

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA Y CIENCIA DE  
LOS MATERIALES Y DEL TRANSPORTE**

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA**

**Estudio del Comportamiento a  
Corrosión de Sinterizados de  
Aluminio con Formación de Carburos  
y Nitruros In Situ.**

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**



**BEATRIZ ARANDA LOUVIER**

**Sevilla, Junio de 2016**



**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**

**ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR DE INGENIERÍA**

D. Francisco Paula Gómez Cuevas y D. Jesús Cintas Físico, Profesores Titulares de Universidad del Área de Conocimiento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica e Investigadores del Grupo de Investigación “Metalurgia e Ingeniería de los Materiales”, Ref. TEP-123, hacen constar que el trabajo realizado por Dña. Beatriz Aranda Louvier, y presentado en esta memoria, se ha realizado bajo su supervisión y que, tras un examen detallado del mismo, AUTORIZAN su presentación a trámite como Tesis Doctoral bajo el título de “ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A CORROSIÓN DE SINTERIZADOS DE ALUMINIO CON FORMACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS IN SITU”.

Sevilla, 09 de junio de 2016

Fdo.: Francisco Paula Gómez Cuevas  
Director de Tesis

Fdo.: Jesús Cintas Físico  
Tutor de Tesis

Fdo.: Beatriz Aranda Louvier  
Doctorando



## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mi familia, que ha sabido entender en todo momento los esfuerzos encaminados a mi vida académica, a pesar de que ello conllevara ausencias en momentos importantes. Sobre todo, quiero agradecer el apoyo y cariño de mi hijo y mi esposo, que tan estoicamente han aguantado mis alegrías y mis penas. Gracias.

Mi más sincero agradecimiento a mi director, Francisco Paula Gómez Cuevas, que entendió siempre y en todo momento mis circunstancias personales, y supo guiarme pacientemente hasta los resultados conseguidos.

Por último, pero no por ello menos importante, no puedo olvidar la ayuda inestimable del Profesor Jesús Cintas Físico y de los técnicos de laboratorio, Mercedes Sánchez, Jesús Pinto y Miguel Madrid, que me han soportado, con todos mis defectos, a lo largo de estos últimos años, y de los que he recibido una inestimable ayuda. Permitidme que se lo agradezca de forma especial a mi querida amiga Mercedes, con la que he podido compartir mis mejores y mis peores momentos haciendo que todo fuera más fácil.



## RESUMEN

Las necesidades cada vez más exigentes de materiales de alta resistencia específica, usados principalmente en la industria aeronáutica, hacen que se hayan producido grandes avances en la fabricación de materiales compuestos de alta resistencia procesados mediante aleado mecánico. Si bien en el procesado inicial de los mismos siempre ha primado obtener, con el menor peso, las mejores propiedades mecánicas, una buena combinación de estas propiedades y frente a corrosión es de gran importancia en muchas aplicaciones.

La finalidad principal de este estudio es la fabricación de piezas pulvimetalúrgicas de base aluminio reforzadas por dispersión de carburos y nitruros formados in situ mediante aleado mecánico. Se han determinado las relaciones existentes entre sus propiedades mecánicas y su comportamiento a corrosión, y la composición y estructura de las mismas. Los materiales se obtienen mediante un procesado primario de molienda de alta energía, para la preparación de los polvos de distinta composición, seguido de un procesado de consolidación pulvimetalúrgico (PM). El polvo de partida base aluminio con distinta composición se obtendrá por mecano-síntesis, moliendo polvo de Al comercial y cantidades variables de cera y cobre en vacío o atmósfera nitrurante (mediante atmósfera de amoníaco gaseoso). La consolidación de los mismos se realizará mediante el proceso PM convencional de prensado uniaxial en frío seguido de un proceso de sinterización. Se pretende que la presencia de fases cerámicas, como los nitruros y carburos formados, además de favorecer las propiedades mecánicas de estos materiales, proporcione un comportamiento a corrosión similar al presentado por materiales comerciales no pulvimetalúrgicos.

Con el fin de evaluar cómo afecta la composición de los materiales obtenidos a las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de los mismos, se han realizado moliendas de 10 horas a 500 rpm con contenidos variables de cera y cobre en vacío, y otras durante 5 horas con contenidos variables de cera en atmósfera de amoníaco. Los resultados obtenidos muestran una clara relación entre la composición de los mismos y las propiedades obtenidas, habiéndose conseguido materiales de alta resistencia con un comportamiento a corrosión bastante satisfactorio, más aun teniendo en cuenta que habitualmente los materiales elaborados por vía PM presentan una resistencia a la corrosión bastante mermada respecto a los obtenidos por otros métodos.



## **OBJETIVOS**

El principal objetivo de esta investigación es el estudio del comportamiento mecánico y frente a la corrosión de materiales pulvimetalúrgicos base aluminio de alta resistencia, reforzados con carburos y nitruros creados in situ, y el establecimiento de las relaciones existentes entre las propiedades y la composición de los mismos. Dado el alto número de investigaciones llevadas a cabo sobre el comportamiento mecánico de materiales de este tipo, la investigación se centrará principalmente en el comportamiento frente a la corrosión de los mismos, utilizando para ello técnicas de inmersión y potenciostáticas.

Para ello se elaborarán distintos tipos de compactos, determinándose en primer lugar el efecto de la cera o agente controlador del proceso en las propiedades de los mismos. A continuación se determinará como afecta la adición de otros elementos, los medios de molienda usados y los tiempos de sinterización a las propiedades mecánicas y especialmente a la resistencia a la corrosión por picado.

Finalmente, y como objetivo adicional se pretende conseguir un material que no solo presente unas buenas propiedades mecánicas, sino que presente la mejor combinación de estas con la resistencia frente al picado.



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>15</b>
<b>1.1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>16</b>
<b>2. BASES TEÓRICAS</b>	<b>21</b>
<b>2.1 PULVIMETALURGIA</b>	<b>22</b>
2.1.1. PRODUCCIÓN DE POLVO METÁLICO	25
2.1.1.1 MÉTODOS QUÍMICOS	26
2.1.1.2 MÉTODOS FÍSICOS	26
2.1.1.3 MÉTODOS MECÁNICOS	29
<b>2.2 ALEADO MECÁNICO</b>	<b>29</b>
2.2.1. INTRODUCCIÓN	29
2.2.2. EVOLUCIÓN DEL POLVO DURANTE EL PROCESO	30
2.2.3. VARIABLES A CONSIDERAR	34
2.2.4. PRINCIPALES APLICACIONES	39
<b>2.3 MECANOSÍNTESIS DE MATERIALES</b>	<b>41</b>
<b>2.4 REFORZAMIENTO DE MATERIALES CRISTALINOS</b>	<b>44</b>
2.4.1. REFORZAMIENTO POR SOLUCIÓN SÓLIDA	44
2.4.2. REFORZAMIENTO POR PARTÍCULAS DE SEGUNDAS FASES	46
2.4.2.1 ROTURA DE DISPERSOIDES	47
2.4.2.2 FORMACIÓN DE BUCLES DE OROWAN	49
2.4.3. REFORZAMIENTO POR AFINO DE GRANO	50
<b>2.5 REFUERZO POR NITRURACIÓN DEL ALUMINIO MEDIANTE MOLIENDA</b>	<b>51</b>
<b>2.6 COMPACTACIÓN</b>	<b>55</b>
<b>2.7 SINTERIZACIÓN</b>	<b>61</b>
2.7.1. SINTERIZACIÓN EN FASE SÓLIDA	61
2.7.2. SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA	62
2.7.2.1 ETAPAS DE LA SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA	63
2.7.2.2 SINTERIZACIÓN SUPERSÓLIDUS	65
2.7.2.3 ASPECTOS TECNOLÓGICOS DE LA SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA	68
<b>2.8 CORROSIÓN METÁLICA</b>	<b>69</b>
2.8.1. BASES TEÓRICAS DE LA CORROSIÓN	70
2.8.2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA Y/O GALVÁNICA	72

2.8.2.1	CONCEPTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	72
2.8.2.2	ASPECTOS CINÉTICOS DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	78
2.8.2.3	CURVAS DE POLARIZACIÓN REALES DE MATERIALES ACTIVOS Y ACTIVO-PASIVOS	85
2.8.3.	CORROSIÓN POR PICADURAS	88
2.8.4.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS USADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CORROSIÓN LOCALIZADA	91
2.8.5.	CORROSION DE ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	92
2.8.6.	INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES EN LA CORROSIÓN	96
2.8.7.	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO CON REFUERZO DE CARBUROS Y NITRUROS	99
<b>3.</b>	<b><i>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</i></b>	<b>103</b>
<b>3.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>104</b>
<b>3.2</b>	<b>PROCESADO PRIMARIO. MOLIENDA</b>	<b>105</b>
<b>3.3</b>	<b>PROCESADO SECUNDARIO. CONSOLIDACIÓN</b>	<b>109</b>
3.3.1.	COMPACTACIÓN	109
3.3.2.	SINTERIZACIÓN	111
<b>3.4</b>	<b>CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES</b>	<b>113</b>
3.4.1.	CARACTERIZACIÓN DE POLVOS	113
3.4.1.1	MUESTREO DEL POLVO	113
3.4.1.2	FLUIDIMETRÍA	113
3.4.1.3	GRANULOMETRÍA	114
3.4.1.4	DENSIDAD ABSOLUTA	115
3.4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS	117
3.4.2.1	DENSIDAD APARENTE	118
3.4.2.2	DENSIDAD RELATIVA	118
3.4.2.3	ENSAYO DE DUREZA BRINELL	118
3.4.2.4	ENSAYO DE TRACCIÓN	119
3.4.2.5	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR INMERSIÓN	122
3.4.2.6	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	129
3.4.2.7	MICROSONDA DE ELECTRONES.	135
<b>3.5</b>	<b>MATERIALES DE PARTIDA</b>	<b>136</b>
3.5.1.	ALUMINIO	137
3.5.2.	COBRE	138
3.5.3.	CERA EN POLVO	139
3.5.4.	AMONIACO	140
3.5.5.	CLORURO SÓDICO	141

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>143</b>
<b>4.1 ASPECTOS PRELIMINARES</b>	<b>144</b>
<b>4.2 DESIGNACIÓN DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS</b>	<b>144</b>
<b>4.3 MOLIENDAS EN VACÍO</b>	<b>146</b>
4.3.1. EFECTO DEL PORCENTAJE DE ACP EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.	147
4.3.1.1 GRANULOMETRÍA	147
4.3.1.2 DENSIDAD RELATIVA	149
4.3.1.3 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA POROSIDAD	151
4.3.1.4 DUREZA DE LOS COMPACTOS	154
4.3.1.5 PROPIEDADES A TRACCIÓN DE LOS COMPACTOS	156
4.3.1.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO	157
4.3.1.7 ENSAYOS DE POTENCIAL DE EQUILIBRIO A CIRCUITO ABIERTO	163
4.3.1.8 ESTUDIOS A CORROSIÓN: CURVAS POTENCIODINÁMICAS	164
4.3.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE Cu EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.	168
4.3.2.1 GRANULOMETRÍA	168
4.3.2.2 DENSIDAD RELATIVA	169
4.3.2.3 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA POROSIDAD	170
4.3.2.4 DUREZA DE LOS COMPACTOS	174
4.3.2.5 PROPIEDADES A TRACCIÓN DE LOS COMPACTOS	176
4.3.2.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO	177
4.3.2.7 ENSAYOS DE POTENCIAL DE EQUILIBRIO A CIRCUITO ABIERTO	181
4.3.2.8 ESTUDIO A CORROSIÓN: CURVAS POTENCIODINÁMICAS	183
4.3.3. EFECTO DEL TIEMPO DE SINTERIZACIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE COMPOSITES AI (AM) ALEADOS CON Cu.	185
4.3.3.1 GRANULOMETRÍA	185
4.3.3.2 DENSIDAD RELATIVA	186
4.3.3.3 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA POROSIDAD	187
4.3.3.4 DUREZA DE LOS COMPACTOS	193
4.3.3.5 PROPIEDADES A TRACCIÓN DE LOS COMPACTOS	195
4.3.3.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO	197
4.3.3.7 ENSAYOS DE POTENCIAL DE EQUILIBRIO A CIRCUITO ABIERTO	202
4.3.3.8 ESTUDIO A CORROSIÓN: CURVAS POTENCIODINÁMICAS	204
<b>4.4 MOLIENDAS EN ATMÓSFERA DE AMONIACO CONFINADO.</b>	<b>207</b>
4.4.1. EFECTO DE LOS NITRUROS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.	207
4.4.1.1 GRANULOMETRÍA	209

4.4.1.2	DENSIDAD RELATIVA	209
4.4.1.3	ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA POROSIDAD	211
4.4.1.4	DUREZA DE LOS COMPACTOS	215
4.4.1.5	PROPIEDADES A TRACCIÓN DE LOS COMPACTOS	217
4.4.1.6	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO	219
4.4.1.7	ENSAYOS DE POTENCIAL DE EQUILIBRIO A CIRCUITO ABIERTO	226
4.4.1.8	ESTUDIO A CORROSIÓN: CURVAS POTENCIODINÁMICAS	229
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>235</b>
<b>5.1</b>	<b>COMPACTOS OBTENIDOS A PARTIR DE MOLIENDAS REALIZADAS EN VACÍO</b>	<b>236</b>
5.1.1.	MOLIENDAS CON DISTINTO CONTENIDO DE CERA.	236
5.1.2.	MOLIENDAS EN VACÍO CON 3 % ACP Y DISTINTOS CONTENIDOS DE COBRE	237
<b>5.2</b>	<b>COMPACTOS OBTENIDOS A PARTIR DE MOLIENDAS REALIZADAS EN AMONIACO.</b>	<b>238</b>
<b>5.3</b>	<b>CONCLUSIONES GENERALES.</b>	<b>239</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>241</b>

## CAPÍTULO 1

### *Introducción*

## 1. 1 INTRODUCCIÓN

En la era de las comunicaciones y los medios de transporte cada vez más ligeros y rápidos, que facilitan grandes recorridos en pequeños tiempos, se hace necesario el avance en materiales ligeros con altas prestaciones. En este sentido, el aluminio es uno de los metales más ligeros que se dan en la corteza terrestre, con sus  $2.7 \text{ g/cm}^3$  de densidad, siendo únicamente más ligeros que él, el litio, sodio, berilio y magnesio. Esto, unido a que posee una alta conductividad eléctrica y térmica, elevada resistencia a la corrosión, que se moldea con facilidad, y que es el elemento metálico más abundante de la corteza terrestre, hace de él un material altamente interesante en primera instancia. Aunque su principal inconveniente radica en la alta cantidad de energía necesaria para su obtención, éste se ve compensado por su bajo coste de reciclado, su dilatada vida útil y la estabilidad de su precio. El conjunto de propiedades y aspectos económicos indicados, hacen que sea un material altamente atractivo.

El aluminio es un material joven, ya que no fue hasta los años cuarenta del siglo pasado cuando se aplicó industrialmente a gran escala. Desde entonces, el consumo mundial de aluminio ha crecido rápidamente, pasando a ser, a mediados del siglo XX, el metal más utilizado después del acero. En el año 2012 el consumo mundial de aluminio fue de 45.3 Mt <sup>[1]</sup>, registrándose un aumento del 6.9 % respecto del año anterior, y llegándose actualmente hasta valores cercanos a las 55 Mt.

En los últimos años, uno de los sectores responsables del fuerte crecimiento en el consumo de aluminio es la industria del transporte. El sector del transporte consume más de la cuarta parte de la producción, siendo concretamente la industria del automóvil la que contribuye en mayor medida. Esta ha ido reduciendo el uso del acero, existiendo hoy en día automóviles fabricados en gran parte de aleaciones de aluminio. Este cambio ha permitido reducir los costes de fabricación y desarrollar vehículos más ligeros. La reducción de peso de los vehículos implica un menor consumo de combustible y una disminución de la contaminación, factores muy presentes en la sociedad moderna.

Aunque el consumo de aluminio ha crecido fuertemente en los últimos años, y se han conseguidos grandes logros en algunas de sus propiedades de cara a ciertas aplicaciones industriales copadas tradicionalmente por materiales férreos, se hace necesario seguir avanzando en el desarrollo de estos materiales. Una de estas propiedades a seguir mejorando es la resistencia a tracción, por debajo de la proporcionada por las aleaciones base hierro en

muchos casos. Los avances basados en el control microestructural mediante tratamientos térmicos de envejecimiento, aprovechando el cambio de solubilidad en el aluminio de ciertos elementos de aleación en función de la temperatura (por ejemplo aleaciones 2xxx o Al-Cu), hacen posible la obtención de un material con mejores propiedades mecánicas.

Como consecuencia de la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas de materiales metálicos como el aluminio, nacen los materiales compuestos de matriz metálica (MMC, de *Metal Matrix Composites*), produciendo el desarrollo de estos un gran avance en las propiedades mecánicas en los últimos 30 años. Estos materiales surgen de la unión de uno o varios refuerzos, generalmente no metálicos, embebidos en una matriz de naturaleza metálica. El objetivo es, por tanto, obtener un material con mejores propiedades, las cuales resultan de combinar las ventajas de los diversos constituyentes. Las matrices más empleadas en la elaboración de MMCs son, con diferencia, el aluminio y sus aleaciones <sup>[2,3]</sup>, en concreto, las de las series 2xxx, 6xxx y 7xxx.

Otra de las más importantes propiedades a mejorar en el aluminio es la resistencia mecánica a elevadas temperaturas, y es que este material deja de ser útil, desde el punto de vista de la resistencia, a temperaturas cercanas a los 100 °C. Aleaciones como las de la serie 2xxx, endurecidas por precipitación, quedan inservibles a temperaturas alrededor de los 200 °C, cuando se produce la transformación de las fases metaestables coherentes con la matriz, a la fase de equilibrio  $\theta$  (Al<sub>2</sub>Cu). Entonces, el material se reblandece, y se dice que está sobremadurado o sobreenvejecido. Esta resistencia está controlada, esencialmente, por la matriz, ya que a elevada temperatura el efecto de endurecimiento por precipitación es despreciable, como se acaba de indicar.

Para mantener un mínimo de resistencia a temperaturas elevadas es necesario usar aleaciones endurecidas por dispersión. Estas aleaciones consisten en una matriz de aluminio con una o más fases refractarias, de escala nanométrica, termodinámicamente estables y bien distribuidas.

Una de las técnicas para obtener aleaciones metálicas endurecidas por dispersión es el empleo del metal en forma de polvo, que es procesado mediante aleado mecánico (AM) para conseguir la dispersión de partículas endurecedoras en la matriz. Este proceso de aleado mecánico, también llamado molienda mecánica o molienda de alta energía, se empleó inicialmente en las superaleaciones de níquel <sup>[4]</sup>, extendiéndose con posterioridad a otros

metales, en particular al aluminio <sup>[5,6]</sup>. El aleado mecánico, puede ser aplicado a una gran variedad de metales, mezcla de metales y partículas no metálicas. Se trata de un proceso para la obtención de polvos con una microestructura controlada altamente fina, formada usualmente por una dispersión submicroscópica de compuestos cerámicos en la matriz metálica. Durante el aleado mecánico, las partículas de polvo son sometidas a procesos repetitivos de deformación, fractura y soldadura. Estos procesos repetitivos originan, en el caso de la molienda de polvos de base aluminio, que las películas de óxido que recubren la superficie de las partículas sean fragmentadas e incorporadas al interior de estas. Para prevenir la excesiva soldadura de los polvos, y establecer un equilibrio dinámico entre los procesos de fractura y soldadura, se adiciona un lubricante, denominado agente controlador del proceso (ACP). Este lubricante suele ser grafito o una sustancia orgánica, que al igual que la alúmina es incorporado al interior de las partículas de polvo, lo que supone, dado el carácter generalmente orgánico de este ACP, la inclusión de carbono y oxígeno en el material. De este modo, durante un eventual calentamiento de los polvos posterior a la molienda, se originan partículas compuestas de base aluminio con dispersoides submicroscópicos, de óxido de aluminio y carburo de aluminio, homogéneamente distribuidos en la matriz.

Además, otros dispersoides pueden introducirse en la matriz al ser añadidos intencionadamente al proceso de molienda. Tradicionalmente, el aluminio se ha reforzado con una diversidad de compuestos, añadidos directamente, tales como: alúmina, carburo de silicio, carburo de titanio, carburo de aluminio y otros <sup>[7,8,9]</sup>. No obstante, el reforzamiento resulta más efectivo cuando se lleva a cabo por reacción directa del aluminio con su medio <sup>[10]</sup>, antes que por un simple mezclado de aluminio con compuestos cerámicos <sup>[11,12,13,14]</sup>. En resumen, el procesado en molino de alta energía de aleaciones es capaz de originar, mediante tratamientos térmicos posteriores, una fina dispersión de segundas fases, producidas por las reacciones entre el polvo y su medio; es decir, el ACP y la atmósfera del molino. Por ello, algunos autores <sup>[15]</sup> han designado el proceso de aleado mecánico como molienda reactiva (*reactive milling*).

El empleo del aleado mecánico para producir la síntesis mecanoquímica de materiales data del año 1989 <sup>[16,17]</sup>, y hace posible que se produzca el inicio de las reacciones características a temperaturas cercanas a la ambiente, mientras que en condiciones normales dichas reacciones requieren de altas temperaturas para producirse. Este fenómeno parece

estar promovido por el contacto íntimo de los reactivos que se produce durante la molienda, la generación de superficies químicamente muy activas, el aumento de la superficie total de contacto como consecuencia de la fractura de las partículas de polvo, así como la alta densidad de defectos y el refinamiento estructural derivado del proceso de aleado mecánico.

En contrapartida, hay que indicar que el aluminio aleado mecánicamente (Al AM) es un polvo duro, estando sus partículas cubiertas por películas de óxidos y/o hidróxidos de aluminio. Esto origina problemas en los procesos de consolidación de los polvos, pues resulta difícil conseguir un buen contacto directo entre las partículas metálicas propiamente dichas. Por ello, habitualmente, la consolidación se lleva a cabo por complicados procesos de conformación que incluyen, entre otras, una etapa de prensado isostático en caliente (*hipping*), o que emplean, al menos, una operación con alto grado de deformación plástica en caliente, generalmente extrusión en caliente. No obstante, el empleo de prensado en frío y posterior sinterización del compacto en verde también permite la consolidación de los mismos. El intenso trabajo plástico rompe las películas de óxido localmente, permitiendo así el contacto íntimo entre las partículas metálicas propiamente dichas. La gran afinidad del aluminio por el oxígeno obliga, durante la sinterización o etapa a alta temperatura, al uso de atmósferas protectoras con bajo potencial de oxígeno, siendo frecuente el empleo de vacío.

Si bien mediante aleado mecánico se obtienen aleaciones base aluminio en las que se pretenden incrementar las propiedades mecánicas, no debe dejarse de lado la necesidad de obtener a su vez materiales que presenten una buena estabilidad frente a agentes corrosivos.

El aluminio y sus aleaciones presentan una buena resistencia a la corrosión atmosférica y en muchos medios acuosos, incluso a temperaturas relativamente altas. Aunque el aluminio es muy activo, tal como se deduce de su posición en la serie electroquímica de potenciales normales, se pasiva inmediatamente en contacto con aire o agua.

No obstante, la capa pasiva es atacada fácilmente por la acción de los iones cloruro, o por la existencia de pequeñas cantidades de elementos como el cobre, que forma pilas galvánicas con la matriz de aluminio. La acción de los cloruros y la formación de pilas galvánicas producen la disolución local de la matriz de aluminio, dando lugar al picado de la aleación. Este tipo de corrosión, denominada corrosión por picaduras, es la forma más común de corrosión del aluminio, sobre todo en presencia de cloruros.

La adicción de elementos aleantes, así como la existencia de impurezas, disminuyen la resistencia a la corrosión, de aquí que las aleaciones de aluminio presenten un peor comportamiento a corrosión que el aluminio sin alear. Esto hace prever que MMCs de base aluminio, fabricados por aleado mecánico y posterior prensado en frío y sinterización, objeto de esta Tesis, presenten una resistencia a la corrosión mermada respecto al aluminio.

El comportamiento a corrosión de MMCs basados en Al depende no solo de la combinación refuerzo-matriz, sino también de los parámetros del proceso de fabricación. El proceso de fabricación y la fracción en peso del refuerzo mejoran o reducen la resistencia a la corrosión de estos compuestos <sup>[18]</sup>.

A pesar del riesgo al ataque corrosivo, la mayor parte de la investigación en MMCs que puede encontrarse en la literatura se ha centrado en la mejora de las propiedades mecánicas y en el efecto de las distintas rutas de procesado para la mejora de estas. Por ello, el objetivo fundamental de esta Tesis es el estudio del comportamiento mecánico y frente a la corrosión de piezas de materiales compuestos de matriz metálica de base aluminio. Estos materiales, reforzados con nitruros y/o carburos, son obtenidos mediante mecano-síntesis y posterior consolidación de los polvos por procesado pulvimetalúrgico consistente en prensado en frío y sinterización. Los refuerzos del aluminio se obtienen mediante el uso de amoníaco como atmósfera de molienda y el empleo de cera como ACP. Se estudiará la influencia que los distintos factores que intervienen en los procesos ejercen sobre las propiedades del material final.

Para caracterizar el comportamiento de estos materiales, se determinan sus propiedades mecánicas mediante ensayo de tracción, así como su dureza mediante técnicas de indentación. La caracterización de su comportamiento a corrosión se lleva a cabo mediante ensayos de inmersión en una solución de NaCl al 3.5 % en peso, y mediante técnicas potencioestáticas en solución de NaCl al mismo porcentaje que el utilizado en los estudios por inmersión.

CAPÍTULO 2

*Bases Teóricas*

## 2. 1 PULVIMETALURGIA

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia (PM) es una técnica de procesado que permite obtener piezas a partir de materiales en forma de polvo. Su nacimiento se pierde en civilizaciones tan antiguas como la egipcia o la inca, que la empleaban para fabricar joyas. Pero no es hasta la mitad de los años 20, en el siglo pasado, cuando resurge con más fuerza, gracias a la fabricación de carburos cementados. En la segunda Guerra Mundial, se desarrollaron multitud de materiales férreos y no férreos, y coincidiendo con el comienzo de la década de los 60 se produce la expansión a nivel mundial de este tipo de procesado.

Al principio, los productos obtenidos por procesado pulvimetalúrgico centraban su atractivo en el bajo coste de fabricación y en la obtención de piezas de alta complejidad, aunque sus prestaciones estaban muy por debajo de las de componentes fabricados por otros métodos. Esta situación ha cambiado en los últimos años, durante los cuales, la mejora en sus propiedades mecánicas ha sido tan notable que ha permitido emplearlos en aplicaciones tan avanzadas como la aeroespacial y automovilística.

El procesado PM tradicional consta de una etapa de compactación del polvo, para conseguir una preforma con un mínimo de resistencia mecánica, seguida de un calentamiento a temperaturas inferiores a la de fusión, denominado sinterización. Durante la sinterización, los procesos de difusión hacen que las partículas pierdan su identidad, obteniéndose un material continuo. En la actualidad, existen procesados PM mucho más complejos, con etapas de prensado isostático, extrusión, laminación, compactación por explosivos, inyección, por resistencia eléctrica, etc. La Fig. 2.1 muestra un esquema del procesado metalúrgico de polvos.

El mayor consumidor mundial de componentes PM es Estados Unidos, seguido por el mercado Asiático y Europeo. El despegue de esta técnica de fabricación se vio reflejada en el incremento en el consumo de polvos metálicos en EEUU, que pasó de 315000 t<sup>[19]</sup> en el año 1992, a 562000 t en el año 2000<sup>[20]</sup>. En la última década la mayor producción de componentes pulvimetalúrgicos lo ocupan los metales duros, seguidos de las piezas pulvimetalúrgicas de base hierro y acero. Aunque las piezas pulvimetalúrgicas a base de polvos de aluminio siguen produciéndose en menor medida, en los últimos años se han ido incrementando progresivamente como consecuencia de los avances logrados en la fabricación de piezas de alto rendimiento.

