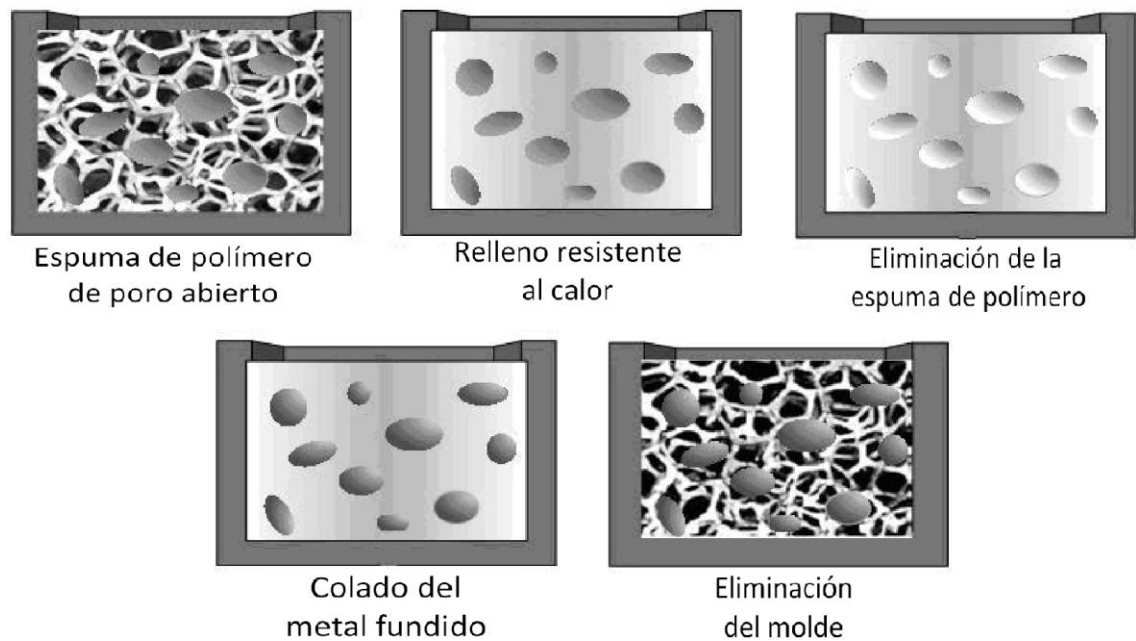


Fig. 3.9 Esquema del proceso

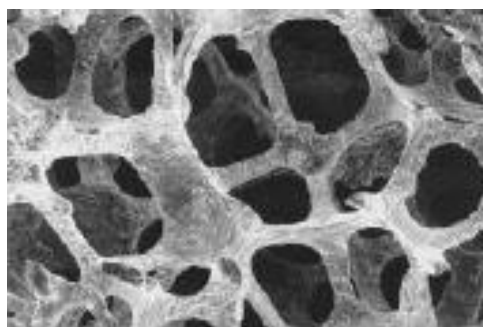


Fig. 3.10 Estructura de espuma obtenida mediante depositación en preforma celular

4. USOS Y APLICACIONES INDUSTRIALES

Una vez definidos los principales procesos de fabricación de espumas metálicas, destacaremos sus principales usos y aplicaciones en la industria actual.

Gracias a las investigaciones y avances técnicos de los últimos años en el sector de los materiales celulares metálicos, hoy en día, existen en el mercado, gran variedad de espumas, de diferente composición, densidad, porosidad, morfología... con un amplio abanico de propiedades, siendo, cada una de ellas, adecuada para una aplicación concreta, en función de sus especificaciones de diseño y fabricación.

La combinación de propiedades del sólido base y de la geometría de la estructura celular coexistentes en las espumas metálicas abre una variedad de aplicaciones industriales potenciales: aislamiento térmico y acústico, absorción de energía, atenuación de vibraciones e impactos, filtración, disipación de calor, aplicaciones en medicina (prótesis), estructuras de paneles rígidos para edificios, generación de vapor, protección electromagnética y térmica...

En definitiva, las espumas metálicas son una material con un gran potencial. Las continuas investigaciones y el desarrollo de nuevos productos y métodos de fabricación, hacen posible que estos materiales den repuesta a las diversas exigencias del mercado actual, contribuyendo a la mejora de la eficiencia y competitividad de los sectores y ámbitos industriales en los que se utilizan.

A continuación se exponen algunos ejemplos destacables de entre las numerosas aplicaciones en las que las espumas metálicas están presentes ó tiene un elevado potencial de uso hoy en día.

4.1. Industria automovilística

A medida que avanza la tecnología en la industria de la automoción, crece también la necesidad de aumentar la seguridad y las prestaciones de los automóviles, por todo ello, cada vez más, en este sector, se están utilizando espumas metálicas, puesto que son un material que pueden mejorar las prestaciones de los materiales sólidos empleados hasta el momento.

Ya hay empresas automovilísticas como BMW, Audi ó Karmann (sector de coches de competición) que están incorporando espumas a sus nuevos modelos, en partes absorbentes de impacto (parachoques, faldones laterales), vigas laterales de puertas, cajas de impacto, cierres de partes de motor...debido a que ofrecen una mejor relación resistencia-peso (lo que supone un importante aligeramiento estructural y por tanto una reducción del

consumo), absorción de energía, aislamiento térmico y acústico, reciclabilidad y un relativo bajo coste de producción.

En la industria ferroviaria ocurre algo similar, con la diferencia de que las dimensiones de las piezas que se requieren, son mucho mayores.

La figura 4.1 muestra partes del chasis o del motor de algunos coches que actualmente ya se están fabricando con espumas de aluminio.

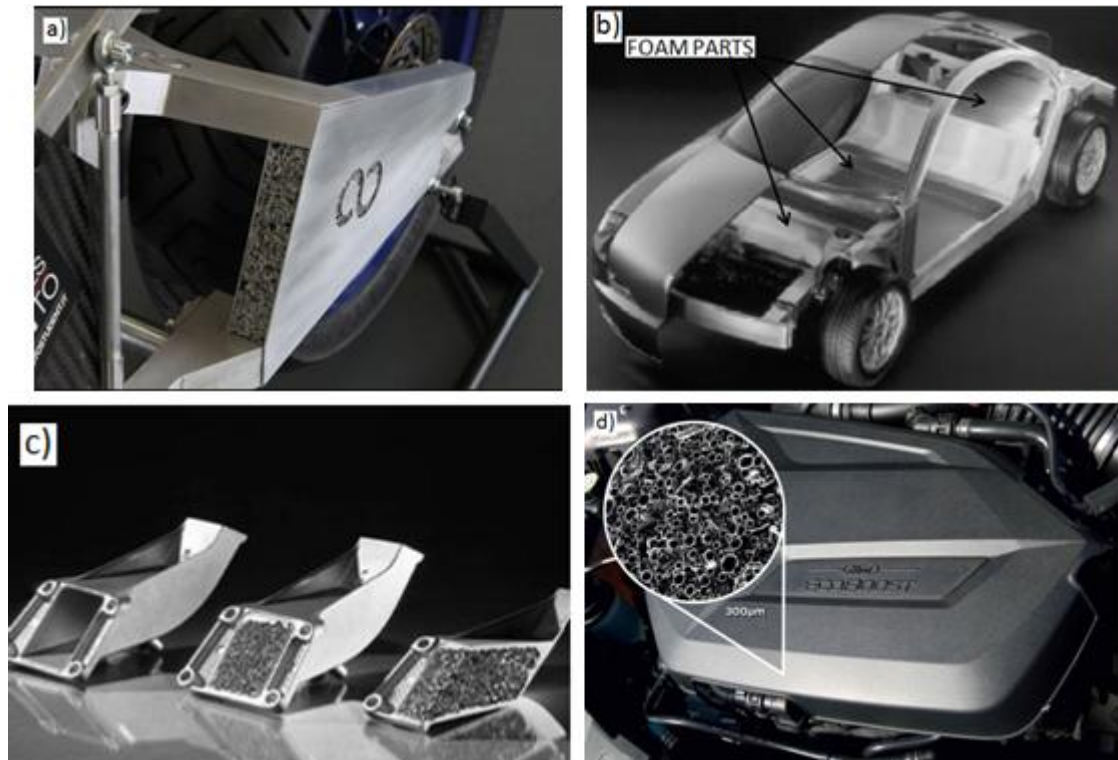


Fig. 4.1 a) Panel de espuma de Al en moto de competición b) Prototype Al-Foam Body Karmann (Germany) c) Piezas de espuma de Al d) Cierre del motor en espuma de Al (Ford)

4.2. Industria aeroespacial e industria naval

La principal razón por la que interesa la incorporación de las espumas metálicas a estos sectores, es la excelente relación resistencia-peso que ofrecen, de modo que se pueden obtener paneles igual de resistentes que los fabricados hasta ahora por materiales sólidos, pero mucho más ligeros.

En la industria aeroespacial se están sustituyendo las costosas estructuras de alma tipo panel de abeja, por estructuras de espuma de aluminio tipo sándwich, que ofrecen un mejor rendimiento a un menor coste.

Además estos paneles presentan la posibilidad de ser fabricados sin necesidad de pegado por adhesivos, lo que mejora el comportamiento en caso de incendios. También tienen la ventaja de que se pueden obtener piezas tridimensionales y con curvatura, a diferencia de las estructuras planas de alma alveolar.

En tecnología espacial, se han incorporado espumas en cierre de turbinas, en piezas de absorción de impactos de vehículos espaciales, en refuerzo para estructuras de carga en satélites...

Por otro lado, en la industria naval, donde los modernos barcos de pasajeros, pueden ser construidos completamente con aluminio extruido, las espumas metálicas, han ganado especial importancia, debido a que ofrecen una importante reducción del peso de la estructura y un excelente comportamiento de amortiguación.

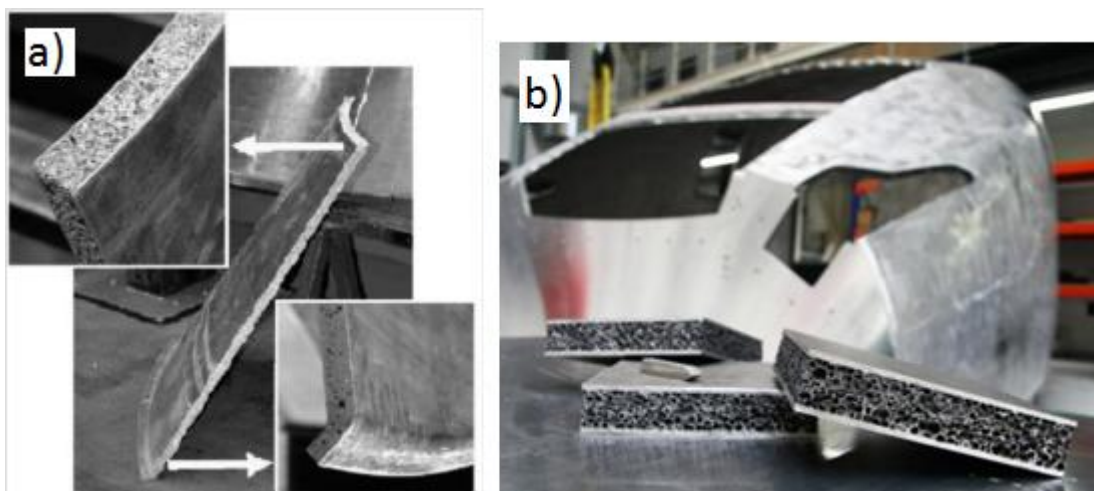


Fig. 4.2 a) Parte de la estructura de la nave Ariane 5 b) Estructura de tren de pasajeros en espuma de aluminio

4.3. Intercambiadores de calor y filtros

Las espumas metálicas de porosidad abierta presentan una alta superficie específica y resultan unos materiales excelentes para ser utilizados como intercambiadores de calor. Podemos calentar o enfriar una espuma, y hacer fluir un gas o un líquido (aire o agua, por ejemplo), por su interior para que ceda o reciba calor.

Un ejemplo de estas aplicaciones son los colectores compactos de calor utilizados para enfriar dispositivos electrónicos, como chips ó fuentes de energía de ordenadores.

Debido a su particular estructura celular, las espumas también resultan adecuadas para ser utilizadas como filtros, haciendo pasar a través de ellas un fluido que contenga partículas en suspensión.

Podemos distinguir dos tipos de filtros; aquellos que separan y retienen partículas sólidas dispersas en un líquido (suspensiones) y los que retienen partículas sólidas o líquidas dispersas en un gas.

Las propiedades que hacen de un material adecuado para ser utilizado como filtro son; la capacidad de filtrado, la retención de partículas, la facilidad de limpieza, las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión (propiedad que estudiaremos más adelante) y el coste.

Y en este sentido las espumas metálicas pueden competir con los materiales con los que tradicionalmente se fabrican los filtros.

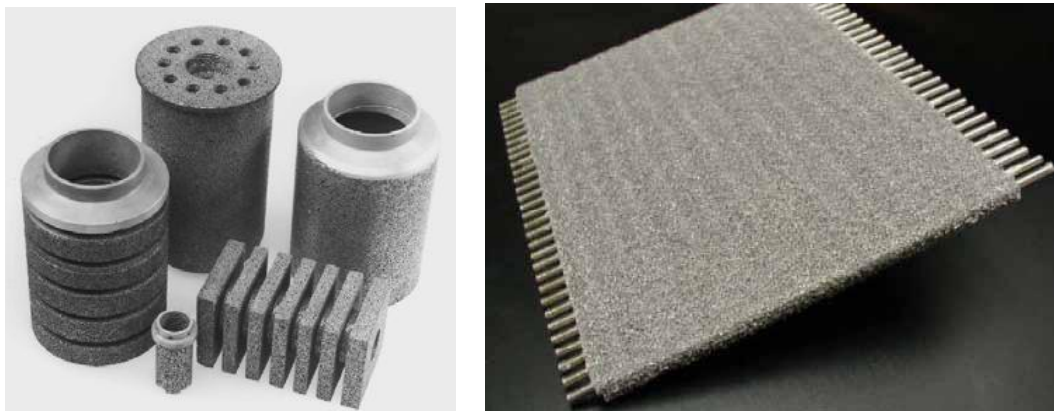


Fig. 4.3 Filtros e intercambiadores de calor de espumas metálicas

4.4. Aplicaciones en medicina

La principal y más importante aplicación de espumas metálicas en medicina es la fabricación de prótesis en Titanio.

En los últimos años ha crecido el interés en los implantes de espuma de titanio como alternativa a los ya existentes, gracias a sus excelentes propiedades, la biocompatibilidad y su particular estructura porosa.

Hasta su aparición, el principal problema de las prótesis, fabricadas en aleaciones como; acero inoxidable austenítico, Cromo-Cobalto-Molibdeno o Ti_6Al_4V era la incompatibilidad biomecánica, debido a que el hueso presenta un módulo de elasticidad de 10-20 GPa, y los aceros utilizados, presentan

valores mucho mayores (210, 240 y 110 GPa), provocando, tarde o temprano el aflojamiento de las prótesis.

Este problema llevó a buscar materiales alternativos, como la espuma de titanio, que gracias a su porosidad, puede reducir su modulo elástico hasta valores similares al del hueso humano, permitiendo además el crecimiento de hueso en el interior de los poros, anclando el implante y aumentando la superficie de transmisión de cargas entre el implante y el hueso.



Fig. 4.4 Ejemplos de implantes de espuma de titanio

4.5. Industria de la construcción

En el sector de la construcción, la principal forma de incorporar las espumas metálicas, es a través de paneles compuestos, formados por una placa exterior sólida de metal y la espuma en el interior del panel. Estos paneles se caracterizan por tener una elevada rigidez y poco peso.

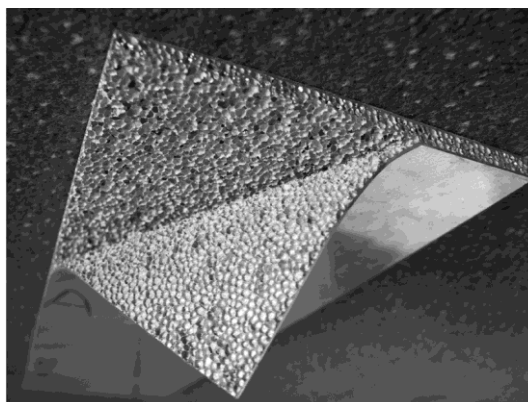


Fig. 4.5 Panel compuesto de espuma de Al usado en construcción

Una de las aplicaciones que se le han dado a estos paneles, es la de decoración en las fachadas de los modernos edificios construidos a base de hormigón para mejorar su apariencia externa.

También se han utilizado en barandillas de balcones y en puertas y salidas de incendios, debido a su buen comportamiento frente al fuego y a la que no generan gases nocivos en caso de incendio.

Por último, gracias al elevado coeficiente de absorción de sonido que tiene algunas espumas de poro cerrado, se han aplicado en la construcción de túneles de ferrocarriles y en la parte inferior de autopistas y viaductos en elevación, para reducir las ondas de choque y el ruido del tráfico.

4.6. Otras aplicaciones

Las aplicaciones descritas hasta el momento son las más habituales, pero existen muchas otras en las que están presentes las espumas.

Debido al relativo descubrimiento de estos materiales, muchos tipos de espumas aún se encuentran en fases de investigación y se está estudiando sus posibilidades para multitud de aplicaciones. Algunas de ellas son las que describimos a continuación.

En la industria militar se están realizando pruebas y ensayos, para incorporar placas de espumas metálicas, en la fabricación de chalecos antibalas y en la construcción de vehículos militares. Los materiales con que tiene que estar hechos estos objetos han de estar preparados para soportar fuertes impactos y explosiones y ser resistentes al fuego.

También se está investigando la posibilidad de la generación de vapor con espumas de grafito. En el sector del material deportivo, ya se fabrican espinilleras para fútbol con este material, gracias a su capacidad de absorber impactos, su rigidez y su ligereza.

También se están estudiando sus posibilidades en aislamiento térmico y acústico, aunque por el momento, la lana de roca ó la espuma de poliuretano dan mejores resultados.

5. CORROSIÓN Y POLÍMEROS CONDUCTORES

Uno de los problemas más estudiados de los metales, es el fenómeno de la corrosión. En este trabajo, se estudiará el efecto de la corrosión en las espumas de níquel y de aleación de níquel y la posibilidad de mejorar su

comportamiento frente a este fenómeno, recubriéndolas con polímeros conductores.

Todos los materiales metálicos, cerámicos y plásticos tienen tendencia a sufrir un proceso de deterioro. En polímeros y cerámicos, consiste en un fenómeno de deterioro del material, lo que se traduce en una reducción de la resistencia y pérdida de propiedades con el tiempo en plásticos, mientras que la degradación de metales es lo que se conoce como corrosión.

La corrosión en metales es un proceso químico ó electroquímico, en el que el metal, se transforma en un óxido o cualquier otro compuesto. En general, es un ataque gradual, provocado por una amplia variedad de gases, ácidos, sales, agentes atmosféricos, sustancias de naturaleza orgánica...

Debido a la importancia de este problema, que sufren gran variedad de metales y al enorme impacto económico que supone, se han realizado importantes esfuerzos en su investigación y en el desarrollo de técnicas y recubrimientos para tratar de mejorar la resistencia de los metales frente a este fenómeno.

Haciendo un resumen muy general, podemos distinguir dos mecanismos básicos, en base a los que explicar, la mayoría de los procesos corrosivos:

- Ataque químico directo, producido fundamentalmente por sustancias gaseosas corrosivas, en las que no hay paso apreciable de corriente eléctrica a través del metal.
- El ataque electroquímico, provocado por el contacto con un electrolito, es decir, una disolución iónica, en el que se establece, una separación entre ánodo y cátodo, por el que circula una corriente eléctrica.

A parte de distinguir los mecanismos básicos en base a los que ocurren los fenómenos de corrosión, también nombramos aquí, dos de los tipos de corrosión que aparecen con más frecuencia en metales, estos son; la corrosión por picaduras, que es cuando la corrosión ocurre sobre toda la superficie del material, se dice que está localizada y la corrosión intergranular, que ocurre a lo largo de los límites de grano del material.

Para tratar de solventar el problema de la corrosión en metales, se ha investigado desde hace mucho tiempo, diferentes posibles materiales con que recubrirlos y reducir así la pérdida de resistencia. Existen muchos tipos de recubrimientos; orgánicos (lacas, pinturas...), inorgánicos (vitricados o esmaltes vítreos), metálicos, de películas pasivas, polímeros... En concreto, algunos polímeros conductores, han dado buenos resultados sobre algunos metales, es por esto, que en este trabajo se ha hecho un estudio de las

diferentes técnicas electroquímicas de recubrimiento de los polímeros y el efecto que tiene uno de ellos en concreto (el polipirrol), sobre el comportamiento frente a la corrosión de las espumas metálicas.

Las películas protectoras se crean a partir de una disolución que contiene el polímero con un dopante.

Los polímeros son macromoléculas construidas por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En ocasiones la repetición es lineal, formando algo semejante a una cadena de eslabones. Otras veces la cadena está ramificada o interconectada.

Los polímeros son materiales que no se oxidan y podemos clasificarlos en dos grupos:

- Termoplásticos, se funden a temperaturas elevadas y cuando se enfrían se convierten en un material duro, en estado de transición vítrea.
- Termoestables, solo se funden la primera vez que se calientan y tras enfriarse no pueden recuperarse.

En general los polímeros son materiales no conductores, y como la corrosión es un fenómeno de transferencia de electrones, resulta interesante su estudio como recubrimiento de metales, es el caso típico de las pinturas. Sin embargo se sabe que algunos polímeros con propiedades semiconductoras también pueden resultar interesantes, en este caso se pretende que el intercambio electrónico se produzca con el polímero conductor en lugar del material metálico, originando una mejora importante de la corrosión; los polímeros que se han estudiado para este fin son; pirrol, tiofeno, anilina, etc. Podemos mejorar la conductividad eléctrica de algunos polímeros mediante el dopado, este proceso consiste en incluir impurezas como polvo metálico, sales o yoduro en el polímero, que actúan como aceptores o donadores de electrones, de modo que convertimos al polímero, en conductor de electricidad. Algunos de los dopantes más habituales son; PSS (poli(estireno-sulfonato)), DBSA (dodecibencenosulfonato de sodio) ó perclorato de litio (LiClO_4).

En base a los resultados observados en estudios de polímeros conductores como recubrimientos en metales, se ha escogido estudiar para las espumas un **recubrimiento de polipirrol dopado con DBSA**, debido a los buenos resultados que este polímero conductor presenta en metales sólidos como el acero.

El polipirrol es un polímero orgánico formado a partir de la polimerización del pirrol. Se trata de un polímero conductor prometedor, gracias a su facilidad de síntesis, su alta conductividad y a su estabilidad. Se utiliza para gran variedad de aplicaciones, como dispositivos electrónicos ó sensores químicos. Es un compuesto químico orgánico aromático y heterocíclico con tendencia a la polimerización en presencia de ácidos fuertes y de oxidantes. Consiste en un anillo de cinco miembros, cuya fórmula es C_4H_5N . Es un líquido incoloro a temperatura ambiente, y tiene una densidad de 0,97 g/ml. Es poco soluble en agua, aunque puede mezclarse con la gran mayoría de disolventes orgánicos. La figura 5.1 muestra una imagen de la estructura del pirrol.

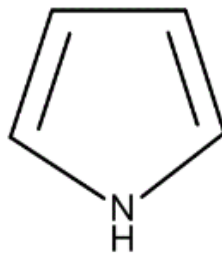


Fig. 5.1 Estructura de molécula de pirrol

Las láminas de polipirrol suelen ser amorfas, con difracción débil y son materiales quebradizos. Hasta 150° son estables en aire y a partir de esa temperatura el dopante empieza a evolucionar.

Como ya se ha dicho anteriormente, los polímeros siempre han sido considerados materiales no conductores, pero mediante técnicas de dopaje, estos pueden adquirir una alta conductividad, obteniendo así, un comportamiento semejante al de los materiales conductores o metales. Dependiendo del grado de dopado, podemos conseguir una cierta variedad de polímeros, con distintas conductividades eléctricas.

En este trabajo se utilizarán el DBSA como dopante del polipirrol, debido a los buenos resultados observados, en otros estudios, en ensayos realizados sobre materiales metálicos sólidos.

El DBSA o Dodecibencenosulfonato de sodio, es el dopante utilizado para el polipirrol, y con él se logra mantener la conductividad del polímero. Su fórmula química es $C_{18}H_{29}NaO_3S$ y tiene una densidad de 1,06 g/cm³.

Generalmente se utiliza en la industria alimentaria y de la limpieza. La estructura de su molécula es la siguiente:

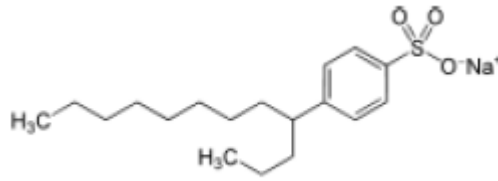


Fig. 5.2 Estructura de molécula de DBSA

Algunas de las características del DBSA son; es muy soluble en agua, incluso a baja temperatura, elevado poder espumante, gran biodegradabilidad, buena capacidad de procesado, bajo coste de fabricación, etc.

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las espumas metálicas se caracterizan estructuralmente según su topología de celdas (celda abierta, celda cerrada ó mixta), densidad relativa, porosidad, tamaño de grano, geometría de poros (tamaño, forma, espesor de las paredes y otros parámetros).

En este apartado se expone el tipo de espuma escogido para realizar estos ensayos, su composición química, sus características geométricas y los procedimientos seguidos para la obtención de todos estos parámetros. Obtención de su estructura y composición, cálculo de la densidad y porosidad mediante los métodos geométricos y de Arquímedes, cálculo de su magnetismo, preparación metalográfica, cálculo del tamaño de grano, obtención de los parámetros microestructurales mediante análisis de imagen.

Para este proyecto se adquirieron placas de espumas de níquel de 150x150 mm con un espesor de 2 mm y una pureza de en torno al 98%. También se ha trabajado con placas de una aleación de níquel, cromo y hierro. A partir de estas placas se obtuvieron las muestras necesarias para los ensayos, con una dimensión aproximada de 20x10 mm (Fig. 6.1).

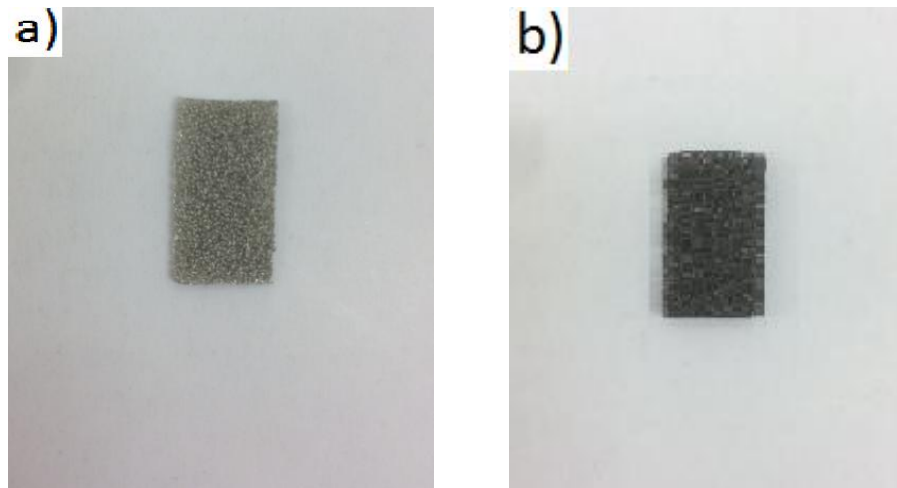


Fig. 6.1 a) Probeta de espuma de níquel b) Probeta de espuma de Aleación de Ni

6.1. Ensayo de de espectrometría de Fluorescencia de rayos X

En primer lugar, deseábamos conocer la composición química de las espumas que íbamos a ensayar. Para ello se llevo a cabo un ensayo de espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX), en colaboración con el laboratorio de difracción de rayos X (DRX) del centro de investigación científica y desarrollo tecnológico de la Uva. El ensayo se realizó con el equipo de fluorescencia de Rayos X (FRX) Bruker S8 Tiger (Fig. 6.2)



Fig. 6.2 Equipo FRX Bruker S8 Tiger

En este apartado, únicamente describiremos la finalidad y fundamentos de dicho ensayo. Más adelante en el apartado 7 (Resultados y discusión), se presentan los resultados obtenidos.

El objetivo principal de la FRX, es el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor y el uranio, de muestras sólidas (metales, muestras en polvo, rocas, tejidos,...) y líquidas, puesto que, permite hacerlos sin preparación de la muestra.

Como complemento a las determinaciones cualitativas, se dispone del programa informático IQ+, utilizado para realizar análisis semicuantitativos, en todo tipo de muestras.

La definición general que ofrece el laboratorio de DFX del centro de investigación científica sobre dicho ensayo, es la siguiente:

El ensayo de FRX, se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ) por la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo, mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto, para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra, que produce tal radiación de fluorescencia.

6.2. Ensayo de magnetismo

Tras conocer la composición química de las espumas, sometimos a las mismas a un ensayo de magnetismo.

Este es un ensayo simple, en el cual se emplea un instrumento, conocido como magnetómetro que es capaz de de cuantificar en fuerza o dirección la señal magnética de una muestra.

En primer lugar, debíamos comprobar el correcto funcionamiento y calibración del aparato. Para ello se dispone de un conjunto de muestras, de valor magnético conocido. Tras comprobar con 4 muestras diferentes que el magnetómetro mostraba el valor correcto, se pudo proceder a realizar el ensayo sobre las espumas.

De cada espuma, se tomó el valor del magnetismo en 10 puntos diferentes de la muestra y el ensayo se repitió, para 3 muestras diferentes de cada espuma. Posteriormente se hizo una muestra de todos los valores, con lo que se obtuvo un valor lo suficientemente fiable.



Fig. 6.3 Magnetómetro

6.3. Cálculo de porosidad y densidad

Uno de los parámetros más importantes a la hora de caracterizar un material celular, como es el caso de las espumas, es la porosidad. Esta se define como la fracción volumétrica de gas presente en la estructura y se calcula mediante una expresión (Ec. 1), que relaciona la densidad de la espuma, la densidad del material sólido y la del gas disperso en la espuma.

Dado que la densidad del gas, es muy inferior a la del material sólido, esta se puede despreciar y relacionar la porosidad directamente con la densidad relativa (cociente entre la densidad de la espuma y la del material sólido).

$$p = \frac{\rho_s - \rho}{\rho_s - \rho_g} \approx 1 - \frac{\rho}{\rho_s} = 1 - \rho_r \quad \text{Ec. 1}$$

Existen muchas formas de calcular la densidad relativa, entre las cuáles se han escogido para este proyecto, el método geométrico y el método de Arquímedes en agua.