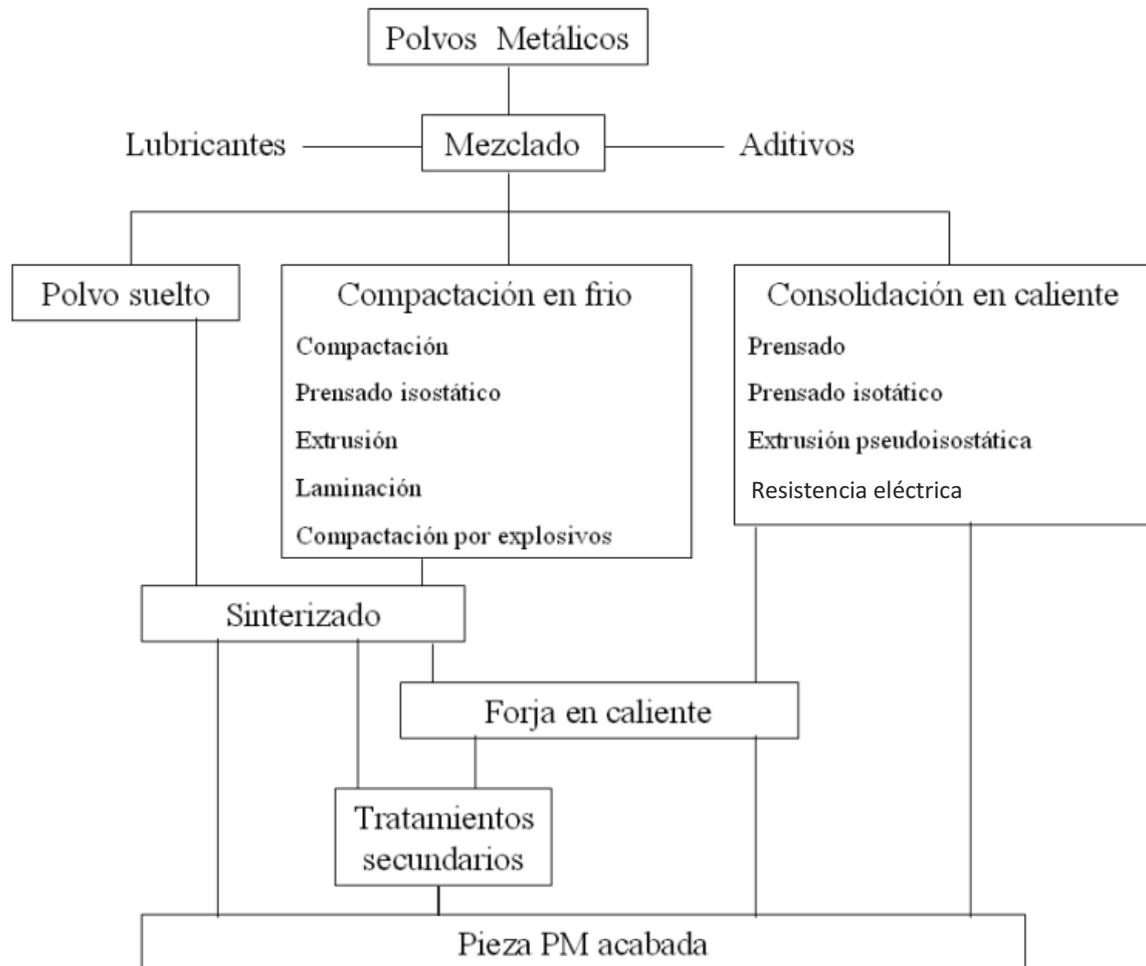


Fig. 2.1 Esquema del proceso metalúrgico de polvos metálicos.

El procesado PM es más competitivo que otros métodos de fabricación, sobre todo en piezas de alta complejidad, ya que, en múltiples ocasiones, los compactos no necesitan de operaciones de mecanizado, que encarecen el producto final. Como ejemplo de las ventajas económicas que representa la pulvimetalurgia, resulta ilustrativo el caso de la fabricación de un segmento dentado, usado en la transmisión de camiones <sup>[21]</sup>. En la Tabla 2.1 se recogen las etapas de procesado necesarias para su fabricación por métodos convencionales, y en la Tabla 2.2 las correspondientes a un procesado pulvimetalúrgico.

La comparación de ambos métodos de fabricación, tras el estudio de las tablas indicadas, pondrá de manifiesto las ventajas del proceso pulvimetalúrgico frente al método convencional en una gran cantidad de aplicaciones.

Tabla 2.1 Fabricación convencional de un componente de transmisión <sup>[21]</sup>

Plan de trabajo	Maquinaria	Energía kWh/ pieza	% de Energía respecto al gasto total
Material	16Mn 5Cr	Requerimiento anual 60000 unidades	
Peso pieza terminada	300 g		
Peso total	580 g	= 34800 kg / 60000 unidad	
Pérdidas	280 g	= 16800 kg / 60000 unidad	
Cizallado	Cizalla	0.011	0.39
Recocido	Horno de recocido	0.040	1.40
Preforma	Troquel de corte	0.087	3.05
Forjado final	Prensa de forjado	0.298	10.47
Corte Rebabas	Tijeras	0.010	0.35
Recocido	Horno de recocido	0.097	3.41
Decapado	Unidad a presión	0.024	0.84
Dimensionado	Prensa dimensionamiento	0.164	5.76
Pulido	Amoladora plana de pulido	0.200	7.02
Perforar	Máquina de taladrado profundo	0.578	20.30
Mandrilar	Máquina de Mandrilar	0.053	1.86
Brochado	Máquina de Brochado	0.077	2.70
Fresado	Fresadora	0.108	3,79
Endurecimiento	Horno	0.609	21.39
Limpieza	Mesa rotatoria de limpieza	0.003	0.11
Pulido	Amoladora rotatoria	0.147	5.16
Pulido	Amoladora interna	0.341	11.99
TOTAL		2.847	100.0

Además de que el procesado PM supone un ahorro energético cercano al 60 % frente a los procesos de forja y mecanizado, y de que el número de etapas de fabricación necesarias se reduce a la mitad, es muy interesante considerar el ahorro de material. Y es que, mientras que para fabricar una pieza de unos 300 g por vía pulvimetalúrgica, únicamente se desaprovechan 16 g de material, si se realiza por métodos convencionales, se produce una pérdida de 280 g, es decir, casi tanto material como el necesario para fabricar otra pieza.

Tabla 2.2 Fabricación PM de un componente de transmisión. <sup>[21]</sup>

Material	Sint D -11	Requerimiento anual 60000 unidades	
Peso pieza	312 g		
Peso usado	328 g	= 19680 Kg/ 60000 unidad	
Pérdida Material	16 g	= 960 Kg/ 60000 unidad	
Plan de Trabajo	Maquinaria	Energía KWh/ pieza	% de Energía respecto al gasto total no PM
Prensado	Prensa de polvo 180 t.	0.061	2.14
Sinterización	Horno cilíndrico	0.188	6.60
Prensado	Prensa dimensional 360 t.	0.066	2.32
Limpieza	Pulidora rotativa	0.018	0.63
Endurecimiento	Horno de cámara	0.778	27.33
Limpieza	Máquina de limpieza	0.018	0.63
Pulido	Amoladora interna	0.114	4.00
		1.243	43.65

Hay que tener en cuenta que el proceso PM es solo rentable cuando se desarrolla en grandes lotes de piezas. Esto hace que sea la industria del automóvil el sector donde estas técnicas han encontrado su mayor implantación, consumiendo un 80 % de las piezas pulvimetalúrgicas fabricadas. En la mayoría de los países industrializados, alrededor del 70 – 85 % de los productos metalúrgicos se aplican en la industria automotriz. Anualmente se fabrican en el mundo en torno a 70 millones de coches, y mientras que en 1977, se empleaban 7 kg de piezas PM en vehículos familiares estándar estadounidenses <sup>[22]</sup>, en el año 2001 esta cifra aumentó hasta los 17 kg, situándose en la actualidad entre los 15 y 20 kg en Europa y América respectivamente. Este ritmo de crecimiento es más elevado que el observado en otros materiales como polímeros o composites.

### 2.1.1. PRODUCCIÓN DE POLVO METÁLICO

Los métodos de producción de polvos más significativos pueden clasificarse como:

1. Métodos químicos.
2. Métodos físicos.
3. Métodos mecánicos.

Prácticamente cualquier material puede ser transformado en polvo por la aplicación de uno o más de estos métodos. El método escogido debe estar relacionado con el tipo de aplicación y con las propiedades y estructura deseada del producto final.

### 2.1.1.1 *MÉTODOS QUÍMICOS*

Estos métodos pueden clasificarse como reducción y descomposición química.

- **Reducción química.** Es la técnica habitual para obtener polvos de metales y cerámicas. Implican compuestos químicos, con mayor frecuencia un óxido y otras veces haluros o sales de metal. Hay tres variantes según la reacción que se dé:
  - a) Desde el estado sólido: como la reducción de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) con carbono, o la de óxido de níquel con hidrógeno, para la producción de Fe y Ni respectivamente.
  - b) Desde el estado gaseoso: como la reducción de tetracloruro de titanio gaseoso con magnesio fundido (es decir, el conocido proceso Kroll) para la producción de Ti.
  - c) En solución acuosa: como la precipitación de cobre a partir de una solución de sulfato de cobre con hierro, o bien como la reducción de una solución salina de níquel amoniacal con hidrógeno bajo presión para la producción de Cu y Ni respectivamente.
- **Descomposición química de compuestos.** Los dos métodos más comunes de producción de polvo en este caso son:
  - a) Descomposición de hidruros metálicos: para la obtención de Ti y Zr
  - b) Descomposición de carbonilos metálicos: como la obtención de Ni a partir de Ni Carbonyl.

### 2.1.1.2 *MÉTODOS FÍSICOS*

Los métodos más extendidos son: el método electroquímico y la atomización.

- **Método electroquímico.** Es muy utilizado en la preparación de polvo de cobre, berilio, hierro y níquel. El ajuste de las condiciones físicas y químicas durante la electrodeposición hacen posible la deposición del metal en el cátodo en forma de escamas. Este método proporciona polvo metalúrgico de alta pureza y con excelentes propiedades para su procesado. Esta técnica implica el control y la manipulación de muchas variables por lo que en algunos casos resulta más costosa que otras técnicas. Así por ejemplo, el polvo de hierro electroquímico es más caro que el polvo reducido o atomizado teniendo propiedades similares. Sin embargo, el polvo de cobre electroquímico es bastante competitivo comparado con el polvo reducido o precipitado. Es por ello que en esta Tesis el polvo de cobre utilizado como material de partida ha sido producido por este método.
- **Atomización.** Esta técnica es aplicada en la obtención de la mayoría de los polvos metálicos. En ella el polvo metálico se obtiene mediante pulverización del metal fundido. El proceso de atomización en sí es independiente de las propiedades físicas y químicas asociadas con el material sólido. Este método está siendo ampliamente adoptado, ya que permite obtener directamente del fundido, metales con alta pureza y polvos prealeados. La atomización de metales fundidos, produce polvos de tamaño micrométrico, observándose este hecho, para la atomización de cobre fundido, en la Fig. 2.2.



Fig. 2.2 Micrografía óptica de la sección de una partícula atomizada de Cu.

El procedimiento básico empleado consiste en hacer pasar un metal fundido a través de un orificio e incidir un chorro de gas o líquido al fundido emergente.

- a) Atomización con gas: en la atomización con gas, la desintegración del metal líquido es producida por fenómenos aerodinámicos del medio de atomización, usándose generalmente nitrógeno, argón o aire, a velocidad subsónica o supersónica. Este es uno de los procesos más empleados en la producción de superaleaciones, titanio y otros polvos metálicos muy reactivos, y es la usada por el fabricante para la obtención de los polvos de aluminio en estado de recepción (Al ER), usados como materiales de partida en esta Tesis. En la práctica se utilizan dos tipos de geometrías de atomización, Fig. 2.3.

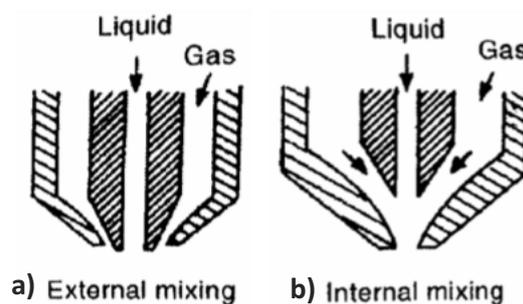


Fig. 2.3 Geometrías de atomización con gas; a) mezclado externo, b) mezclado interno.

En la conocida como mezclado externo (Fig. 2.3 a)), el contacto entre el medio de atomización y el fundido tiene lugar fuera de la boquilla. El mezclado externo es ampliamente utilizado para la atomización de metales. Mientras que el mezclado interno (Fig. 2.3 b)), por el contrario, es de raro uso en este tipo de materiales, por la imposibilidad de controlar los flujos de gas y metal fundido por separado. Su uso principal se encuentra en atomización de líquidos.

- b) Atomización con agua: un chorro de agua a alta presión es forzado a través de una boquilla para formar una fase dispersa de gotitas, las cuales impactan con el chorro de metal, Fig. 2.4. Este método requiere grandes cantidades de energía para proporcionar el agua a alta presión. Debido a la formación de óxidos, esta técnica no es apropiada para metales altamente reactivos como el titanio. En general, los polvos obtenidos son de forma irregular con superficies oxidadas y rugosas.

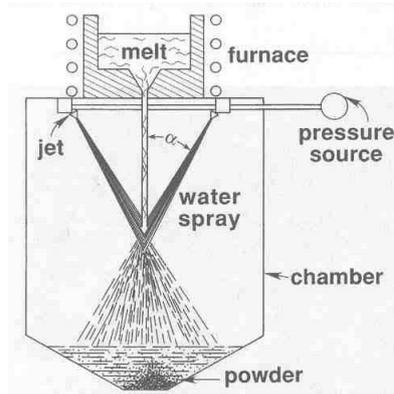


Fig. 2.4 Esquema del sistema de atomización con agua.

### 2.1.1.3 MÉTODOS MECÁNICOS

Estos métodos no son muy utilizados como procesos primarios de obtención de polvos metálicos. La trituración mecánica es posible por métodos como el impacto, rozamiento, corte y compresión. La formación de polvo metálico por métodos mecánicos se basa en varias combinaciones de estos cuatro mecanismos básicos.

## 2.2 ALEADO MECÁNICO

### 2.2.1. INTRODUCCIÓN

El aleado mecánico es, básicamente, un procedimiento de obtención de polvos compuestos con estructura controlada y extremadamente fina. El proceso de aleación mecánica fue estudiado y desarrollado por primera vez a mediados de los años 60 del siglo pasado por John S. Benjamín en el laboratorio de investigación de INCO, en un esfuerzo por encontrar el modo de combinar el endurecimiento por dispersión de óxidos con el endurecimiento por precipitación de la fase  $\gamma'$  en superaleaciones base níquel para aplicaciones en turbinas de gas <sup>[4]</sup>.

El aleado mecánico requiere del empleo de molinos de alta energía como el attritor, Fig. 2.5, constituido por un tambor estático y un rotor. El rotor a su vez está compuesto por un eje sobre el cual se montan una serie de brazos o paletas rotatorias. El motor acciona el rotor y las paletas de éste agitan las bolas de acero, o carburo de wolframio, y el polvo dentro

del tambor. Este tipo de máquina puede alcanzar velocidades de molienda 10 veces mayores que las de un molino convencional.

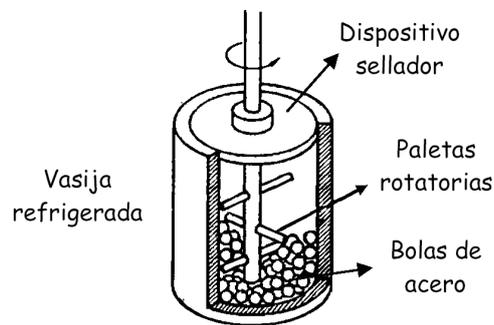


Fig. 2.5 Molino de bolas attritor vertical.

El primer attritor para aplicaciones comerciales tenía una capacidad de 34 kg por carga. Actualmente existen attritor que pueden contener hasta 1 t de polvo y 10 t de bolas contenidas en un tambor de 2 m de diámetro.

### 2.2.2. EVOLUCIÓN DEL POLVO DURANTE EL PROCESO

Durante la molienda, los polvos sufren una serie de procesos que comienzan cuando las bolas atrapan algunas de las partículas entre ellas, aplanándolas, rompiéndolas y soldándolas a otras partículas, Fig. 2.6. Cada vez que se producen colisiones entre bolas, las partículas de polvo contenidas entre ellas son deformadas creándose así nuevas superficies. Estas nuevas superficies tienen gran tendencia a oxidarse, por lo que el proceso de molienda, si se desea obviar este fenómeno, debe ser realizado en ausencia de aire, bien en vacío o en atmósfera de gases inertes.

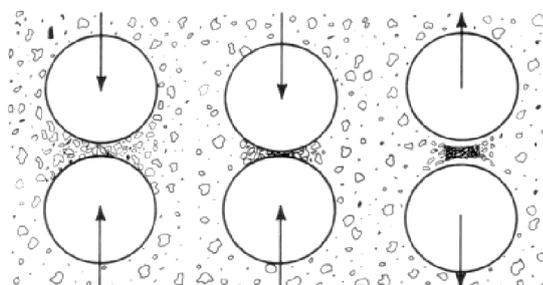


Fig. 2.6 Efecto de las bolas sobre el polvo durante la molienda.

En las primeras etapas del proceso de molienda las partículas de polvo metálico son blandas y dúctiles, de modo que al ser aplastadas por las bolas tienden a soldarse formando

partículas de polvo con estructura de capas. En consecuencia, durante esta etapa suele aumentar el tamaño de las partículas.

A medida que avanza el proceso, debido a la gran cantidad de energía introducida en forma de deformación plástica, las partículas se endurecen y fragilizan. En este sentido, las partículas más grandes tienen más probabilidad de incorporar grietas y romperse cuando son golpeadas por las bolas de acero. Este proceso de soldadura en frío y fractura ocurre repetidamente durante la molienda, por lo que la estructura de las partículas de polvos es continuamente refinada y homogeneizada. Finalmente, las tendencias a soldarse y romperse llegan a igualarse, con lo cual se alcanza un equilibrio dinámico dentro de un estrecho margen, Fig. 2.7 [23].

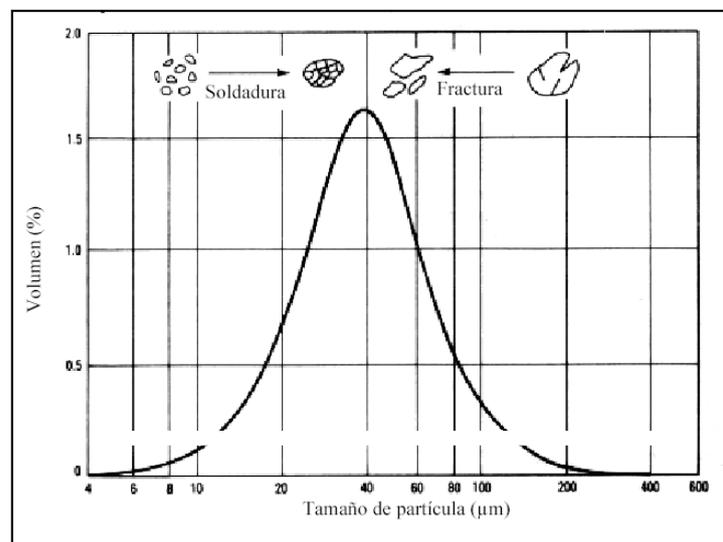


Fig. 2.7 Distribución de tamaños de partículas en el equilibrio.

Los cambios en la morfología y estructura de las partículas de polvo de Al durante la molienda en un attritor se muestran esquemáticamente en la Fig. 2.8 [11], pudiéndose distinguir hasta cuatro etapas.

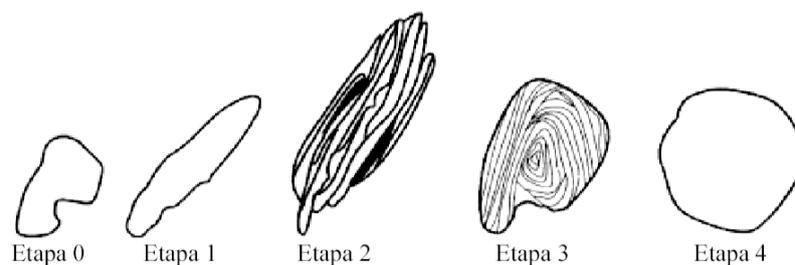


Fig. 2.8 Esquema de cambio de morfología en polvo de aluminio durante la molienda en un attritor.

Estos cambios también se ilustran a través de las micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica en las Fig. 2.9 y Fig. 2.10, respectivamente.

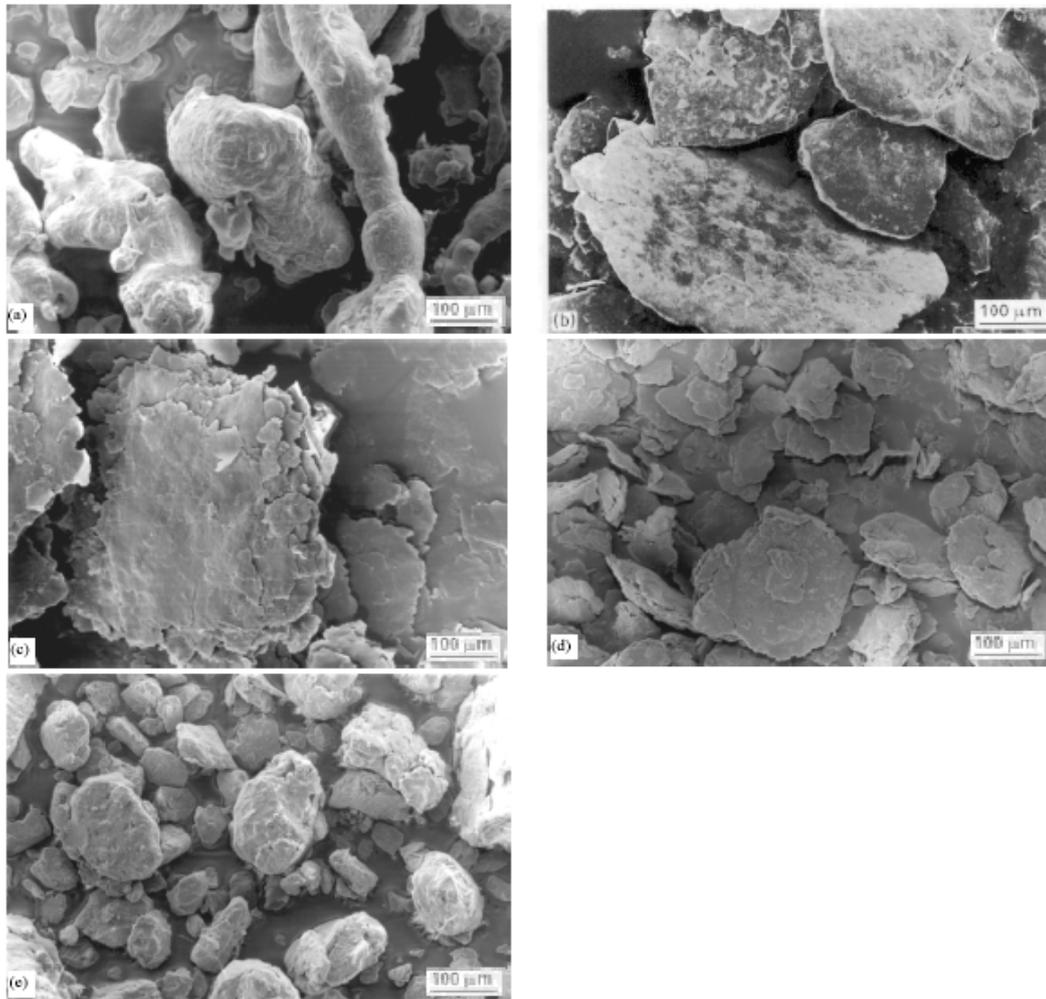


Fig. 2.9 Micrografías SEM-SE del polvo en función del tiempo de molienda.

Las partículas de polvo de aluminio en estado de recepción, fabricado por atomización, son predominantemente de forma irregular (Fig. 2.9 (a)) y con estructura de tipo dendrítico (Fig. 2.10 (a)). Posteriormente, las partículas se aplastan formándose escamas (etapa 1: Fig. 2.9 (b)) y conservando la microestructura dendrítica (Fig. 2.10 (b)). Este proceso continúa, formándose una estructura multicapa por la soldadura en frío de las escamas (etapa 2: Fig. 2.9 (c)). Estas capas son muy delgadas, y la estructura dendrítica no puede resolverse con microscopía óptica (Fig. 2.10 (c)). En la etapa 3, las partículas multicapa alargadas pasan a tener una forma tendente a la equiaxial (Fig. 2.9 (d)). Las partículas se pliegan y/o rompen volviéndose a soldar sin ninguna orientación preferencial,

causando una estructura de convolución (Fig. 2.10 (d)). Para tiempos posteriores de molienda, etapa 4, el polvo tiene simetría equiaxial y relativamente esférica (Fig. 2.9 (e)) y la estructura interna en capas queda sustituida, en el caso del polvo de aluminio, por una dispersión homogénea, probablemente de alúmina (Fig. 2.10 (e)).

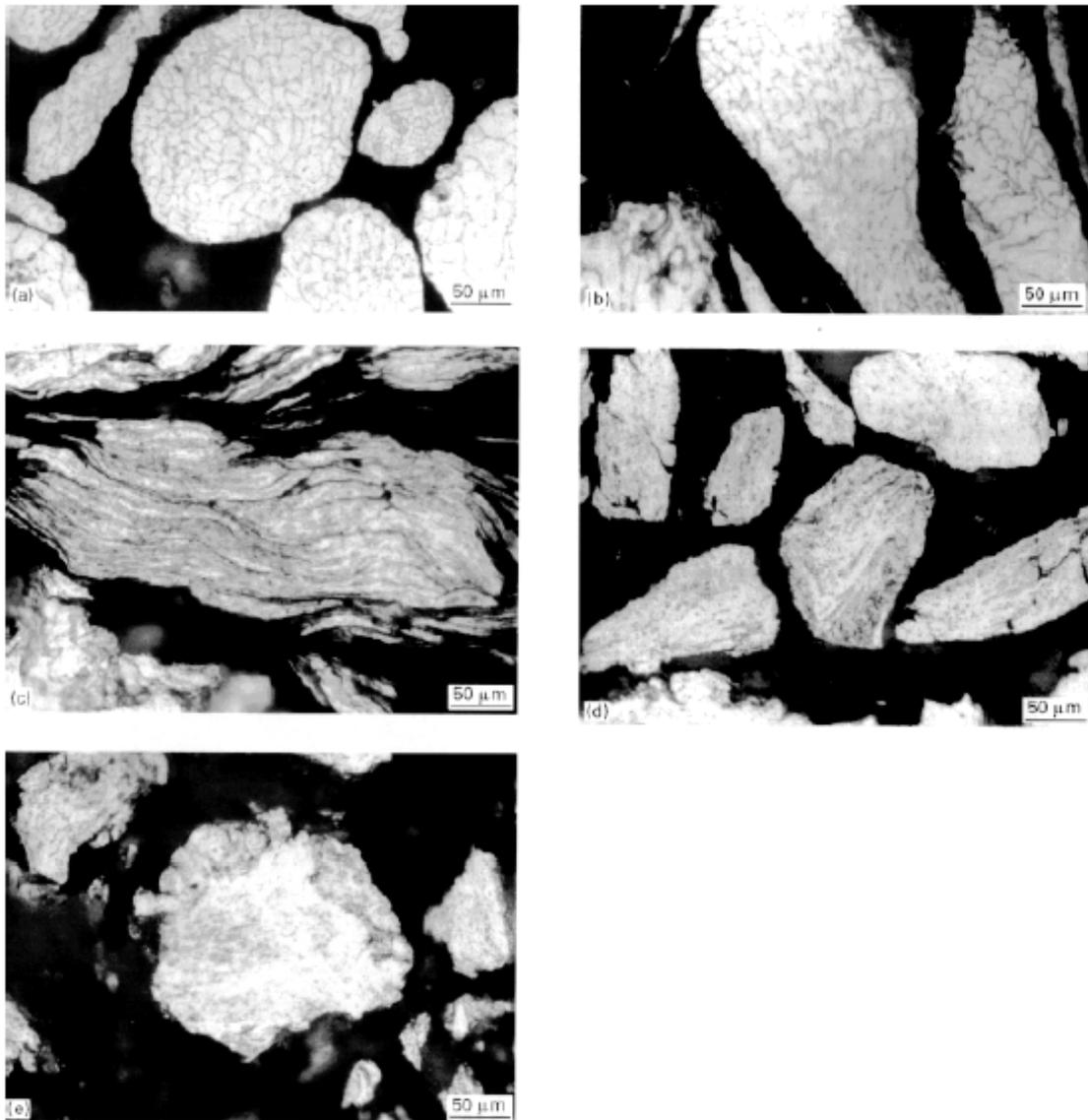


Fig. 2.10 Microestructura del polvo de aluminio para distintos tiempos de molienda.