A continuación se muestra una imagen, donde se puede ver una comparativa de los rangos de valores de densidad, entre los materiales convencionales y las espumas

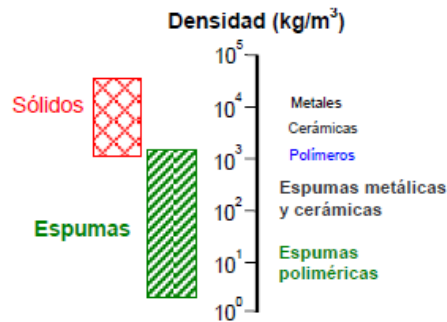


Fig. 6.4 Rango de densidades de materiales sólidos frente a las espumas

6.3.1 Método geométrico

El método geométrico es el método de cálculo de densidad más sencillo, consiste en pesar la muestra, calcular el volumen de la misma y hallar el cociente entre ambos valores.

Pero este método, aunque sea el más sencillo y directo, no siempre es aplicable, la geometría de la muestra, tiene que permitir el cálculo del volumen.

En nuestro caso, como las muestras tienen forma rectangular, podemos calcular la densidad mediante este método.

Para obtener una mayor exactitud del valor de la densidad, procedemos a hacer el ensayo a 5 muestras de espuma y posteriormente calcularemos la media de todas ellas.

Para la medida de las dimensiones de la espuma (ancho, largo y espesor), se utilizará un calibre pie de rey universal con una resolución de 0,05 mm.

Para el pesado de las muestras se utilizó una balanza AA-200 (Fig. 6.5), con una resolución de 0,1 mg. Para evitar cualquier posible error asociado a la lectura o calibración de la balanza, cada muestra fue pesada tres veces.

Finalmente los cálculos de la densidad y la porosidad, se realizaron con el software del programa Microsoft Office Excel.

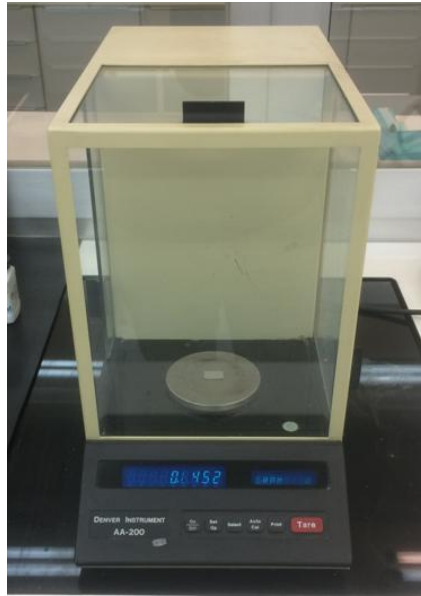


Fig. 6.5 Balanza Denver Instrumente AA-200

6.3.2 Método de Arquímedes

Este método permite el cálculo de la densidad y la porosidad de una muestra de geometría compleja. Resulta adecuado en los casos en que, el cálculo del volumen de la muestra, mediante los valores de sus dimensiones, no es posible.

El procedimiento seguido es el que se expone a continuación.

En primer lugar, se procede al pesado de las muestras, del mismo modo que en el método geométrico, es importante que las muestras estén libres de humedad, para ello, previamente al pesado, se realiza el secado de las mismas con un secador.

Durante 2 horas mantenemos las probetas en un matraz aforado con agua y con agitación, mediante un agitador magnético Agimatic-S (Fig. 6.6).

Pasado ese tiempo dejamos reposar las muestras en el agua durante 24 horas, antes de proceder a su pesado en húmedo y finalmente a su pesado sumergido en agua destilada.

La temperatura del agua destilada se mide para tenerla en cuenta a la hora del cálculo del empuje realizado por el agua, función de su densidad.

Finalmente, al igual que en el caso anterior, los cálculos de la densidad y porosidad se realizan con el programa Excel. La fórmula empleada para la densidad es la siguiente.

$$\rho = \frac{W_s \cdot \rho_{H_2O}}{W_{sat} - W_{sum}} \quad \text{Ec.2}$$

Donde:

ρ , densidad de la espuma

W_s , peso en seco

ρ_{H_2O} , densidad del agua a la temperatura del ensayo

W_{sat} , peso saturado

W_{sum} , peso sumergido en agua

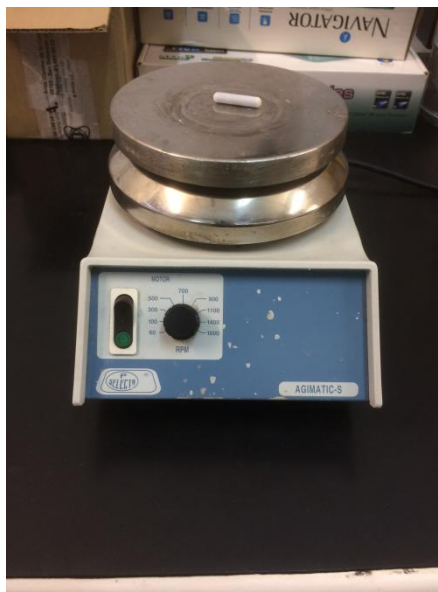


Fig. 6.6 Agitador magnético Agimatic-S

6.4. Caracterización microestructural

En este apartado se expondrán los procedimientos seguidos para obtener los principales parámetros microestructurales de las espumas, tales como; topología de celdas (abierta, cerrada ó mixta), tamaño de grano, geometría de poros (tamaño, forma, diámetro circular y espesor de las paredes) y fases y microconstituyentes que las integran.

Las espumas metálicas, como sólidos celulares tridimensionales pueden ser de celda abierta, si sus poros están conectados, ó cerrada, en caso de tenerlos separados.

Observando una muestra de espuma de níquel y otra de aleación de níquel, con el microscopio Nikon Rego ó la lupa Nikon Optiphot de gran aumento determinamos, que nuestras espumas son ambas de celda abierta.

La figura 6.7 muestra la topología, geometría y distribución de los poros de ambas espumas.

Debido al color más oscuro de la espuma de la aleación de níquel, las imágenes captadas de la misma con el microscopio son demasiado oscuras para observar a esa distancia, la topología de los poros.

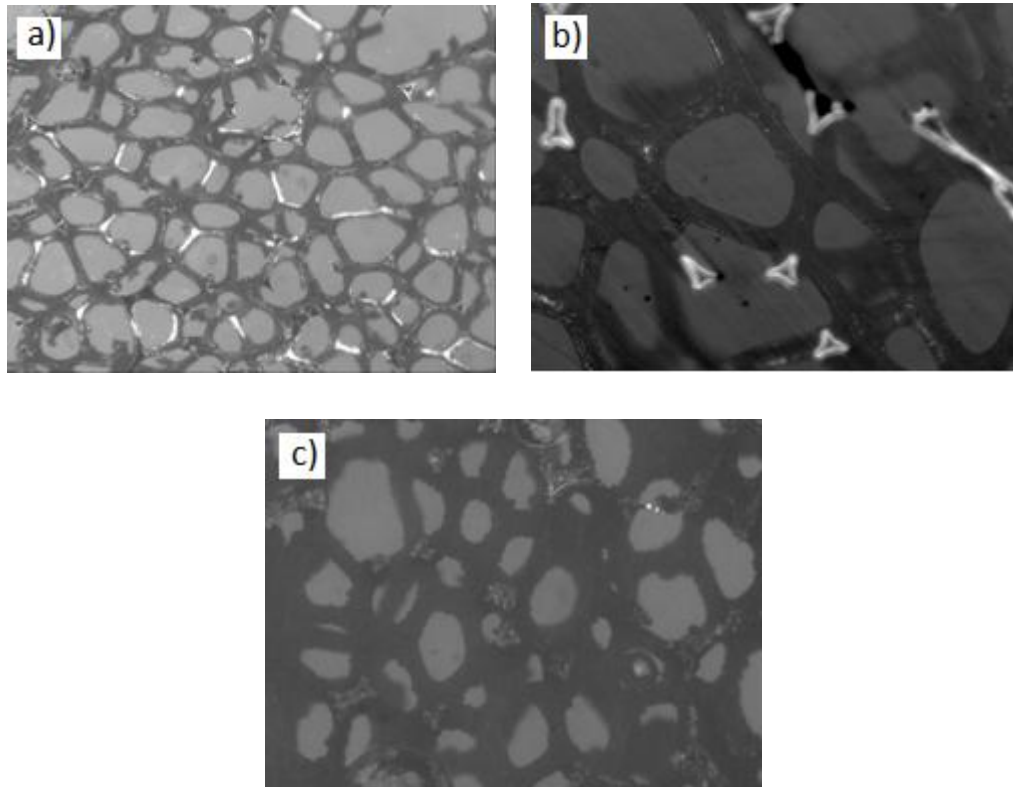


Fig. 6.7 a) Imagen espuma níquel (Lupa) **b)** Imagen espuma níquel (Microscopio 50 aumentos) **c)** Imagen espuma aleación de níquel (Lupa)

Se puede observar en las imágenes, que la geometría de las celdas de ambas espumas, es poliédrica, aunque no se puede determinar qué tipo de poliedro es, puesto que varía de un poro a otro.

6.4.1 Preparación metalográfica

Previamente al análisis de imagen se hizo necesaria una preparación metalográfica de las probetas, esto es, el empastillado, desbaste y pulido de las mismas, para facilitar su manipulación y para poder captar imágenes a mayores aumentos y de mayor precisión.

Empastillado: Debido al tamaño pequeño de las probetas, se empastillan con metacrilato para facilitar su manipulación. Al tratarse de un material novedoso, del que no se encontraron referencias previas de métodos de empastillado, se decidió probar tres técnicas distintas y observar cuál daba mejores resultados.

En primer lugar, se utilizó la prensa metalográfica de empastillado en caliente, (con que se empastillan la gran mayoría de probetas de material sólido). Esta prensa, en determinadas condiciones de presión y temperatura convierte el polvo de metacrilato en un sólido transparente por un proceso de polimerización.

En segundo lugar, se utilizó la prensa de empastillado en frío (Fig. 6.8 C). Y por último, la prensa de empastillado en vacío Epovac (Fig. 6.8 B). Esta última, utiliza una resina polimérica (Epofix Hardener), en que se coloca la muestra y se endurece aplicando presión. Este método de empastillado fue descartado, puesto que, durante el vertido de la resina, la muestra, debido a su poco peso, no se mantenía en su posición, de modo que tras el endurecimiento, esta no se encontraba paralela a la base de la probeta y además hizo falta un importante desbaste para llegar hasta la superficie de la misma.

El método de empastillado en frío, dio resultados similares a los de la prensa de empastillado en caliente. Tras observar muestras empastilladas con ambos métodos, con el microscopio, se pudo comprobar que la claridad de las imágenes obtenidas, también era similar.

Finalmente se decidió utilizar la prensa de empastillado en caliente, puesto que a igualdad de resultados, el tiempo de preparación de las probetas era menor con este método.





Fig. 6.8 Prensas de empastillado a) Empastillado en caliente b) Empastillado en vacío (Epovac) c) Empastillado en frío

Desbaste: La superficie de la probeta sobre la que se va a trabajar debe de ser homogénea, lo que no se consigue de primeras al cortar y empastillar. La cara de trabajo presenta irregularidades que se tienen que eliminar, para lo que se utilizarán discos de desbaste refrigerados en agua con granos de diferente tamaño. Se trata de cuatro discos con un tamaño de grano que va decreciendo, haciendo cada vez más fino el desbaste de la superficie. Al pasar de un disco a otro se gira la probeta un ángulo de 90°, de manera que se consigue un resultado correcto al eliminar las líneas del disco.



Fig. 6.9 Discos de desbaste

Lavado en ultrasonidos: Antes de hacer el pulido final a la probeta, se introduce en el baño de ultrasonido que limpia la superficie de impurezas.



Fig. 6.10 Baño de ultrasonidos

Pulido: Al sacar la probeta de los ultrasonidos, se pule la superficie con dos paños de pulido de 3 y 1 μm , refrigerando con agua y añadiendo un abrasivo de diamante. Entre ambos pulidos se realiza un lavado en los ultrasonidos. Al finalizar el proceso de pulido total, se realiza un último baño en los ultrasonidos para que los poros aparezcan en la superficie.



Fig. 6.11 Discos de pulido

Secado: El último paso, tras sacar las probetas de los ultrasonidos, es secarlas con aire caliente.

6.4.2 Análisis de imagen

Tras la preparación de las probetas, procedimos a realizar al estudio de la microestructura de la espumas.

Se tomaron imágenes con la lupa y el microscopio a diferentes aumentos, para procesarlas con el software de análisis de imagen Buehler Omnimet.

Mediante una rutina de procesamiento de imágenes, creada específicamente para tratar las imágenes de estas espumas, se tomaron los datos del área, esfericidad y diámetro circular.

De cada espuma, se tomaron datos de hasta cuatro campos distintos, para posteriormente hallar un valor lo más fiable posible, calculando la media de los valores.

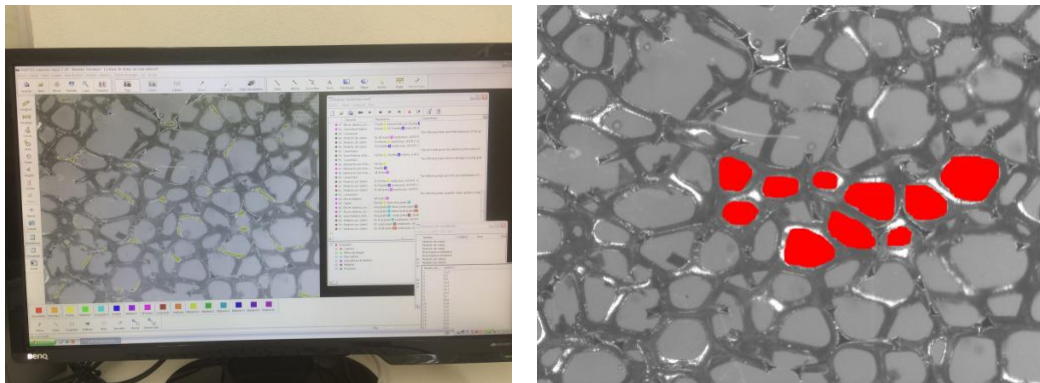


Fig. 6.12 Imágenes del proceso de recogida de datos del análisis de imagen

Para estudiar el espesor de las paredes de los poros de las espumas, fue necesario tomar imágenes con el microscopio a 100 aumentos. Al igual que para el estudio de los parámetros anteriores, se tomaron valores de diferentes poros, para obtener un valor lo más cercano posible al espesor real. De cada poro estudiado, se tomaron 10 valores del espesor de la pared, para posteriormente, calcular su media.

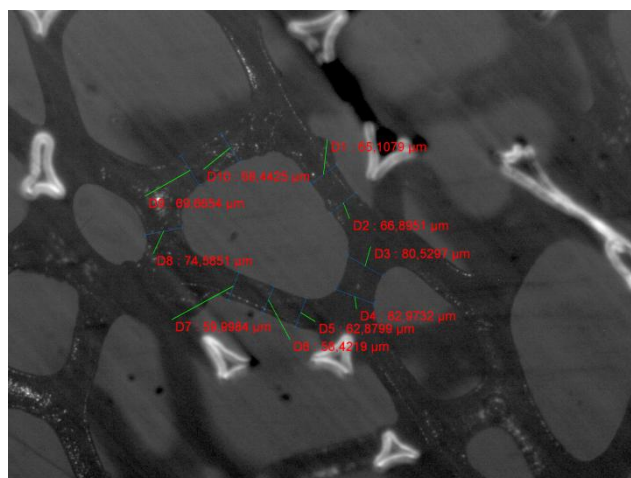


Fig. 6.13 Espesor de las paredes de un poro de espuma de Ni

Seguidamente, se realizó un estudio de las fases y microconstituyentes de las espumas.

Tras el proceso de preparación metalográfico y con objeto de identificar los microconstituyentes se realiza un ataque metalográfico. Para revelar los bordes de grano, la espuma de níquel, se atacó durante 30 segundos, con un reactivo de cianuro sódico (10%) y persulfato amónico (10%).

Para la espuma de la aleación de níquel se preparó un reactivo con agua destilada, ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico y se aplicó durante 30 segundos sobre la probeta, que resultó ser muy resistente al ataque, puesto que no reveló los bordes de grano. Para revelarlos fue necesario atacar la probeta durante 2 minutos.

Del mismo modo que antes, una vez obtenidas las imágenes con el microscopio, se procesaron con el análisis de imagen para obtener los valores del tamaño de grano. Se tomó el valor del tamaño de 10 granos elegidos al azar y se calculó la media de ellos. Por último, utilizando la tabla III (Fig. 6.14), a partir del valor del diámetro medio de grano, obtuvimos el índice de tamaño de grano (G).

Tabla III

Valores de los índices de tamaño de grano G	m			Diámetro medio de un grano mm	Área media de un grano mm ²	Número medio de granos por mm ²	Longitud media de intersección (método Heyn) mm
	Valor nominal	Valores límite					
		De (excluido)	Hasta (incluido)				
— 7	0,0625	0,046	0,092	4	16	0,016	3,54
— 6	0,125	0,092	0,185	2,828	8	0,044	2,51
— 5	0,25	0,185	0,37	2	4	0,125	1,78
— 4	0,50	0,37	0,75	1,414	2	0,353	1,25
— 3	1	0,75	1,5	1	1	1,000	0,868
— 2	2	1,5	3	0,707	0,5	2,83	0,627
— 1	4	3	6	0,500	0,25	8,00	0,444
0	8	6	12	0,353	0,125	22,7	0,313
1	16	12	24	0,250	0,0625	64,1	0,222
2	32	24	48	0,176	0,0312	193	0,156
3	64	48	96	0,125	0,0156	512	0,111
4	128	96	192	0,0883	0,00781	1450	0,0784
5	256	192	384	0,0612	0,00390	4350	0,0543
6	512	384	768	0,0441	0,00195	11700	0,0391
7	1024	768	1536	0,0309	0,00098	34800	0,0271
8	2048	1536	3072	0,0224	0,00049	88500	0,0198
9	4096	3072	6144	0,0153	0,000244	279000	0,0135
10	8192	6144	12288	0,0112	0,000122	714000	0,00994
11	16384	12288	24576	0,0079	0,000061	2,3 · 10 ⁶	0,0067
12	32768	24576	49152	0,0056	0,000030	5,7 · 10 ⁶	0,0049
13	65536	49152	98304	0,0039	0,000015	18 · 10 ⁶	0,0033
14	131072	98304	196608	0,0028	0,0000075	48 · 10 ⁶	0,0024
15	262144	196608	393216	0,0019	0,0000037	150 · 10 ⁶	0,0016
16	524288	393216	786432	0,0014	0,0000019	370 · 10 ⁶	0,0012
17	1048576	786432	1572864	0,0009	0,00000095	1400 · 10 ⁶	0,0007

Fig. 6.14 Tabla III. Índice de tamaño de grano G

6.5. Caracterización mecánica

En lo que se refiere a la caracterización mecánica de las espumas, se realizó un ensayo de microdureza Vickers, sobre ambos tipos de espumas. El objetivo

era determinar la dureza de las mismas, para posteriormente poder compararla con la dureza de una pieza sólida del mismo metal.

El ensayo se llevó a cabo con la máquina de medición de microdureza Matsuzawa MXT70 (Fig. 6.15).

El ensayo, consiste en aplicar una carga mediante un penetrador de punta piramidal de diamante de base cuadrada, con un determinado ángulo entre las caras opuestas y medir las diagonales de dicha huella, después de quitar la carga. A partir de dichas diagonales, se calcula la dureza del material. La duración del ensayo es de 30 segundos.

La carga que se aplica varía de un material a otro, puede ir desde 1 gf, hasta los 120 kgf. En nuestro caso, debido a que se trata de un material celular, la superficie de metal sobre la que realizamos el ensayo es muy pequeña, de apenas unos 70 μ m para la espuma de níquel y unos 145 μ m para la aleación de níquel, por lo que la carga aplicada debía ser la menor que pudiera aplicarse con la máquina disponible (10 gf), de otro modo la huella del penetrador podría “salirse” parcialmente del metal y quedar marcada sobre el metacrilato de la probeta, dando falsos valores de dureza.



Fig. 6.15 Máquina para ensayo de microdureza

El buen estado de la punta del penetrador, es un factor muy importante en este ensayo y más cuando la carga aplicada, es muy pequeña, como es el caso, por lo que comprobó el buen estado de las caras de la pirámide de la punta del penetrador.

Se realizaron hasta 10 ensayos en cada una de las dos probetas, para así, hacer la media de los valores obtenidos y obtener un valor más fiable de la dureza real del material. Como marca este ensayo, se procuró hacer las huellas, lo suficientemente separadas unas de otras, para que un ensayo no influyera sobre el resto.

6.6. Ensayos de impedancias

Para la realización del ensayo de impedancias, se decidió no empastillar las muestras de espuma puesto que, al tratarse de un material celular, el contacto con los electrodos que generalmente se hace a través de un orificio practicado sobre el metacrilato, no ofrecía suficientes garantías de que se fuese a mantener el paso de la corriente, de manera continua a lo largo del ensayo. Por lo que se utilizaron las muestras de espumas directamente sujetas con una pinza metálica. Para garantizar la conductividad, la zona de las muestras de espuma en contacto con las pinzas metálicas, se pintó con laca de plata.

El ensayo de impedancias, cuenta con una fase previa, al propio ensayo, la etapa de acondicionamiento del material, que tiene una duración de 30 minutos y se realiza para estabilizar el potencial del ensayo.

El acondicionamiento de las espumas se realizó con el potencióstato/galvanostato EG&G 273. Y el ensayo de impedancias con el analizador de impedancias Solartron SI 1260. El tratamiento de los datos recogidos, se lleva a cabo con los programas de Coreware, Powersuite y Zplot, que muestran gráficamente los resultados, en diagramas de Bode, diagramas de fase y diagramas de Nyquist.

Para realizar los ensayos, se utilizó como electrodo de trabajo las muestras de espumas. Como contraelectrodo se cuenta con una chapa de platino de 2 cm² de sección. Este contraelectrodo tiene como destino hacer conducir la corriente desde la fuente hasta el electrodo de trabajo a través de la disolución en la que están sumergidos.



Fig. 6.16 Contraelectrodo (Chapa de platino)

Por último, se utilizará como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl-KCl, que medirá la diferencia de potencial entre él mismo y el electrodo de trabajo en cada instante.



Fig. 6.17 Electrodo de Ag/AgCl-KCl

Los tres electrodos se sumergen en una celda electroquímica donde se añade la disolución sobre la que se va a realizar el ensayo. En este proyecto, se realizará, el estudio de impedancias sobre tres medios distintos; KCl, medio fisiológico (PBS), y medio ácido.

En el centro de la misma se colocará el electrodo de trabajo y a sus lados se colocarán el electrodo de referencia y el contraelectrodo, poniendo la cara de la probeta sobre la que se va a depositar frente al contraelectrodo. Al añadir la disolución a la celda, se procede a sujetarla con una junta de goma, que permite aislar el contenido del interior de la celda del exterior. En la Figura 6.18, se aprecia el montaje en la celda electroquímica.

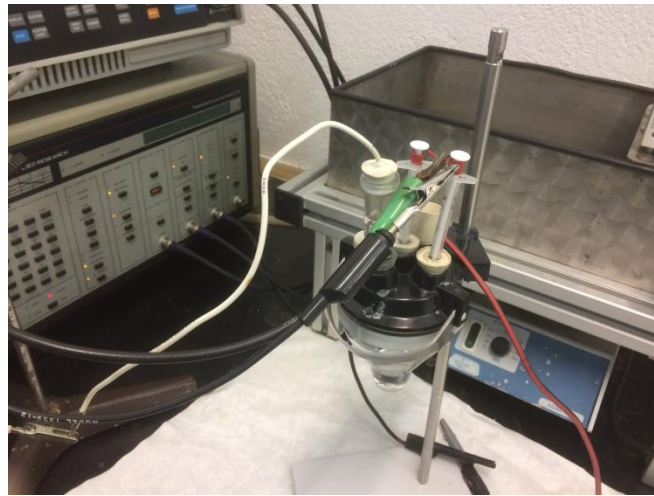


Fig. 6.18 Montaje en la celda electroquímica

Como ya se ha indicado anteriormente, se han llevado a cabo ensayos de impedancias en tres medios diferentes; KCl, medio fisiológico (PBS), y medio ácido. Además, se realizaron ensayos periódicos, durante dos meses, sobre las muestras en los diferentes medios, para estudiar su evolución en el tiempo.

Finalizada este primer bloque de ensayos de impedancias, se decidió buscar un recubrimiento que mejorara la resistencia de las espumas en el medio ácido y en el medio fisiológico (Apartado 6.8). Una vez recubiertas las muestras, se repitieron los ensayos, sobre ambas espumas, para poder comparar los resultados, con los de las espumas sin recubrimiento y determinar así, si mejoran o no la resistencia.

6.7. Ensayos de corrosión

6.7.1 Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto (OCP o también Open Circuit Potencial) se corresponde al potencial del electrodo de trabajo, en este caso la muestra de espuma metálica, medido con respecto al electrodo de referencia, cuando no existe circulación neta de corriente, tal y como refleja la norma ASTM G15.

Electroquímicamente, el potencial a circuito abierto, es interesante puesto que permite determinar los cambios composicionales entre el electrodo de referencia y el de trabajo, que en este trabajo es un electrodo Ag/AgCl-KCl.

Las razones por las que varía el potencial de circuito abierto, pueden deberse únicamente a las variaciones que tienen lugar entre la intercara electrolito-

metal, por lo que se exige que el electrodo de referencia sea de una elevada estabilidad. Al cabo de un determinado tiempo, este potencial tiende a estabilizarse y normalmente un incremento en este potencial suele deberse a la formación de una capa de pasivación en la superficie del metal al estar en contacto con el electrolito.

Se conoce como potencial de circuito abierto, al que alcanza el material al estar sumergido tras cierto tiempo en un electrolito. La ecuación de Nerst muestra la dependencia que tiene el potencial “E” con el coeficiente de actividad iónico “ $\gamma+n$ ”, que es característico del metal y con la concentración que tiene este metal en la disolución. La expresión que refleja esta dependencia es la siguiente:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln (\gamma +n[Me^{+n}]) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

E, es el potencial.

E^0 , es el potencial estándar.

R, es la constante universal de los gases.

T, es la temperatura del medio.

N, es el número de electrones que intervienen en el proceso.

F, es la constante de Faraday.

$\gamma+n$, es el coeficiente de actividad iónico

Me^{+n} , es la concentración que hay de la especie metálica en el electrolito.

Los valores del potencial cambian al entrar el metal en contacto con el medio y comienza a variar con el tiempo. Estos cambios que ocurren, pueden ser protectores, como la generación de la capa pasivadora que se ha comentado anteriormente y que implica un aumento del potencial con el tiempo. Sin embargo, una disminución de este potencial suele traducirse en una degradación del material, como la formación de una capa de óxido porosa, que es un efecto negativo. En un ensayo de corrosión, el OCP es una herramienta muy útil y permite conocer cuál es el potencial que tiene la probeta en un estado estacionario a circuito abierto y en este trabajo se ha utilizado como antesala a realizar los ensayos de polarización anódica.

Para la realización de estos experimentos se ha utilizado el potencióstato/galvanostato EG&G 273, que conectaremos a la celda

electroquímica con la que vamos a trabajar. El montaje de esta celda, se hará a partir de las de las espumas metálicas, que constituyen los electrodos de trabajo, dos electrodos de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl-KCl. El electrolito utilizado, al igual que en los ensayos de impedancias serán tres; KCl, medio fisiológico (PBS), y medio ácido, este último, generado a partir de 133,15 ml de H₂SO₄ y 146 g de NaCl disueltos en 5 l de agua destilada.

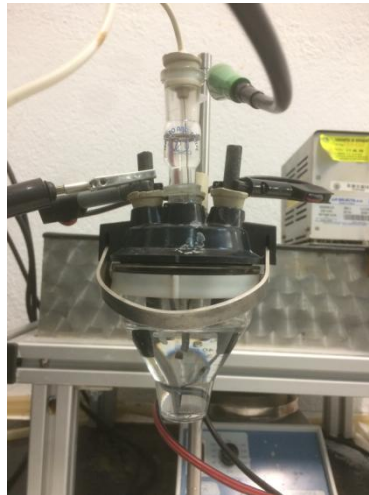


Fig. 6.19 Montaje de la celda con los electrodos

Se utilizó un “Setup” de OCP que registraba el potencial de las muestras durante 60 minutos y lo reflejaba gráficamente.

Desarrollo experimental del OCP

El potencióstato se encarga de registrar los datos, que proporcionará el experimento, que ocurrirá en la celda electrolítica. Durante todo el ensayo, reflejará y guardará la curva de potencial-tiempo que se genera a circuito abierto. Se generará una gráfica, que servirá para discutir los resultados.

Las etapas que caracterizan el ensayo de OCP son:

Preparación de las probetas: El único tratamiento que haremos a nuestras probetas, será el pintado, con laca de plata, del área en contacto con la pinza metálica que la sujeta, para garantizar la conductividad.

Montaje del ensayo: Se llena la celda electrolítica con la disolución que se vaya a utilizar en ese ensayo, se colocan los electrodos de grafito y el electrodo de referencia.. En el centro se coloca el electrodo de trabajo, que es la espuma y se comprueba la continuidad eléctrica. Por último, se conecta al potencióstato a la celda electroquímica.

Configuración del ensayo: Una vez montada la celda y conectada al potencióstato, se puede comenzar el ensayo.

Puesta en marcha del ensayo: Se activa el potencióstato a partir de un "SetUp". El ensayo de OCP dura 3600 segundos.

Finalización del ensayo y registro de datos: Una vez terminado todo el ensayo de OCP comienza el ensayo de polarización anódica. Las curvas de este ensayo quedan guardadas en el ordenador para su posterior estudio.

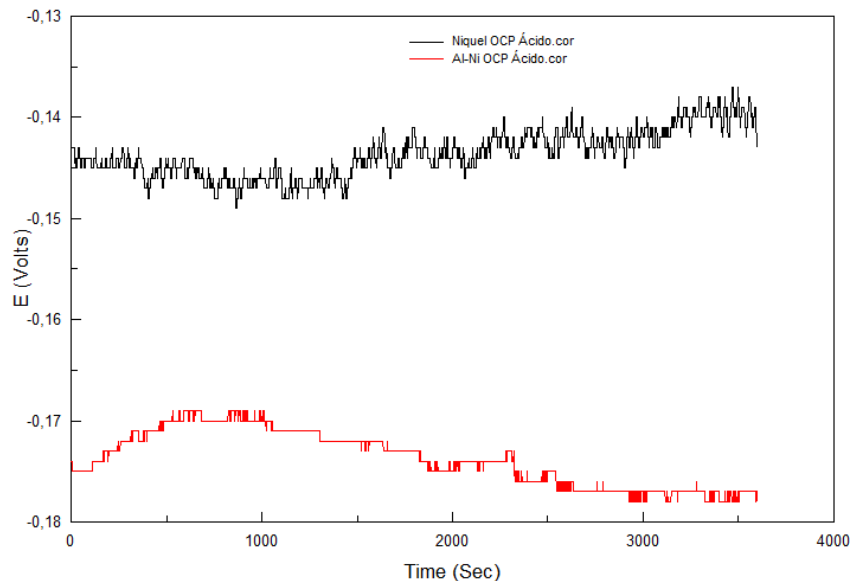


Fig. 6.20 Curvas OCP de ambos materiales en ácido

6.7.2 Polarización anódica

Se define como polarización anódica, la diferencia de potencial que se obtiene entre todos los electrodos que forman el circuito eléctrico. Su utilidad reside en su capacidad para mostrar la cinética del proceso de corrosión.

La diferencia de potencial que se genera puede ser consecuencia de los cambios en las condiciones en la interfase metal-líquido y que provoca cambios en las velocidades de reacciones anódicas y catódicas. Existen tres tipos de mecanismos de polarización anódica: polarización de concentración o difusión, polarización de resistencia y polarización de activación.

Al alcanzarse el potencial de Nernst mencionado en el ensayo de OCP, se impone un sistema de potenciales superiores que provoca, que el equilibrio se desplace en oxidación y se registre una respuesta en la intensidad.

Normalmente, al aumentar la intensidad y si no se genera antes la capa pasivada, se alcanza un punto, para el cual, el proceso anódico queda restringido por la máxima velocidad de difusión, que hace que los cationes

puedan abandonar la superficie anódica. Ocurre entonces un cambio de pendiente en la curva que se genera durante el ensayo y que se debe a la aparición del fenómeno de pasivación que es consecuencia de haber logrado la corriente límite de difusión.

En este trabajo se ha usado este tipo de ensayos para ver cómo de susceptibles son las muestras utilizadas a las picaduras. Para ello, se determina el potencial de picaduras, E_p , que es aquel para el cual la intensidad de corriente aumenta, después de una zona pasiva. Este valor de potencial indica el origen para el cual, las picaduras generadas nuclean y empiezan a propagarse.

Establecer la diferencia que hay entre el potencial de corrosión, E_{corr} , y el potencial de picaduras, E_p , nos dirá la resistencia que presenta el material en ese electrolito al proceso de corrosión.

La siguiente figura muestra las posibles curvas que se pueden lograr en un ensayo de polarización anódica.

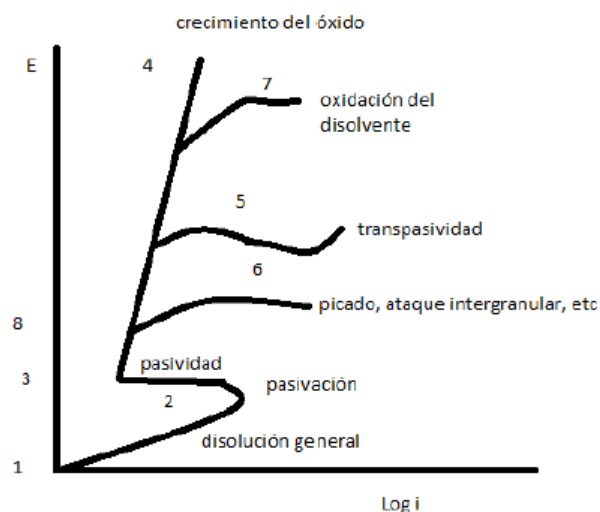


Fig. 6.21 Gráfico característico de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión

Cuando la sobretensión no es muy grande, la relación entre ella y el logaritmo de la densidad de corriente suele ser lineal. Corresponde a la zona 1 y 2 y ocurre que el material se disuelve en forma activa.

En la zona de la gráfica que va del punto 2 al 3 aparece la zona de pasividad, que se caracteriza por aparecer una película muy fina de óxido sobre el metal que hace que su disolución sea más difícil.

En el caso de que la película pasivante sea aislante, puede ocurrir que al aumentar el potencial el óxido aumente su espesor sin que se note un aumento importante de la densidad de corriente, lo que se refleja en la zona

que va del punto 3 al punto 4. Otras posibilidades diferentes a esta son los que se reflejan en las curvas de los puntos 5, 6 y 7.

En la curva 5 se muestra el fenómeno de la transpasividad, el cual tiene lugar cuando la película pasivante que forman los elementos puede oxidarse a una valencia mayor y genere productos solubles, que se traduce en un aumento de la corriente acompañando a la disolución del metal. Elementos como el cromo o el manganeso son los que presentan este fenómeno.

La curva 6 muestra como a partir de cierto potencial, si hay iones agresivos como pueden ser cloruros, nitratos, bromuros... la película pasivante puede perder estabilidad y se produce lo que se conoce como corrosión localizada o picado, que se presenta en materiales como el cromo o el hierro.

Por último, la curva 7 refleja como, si el óxido pasivante, es un buen conductor de electrones, la solución empieza a descomponerse y aumenta la densidad de corriente una vez que se alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno. Si el potencial se puede mantener entre los valores de los puntos 3 y 8, la corrosión se puede despreciar y se dice que existe protección anódica. También se considera como imposible que ocurra la corrosión por debajo del punto 1.

Desarrollo experimental de la polarización anódica

El ensayo de polarización anódica está normalizado por la norma ASTM G-5. Este ensayo se ha realizado sobre las probetas ya mencionadas con una celda electroquímica convencional de tres electrodos y contando con un potencióstato/galvanostato modelo 273A.

Los electrolitos utilizados serán los ya mencionados anteriormente.

De nuevo, este tipo de ensayo, para materiales convencionales, requiere que las probetas a ensayar estén totalmente preparadas para su manipulación, como ya se explicó en el desarrollo experimental del OCP, y como también se indicó en el mismo apartado, en nuestro caso, el único tratamiento preparatorio que daremos a las espumas, es la laca de plata.

El ensayo de polarización anódica cuenta con las siguientes etapas:

1ª Etapa: parada de 30 segundos desde la inmersión de la muestra en la celda de ensayo con objeto de conseguir un valor estable del potencial de corrosión.

2ª Etapa: acondicionamiento electroquímico previo que consta de una fase de ataque anódico a un potencial de $E = -220\text{mV}$ durante 2 minutos, parada de 5 minutos a potencial de circuito abierto y limpieza catódica a potencial $E = -600\text{mV}$ durante 1 minuto.

3ª Etapa: barrido potenciodinámico en dirección anódica. El potencial de partida, $E_{corr} = -0.35V$ y el potencial final es $E = 1.2V$

4ª Etapa: La velocidad de barrido es de $v=300m/s$.

Los parámetros analizados en dicha curva de polarización son:

- Potencial de corrosión
- Potencial/densidad de corriente máxima en la zona activa
- Potencia/densidad de corriente pasivo/a
- Potencial de rotura de la capa pasiva estable

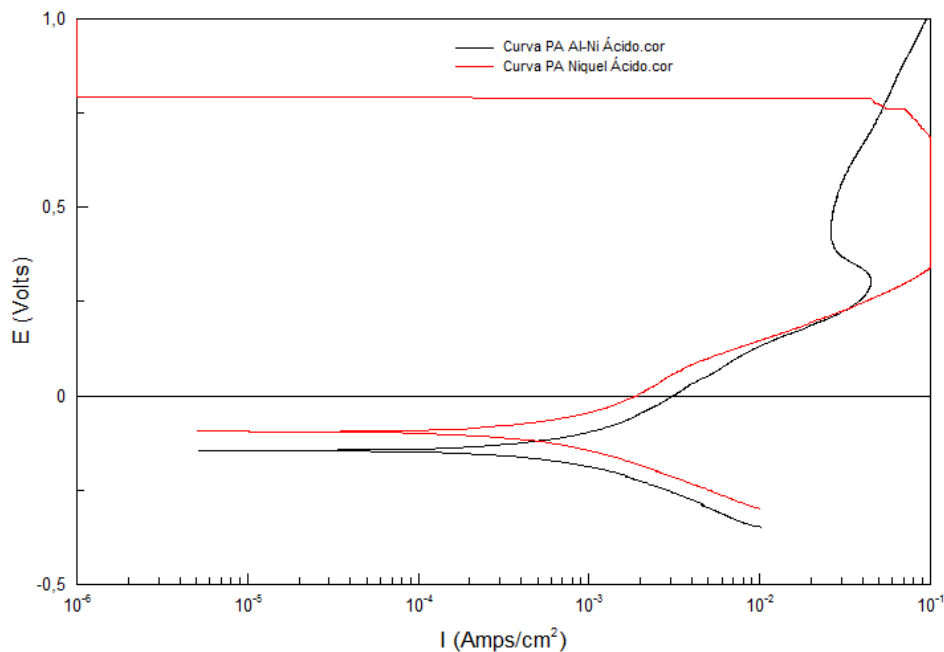


Fig. 6.22 Curvas PA de ambos materiales en ácido

6.8. Recubrimientos ó generación de películas poliméricas

En este apartado, describiremos el proceso de realización del recubrimiento, esto es cada uno de los pasos llevados a cabo para la síntesis de polímero polipirrol. Se hará un repaso sobre los fundamentos y principios básicos de las técnicas electroquímicas que se han empleado para el desarrollo de los materiales modificados mediante electropolimerización de polímeros

conductores, que serán utilizadas en este trabajo. Los procedimientos seguidos para la deposición de la película polimérica son: cronopotenciometría (CP), CA (cronoamperimetría) y CV (voltametría cíclica). Los estudios comparativos realizados entre las tres técnicas, ponen de manifiesto, como se verá más adelante, que la cronoamperimetría es la técnica que da lugar a películas más homogéneas y estables, por lo que, será la técnica seleccionada.

Para la polimerización de la película de polipirrol, se van a utilizar, como electrodo de trabajo, la espuma de níquel puro, como contraelectrodo, una chapa de platino de 2 cm² y como electrodo de referencia se usará Ag/AgCl-KCl.

El contraelectrodo, tiene como función conducir la corriente desde la fuente a través de la disolución al electrodo de trabajo. El electrodo de referencia, se encarga de medir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y éste electrodo, que se aplica en cada momento.

La película de polímero va a ser generada en una celda electroquímica. En ella se colocará el electrodo de trabajo en el centro, y a ambos lados, se colocarán el contraelectrodo y el electrodo de referencia, como se aprecia en la figura 6.18.

La disolución de síntesis, se prepara en un matraz de 50 ml, en el que se introducen 700 µl de polipirrol 0.2M y enrasaremos con una disolución acuosa de DBSA (C₁₈H₂₉NaO₃S) 0.1M que actuará como dopante. Se pesan 1.7424g de DBSA y se añade agua desionizada en un vaso de precipitado. El DBSA es difícil de disolver en agua, por lo que se coloca en el agitador de ultrasonidos, hasta que se haya disuelto completamente. Una vez disuelto, se junta con el polipirrol para generar la disolución a partir de la cual, se procede a la polimerización del polipirrol.



Fig. 6.23 Pirrol

Dicha disolución, debe ser utilizada en un intervalo de tiempo próximo a su preparación, ya que con el paso del tiempo se oxida, adquiriendo un tono más oscuro y perdiendo su utilidad.

Posteriormente, se pasa la disolución al vaso de la celda electroquímica y se conecta al resto por medio de una junta, lo cual nos permitirá mantener las condiciones deseadas dentro de la celda. Una vez colocados todos los electrodos, se realizarán las conexiones pertinentes al potencióstato y se procederá a realizar los ensayos.

La deposición de polipirrol se ha llevado a cabo usando diferentes técnicas. La primera de ellas es la **cronopotenciometría (CP)**. La CP, es un método electrolítico que consiste en la polimerización del polipirrol, utilizando una densidad de corriente que nos permita alcanzar el potencial de polimerización del polipirrol, que va oscilando con el tiempo. De este modo, el electrodo donde se deposita la película de polipirrol (electrodo de trabajo) recibe una corriente eléctrica constante y podrá medirse la variación del potencial (V) en función del tiempo (t), generando un gráfico (figura 6.24) que es característico en cada ensayo y que sirve como control del recubrimiento.

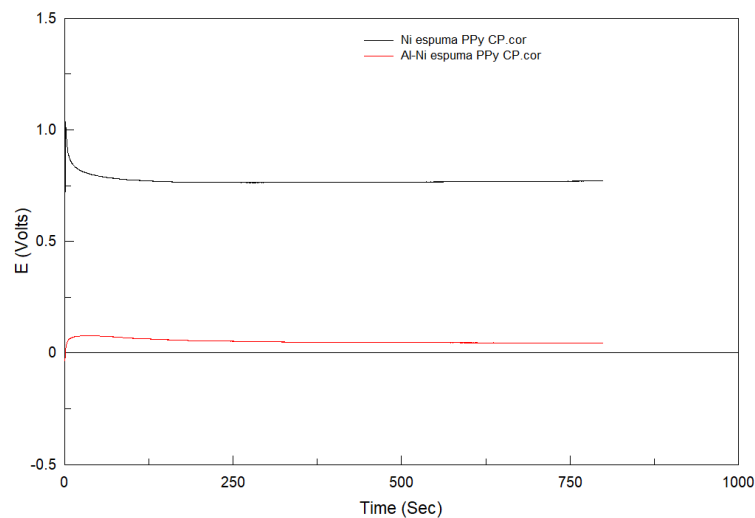


Fig. 6.24 Ensayos de cronopotenciometría en ambas espumas para un recubrimiento de polipirrol con DBS

Las condiciones de trabajo usadas en este método, son las siguientes: primero una estabilización del potencial durante 5s, posteriormente, durante un periodo de tiempo de 800s manteniendo una intensidad de 0.025 mA, se consigue la deposición de la película de polipirrol a un potencial en torno a

0.8-1 V sobre el electrodo de trabajo, siendo este potencial el óptimo para la polimerización electrolítica del polipirrol.

La **cronoamperimetría (CA)**, es una técnica donde se aplica un salto de potencial, desde el potencial de equilibrio del metal de la disolución, hasta el potencial final elegido para la electropolimerización. Partiendo de un potencial inicial, en el que normalmente no tiene lugar la oxidación, se busca llegar a un potencial final, en el que puede producirse la oxidación del monómero y por tanto su polimerización. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica debe ajustarse al nuevo potencial, es en este momento, cuando comienza la electropolimerización. De este modo, se obtiene un registro de la variación de la intensidad en función del tiempo.

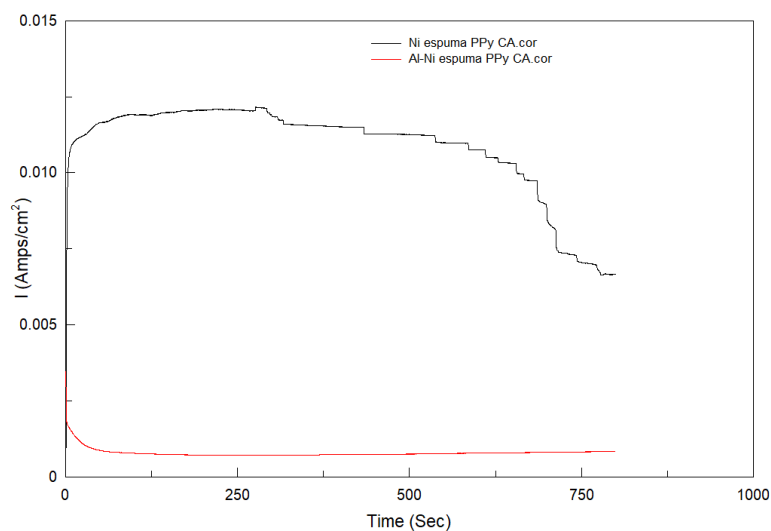


Fig. 6.25 Ensayos de cronoamperimetría en ambas espumas para un recubrimiento de polipirrol con DBSA

La formación de recubrimientos de polipirrol por esta técnica, daba lugar a mejores resultados, como veremos a continuación, por esta razón, esta técnica se escogió para las probetas que serían sometidas a ensayos de corrosión.

Durante el proceso, el monómero de polipirrol se va depositando sobre el electrodo formando cadenas poliméricas largas, es decir, formando cadenas de polipirrol, quedando el electrodo de trabajo recubierto por la cara de trabajo, como puede observarse en la siguiente figura 6.26.

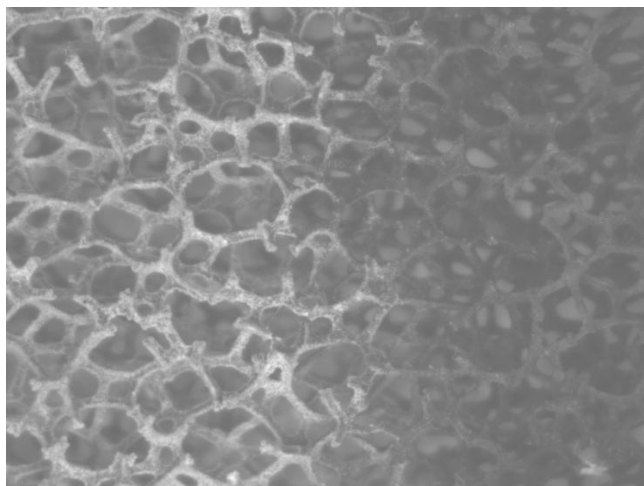


Fig. 6.26 Espuma de níquel con recubrimiento de polipirrol

La imagen anterior muestra una probeta de níquel a la que se hemos sometido a un proceso de generación de recubrimiento, mediante cronoamperimetría. Para poder observar el contraste, se ha tomado la imagen justo en la zona divisoria entre la parte recubierta y la que no lo está.

Una vez terminada la polimerización del electrodo de trabajo, se saca de la celda y se limpia con agua desionizada para eliminar cualquier resto de disolución que haya podido quedar sobre la superficie.

El tercer método usado para la deposición, fue la **voltametría cíclica (CV)**, en él se utiliza un barrido de potencial para generar la película, se aplica un potencial que va variando a partir de un potencial inicial para una vez alcanzado un determinado valor, volver al potencial inicial. Durante el barrido tiene lugar la electropolimerización del monómero y se registra la variación de intensidad durante el barrido.

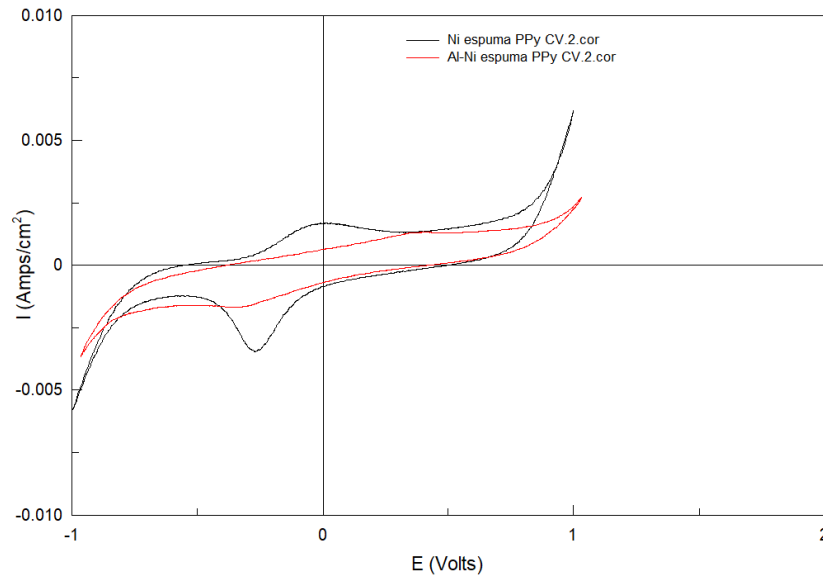


Fig. 6.27 Ensayos de voltametría cíclica en ambas espumas para un recubrimiento de polipirrol con DBSA

En la figura 6.27, se observa uno de los ciclos de la voltametría cíclica, las películas depositadas no tenían suficiente estabilidad y presentaban peor comportamiento; por ello, esta técnica fue descartada también y será la técnica de cronoamperimetría la seleccionada para llevar a cabo los recubrimientos en nuestro material.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado del trabajo se exponen y se discuten los resultados obtenidos en los ensayos realizados. La exposición de los resultados seguirá el mismo orden en que se han expuesto los ensayos en el apartado 6 (Proceso experimental).

Se muestran en primer lugar, los resultados referentes al ensayo de FRX y difracción de rayos X (DRX), después los resultados de los ensayos de caracterización microestructural del material, que incluyen; la evaluación de la densidad y la porosidad de acuerdo a los distintos métodos expuestos en el apartado 6.4, tamaño de grano, área, esfericidad, diámetro circular y espesor de las paredes de los poros.

Seguidamente, se exponen los datos de la caracterización mecánica del material, recogidos en el ensayo de microdureza.

En tercer lugar, se muestran los resultados de los ensayos referentes al comportamiento en servicio del material, estos son, impedancias y corrosión, que incluye los ensayos de OCP y PA.

En ellos se mostrará una comparativa entre los diferentes medios en que se han realizado los ensayos, así como la comparativa de ambos materiales y su evolución con el tiempo.

Por último, se expondrán los resultados obtenidos al realizar los recubrimientos con polipirrol y se realiza una comparativa de los ensayos de impedancias y corrosión entre los materiales con recubrimiento y sin él.

Todos los resultados expuestos irán acompañados de imágenes representativas de los ensayos realizados y gráficas para facilitar la comprensión e interpretación de los mismos.

7.1. Ensayo de espectrometría de fluorescencia de rayos X y DRX

La siguiente tabla muestra los resultados del ensayo de FRX:

Tabla 7.1 Composición química de ambas espumas

NIQUEL		ALEAC. NÍQUEL	
ELEMENTO	PORCENTAJE	ELEMENTO	PORCENTAJE
Ni	97,80%	Ni	55,46
Fe	1,34%	Cr	19,19
Cr	0,62%	Fe	16,91
Na	0,07%	Al	7,92
Cu	0,07%	Cu	0,09
Er	0,05%	S	0,06
Mn	0,03%	Ca	0,03
Si	0,03%		
Ho	0,01%		

Como se puede observar en los resultados de la composición de la espuma de níquel, la pureza es de alrededor del 98%, como indicaba el fabricante. El otro 2% corresponde a las impurezas, entre los que están, además de los elementos indicados en la tabla, otros con menor cantidad (Cl 95 PPM, Mo 66 PPM, K 41 PPM, Sc 34 PPM y Dy 15 PPM).

En cuanto a la espuma de aleación de níquel, vemos que está compuesta, en su mayoría por níquel (55,46%), pero también hay otros elementos con peso suficiente, como para afectar a sus características y propiedades mecánicas. Estos son, Cr (19,19%), Fe (16,91%) y Al (7,92%).

A continuación se muestran los resultados del ensayo de difracción de rayos X:

La figura 7.1, muestra el espectro de difracción de Rayos X obtenido para la espuma de níquel puro, con la identificación de los diferentes picos observados.

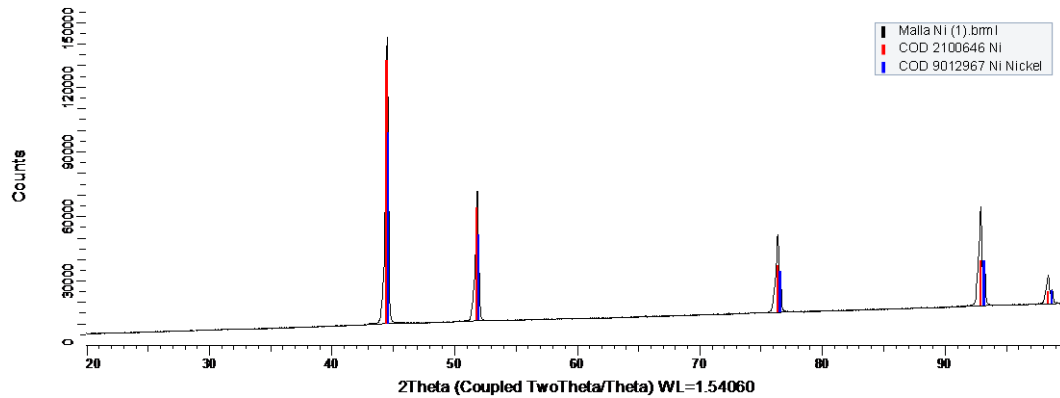


Fig. 7.1 Espectro de DRX. Espuma de níquel

Como podemos apreciar, los picos se corresponden perfectamente con la estructura de níquel cúbica, pero con dos parámetros de red ligeramente diferentes, con lo que tenemos los compuestos observados en rojo y azul en la figura.

En el caso de la aleación base níquel, figura 7.2, observamos claramente dos compuestos, uno de ellos en azul, que es una fase residual, tipo óxido, debido a impurezas y la fase principal, marcada en tonalidad verde, que corresponde a una solución sólida de hierro en níquel de estructura tetragonal y que además, debe contener el resto de aleantes, cromo y aluminio fundamentalmente. También se observa, el desdoblamiento de los picos a ángulos elevados, que puede relacionarse con modificaciones en los parámetros reticulares.

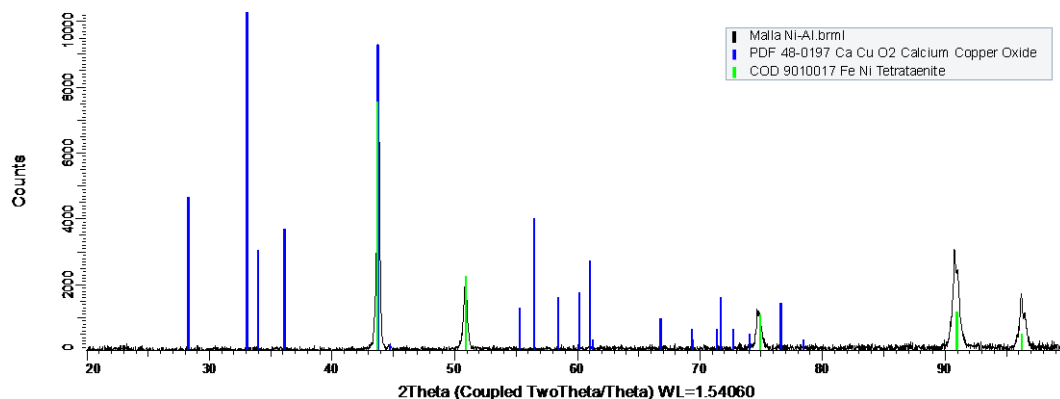


Fig. 7.2 Espectro de DRX. Espuma de aleación base níquel

7.2. Ensayo de magnetismo

La tabla siguiente muestra los datos y resultados obtenidos en el ensayo de magnetismo sobre ambas espumas.

Tabla 7.2 Resultados ensayo magnetismo

	NÍQUEL			ALEAC. NÍQUEL		
	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
	10,3	8,5	10,2	0,11	0,18	0,12
	9,7	8,7	7,8	0,13	0,18	0,09
	10,2	9,8	8,6	0,1	0,19	0,16
	8,7	8,5	9	0,1	0,1	0,16
	10,1	9,5	8,5	0,16	0,16	0,17
	8,3	10	7,9	0,2	0,17	0,16
	9,2	9	9,3	0,14	0,15	0,17
	7,5	8,6	9,5	0,17	0,13	0,1
	9	9,9	8,7	0,16	0,12	0,15
	9,1	9,8	10,1	0,14	0,16	0,14
MEDIA	9,21	9,23	8,96	0,141	0,154	0,142
MEDIA TOTAL	9,133			0,146		

En base a los resultados anteriores concluimos que la espuma de níquel posee un porcentaje magnético muy superior a la espuma de aleación de níquel, esta por tanto, sería más adecuada para aquellas aplicaciones donde se requiera de materiales amagnéticos como es el caso de los biomateriales.

7.3 Caracterización microestructural

7.3.1 Densidad y porosidad

En las siguientes tablas quedan recogidos los resultados de los ensayos de densidad realizados, mediante los métodos geométrico y de Arquímedes.

Método geométrico

Tabla 7.3 Níquel. Resultados de densidad. Método geométrico.

PROBETA	DENSIDAD (ρ) (Kg/m ³)	DENSIDAD RELATIVA (ρ_s)
1	163,0988787	0,018346331
2	176,4705882	0,01985046
3	174,4255985	0,019620427
4	171,0560814	0,019241404
5	164,2109165	0,018471419
MEDIA	≈ 169,85	≈ 0,0191

Tabla 7.4 Aleación de Níquel. Resultados de densidad. Método geométrico.

PROBETA	DENSIDAD (ρ) (Kg/m ³)	DENSIDAD RELATIVA (ρ_s)
1	406,0803474	0,04958246
2	374,6292877	0,045742282
3	398,8603989	0,048700903
MEDIA	≈ 393,19	≈ 0,048

Método de Arquímedes

Tabla 7.5 Níquel. Resultados de densidad. Método Arquímedes.

PROBETA	DENSIDAD (ρ) (Kg/m ³)	DENSIDAD RELATIVA (ρ_s)
1	187,9875195	0,021145953
2	189,562548	0,021323121
3	184,0715156	0,020705457
MEDIA	≈ 187,21	≈ 0,0211

Tabla 7.6 Aleación de Níquel. Resultados de densidad. Método Arquímedes

PROBETA	DENSIDAD (ρ) (Kg/m ³)	DENSIDAD RELATIVA (ρ_s)
1	464,246665	0,05668457
2	450,818017	0,05504493
3	435,006946	0,0531144
4	443,63447	0,05416782
MEDIA	≈ 448,43	≈ 0,0547

Tabla 7.7 Tabla resumen. % Diferencia

	DENSIDAD (ρ) (Kg/m ³)			DENSIDAD RELATIVA (ρ_s)		
	GEOM.	ARQUIM.	% DIF.	GEOM.	ARQUIM.	% DIF.
NÍQUEL	169,85	187,21	9,27 %	0,0191	0,0211	9,27 %
ALEAC. NI	393,19	448,43	12,31 %	0,048	0,0547	12,31 %

Como se puede apreciar en las tablas de resultados, los valores, tanto la densidad, como de densidad relativa son ligeramente superiores cuando los calculamos mediante el método de Arquímedes (9,27% para el Ni y 12,31% para la aleación de níquel), alrededor de un 10% superiores.