Mediante microscopía óptica, el afinamiento microestructural puede seguirse hasta el momento en el que las capas no pueden visualizarse. Se podría suponer que, con un mayor procesado, los polvos estarán formados por fragmentos discretos de tamaño siempre decreciente. Se suele admitir que el aleado ha alcanzado un punto significativo cuando las capas de una partícula no pueden ser ópticamente visibles. Un ejemplo es la aleación mecánica de níquel, que es magnético, y cromo, que es no magnético y contrarresta la

respuesta magnética del níquel cuando se alea con él. Se comprueba que la respuesta magnética del níquel decrece rápidamente en las primeras etapas del procesado. Cuando las capas no pueden ser observables ópticamente, la respuesta magnética alcanza un valor tan bajo como el de una aleación níquel-cromo completamente homogénea, producida por fusión y deformación. En esta situación, los dos metales están íntimamente mezclados a un nivel atómico, formando una verdadera solución sólida metaestable, más que una mezcla de partículas.

Uno de los principales inconvenientes que tiene el aleado mecánico es la posible contaminación durante la molienda. Esto puede ocurrir, especialmente, al moler ciertos polvos de materiales muy duros, debido al desgaste y posterior incorporación a la molienda de pequeñas porciones de material de las bolas y paredes del molino. Si no interesa que se produzca esta incorporación de material, se puede, siempre que sea posible, realizar la molienda con vasijas y bolas de un material más duro que el que se pretende alea.

El otro gran inconveniente del aleado mecánico es que se trata de un procesado relativamente caro, lo cual motiva que no tenga una amplia implantación industrial. Sin embargo, el coste económico, en ciertas ocasiones, no es tan importante, si se tienen en cuenta que se obtienen materiales con propiedades muy superiores a los que se pueden producir por otros métodos. La baja rentabilidad se debe a que los tiempos de molienda suelen ser largos y, además, la masa de polvo procesada en cada carga es pequeña. Actualmente se trabaja en estos dos campos de modo que, a diferencia de los primeros attritors industriales, que sólo permitían moler 34 kg de polvo, hoy en día existen molinos capaces de procesar hasta 1 t de material <sup>[24]</sup>.

### **2.2.3. VARIABLES A CONSIDERAR**

El aleado mecánico es un proceso complejo del que todavía no existen modelos teóricos globales, pese a que se han realizado numerosos estudios, en algunos casos muy exhaustivos <sup>[25,26,27,28]</sup>. Generalmente, estos trabajos se han interesado por la física del aleado mecánico en un intento de modelar variables tales como velocidad de impacto, energía de colisión e incrementos de temperatura asociados con las colisiones polvo/bola. Sin embargo, en pocos casos se ha tratado el efecto que estas variables tienen sobre el propio proceso de

molienda del polvo. Esto es un paso fundamental para tratar de optimizar los largos tiempos de procesado y favorecer la amplia implantación industrial de esta técnica.

Durante el aleado mecánico, la fractura del material crea superficies reactivas que pueden interactuar con la atmósfera de molienda o con otros materiales presentes en el interior de la vasija. La posterior soldadura de las partículas a través de estas superficies permite cambiar la composición química del material. Hay que tener en cuenta que para que se produzcan dichos cambios durante el aleado mecánico, es necesario que haya un mínimo de energía durante la molienda. Son muchos los factores que afectan al proceso, entre los que se pueden destacar el tipo de molino, atmósfera, velocidad de giro del rotor, porcentaje de agente controlador del proceso, tamaño y densidad de las bolas, relación de masas bolas/polvo y carga de alimentación.

Los factores mencionados anteriormente determinan el tiempo necesario para completar la molienda <sup>[29,30]</sup>, provocar reacciones <sup>[31]</sup> o modificar los tiempos de reacción <sup>[30,32]</sup>, alterar el grado de deformación del material <sup>[30,32]</sup>, la tasa de engrosamiento de los polvos <sup>[33]</sup> y la amorfización de intermetálicos <sup>[34]</sup>, entre otros efectos.

Las variables principales de procesado que intervienen en el aleado mecánico y que por tanto, condicionan la evolución de la molienda y las características del polvo obtenido son las siguientes:

- **Tipo de molino.** Básicamente, el tipo de molino establece la energía mecánica transferida al polvo en cada impacto, determinando el tiempo de procesado requerido para finalizar la molienda.

Actualmente existen cuatro tipos de molinos ampliamente usados, los cuales se pueden ordenar en base a su energía de impacto.

- *Molino vibratorio.* El molino de agitación tipo SPEX (marca registrada por SYSTECH Co.) puede procesar pequeñas cantidades de polvo (típicamente entre 10 y 20 g) en tiempos relativamente pequeños (generalmente menos de 1 hora). El molino es un vial, que contiene la muestra y los medios de molienda, sometándose a un balanceo energético hacia atrás y hacia adelante a una frecuencia de varios ciclos por minuto. La sacudida hacia atrás y hacia adelante es combinada con movimientos laterales, por lo que el vial parece dibujar un ocho. Con cada balanceo las bolas

impactan con las paredes del vial y la muestra, lográndose así, la molienda y mezclado de la muestra.

- *Molino planetario*. La cantidad de material que puede procesar se encuentra entre la que es capaz de moler el SPEX y el attritor. Está formado por una serie de contenedores, en los cuales se introduce la carga de bolas y polvo, dispuestos sobre una plataforma giratoria. La base gira en un sentido, mientras los contenedores, rotando sobre su eje, lo hacen en sentido contrario. De este modo se traslada al polvo la combinación de las fuerzas centrífugas creadas por ambos movimientos. Uno de sus inconvenientes es la imposibilidad de emplear atmósferas controladas de molienda. Un ejemplo de este tipo de molinos puede verse en la Fig. 2.11.



Fig. 2.11 Molino planetario.

- *Molino de bolas tipo attritor*. De este tipo se pueden encontrar dos opciones, de eje horizontal y de eje vertical <sup>[35]</sup>, que se ven reflejados en la Fig. 2.12. Estos permiten procesar cantidades moderadas de polvo, normalmente del orden del kg, en tiempos no muy largos (del orden de horas). Las bolas y la carga de polvo se encuentran contenidas en un recipiente estacionario y son agitadas por un rotor con brazos radiales.

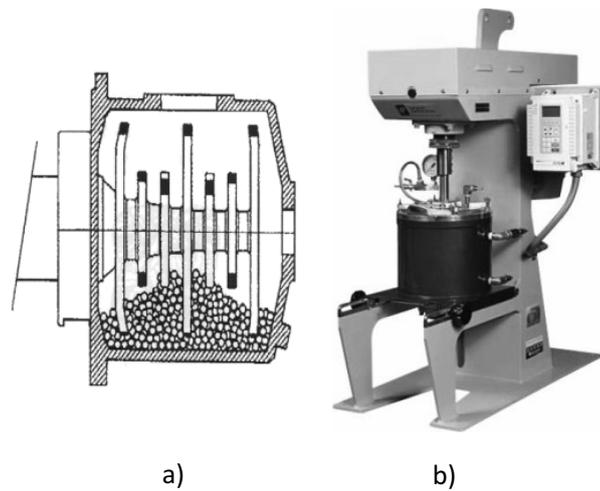


Fig. 2.12 Esquema de a) un molino tipo attritor horizontal, y b) un molino tipo attritor vertical.

En relación con el principio de funcionamiento se puede decir que la operación de un attritor es simple y eficaz. El material que se molerá se pone en un tanque inmóvil con los medios que muelen. Los materiales y los medios entonces son agitados por un eje con brazos, rotando a alta velocidad, que hace que los medios ejerzan fuerzas de alto impacto en el material. El resultado final de este proceso es un material extremadamente fino, alcanzándose tamaños del orden de micras.

Se debe tener en cuenta que debido a la concentración de gran energía de impacto se denota un aumento en la temperatura interna del sistema, que puede ser contraproducente para la producción de la aleación mecánica, por lo que el mecanismo debe estar provisto de un sistema de refrigeración capaz de mantener constante la temperatura interna y un sistema de aislamiento o de atmósfera controlada que permita bajos índices de contaminación de la aleación final.

Los buenos resultados obtenidos con este tipo de molino, en proyectos de investigación anteriores a esta Tesis <sup>[14,36]</sup>, hacen que este sea el tipo de molino utilizado para en el procesado de los materiales objeto de estudio.

- *Molino convencional horizontal de bolas.* La carga de bolas y polvo se colocan en un tambor grande, mayor de un metro de diámetro, que gira alrededor de su eje horizontal. La velocidad de giro es inferior a la crítica que haría que las bolas se quedaran pegadas a la pared del molino por efecto de la fuerza centrífuga. Se emplean para procesar grandes cantidades de polvo, pero el tiempo de procesado es muy largo

(del orden de días). En la Fig. 2.13 se muestra una instalación típica, para la obtención de aleaciones metálicas, formada por varios molinos horizontales.

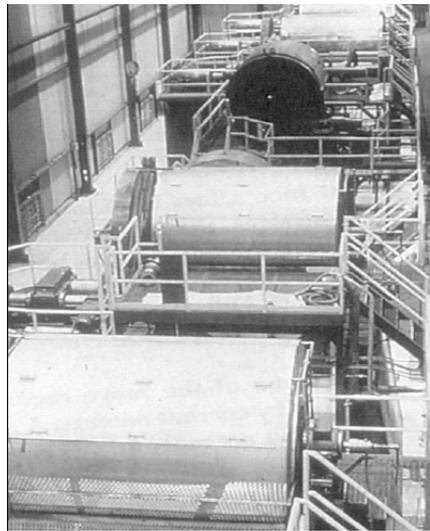


Fig. 2.13 Molinos de bolas usados para aleación mecánica en Alloys International <sup>[37]</sup>.

- **Relación de carga.** Razón entre las masas de las bolas y el polvo introducidas en la vasija. Influye, fundamentalmente, en el tiempo para completar la molienda y además, permite controlar el tamaño medio de las partículas de polvo. El tiempo de molienda disminuye con el aumento de esta razón, ya que aumenta las colisiones, aumentando la temperatura de molienda y por tanto la difusión.
- **Velocidad de giro del rotor y tiempo de molienda.** Afectan a la energía de la molienda y por tanto, a la deformación introducida en el polvo. En la bibliografía es posible encontrar tiempos que oscilan entre unos pocos minutos y días <sup>[38,39,40,41]</sup>, dependiendo de las características buscadas en el material.
- **Temperatura de refrigeración.** Una mayor temperatura de refrigeración produce un aumento de la temperatura en el interior de la vasija. Esto podría permitir alcanzar la energía de activación de posibles reacciones para que tuvieran lugar durante la molienda.
- **Tamaño y densidad de las bolas.** Al aumentar el tamaño de las bolas se incrementa la cantidad de polvo implicado en los choques durante el aleado mecánico. Por tanto, se disminuye el tiempo necesario para completar la molienda. En cuanto a la densidad de las bolas, afecta en gran medida a su energía de impacto, pudiendo favorecer la aparición de reacciones durante la molienda. Se ha demostrado que la energía de activación de una

reacción química disminuye durante los procesos de aleado mecánico, y su descenso está directamente relacionado con la energía transmitida al material a través de los impactos de las bolas.

- **Porcentaje de agente controlador del proceso (ACP).** Básicamente, al recubrir las partículas de polvo y dificultar su soldadura en frío, se puede controlar la proporción de eventos de fractura-soldadura de los polvos. Además, dado que la mayoría de los ACP son compuestos orgánicos, durante la molienda o en el posterior calentamiento durante su consolidación, se incorporarán al material óxidos, carburos e hidruros.
- **Carga total del molino.** Sobre todo afecta a la velocidad de engrosamiento de las partículas durante la molienda, de modo que aumenta al hacerlo la carga total de polvo y bolas en el molino <sup>[42]</sup>. Si el llenado de la vasija es excesivo disminuye el camino medio que pueden recorrer las bolas sin chocar y en consecuencia, se reduce la energía de impacto.
- **Atmósfera de molienda.** En función del efecto deseado se puede optar por una atmósfera de molienda inerte o por otra compuesta por gases que puedan reaccionar con el material durante la molienda.

#### 2.2.4. PRINCIPALES APLICACIONES

Con el aleado mecánico se pueden obtener partículas compuestas con estructura interna controlada, aunque esto no representa una ventaja especial para la obtención de muchas de las combinaciones de metales, ya que idénticos resultados se consiguen por procedimientos de fusión y colada. La particularidad del aleado mecánico yace en la obtención de nuevas aleaciones imposibles de fabricar por otros métodos. En otras ocasiones, también puede emplearse para mejorar las prestaciones de cierta aleación homogeneizándola, refinando su microestructura o creando fases cristalinas metaestables <sup>[43,44]</sup>.

Por ejemplo, existen combinaciones de distintos metales que son reticentes a alearse por procedimientos convencionales, como es el caso de metales que tienen muy diferente punto de fusión. Con el aleado mecánico no existe este problema, pudiéndose obtener aleaciones metaestables de los dos metales.

También se ha observado que mediante aleado mecánico pueden obtenerse materiales nanocristalinos <sup>[45]</sup>, pudiéndose reducir el tamaño de grano de metales puros hasta valores en torno a 10 nm <sup>[46]</sup>, o de aleaciones hasta los 5 nm <sup>[47,48]</sup>. Es interesante destacar que el refinamiento estructural se produce desde las primeras etapas del proceso de molienda <sup>[49,50]</sup>, estando la deformación inicialmente localizada en bandas de alta densidad de dislocaciones <sup>[51]</sup>. A un cierto nivel de deformación, estas dislocaciones se aniquilan y recombinan formando límites de grano de ángulo pequeño. Los subgranos (cristalitos) formados por este método tienen dimensiones del orden de nanómetros y su formación trae consigo un descenso en la deformación de la red. Finalmente, se alcanza una estrecha distribución de tamaños de grano y la orientación de éstos con respecto a sus vecinos llega a ser completamente aleatoria. Se han encontrado también relaciones entre el tipo de molino empleado, la relación de carga y la temperatura de molienda con el valor extremo del tamaño de grano alcanzable vía aleado mecánico <sup>[52,53]</sup>.

Otra aplicación del aleado mecánico es sintetizar aleaciones a partir de elementos que presentan escasa solubilidad de uno en otro, obteniéndose soluciones sólidas sobresaturadas. La formación de soluciones sólidas durante el aleado mecánico puede atribuirse en gran medida a la reducción del tamaño de grano metalográfico y aumento del área de límites de grano, ya que, por ejemplo, con un tamaño de 10 nm, entre un 14 y un 27 % de todos los átomos del sólido se encuentran en borde de grano <sup>[54,55]</sup>. Así por ejemplo se ha puesto de manifiesto al estudiar el sistema Sn-Ge <sup>[56]</sup>, encontrándose que puede sintetizarse por aleado mecánico la correspondiente solución sólida. La solubilidad del Sn en Ge, a temperatura ambiente, es menor del 0.5 %, pero para el material aleado mecánicamente llega a ser del 25 %. Otros ejemplos son las aleaciones Cu-Cr <sup>[57]</sup>, Ti-Al <sup>[58]</sup> y Mg-Fe <sup>[59]</sup> en las que se ha alcanzado, mediante aleado mecánico, solubilidades del 50, 35 y 20 % respectivamente, o aleaciones Al-Cu y Al-Ni, con solubilidades en torno al 2.7 % <sup>[60]</sup> y al 10 % <sup>[61]</sup> de Cu y Ni respectivamente.

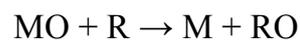
Por último, el aleado mecánico puede servir para la obtención de aleaciones reforzadas por dispersión, de cualquier fase insoluble en estado líquido, dentro de un metal o una aleación de un polvo metálico. Así mismo, es de aplicación para la síntesis de intermetálicos, que puede ser *in situ*, como es el caso de FeSn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, GaAs y MoSi<sub>2</sub> <sup>[62,63]</sup>, o tras un tratamiento térmico tras la molienda de los polvos para conseguir la cristalización del intermetálico. Entre estos se encuentran el Al<sub>3</sub>Ti, AlNi<sub>3</sub>, AlTi y AlTi<sub>3</sub> <sup>[64]</sup>. La síntesis de estos

materiales mediante aleado mecánico, dado que involucran procesos químicos o físico-químicos durante el procesado mecánico, es conocida como mecano-síntesis. Puesto que en esta Tesis se obtienen materiales por mecano-síntesis nos centraremos en ella en el siguiente apartado.

## 2.3 MECANOSÍNTESIS DE MATERIALES

La mecano-síntesis, también referida en la literatura técnica como síntesis mecanoquímica, estudia los procesos químicos y físico-químicos que tienen lugar durante el procesado mecánico de sustancias. Se puede decir que la mecano-síntesis es una técnica basada en reacciones isotérmicas en estado sólido, las cuales se caracterizan fundamentalmente por desarrollarse alejadas de los elevados puntos de fusión de los elementos metálicos reactantes. Por lo general, estas reacciones sólidas son inducidas en las intercaras y contornos de granos que se generan en el interior de las partículas de una mezcla inicial de polvos metálicos como consecuencia de un tratamiento mecánico. En 1989 se indicó por primera vez que el aleado mecánico podía usarse para la inducción de gran variedad de reacciones químicas sólido-sólido y sólido-gas <sup>[16,17]</sup>.

La mayor parte de las reacciones estudiadas son reacciones activadas mecánicamente, en las cuales un óxido metálico (MO) es reducido por un metal más activo (reductor R) a su forma metálica pura (M).



También se han reducido a metales puros sulfuros y cloruros metálicos. En la Tabla 2.3 se han incluido algunas reacciones de reducción inducidas por aleado mecánico <sup>[65,66]</sup>.

Tabla 2.3 Ejemplos de reacciones mecanoquímicas de reducción, y tiempo necesario para iniciarlas ( $t_{ig}$ ).

Reacción	$t_{ig}/s$
$3CuO + 2Al \rightarrow 3Cu + Al_2O_3$	900
$2CuO + Ti \rightarrow 2Cu + TiO_2$	18
$CuCl_2 + 2Na \rightarrow Cu + 2NaCl$	-
$FeS + Mn \rightarrow Fe + MnS$	-
$3 Fe_3O_4 + 8 Al \rightarrow 4 Al_2O_3 + 9 Fe$	-

Además de las reacciones para reducir óxidos, cloruros y sulfuros, el aleado mecánico también se ha usado para generar segundas fases por mecano-síntesis. Concretamente, se han sintetizado una gran variedad de carburos, boruros, nitruros, fluoruros y óxidos [67,68]. La naturaleza nanocristalina de estas fases les proporciona características que mejoran notablemente sus propiedades.

Las reacciones en estado sólido implican necesariamente elevadas temperaturas para que se produzcan a una velocidad razonable. Este hecho es debido a que en el inicio de las mismas, el producto de reacción se produce en la intercara de los reactivos y progresa formando una coraza, la cual es necesario traspasar, mediante difusión, para que siga progresando la reacción. El proceso de mecano-síntesis, a través de la soldadura de los polvos, pone en contacto íntimo las partículas de reactivo, proporcionando un incremento sustancial en la cinética de las reacciones en estado sólido. Además, su posterior fractura aumenta notablemente el área de contacto y genera superficies de material frescas ávidas de reaccionar. Dicha fractura permite que la reacción progrese sin necesidad de que los reactivos difundan a través de la capa de productos. Asimismo, la alta densidad de defectos introducida por la deformación mecánica y el refinamiento microestructural, aumentan la energía libre del sólido, aceleran los procesos de difusión y disminuyen las distancias para dicha difusión. Como consecuencia, reacciones que en condiciones normales requieren de altas temperaturas, pueden producirse a bajas temperaturas mediante aleado mecánico y sin necesidad de aporte externo de calor.

Por otra parte, las condiciones de molienda, como temperatura de refrigeración, densidad de las bolas, relación de carga, porcentaje del agente controlador del proceso (ACP) y proporción relativa entre los reactivos, juegan un importante papel en las reacciones que se pueden producir durante la molienda de polvos, y van a determinar la cinética de las reacciones producidas por mecano-síntesis. Así, según su cinética, pueden distinguirse dos tipos de reacciones:

- *De transformación gradual.* La reacción se restringe a un volumen muy pequeño de material activado por las sucesivas colisiones entre bolas.
- *De combustión o autopropagadas.* La entalpía de reacción es lo suficientemente alta como para producir su propagación, casi instantánea, a toda la masa de material.

El último tipo de reacción requiere de un tiempo crítico de molienda ( $t_{ig}$ ) para que se inicie la combustión <sup>[69]</sup>. Si la temperatura generada durante el proceso de molienda ( $T_c$ ) supera una cierta temperatura denominada de ignición ( $T_{ig}$ ) se inicia la reacción de combustión. La temperatura de ignición es función de los cambios en los parámetros microestructurales (tamaño de partícula y de cristalito -grano con límite de grano de ángulo pequeño o subgrano-), de modo que disminuye con el tiempo de molienda. Por el contrario, la temperatura en el material generada por los impactos entre bolas ( $T_c$ ) aumenta al hacerlo el tiempo de molienda hasta alcanzar un estado estacionario. El instante en que las temperaturas  $T_c$  y  $T_{ig}$  se igualan indica el comienzo de la reacción ( $t_{ig}$ ), Fig. 2.14.

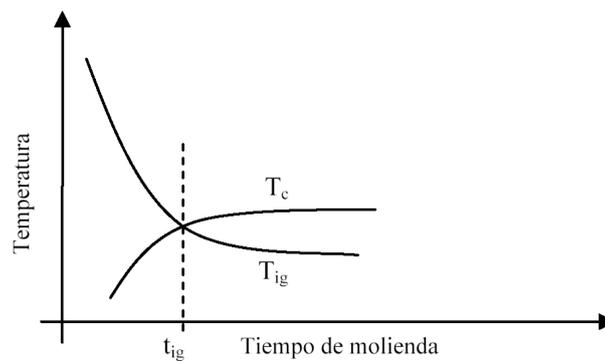


Fig. 2.14 Evolución de la temperatura con el tiempo de molienda y determinación del comienzo de la reacción.

A las ventajas ya comentadas que el procesado mecanoquímico tiene sobre otros métodos convencionales se pueden añadir <sup>[70]</sup>:

- El tratamiento mecánico permite aumentar la reactividad de las sustancias, de modo que la tasa de reacción se incrementa varios órdenes de magnitud. Por ejemplo, la reacción mecanoquímica de formación de níquel carbonilo permite disminuir el tiempo cerca de 4 veces para producir una cierta cantidad.
- Las velocidades de reacción en procesos mecanoquímicos son similares a las de procesos convencionales, con la ventaja de realizarse a temperaturas mucho más bajas.
- En muchas ocasiones, la mecanoquímica permite combinar dos o más procesos tecnológicos en uno sólo. Por ejemplo, la molienda conjunta de CuO, ZnO y Ca permite reducir los óxidos a metales puros y formar un latón en un único procesado.



defecto en el cristal. Los defectos puntuales producen un campo de tensiones en la red cristalina que lo rodea, pudiendo interactuar con el campo de tensiones elástica de las dislocaciones.

De este modo, suponiendo un átomo con un tamaño inferior al de los átomos de disolvente, la red se contrae localmente en las inmediaciones del átomo de soluto. Si dicho átomo se encuentra situado por encima del plano de deslizamiento de una dislocación de cuña o arista, Fig. 2.15, se tiene una energía de interacción átomo de soluto-dislocación negativa, dando como resultado la atracción de la dislocación hacia el átomo de soluto. Si el átomo de soluto se encontrase por debajo del plano de deslizamiento de la dislocación, ésta sería repelida al ser positiva la energía de interacción.

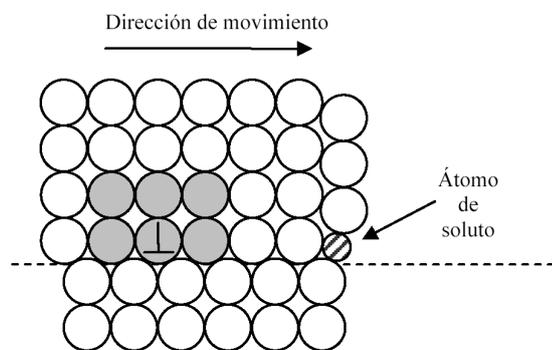


Fig. 2.15 Interacción de una dislocación en cuña o arista con un átomo de soluto.

El endurecimiento por solución sólida está directamente relacionado con la cantidad de soluto que es capaz de disolver el disolvente. Como la concentración de soluto disuelta en un material a temperatura ambiente suele ser pequeña, el reforzamiento de materiales por este método suele estar muy limitado. En este sentido, el aleado mecánico juega un papel importante al permitir obtener soluciones sólidas sobresaturadas. Así, por ejemplo, por aleado mecánico se pueden conseguir con facilidad aleaciones sobresaturadas de Cu en Al, a pesar de que la capacidad del aluminio para disolver cobre a temperatura ambiente es prácticamente nula. Este hecho se pone de manifiesto en la preparación de las aleaciones de aluminio con un 0.5, 1 y 2 % de cobre que se han elaborado por mecano-síntesis en la presente Tesis.

Debe tenerse en cuenta que el efecto endurecedor de los átomos en solución sólida es aplicable tanto a los átomos de sustitución como a los intersticiales. En estos últimos, el efecto endurecedor suele ser incluso más intenso.

## 2.4.2. REFORZAMIENTO POR PARTÍCULAS DE SEGUNDAS FASES

Pequeñas partículas de segundas fases dispersas en una matriz pueden aumentar la resistencia del material incluso cuando su fracción de volumen es baja ( $\sim 1\%$ ). Esto se debe al hecho de que un agregado de átomos frena mejor el movimiento de una dislocación que un átomo de soluto aislado. Los tamaños de partículas del orden de varios miles de átomos son las más efectivas para este tipo de endurecimiento. Las partículas con tamaños mayores también son efectivas para el anclaje de dislocaciones, pero para la misma proporción en peso, esto supone una menor densidad de partículas y, por tanto, un espaciado interparticular demasiado grande como para endurecer notablemente al material.

El endurecimiento proporcionado por partículas de segundas fases depende de diversos factores. Algunos de ellos determinan el espaciado interparticular, como el tamaño de partícula y su fracción en volumen. También son factores influyentes la forma geométrica y la naturaleza del enlace partícula-matriz, que depende a su vez del modo en cómo se introducen las partículas en la matriz. En este sentido, si las partículas provienen de la precipitación a partir de soluciones sólidas sobresaturadas, el fenómeno se suele denominar “reforzamiento por precipitación o endurecimiento por envejecimiento”. Ejemplos de este tipo de endurecimiento por precipitación son las aleaciones de Al-Cu. Si el reforzamiento se produce por una segunda fase insoluble y finamente dispersa en la matriz metálica, se conoce como “endurecimiento por dispersión”. Un ejemplo muy común en las aleaciones de aluminio es la introducción de alúmina mediante procesos de aleación mecánica.

La diferencia en cuanto a la interacción matriz-partícula, entre el endurecimiento por precipitación y por dispersión, estriba en que mientras que en el primero de los casos existe una coherencia entre la red del precipitado y la matriz, en el segundo esto no ocurre, Fig. 2.16.

Otra de las diferencias importantes se da respecto a la solubilidad de las segundas fases, que debe ser alta a elevada temperatura y baja a temperatura ambiente para que se produzca endurecimiento por precipitación, mientras que debe ser baja en cualquier rango de temperaturas para que el endurecimiento se produzca por dispersión.

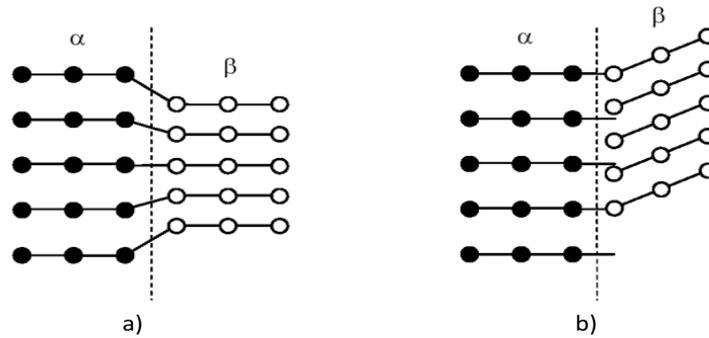


Fig. 2.16 Esquema de las diferencias entre a) un límite matriz-partícula coherente (propio de partículas precipitadas) y b) incoherente (propio de partículas dispersas) entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

El requerimiento de la disminución de la solubilidad con el descenso de la temperatura da lugar a una limitación importante en el número de sistemas posibles endurecidos por precipitación. Por el contrario, es factible un número casi infinito de sistemas endurecidos por dispersión, mezclando o aleando mecánicamente polvos metálicos con partículas de segunda fase, tales como óxidos, carburos o nitruros, para posteriormente procesarlos por vía pulvimetalúrgica.