Esto puede deberse a las imprecisiones durante la realización del ensayo, puesto que el cálculo de la densidad mediante el método de Arquímedes, implica tomar el peso de la muestra en seco, el peso saturada en agua y el peso sumergida en agua, y al ser los valores tan pequeños, una sola centésima de gramo puede hacer variar mucho el valor final de la densidad.

La figura 7.3, muestra el rango de valores de la densidad de las espumas y de los sólidos comunes. Como podemos observar, los valores obtenidos en estos ensayos, caen dentro del rango de valores lógicos para las espumas, lo mismo ocurre para la densidad relativa ($\approx 0,02$ níquel y $\approx 0,05$ aleación de níquel).

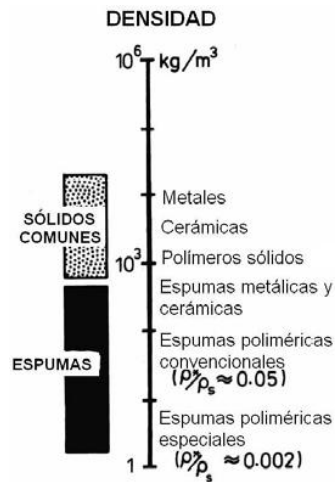


Fig. 7.3 Rango valores densidad espumas-sólidos comunes

La siguiente tabla, recoge los valores de porosidad obtenidos para ambas espumas. Como se explica en el apartado 6.3 de este trabajo, la porosidad se obtiene a partir de la densidad relativa de las espumas, es por eso, que la tabla muestra dos resultados de porosidad para cada material, uno calculado a partir de los resultados de densidad del ensayo geométrico y otro con los valores de densidad recogidos en el ensayo de Arquímedes. La última fila de la tabla muestra la media de las porosidades.

Tabla 7.8 Tabla de porosidades de las espumas de Níquel y aleación de níquel

	NÍQUEL	ALEACIÓN DE NÍQUEL
GEOMÉTRICO	98,09%	95,20%
ARQUÍMEDES	97,89%	94,52%
MEDIA	97,99%	94,86%

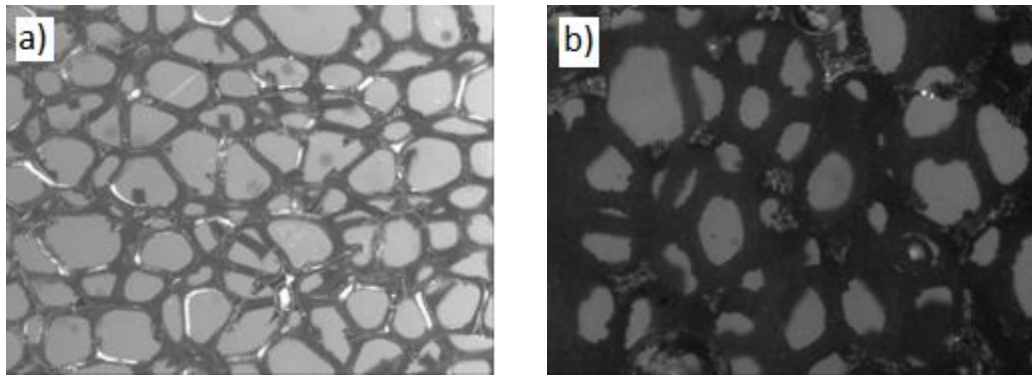


Fig. 7.4 Imágenes de porosidad de las espumas. **a)** Espuma de Níquel **b)** Espuma de aleación de níquel

Es importante conocer el grado de porosidad de las espumas, puesto que es un factor muy influyente en el comportamiento mecánico y frente a la corrosión de las espumas. La variación de la porosidad afecta a características del material tales como, la resistencia ó la rigidez.

En las imágenes tomadas mediante la lupa de gran aumento (Fig. 7.4), podemos observar, la porosidad de las espumas bajo estudio. A simple vista, parece que la espuma de níquel (Fig. 7.4 a) es ligeramente más porosa que la de aleación de níquel (Fig. 7.4 b), y eso se demuestra observando los resultados obtenidos. La espuma de níquel tiene una porosidad aproximada del 98%, mientras que la espuma de aleación de níquel, tiene una porosidad aproximada del 95%.

7.3.2 Tamaño de grano

Tras atacar las espumas de níquel y aleación de níquel con el reactivo adecuado (especificado en el apartado 6.4.2), revelaron su microestructura y se pudo medir el tamaño de grano de las mismas. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 7.9 Tamaño de grano espumas de Níquel y aleación de níquel

DATO	NÍQUEL	ALEAC. DE NÍQUEL
1	2,961107	25,2319031
2	2,634855	21,5854322
3	3,345806	30,8960342
4	2,499162	46,36549

ESPUMAS METÁLICAS DE NÍQUEL
 CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO EN SERVICIO

5	2,579572	20,9712222
6	4,25592	-
7	2,789846	-
8	2,25671	-
9	3,595	-
10	1,1804	-
MEDIA	2,81	29,01

*Todos los valores están en μm

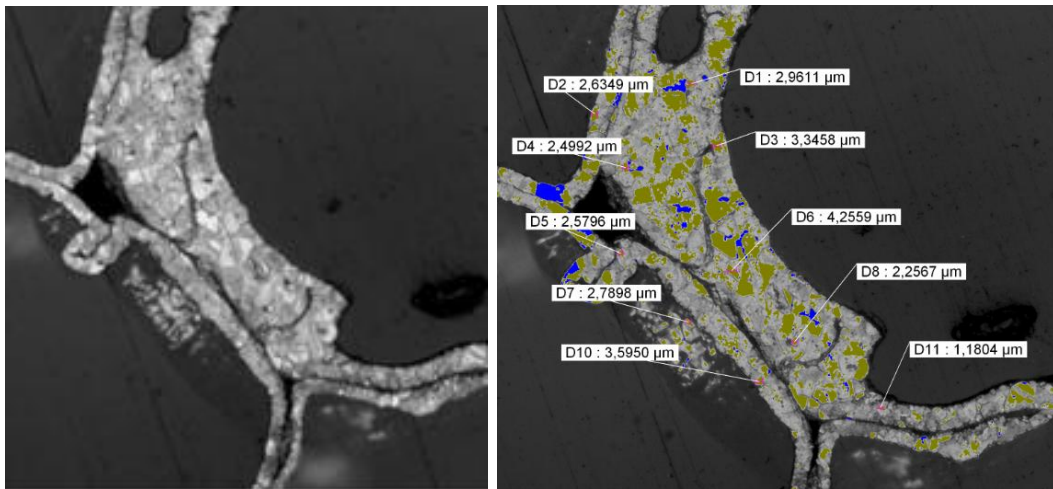


Fig. 7.5 Micrografía Níquel. Tamaño de grano.

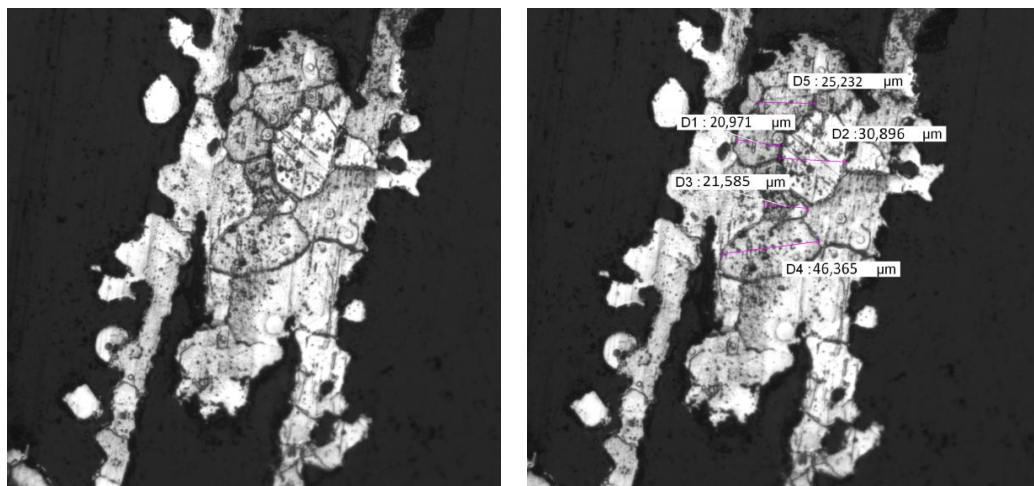


Fig. 7.6 Micrografía aleación de níquel. Tamaño de grano.

A partir de los valores de los diámetros medios de grano, obtenidos para la espuma de Níquel ($\approx 2,81 \mu\text{m}$) y la espuma de aleación de níquel ($\approx 29,01 \mu\text{m}$), obtenemos el valor del índice de grano, para cada espuma, utilizando la tabla III (Fig. 7.7).

Valores de los índices de tamaño de grano G	m			Diámetro medio de un grano mm	Área media de un grano mm ²	Número de granos por mm ³	Longitud media de intersección (método Heyn) mm
	Valor nominal	Valores límite					
		De (excluido)	Hasta (incluido)				
7	0,0625	0,046	0,092	4	16	0,016	3,54
6	0,125	0,092	0,185	2,828	8	0,044	2,51
5	0,25	0,185	0,37	2	4	0,125	1,78
4	0,50	0,37	0,75	1,414	2	0,353	1,25
3	1	0,75	1,5	1	1	1,000	0,888
2	2	1,5	3	0,707	0,5	2,83	0,627
1	4	3	6	0,500	0,25	8,00	0,444
0	8	6	12	0,353	0,125	22,7	0,313
1	16	12	24	0,250	0,0625	64,1	0,222
2	32	24	48	0,176	0,0312	183	0,156
3	64	48	96	0,125	0,0156	512	0,111
4	128	96	192	0,0883	0,00781	1450	0,0784
5	256	192	384	0,0612	0,00390	4350	0,0543
6	512	384	768	0,0441	0,00195	11700	0,0391
7	1024	768	1536	0,0306	0,00098	34800	0,0271
8	2048	1536	3072	0,0224	0,00049	88500	0,0198
9	4096	3072	6144	0,0153	0,000244	239000	0,0135
10	8192	6144	12288	0,0112	0,000122	714000	0,00994
11	16384	12288	24576	0,0076	0,000061	2,3 · 10 ⁶	0,0067
12	32768	24576	49152	0,0056	0,000030	5,7 · 10 ⁶	0,0049
13	65536	49152	98304	0,0038	0,000015	18 · 10 ⁶	0,0033
14	131072	98304	196608	0,0026	0,0000075	48 · 10 ⁶	0,0024
15	262144	196608	393216	0,0018	0,0000037	150 · 10 ⁶	0,0016
16	524288	393216	786432	0,0014	0,0000019	370 · 10 ⁶	0,0012
17	1048576	786432	1572864	0,0009	0,00000095	1400 · 10 ⁶	0,0007

Fig. 7.7 Tabla índices de grano

NIQUEL → G = 14
ALEACIÓN DE NÍQUEL → G = 7

A partir de estos valores y las fórmulas siguientes, podemos comprobar que efectivamente el diámetro medio y el área media de un grano es la que indica la tabla.

$$m = 8 \times 2^G \quad \text{Ec. 4}$$

$$d_m = \frac{1}{\sqrt{m}} \quad \text{Ec. 5}$$

$$a = \frac{1}{m} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

G, índice de grano

m, es el n° de granos/mm².

d_m, es el diámetro medio de grano.

a, es el área media de un grano (mm²).

Tabla 7.10 Parámetros de grano

	G	m (nº g/mm ²)	d _m (µm)	a (mm ²)
NIQUEL	14	131072	2,76	0,0000076
ALEAC. NI	7	1024	31,25	0,000977

La espuma de níquel puro tiene un menor tamaño de grano lo que previsiblemente mejorará su comportamiento mecánico.

7.3.3 Parámetros de poro

a) Espesor de las paredes

A continuación se muestran los valores del espesor de las paredes de los poros recogidos para ambas espumas. Se han tomado 8-10 valores de 3 retículas distintas en cada caso para, posteriormente hacer una media de todos ellos y obtener un valor del espesor más fiable.

Tabla 7.11 Espesor de las paredes poros espuma Níquel

DATO	RETICULA 1 (µm)	RETICULA 2 (µm)	RETICULA 3 (µm)
1	67,2799	65,1079	71,6722
2	62,9289	66,8951	68,2957
3	72,4379	80,5297	78,4334
4	65,2714	82,9732	80,3673
5	72,8367	62,8799	76,8137
6	70,8361	58,4219	76,5074
7	61,6153	59,9984	82,3341
8	69,3531	74,5851	70,7710
9	67,0176	69,6654	-
10	63,5308	68,4425	-
MEDIA	67,31	68,95	75,65
	MEDIA RETICULAS	70,64 µm	

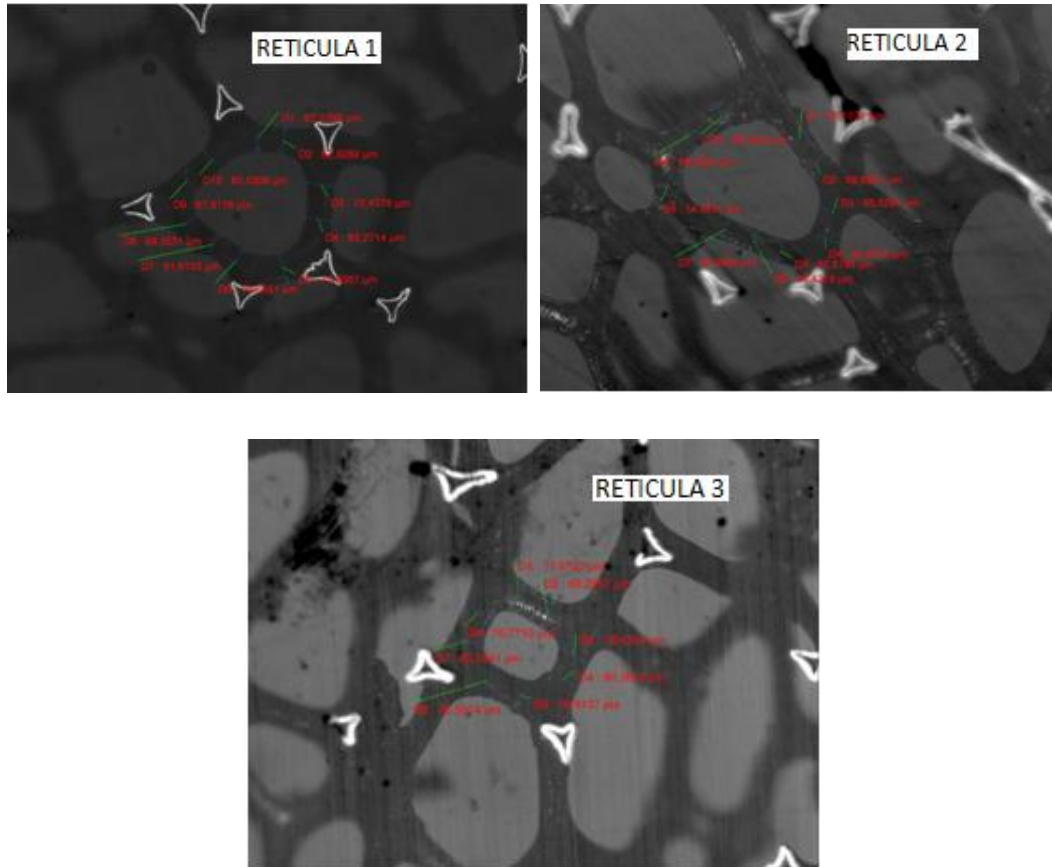


Fig. 7.8 Imágenes espesor retículas espuma Níquel

Tabla 7.12 Espesor de las paredes poros espuma aleación de níquel

DATO	RETICULA 1 (μm)	RETICULA 2 (μm)	RETICULA 3 (μm)
1	125,4797	143,5710	145,5134
2	128,3020	130,1689	125,7141
3	151,3962	165,6227	143,2403
4	134,9246	151,6361	138,4494
5	150,8513	136,4864	202,2672
6	142,0496	134,9579	142,4125
7	147,9278	158,3585	150,2244
8	143,6286	148,5013	155,3092
MEDIA	140,57	146,16	150,39
	MEDIA RETICULAS	145,71 μm	

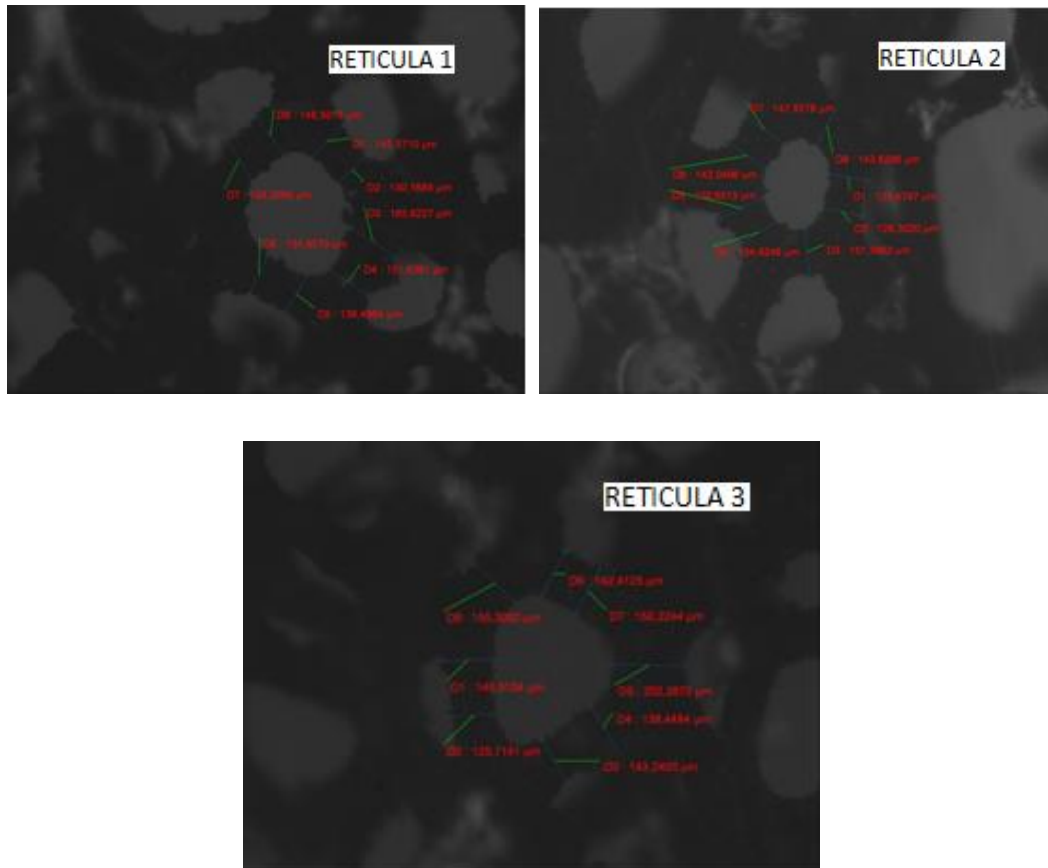


Fig. 7.9 Imágenes espesor retículas espuma aleación de níquel

A la vista de los resultados, podemos afirmar, que el espesor de las paredes de los poros en ambas espumas, es más bien constante. En el caso de la espuma de níquel, el espesor medio, es de unos 70 μm y en el caso de la espuma de aleación de níquel, el espesor medio, es de unos 145 μm , bastante superior.

b) Área, diámetro circular y esfericidad

Como se ha comentado en la descripción de este ensayo, se han tomado valores de hasta cuatro campos distintos, en cada espuma para obtener valores más fiables de estos parámetros.

Los resultados se muestran a continuación;

Tabla 7.13 Parámetros microestructurales espuma Níquel. Zona 1

DATO	AREA (mm ²)	DIAM. CIRCULAR (mm)	ESFERICIDAD
1	0,084687	0,328369	0,737297
2	0,037357	0,218091	0,755852
3	0,015022	0,138297	0,734058
4	0,027536	0,187245	0,735016
5	0,06148	0,279783	0,697982
6	0,049548	0,251169	0,750358
7	0,027828	0,188233	0,604049
8	0,047835	0,24679	0,61038
9	0,015898	0,142274	0,719637
10	0,062608	0,282337	0,725451
MEDIA	0,0429799	0,2262588	0,707008

Tabla 7.14 Parámetros microestructurales espuma Níquel. Zona 2

DATO	AREA (mm ²)	DIAM. CIRCULAR (mm)	ESFERICIDAD
1	0,038374	0,221041	0,67168
2	0,100896	0,35842	0,696519
3	0,076881	0,31287	0,695325
4	0,091912	0,342091	0,699269
5	0,041913	0,231008	0,724341
6	0,012033	0,123776	0,709522
7	0,01078	0,117153	0,666699
8	0,031429	0,200043	0,742502
9	0,093391	0,344833	0,665267
10	0,061234	0,279223	0,596842
MEDIA	0,0558843	0,2530458	0,6867966

Tabla 7.15 Parámetros microestructurales espuma Níquel. Zona 3

DATO	AREA (mm ²)	DIAM. CIRCULAR (mm)	ESFERICIDAD
1	0,091254	0,340864	0,707634
2	0,069602	0,297692	0,756715
3	0,029114	0,192532	0,436811
4	0,017488	0,149219	0,742451

5	0,104879	0,365426	0,788666
6	0,050866	0,254489	0,751977
7	0,067771	0,29375	0,748619
8	0,077365	0,313855	0,659146
9	0,026994	0,185391	0,665348
10	0,040529	0,227162	0,686793
MEDIA	0,0575862	0,262038	0,694416

Tabla 7.16 Parámetros microestructurales espuma Níquel. Zona 4

DATO	AREA (mm ²)	DIAM. CIRCULAR (mm)	ESFERICIDAD
1	0,023656	0,173551	0,732335
2	0,100288	0,357339	0,766692
3	0,060885	0,278426	0,739883
4	0,085812	0,330543	0,744035
5	0,017947	0,151167	0,573152
6	0,051677	0,256511	0,718461
7	0,052358	0,258194	0,679673
8	0,065551	0,288898	0,704842
9	0,03804	0,220077	0,649146
10	0,039007	0,222856	0,613845
MEDIA	0,0535221	0,2537562	0,6922064

Tabla 7.17 Parámetros microestructurales espuma aleación de níquel. Zona 1

DATO	AREA (mm ²)	DIAM. CIRCULAR (mm)	ESFERICIDAD
1	0,132669	0,410999	0,726663
2	0,056181	0,267453	0,795583
3	0,056957	0,269294	0,776768
4	0,062595	0,282309	0,774504
5	0,114885	0,382461	0,77522
6	0,151883	0,439753	0,762224
7	0,055985	0,266987	0,789206
8	0,091417	0,341169	0,630156
9	0,081123	0,321385	0,774457
10	0,103659	0,363294	0,745683

MEDIA	0,0907354	0,3345104	0,7550464
--------------	------------------	------------------	------------------

Tabla 7.18 Parámetros microestructurales espuma aleación de níquel. Zona 2

DATO	AREA (mm²)	DIAM. CIRCULAR (mm)	ESFERICIDAD
1	0,049294	0,250525	0,65197
2	0,187524	0,488634	0,717644
3	0,086954	0,332737	0,741783
4	0,084227	0,327477	0,749021
5	0,065639	0,289092	0,736247
6	0,069203	0,296836	0,768997
7	0,114624	0,382026	0,755903
8	0,063856	0,285138	0,759067
9	0,108732	0,372078	0,801279
10	0,146857	0,432417	0,781477
MEDIA	0,097691	0,345696	0,7463388

Tabla 7.19 Parámetros microestructurales espuma aleación de níquel. Zona 3

DATO	AREA (mm²)	DIAM. CIRCULAR (mm)	ESFERICIDAD
1	0,108961	0,372469	0,66904
2	0,053667	0,261401	0,758786
3	0,047106	0,244903	0,71924
4	0,186906	0,487828	0,792639
5	0,109398	0,373215	0,749083
6	0,125677	0,400022	0,723282
7	0,213975	0,52196	0,74269
8	0,201106	0,50602	0,794781
9	0,067643	0,293472	0,737963
10	0,055146	0,264979	0,734674
MEDIA	0,1169585	0,3726269	0,7422178

Tabla 7.20 Parámetros microestructurales espuma aleación de níquel. Zona 4

DATO	AREA (mm ²)	DIAM. CIRCULAR (mm)	ESFERICIDAD
1	0,132644	0,41096	0,767131
2	0,045547	0,240815	0,788447
3	0,130133	0,407051	0,703721
4	0,040117	0,226005	0,725182
5	0,034375	0,209208	0,771814
6	0,098239	0,353669	0,804426
7	0,176616	0,47421	0,819227
8	0,106823	0,368797	0,759991
9	0,088969	0,336569	0,767076
10	0,104216	0,364269	0,786907
MEDIA	0,0957679	0,3391553	0,7693922

Tabla 7.21 Tabla parámetros microestructurales medios

	AREA (mm ²)	DIAM.CIRCULAR (mm)	ESFERICIDAD
NIQUEL	0,052	0,249	0,695
ALEAC. NI	0,100	0,348	0,753

La tabla 7.21, muestra el resumen del área, el diámetro circular y la esfericidad media de ambas espumas.

Como podemos comprobar, el área de los poros de la espuma de níquel, es aproximadamente la mitad, del área media de los poros de la espuma de aleación de níquel, por lo tanto, parece lógico que la porosidad, sea mayor en la espuma de níquel, hecho comprobado en el apartado 7.2.1 de este trabajo. Por otro lado, el diámetro circular, en el caso de la espuma de aleación de níquel, es aproximadamente un 28% mayor, que en el caso de la espuma de níquel.

Por último, si nos fijamos en los resultados de esfericidad, considerando que el valor 1, representa esfericidad perfecta, podemos comprobar que los poros de la espuma de aleación de níquel son aproximadamente un 7% más esféricos que los de los espuma de níquel.

7.4. Caracterización mecánica (ensayo de microdureza)

Para la caracterización mecánica de las espumas. Se ha realizado el ensayo de microdureza.

De cada espuma se ha tomado varios valores, para posteriormente hacer una media de todos ellos.

La figura 7.10, muestra la huella que deja el penetrador tras hacer el ensayo. De esta huella, se miden ambas diagonales y se calcula la dureza del material (HV).

Los resultados se muestran a continuación y se comparan con el valor de la dureza del material sólido.

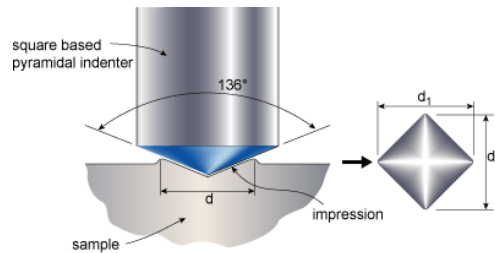


Fig. 7.10 Huella del penetrador ensayo Vickers

Tabla 7.22 Resultados microdureza. Espuma de Níquel

D1 (µm)	D2 (µm)	Dureza (HV)
26,4	26,3	26,7
23,2	24,3	32,8
28,5	28,2	23
24,3	25,6	29,7
22,9	27,8	28,8
22,5	21,9	37,6
MEDIA		29,77

Tabla 7.23 Resultados microdureza. Espuma de aleación de níquel

D1 (µm)	D2 (µm)	Dureza (HV)
11,3	10	163,4
11	10,6	158,9
10,6	10,9	160,4
10,1	10,7	171,4
10,1	10	183,5

10,5	10,7	165
10,7	10,4	166,6
MEDIA		167,03

La dureza del níquel sólido depende mucho del contenido en fósforo que tenga y de si ha recibido algún tratamiento térmico o no. En general, para el níquel, sin ningún tratamiento térmico, la dureza ronda los 75 ± 3 HV. En nuestros ensayos hemos comprobado que para la espuma de níquel la dureza es de aproximadamente 30 HV.

Por otro lado, las aleaciones de níquel más comunes tienen una dureza de entre 21 y 200 HV. En nuestro caso, hemos comprobado que nuestra espuma tiene una dureza de aproximadamente 167 HV, la puesta en solución sólida de elementos como hierro, cromo y aluminio explica las mejores características resistentes de la espuma de aleación de níquel.

7.5. Comportamiento en servicio

7.5.1 Corrosión electroquímica (OCP y PA)

En el siguiente apartado analizamos el comportamiento frente a la corrosión de los dos materiales en estudio, espuma de Níquel puro y espuma de aleación de níquel. Utilizaremos tres medios de ensayo: KCl (0,1M), PBS (buffer fosfato) que se utiliza como medio fisiológico para simular el comportamiento frente a medios biológicos y finalmente, medio ácido con cloruros muy agresivos que simula condiciones en medios industriales altamente corrosivos. Para este estudio analizamos los resultados de los ensayos a potencial a circuito abierto (OCP) y los ensayos de polarización anódica (PA).

a) Ensayo a potencial a circuito abierto

EFFECTO DEL MEDIO

En primer término analizamos el efecto de los medios de ensayo para ambas espumas. La figura 7.11 nos muestra los registros de potencial a circuito abierto frente al tiempo para los tres medios de estudio: KCl, medio fisiológico y medio ácido.

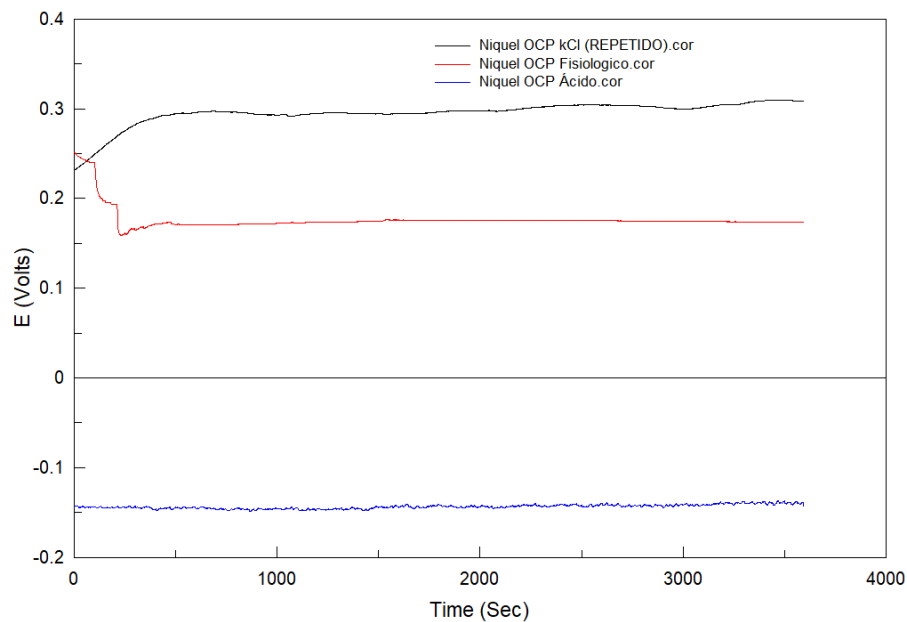


Fig. 7.11 Ensayo de OCP en diferentes medios para espuma de níquel

Observamos que el potencial más negativo y por tanto menos noble, corresponde al medio ácido, que es más agresivo, se observa, que el potencial permanece muy constante durante todo el ensayo. El registro en medio fisiológico disminuye inicialmente y después permanece también muy constante. El potencial registrado en KCl, es para este material ligeramente más noble que en medio fisiológico y es el que registra mayores variaciones durante todo el registro.

En la tabla 7.24 están recogidos los valores iniciales y finales del potencial, podemos ver, que en el medio fisiológico y en KCl al comienzo tenemos potenciales muy similares y más elevados que en el medio ácido, pero a medida que avanza el ensayo los potenciales se van separando y finalmente hay una diferencia considerable entre ellos.

Como era de esperar, el peor comportamiento ó el medio en el que peor resiste la corrosión la espuma de níquel, es el medio más agresivo, el medio ácido.

En la figura 7.12 podemos observar, que el comportamiento de la espuma de aleación de níquel, es ligeramente diferente, en lo que respecta al efecto del medio de ensayo.

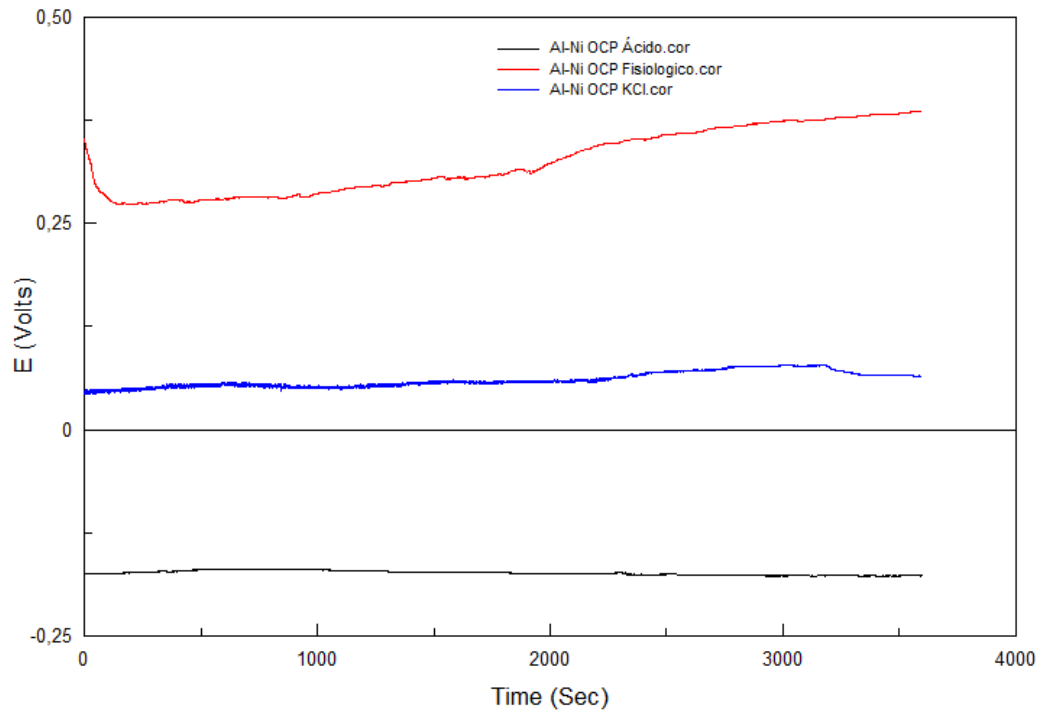


Fig. 7.12 Ensayo de OCP en diferentes medios para espuma de aleación de níquel

Como en la espuma de níquel también en este caso es el medio ácido el que da lugar a potenciales más negativos. Por el contrario, el potencial en medio fisiológico es el más noble y se observa que tras una pequeña caída inicial, el potencial aumenta con el tiempo, lo que indicaría que el material se pasiva. Finalmente el potencial en KCl, es intermedio entre los dos anteriores y se mantiene prácticamente constante durante todo el registro, con una cierta tendencia más noble.

Al igual que en el caso anterior en la tabla 7.24, quedan recogidos los valores del potencial al comienzo y al final del ensayo.

Tabla 7.24 Potencial inicial y final en los 3 medios

		$E_{inicial}$ (V)	E_{final} (V)
KCL	NIQUEL	0,233	0,532
	ALEAC. NIQUEL	0,046	0,065
PBS	NIQUEL	0,251	0,174
	ALEAC. NIQUEL	0,352	0,386
ACIDO	NIQUEL	-0,143	-0,143
	ALEAC. NIQUEL	-0,174	-0,178

COMPARACIÓN DE MATERIALES

En segundo lugar, analizamos las diferencias entre los dos materiales de estudio, para los tres medios de ensayo. La figura 7.13, muestra los potenciales en KCl, donde se observa que, claramente el potencial es más noble para la espuma de níquel.

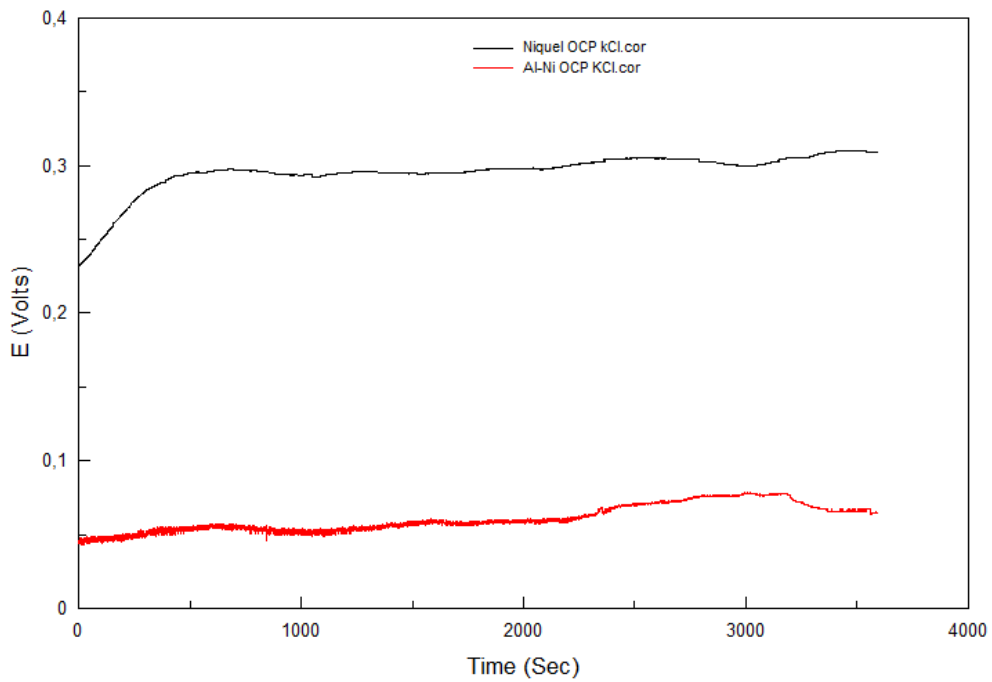


Fig. 7.13 Comparación del ensayo de OCP en KCl para ambas espumas

Este mismo comportamiento se observa en medio ácido, figura 7.14, aunque las diferencias son escasas, el potencial es ligeramente más noble en la espuma de níquel puro.

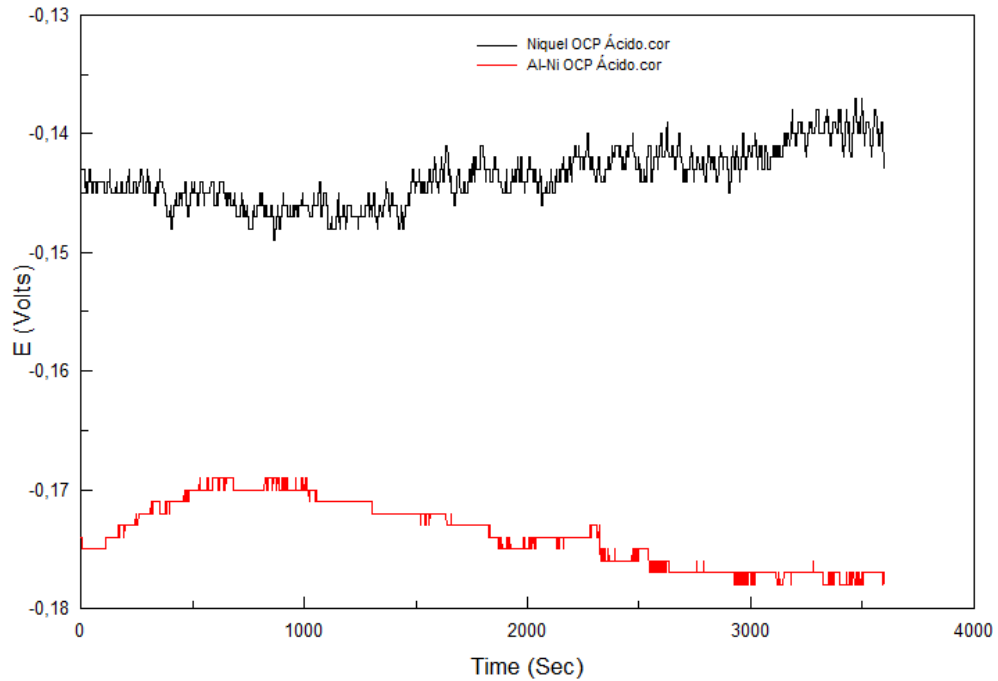


Fig. 7.14 Comparación del ensayo de OCP en ácido para ambas espumas

Sin embargo, en medio fisiológico, es la espuma de aleación de níquel la que presenta potenciales más positivos. Tal y como se observa en la figura 7.15, las diferencias son más notables a medida que progresa el ensayo, como consecuencia de la pasivación observada en la aleación de níquel, en este medio.

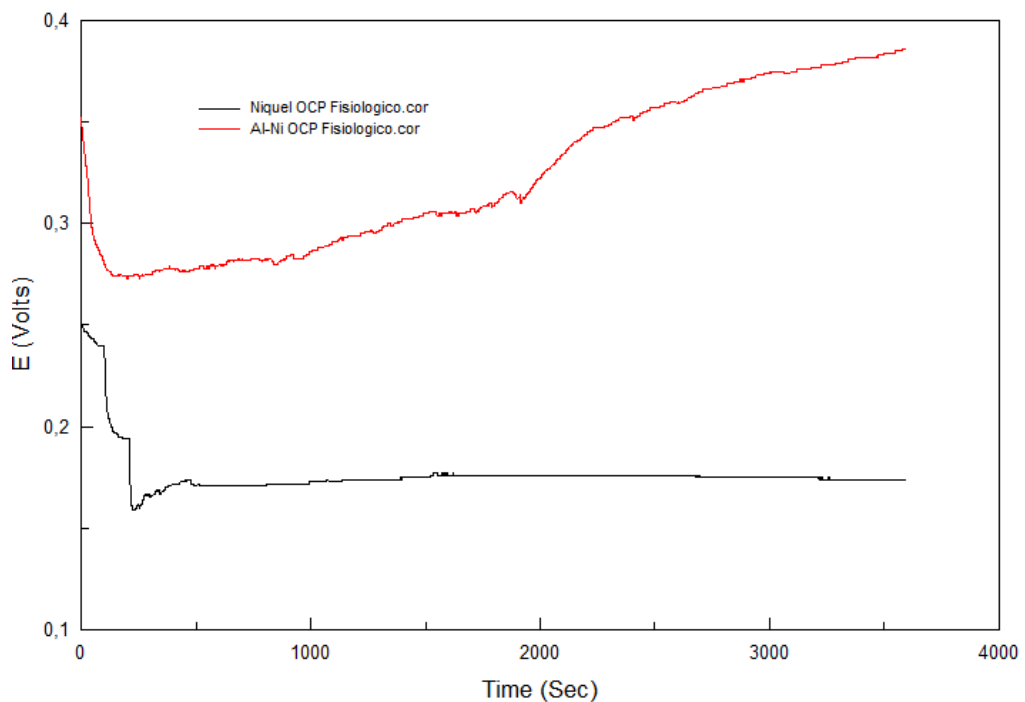


Fig. 7.15 Comparación del ensayo de OCP en PBS para ambas espumas

b) Ensayo de polarización anódica

EFECTO DEL MEDIO

Los resultados del ensayo de polarización anódica, son también claramente dependientes del medio de ensayo y del material analizado.

En lo que respecta al medio de ensayo la figura 7.16, muestra los resultados obtenidos para la espuma de níquel, en los tres medios de ensayo.

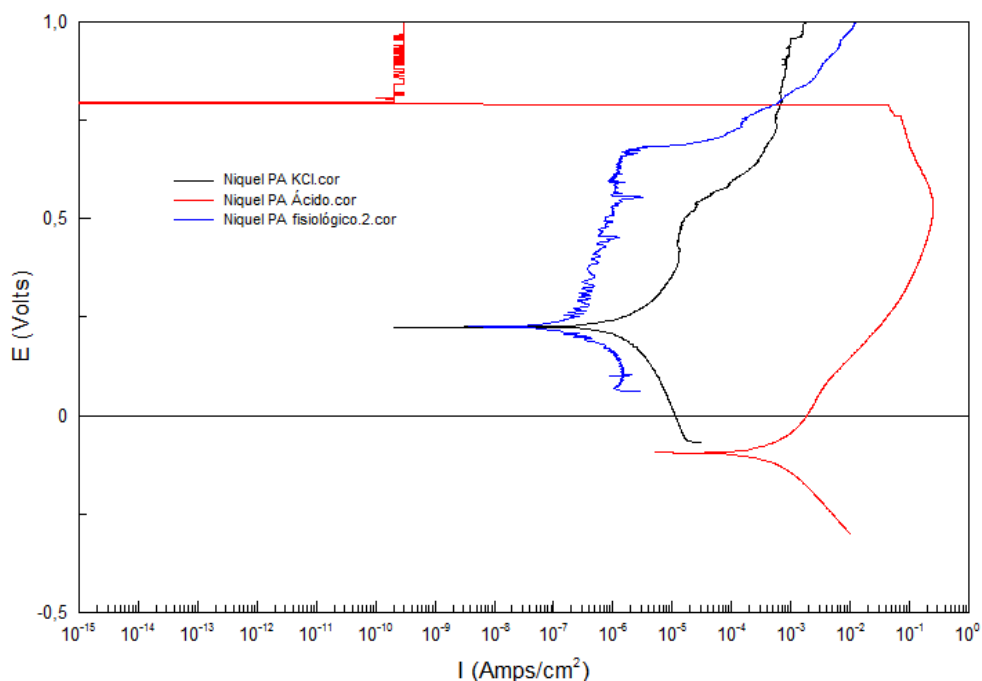


Fig. 7.16 Ensayo de polarización anódica en diferentes medios para espuma de níquel

Los barridos de polarización anódica tienen una morfología claramente diferente en función del electrolito. En el caso del medio ácido se observa un potencial de corrosión claramente menos noble, en buena correlación con los ensayos a circuito abierto, también se observan densidades de corriente máximas, con una disolución muy elevada del material, finalmente el ensayo no puede completarse ya que a un potencial en torno a 0,8V, la espuma experimenta un proceso de corrosión generalizada y se disuelve completamente, indicando su baja resistencia a la corrosión. El barrido anódico en medio fisiológico y en KCl aparece a potenciales mucho más

nobles, siendo la densidad de corriente menor en medio fisiológico. Es en este medio, en el que se observa un comportamiento pasivo estable, con un rango de potencial pasivo muy amplio y una baja densidad de corriente, el potencial de picadura es también muy noble. La curva de polarización anódica en KCl, muestra una disolución mayor, un menor rango de pasividad y un potencial de picaduras menor, que el registrado en medio fisiológico.

El efecto del medio de ensayo en los ensayos potenciodinámicos, realizados sobre la espuma de aleación de níquel, son similares a los comentados anteriormente tal y como se aprecia en la figura 7.17, pero hay ligeras diferencias que pasamos a comentar.

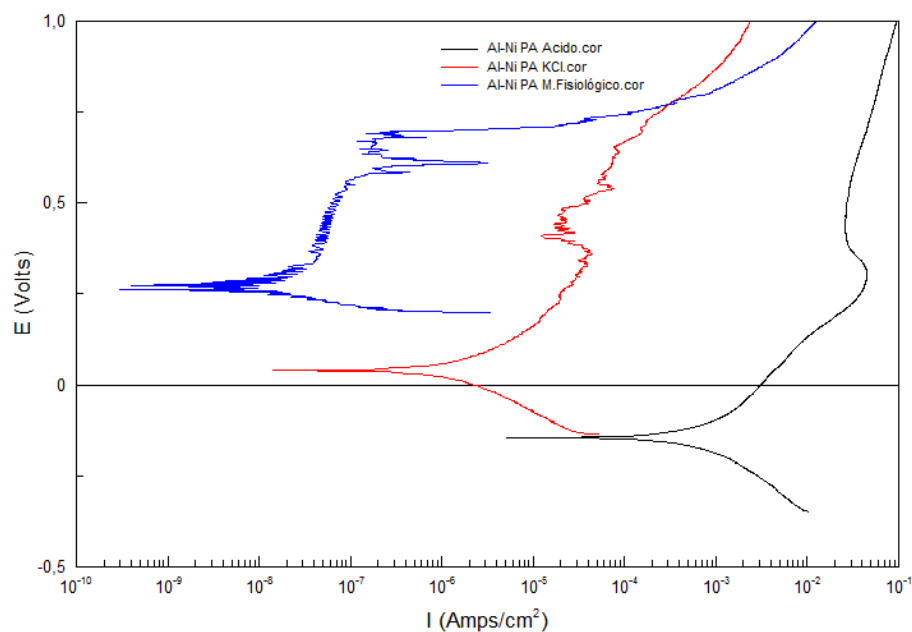


Fig. 7.17 Ensayo de polarización anódica en diferentes medios para espuma de aleación de níquel

Al igual que en la espuma de níquel, es el barrido en medio ácido el que origina curvas desplazadas a potenciales más negativos y mayores densidades de corriente, lo que indica una mayor susceptibilidad a la corrosión localizada. Para este material en medio ácido, no se observa corrosión general sino localizada, se observa una zona de disolución máxima, con una intensidad de corriente muy elevada y una zona de pasividad inestable con elevadas densidades de corriente. El barrido en medio fisiológico, es el que da lugar a un potencial de corrosión más noble y una pasividad más estable, con menor densidad de corriente y un claro potencial de picaduras. Para este material, el barrido en KCl, da lugar a un potencial de corrosión más negativo que en medio fisiológico y densidades de corriente notablemente más altas, pero sin un claro potencial de picaduras.

Por tanto, podemos concluir, que la morfología de las curvas de polarización anódica, son diferentes para cada uno de los electrolitos analizados lo que pone de manifiesto, que los mecanismos de corrosión, son diferentes en función del medio de ensayo.

COMPARACIÓN DE MATERIALES

En lo que respecta a las diferencias entre las dos espumas de estudio, se observa que, para los dos materiales la morfología de las curvas es similar, si bien, hay ligeras diferencias entre los dos materiales, que son distintas para los tres medios analizados.

En medio ácido, figura 7.18, se observa que el potencial de corrosión, es ligeramente más noble, para la espuma de níquel, pero es la espuma de aleación de níquel, la que presenta densidades de corriente ligeramente menores, especialmente para los potenciales más elevados, además esta muestra, es capaz de soportar todo el barrido sin disolución.

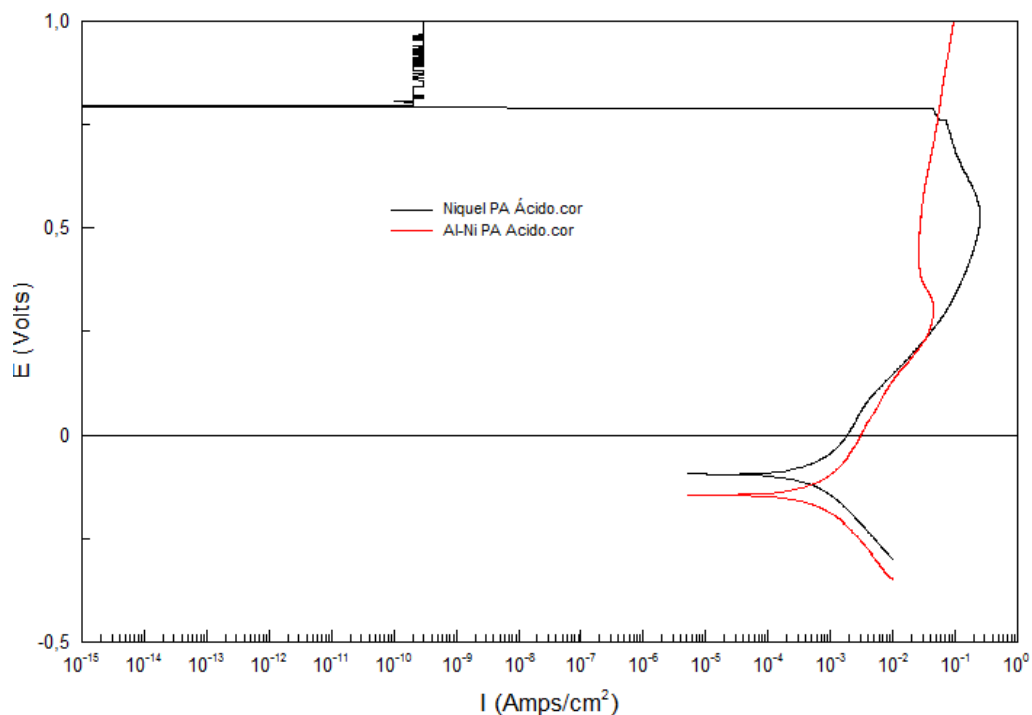


Fig. 7.18 Comparación del ensayo de polarización anódica en ácido para ambas espumas

En medio fisiológico la aleación de níquel es la que presenta un potencial más noble, menor densidad de corriente pasiva y un potencial de picaduras

ligeramente más noble. En los dos casos, se observan transiciones de corriente en el tramo pasivo, que indican la presencia de picaduras metaestables.

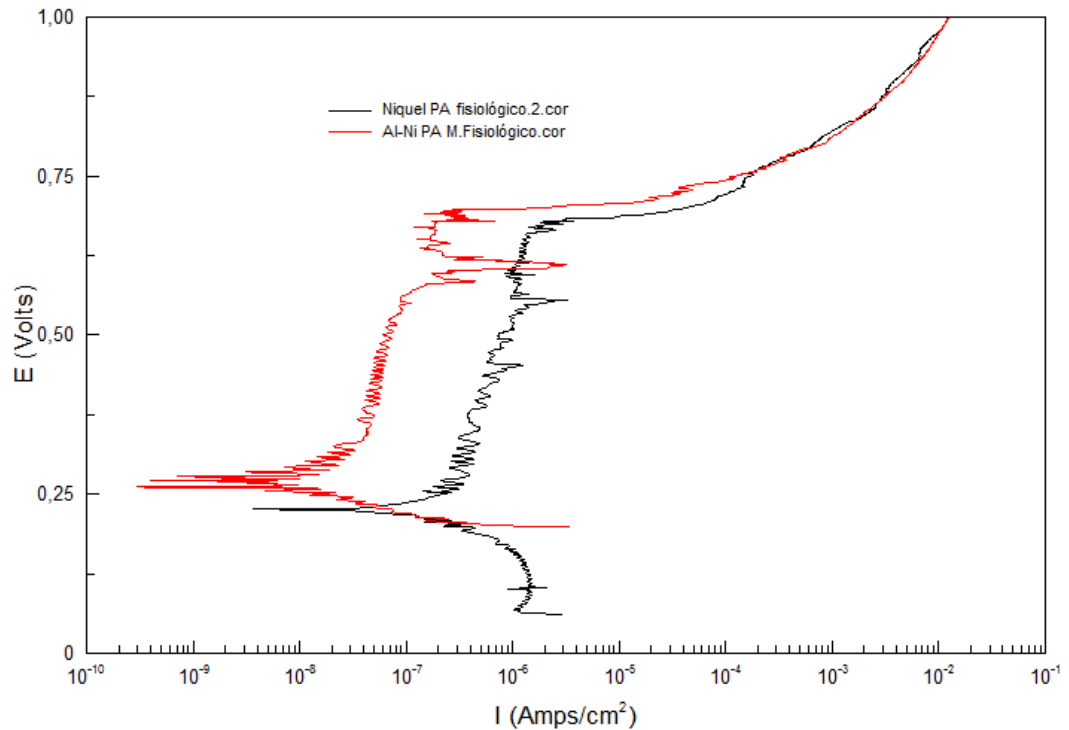


Fig. 7.19 Comparación del ensayo de polarización anódica en PBS para ambas espumas

Finalmente en KCl, la espuma de níquel es la que presenta un potencial de corrosión más noble, pero apenas hay diferencias entre los dos materiales en lo que respecta a las densidades de corriente.

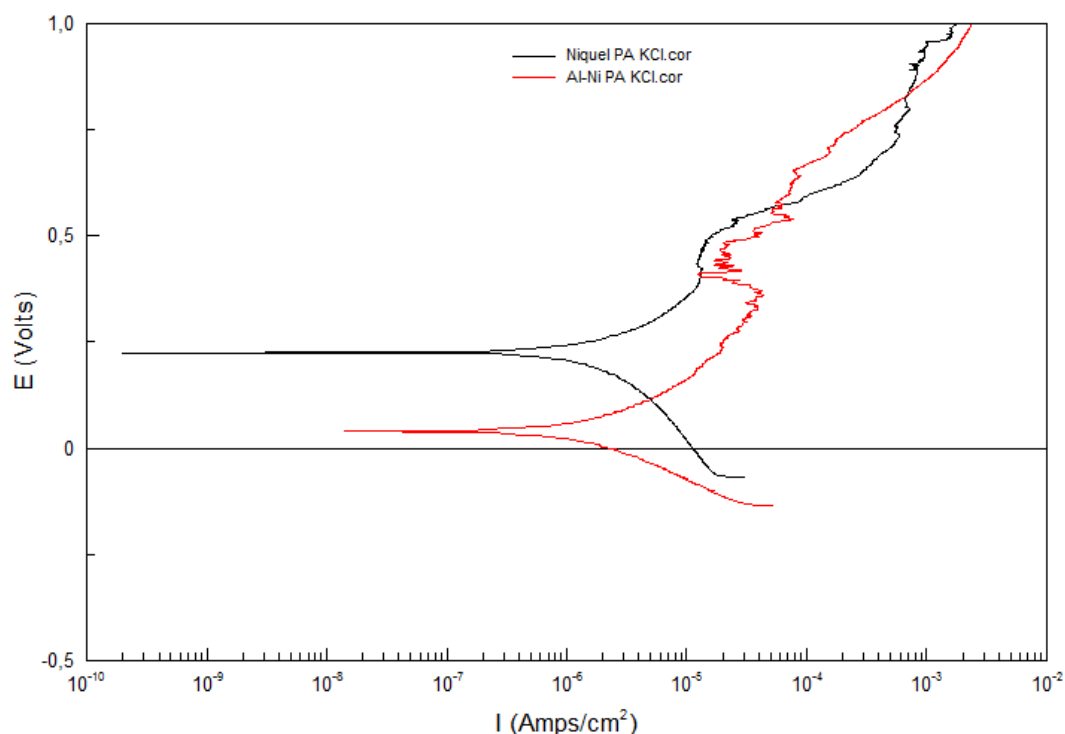


Fig. 7.20 Comparación del ensayo de polarización anódica en KCl para ambas espumas

Finalmente, para concluir este apartado, analizamos los resultados obtenidos del Análisis de Tafel, que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7.25 Resultado de los análisis de las pendientes de Tafel

		β anódica	β catódica	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (V)
NIQUEL	KCl	160.32	251.44	1.824	0.229
	Fisiológico	34.27	44.33	0.129	0.221
	Ácido	34.0	38.90	114.62	-0.094
ALEAC. NI	KCl	108.22	113.48	1.299	0.040
	Fisiológico	101.37	18.45	0.00539	0.260
	Ácido	83.79	63.24	312.61	-0.145

Observamos que, como era de esperar, el medio de ensayo es la variable que tiene mayor influencia sobre los potenciales y las densidades de corriente de corrosión. Lógicamente, en el medio ácido, ambos materiales presentan los potenciales de corrosión más negativos, lo que indica que termodinámicamente la corrosión es más fácil. También presenta mayores velocidades de corrosión, dado que las densidades de corriente, son varios órdenes de magnitud más elevadas en este medio.

Con respecto a la comparación entre los dos materiales, se observa que la respuesta es diferente en función del medio de ensayo. La espuma de aleación de níquel, tiene mejor comportamiento que la espuma de níquel, en medio fisiológico, con velocidades de corrosión mucho menores. Sin embargo, en medio ácido, la espuma de aleación de níquel presenta potenciales de corrosión mucho más negativos y velocidades de corrosión más altas. En KCl, la respuesta de ambos materiales es similar, en cuanto a velocidad de corrosión, pero es la espuma de níquel puro, la que termodinámicamente es más noble.

7.5.2 Impedancias

a) Efecto del medio

En este apartado, se exponen y analizan los espectros de impedancia electroquímica, que se han obtenido para los dos materiales, en los tres medios de ensayo en estudio. Mediante este ensayo, se va a obtener información acerca de las propiedades eléctricas de la película pasiva, así como conocer los mecanismos de difusión y/o adsorción, que tienen lugar sobre la superficie de nuestras espumas. Estos resultados, se exponen a partir de los diagramas de Nyquist y de Bode.

En la figura 7.21, se muestran los diagramas de Nyquist y de Bode de la espuma de níquel, en los tres electrolitos: KCl, PBS (medio fisiológico) y medio ácido con cloruros. Los espectros se han recogido a circuito abierto, tras un periodo de estabilización mínimo de media hora a circuito abierto.