Otra ventaja adicional del endurecimiento por dispersión es que estos sistemas son estables a muy altas temperaturas. Estas aleaciones son mucho más resistentes a la recristalización y al aumento del tamaño de grano que las aleaciones monofásicas, debido a las partículas de segunda fase finamente dispersas. En efecto, hay muy poca solubilidad del constituyente de la segunda fase en la matriz, por lo que las partículas se resisten más a crecer o sobreenviejar que las partículas de segunda fase en un sistema endurecido por precipitación.

Por último, los límites de fases coherentes, generalmente, permiten que las dislocaciones pasen a través de ellos rompiendo o cortando a la partícula. Por el contrario, las dislocaciones tienden a rodear, formando anillos o bucles, a las partículas con límites de fases incoherentes.

#### 2.4.2.1 ROTURA DE DISPERSOIDES

Ocurre cuando las partículas de precipitado tienen límites de fase coherentes con la matriz. En este caso, las dislocaciones las cortan y deforman como se muestra en la Fig.

2.17, siendo el endurecimiento similar al causado por la interacción entre dislocaciones y átomos de soluto.

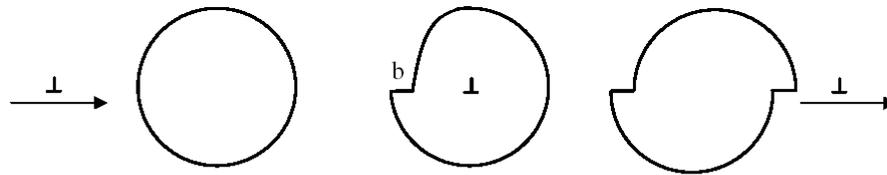


Fig. 2.17 Dislocación en cuña o arista cortando un precipitado coherente.

Son varios los mecanismos causantes del endurecimiento cuando se corta una partícula de precipitado. En primer lugar, la presencia del precipitado provoca la existencia de un campo de deformación en la red cristalina de la matriz, como consecuencia de la falta de acoplamiento, lo que producirá un reforzamiento <sup>[71,72]</sup>.

En segundo lugar, cuando una dislocación corta a una partícula de segunda fase, se crea un escalón de magnitud  $b$  sobre cada lado de la partícula. Como el proceso incrementa el área de la partícula debe realizarse un trabajo, lo que se traduce en un reforzamiento <sup>[73]</sup>.

Por otra parte, si las partículas son compuestos intermetálicos con estructuras ordenadas, el proceso de cizalladura también producirá una nueva intercara dentro de las mismas, con el consiguiente incremento de resistencia <sup>[74,75]</sup>.

En tercer lugar, otra fuente de endurecimiento por partículas deformables es la diferencia de módulos de Young entre la matriz y la partícula deformable. Esto afecta a la tensión lineal de las dislocaciones y se debe aplicar un esfuerzo adicional para cortar la partícula <sup>[76]</sup>.

Finalmente, hay un incremento del reforzamiento debido a la diferencia en la tensión de Peierls entre la partícula y la matriz. La tensión de Peierls es la resistencia intrínseca que opone la red cristalina al movimiento de las dislocaciones. Depende de la estructura cristalina, del plano cristalino considerado y, especialmente, de la fortaleza del enlace. El reforzamiento debido a las diferencias de tensión de Peierls es directamente proporcional a la diferencia entre la resistencia de la partícula  $\sigma_p$  y la de la matriz  $\sigma_m$ .

La suma de todos estos mecanismos de reforzamiento conduce a un incremento de la resistencia que depende del tamaño de las partículas de segunda fase. Llega un momento en

que el tamaño de las partículas de segunda fase es tan grande que resulta imposible cortarlas, y en este caso la dislocación supera a las partículas moviéndose alrededor de ellas.

#### 2.4.2.2 FORMACIÓN DE BUCLES DE OROWAN

El segundo tipo de interacción de dislocaciones con precipitados fue estudiado por Orowan <sup>[77]</sup>, y se produce cuando no existe coherencia entre la matriz y el precipitado o cuando partículas coherentes tienen tamaños superiores al crítico, Fig. 2.18. Dichos casos traen consigo la formación de bucles o anillos alrededor de las partículas.

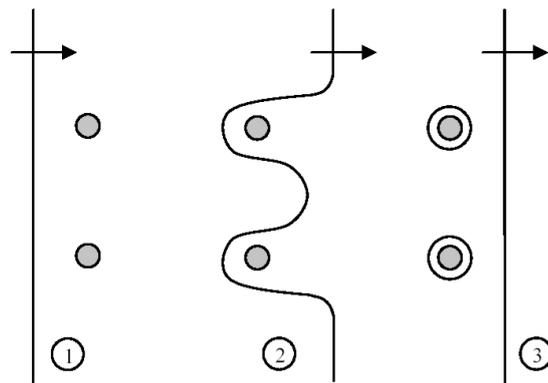


Fig. 2.18 Formación de bucles de Orowan al interaccionar una dislocación con precipitados incoherentes o de un tamaño superior al crítico.

En la Fig. 2.18, la etapa 1 muestra una línea de dislocación recta que se acerca a dos partículas. La línea comienza a doblarse y en la etapa 2 se ha alcanzado la curvatura crítica.

Como los segmentos de la dislocación que se encuentran al otro lado de la partícula son de signo contrario, pueden aniquilarse uno al otro parcialmente, dejando un anillo de dislocación alrededor de cada partícula (etapa 3) y a la dislocación original libre para moverse. Cada dislocación que pase sobre el plano de deslizamiento añadirá un bucle alrededor de la partícula. Dichos bucles ejercen una tensión adicional sobre las dislocaciones, o mirado desde otra perspectiva, el espacio libre efectivo entre las partículas disminuye. Esto da lugar a endurecimiento pues supone un incremento en la tensión cortante. En consecuencia se tiene que las partículas no coherentes dispersas causan en la matriz un rápido endurecimiento por deformación.

La mayoría de las teorías de reforzamiento con partículas de segunda fase están basadas en modelos con partículas esféricas. Sin embargo, la forma de las partículas puede

ser importante. Así, se tiene que para igual proporción volumétrica de partículas, formas laminares refuerzan hasta dos veces más que las esféricas <sup>[78]</sup>.

### 2.4.3. REFORZAMIENTO POR AFINO DE GRANO

Los límites de grano sirven de barreras al movimiento de las dislocaciones, proporcionando un mayor endurecimiento que los defectos lineales (dislocaciones) y los puntuales (átomos de soluto), puesto que impiden el movimiento de la dislocación a lo largo de todo el plano de deslizamiento.

Los límites de grano son obstáculos insalvables para las dislocaciones. Este hecho origina un apilamiento de dislocaciones sobre el límite de grano que puede generar una concentración de tensiones suficiente como para activar una fuente de dislocaciones al otro lado del límite de grano (Fig. 2.19). La concentración de tensiones aumenta con el número de dislocaciones apiladas, las cuales aumentan con el tamaño de grano.

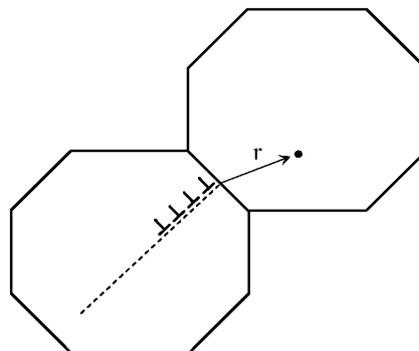


Fig. 2.19 Apilamiento de dislocaciones en un límite de grano y fuente de dislocaciones activadas en el grano contiguo.

La ecuación de Hall-Petch predice que el límite elástico en un material policristalino aumenta proporcionalmente con la raíz cuadrada de la inversa de su tamaño de grano. Es decir, si el tamaño de grano es grande, también lo será la concentración de tensiones en el grano adyacente y por tanto, la tensión que es necesario aplicar para activar el flujo en este grano será relativamente pequeña.

El uso universal de la relación de Hall-Petch para caracterizar el comportamiento de una aleación metálica se debe hacer con precaución, ya que otras ecuaciones pueden, algunas veces, describir mejor la relación tamaño microestructural-fortalecimiento observado.

Aunque, los límites de grano son barreras muy efectivas para el movimiento de las dislocaciones, sólo en materiales con tamaños de grano fino ( $\leq 5\mu\text{m}$ ), éstos aumentan de un modo importante la resistencia del material. También hay que considerar que los límites de cristalito (límites de grano de ángulo pequeño) son, en general, menos efectivos en el endurecimiento que los límites de grano.

## 2. 5    **REFUERZO POR NITRURACIÓN DEL ALUMINIO MEDIANTE MOLIENDA**

El aluminio puede ser reforzado, entre otros métodos, por dispersión mediante AlN, obteniendo de ésta forma un composite de matriz metálica Al- AlN.

La obtención de este composite mediante aleado mecánico puede producirse principalmente por tres vías:

- Mezclado y molienda de polvos de Al y AlN.
- Molienda de polvos de Al elemental en atmósfera nitrurante.
- Molienda de polvos de Al elemental en presencia de urea.

Dado que algunos de los composites elaborados para su estudio en esta Tesis se han realizado mediante molienda de Al elemental en atmósfera nitrurante, nos centraremos a continuación en éste método de obtención.

Aunque podría tratarse de utilizar  $\text{N}_2$  como atmósfera nitrurante de molienda (por ejemplo sometiendo el Al a una atmósfera de  $\text{N}_2$  a baja temperatura, y posteriormente moliendo <sup>[79]</sup>), está demostrada la mayor reactividad de la atmósfera de amoníaco y sus mejores resultados en cuanto a dureza y resistencia de los materiales obtenidos. Calka y Nikolov <sup>[80]</sup> han estudiado la síntesis de AlN y composites de Al-AlN por aleado mecánico en atmósfera de  $\text{N}_2$  y  $\text{NH}_3$ . En este trabajo se emplean dos condiciones de molienda: una en la que predomina la cizalladura de las partículas, modo A, y otra en la que predomina el impacto de las bolas, modo B, Fig. 2.20.

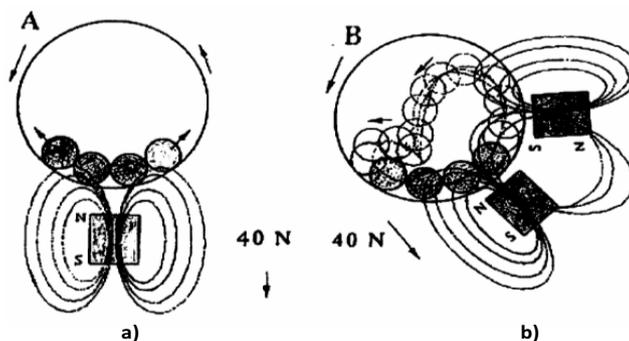


Fig. 2.20 Molienda con predominio de a) la cizalladura (modo A) y de b) los impactos (modo B).

Los resultados obtenidos muestran una mayor eficacia en la nitruración vía atmósfera de  $\text{NH}_3$ . Por otra parte, resulta interesante destacar que, con el modo A, el  $\text{AlN}$  se forma mayoritariamente durante la molienda, no siendo prácticamente necesario un calentamiento posterior.

Posteriormente, Nikolov et al. <sup>[81]</sup> han observado que, también en el caso de moliendas de baja energía de Al en  $\text{NH}_3$ , este gas es claramente adsorbido. Los resultados del análisis del contenido de nitrógeno e hidrógeno en el polvo, en función del tiempo de molienda, se muestran en la Fig. 2.21.

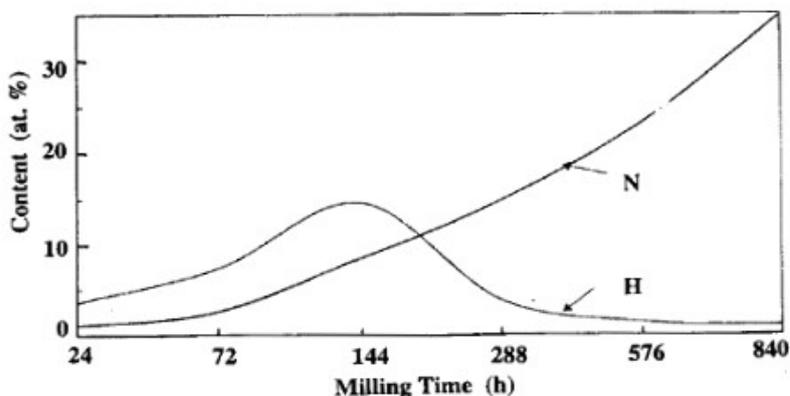


Fig. 2.21 Evolución del contenido de hidrógeno y nitrógeno en el polvo de Al, en función del tiempo de molienda.

Durante la molienda, el  $\text{NH}_3$  se adsorbe sobre superficies frescas de aluminio. Cuando el tiempo de molienda está por encima de las 140 h, los impactos producen su disociación liberando hidrógeno. La cantidad de N incorporado en el material aumenta desde las primeras horas de molienda, de modo que en torno a las 800 horas, el contenido de nitrógeno es del 35 át %. Pueden formarse fases amorfas de  $\text{Al}_x\text{N}_y(\text{O})$  que, durante el posterior tratamiento térmico del polvo, se recombinan en  $\text{AlN}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalinos.

Hay que tener en cuenta que el molino empleado en esta Tesis es de alta energía, con lo cual se reducirán considerablemente los tiempos anteriormente indicados. No obstante, y a priori, la evolución de los acontecimientos descritos anteriormente pueden considerarse válidos.

En definitiva, la formación de AlN transcurre en varias fases a lo largo del procesado del polvo de aluminio: 1) adsorción y disociación del NH<sub>3</sub>, 2) adsorción del N, 3) difusión del N (estos tres procesos ocurren durante la molienda) y 4) formación de AlN (que se produce mayoritariamente durante la sinterización).

1) La disociación del amoníaco tiene lugar según la reacción:



Como <sup>[82]</sup>:

$$\Delta H_r^0 = 1172.65 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_r^0 = 1081.87 \text{ kJ/mol}$$

Esta es una reacción endotérmica y no espontánea a temperatura ambiente, sin embargo, esta reacción no debe contemplarse de forma aislada, sino que hay que tener en cuenta la absorción de N (g) y de H (g), con lo que el balance final da lugar a un proceso exotérmico y espontáneo. La vasija está refrigerada, por lo que la temperatura media queda controlada, pero se alcanzan máximos locales de temperatura en las colisiones entre bolas de hasta 400°C <sup>[25,83]</sup> que favorecerán la disociación en los puntos de colisión.

El valor de la presión durante la molienda es de  $1.3 \cdot 10^5$  Pa (1.3 bar) absolutos. Como se observa en la reacción de descomposición del NH<sub>3</sub>, ésta ocurre con aumento de volumen, con lo cual, según Le Chatelier, se verá favorecida por bajas presiones. Sin embargo, si se opera en vacío se corre el riesgo de entrada de aire y humedad, hecho que provoca la hidrólisis del NH<sub>3</sub> y los consecuentes problemas de corrosión.

2) La adsorción de N e H en la superficie del Al está tan íntimamente ligada a la disociación del NH<sub>3</sub>, que es muy difícil separar ambos procesos. Se puede incluso afirmar que la adsorción cataliza la disociación del NH<sub>3</sub> haciendo posible la incorporación de N a la matriz de Al. Trabajos sobre la nitruración del Si <sup>[84]</sup> ya han probado esto en otros materiales,

poniendo de manifiesto la mayor adsorción de N en Si en una atmósfera de NH<sub>3</sub> que en otra de N<sub>2</sub>.

Por otra parte, se sabe que los mecanismos de adsorción del N son distintos en atmósfera de N<sub>2</sub> y en atmósfera de NH<sub>3</sub>. Para el N<sub>2</sub> se propone un modelo de adsorción asociativa y para el NH<sub>3</sub> disociativa. Así, lo que se adsorbe en la atmósfera amoniacal son átomos de N e H. De este modo, algunos se difunden hacia el interior de la partícula de Si, mientras que otros se recombinan y desadsorben como N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>.

Pese a que la descomposición del NH<sub>3</sub> no es espontánea a temperatura ambiente ( $\Delta G^0=1081.87$  kJ/mol), la molienda puede activar la adsorción de nitrógeno atómico sobre la superficie del polvo. Zhenguo Yang <sup>[84]</sup> propone que el área de metal con N adsorbido,  $\theta$ , en un sistema en equilibrio, viene dada por:

$$\frac{1}{\theta} - 1 = \frac{B}{A} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

donde  $Q$  es el calor de adsorción sobre superficies no activadas y los parámetros  $A$  y  $B$  son función del coeficiente de condensación, presión del gas y masa del gas.

Tendiendo esto en cuenta, el efecto de la molienda de alta energía sobre la adsorción de N en la superficie del metal se da en un triple sentido:

1. El calor de adsorción  $Q$  es mayor en una superficie activada porque la molienda genera muchas zonas con elevada energía en la superficie de las partículas. Esto conduce a una gran liberación energética cuando se forma un enlace Al-N durante la adsorción química del N en comparación con la adsorción química del N en una superficie no activada. La generación de estas zonas activadas se relaciona con la introducción de defectos durante la molienda: radicales libres, enlaces deformados, vacantes, dislocaciones, etc.
  2. El aleado mecánico disminuye la energía de activación de la adsorción.
  3. La rugosidad inducida por las colisiones aumenta las superficies frescas de metal.
- 3) La incorporación del N a la matriz de Al se hace fundamentalmente a través de la fragmentación de las finas capas de N-Al formadas en la superficie. Los límites de grano

formados a través de la soldadura de dos o más partículas de Al y los defectos estructurales generados en la molienda son los lugares preferentes de alojamiento del N absorbido. La difusión se produce mayoritariamente durante la sinterización pues está favorecida por el aumento de la temperatura.

4) Es en la sinterización cuando se forma la segunda fase cristalina AlN. Esto viene avalado por el trabajo de Calka y Nikolov <sup>[80]</sup> donde se observa que en un análisis XRD sólo aparecen los picos característicos del AlN tras una etapa de calentamiento, Fig. 2.22.

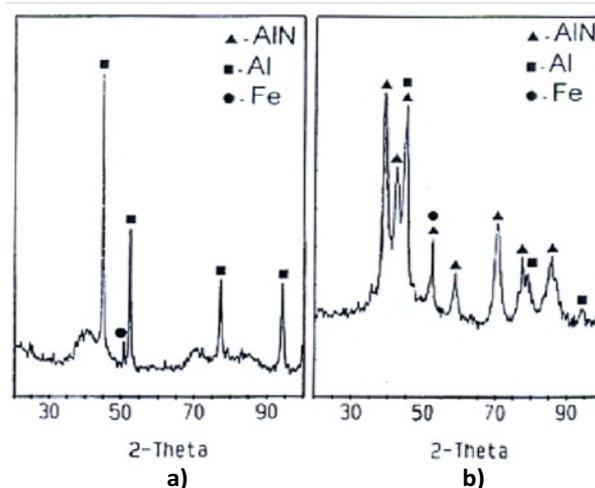


Fig. 2.22 Difractogramas XRD de aluminio molido en atmósfera de amoníaco ( $6 \cdot 10^5$  Pa, 200h) a) antes y b) después de un calentamiento a  $700^\circ\text{C}$ .

## 2. 6 COMPACTACIÓN

La compactación es un proceso mediante el cual se obtiene, a partir del polvo, una forma compacta y estable, con una resistencia en verde que permite la manipulación de la misma antes del proceso de sinterizado.

Además, la compactación posibilita obtener la pieza con la forma deseada, y provoca un aumento de densidad de la pieza que implica la deformación en mayor o menor medida del polvo, por acomodación de las partículas.

Los métodos de compactación abarcan desde la compactación en matriz a alta presión, hasta métodos donde las presiones requeridas son bajas o moderadas (como el prensado

isostático en frío a temperatura ambiente), pudiéndose utilizar altas temperaturas cuando se requiere una alta densificación de polvo.

Mediante la compactación se pretende no solo obtener la pieza con la forma deseada, sino que ésta tenga la consistencia suficiente como para al menos ser manipulada (resistencia en verde), y que aumente su densidad. Todos los procesos de compactación implican la deformación en mayor o menor medida del polvo, por acomodación de las partículas, que favorecen la densificación y la disminución de la porosidad.

El método de compactación utilizado dependerá de factores como la composición del polvo, el uso de matrices rígidas o flexibles, el tipo de lubricante usado o la forma final de las piezas.

Los polvos pueden ser compactados a altas presiones mediante los distintos métodos mostrados en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Tipos de compactación a altas presiones.

Proceso	Forja en frío	Compactación en matriz	Compactación explosiva
Presión	Muy alta >800 MPa	Alta > 700 MPa	Muy alta >1 GPa
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Muy alta
Útiles	Duros	Duros	Blandos
Rango de deformación	Alto	Alto	Muy alto
Dirección de presión	1	1	1
Complejidad de forma	Moderada	Alta	Baja
Precisión	Moderada	Alta	Baja
Uso	Bajo	Extendido	Muy bajo

Como se muestra en la Tabla 2.4, uno de los métodos de mayor uso, y el que se usará en esta Tesis, es la compactación uniaxial en matriz, a temperatura ambiente y altas presiones [85]. Su alto uso es consecuencia de su buena rentabilidad por el empleo de herramientas sencillas.

En el procesado por compactación uniaxial en matriz rígida, la presión es ejercida mediante uno o dos punzones (simple o doble efecto) que se mueven en dirección vertical, como se muestra en la Fig. 2.23.

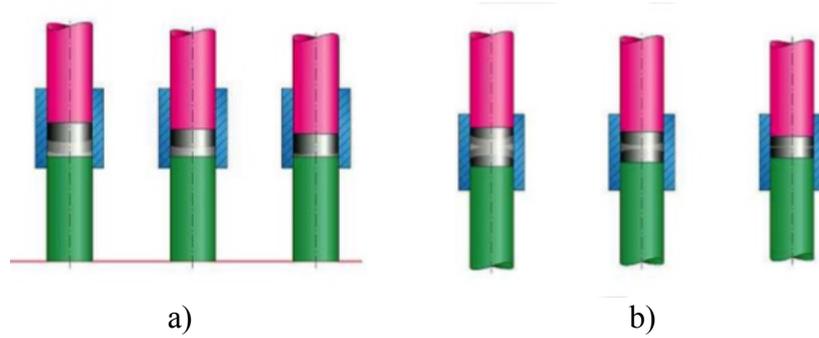


Fig. 2.23 Compactación uniaxial a) en prensa de simple efecto, y b) en prensa de doble efecto <sup>[86]</sup>.

Al aplicar presión al polvo confinado en una matriz aumenta la densidad aparente (definida como la relación existente entre la densidad del compacto y la del material) hasta un máximo, inferior a la densidad absoluta del material. La curva que representa la densidad aparente frente a la presión, denominada curva de compresibilidad, determina la capacidad del polvo para ser compactado, permitiendo determinar la presión necesaria para alcanzar una determinada densidad. Como se muestra en la Fig. 2.24 la pendiente de la curva disminuye con la presión, no pudiéndose alcanzar la densidad absoluta.

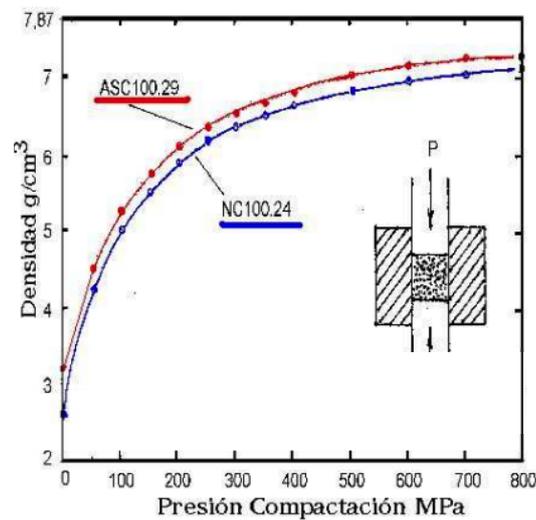


Fig. 2.24 Curvas de compresibilidad de dos muestras de polvo de Fe.

Esta imposibilidad de alcanzar la densidad absoluta es la razón de la presencia de porosidad tras la compactación en los materiales procesados por vía pulvimetalúrgica.

Uno de los problemas inherentes a los procesos de compactación en general, y en mayor medida de los realizados a presión uniaxial, es la variación de la densidad que se produce como consecuencia de una transmisión no homogénea de la presión a través del polvo. Hay que tener en cuenta que el polvo fluye en la dirección de la tensión aplicada,

originando una menor densificación en el borde de la forma, donde el movimiento de éste se ve impedido por el rozamiento con la matriz. Esto produce variaciones dimensionales en la pieza, además de porosidad no uniforme. Para disminuir la fricción entre la matriz y el polvo, así como entre las partículas del mismo, es necesario el uso de un lubricante. Este puede añadirse en forma de polvo al polvo de partida, siendo también usual lubricar las paredes de la matriz antes de compactar. La elección de la cantidad de lubricante utilizado y su tipo son de especial importancia, puesto que este no solo facilitará la fluidez del polvo, sino que afectará a la compresibilidad del mismo, pudiendo incluso reaccionar con él produciendo efectos negativos <sup>[87]</sup>.

El lubricante debe adherirse fácilmente al polvo metálico, debe mejorar la fluidez, evitar la oxidación del polvo y evaporarse en la medida de lo posible en la primera etapa del sinterizado, minimizando así las reacciones con el polvo, que pueden producir, entre otras, segregación y ampollas de carbonización. Los lubricantes de mayor uso son: grafito, ácido esteárico, estearato de zinc, estearato de litio, y ceras sintéticas. Su elección y cantidad depende del tipo de polvo metálico utilizado, la complejidad de la pieza, el utillaje utilizado para la compactación y la densidad requerida.

Así, mientras que el estearato de litio es muy utilizado para aceros inoxidable, la mezcla del estearato de litio y estearato de cinc es usada con polvos de cobre. Cuando la densidad requerida de las piezas compactadas es alta, el lubricante de mayor uso es la cera sintética. Dado que en esta Tesis se pretende la obtención de piezas de alta densidad se utilizará como lubricante cera sintética.

Teniendo en cuenta lo ya indicado, el proceso de compactación del polvo para obtener el compacto en verde con las características idóneas, comprende las etapas de: lubricación de la matriz, llenado de la misma, compactación a la presión adecuada y, finalmente, extracción del compacto.

1. *Lubricación*: Como ha sido indicado anteriormente, la elección y cantidad de lubricante utilizado en el caso del llenado de la matriz, es importante para facilitar el proceso de compactación. En esta Tesis la lubricación se realiza exclusivamente en las paredes de la matriz, lo que favorecerá la fluidez del polvo, dando lugar a compactos homogéneos y de buenas características superficiales, y además facilitará la última etapa de extracción del compacto.

2. *Llenado de la matriz*: Es importante un buen llenado de la matriz para asegurar un compacto en verde homogéneo y de buena calidad superficial que impida la fractura posterior del mismo. Además, un llenado correcto proporcionará después del sinterizado, piezas homogéneas dimensionalmente. El proceso de llenado se facilita si son usados medios vibratoriales que distribuyen regularmente las partículas de polvo.
3. *Compactación*: En esta etapa, el polvo es presionado axialmente de forma progresiva hasta la presión adecuada, que será función de la densificación pretendida. Las etapas iniciales de la compactación están dominadas por el reordenamiento de las partículas, con poca o ninguna deformación plástica por el contacto entre partículas. Con posterioridad, el aumento de la presión origina deformación plástica por reacomodación del polvo, aumentando la densificación y disminuyendo la porosidad existente, Fig. 2.25.

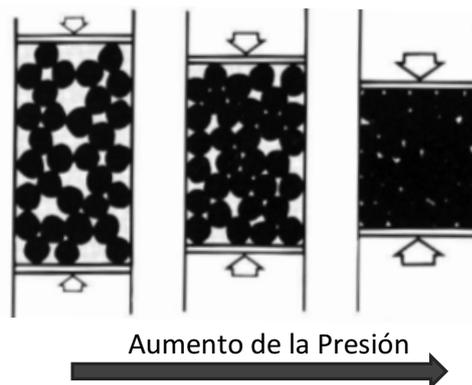


Fig. 2.25 Evolución del polvo durante la compactación: reordenamiento y posterior deformación del mismo.