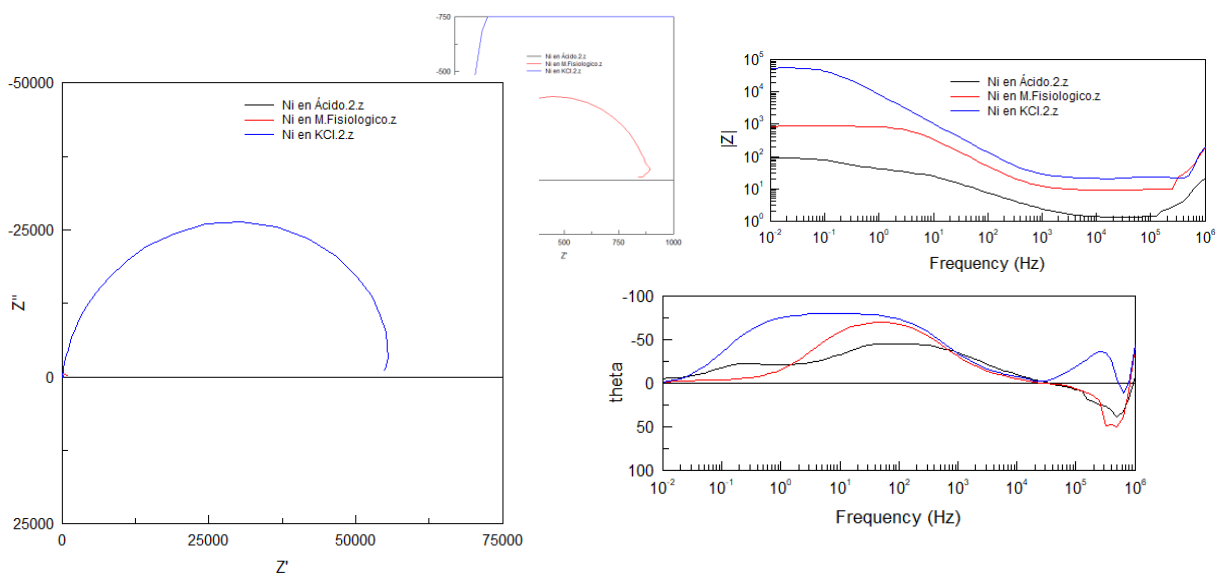


Fig. 7.21 Espuma de níquel. Diagramas Nyquist y Bode en KCl, PBS y ácido

En el diagrama de Nyquist, observamos un semicírculo aplastado en todos los casos, que nos indica que dominan los mecanismos de transferencia electrónica en el proceso electroquímico. Observamos, que el diámetro del semicírculo, es radicalmente diferente en función del medio de ensayo. Es el medio menos agresivo, KCl 0.1 M, en el que el semicírculo tiene un diámetro mucho mayor; de hecho, se precisa hacer un zoom, para poder observar los diagramas para los otros dos medios con precisión. También se observa, que es el medio ácido, en el que el diámetro del semicírculo es menor. Teniendo en cuenta que, el diámetro del semicírculo está directamente relacionado con la resistencia a la transferencia electrónica y por tanto, nos da una indicación de la resistencia a la polarización del material, podemos decir que la capa pasiva muestra una alta resistencia en KCl, disminuye en medio fisiológico y es muy baja en medio ácido. Esto indica que, la capa pasiva proporcionada por este material poroso, no es muy protectora en medio ácido.

Estas observaciones coinciden con los resultados observados en el diagrama de Bode. Se puede apreciar como los módulos de impedancias se mantienen mucho más altos durante todo el barrido de frecuencias en medio KCl, donde la concentración de cloruros es baja, disminuye en el medio fisiológico, donde la concentración de cloruros aumenta y es otro orden de magnitud menor, en el caso de medio ácido con cloruros. El registro del desfase en función de la frecuencia, es también muy diferente en función del medio de ensayo. Se observa que, en el medio en el que el material es más resistente a la corrosión, el ángulo de desfase es más negativo y aparece un único máximo que, abarca un rango de frecuencias muy amplio. El barrido del ángulo de desfase con la frecuencia en medio fisiológico, muestra un comportamiento intermedio, hay un único máximo con un ángulo de desfase menos negativo y desplazado a frecuencias más altas. Por el contrario, en medio ácido el ángulo de desfase es mucho menos negativo, aparecen dos puntos máximos y el primero está desplazado a frecuencias más elevadas y el segundo aparece para frecuencias bajas.

En el caso de la espuma de aleación de níquel, la figura 7.22, nos muestra también el fuerte efecto del medio de ensayo en el diagrama de Nyquist y de Bode.

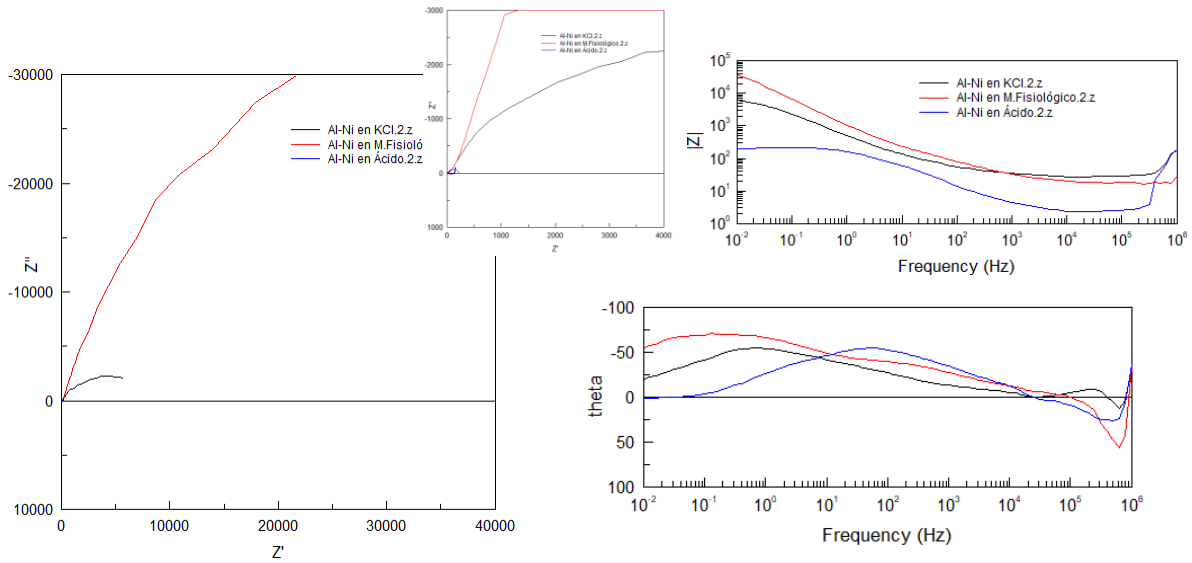


Fig. 7.22 Espuma de aleación de níquel. Diagramas Nyquist y Bode en KCl, PBS y ácido

Como en el caso anterior, se observa que, el diámetro del semicírculo y por tanto la resistencia a la transferencia electrónica del material, es máxima en KCl y disminuye drásticamente en medio fisiológico y todavía más en medio ácido. Los módulos de impedancias siguen esta misma secuencia, se observan valores mayores a lo largo de todo el barrido, para la muestra ensayada en KCl y es la muestra ensayada en medio ácido con cloruros, la de menor resistencia. También se observa claramente el efecto del medio en el barrido del ángulo de desfase con la frecuencia, el comportamiento en medio fisiológico y en KCl, es más parecido y claramente diferente al observado en medio ácido. En todos los casos se observa un único punto máximo pero desplazado hacia mayores frecuencias, a medida que aumenta la agresividad del medio.

b) Comparación de materiales

Con objeto de analizar el efecto del tipo de espuma en los diferentes medios, se muestran a continuación los diagramas de Nyquist y de Bode, de los dos materiales, para los tres medios de ensayo. La figura 7.23 corresponde a los resultados obtenidos en KCl.

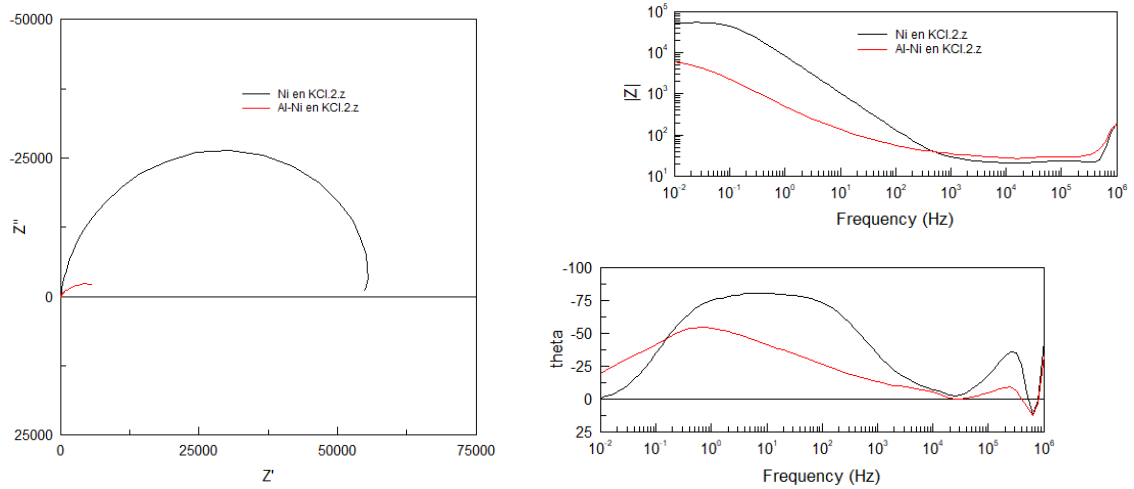


Fig. 7.23 Diagramas de Bode y Nyquist. Comparación de espumas en KCl

Se observa que, en buena correlación con los resultados de corrosión obtenidos, la espuma de níquel puro, presenta una mayor resistencia a la polarización, mayor módulo de impedancias y mayor ángulo de desfase, a la vez que este comprende un rango de frecuencias más amplio. Todo lo anterior, es indicativo de que, en este medio, la resistencia a la corrosión que inicialmente presenta el material, es superior para la espuma de níquel puro. Esto coincide, con el potencial más noble registrado en el ensayo a potencial abierto y con la menor densidad de corriente, observada en los ensayos de polarización anódica, para esta espuma.

El comportamiento es radicalmente diferente en medio fisiológico, tal y como se aprecia en la figura 7.24, en que se observan los diagramas registrados en PBS.

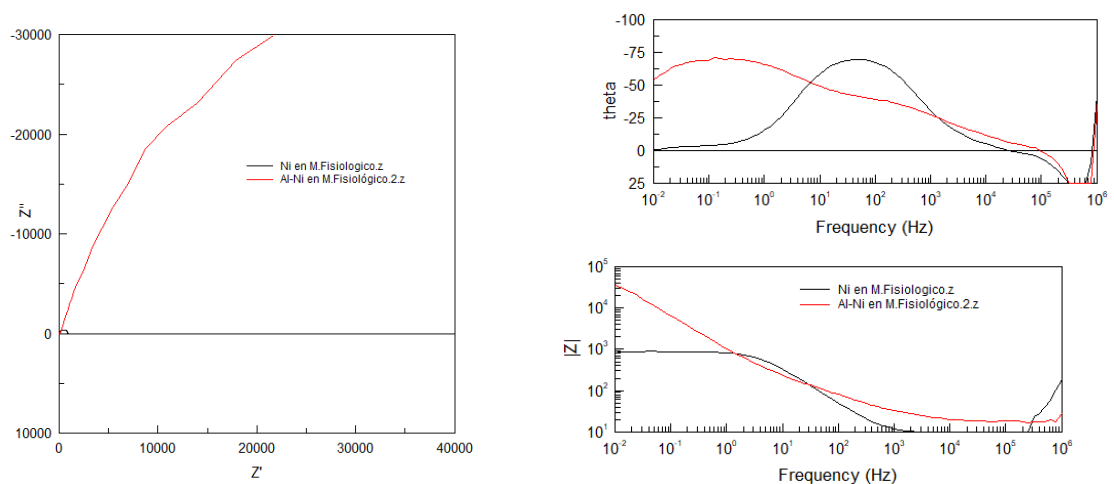


Fig. 7.24 Diagramas de Bode y Nyquist. Comparación de espumas en PBS

Se observa que, en este medio, es la espuma de aleación de níquel, la que muestra una mayor resistencia a la corrosión; tanto su resistencia a la polarización, como el módulo de impedancias a partir de una frecuencia de 10Hz es claramente superior.

Finalmente, en medio ácido con cloruros, los resultados que muestran los diagramas de la figura 7.25, permiten concluir que, también es la aleación de níquel la que presenta una mayor resistencia a la corrosión.

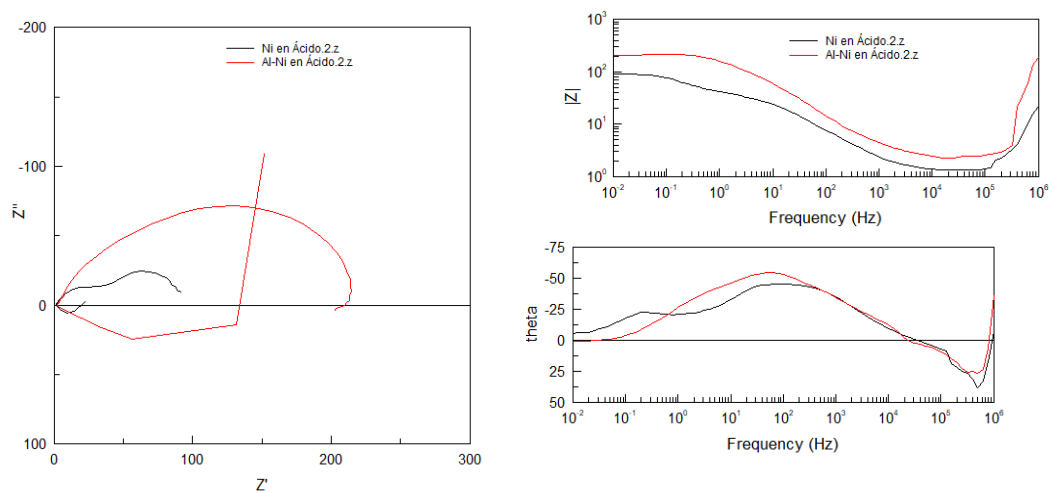


Fig. 7.25 Diagramas de Bode y Nyquist. Comparación de espumas en ácido

En el diagrama de Nyquist, así como en el diagrama de Bode del ángulo de desfase, podemos observar claramente dos constantes de tiempo. La suma total de las resistencias de los dos semicírculos, es superior para la aleación de níquel, además se observa que, también presenta un módulo de impedancias superior, aunque las diferencias, son menos importantes, que las observadas en medio fisiológico.

Estos resultados, son coherentes con los resultados de polarización anódica comentados anteriormente. La aleación de níquel, presenta una menor densidad de corriente pasiva, en medio fisiológico y es capaz de soportar todo el ensayo en medio ácido, mientras que la espuma de níquel puro, se disuelve completamente.

A la vista de los resultados anteriores, podemos concluir que, la espuma de níquel presenta termodinámica y cinéticamente un mejor comportamiento en

medios que no son agresivos y que por tanto no generan corrosión localizada. Sin embargo, en contacto con medios con cloruros, que son capaces de generar procesos de corrosión localizada, es la espuma de aleación de níquel la que presenta, de acuerdo con los ensayos de corrosión y de espectroscopía de impedancia, mayor resistencia a la corrosión.

A continuación, se estudia la evolución de estos dos materiales con el tiempo. El estudio con el tiempo, se ha realizado, únicamente en aquellos medios en que se ha observado una mayor susceptibilidad a la corrosión, es decir, en medio ácido con cloruros y en medio fisiológico.

c) Evolución con el tiempo

En la figura 7.26, se muestran los diagramas de Nyquist y de Bode de la espuma de níquel en medio ácido, que ya hemos comentado y la evolución que experimenta este material, que se mantiene sumergido en medio ácido durante 6, 13 y 27 días. No se pudieron realizar ensayos a tiempos más prolongados, ya que el material se disolvió completamente al cabo de 30 días.

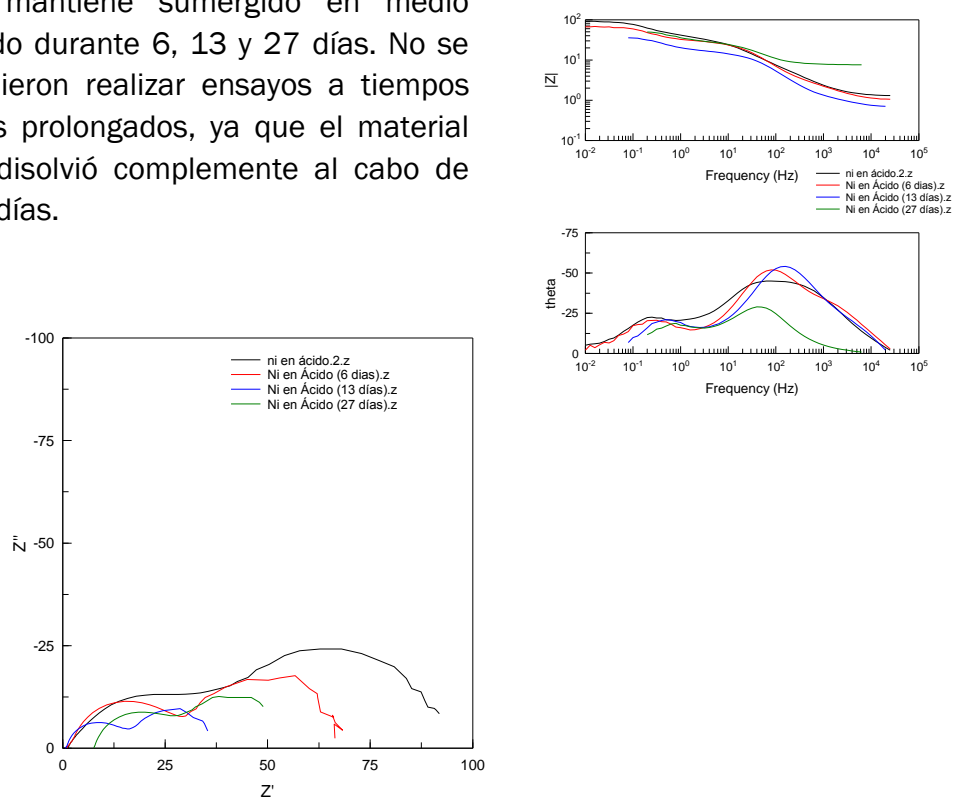


Fig. 7.26 Evolución temporal. Espuma de níquel en ácido

Los resultados muestran, que a medida que se incrementa el tiempo se siguen observando dos constantes de tiempo, una a frecuencia más elevadas y otra a frecuencias menores, pero en ambos casos, el diámetro del semicírculo disminuye y los módulos de impedancias también, lo que, en

principio, indica que el material se está disolviendo y es cada vez menos resistente a la corrosión. En el último ensayo (27 días), se aprecia una clara disminución del ángulo de desfase y un aumento importante de la resistencia de la solución del electrolito.

Cuando este mismo ensayo, se realiza en medio fisiológico, disponemos de una mayor cantidad de datos, ya que el material no se disuelve. En este caso los espectros obtenidos se representan en la figura 7.27.

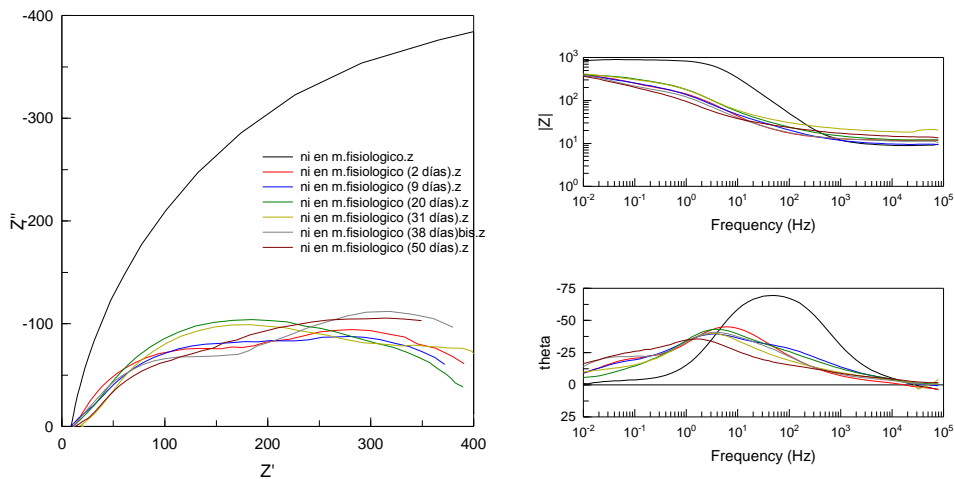


Fig. 7.27 Evolución temporal. Espuma de níquel en PBS

Como ocurría en medio ácido, la muestra sumergida en medio fisiológico, experimenta una importante disminución de resistencia y de módulo de impedancia con tan sólo dos días de exposición, el aumento del tiempo de mantenimiento durante 9, 20 y 31 días, no supone un ulterior empeoramiento del comportamiento, sino al contrario, aumenta la resistencia a la transferencia electrónica, especialmente, en la zona de frecuencias más bajas. Aumentando todavía más el tiempo de ensayo, 38 y 58 días, observamos que, también aumenta la resistencia a la transferencia electrónica con respecto a tiempos de permanencia menores, pero en la región de altas frecuencias. Ello podría indicar, que tras una primera disolución del material en el medio, este se va pasivando progresivamente y mejora su comportamiento, al contrario de lo observado en medio ácido.

En los diagramas de Bode, se observa claramente, que para las muestras sumergidas en el medio, el módulo de impedancias aumenta en la región de bajas frecuencias, pero es claramente inferior al material de partida, en la región de media y alta frecuencia. Con respecto al ángulo de desfase,

claramente disminuye con la evolución del tiempo y se desplaza el punto máximo, hacia menores valores de frecuencia.

Este mismo estudio de evolución con el tiempo, se realizó con la espuma de aleación de níquel. Los resultados obtenidos, para la muestra sumergida en medio ácido, se muestran en la figura 7.28. En este caso, se pudo ampliar el tiempo de ensayo hasta más de 50 días, ya que la espuma de aleación es mucho más resistente en este medio, que la de níquel puro.

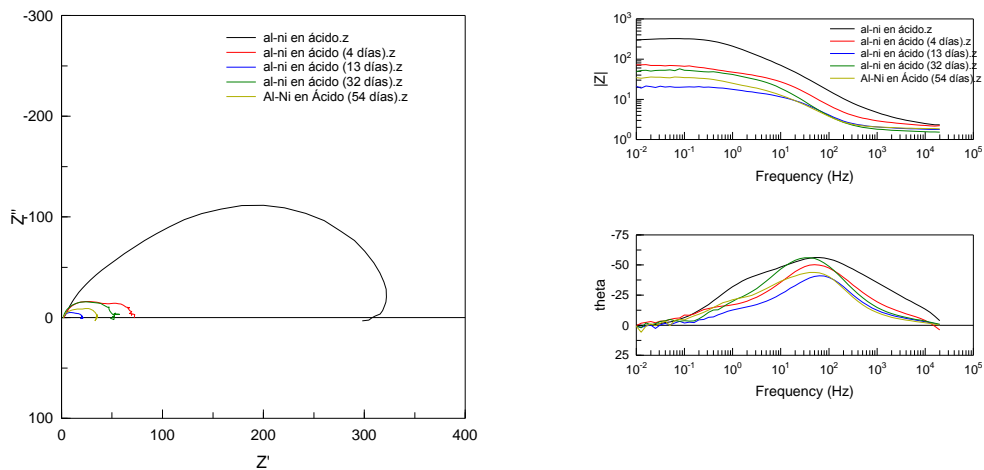


Fig. 7.28 Evolución temporal. Espuma de aleación de níquel en ácido

Los diagramas de Nyquist y de Bode, muestran claramente, que el mantenimiento de la espuma sumergida en el medio ácido con cloruros, origina un fuerte deterioro de la resistencia a la corrosión. Con tan sólo 4 días de ensayo, el módulo de impedancias, disminuye casi un orden de magnitud. El diámetro del semicírculo, sigue disminuyendo a medida que se prolonga el tiempo de ensayo hasta 13 días, que es la muestra que presenta una menor resistencia a la polarización, menor módulo de impedancias durante todo el barrido de frecuencias y menor ángulo de desfase. Los ensayos realizados para 32 y 54 días, mejoran el comportamiento, lo que indicaría una cierta pasividad del material, al incrementar el tiempo de ensayo en el medio. En todos los casos, la evolución con el tiempo para esta espuma, en medio ácido, es mejor que la observada para la espuma de níquel puro.

Finalmente analizamos la evolución con el tiempo de la espuma de aleación de níquel, en medio fisiológico. La figura 7.29, recoge los espectros de ensayos realizados a lo largo de dos meses, en el medio de ensayo.

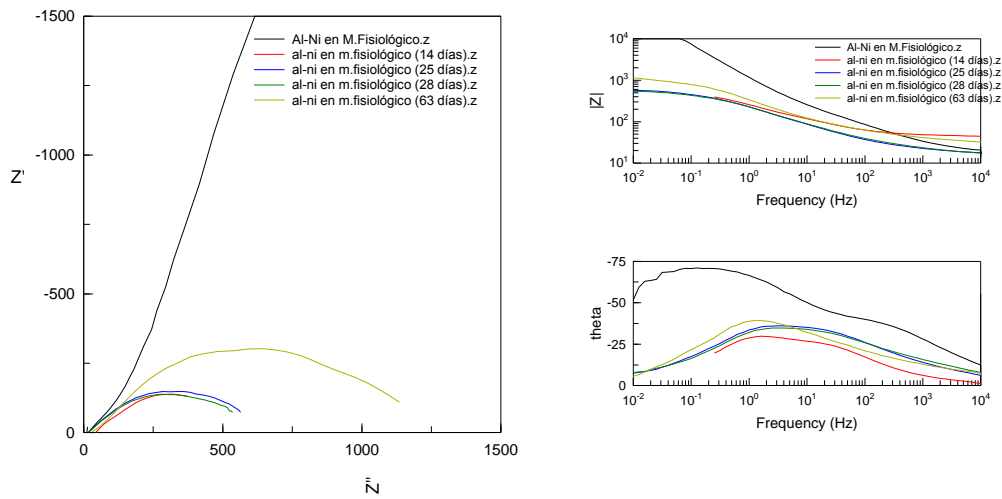


Fig. 7.29 Evolución temporal. Espuma de aleación de níquel en PBS

El comportamiento observado, es similar al registrado en medio ácido. Se observa, que los mantenimientos más cortos originan un fuerte deterioro en la resistencia del material, disminuye el diámetro del semicírculo del diagrama de Nyquist, disminuye el módulo de impedancias y también es menor el ángulo de desfase. A medida que aumenta el tiempo de ensayo, se observa un incremento de todos estos parámetros.

Los resultados obtenidos, parecen indicar que en lo relativo a la influencia del tiempo de ensayo, son los tiempos menores los que originan una disolución mayor del material y una clara disminución de la resistencia a la corrosión. Tras esa disolución inicial, el prolongar el contacto del material con el medio de ensayo, mejora claramente el comportamiento, lo que indicaría que los materiales son capaces de autoregenerar las capas pasivas y por tanto, de mejorar su comportamiento. La única excepción a este comportamiento es la espuma de níquel en medio ácido, que se disuelve por completo en este electrolito. Podemos estimar en torno a 15 días, el tiempo de mantenimiento que precisan ambos materiales, para evidenciar esta mejora.

Con respecto a la influencia del material, en la figura 7.30, podemos observar, que persisten las diferencias entre los dos materiales, tras su exposición al medio fisiológico. Al igual que para los materiales de partida, es la espuma de aleación de níquel, la que muestra mejor comportamiento, tanto para tiempos de exposición cortos -condiciones de disolución-, como para tiempos de exposición más prologados -condiciones de pasivación-.

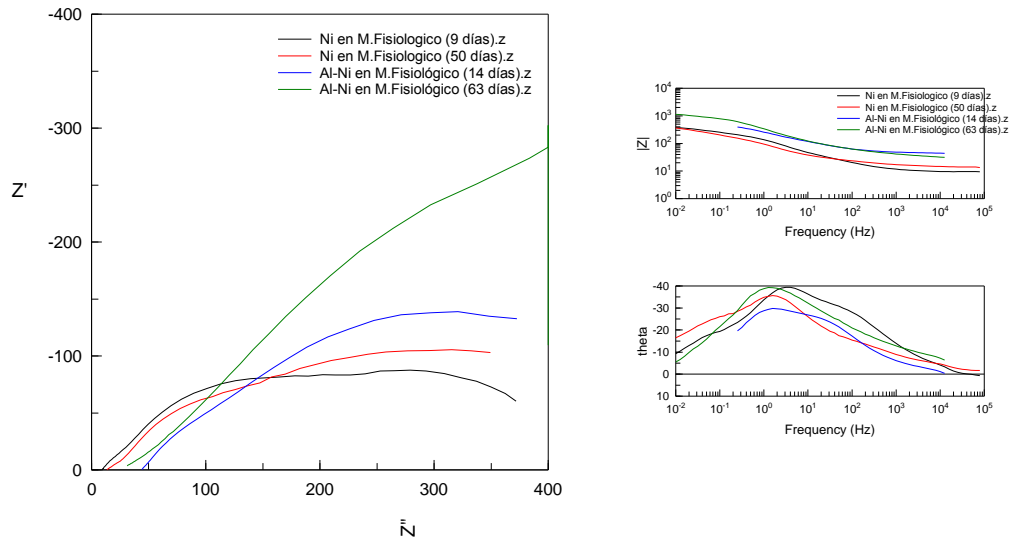


Fig. 7.30 Evolución temporal. Comparación de espumas en PBS

d) Análisis mediante circuitos equivalentes

Con objeto de tener datos cuantitativos sobre las capas pasivas generadas en los diferentes medios, se ha realizado un estudio de los espectros de impedancias mediante ajuste a circuito equivalente.

La interpretación del espectro de impedancias, requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica, proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución, se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias, dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo, al que ajustar los datos experimentales:

1. Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esa hipótesis, se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.

2. Mediante un modelo experimental en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente, este tipo de modelos

suelen ser circuitos eléctricos, cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Este será el método que se ha seguido en este trabajo.

A continuación, se muestran los circuitos con los ajustes y datos del ajuste obtenidos en cada muestra, así como la interpretación física de los mismos.

ESPUMAS DE NIQUEL

El comportamiento del material durante el ensayo, se ajusta a un circuito equivalente diferente en función del medio de ensayo. En el caso de los medios de menor agresividad como es el KCl y PBS, los mejores ajustes corresponden al circuito tipo Randels mostrado en la figura 7.31:

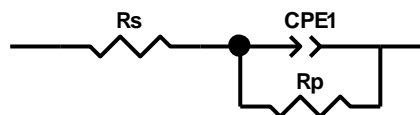


Fig. 7.31 Circuito equivalente Randels. KCl y PBS

En el que R_s es la resistencia de la solución y CPE_1 y R_p son capacitancia y resistencia de la capa pasiva de protección, respectivamente. En lugar de un condensador puro, el sistema se ajusta a un elemento de fase constante, CPE, este elemento tiene dos componentes uno es (C) la capacitancia de la capa pasiva y n es una constante matemática, que indica la desviación con respecto a un condensador puro ($n=1$). Esto indica que la capa pasiva, tiene algún tipo de heterogeneidad. En paralelo, aparece la resistencia de la capa pasiva, que es equivalente a la resistencia a la polarización. Se usa chi cuadrado (χ^2) para evaluar la calidad del ajuste. En todos los casos, se obtienen ajustes del orden de 10^{-4} o menores lo que indica que el circuito seleccionado es el correcto.

En el caso del material expuesto al medio ácido, el mejor ajuste corresponde al circuito mostrado en la figura 7.32:

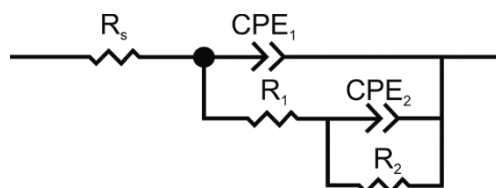


Fig. 7.32 Circuito equivalente. Medio ácido

En este caso se observan dos constantes de tiempo, la primera en la región de alta-media frecuencia ($CPE_1 - R_1$), relacionada con la reacción redox que ocurre sobre la superficie del material y la segunda en la región de baja frecuencia ($CPE_2 - R_2$) relacionada con el proceso de transferencia electrónica. Este nuevo elemento de fase constante, es indicativo de que la capa pasiva se ha roto en algún punto, de modo que hay disolución importante en el material base. De nuevo, R_s es la resistencia óhmica del electrolito y los cables.

La primera constante de tiempo, está constituida por un elemento de fase constante CPE_1 , que representa la capacitancia de la capa pasiva, en las zonas libres de poros y R_1 es la resistencia de la capa pasiva con defectos impregnada de electrolito. La existencia de estos poros, permite la aparición de una segunda constante de tiempo, que es la respuesta del sustrato en la base de la capa pasiva con defectos. CPE_2 y R_2 , pueden relacionarse con el proceso de transferencia electrónica, a través de la capa defectuosa. La existencia de estos poros, promueve la aparición de una interfase metal electrolito con un CPE_2 relacionada con la capacitancia de la doble capa y en paralelo aparece una nueva resistencia (R_2) que es equivalente a la resistencia a la transferencia electrónica. En este caso la suma de R_1 y R_2 , corresponde a la resistencia a la polarización y se relaciona con la resistencia a la corrosión del material.

Los datos obtenidos se muestran en la tabla 7.26 adjunta:

Tabla 7.26 Datos obtenidos en circuitos equivalentes para los 3 medios

MUESTRA	MEDIO	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_1-C ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^2$)	CPE_1-n	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_2-C ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^2$)	CPE_2-n	R_{pol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2 (10^{-4})
NÍQUEL	KCl	21.01	0.21	0.91	59366	-	-	0.62	59366	2.1
	PBS	9.13	0.65	0.89	889	-	-	0.58	889	3.2
	Ácido	1.35	18	0.66	45.24	48.64	201	0.90	93.88	2.3

Los resultados, confirman la influencia del medio de ensayo. En contacto con un medio de baja concentración de iones, la espuma de níquel es capaz de crear una capa pasiva de gran resistencia. Cuando aumenta la concentración de iones, la resistencia de la solución disminuye y sobre todo disminuye la resistencia de la capa pasiva y finalmente, en medio ácido con cloruros, la capa pasiva es de baja resistencia, permite el paso del electrolito y la resistencia a la polarización disminuye drásticamente. El material se encuentra activo a circuito abierto.

A continuación, analizamos el comportamiento de este material tras ser sometido a diferentes tiempos de ensayo en medio ácido y en medio fisiológico.

Todos los registros, muestran claramente dos semicírculos, lo que indica que hay dos constantes de tiempo. En todos los casos, la capa pasiva está rota y permite el paso del electrolito, generando una nueva interfase solución-metal que forma la segunda constante de tiempo.

Los datos obtenidos en los ensayos en medio ácido, se muestran en la tabla 7.27

Tabla 7.27 Datos circuitos equivalentes. Espuma de níquel en ácido. Evolución en el tiempo.

MUEST.	T (días)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{1-C} ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	CPE_{1-n}	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{2-C}	CPE_{2-n}	R_{pol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2
NÍQUEL EN ÁCIDO	0	1.35	18	0.80	45.24	48.64	201	0.90	93.88	2.3
	6	1.05	12.23	0.72	34.37	30.34	290	0.95	64.71	5.8
	13	0.73	10.12	0.66	17.32	18.75	265	0.95	36.07	2.8
	27	7.64	7.3	0.85	22.04	27.42	144.6	0.86	49.46	0.19

Los resultados indican que hasta 27 días de exposición, la muestra se va disolviendo progresivamente, lo que indica que la capa pasiva es cada vez más defectuosa y menos resistente. También se observa que la doble capa tiene valores de capacitancia muy elevados y la resistencia a la transferencia electrónica disminuye. Por tanto, la resistencia a la polarización y por tanto la resistencia a la corrosión del material, se reduce hasta casi una tercera parte durante la exposición de la espuma a este medio. Sin embargo, a partir de 27 días apreciamos una mejora en la capa pasiva, con un aumento de resistencia y una disminución de capacitancia, así mismo, la resistencia a la transferencia electrónica aumenta, con lo que, el material a partir de estos 27 días, se observa una clara mejora en su comportamiento en medio ácido.

En el caso del medio fisiológico, el material experimenta una evolución con el tiempo muy similar a la observada en medio ácido, como podemos observar de acuerdo con los datos de la tabla 7.28.

Tabla 7.28 Datos circuitos equivalentes. Espuma de níquel en PBS. Evolución en el tiempo.

MUEST.	T	R_s	CPE_{1-C}	CPE_{1-n}	R_1	R_2	CPE_{2-C}	CPE_{2-n}	R_{pol}	χ^2
--------	---	-------	-------------	-------------	-------	-------	-------------	-------------	-----------	----------

	(días)	($\Omega \text{ cm}^2$)	($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)		($\Omega \text{ cm}^2$)	($\Omega \text{ cm}^2$)		($\Omega \text{ cm}^2$)	($\Omega \text{ cm}^2$)	
NÍQUEL EN PBS	0	9.13	0.65	0.89	889	-	-	0.58	889	3.2
	9	9.03	2.24	0.55	380.4	30.34	290	0.95	410.7	5.3
	20	11.7	13.1	0.59	89.07	18.75	265	0.95	107.8	0.7
	38	11.47	21.3	0.62	266.2	167.3	308	0.96	574.2	1.7

El comportamiento en lo relativo a la evolución con el tiempo, es similar al observado en medio ácido, pero con datos de resistencia claramente superiores. La resistencia a la polarización, disminuye claramente con el tiempo de exposición de la espuma al medio, pero también a partir de 20 días de mantenimiento, se observa una clara regeneración de la capa pasiva y una mejora en el comportamiento en servicio de la espuma.

ESPUMAS DE ALECCIÓN DE NÍQUEL

En el caso de la espuma de aleación de níquel, los espectros de impedancias, se ajustan al circuito equivalente de la figura 7.33 (la misma que antes) con dos constantes de tiempo.

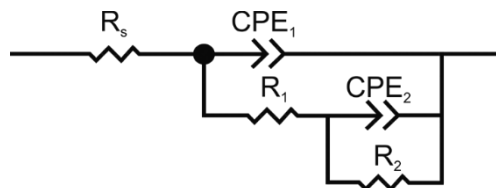


Fig. 7.33 Circuito equivalente Randels. KCl y PBS

Esto es indicativo de que, la capa pasiva que se forma sobre este material, es menos resistente que la observada en la aleación de níquel, especialmente en medio KCl, donde la espuma de níquel puro mostraba el mejor comportamiento. Los datos del ajuste se muestran en la tabla 7.29.

Tabla 7.29 Datos obtenidos en circuitos equivalentes para los 3 medios

MUESTRA	MEDIO	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$CPE_1\text{-C}$ ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	$CPE_1\text{-n}$	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	$CPE_2\text{-C}$ ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	$CPE_2\text{-n}$	R_{pol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2 (10^{-4})
---------	-------	------------------------------------	---	------------------	------------------------------------	------------------------------------	---	------------------	--	---------------------------

ESPUMAS METÁLICAS DE NÍQUEL
CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO EN SERVICIO

ALEAC. DE NÍQUEL	KCl	27.46	2.56	0.68	98.94	7218	2.6	0.75	7317	5.6
	PBS	11.8	3.1	0.74	152.8	14883	3.6	0.87	15036	2.0
	Ácido	2.35	0.72	0.96	1.28	358.4	0.69	0.85	232.18	1.0

Los resultados confirman el buen comportamiento de este material en medio fisiológico, que se ha apreciado en los ensayos de polarización anódica con densidades de corriente en la zona pasiva muy bajas y estables. En medio ácido, el material es mucho menos resistente, como lo demuestra la menor resistencia a la polarización, aunque esta, es más del doble de la registrada para la espuma de níquel en este medio.

Se consigue también, un buen ajuste de espectros de impedancias, recogidos a diferentes tiempos de ensayos, en los dos medios de ensayo, a este mismo circuito equivalente. Los resultados de estos ajustes se muestran en la tabla 7.30 y 7.31.

Tabla 7.30 Datos circuitos equivalentes. Espuma de aleación de níquel en ácido. Evolución en el tiempo.

MUEST	T (días)	R_s (Ω cm ²)	CPE_{1-C} ($10^{-4}s^n\Omega^{-1}cm^{-2}$)	CPE_{1-n}	R_1 (Ω cm ²)	R_2 (Ω cm ²)	CPE_{2-C}	CPE_{2-n}	R_{pot} (Ω cm ²)	χ^2
NÍQUEL EN ÁCIDO	0	2.35	0.72	0.96	100.28	258.4	0.69	0.85	358.7	1.6
	13	1.83	15.8	0.82	13.44	5.44	275.1	0.9	18.88	0.68
	32	1.60	13.7	0.84	40.17	9.32	153.7	0.99	49.49	0.92
	54	1.88	17.1	0.83	57.55	17.76	158.1	0.75	75.31	0.43

Tabla 7.31 Datos circuitos equivalentes. Espuma de aleación de níquel en PBS. Evolución en el tiempo.

MUEST.	T (días)	R_s (Ω cm ²)	CPE_{1-C} ($10^{-4}s^n\Omega^{-1}cm^{-2}$)	CPE_{1-n}	R_1 (Ω cm ²)	R_2 (Ω cm ²)	CPE_{2-C}	CPE_{2-n}	R_{pot} (Ω cm ²)	χ^2
NÍQUEL EN PBS	0	11.8	3.1	0.74	152.8	14883	3.6	0.87	15036	2.0
	14	34.62	3.3	0.43	134	663.7	12.89	0.82	797.7	0.8
	28	15.22	5.5	0.56	29.94	564.6	7.5	0.55	594.5	0.22
	63	29.52	3.8	0.57	63.57	1106	4.97	0.66	1169.6	0.73

En medio ácido, la espuma de aleación de níquel, experimenta un fuerte empeoramiento con la exposición al electrolito ácido y al igual que ocurría con

la espuma de níquel puro, aparece un claro incremento de la resistencia a la polarización y por tanto, de la resistencia a la corrosión, a partir de 30 días de ensayo, el material prosigue su disolución, pero con una velocidad mucho menor. En el caso de la evolución en medio fisiológico, el material experimenta una disminución muy drástica de la resistencia a la corrosión con tiempos de exposición inferiores a los 30 días de ensayo y una vez más a partir de este tiempo de mantenimiento, la resistencia a la transferencia electrónica aumenta mucho y con ello la resistencia a la polarización.

7.5.3. Recubrimientos

En los apartados anteriores, hemos observado, como las espumas de níquel presentan una baja resistencia a la corrosión, tanto en medios ácidos que simulan condiciones industriales, como en medios con cloruros que simulan los fluidos sinoviales. Por ello, nos planteamos la realización de recubrimientos con polímeros conductores, en este caso, con polipirrol para mejorar su comportamiento electroquímico.

a) Generación de recubrimientos

Tal y como hemos dicho anteriormente se ha realizado un estudio de selección de la técnica de electrodeposición más adecuada a través de los estudios de impedancias en los dos medios de ensayo.

La figura 7.34, muestra los diagramas de Nyquist y de Bode registrados para las tres muestras recubiertas mediante las tres técnicas electroquímicas en medio ácido.

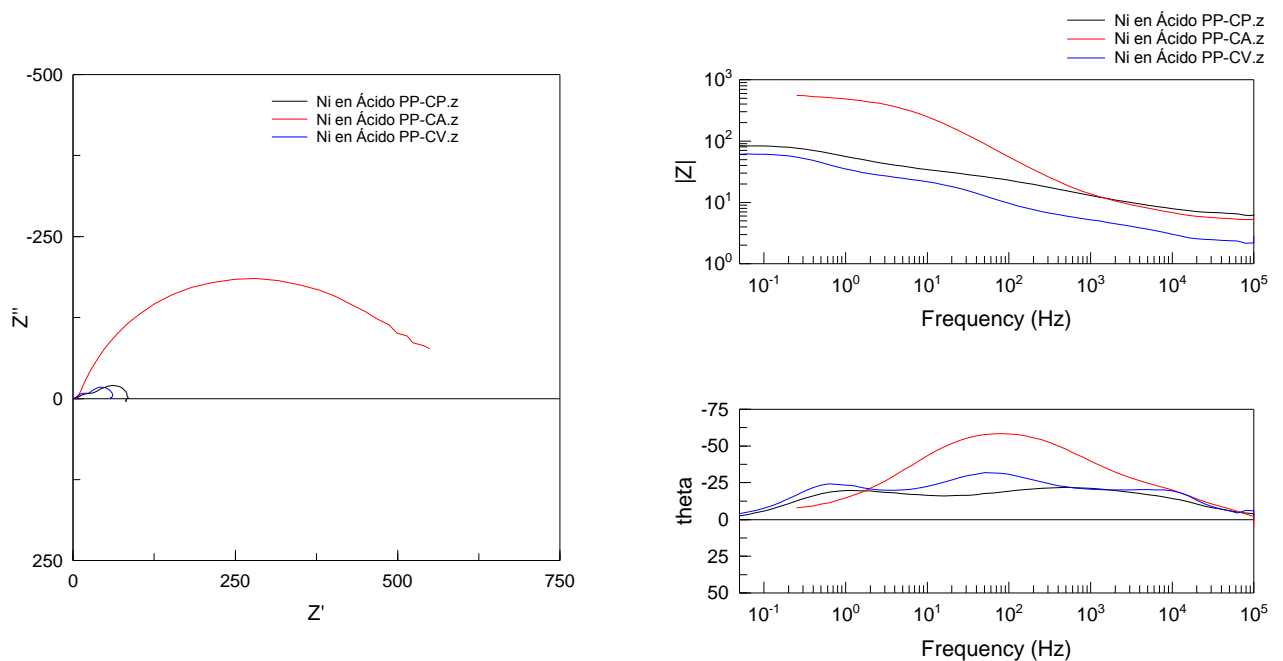


Fig. 7.34 Comparación diagramas Nyquist y Bode. Espuma de níquel con PP.
 Medio ácido.

Podemos observar que es la muestra recubierta por CA (curva roja), la que presenta un semicírculo de diámetro claramente menor, un módulo de impedancias notablemente más alto en la región de media y alta frecuencia y un ángulo de desfase superior. En las otras dos muestras, se observan claramente dos constantes de tiempo, que indican los procesos electroquímicos del recubrimiento y del material metálico, lo que es indicativo de una mayor disolución de este último.

En el caso de los ensayos en medio fisiológico el comportamiento es ligeramente diferente tal y como se aprecia en la figura 7.35.

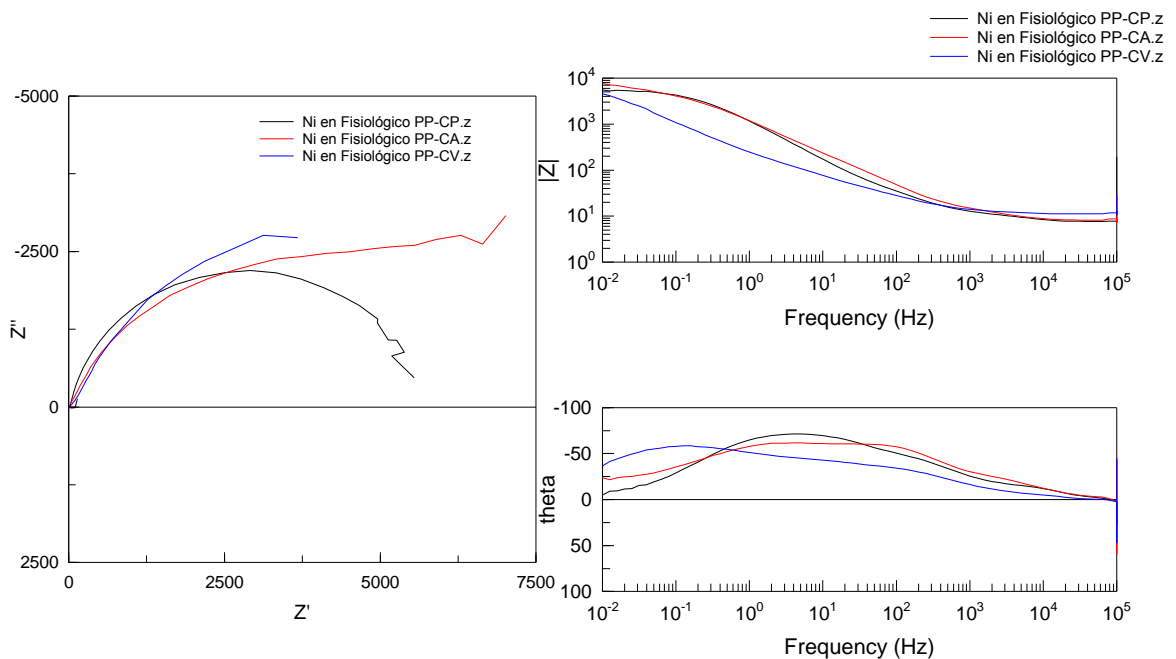


Fig. 7.35 Comparación diagramas Nyquist y Bode. Espuma de níquel con PP.
 Medio fisiológico.

Observamos que en este medio, de menor agresividad, los recubrimientos realizados con las tres técnicas resultan efectivos. En el diagrama de Nyquist, los tres ensayos son similares y en el diagrama de Bode, apreciamos que el módulo de impedancias es ligeramente superior para las muestras recubiertas por CP y CA.

Teniendo en cuenta los espectros de impedancia electroquímica obtenidos, tanto en medio ácido, como en medio fisiológico, seleccionaremos la técnica de cronoamperimetría, para analizar las diferencias con la muestra de referencia, tanto en los ensayos de corrosión, como en la evolución del material con el tiempo en los ensayos de impedancias.

b) Comparación espuma inicial VS espuma recubierta

En este apartado realizamos un estudio comparativo del comportamiento frente a la corrosión, en medio ácido y en medio fisiológico de la espuma de níquel con y sin recubrimiento de polipirrol. Comenzamos con los ensayos en medio ácidos a circuito abierto.

En la figura 7.36, podemos observar como la muestra recubierta con polipirrol, presenta un potencial ligeramente más negativo en medio ácido, con lo que desde el punto de vista termodinámico, no observamos una mejora en el comportamiento frente a la corrosión.

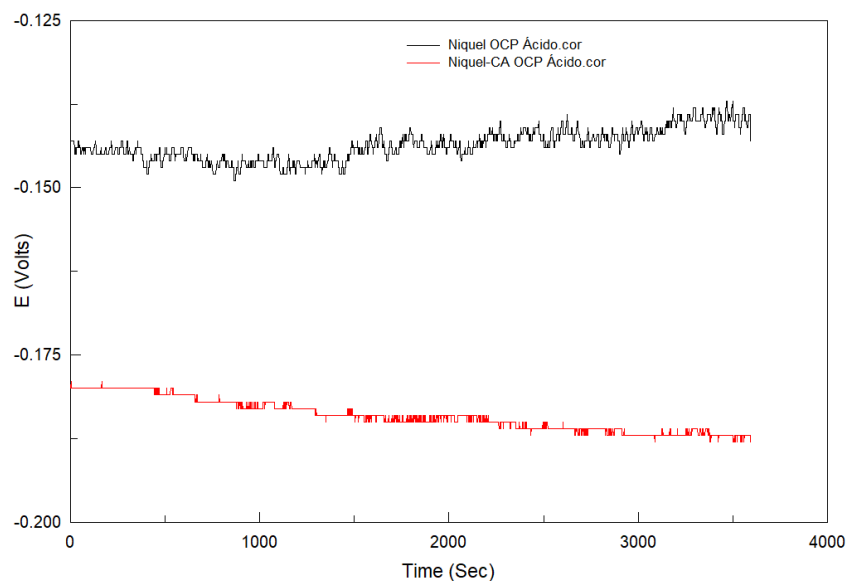


Fig. 7.36 Comparación OCP, Níquel inicial-Níquel recubierto. Medio ácido.

Sin embargo desde el punto de vista cinético podemos observar, figura 7.37, que a pesar de que el potencial de corrosión es inferior en la muestra recubierta, lo que es coherente con el resultado del ensayo anterior, las intensidades de corriente son menores y lo que es más importante, la muestra es polarizada hasta potenciales de 1Voltio, sin que se aprecie disolución como ocurría en la muestra sin revestimiento.

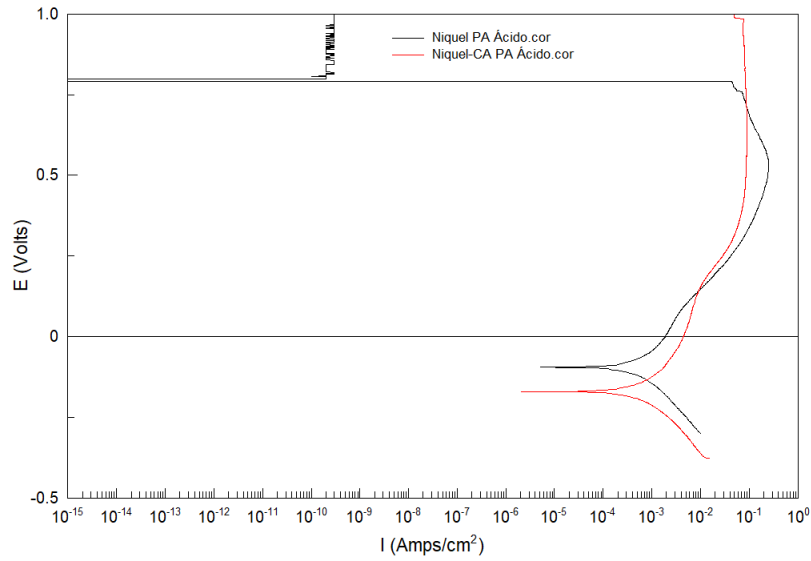


Fig. 7.37 Comparación PA, Níquel inicial-Níquel recubierto. Medio ácido

La comparativa de los espectros de impedancias registrados en las muestras con y sin revestimiento en medio ácido, figura 7.38, muestran claramente el efecto beneficioso del recubrimiento.

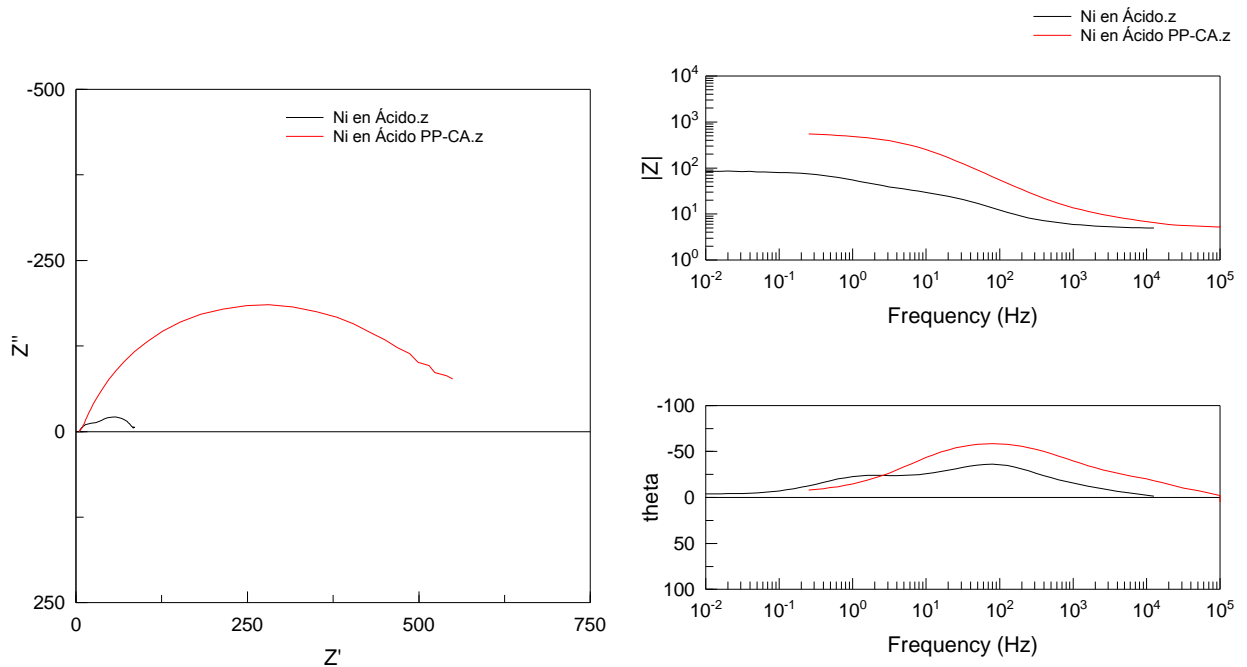


Fig. 7.38 Comparación espectros de impedancias, Níquel inicial-Níquel recubierto. Medio ácido

La muestra con polipirrol presenta un semicírculo con un diámetro claramente superior, lo que es indicativo de una mayor resistencia a la polarización, así como un módulo de impedancias y un ángulo de desfase claramente superior. Por tanto podemos concluir, que el revestimiento realizado sobre las espuma de níquel, tiene un efecto muy positivo en la resistencia a la corrosión en medios ácidos.

En los ensayos en medio fisiológico se observa un comportamiento muy parecido al registrado en medio ácido. La figura 7.39, muestra los resultados del ensayo a circuito abierto, en los que el potencial de la muestra con polipirrol, se desplaza a valores ligeramente menos nobles que la muestra no recubierta.

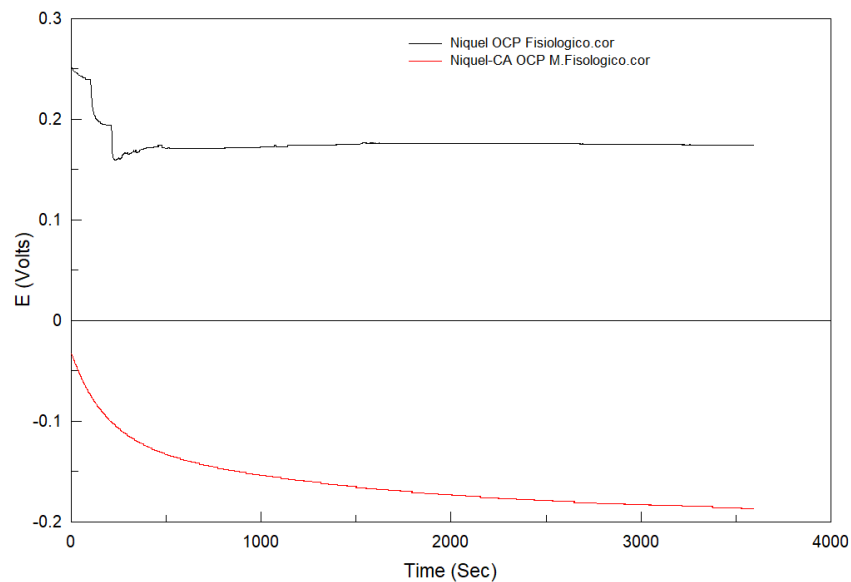


Fig. 7.39 Comparación OCP, Níquel inicial-Níquel recubierto. Medio fisiológico.

Sin embargo, en el ensayo de polarización anódica, figura 7.40, se observa, que aunque el potencial de corrosión es mucho más negativo, la pasividad es mucho más estable, con lo que previsiblemente mejora el comportamiento frente a la corrosión.

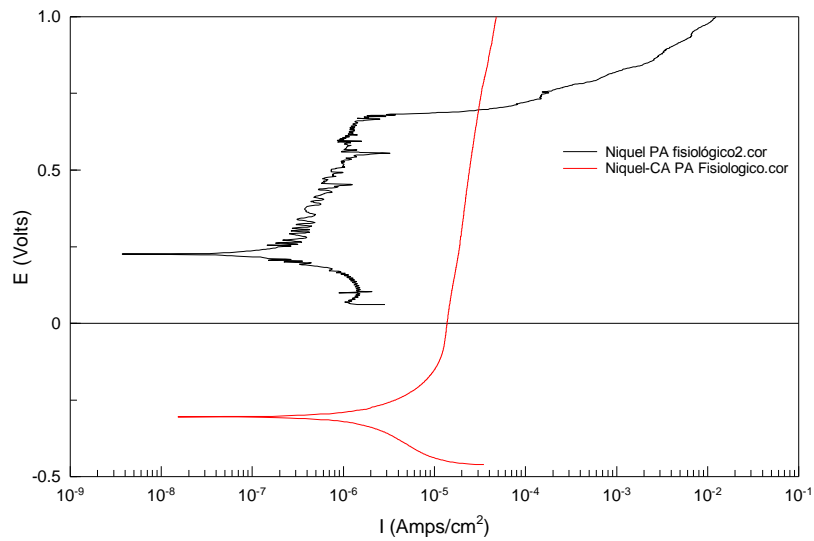


Fig. 7.40 Comparación PA. Níquel inicial-Níquel recubierto. Medio fisiológico.

Los espectros de impedancias de las muestras con y sin revestimientos, son los que muestran también en este medio, de modo más notable, el efecto beneficioso del revestimiento. La figura 7.41, corresponde a los diagramas de Nyquist y de Bode, de las muestras con y sin recubrimiento en PBS. Se aprecia un notable incremento de la resistencia, de la transferencia electrónica, a la vez que el módulo de impedancias aumenta en casi un orden de magnitud.