Si no existieran estados tensionales adicionales a la presión axial, la microestructura se desarrollaría de forma isotrópica, al haber una distribución regular de los poros. Si así fuese, la variable usada para describir el desarrollo de la estructura y su respuesta macroscópica en esta etapa podría ser la densidad aparente. Sin embargo, las fricciones con la paredes del molde, la complejidad de las distintas piezas, así como otros factores, producen estados tensionales complejos, lo que hace necesario el desarrollo de modelos matemáticos que relacionen la respuesta macroscópica con la estructura producida durante el proceso. De esta forma gran cantidad de trabajos han estado encaminados al estudio de leyes constitutivas que nos indiquen la evolución del polvo durante el proceso, y nos ayuden a predecir el comportamiento de un

determinado tipo de polvo. Aunque, hay que tener en cuenta que en los compactos procesados en esta Tesis no se produce una distribución totalmente homogénea de la porosidad, por la fricción entre la matriz y el polvo aunque minimizada por la lubricación en paredes y la forma no compleja del compacto, se utilizará como una medida de la compactación la densidad aparente del compacto en verde.

La presión de compactación dependerá del tipo de polvo y la densidad final deseada, siendo usuales presiones que van desde 150 MPa a 900 MPa, pudiendo llegar en algunos casos para una alta densificación a 1300 MPa. Así en el caso de níquel son usuales presiones de 200 a 900 MPa <sup>[88]</sup>, y en el caso de polvos de aluminio, usados en esta Tesis, la presión usual para obtener una buena densificación final es de 850 MPa <sup>[11]</sup>.

Otro de los factores a tener en cuenta es el tipo de máquina utilizada, siendo usadas tanto prensas mecánicas como hidráulicas. Mientras que las prensas mecánicas presentan una mayor tasa de producción como consecuencia de la mayor velocidad de prensado y extracción, y una mejor tolerancia en la longitud de carrera, la prensa hidráulica es de uso generalizado por su gran versatilidad, menor coste total, y mayor flexibilidad en su control, presentando además protección de sobrecarga de la máquina, lo que no es usual en la mecánica. Es por todo lo indicado que, en esta Tesis, será utilizada tanto para la compactación como para la extracción de la pieza compactada una prensa hidráulica.

En cuanto al tipo de matrices o troqueles para dar forma al compacto, pueden clasificarse en extraíbles y no extraíble, pudiendo ser usadas ambas en prensas mecánicas o hidráulicas <sup>[89]</sup>. Las extraíbles son usadas normalmente en prensas de bajo tonelaje, siendo muy apropiados para ciclos cortos y un ajuste perfecto del polvo en la matriz. Sin embargo, para prensas de alto tonelaje son aconsejable matrices fijas (no extraíbles), proporcionando mejores tiempos de producción al poder realizar los ajustes necesarios en menor tiempo.

4. *Extracción de la pieza compactada:* Una vez terminado el ciclo de compactación, es necesario extraer el compacto en verde del interior de la matriz, con especial cuidado para no producir la rotura del mismo. La extracción se realiza en el mismo

tipo de prensa usada para la compactación, mediante el uso de punzones que facilitan la extracción del compacto.

El compacto en verde obtenido deberá entonces ser sinterizado, donde se eliminará el lubricante utilizado y entrarán en juego procesos de difusión que producirán una densificación del material, disminuyendo su porosidad y proporcionando un material sólido con propiedades mecánicas superiores al compacto en verde.

## 2. 7 SINTERIZACIÓN

La sinterización es un proceso térmico para unir partículas y formar una estructura sólida coherente, producida a través de fenómenos de transporte de masa, que suceden a escala atómica. Estas uniones mejoran muchas propiedades con respecto a las de las partículas simplemente compactadas, incluyendo la resistencia mecánica, ductilidad y resistencia a la corrosión. Esencialmente es un proceso de microsoldadura de partículas <sup>[90]</sup>.

Para llevar a cabo este proceso de unión es necesario someter a los polvos, compactados o simplemente confinados en un molde, a un calentamiento por debajo de su punto de fusión. Si la temperatura del tratamiento es inferior a la de fusión de todos los constituyentes de la masa de polvos el proceso se denomina *sinterización en fase sólida*. Si ésta es lo suficientemente alta como para fundir alguno de los constituyentes, la sinterización se producirá en presencia de un líquido, denominándose entonces *sinterización en fase líquida* (SFL). En ambos casos, la fuerza promotora de la sinterización es la disminución de la energía superficial de las partículas por medio de la reducción del área superficial.

### 2.7.1. SINTERIZACIÓN EN FASE SÓLIDA

La sinterización en fase sólida transcurre en tres etapas:

1. *Etapa inicial*. La compactación de los polvos crea contactos entre las partículas, cuyo número y tamaño depende de la presión de compactación. Durante la primera etapa de la sinterización en fase sólida, dichos contactos crecen formando una especie de puentes o cuellos entre las partículas. Durante la etapa inicial de sinterización se produce un pequeño nivel de densificación.

2. *Etapa intermedia.* La etapa intermedia es la más importante en cuanto a la densificación y al establecimiento de propiedades en el compacto sinterizado. Durante esta fase, los cuellos interparticulares crecen de tal forma que las partículas comienzan a perder su individualidad, creciendo de tamaño y formándose una red de poros. La porosidad se caracteriza por ser básicamente abierta, es decir, conectada con la superficie.
3. *Etapa final.* Comparada con las etapas anteriores, la etapa final de sinterización en fase sólida es un proceso lento, en la cual los procesos simultáneos de coalescencia que se dan en distintas partículas impiden la densificación. Una vez alcanzado alrededor del 90 % de la densidad absoluta, la porosidad se hace cerrada y los poros tienden a la geometría esférica. En los casos en que se generen gases durante la sinterización, o bien parte de la propia atmósfera de sinterizado haya sido adsorbida durante las etapas inicial e intermedia, dichos gases no se podrán difundir a través del compacto, quedando atrapados en los poros e impidiendo la densificación del mismo. Si la sinterización se realiza en vacío, o bien los gases atrapados pueden difundirse con facilidad por la matriz sólida, se puede producir una densificación adicional.

En esta Tesis, a excepción de los compactos obtenidos a partir de polvos con contenidos variables de cobre, la sinterización se produce en estado sólido.

### **2.7.2. SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA**

La sinterización en fase líquida es aquella que involucra la coexistencia de una fase líquida y partículas sólidas durante alguna etapa del ciclo térmico. Existen, básicamente, dos modos de obtener la fase líquida:

1. Emplear una mezcla de polvos de diferente composición química. Es el modo más usual, donde la fase líquida es el resultado de la fusión de un componente, o de la formación de un eutéctico.
2. Usar una mezcla prealeada que se calienta hasta una temperatura intermedia entre la temperatura de líquidos y sólidos (sinterización del tipo supersólidos).

Los factores más significativos que determinan la velocidad de sinterización son la solubilidad del sólido en el líquido, la capacidad de mojado por parte del líquido, y la difusividad del sólido en la fase líquida.

Actualmente, son procesados multitud de productos por SFL, entre los que se encuentran las porcelanas dentales, carburos cementados, y cerámicas refractarias.

### 2.7.2.1 ETAPAS DE LA SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA

En un caso general de SFL, el líquido moja al sólido y, además, el sólido tiene solubilidad en el líquido, por lo que se origina una disminución de la porosidad y una reducción de las energías interfaciales. Un sistema que presenta SFL densifica en cuatro etapas <sup>[94]</sup>:

1. *Sinterización en fase sólida.* Esta etapa se produce durante el calentamiento y con anterioridad a la formación de la fase líquida, Fig. 2.26. En muchos sistemas con alta difusividad, se produce una considerable densificación durante esta fase.

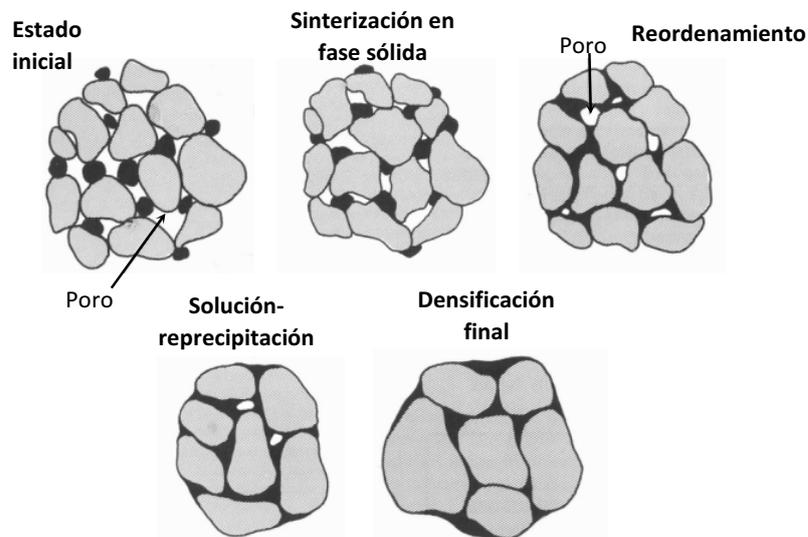


Fig. 2.26 Diagrama de las etapas clásicas de sinterización en fase líquida.

2. *Reordenamiento.* Una vez que aparece la fase líquida tiene lugar una rápida densificación (se minimiza la energía superficial) y el compacto se comporta como un sólido viscoso. La eliminación de poros incrementa la viscosidad del compacto y, como consecuencia, disminuye la velocidad de densificación.

La densificación obtenida depende de la cantidad de líquido, del tamaño de las partículas, y de la solubilidad del sólido en el líquido. Usualmente menores tamaños de partículas conducen a una reordenación mejor.

El valor de porosidad cero es alcanzable si se forma suficiente líquido. Puesto que la mayor densidad de empaquetamiento que es posible conseguir con esferas del mismo tamaño es del 74 %, es necesario al menos un 26 % en volumen de líquido. Sin embargo, el reordenamiento se ve dificultado por los contactos entre partículas formados durante la etapa de sinterización en fase sólida. Por esto, los procesos de reordenamiento pueden inhibirse si hay una alta densidad en verde y si las partículas presentan formas irregulares.

3. *Solución-reprecipitación.* En esta etapa predominan los fenómenos de solubilidad y difusividad. La transformación más importante que tiene lugar es el crecimiento de las partículas, Fig. 2.26. La solubilidad de una partícula en el líquido que la rodea, es inversamente proporcional al tamaño de la partícula; por lo que, partículas pequeñas tienen solubilidades mayores que partículas grandes. La diferencia de solubilidades establece un gradiente de concentraciones en el líquido, de modo que el material es transportado, por difusión, desde las partículas pequeñas a las grandes, a través del líquido. Este proceso se denomina maduración de Ostwald, y el resultado neto es un crecimiento progresivo de las partículas mayores, a expensas de las más pequeñas. Así, se disminuye el número de partículas y aumenta tanto su tamaño medio como el espaciado entre ellas.

La solución-reprecipitación no sólo contribuye a la coalescencia de partículas, sino que, además, al alterar la forma de las partículas por difusión, permite un empaquetamiento más ajustado, disminuyendo la porosidad.

4. *Densificación final.* Esta última etapa se caracteriza por una densificación muchísimo menor debido a la existencia de un esqueleto sólido conectando las partículas. La rigidez del esqueleto impide el reordenamiento, aunque no el crecimiento de las partículas que continúa.

La porosidad residual puede contener gas encerrado. Dicho gas produce un aumento de tamaño del poro, pudiendo provocar hinchazón en el compacto. Generalmente, en la mayoría de los sistemas, se degradan las propiedades de los

compactos si se alarga mucho esta etapa. Por ello se suelen elegir tiempos cortos de sinterización.

### 2.7.2.2 SINTERIZACIÓN SUPERSÓLIDUS

La sinterización supersólidus es similar a la sinterización tradicional en la que aparece fase líquida, con la diferencia de que se usan polvos prealeados en lugar de polvos mezclados. Durante la sinterización en fase líquida tradicional, se forma un líquido que moja externamente a las partículas de polvo. Por el contrario, en la sinterización supersólidus, el líquido aparece en el interior de las partículas produciendo un proceso de fragmentación y reordenamiento de las mismas.

La Fig. 2.27 ilustra los procesos asociados a la sinterización supersólidus. Estos incluyen la formación de la fase líquida, fragmentación de las partículas, reordenamiento y deslizamiento de estas, solución-reprecipitación y crecimiento de partículas. Todos estos contribuyen, en mayor o menor medida, a la disminución de la porosidad.

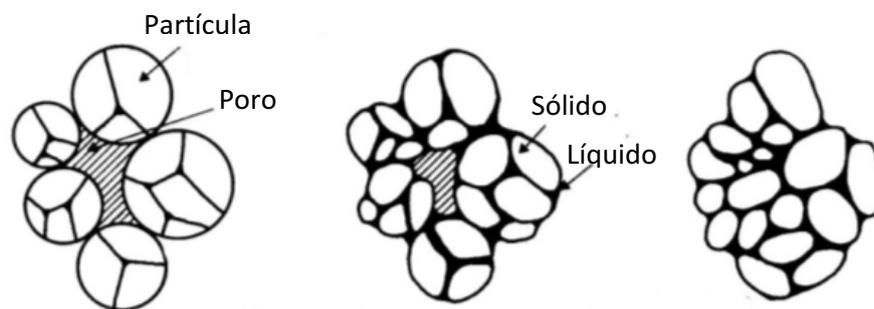


Fig. 2.27 Proceso de densificación en la sinterización supersólidus.

La sinterización supersólidus se ha aplicado, fundamentalmente, en aceros al carbono, aceros inoxidables, superaleaciones de base níquel y aleaciones de base cobalto<sup>[90]</sup>.

Para una sinterización adecuada, es necesaria una amplia separación entre la temperatura de sólidos y líquidos. Aun cumpliéndose dicha condición, es necesario un buen control de la temperatura para mantener un adecuado dominio sobre la microestructura y la cantidad de líquido formado. La formación, durante la sinterización supersólidus, de una fase líquida uniformemente distribuida por todo el material da como resultado una sinterización más homogénea que la originada en el caso de polvos mezclados.

La Fig. 2.28 muestra el efecto de la temperatura sobre el volumen de la fracción líquida y la densidad que se alcanza tras el sinterizado para una débil compactación de polvos de una superaleación de base níquel <sup>[91]</sup>. Estos resultados indican que con un mínimo del 20 % de fase líquida es posible obtener una alta densidad tras el sinterizado.

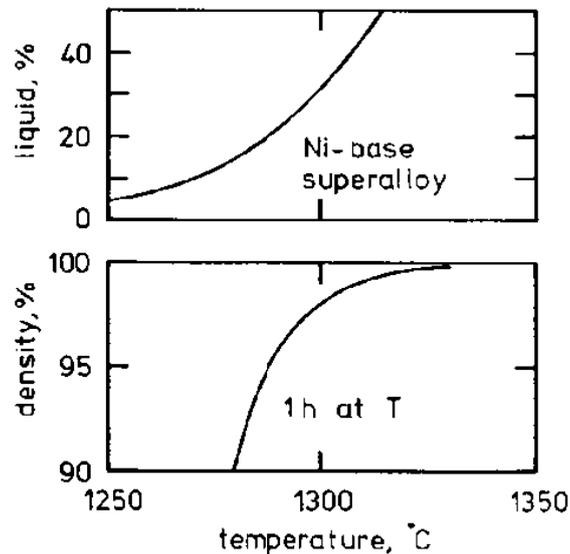


Fig. 2.28 Efecto de la temperatura de sinterización sobre la cantidad de líquido formado y la densificación en el caso de superaleaciones base níquel.

Los resultados obtenidos en diversos sistemas demuestran la importancia de la temperatura y la composición como parámetros de control del proceso. La temperatura afecta al volumen de la fracción líquida <sup>[92]</sup>, provocando una alta temperatura un exceso de esta y un apreciable hundimiento o colapso de los compactos.

Además, la densidad y el tamaño de grano tras la sinterización son función de la temperatura de sinterización (la Fig. 2.29 muestra este efecto sobre las superaleaciones de base níquel <sup>[93]</sup>). El incremento de la fracción de líquido, aumenta la densificación y la contracción <sup>[94,91]</sup>, ayudando a la sinterización, pero también lo hace el tamaño de los granos. Como alternativa, una baja temperatura de sinterización es insatisfactoria, ya que hay poca cantidad de líquido para mojar los contactos interarticulares. Para el endurecimiento de la pieza, la temperatura debe ser controlada dentro de un margen de 3 °C alrededor del valor óptimo.

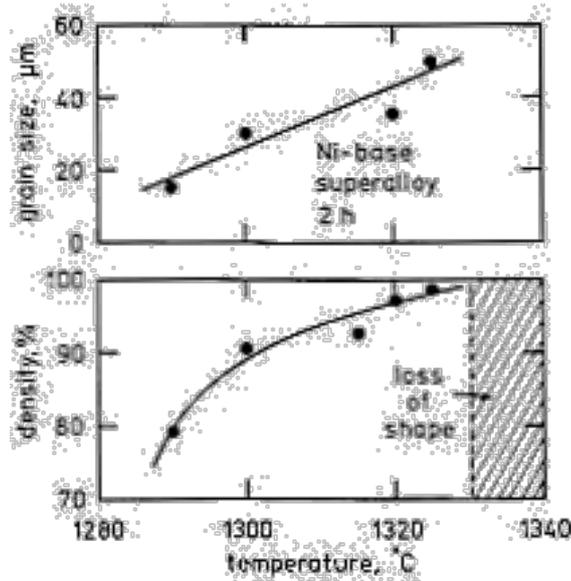


Fig. 2.29 Efecto de la temperatura de sinterización sobre el tamaño de grano y la densidad para el caso de superaleaciones de base níquel.

La composición tiene un efecto parecido sobre la fracción de líquido formada a la temperatura de sinterización.

Como consecuencia, la sinterización supersólidos requiere un buen control de la temperatura y composición para obtener una densificación plena, evitar la distorsión en la pieza y minimizar el engrosamiento microestructural <sup>[92,95,96]</sup>. El éxito de la sinterización supersólidos depende de la homogenización del líquido por toda la pieza, lo cual es fácil de conseguir mediante el aleado mecánico previo de los polvos a sinterizar. En esta Tesis el procesado por aleado mecánico de la mezcla de polvo origina, tras la sinterización supersólidos, un compacto con baja distorsión y un tamaño de partícula adecuado.

Existen posibles problemas en este tipo de sinterización que se deben destacar: a) mientras se produce calentamiento hasta la temperatura de sinterización, se produce una sinterización en fase sólida que ocasiona un perjuicio sobre la densidad final. Las uniones sólidas producidas inhiben la reordenación de las partículas cuando aparece la fase líquida, disminuyendo la densificación; b) la temperatura a la cual se observa la sinterización óptima varía con la composición, por lo que resulta difícil simultanear el control de la temperatura y la composición de los polvos; c) la sinterización es muy rápida una vez que aparece la fase líquida, lo que dificulta el control de las dimensiones y la microestructura; d) la atmósfera ideal para llevar a cabo procesos de sinterización supersólidos es el vacío, para evitar que se

atrapen gases en los poros del compacto prensado, con las dificultades que esto ocasiona industrialmente.

A pesar de los inconvenientes ya comentados, esta sinterización es de uso común para obtener piezas de alta densidad. Los hornos de sinterización más modernos poseen el nivel de control de temperatura necesario para obtener con éxito una gran densificación sin producir distorsiones. Un beneficio adicional es que la sinterización supersólida es aplicable a polvos bastos, de alta aleación y a materiales con pequeño tamaño de grano para su completa densificación.

### 2.7.2.3 ASPECTOS TECNOLÓGICOS DE LA SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA

En procesos industriales de sinterización en fase líquida, el control dimensional de los compactos es un requisito indispensable. La principal dificultad, a menudo, es asegurar la uniformidad de los cambios dimensionales en componentes de precisión, o con formas complejas. Hay que tener en cuenta que, en ciertos casos, las contracciones lineales llegan hasta el 20 %<sup>[97]</sup>.

Los factores más importantes que afectan a la sinterización en fase líquida son:

- El tamaño de las partículas, ya que la velocidad de densificación mejora con tamaños de partículas menores. Sin embargo, debido a que muchos procesos de sinterizado son largos, los beneficios asociados al pequeño tamaño de partícula pueden perderse, debido al crecimiento microestructural.

- La forma de las partículas, con mayor influencia en la compactación y en la etapa inicial de reordenamiento. Es difícil compactar polvos finos e irregulares debido a que presentan una gran fricción interparticular. Así, bajas densidades iniciales son resultado de polvos irregulares y, a menudo, esto conlleva una baja densidad del compacto sinterizado. Además, los peores resultados en cuanto a uniformidad se presentan con partículas irregulares, lo que deriva en un deterioro de las propiedades mecánicas.

- Homogeneidad y cantidad de aditivo (componente que posibilita la formación de la fase líquida). En la SFL, la densificación es mejor cuanto más uniforme sea la formación de la fase líquida. Esta homogeneidad se ve favorecida a medida que disminuye el tamaño de partícula del aditivo utilizado, siendo de este modo beneficioso una molienda de la mezcla

de polvos previa a la compactación, que favorece además la solubilidad del aditivo y el metal base.

- Temperatura de sinterización. El requerimiento básico para la temperatura de sinterización es que permita la formación de una fase líquida, siendo necesario controlar la combinación tiempo-temperatura para optimizar la densificación y minimizar el crecimiento microestructural. El tiempo óptimo disminuye a medida que se incrementa la temperatura de sinterización, debido a una más rápida difusión y a un mayor contenido de líquido.

- Tiempo de sinterización. El tiempo necesario para obtener compactos totalmente densos depende de varios factores del proceso, pero los más influyentes son la fracción en volumen de líquido y la temperatura de sinterización. Para sistemas de alta relación de solubilidad, con un 15 % de líquido, se suelen recomendar tiempos de sinterizado del orden de 20 min. Para materiales que no densifican completamente, los tiempos prolongados de sinterización benefician en el sentido de que se sigue eliminando porosidad. Sin embargo, tiempos muy largos son, por otro lado, perjudiciales dado que se producen fenómenos de crecimiento de grano <sup>[98]</sup>.

- La atmósfera empleada en la SFL es otro factor relativamente importante, al proteger contra la contaminación superficial durante la sinterización. En muchos sistemas, la mejor densificación y las mejores propiedades se han obtenido llevando a cabo la sinterización en vacío. Otro tipo de atmósferas pueden dejar residuos en los poros, dificultando el paso del flujo líquido. Estos residuos de la atmósfera atrapados en los poros inhiben una total densificación <sup>[99]</sup>. Por tanto, la sinterización en atmósfera inerte o insoluble suele ser más perjudicial que el vacío.

## 2. 8        **CORROSIÓN METÁLICA**

Los materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo discontinuo tienen un elevado potencial para aplicaciones estructurales, debido a sus excelentes propiedades mecánicas combinadas con una baja densidad. Cuando comenzaron a desarrollarse, el interés mostrado por la resistencia a la corrosión era escaso, ya que en este tipo de materiales primaban las propiedades mecánicas <sup>[100,101]</sup>.

Muchas de las propiedades de los MMCs resultan de la combinación de propiedades del refuerzo y de la matriz, pudiendo ser estimadas muchas veces por la regla de las mezclas. Sin embargo, la resistencia a la corrosión no está gobernada por esta regla y, por tanto, puede ser significativamente diferente de lo que cabría esperar a partir del comportamiento a la corrosión de los constituyentes. El efecto del acoplamiento galvánico de diferentes materiales debe ser considerado, y también la naturaleza de la intercara entre el refuerzo y la matriz. Además, contaminantes microestructurales y residuos procedentes de la fabricación también pueden afectar significativamente a la corrosión. En esta Tesis no sólo se pondrá de manifiesto la especial importancia del tipo de refuerzo, si no que podrá comprobarse cómo determinadas impurezas, procedentes del proceso de fabricación del polvo, afectan significativamente a la resistencia a la corrosión de los materiales estudiados.

Previamente a tratar la corrosión de los materiales compuestos de aluminio conviene conocer los distintos procesos de corrosión, las formas en las que se producen, así como el comportamiento del aluminio y sus aleaciones convencionales frente a la corrosión, para a continuación poder analizar de forma más precisa, el efecto de la adición del refuerzo en la resistencia a la corrosión de estos materiales.

### 2.8.1. BASES TEÓRICAS DE LA CORROSIÓN

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o una aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. La Fig. 2.30 muestra un esquema de la clasificación de los procesos de corrosión.

Según el mecanismo	Corrosión Seca	Según la forma	Corrosión Uniforme	Corrosión en Placas Corrosión por Picaduras Corrosión Intergranular Corrosión Bajo Tensión
	Corrosión Electroquímica y/o Galvánica		Corrosión Localizada	

Fig. 2.30 Clasificación de los procesos de corrosión.

Aunque la clasificación de los tipos de corrosión no es algo totalmente consensuado por distintos autores, puesto que esta puede ser definida a partir de distintos aspectos, la mostrada en la Fig. 2.30 proporciona una visión clara de la clasificación en función de los mecanismos que la producen, y en el caso de la corrosión electrofítica de especial interés en esta Tesis, de las distintas formas de corrosión que pueden ser producidas por ella.

Así, si se atiende al mecanismo por el que se produce la corrosión se habla de:

- a) *Corrosión seca*. Se da en los casos en que el metal reacciona con un medio no iónico (oxidación al aire a altas temperaturas). Si se expone una superficie metálica limpia a la acción de oxígeno, el metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos. Se producen reacciones redox sin la intervención de iones en solución, no existiendo corrientes eléctricas que recorran el metal.
- b) *Corrosión electroquímica y/o galvánica*. Esta se da cuando en una misma superficie metálica se produce una diferencia de potencial entre zonas muy próximas entre sí, entre las que se establece una migración electrónica desde la zona de mayor potencial de oxidación, llamada área anódica, a la de menor potencial de oxidación, denominada área catódica.

La mencionada diferencia de potencial en la corrosión electroquímica siempre se inicia por la existencia de heterogeneidades (geométricas o composicionales) en la superficie de los materiales, y dado que no existen superficies perfectas, los procesos de corrosión siempre tendrán lugar en mayor o menor medida. Si bien en la continuidad del proceso de corrosión intervienen muchos factores, su inicio siempre se debe a la existencia de una heterogeneidad superficial. Por ejemplo, en las fundiciones, el grafito será catódico respecto al hierro; microscópicas grietas o incluso bordes de grano son puntos potenciales de inicio de corrosión; y si se dan las condiciones necesarias, incluso una pequeña gota de aceite en la superficie de un material puede hacer que la superficie limpia sea catódica respecto a la sucia.

Si se atiende a la forma en la que se produce la corrosión se habla de:

- a) *Corrosión uniforme*. El ataque se extiende de forma homogénea a toda la superficie metálica, y la penetración media es igual en todos los puntos. Esta es la forma más benigna de corrosión ya que permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales.

- b) *Corrosión en placas*. Incluye casos intermedios entre la corrosión uniforme y la corrosión localizada. El ataque es mayor en algunas zonas, pero se presenta aún como un ataque general.
- c) *Corrosión por picaduras*. El ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivadas, propagándose al interior del metal en forma de canales cilíndricos. Esta, junto con la corrosión intergranular y la corrosión bajo tensión son las formas más peligrosas bajo las cuales puede presentarse la corrosión.
- d) *Corrosión intergranular*. Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano.
- e) *Corrosión bajo tensión*: se presenta cuando un metal está sometido conjuntamente a un medio corrosivo y a acciones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser intergranulares o transgranulares y que se propagan hacia el interior del metal, pudiendo llegar hasta la fractura total.

Dado que en esta Tesis los problemas de corrosión aparecerán en una forma de corrosión concreta, la corrosión por picaduras, y que esta se produce normalmente por corrosión electroquímica, no centraremos en este mecanismo de corrosión.

## **2.8.2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA Y/O GALVÁNICA**

Este mecanismo de corrosión tiene lugar cuando un metal se encuentra en contacto con un medio de conductividad electrolítica, como el agua, soluciones salinas, o la simple humedad de la atmósfera. El caso concreto de corrosión en ambiente salino que nos ocupa en esta Tesis responde a este mecanismo, por lo que nos centraremos en los aspectos generales del mismo.

### **2.8.2.1 CONCEPTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA**

Este tipo de corrosión se produce cuando una o más reacciones electroquímicas se llevan a cabo sobre una superficie metálica, en contacto con un electrolito. Como consecuencia de ello, parte del metal o aleación pasa a un estado no metálico, originando productos de corrosión disueltos o en estado sólido. Estos son originados por la disminución de la energía del sistema, que actúa como fuerza motriz del proceso de corrosión. La

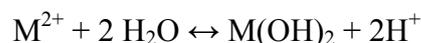
termodinámica analiza y cuantifica dicha variación de energía, y por tanto, la tendencia a la corrosión, pudiendo predecir en qué condiciones el metal es estable y la corrosión no se produce. Estas condiciones para los distintos metales se ven reflejadas en los diagramas de Pourbaix, que representan el potencial del electrodo (o lo que es lo mismo, su tendencia a la corrosión) frente al pH de la solución. Trataremos con dichos diagramas al estudiar la corrosión del aluminio.

Los agentes que intervienen en la corrosión electroquímica son:

- a) *Electrolito*. Líquido conductor en contacto con el metal.
- b) *Ánodo y Cátodo*. El metal o parte de él que se disuelve es denominado ánodo y en él se produce la reacción de oxidación (ganancia de cargas positivas o lo que es lo mismo, pérdida de electrones). De esta forma si se tiene un metal bivalente la reacción que se establece en el ánodo vendrá dada por la ecuación:



Esta reacción proporciona los electrones que serán consumidos en aquella parte del sistema que actúe como cátodo. Por tanto, se definirá el cátodo como el metal, parte de metal o zona del electrolito, donde se consuma los electrones procedentes del ánodo mediante una reacción de reducción. Son varias las posibles reacciones catódicas o de reducción, así, si se toma como ejemplo la corrosión atmosférica donde el electrolito es el agua, en primer lugar el metal disuelto descompone el agua formándose óxidos hidratados (normalmente hidróxidos poco solubles), y generando protones como se muestra en la ecuación:



Estos protones ( $H^+$ ) son los que consumen los electrones, produciéndose la reacción catódica:



Como consecuencia de la buena conductividad de los metales, los electrones migran fácilmente desde las zonas anódicas donde son generados a las zonas catódicas donde son consumidos, pudiendo estar ambas muy alejadas, aunque frecuentemente estas zonas se encuentran muy próximas, creándose una gran cantidad de ánodos y cátodos.

Hay que tener en cuenta para entender el proceso por el que tiene lugar este tipo de corrosión, que todos los metales tienden a disolverse en medios acuosos. En la superficie del metal, los cationes quedan expuestos a los agentes externos como consecuencia de la huida de los electrones hacia el interior. Esto posibilita que la molécula dipolar del agua se adhiera a los cationes a través del oxígeno, produciendo en la interfase metal-electrolito cationes hidratados que igualan las cargas negativas del metal, generándose una diferencia de potencial que detiene el proceso de corrosión. Ahora bien, si los electrones que quedan en el metal son retirados o consumidos por otra reacción química, la disolución del metal se hace continua porque el sistema nunca puede llegar al equilibrio.

La pila galvánica, creada por Luigi Galvani, que transforma la energía química en eléctrica, reúne todos los procesos básicos que intervienen en un proceso corrosivo, siendo idónea para explicar cómo tiene lugar este tipo de corrosión y qué factores le afectan. La pila galvánica mostrada en la Fig. 2.31 está construida en un recipiente que contiene dos electrodos de metales diferentes, en este caso Mg y Cu, conectados entre sí por un conductor eléctrico en el que se intercala un voltímetro. Ambos electrodos se encuentran sumergidos en un electrolito constituido por una disolución de iones de los electrodos. En esta pila los electrones fluyen del Mg al Cu, creando una corriente eléctrica en sentido contrario marcada por el voltímetro. Como consecuencia de la mayor energía libre de formación del hidróxido de magnesio, el Mg se corroe formando hidróxido de Mg, y en el otro electrodo se deposita cobre metal. En este caso el ánodo es el electrodo de magnesio y el cátodo el de cobre.

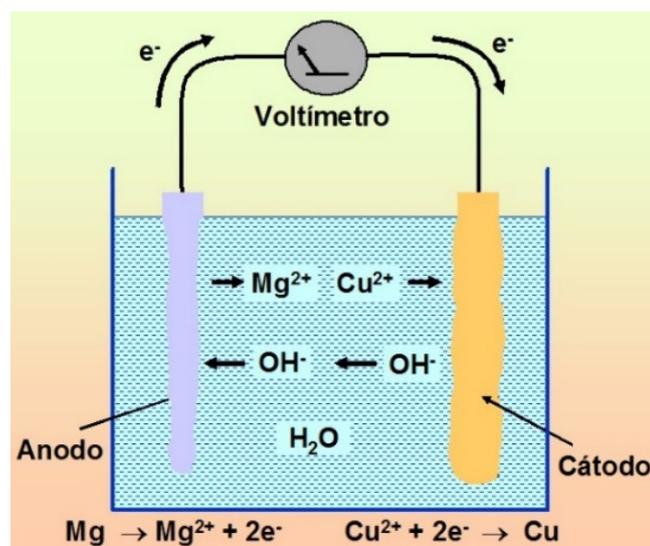


Fig. 2.31 Montaje de una pila electroquímica (pila Galvani).

Según el experimento anterior, cada metal tiene una tendencia diferente a la corrosión en un determinado medio. Así, por ejemplo, mientras que el magnesio es atacado y corroído, el cobre no lo es en este medio. Los potenciales de electrodos miden la tendencia a disolverse de un metal, denominándose potencial normal al del metal sumergido en una solución de sus propios iones a 25 °C con concentración 1 M, formando una pila con el electrodo normal de hidrógeno al que arbitrariamente se le asigna un potencial de cero. Para determinar el potencial de semipila estándar de un electrodo determinado se utilizan dos vasos de precipitados, que contienen disoluciones acuosas separadas por un puente salino, para evitar la mezcla de las disoluciones (Fig. 2.32). En uno de los vasos se sumerge un electrodo del metal cuyo potencial estándar quiere determinarse, en una disolución 1 M de sus iones a 25 °C. En el otro vaso, un electrodo de platino se sumerge en una disolución 1M de iones  $H^+$ , donde se barbotea gas hidrógeno. Un cable en serie con un voltímetro y un interruptor conecta los dos electrodos. Este tipo de pila constituido por dos electrodos sumergidos en una disolución de sus iones, separadas ambas por un puente salino, se conoce con el nombre de pila de Daniel. Cuando el interruptor se cierra, se mide el voltaje entre las dos semipilas. Como el potencial correspondiente a la semipila de hidrógeno:  $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ , recibe arbitrariamente la asignación de voltaje cero, el voltaje de la reacción de la semipila metálica, en este caso de cinc,  $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ , se mide directamente frente al electrodo estándar de hidrógeno.

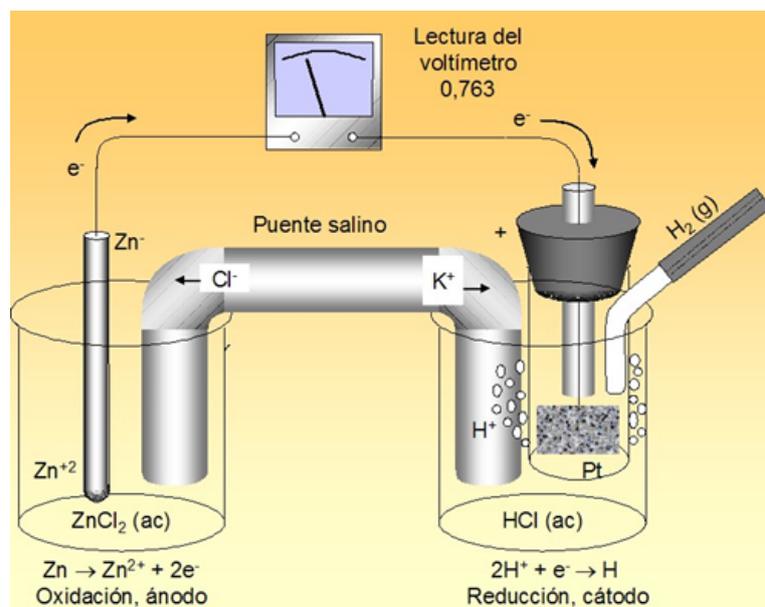


Fig. 2.32 Montaje de pila con electrodo de hidrógeno para determinación de potenciales normales o estándar.

La Tabla 2.5 muestra los potenciales de reducción de semipila de algunos metales, mostrando potenciales negativos los más reactivos que el hidrógeno, y positivos los que presentan menor reactividad que él. En la tabla las reacciones se escriben como semiceldas catódicas, siendo la reacción de semicelda más negativa la que presentará mayor tendencia a la corrosión.

Tabla 2.5 Potenciales normales de reducción de algunos metales.

Reacción de reducción	Potencial de electrodo, E <sup>0</sup>	Reacción de reducción	Potencial de electrodo, E <sup>0</sup>
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.498	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1.200	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.799	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.788	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4(\text{OH})^-$	+0.401	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.150	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662
		$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.363
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714

Hay que tener en cuenta que la tendencia a la corrosión de los distintos metales mostrada por la serie electroquímica de potenciales normales de electrodo, puede alterarse por no cumplirse las condiciones de partida impuestas. Es decir, en un medio corrosivo dado, entre otros aspectos pueden variar la naturaleza del electrolito, la temperatura de éste y las actividades normales de los iones, y como consecuencia de ello si se determinan experimentalmente en un medio dado los potenciales de reducción, estos no coinciden con los potenciales normales de electrodo (E<sup>0</sup>). Estos potenciales determinados en un medio corrosivo dado constituye la denominada serie galvánica, característica del medio en cuestión. La Fig. 2.33 muestra la serie galvánica de los distintos metales en agua de mar, en las condiciones indicadas en la misma, poniendo de manifiesto lo indicado anteriormente.

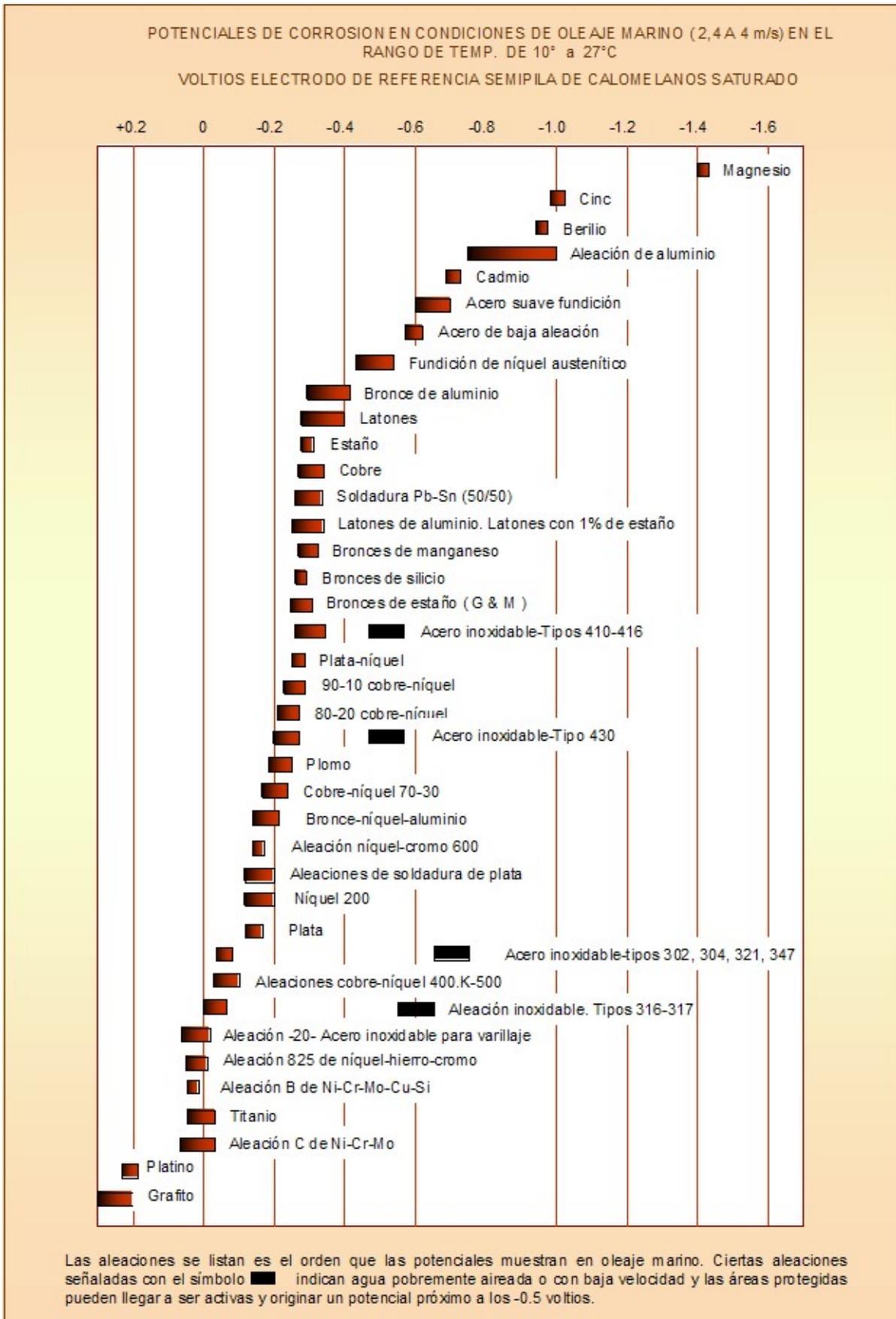


Fig. 2.33 Serie galvánica en agua de mar.

### 2.8.2.2 *ASPECTOS CINÉTICOS DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA*

Si importante es conocer las reacciones de oxidación y reducción que tiene lugar en un proceso de corrosión determinado, también lo es determinar las velocidades de las mismas. Dado que los electrones son liberados por la reacción anódica, y consumidos por la catódica, la velocidad de corrosión puede ser expresada en términos de corriente electroquímica, cuando los dos electrodos se encuentran conectados. De esta forma, si se tiene en cuenta el balance electroquímico, la corriente total que fluye en la reacción catódica debe ser igual, y de signo contrario, a la que fluye en la reacción anódica, pudiendo ser tomada esta corriente como una medida de la velocidad del proceso de corrosión.

Al intentar medir la velocidad de corrosión, uno de los problemas es cómo medir la corriente que fluye en el potencial de corrosión,  $E^0$ , cuando el sistema está estabilizado o en circuito abierto (supóngase un metal sumergido en una solución conteniendo iones de ese metal, en unas condiciones tales que no se corroa, es decir que tenga un potencial de reducción positivo,  $E^0$ ). En estas condiciones, la intensidad de corriente catódica se iguala a la anódica (tantos iones metálicos se disuelven como se depositan en el electrodo metálico, y no hay flujo de electrones neto), estando en equilibrio dinámico, lo que impide su medición por aparatos externos. Evidentemente, distintos electrodos en estas condiciones de equilibrio dinámico presentarán distintas intensidades de corriente, y aunque externamente no se aprecie diferencia pues en cualquier caso la corriente catódica será igual a la anódica, el valor de dicha corriente es muy importante para conocer cómo será el proceso corrosivo cuando, al alejarse del equilibrio, por ejemplo por entrar en contacto con otro metal con un potencial de reducción más positivo, tenga lugar la corrosión. A pesar de la imposibilidad de medir en condiciones de equilibrio, aplicando externamente potenciales lejanos al potencial de corrosión, pueden determinarse las denominadas curvas de polarización catódica y anódica que intervienen en el proceso corrosivo, y determinar a partir de ellas, por algún método, la velocidad de corrosión.

La variación de potencial ( $E$ ) que se produce en un electrodo por el paso de una densidad de corriente ( $I$ ), se conoce como polarización, y se debe a que el electrodo se aleja de las condiciones de equilibrio (por ejemplo porque se conecta a otro metal, que provoca un flujo neto de electrones por corrosión del electrodo). Una curva de polarización es la representación del potencial frente a la densidad de corriente, o al logaritmo de esta ( $\log(I)$ ).

Un ejemplo de las curvas de polarización anódica y catódica se da en la Fig. 2.34. Estos diagramas que representan el potencial frente a la densidad de corriente son denominados diagramas de Evans. El diagrama de Evans mostrado en la Fig. 2.34 a) muestra las curvas de polarización catódica y anódica que se producen en un proceso corrosivo. Para obtenerlas es necesario alejar el sistema de la situación de equilibrio, por ejemplo, conectando el electrodo a una lámina de platino a través de una fuente de energía que genere una diferencia de potencial entre los dos electrodos. Si la diferencia de potencial provoca la deposición de iones metálicos en el electrodo se obtendrá la curva de reducción o catódica, y si cambia de signo la diferencia de potencial, y se provoca la disolución de los iones, se obtendrá la curva de oxidación o anódica. Con el fin de simplificar el diagrama, es usual representar las ecuaciones de reducción y oxidación en un mismo cuadrante tal como aparece en la Fig. 2.34 b). Como se observa, para  $I > I^0$  (siendo  $I^0$  la densidad de corriente de intercambio, es decir, a circuito abierto o en el potencial de corrosión  $E^0$ ), la polarización de reducción es positiva ( $E > E^0$ ) en el ánodo (reacción de oxidación), ya que la reacción se desplaza hacia la disolución del metal, y con ello la tendencia a la reducción para reestablecer el equilibrio, por lo que aumenta el potencial de reducción, y en consecuencia  $E - E^0 > 0$ . Por su parte, la polarización de reducción en el cátodo (reacción de reducción) es siempre negativa.

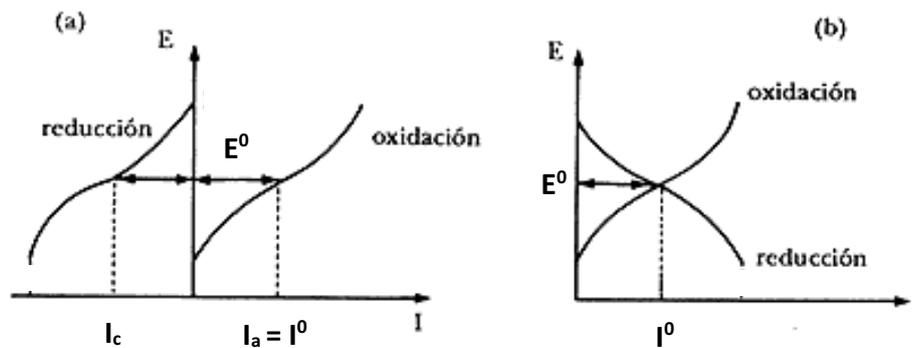


Fig. 2.34 Diagramas de Evans: a) normal y b) simplificado de un electrodo con potencial de reducción positivo.

Una situación diferente ocurriría si el electrodo considerado sumergido en una solución conteniendo iones de ese metal, sí se corroyese, es decir que tuviese un potencial de reducción negativo. En estas condiciones habrá un flujo de electrones, disolviéndose el metal y desprendiéndose hidrógeno gaseoso en las zonas del electrodo actuando como cátodos. Al haber corrosión, ambos sistemas se polarizan y alcanzan un potencial común,

$E_{\text{corr}}$ , con una corriente anódica de disolución igual a la corriente catódica que provoca el desprendimiento de hidrógeno, de valor  $i_{\text{corr}}$  (Fig. 2.35). Hay que tener en cuenta que cuando se produce corrosión de un metal en un determinado medio, pueden darse más de una reacción de oxidación y de reducción, postulando la teoría del potencial mixto que las reacciones de oxidación y reducción se producen a igual velocidad sobre la superficie metálica, y por tanto los electrones generados por todas las reacciones anódicas son consumidos por las correspondientes reacciones de reducción o catódicas. Estas reacciones se producen a un potencial común, distinto de  $E^0$ , que es el conocido potencial mixto o potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , siendo la corriente de intercambio, la densidad de corriente de corrosión,  $i_{\text{corr}}$ .

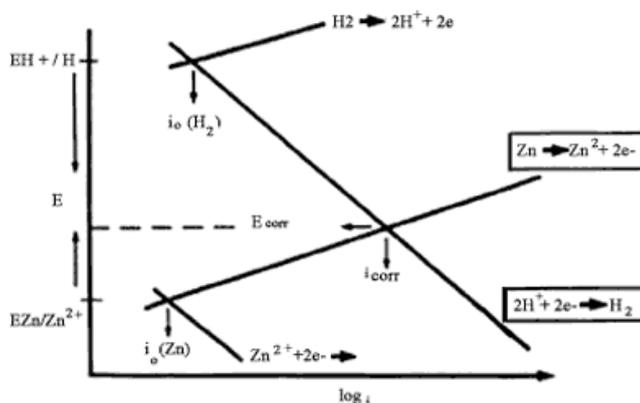


Fig. 2.35 Diagramas de Evans de un electrodo con potencial de reducción negativo.

En la experiencia anterior, el valor de la velocidad de corrosión,  $i_{\text{corr}}$ , puede verse afectado por diversos factores: (i) la fuerza electromotriz del sistema, o diferencia de potencial entre los electrodos, aumentando la velocidad de corrosión para mayor fuerza electromotriz, Fig. 2.36 a); (ii) como no podía ser de otra manera, la densidad de corriente de intercambio del electrodo metálico,  $I^0$ , debe afectar, lo que pone de manifiesto que no es igual de fácil que se desprenda hidrógeno en la superficie de distintos electrodos, así como (iii) la pendiente de las líneas en el diagrama, lo que representa la facilidad para transferir cargas cuando un electrodo se aleja de las condiciones de equilibrio, produciendo la reacción catódica con mayor potencial de equilibrio una menor densidad de corrosión, a pesar de la mayor fuerza electromotriz impulsora del proceso Fig. 2.36 b); y (iv) la variación de la velocidad en las reacciones catódicas y anódicas, Fig. 2.36 c). En esta última figura se muestra cómo influye el cambio de la velocidad de corrosión de la curva anódica para una misma reacción catódica, y viceversa. Se observa que los cambios en la cinética de la reacción anódica se reflejan en una rápida variación del  $E_{\text{corr}}$ , pero tienen poco efecto en la

$i_{\text{corr}}$ , por su parte, los cambios en la cinética de la reacción catódica tienen un gran impacto en la  $i_{\text{corr}}$ , pero poco efecto sobre el potencial de corrosión.

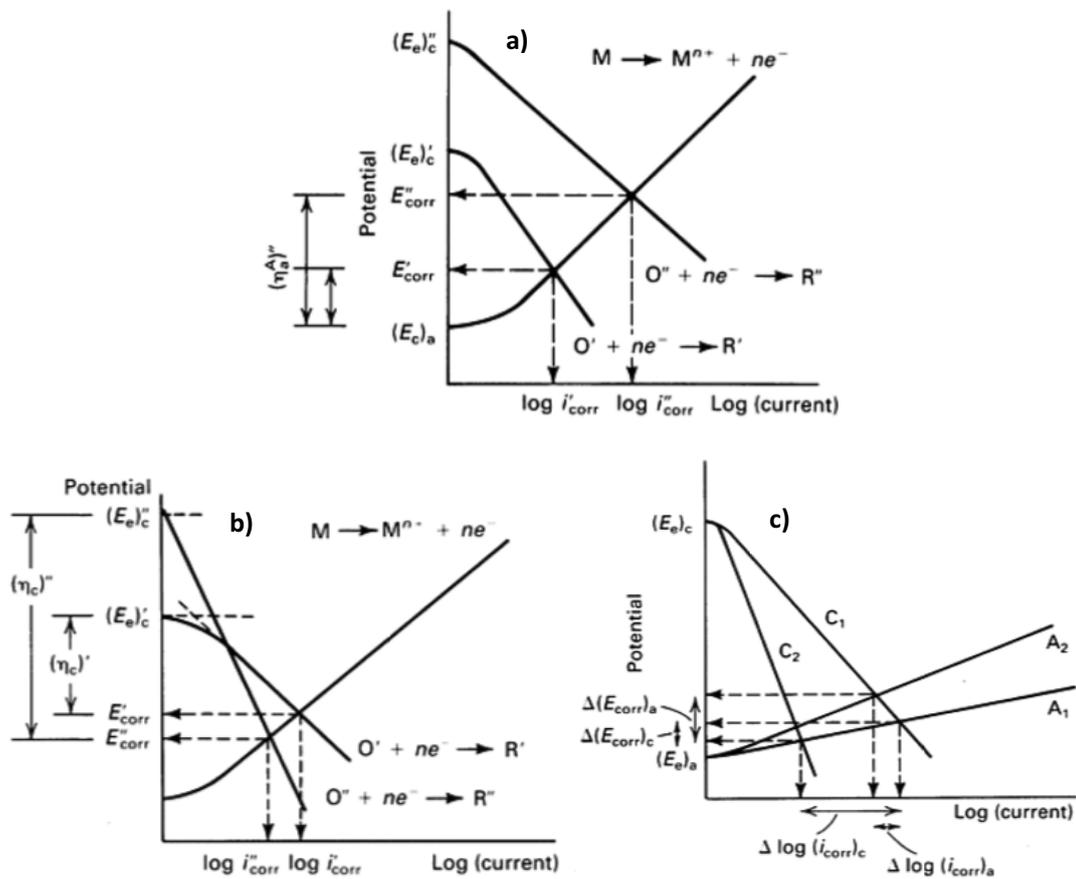


Fig. 2.36 Diagramas de Evans mostrando: a) la disolución de un metal acoplado por separado a dos reacciones catódicas con diferentes potenciales de equilibrio, b) el efecto conjunto del coeficiente de Tafel y la corriente de intercambio, y c) el impacto que producen sobre  $i_{\text{corr}}$  y  $E_{\text{corr}}$ , los cambios en la cinética de las reacciones anódicas y catódicas.

No debe pasarse por alto la forma de la representación de la Fig. 2.35 y Fig. 2.36. Se observa que ahora aparecen líneas rectas en el diagrama, y esto es consecuencia del tipo de representación, donde en el eje de abscisas se emplea el  $\log(I)$ .

En 1905, Julius Tafel dedujo experimentalmente que en muchos sistemas se cumplía que el sobrepotencial mantenía una relación lineal con el  $\log(I)$ :

$$\eta = a \pm b \cdot \log(I)$$

donde  $a$  es una constante relacionada con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas bajo condiciones de equilibrio ( $I^0$ ), y  $b$  otra constante denominada pendiente de Tafel. La

pendiente es positiva en la rama anódica y negativa en la catódica, y es función de factores que influyen en el transporte de cargas, que es inherente al metal y depende de la concentración de iones y de la temperatura del sistema.

Ahora bien, la ecuación de Tafel es válida solo cuando las velocidades de las reacciones anódicas o catódicas están limitadas por la transferencia de electrones del metal al electrolito en la interfase metal-electrolito. Se dice en este caso que el valor de la polarización o sobrepotencial está controlado por activación. Sin embargo, si la velocidad de las reacciones depende de la disponibilidad de reactivos en la superficie del electrodo, o de la velocidad con que se difunden a la solución los productos formados, la ecuación de Tafel no será de completa aplicación, y se dirá que existe polarización por concentración. Una u otra conducta dependerá del sobrepotencial aplicado: la polarización por activación predomina a altos sobrepotenciales, mientras que la polarización por concentración predomina en las cercanías del potencial de corrosión, es decir, a sobrepotenciales bajos, esto último como consecuencia del aumento de los productos depositados y la disminución de los reactivos. Esto implica que es necesario un mayor sobrepotencial que el que predice la relación de Tafel para poder seguir sosteniendo una corriente dada.

Según lo anterior, para condiciones restrictivas de disponibilidad de reactivos (polarización por concentración), se alcanza un valor límite de corriente que no se incrementa ni para mayores sobrepotenciales (Fig. 2.37).

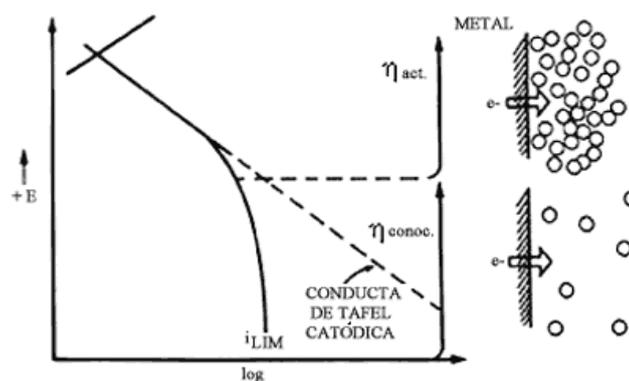


Fig. 2.37 Diagrama de Evans donde se muestra el valor límite de corriente consecuencia de la polarización por concentración.

La importancia práctica de esto radica en que, lo más común, es que la polarización por concentración afecte a la reacción catódica, debido, por ejemplo, al abastecimiento de  $H^+$ .

En la Fig. 2.38 a) se muestra cómo cuando  $i_{Lim}$  es grande la polarización por concentración no es importante, ya que la curva anódica y catódica se intersectan en la región de Tafel, pero si  $i_{Lim}$  es pequeña, como en la Fig. 2.38 b), las dos curvas se intersectan en la región controlada por la disponibilidad de reactivos en el cátodo, por lo que la velocidad de corrosión será menor.