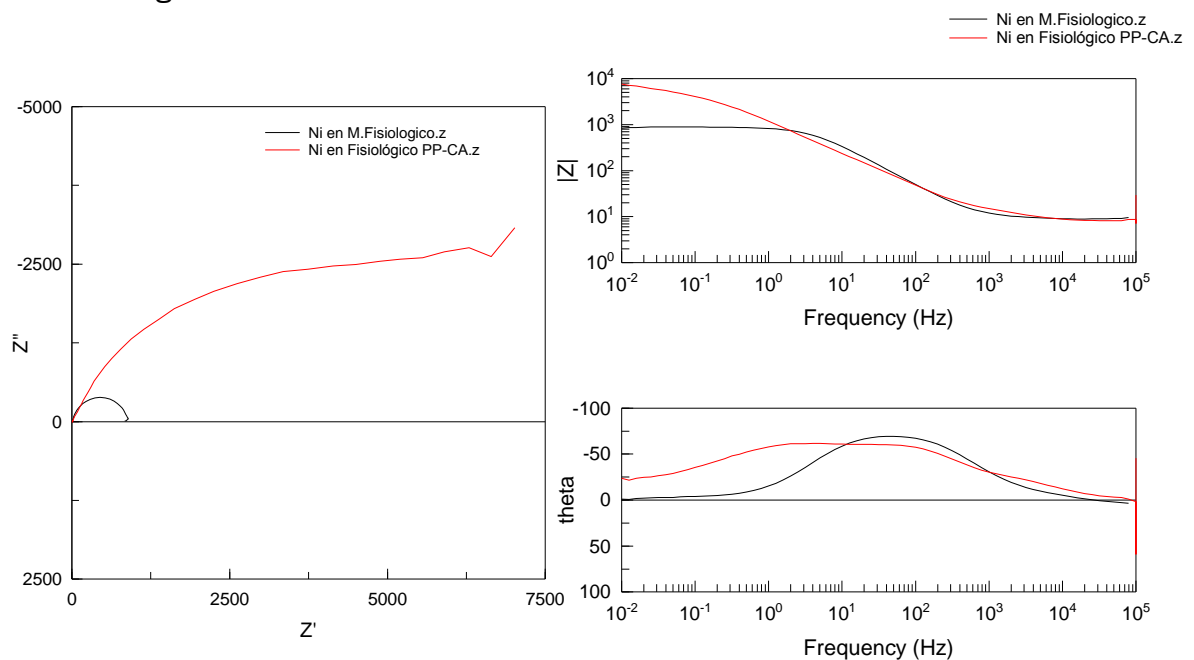


Fig. 7.41 Comparación espectros de impedancias. Níquel inicial-Níquel recubierto. Medio fisiológico.

c) Comparación de medios

Con respecto a la diferencia de comportamiento de la muestra recubierta, en los dos medios de ensayo, se observa que tanto los resultados del ensayo de potencial a circuito abierto, figura 7.42, como el barrido de polarización anódica, figura 7.43, indican que es el medio ácido con cloruros, el que supone unas condiciones más agresivas.

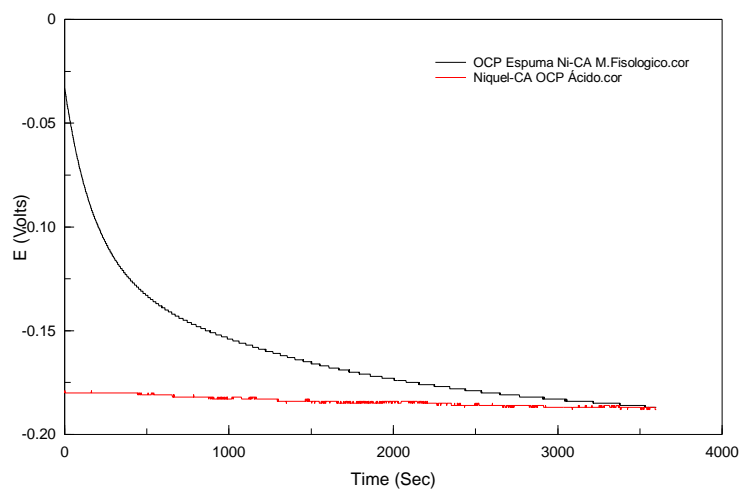


Fig. 7.42 Comparación de medios. Ensayo OCP

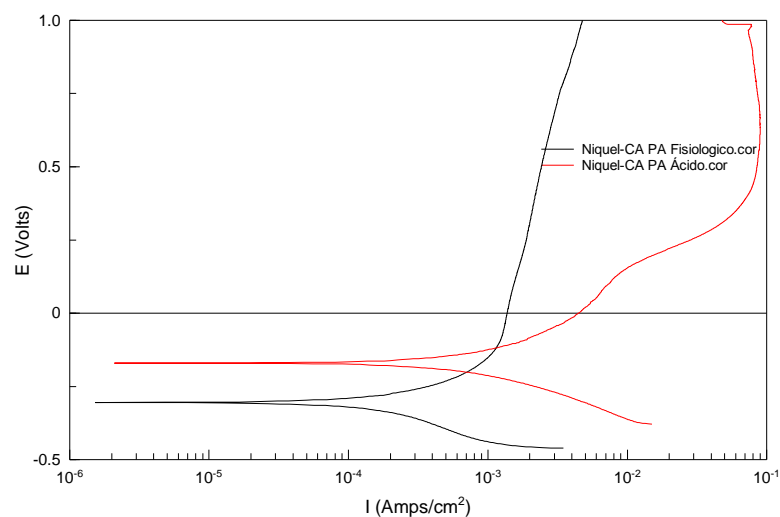


Fig. 7.43 Comparación de medios. Ensayo PA

Los espectros de impedancias confirman lo anterior, figura 7.44. En medio fisiológico, las impedancias real e imaginaria, son notablemente superiores a las observadas en medio ácido y esto coincide con un módulo de impedancias menor. Este es el mismo efecto, que ya hemos constatado en las muestras sin revestimiento. Por tanto, también en las muestras recubiertas, el medio de ensayo es una variable metalúrgica importante.

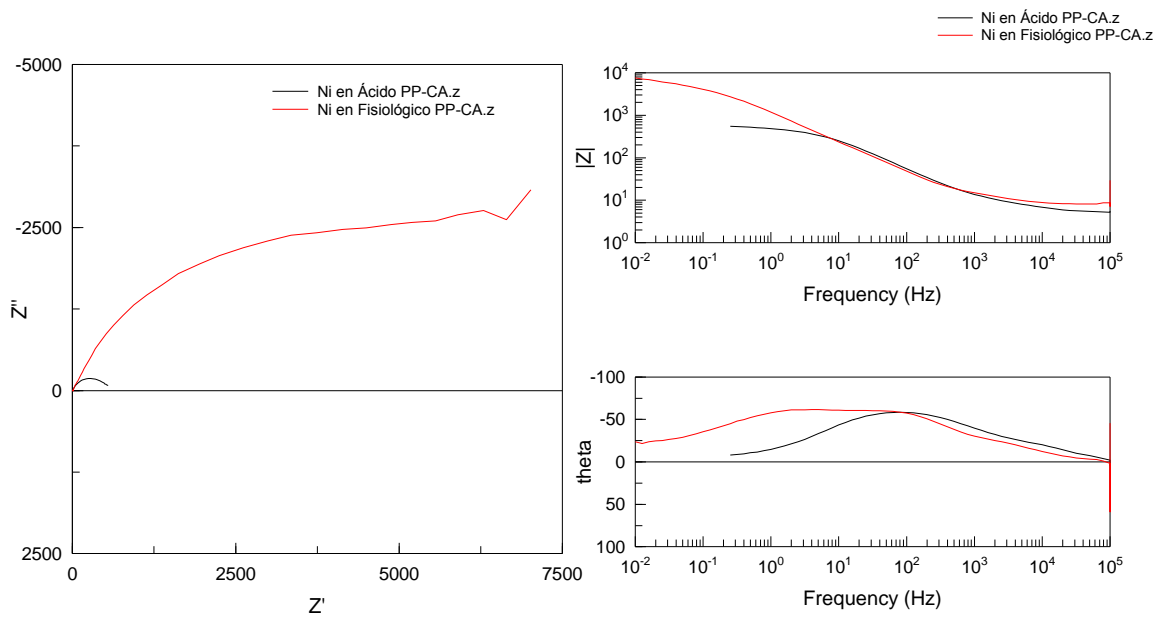


Fig. 7.44 Comparación de medios. Espectro de impedancias

d) Evolución con el tiempo

Con objeto de conocer la estabilidad de los recubrimientos de polipirrol aplicados sobre la muestra, se realizó un estudio de la evolución de estos materiales con el tiempo, de ensayos sumergidos en las dos disoluciones de estudio.

La figura 7.45, muestra los espectros de impedancias recogidos en medio ácido, para la espuma recubierta con polipirrol, después de 20 y 27 días de mantenimiento en el medio.

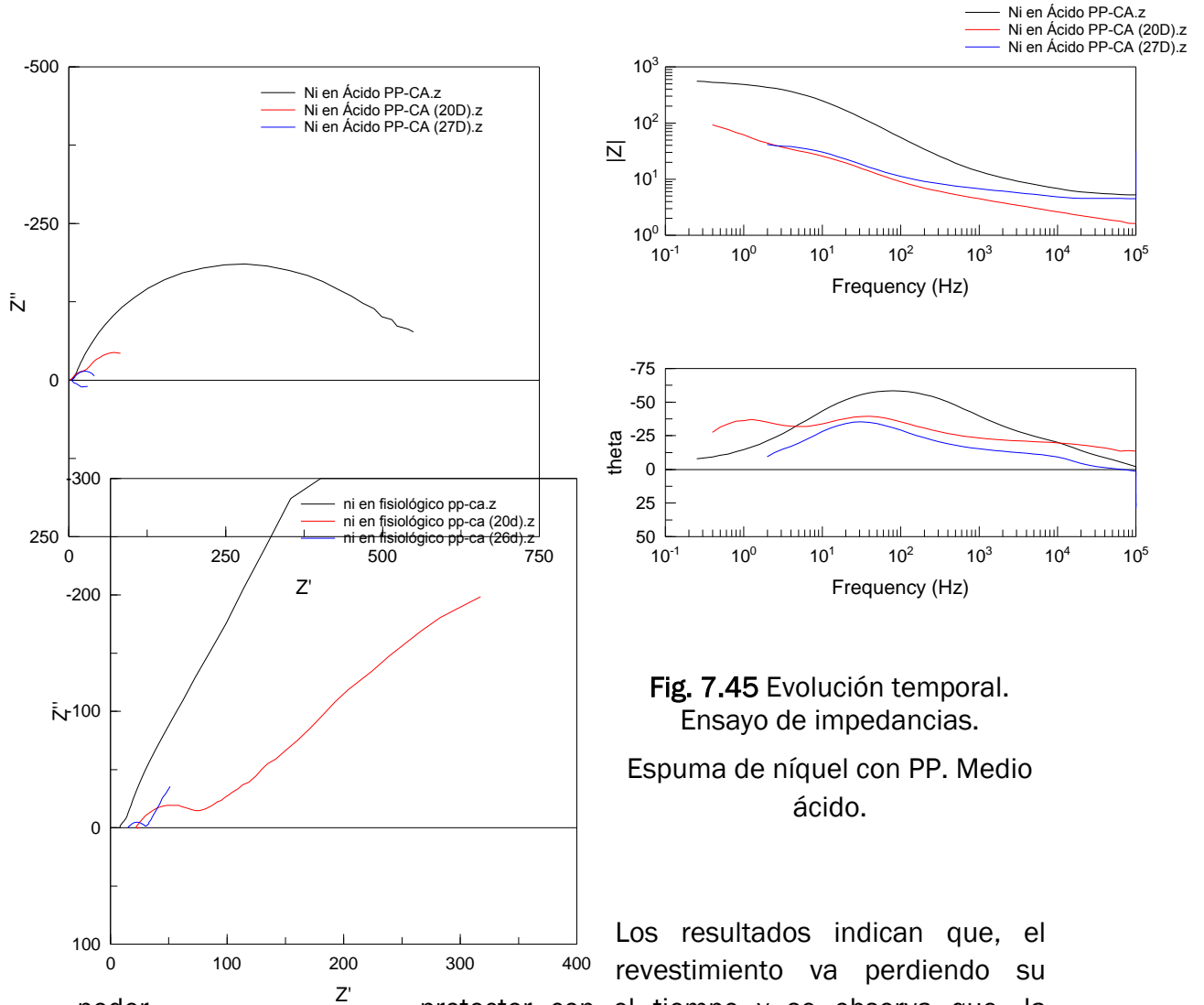


Fig. 7.45 Evolución temporal.
 Ensayo de impedancias.

Espuma de níquel con PP. Medio ácido.

Los resultados indican que, el revestimiento va perdiendo su poder protector con el tiempo y se observa que, la resistencia a la polarización disminuye así como el módulo de impedancias y el ángulo de desfase, si bien, las diferencias entre los dos tiempos de ensayo son pequeñas, lo que es indicativo de una cierta estabilidad.

En medio fisiológico, se observa en la figura 7.46, un comportamiento similar al observado en medio ácido, el mantenimiento en el medio de ensayo provoca un claro empeoramiento de la resistencia a la corrosión.

Fig. 7.46 Evolución temporal. Ensayo de impedancias.
 Espuma de níquel con PP. Medio fisiológico.

A pesar de este empeoramiento de material recubierto, se observa que tanto en medio ácido, como en medio fisiológico (Fig. 7.47), se sigue comportando mejor el material recubierto, a pesar de la formación con el tiempo de capas pasivas en la espuma de níquel sin revestimiento.

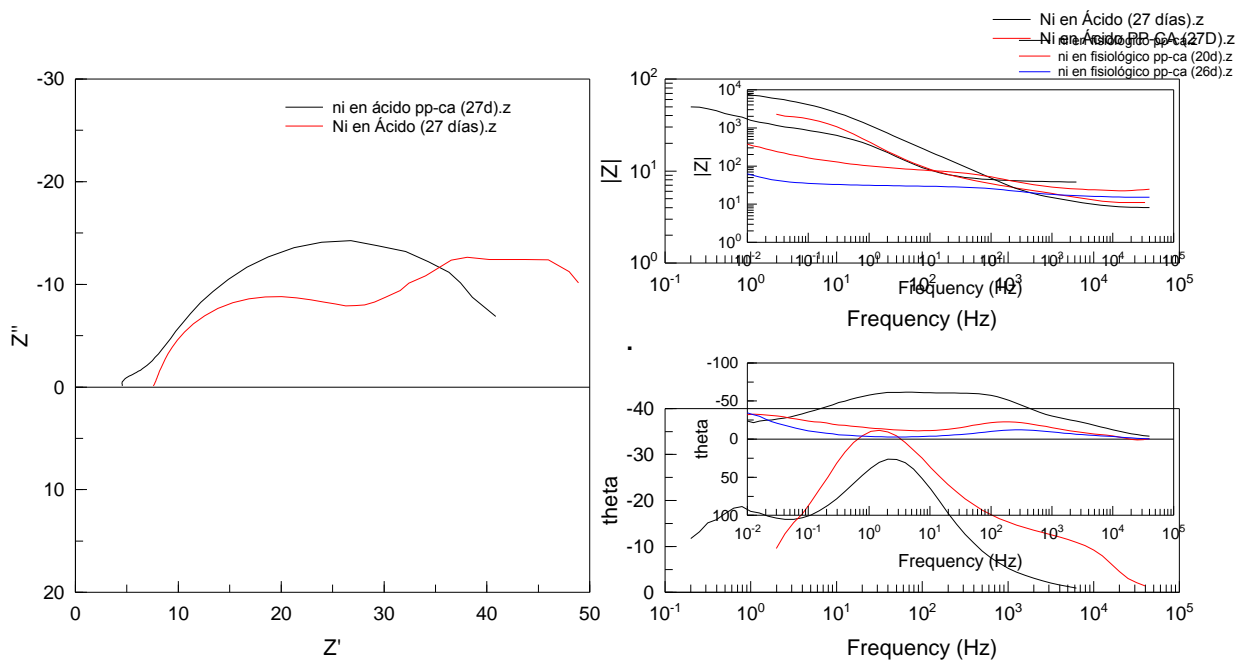


Fig. 7.47 Espuma de níquel – Espuma de níquel con PP. Comparación evolución temporal. Medio ácido.

Por todo lo anterior, se concluye el efecto beneficioso de los revestimientos de polipirrol sobre el material, si bien, se observa un deterioro con el tiempo de ensayo, que trataremos de mejorar en trabajos futuros.

e) Ajuste al circuito equivalente

El comportamiento del material con recubrimiento, se ajusta a un circuito equivalente diferente al que hemos utilizado en los apartados anteriores. En este caso, el mejor ajuste se consigue con un circuito como el de la figura 7.48, que tiene tres constantes de tiempo, en el diagrama de Bode es fácil visualizar estas constantes.

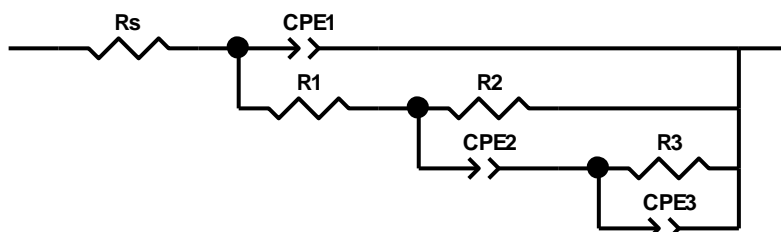


Fig. 7.48 Circuito equivalente material con recubrimiento

En cuanto al significado físico, R_s es la resistencia de la solución y CPE_1 y R_1 son, el elemento de fase constante y la resistencia de la capa de polipirrol de protección, que es la más externa. El resto, son las dos constantes de tiempo que ya hemos visto en las muestras no recubiertas, relacionada con la reacción redox que ocurre sobre la superficie del material, la capa pasiva defectuosa (CPE_2 - R_2) y la tercera en la región de baja frecuencia (CPE_3 - R_3) relacionada con el proceso de transferencia electrónica. Esta tercera constante de tiempo, es indicativa de que hay disolución en el material base.

Tabla 7.32 Datos circuito equivalente. Espuma de de níquel recubierta con las 3 técnicas. Medio ácido.

Deposición	R_s (Ω cm ²)	CPE_1 -C (10^{-4} s ⁿ Ω^{-1} cm ⁻²)	CPE_1 -n	R_1 (Ω cm ²)	R_2 (Ω cm ²)	CPE_2 -C (10^{-4} s ⁿ Ω^{-1} cm ⁻²)	CPE_2 -n	R_3 (Ω cm ²)	CPE_3 -C (10^{-4} s ⁿ Ω^{-1} cm ⁻²)	CPE_3 -n	R_{pol} (Ω cm ²)	χ^2 (10^{-4})
CA	5.22	0.3	0.9	598.2	6.34	2.2	0.72	827	1.9	0.8	1431	0.3
CP	6.2	0.013	0.93	56.8	2.8	4.2	0.67	53.85	1.09	0.49	113.5	2.3
CV	2.31	0.27	0.99	79.53	2.08	2.5	0.7	36.03	1.4	0.40	117.64	0.58

La tabla 7.32, recoge los resultados obtenidos para las tres técnicas de electrodeposición de polipirrol sobre la espuma de níquel, CA, CP y CV obtenidos en el ensayo en medio ácido.

Si consideramos como resistencia a la polarización, la suma de todas las resistencias registradas en el espectro de impedancias, llegamos a la

conclusión de que la técnica de crono-amperimetría que hemos seleccionado, es la más adecuada, ya que la muestra recubierta tiene una resistencia a la corrosión, claramente superior al resto. También se comprueba que, tras el revestimiento de polipirrol, la resistencia del material en medio ácido, se triplica, con lo que este recubrimiento es altamente aconsejable.

También hemos analizado la evolución de este material con el tiempo de ensayo. El ajuste se ha realizado con el mismo circuito equivalente compuesto por las tres constantes de tiempo. La tabla 7.33, muestra los resultados obtenidos para tiempos de 20 y 26 días.

Tabla 7.33 Datos circuitos equivalentes. Espuma de níquel recubierta con CA. Evolución en el tiempo. Medio ácido.

Tiempo	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{1-C} ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	CPE_{1-n}	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{2-C} ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	CPE_{2-n}	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{2-C} ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	CPE_{2-n}	R_{pol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2 (10^{-4})
0												
20	1.19	0.26	0.48	140.9	7.57	1.4	0.77	72.42	0.42	0.49	220.9	0.25
26												

Los resultados indican que, el recubrimiento se va deteriorando con el tiempo, pero en cualquier caso, los datos de resistencia son superiores a los obtenidos en la evolución del material desnudo con el tiempo.

En el medio fisiológico, también la cronoamperimetría se ha seleccionado como técnica de electrodeposición y cómo podemos constatar a partir de los datos de la tabla 7.34, los valores de resistencia son claramente superiores a los obtenidos en medio ácido.

Tabla 7.34 Datos circuitos equivalentes. Espuma de níquel recubierta con CA. Evolución en el tiempo. Medio fisiológico.

Tiempo	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{1-C} ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	CPE_{1-n}	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{2-C} ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	CPE_{2-n} n	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{2-C} ($10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	CPE_{2-n} n	R_{pol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2 (10^{-4})
--------	------------------------------------	--	-------------	------------------------------------	------------------------------------	--	------------------	------------------------------------	--	------------------	--	---------------------------

ESPUMAS METÁLICAS DE NÍQUEL
CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO EN SERVICIO

0	8.2	0.2	0.99	9742	44.3	19.9	1	16543	2.0	0.72	26329	0.62
20	10.21	0.14	0.87	1964	12.05	11.1	0.5	530.5	2.1	0.73	2506	0.61
26	6.4	0.16	0.83	70.83	8.4	10.5	0.83	20.66	6.8	0.64	101.99	1.1

También, la presencia del recubrimiento, aumenta a más del doble la resistencia a la polarización, respecto al material desnudo, sin embargo, la exposición del material recubierto al medio de ensayo, origina un deterioro importante del comportamiento frente a la corrosión, con lo que este es uno de los aspectos que debe ser mejorado en trabajos futuros. Podríamos aumentar la duración del tiempo de deposición, con objeto de generar recubrimientos de mayor espesor y también probar con otros polímeros conductores como la polianilina o el pedot.

8. CONCLUSIONES

1. Tras los ensayos realizados para la **caracterización microestructural y mecánica** de ambas espumas, podemos concluir, que la espuma de aleación de níquel es más densa, presenta poros de mayor tamaño y tiene una porosidad menor. Además se trata de un material más duro.
2. En cuanto al **comportamiento frente a corrosión**, extraemos las siguientes conclusiones;
 - a) El medio de ensayo es la variable que tiene mayor influencia sobre los potenciales y las densidades de corriente de corrosión. En el medio ácido, ambos materiales presentan los potenciales de corrosión más negativos, lo que indica que termodinámicamente la corrosión es más fácil. También presenta mayores velocidades de corrosión, dado que las densidades de corriente, son varios órdenes de magnitud más elevados en este medio.
 - b) Con respecto a la comparación entre los dos materiales, se observa que la respuesta es diferente en función del medio de ensayo. La espuma de aleación de níquel, tiene mejor comportamiento que la espuma de níquel, en medio fisiológico, con velocidades de corrosión mucho menores. Sin embargo, en medio ácido, la espuma de aleación de níquel presenta potenciales de corrosión mucho más negativos y velocidades de corrosión más altas. En KCl, la respuesta de ambos materiales es similar, en cuanto a velocidad de corrosión, pero es la espuma de níquel puro, la que termodinámicamente es más noble.
3. De los **ensayos de espectroscopía de impedancias** realizados en KCl, PBS y ácido, podemos concluir lo siguiente;
 - a) En concordancia con los resultados de los ensayos de corrosión, en cuanto a la resistencia a la polarización del material, podemos afirmar que la capa pasiva muestra una alta resistencia en KCl, disminuye en medio fisiológico y es muy baja en medio ácido. Lo que indica que, la capa pasiva proporcionada por este material poroso, no es muy protectora en medio ácido.

- b) En cuanto a la comparación de ambos materiales, concluimos que, la espuma de níquel presenta termodinámica y cinéticamente un mejor comportamiento en medios menos agresivos y que por tanto no generan corrosión localizada. Sin embargo, en contacto con medios con cloruros, que son capaces de generar procesos de corrosión localizada, es la espuma de aleación de níquel la que presenta, de acuerdo con los ensayos de corrosión y de espectroscopía de impedancia, mayor resistencia a la corrosión.
 - c) Por último concluimos que en lo relativo a la influencia del tiempo de ensayo, son los tiempos menores los que originan una disolución mayor del material y una clara disminución de la resistencia a la corrosión. Tras esa disolución inicial, el prolongar el contacto del material con el medio de ensayo, mejora claramente el comportamiento, lo que indicaría que los materiales son capaces de autoregenerar las capas pasivas y por tanto, de mejorar su comportamiento. Con la excepción de la espuma de níquel en medio ácido, que se disuelve por completo en este electrolito. Además podemos estimar en torno a 15 días, el tiempo de mantenimiento que precisan ambos materiales, para evidenciar esta mejora. En lo que se refiere a la comparación de materiales, en la exposición prolongada del material a los medios, podemos afirmar que la espuma de aleación de níquel es más resistente en ambos medios.
4. Las conclusiones referentes a los ensayos realizados sobre las espumas con **recubrimiento** de polipirrol, son las que siguen;
- a) En cuanto a la mejor técnica de aplicación del recubrimiento sobre las espumas, concluimos que la cronoamperimetría, es la más adecuada en ambos medios (ácido y PBS), puesto que las muestras recubiertas con esta técnica, presentan una mayor resistencia a la corrosión.
 - b) En lo referente al medio de ensayo, podemos concluir, que el revestimiento realizado sobre las espuma de níquel, tiene un efecto muy positivo en la resistencia a la corrosión en medios ácidos y todavía mayor en medios fisiológicos. De ello, se deduce que también en el caso de espumas

recubiertas, el medio de ensayo es una variable metalúrgica importante.

- c) Por último, de los ensayos de evolución con el tiempo de las espumas recubiertas, podemos deducir que, el revestimiento va perdiendo su poder protector con el tiempo, tanto en medio ácido como en PBS.

A pesar de ello, en ambos medios, el material recubierto, sigue teniendo un mejor comportamiento que la espuma sin revestimiento.

- 5. El resumen de la conclusión anterior, es que los recubrimientos de polipirrol, tienen un efecto beneficioso sobre estas espumas, pero con el tiempo acaban por perder su poder protector. Por ello, se propone para un trabajo futuro, modificar la película protectora con algún tipo de nanopartícula metálica que pudiera mejorar su comportamiento frente a corrosión a largo plazo.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Metals Handbook Ninth Edition. Volume 9. Metallography and Microstructures (American Society for Metals)
- [2] Irausquín Castro, Ignacio Alejandro. Caracterización mecánica de espumas metálicas y su aplicación en sistemas de absorción de energía. Universidad Carlos III de Madrid. (2012). Tesis doctoral.
- [3] GIBSON L., ASHBY M. *Cellular Solids*, Second edition, Cambridge University Press. 1999.
- [4] Lázaro Nebreda, Jaime. Optimización de la estructura celular en espumas de aluminio. Universidad de Valladolid (2014). Tesis doctoral.
- [5] González Agudo, Teresa. Recubrimientos con polímeros conductores para mejorar la resistencia a la corrosión en aceros inoxidable austeníticos. Universidad de Valladolid. (2016). Proyecto fin de carrera.
- [6] Azpeleta Izquierdo, Salvador. Web: Laboratorio de técnicas instrumentales Uva.
- [7] AENOR. Recopilación de Normas UNE 1987. Análisis químicos y ensayos para la siderurgia y sus materias primas. Tomo 2 - Siderurgia Parte I.
- [8] J.R. Davis. Davis & Associates. ASM Specialty Handbook. Heat-Resistant Materials.
- [9] Chung-Jen Tseng, Ying-Jui Heush, Chien-Jui Chiang, Yi-Hsuan Lee, Kan-Rong Lee. Application of metal foams to high temperature. PEM fuel cells. International journal of hydrogen energy (2016).
- [10] Yi-Husan Lee, Shi-Min Li, Chung-Jen Tseng, Ching-Yuan Su, Sheng-Chun Lin, Jhe-Wei Jhuang. Graphene as corrosion protection for metal foam flow distributor in proton exchange membrane fuel cells. International journal of hydrogen energy (2017).
- [11] Q. Pang, G.H. Wu, Z.Y. Xiu, L.T. Jiang, D.L. Sun. Microstructure, oxidation resistance and high-temperature strength of a new class of 3D open cell nickel-based foams. International journal of hydrogen energy (2012).

- [12] A. Jung a, Z. Chen a, J. Schmauch, C. Motz, S. Diebels. Micromechanical characterisation of Ni/Al hybrid foams by nano- and microindentation coupled with EBSD. *International journal of hydrogen energy* (2016).
- [13] A. Bansiddhi, T.D. Sargeant, S.I. Stupp, D.C. Dunand. Porous NiTi for bone implants: A review. February 2008. ScienceDirect.
- [14] J.Y. Xiong, Y.C. Li, X.J. Wang, P.D. Hodgson, C.E. Wen. Titanium–nickel shape memory alloy foams for bone tissue engineering. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 1 (2008).
- [15] Cheng-Jun Liu, Xiao-Yan Feng, Na Li, Cai-Wu Luo, Zi-Sheng Chao. Super-hydrophobic Co3O4-loaded nickel foam with corrosion-resistant property prepared by combination of hydrothermal synthesis and PFAS modification. *Surface & Coatings Technology* 309 (2017).
- [16] J.A. Gutiérrez-Vázquez y J. Oñoro. Espumas de aluminio. Fabricación, propiedades y aplicaciones. *Revista de metalurgia*, 44 (5) septiembre-octubre.
- [17] Montañez, N., Peña, D., Estupiñán, H. Corrosión de alambres de nitinol en saliva artificial, por técnicas electroquímicas. *Revista ion*, vol. 21, núm. 1, junio, 2008, pp. 87-96. Universidad industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [18] Rial Domínguez, Silvia. Desarrollo y caracterización de espumas de titanio para uso biomédico obtenidas por el método de espaciadores. Tesis de Máster. Septiembre de 2011. Universidad Politécnica de Valencia.
- [19] Martín Saavedra, Rubén. Simulación mediante circuitos equivalentes de la impedancia electroquímica de armaduras de acero inoxidable en mortero. Universidad Carlos III de Madrid. Marzo 2014. Proyecto Fin de Carrera.