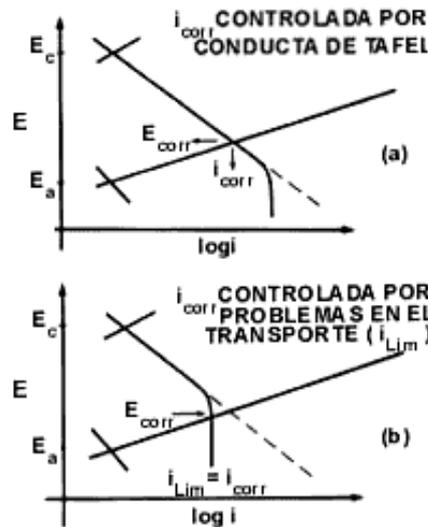


Fig. 2.38 Diagramas de Evans donde se muestra a) un proceso de corrosión de acuerdo a la predicción de Tafel y b) otro en el que la polarización por concentración disminuye la velocidad de corrosión.

Los métodos electroquímicos en los estudios de corrosión se basan en la medición del  $i_{corr}$ . Sin embargo, la equivalencia de corriente entre las semirreacciones de reducción y oxidación en el potencial mixto,  $E_{corr}$ , impide la medida directa del  $i_{corr}$ , pues instrumentalmente no se mide corriente alguna al compensarse externamente las intensidades de distinto signo. Para obtener información que permita estimar la intensidad de corrosión, es preciso imponer una alteración del sistema que rompa la mencionada equivalencia. Esto se logra con los ensayos de polarización, forzando el desplazamiento del potencial del punto de equilibrio, de manera que instrumentalmente pueda medirse una corriente total. Las curvas que se obtienen, reflejan la relación entre el potencial impuesto y la densidad de corriente, y se conocen como curvas de polarización del sistema, Fig. 2.39.

La Fig. 2.39 muestra una porción de las curvas que se obtienen al imponer un potencial diferente al  $E_{corr}$ . Se observa que cuanto más cercano sea el potencial a  $E_{corr}$ , el valor de  $i$  tiende a cero, puesto que en dicho punto la densidad de corriente neta tiende a cero.

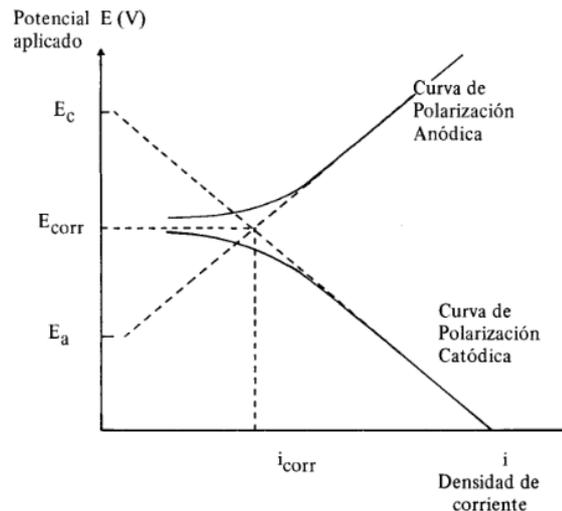


Fig. 2.39 Curvas de polarización experimentales, y comparación con las curvas teóricas (a trazos).

Extrapolando los segmentos lineales de la curva anódica y catódica, e intersectándolas, se puede determinar el valor de  $i_{corr}$  para un metal en un medio agresivo determinado. Todos los métodos electroquímicos de estudio de la corrosión se basan en ensayos de polarización. Existen dos procedimientos para la medición del  $i_{corr}$  mediante la extrapolación de las regiones de Tafel: el método potencioestático, que consiste en imponer al sistema un potencial determinado y registrar la lectura de corriente respectiva, y el método galvanostático, que consiste en aplicar una determinada intensidad de corriente y registrar el potencial respectivo. Los ensayos realizados en esta Tesis para la determinación del potencial de corrosión han sido ensayos potencioestáticos, donde se impone un potencial y se registra la densidad de corriente producida. A partir de ellos determinaremos el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , y intensidad de corriente  $i_{corr}$ .

Determinada la densidad de corriente, y aplicando la ley de Faraday es posible determinar la velocidad de corrosión que se produce en un determinado medio. A partir de la densidad de corrosión determinada,  $i_{corr}$ , se obtendrá la velocidad de corrosión a través de la ecuación:

$$V_{corr} = \frac{i_{corr}}{nF}$$

donde  $n$  es el número de electrones de intercambiados y  $F$  equivale a 96500 C.

### 2.8.2.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN REALES DE MATERIALES ACTIVOS Y ACTIVO-PASIVOS

Puede concluirse, que mediante el trazado de las curvas de polarización catódica y anódica es posible obtener una medida de la velocidad de corrosión. Sin embargo, hay que tener presente que puesto que la densidad de corriente viene dada en función del área catódica y anódica, si estas no son iguales, entonces la densidad de corrosión  $i_a \neq i_c \neq i_{corr}$ . En el caso de corrosión localizada esto es lo que sucede, y como consecuencia de ello se hace necesario diferenciar las curvas de polarización anódicas de un metal activo, que presenta normalmente corrosión generalizada, y las de un metal activo-pasivo, típicas de materiales susceptibles de presentar corrosión localizada.

En algunos metales, la disolución del metal en un medio corrosivo produce productos de corrosión, generalmente óxidos insolubles, que dan lugar a la formación de una capa de óxido impermeable y uniforme. Estos óxidos impiden o dificultan la continuidad del proceso de corrosión. Metales como el aluminio o el cobre permanecen inalterables en las mismas condiciones que otros se corroen. La razón radica en la calidad del óxido que forman. Estos metales se combinan con el oxígeno sin incremento del volumen, creando una capa adherente que los protege de una corrosión mayor. Se dice entonces que el metal se ha pasivado, y son denominados materiales activo-pasivos, frente a los materiales que presentan una disolución continuada del metal en el medio, que son denominados metales activos.

Si se considera el comportamiento en una disolución ácida de un metal que no se pasiva, con un potencial correspondiente al punto A (Fig. 2.40), cuando el potencial de corrosión se hace más noble (aumenta), la velocidad de corrosión se incrementa exponencialmente.

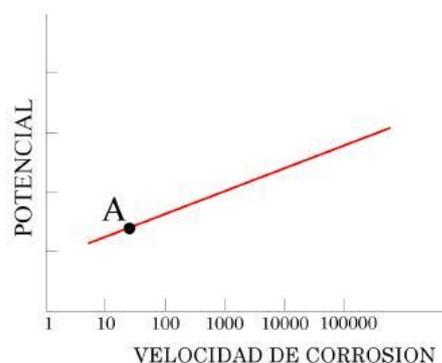


Fig. 2.40 Velocidad de corrosión de un metal en función del potencial de corrosión.

Sin embargo, si se estudia el comportamiento típico de un metal que se pasiva, las curvas muestran tres regiones: activa, pasiva y transpasiva, como se muestra en la Fig. 2.41.

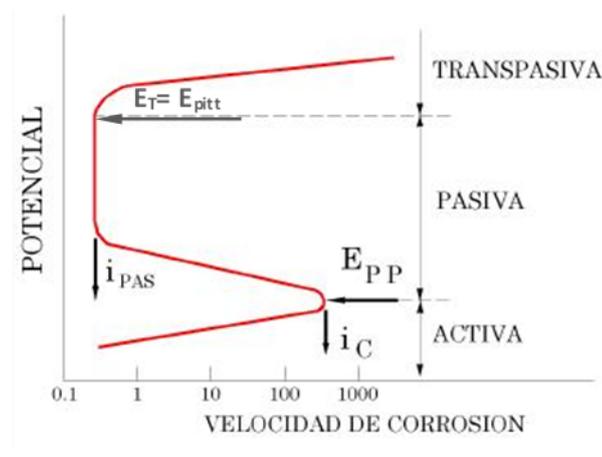


Fig. 2.41 Velocidad de corrosión de un metal activo-pasivo en función del potencial de corrosión.

Inicialmente, el comportamiento de este material es idéntico al de un metal normal (región activa); ligeros incrementos en el potencial causan un rápido aumento de la velocidad de corrosión. Sin embargo, a potenciales más nobles la velocidad de disolución comienza a disminuir. Al potencial en el que se produce esta disminución de la velocidad de disolución se le denomina potencial de pasivación ( $E_{PP}$ ), y a él corresponde para cada sistema metal/medio una densidad de corriente crítica de pasivación,  $i_C$ . Este potencial es el comienzo de la zona o región pasiva, con una densidad de corriente varios órdenes de magnitud inferiores a  $i_C$ , y que permanece esencialmente independiente del potencial entre amplios márgenes de esta variable; es la denominada densidad residual de pasivación, o simplemente densidad de corriente del estado pasivo,  $i_{PAS}$ .

Finalmente, a potenciales muy positivos, la velocidad de corrosión se incrementa de nuevo con el aumento de potencial, a partir de un potencial  $E_T$  (denominado usualmente potencial de transpasivación o potencial de picaduras,  $E_{pitt}$ ), entrando en la región transpasiva.

Aunque la tendencia a la pasivación se pone de manifiesto por el curso característico de las curvas de polarización anódica de los metales y aleaciones pasivables, para comprender mejor cómo se comportan en la práctica, estas deben combinarse con la curva de polarización de la semicelda catódica, para encontrar por intercepción de ambas las condiciones de funcionamiento del sistema en estado estacionario. En la Fig. 2.42 se ilustran

los casos que pueden ocurrir cuando un material pasivable se expone a medios corrosivos ácidos o neutros.

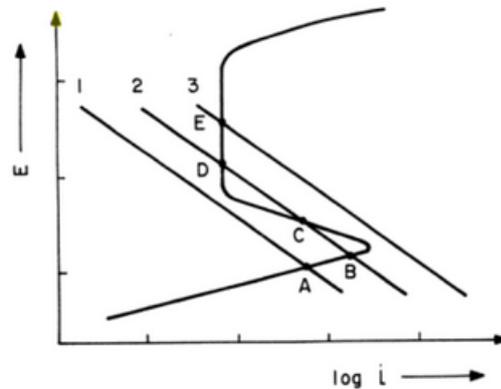


Fig. 2.42 Corte de las curvas catódicas con la anódica producidas en medios ácidos o neutros en un metal pasivable.

Supóngase que la reducción de  $H^+$  catódica en medios ácidos tiene lugar a tres densidades de intercambio diferentes, dando lugar a las curvas catódicas 1, 2 y 3 que se presentan en la figura Fig. 2.42. En el primer caso el metal se corroe rápidamente en el estado activo, y la pasivación es imposible. La curva catódica 2, es particularmente interesante, porque existen tres posibles puntos donde se igualan las velocidades de oxidación y reducción, cumpliéndose la teoría de los potenciales mixtos. Sin embargo, el punto C, al que le corresponde una resistencia negativa, porque disminuye la intensidad con el aumento de potencial, es eléctricamente inestable y el sistema evoluciona hacia los puntos B y D, en las regiones activas y pasivas respectivamente. El sistema puede existir en las mismas condiciones, en un estado pasivo inestable y en otro activo. En el punto D se conservará la pasividad ya adquirida, y en el B el material permanecerá en el estado activo, corroyéndose a alta velocidad.

En la curva 3, solo se presentará un punto estable, E, que garantiza la pasividad, ya que incluso partiendo de un material activo, éste se pasivará espontáneamente porque la curva catódica es capaz de compensar el potencial de pasivación,  $E_{pp}$ . El sistema no puede volverse activo y presentará siempre una densidad de corriente muy baja.

Por otra parte, si se estudia el comportamiento ante un aumento del poder oxidante, bien por concentraciones crecientes, bien por el aumento del carácter de éste, el potencial de equilibrio de la reacción catódica de reducción, tiende a desplazarse a valores más positivos (Fig. 2.43). Los sistemas presentados por las curvas 1, 2 y 3, pueden asimilarse a los estados

descritos en la Fig. 2.42, dando lugar como en ellos, a un estado permanentemente activo, a una pasividad inestable y una estable, respectivamente.

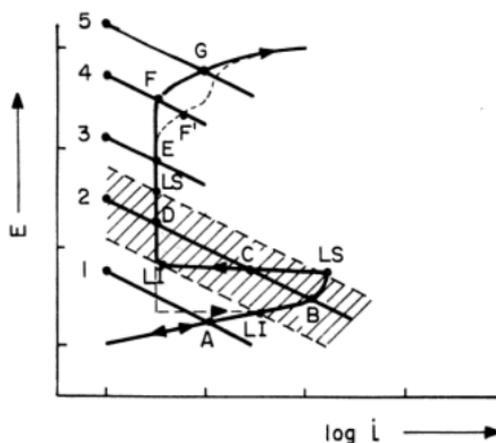


Fig. 2.43 Efecto de la concentración de oxidantes sobre el comportamiento electroquímico de materiales activo- pasivos.

Si se aumenta más la concentración de oxidante llega un momento en que comienza a dispararse la intensidad, al penetrar en la zona transpasiva, como consecuencia del aumento de la corrosión por la producción de óxidos de corrosión solubles <sup>[102]</sup>.

Como se ha indicado anteriormente, el aluminio y sus aleaciones pueden presentar este comportamiento de ruptura de la capa pasiva en soluciones salinas. En este tipo de soluciones se produce una corrosión localizada, denominada corrosión por picaduras.

Puesto que uno de los objetivos de esta Tesis es el estudio de la resistencia a la corrosión por picaduras en materiales pulvimetalúrgicos de base aluminio, se analizará a continuación las curvas de polarización experimentales, así como las técnicas potencioestáticas utilizadas para el trazado de las mismas, pudiéndose obtener de esta forma el potencial de corrosión y el potencial de picaduras, que serán dos de los parámetros que se utilizarán en la determinación de la susceptibilidad a la corrosión de estos materiales.

### 2.8.3. CORROSIÓN POR PICADURAS

En la corrosión por picaduras, el proceso anódico se concentra en un área muy pequeña, alcanzándose densidades de corriente muy elevadas. Lo que interesa para que esto

no se produzca es que la zona anódica sea lo más grande posible (corrosión generalizada), consiguiéndose de esta forma una densidad de corriente pequeña.

Si la semicelda anódica está aislada, la concentración de iones metálicos disueltos por el proceso de corrosión crecerá en la vecindad del ánodo, y el potencial disminuirá hasta que se detenga el proceso. Sin embargo, muchas veces los productos de corrosión (generalmente óxidos hidratados), poco solubles, precipitan dejando al electrolito libre para recibir más cationes. Estos óxidos podrán precipitar sobre el metal protegiéndolo, sobre todo si recubren la zona anódica aislándola del oxígeno, pero para que esto ocurra será necesario que la película de óxido producida sea impermeable (metales pasivos).

Habitualmente, los óxidos producidos suelen ser permeables, y permiten a los iones migrar osmóticamente. Si estos encuentran las condiciones propicias para migrar crean más hidróxidos, formando una cubierta mayor, y se genera un “pozo” microscópico debajo donde el electrolito será ácido, favoreciendo la disolución del metal. Este proceso seguiría produciéndose continuamente de tal forma que la picadura producida puede atravesar el metal. Es por ello que el comportamiento a corrosión por picaduras, en las aleaciones propensas a ellas, es de vital importancia.

Las curvas de polarización anódicas típicas de los materiales pasivables sufren cambios cuando aumenta la concentración de iones agresivos como los cloruros. Una curva de polarización cíclica experimental, típica de materiales que sufren corrosión por picaduras, es la que se muestra en la Fig. 2.44. En ella, igual que en las presentadas genéricamente para los materiales pasivables, se presenta un amplio rango de potenciales por debajo del potencial de picadura  $E_{pitt}$  (denominado con anterioridad potencial de transpasivación), donde la intensidad de corriente se mantiene en valores bajos, es decir, el material a estos potenciales se encontraría pasivado. Para potenciales mayores al de picadura, la capa pasivada se rompe por la acción de los iones cloruros, aumentando la intensidad de corrosión. La entrada del anión agresivo en la red reticular del óxido la distorsiona y establece canales de comunicación entre la superficie del material metálico y el medio agresivo. Para que se produzca el fenómeno de ataque por picadura se requiere, por tanto, además de un anión agresivo que rompa localmente la película pasiva, que el material opere por encima de un cierto valor de potencial que es el potencial de picadura ya mencionado,  $E_{pitt}$ .

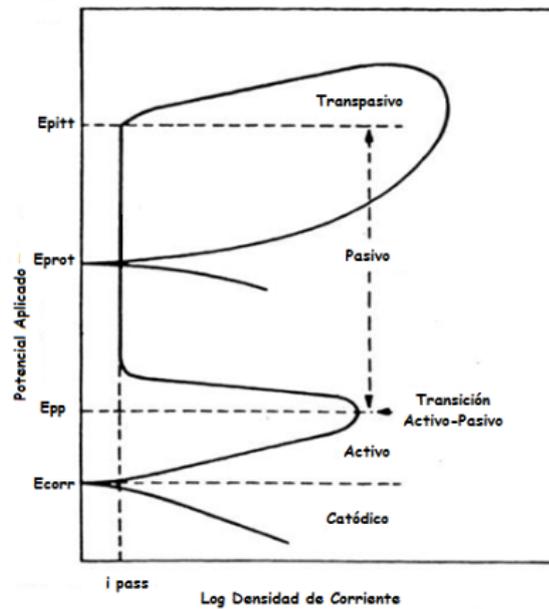


Fig. 2.44 Esquema de curva de polarización obtenida en un acero inoxidable<sup>[103]</sup>.

El barrido de vuelta de la curva de polarización cíclica determina el comportamiento del material pasivable. Así, si se vuelve a centrar la atención en la curva de polarización obtenida para el acero inoxidable, Fig. 2.44, una vez alcanzado el potencial de picadura la densidad de corriente sigue subiendo y en el barrido de vuelta la curva de polarización corta a la zona pasiva. Esto indica que si bien a potenciales más nobles que  $E_{pitt}$ , donde se produce la nucleación y crecimiento del picado, nuevas picaduras pueden iniciarse y las existentes pueden propagarse, a partir de un determinado potencial, denominado potencial de repasivación,  $E_{prot}$ , las picaduras iniciadas se detienen por pasivación de las mismas, es decir, se reconstruye la capa pasivada, y es por lo que es denominado potencial de repasivación. Entre la  $E_{pitt}$  y la  $E_{prot}$ , no pueden iniciarse picaduras pero aquellas existentes pueden continuar y propagarse. A potenciales más menores que  $E_{prot}$ , no pueden ni iniciarse ni propagarse nuevas picaduras.

Sin embargo, si en el barrido de vuelta la curva sigue bajando hasta valores que tienden al potencial de corrosión o inferiores a él, el proceso de picado se sigue produciendo y el crecimiento del picado solo se detiene al volver al equilibrio o por protección catódica. Este comportamiento es el que exhibe el acero inoxidable 304 mostrado en la Fig. 2.45. En los aceros corrugados tipo 304 aparecen picaduras sólo tras imponer sobrepotenciales anódicos de unos 850 mV y este ataque localizado, una vez iniciado, da lugar a picaduras grandes y difíciles de repasar<sup>[104]</sup>. En este caso el material presenta una alta susceptibilidad a la corrosión por picadura.

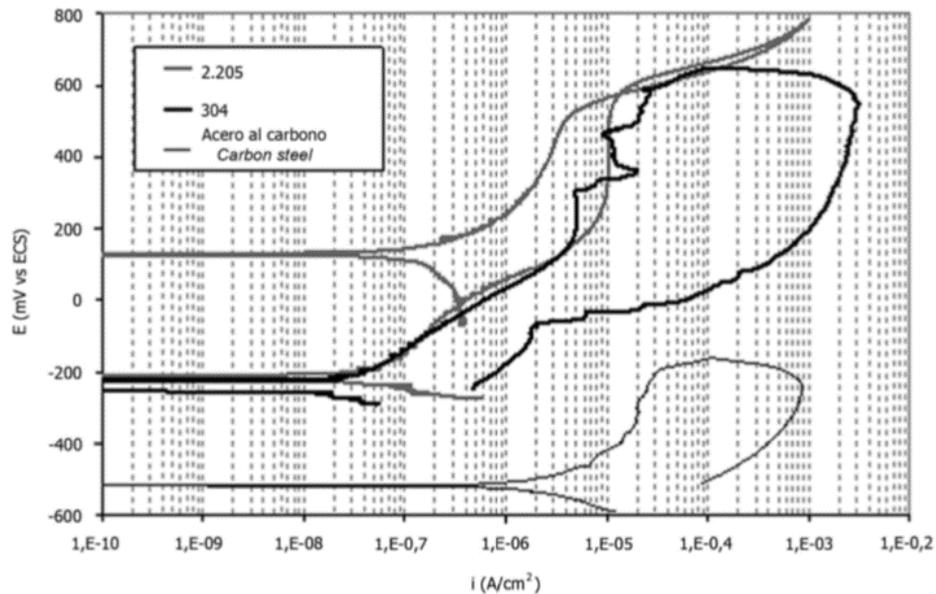


Fig. 2.45 Curvas de polarización en disoluciones saturadas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con 0,5% de NaCl correspondientes a los aceros inoxidables 2205 y 304 y a un acero al carbono.

Por último, el material pasivable puede exhibir el comportamiento que presenta el acero inoxidable 2205, mostrado en la Fig. 2.45. En la curva que representa el comportamiento de este acero, durante el barrido de vuelta la intensidad de corrosión disminuye a potenciales superiores cortando a la curva de ida en la zona transpasiva. Esto es indicativo de una baja susceptibilidad al picado por lo que podría decirse que es inmune al mismo [104].

En los materiales objeto de esta Tesis las curvas de polarización cíclica obtenidas para cada uno de ellos determinarán la menor o mayor tendencia de los mismos a la corrosión localizada por picado.

#### 2.8.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS USADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CORROSIÓN LOCALIZADA

Las técnicas electroquímicas utilizadas para el estudio de la corrosión localizada consisten básicamente en la polarización de la muestra de estudio, donde se fuerza al material a salir de su estado de equilibrio de potencial o corriente, mientras se registra la respuesta de corriente o potencial, respectivamente. Los resultados obtenidos por estas técnicas permiten obtener información valiosa como la velocidad de corrosión, el rango de pasividad de un material y la tendencia a la picadura entre otras [105]. En esta Tesis se emplea, como se indicó

anteriormente, métodos potencioestáticos donde se varía externamente el potencial y se mide la respuesta de la corriente.

Varios investigadores <sup>[106,107]</sup> coinciden en que el estudio de la corrosión por picaduras resulta de gran dificultad, debido a las características estocásticas probabilísticas del proceso. El método electroquímico de mayor uso para la determinación del potencial de picadura, y la susceptibilidad a la corrosión localizada, es la técnica de polarización cíclica potenciodinámica (PCP). Este es un método de gran utilidad a la hora de estudiar la susceptibilidad a la corrosión localizada como picaduras y hendiduras, así como el análisis de la repasivación del material en medio acuoso. La polarización del sistema consiste en el barrido del potencial del electrodo de trabajo en el rango anódico del sistema. La variación del potencial se realiza a una velocidad constante, mientras se adquiere a tiempo real la densidad de corriente de respuesta del material en estudio. El término cíclico del ensayo se refiere al cambio del barrido del potencial hacia valores catódicos al alcanzar una densidad de corriente determinada. La medición del potencial se realiza respecto a un electrodo de referencia, siendo usados en gran medida el de calomelanos saturado, para el hierro, cobalto y níquel <sup>[108]</sup>, y el de Ag/AgCl saturado para el caso del aluminio <sup>[109]</sup>.

Las características estocásticas probabilísticas de este proceso de corrosión hace especialmente necesario en este tipo de ensayos el empleo de las mismas condiciones iniciales, para que así se reproduzcan en la medida de lo posible los valores de potenciales de corrosión y picado. Estas condiciones de partida no solo hacen referencia a los parámetros de ensayos, sino también a las características de la muestra. Dado que los materiales objetos de estudio en esta Tesis han sido realizados por métodos pulvimetalúrgicos, materiales con la misma composición del polvo de partida pueden producir probetas con pequeñas variaciones de porosidad, lo que originará una disminución de la reproducibilidad del ensayo, que se traducirá en un rango de valores de potenciales de corrosión y picado algo mayores.

### **2.8.5. CORROSION DE ALUMINIO Y SUS ALEACIONES**

El aluminio es un metal altamente reactivo, presentando solo mayores reactividades metales como el berilio y el magnesio. La alta resistencia a la corrosión mostrada por el

aluminio se debe a la formación de una película compacta y adherente de óxido formada superficialmente capaz de regenerarse en la mayoría de ambientes.

En superficies recién devastadas, unos pocos minutos bastan para que se forme una capa inicial de óxido de aluminio de aproximadamente 1 nm de espesor, con una alta capacidad de protección, pudiendo llegar a alcanzar varias decenas de nanómetros con el paso de los años si se encuentra en contacto con la atmósfera. Sin embargo, en el caso de contacto con soluciones aireadas se produce una capa de óxido de unos 5 nm de espesor, constituida principalmente por óxidos amorfos <sup>[110]</sup>.

El carácter compacto y adherente de ésta película formada sobre la superficie del aluminio se debe a su mayor volumen molecular. Esto hace que dicha capa se encuentre en un estado de compresión proporcionando una buena adherencia, y haciendo que esta soporte una cierta deformación del sustrato sin romperse.

Durante la formación de esta capa pasivada, el primer compuesto formado es el hidróxido de aluminio que se hidrata con el tiempo dando lugar a un óxido hidratado o mezcla de distintos óxidos. Esta película cuyo espesor depende del pH y temperatura del medio, puede llegar a alcanzar espesores de 50 Å, y está constituida por dos capas; una interna y otra externa <sup>[111]</sup>. La capa interna está formada por alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); esta es la que está en contacto con el metal, y es compacta y amorfa. Su grosor viene dado en función de la temperatura del entorno, independientemente de que el aluminio esté expuesto al oxígeno, aire seco o aire húmedo. La capa más externa es más gruesa y se produce por la reacción entre el medio y la capa interna. Esta está constituida por dos óxidos de aluminio hidratados (boehmita y hidrargelita), cuya espesor depende principalmente de la temperatura <sup>[112]</sup>.

Muchas de las interpretaciones sobre los procesos de corrosión de Al han sido desarrolladas en términos de las propiedades químicas de estas dos capas de óxido. En ellas el proceso de corrosión viene condicionado por la estabilidad de estas capas pasivas, reflejadas en el correspondiente diagrama de Pourbaix, Fig. 2.46. Según este, el aluminio permanece pasivado o protegido en el intervalo de pH entre 4 y 8.5 (estabilidad de la hidrargelita), siendo únicamente posibles fenómenos de corrosión localizada (picaduras y corrosión intergranular). Fuera de dicho intervalo, la capa de óxido se disuelve por corrosión uniforme, resultando más grave en medio ácido que en medio alcalino.

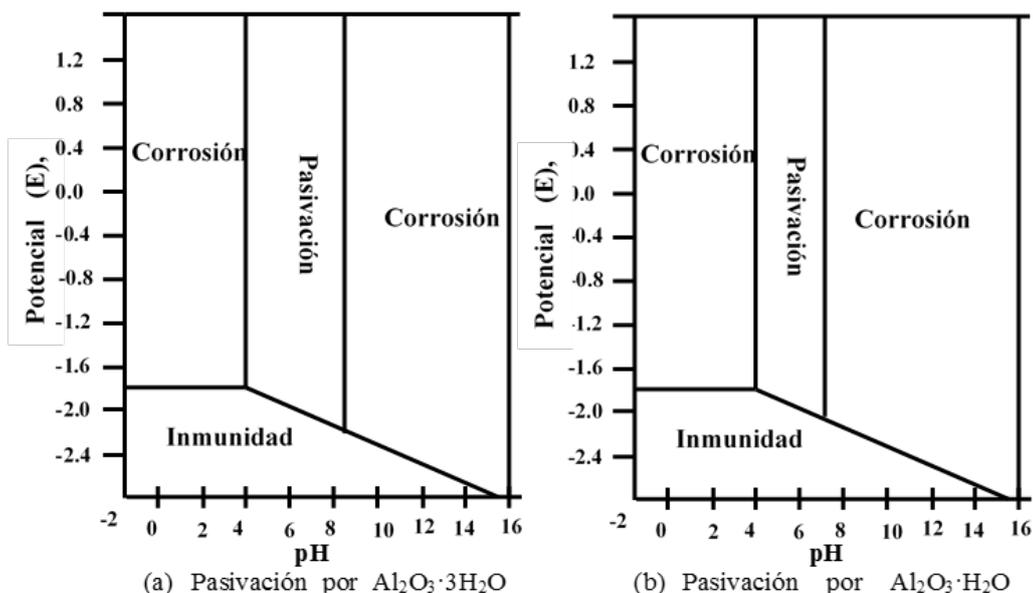


Fig. 2.46 Diagramas Pourbaix, donde se muestra la pasivación del aluminio por las películas de (a) hidrargerita y (b) boehmita.

Estos límites de pH pueden variar con la temperatura, con la naturaleza específica del óxido presente y por la presencia de sustancias que puedan formar complejos con el aluminio. Fuera de estos límites, el aluminio se corroe debido a que su óxido se disuelve dando lugar a iones  $\text{Al}^{3+}$  inicialmente, e iones  $\text{AlO}_2^-$  posteriormente <sup>[113]</sup>.

Sin embargo, el fenómeno de corrosión más importante para el aluminio y sus aleaciones no es el ataque generalizado, sino la corrosión por picadura, ya que el ataque se localiza en un área muy reducida profundizando con mucha mayor rapidez.

Este tipo de ataque, como ya ha sido indicado con anterioridad, sólo se produce cuando el material opera a un potencial superior a un cierto valor crítico, que se conoce como potencial de picadura ( $E_{\text{pitt}}$ ). Su valor depende de varios factores: tipo de anión agresivo y su concentración, composición del material metálico, pH, temperatura y geometría de la superficie.

Normalmente el anión agresivo es un ión haluro, debido a que con otro tipo de aniones no se llega a superar el potencial de picadura. Es usual el ataque por el ion  $\text{Cl}^-$ , por el uso habitual de estas aleaciones en aplicaciones próximas al agua de mar.

Estudios realizados muestran que el desarrollo de la corrosión por picadura involucra varias etapas que se producen de forma consecutiva, y que pueden enumerarse como <sup>[114]</sup>:

- 1) *Primera etapa*: involucra reacciones que ocurren en la capa pasivada superficial.
- 2) *Segunda etapa*: viene establecida por los procesos que se originan en la capa interna una vez rota la externa.
- 3) *Tercera etapa*: se produce la formación de picaduras metaestables a potenciales inferiores al potencial de picaduras, que se repasivan.
- 4) *Cuarta etapa*: última etapa que se produce a potenciales superiores al de picaduras, y en ella se crean picaduras estables que siguen creciendo con el aumento de potencial, a la vez que se nuclean nuevas.

Las dos primeras etapas que producen la rotura de la capa protectora dependen principalmente de la composición y estructura de la capa de óxido, de la composición del electrolito y de la temperatura. Sin embargo, el mecanismo por el cual se produce esta rotura presenta diferentes justificaciones.

Así, algunos autores, relacionan la susceptibilidad a la corrosión por picadura con las propiedades eléctricas de la capa pasiva <sup>[113]</sup>, justificando la ruptura de la misma por la incorporación de los iones cloruro a la capa pasiva ocupando vacantes aniónicas, lo que hace que disminuya la concentración de vacantes aniónicas y aumente la de vacantes catiónicas. Cuando se acumulan suficientes vacantes catiónicas se produce la rotura de la capa protectora, formándose la picadura. Este mecanismo justifica la formación de la picadura por incorporación del cloruro en la capa pasiva.

Sin embargo, otras hipótesis barajan la posibilidad de que los iones cloruro sean absorbidos sobre la película de óxido favoreciendo su posterior rotura <sup>[115]</sup>. En cualquier caso, está claro que los iones  $\text{Cl}^-$  participan directamente en la formación de las picaduras.

Por último, se ha establecido la existencia de dos tipos de picaduras: estables y metaestables, en función del potencial aplicado. A potenciales inferiores pero próximos al potencial de picadura, se nuclean y crecen picaduras metaestables que pueden ser repasivadas en pocos segundos. Su nucleación aumenta con la concentración de anión  $\text{Cl}^-$  y con la polarización anódica hasta el potencial de picadura.

Superado este potencial, las picaduras se convierten en estables y se favorece su crecimiento. El valor del potencial de picadura,  $E_{\text{pitt}}$  define, por tanto, el potencial máximo

al que puede operar un material sin que se formen picaduras de carácter estable y se favorezca la propagación del ataque hacia el interior del mismo.

Las reacciones químicas involucradas en el proceso de crecimiento de la picadura producen una sal en el interior de la misma, de composición no muy clara, que algunos autores identifican como  $\text{AlCl}_3$  y otros como oxiclорuros  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  y  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  <sup>[112]</sup>.

Respecto al pH en el interior de la picadura, se han realizado diferentes medidas obteniéndose valores comprendidos entre 1 y 3, debido a los protones generados por la hidrólisis de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  <sup>[116]</sup>. Mientras que alrededor de la picadura se ha observado un aumento del pH debido a los  $\text{OH}^-$  generados por la reacción de reducción del oxígeno.

### **2.8.6. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES EN LA CORROSIÓN**

El aluminio es aleado principalmente con Cu, Si, Mg, Zn y Mn, pudiendo incorporarse otros elementos como el Ni, Co, Li, Ag para aleaciones especiales, o el Fe, Cr y Ti en pequeñas cantidades o como impurezas. La incorporación de estos elementos se debe principalmente a que estos favorecen la formación de intermetálicos, como fases secundarias precipitadas, que proporcionan mejores propiedades mecánicas. En otras ocasiones segundas fases precipitadas actúan como impurezas, afectando en cualquier caso al comportamiento frente a la corrosión del material. Dependiendo de la composición de la aleación se originan distintos compuestos intermetálicos. En la Tabla 2.6 se muestra para los distintos grupos de aleaciones de aluminio los compuestos intermetálicos que pueden producirse como consecuencia de los elementos aleantes que incorpora ese grupo de aleaciones <sup>[112]</sup>.

El comportamiento a la corrosión de las aleaciones con segundas fases precipitadas depende principalmente de la diferencia de potencial entre ellos y la matriz, de tal forma que fases que son electroquímicamente más nobles que la matriz actuarán como cátodos, produciendo disolución de la matriz circundante que actuará como ánodo. Compuestos intermetálicos con un marcado carácter catódico, como los que contienen cobre y/o hierro, disminuyen significativamente la resistencia al ataque localizado <sup>[117]</sup>.

Tabla 2.6 Ejemplos de compuestos intermetálicos presentes en aleaciones de aluminio.

Aleación	Compuestos intermetálicos
1xx.x	$\text{Al}_2\text{Fe}$ , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ , $\text{Al}_6\text{Fe}$
2xx.x	$\text{Al}_2\text{Cu}$ , $\text{Al}_2\text{CuMg(S)}$ , $\text{Al}_3\text{Zr}$ , $\text{Al}_{12}\text{Si(Fe,Mn)}_3$ , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
3xx.x	$\text{Al}_6(\text{Fe,Mn})$ , $\text{Al}_{12}\text{Si(Fe,Mn)}_3$
4xx.x	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ , $\text{Al}_{12}\text{Si(Fe,Mn)}_3$
5xx.x	$\text{Mg}_2\text{Al}_3$ , $\text{Mg}_2\text{Si}$ , $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$ , $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$
6xx.x	$\text{Mg}_2\text{Si} (\beta)$ , $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$
7xx.x	$\text{MgZn}_2$ , $\text{Mg(Zn,Cu,Al)}_2$ , $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$ , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , $\text{Mg}_2\text{Si}$
8xx.x	$\text{Al}_3\text{Li}$ , $\text{Al}_2\text{CuLi}$ , $\text{Al}_2\text{LiMg}$ , $\text{Al}_2\text{CuMg}$

Debido a la naturaleza electroquímica de la mayoría de los procesos de corrosión, es necesario conocer los potenciales de corrosión de las diferentes aleaciones de aluminio, así como los potenciales de corrosión de las posibles fases precipitadas presentes. Dado la especial influencia que presentan los intermetálicos en la corrosión localizada, un gran número de estudios han sido dedicados al estudio de los potenciales de dichos compuestos en medios agresivos como el NaCl. Así, mientras que algunos autores determinaron los valores de los potenciales de distintos compuestos intermetálicos sumergidos en NaCl, con el fin de poder hacer predicciones sobre la formación de celdas galvánicas en aleaciones de aluminio <sup>[118]</sup>, otros demostraron que compuestos intermetálicos ricos en Fe, tales como  $\text{Al}_2\text{Fe}$ ,  $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ ,  $\beta\text{-AlFeSi}$ ,  $\delta\text{-AlFeSi}$  y  $\pi\text{-AlFeMgSi}$ , actúan como zonas catódicas donde se produce la reducción del oxígeno <sup>[119]</sup>, iniciándose los procesos de corrosión localizada en la interfase matriz- refuerzo <sup>[120]</sup>.

En el caso de los compuestos intermetálicos de cobre, estudios realizados muestran como el carácter catódico de los mismos, influye significativamente en la resistencia a la corrosión. Así, los dedicados al comportamiento electroquímico del  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , mostraron que no solo presenta un carácter catódico sino que éste se disolvía formando  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , posibilitando la reducción posterior de éste último. La reducción del cobre en la superficie confiere al proceso de corrosión un carácter autocatalítico, que acelera la degradación del metal <sup>[121]</sup>.

Igualmente, el estudio del desarrollo de la corrosión localizada en la aleación AA2090, muestra el comportamiento de dos tipos de intermetálicos presentes en ella <sup>[122]</sup>, que originan

dos tipos de picaduras. Unas están asociadas a la disolución del compuesto intermetálico  $\text{Al}_2\text{CuLi}$ , mientras que las otras se debían a la disolución de la matriz próxima al compuesto intermetálico  $\text{AlCuFe}$ . Además, estudios recientes sobre el rol que presentan los intermetálicos base cobre en aleaciones como la de Al-Cu, indican el acoplamiento galvánico que se da entre éstos y la matriz produciendo una disminución en la resistencia a la corrosión por picaduras <sup>[123]</sup>.

Hay otros muchos compuestos intermetálicos que aunque no presentan un carácter catódico respecto a la matriz de aluminio, y no afectan al comportamiento a corrosión por acoplamiento galvánico, los estudios realizados en los distintos materiales muestran que las formaciones de segundas fases son usualmente zonas preferentes para la aparición de picaduras, ya que la disolución de estas partículas crean pequeñas oquedades donde se puede producir la concentración de especies agresivas. Algunos de estos intermetálicos son el  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$  y  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$  presentes en las aleaciones 5xx.x, y el  $\text{Al}_6\text{Mn}$  presente en las 3xx.x.

En cuanto a las distintas aleaciones de aluminio, se debe de hacer notar la presencia del silicio como fase secundaria en aleaciones de forja de la serie 4xx.x y en aleaciones de moldeo de las series 3xx.x y 4xx.x. El silicio es catódico respecto a la matriz rica en aluminio por varios cientos de milivoltios. Sin embargo, los efectos en la corrosión son mínimos debido a la baja densidad de corriente como resultado de una alta polarización de las partículas de silicio.

Además, hay que tener en cuenta que las aleaciones 2xx.x están fuertemente influenciadas por el contenido en cobre, puesto que como ya se indicó con anterioridad, los porcentajes de cobre presentes en ellas favorecen la formación de compuestos intermetálicos fuertemente catódicos con respecto a la matriz. Habitualmente, estas llevan añadido níquel para mejorar el comportamiento a altas temperaturas para determinadas aplicaciones, lo que hace que se encuentren también intermetálicos con Ni, que presentan igualmente un alto carácter catódico, disminuyendo la resistencia a la corrosión por picado.

Algunos autores justifican la aparición de picaduras por una alcalinización localizada alrededor de los compuestos intermetálicos con comportamiento catódico respecto a la matriz <sup>[124]</sup>, ya que para un pH por encima de 8.5 la capa pasiva se disuelve. Además, la reducción catódica se confina en la proximidad de estas áreas ya que la capa pasiva que exhibe el aluminio presenta baja conductividad electrónica.

Sin embargo, a pesar de los estudios mostrados, es necesario seguir profundizando en el papel que juegan tantos estos intermetálicos, como otras fases secundarias precipitadas. No basta con conocer el carácter electroquímico de los compuestos intermetálicos, sino como afectan al comportamiento a corrosión del material otros muchos factores, como distribución y geometría de las fases precipitadas. Es conocido, que las heterogeneidades existentes son la principal causa del aumento de la susceptibilidad a la corrosión por picadura de los materiales compuestos respecto a sus metales base, por lo cual la distribución y geometría de estas influirán en la misma. Aunque se siguen realizando actualmente estudios sobre el comportamiento a corrosión de distintas aleaciones y MMCs, comparados con los que estudian la mejora en las propiedades mecánicas producidas por estas segundas fases, el número es bajo, lo que muestra la necesidad de seguir avanzando en este ámbito.

### **2.8.7. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO CON REFUERZO DE CARBUROS Y NITRUROS**

Las primeras publicaciones sobre la corrosión de MMCs aparecieron a principio de los años 70, concretamente sobre aleaciones de aluminio reforzadas con boro <sup>[125]</sup>. Pocos años después aparecen publicaciones sobre los materiales Al/Gr y Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no fue hasta finales de los años 80 cuando los estudios sobre la resistencia a la corrosión de MMCs reforzados con carburos empiezan a publicarse, centrándose los primeros en la corrosión de aleaciones de aluminio reforzadas con SiC <sup>[126]</sup>. Desde entonces hasta la actualidad, la mayor parte de los estudios realizados respecto al comportamiento a corrosión de MMCs de matriz aluminio reforzados con carburos se centran en este tipo de refuerzos <sup>[127,128,129]</sup>. Más recientes son los estudios realizados sobre el comportamiento a corrosión de materiales MMCs reforzados con B<sub>4</sub>C y partículas de Fe/B <sup>[130,131]</sup>, procesados incluso por vía pulvimetalúrgica <sup>[132,133,134]</sup>.

Aunque, se conocen algunos estudios sobre la corrosión de composites de aluminio reforzados con NB <sup>[135]</sup>, AlN y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> <sup>[136]</sup>, estos son bastantes escasos. Excepto los derivados de esta Tesis, no existen hasta este momento estudios que avalen el comportamiento frente a la corrosión de MMCs reforzados con nitruros y carburos, elaborados mediante aleado mecánico. Por tanto, en esta Tesis se presenta los primeros resultados de los procesos de corrosión en Al-AM, reforzados con nitruros y carburos.

Todos estos materiales han sido típicamente diseñados para obtener una mejora de propiedades mecánicas pero no para ser resistentes a la corrosión. Consecuentemente, algunos de estos materiales poseerán muy baja resistencia a la corrosión en ambientes poco severos, debido a que la presencia del refuerzo aumenta la densidad de heterogeneidades y, por tanto, impide la continuidad de la capa de alúmina protectora.

En los estudios realizados en los materiales compuestos Al/SiC el ataque localizado por picadura es el fenómeno de corrosión más común <sup>[137]</sup>, probablemente debido a:

1. Los puntos de acumulación de energía debida a los procesos de elaboración y los consiguientes campos de deformación que se asociarían a la intercara matriz/refuerzo.
2. La precipitación de aleantes de la matriz para generar fases secundarias; que nuclean preferentemente en las intercaras Al/SiC.
3. La imposibilidad de la formación de una película continua de óxido protector en puntos preferenciales de la superficie, lo cual puede ser consecuencia de los dos casos anteriores y además por la modificación microestructural producida tanto por los tratamientos térmicos como por el procesado.

El estudio de algunos compuestos reforzados con SiC pone de manifiesto que mientras que en medios clorurados aireados se da corrosión galvánica, esta no se produce en medios desaireados <sup>[128]</sup>. En estos últimos la reducción de protones por sí sola no es capaz de polarizar al composite hasta el potencial de picadura ( $E_{pitt}$ ), siendo necesaria la reacción de reducción de oxígeno para que esto ocurra. Sin embargo, en medios aireados el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) se sitúa muy cercano al  $E_{pitt}$ , produciéndose la corrosión localizada (Fig. 2.47).

De hecho, experimentos en ambos tipos de medios demuestran estas hipótesis, ya que se ha observado que el material compuesto AA2024/SiC/20p se corroe a la misma velocidad que la aleación de aluminio sin reforzar en medios desaireados, y que en medios aireados se corroe un 40 % más rápido <sup>[138]</sup>.

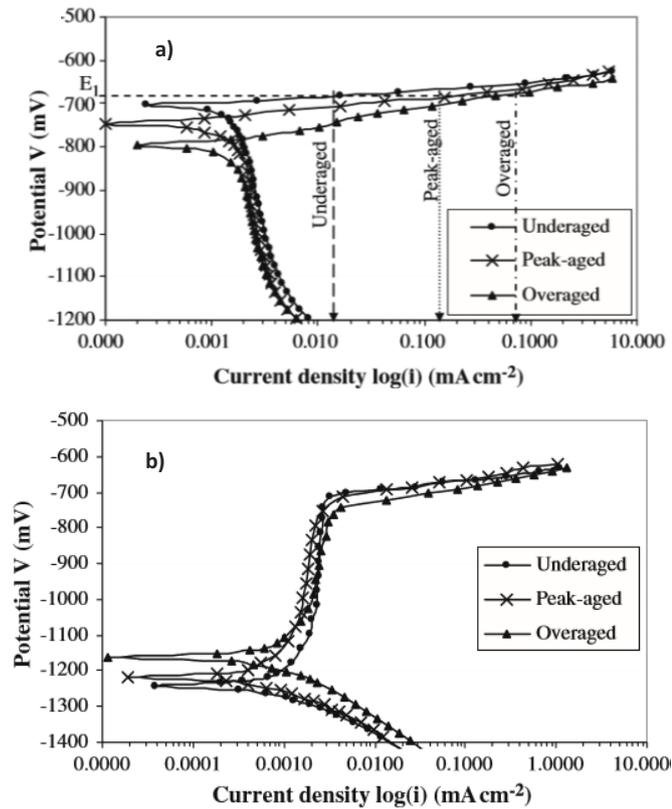


Fig. 2.47 Curvas de potencial frente a la densidad de corriente de MMC envejecidos artificialmente (T6), reforzados con 20% en volumen de partículas de SiC en: a) medios aireados y b) medios desaireados.

Se puede afirmar, por los estudios realizados hasta el momento, que el SiC influye en el comportamiento frente a la corrosión de los MMCs, actuando como lugar preferente para la precipitación de compuestos intermetálicos durante la fabricación y los tratamientos térmicos. Además, impide la formación de una capa compacta, continua y adherente sobre toda la superficie, por lo que el comportamiento frente a la corrosión de estos materiales siempre es inferior al de la aleación sin reforzar <sup>[139,140]</sup>.

Igualmente, los estudios del comportamiento a corrosión de materiales Al-AM reforzados con AlN, desvelan que este vendrá condicionado tanto por la cantidad de refuerzo, como por el tipo de molienda empleado <sup>[136]</sup>.

Finalmente, estudios recientes ponen de manifiesto que la resistencia a la corrosión en composites de aluminio reforzados con NB, viene determinada entre otros factores, por el tanto por ciento en peso del refuerzo <sup>[135]</sup>. La resistencia a la corrosión decrece con el aumento del porcentaje de nitruros, debido a que éstos actúan como refuerzos de las heterogeneidades existentes, dificultando a nivel local la formación de la capa de óxido protector.

Los materiales objeto de la presente Tesis, al ser MMCs reforzados con partículas de segundas fases, sufrirán prioritariamente corrosión por picaduras, siendo objeto prioritario de este estudio determinar cómo influyen las distintas fases presentes en dicho comportamiento.

## CAPÍTULO 3

# *Procedimiento Experimental*

### 3. 1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se detallan cada una de las técnicas experimentales empleadas a lo largo del presente trabajo y las propiedades medidas, tanto en los materiales pulverulentos como en los compactos. Asimismo, se describen las características principales de cada uno de los materiales de partida utilizados.

Hay que tener en cuenta que el método empleado para la fabricación del polvo de partida, así como las técnicas de consolidación del mismo, determinarán la composición y estructura de los compactos obtenidos. Esto condicionará, en gran medida, sus propiedades mecánicas, así como la resistencia a la corrosión de los mismos.

En esta Tesis se ha seguido un procedimiento idéntico para el procesado primario de todos los polvos, con el objeto de poder realizar comparaciones entre ellos. Solo se varía el tiempo de molienda de unas series a otras, en función de los aleantes añadidos o la atmósfera usada. Todos los polvos han sido molidos en un molino attritor a 500 rpm, utilizándose para ello tiempos de 10 o 5 h, en función de si son molidos los polvos de aluminio con o sin cobre en vacío, o si se muelen los polvos de aluminio en atmósfera de amoníaco, respectivamente.

Sin embargo, en el procesado secundario o de consolidación de los polvos, aunque se realiza a la misma temperatura para los distintos grupos de moliendas, el tiempo necesario de sinterización varía de unas a otras. Este procesado secundario, como se describirá detalladamente con posterioridad, consiste en un prensado uniaxial en frío a 850 MPa, seguido de una sinterización en vacío a 650 °C durante 60, 30 o 18 min, para los polvos de aluminio sinterizados en vacío, en atmósfera de amoníaco, o con cobre añadido y sinterizados en vacío, respectivamente.

Las probetas utilizadas para el estudio del comportamiento mecánico y a corrosión de estos materiales se obtendrán de compactos con forma de hueso y cilíndricos elaborados por el procedimiento indicado con anterioridad. En el caso concreto de corrosión, los cilindros obtenidos, de aproximadamente 14 mm de altura, se cortan transversalmente a su eje para dividir dicho cilindro en cuatro probetas de aproximadamente 3 mm de espesor. El proceso seguido para la preparación de las mismas se concretará en el apartado correspondiente dentro de este capítulo.

### 3.2 PROCESADO PRIMARIO. MOLIENDA

Como medio para procesar el polvo de aluminio (y en su caso con adición de pequeñas cantidades de Cu) se ha usado el aleado mecánico. Básicamente, consiste en la molienda de polvo o mezcla de polvos de diferentes materiales en un molino de bolas. Cuando la molienda se realiza con adición de Cu, se produce la mezcla del polvo de aluminio y de cobre en un mezclador que permite la homogeneización de la carga de partida. El mezclador empleado es un molino mezclador TURBULA TYPE T2 C (Fig. 3.1), y el proceso de mezclado se lleva a cabo durante 15 min.

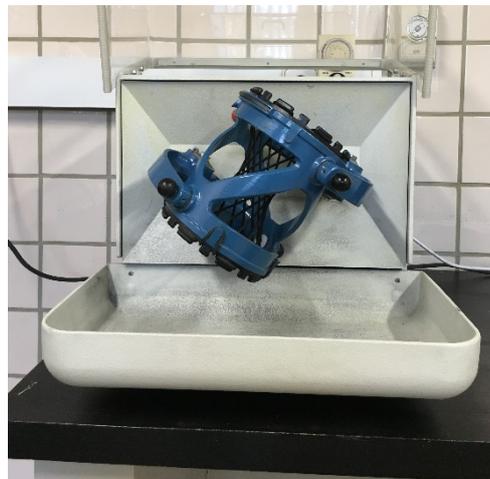


Fig. 3.1 Molino mezclador TURBULA TYPE T2 C.

La gran energía transferida al polvo a través de las bolas hace que se obtengan materiales pulverulentos muy homogéneos y de estructura controlada. Esta técnica se ha empleado, entre otros fines, para obtener aleaciones sobresaturadas, materiales con estructura nanocrystalina, amorfos y para sintetizar compuestos inorgánicos <sup>[141,142,143,144]</sup>.

Las variables que intervienen en el proceso de molienda son muy numerosas, como se ha expuesto en el apartado 2.2.3. A continuación, se indican los valores empleados para cada una de ellas en esta Tesis, con indicación, en su caso, de los criterios seguidos para seleccionarlos:

- *Tipo de molino.* El attritor es considerado como uno de los mejores molinos para el proceso de aleación mecánica <sup>[145,146,147]</sup>, entre otras razones porque permite procesar cantidades considerables de polvo en tiempos no muy elevados. Por estos motivos se eligió este tipo de molino. El molino empleado en el proyecto es de la empresa UNION PROCESS y consta de un motor de eléctrico de 1/4 HP con variador continuo de

velocidad entre 0 y 650 rpm. La vasija, de acero inoxidable, tiene una capacidad de 1400 cm<sup>3</sup> y está refrigerada con agua mediante una camisa. El agitador es de acero inoxidable y los brazos son de *colmonoy* (Ni-17Cr-3Fe). Como se observa en la Fig. 3.2 incorpora un barrefondo para desplazar las bolas de la zona muerta del fondo de la vasija <sup>[148]</sup> hacia regiones más activas, mejorándose la circulación de polvo y bolas.



Fig. 3.2 Tapadera de la vasija del molino.

- *Relación de carga.* Se ha escogido una relación de carga de 50:1 con el fin de poder comparar resultados de propiedades mecánicas con otros trabajos realizados <sup>[149]</sup>.
- *Carga total del molino.* Se ha cargado el molino con 72 g de polvo y 3600 g de bolas (relación de carga 50:1).
- *Tamaño y densidad de las bolas.* Se han utilizado bolas de acero al cromo níquel con un diámetro de 4.65 mm y densidad 7.9 g/cm<sup>3</sup>, empleadas en rodamientos, Fig. 3.3. Este acero se ajusta a las especificaciones DIN 1.3505 y AISI E52100, pudiéndose encontrar comercialmente con las denominaciones SKF-3 o Rodfor, Forjas Alavesas.



Fig. 3.3 Bolas de acero al cromo níquel para la molienda.

- *Atmósfera de molienda.* Se han realizado moliendas en vacío y en amoniaco. A fin de poder controlar la atmósfera se ha empleado una tapadera especial para la vasija del molino (Fig. 3.2). De este modo, es posible llevar a cabo moliendas tanto en vacío de hasta unos 5 Pa, como en sobrepresión de gases para el caso de las moliendas en amoniaco. Para esta última la sobrepresión mantenida en el interior de la vasija ha sido de  $3 \cdot 10^4$  Pa (0.3 bar), evitando de esta forma cualquier incursión de gas en el interior de la vasija.
- *Porcentaje de agente controlador del proceso.* Se ha empleado un porcentaje de ACP de 1.5, 3 o 4 % en peso.
- *Velocidad y tiempo de molienda.* Se ha seleccionado un tiempo de 10 h en todas las moliendas, a excepción del grupo de moliendas realizada en atmósfera de amoniaco, donde el tiempo de molienda ha sido de 5 h. La velocidad de molienda utilizada ha sido de 500 rpm.

Para realizar las moliendas en amoniaco se ha contado con la ayuda de un pulmón de acero (Fig. 3.4), que permite mantener la atmósfera de amoniaco confinada a la sobrepresión deseada. Una vez cargado el pulmón con el gas se hace vacío en la vasija (5 Pa), llenándola a continuación con el gas contenido en el pulmón. Este proceso se repite tres veces con el fin de asegurar que la composición del gas en la vasija es exactamente la deseada. Además, la sobrepresión del gas en la vasija,  $3 \cdot 10^4$  Pa (0.3 bar), evita la incursión de aire procedente del ambiente. Bajo estas condiciones se pone en marcha el molino.

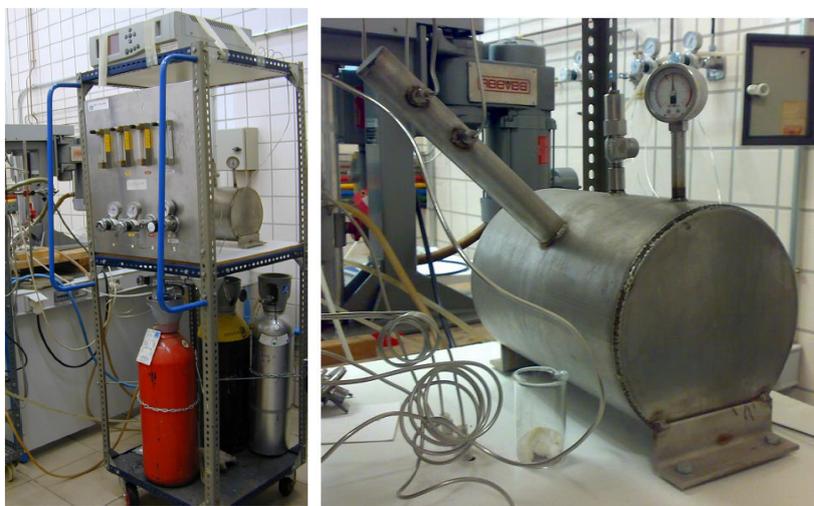


Fig. 3.4 Pulmón de acero para el control de la atmósfera de molienda.

El equipo de vacío está formado por una bomba rotativa EDWARDS E2M2 de dos etapas y 2.8 m<sup>3</sup>/h, una bomba difusora de aceite EDWARDS de 150 l/s y un controlador de presión BALZERS TPG 300.

A modo de resumen, en la Tabla 3.1 quedan reflejadas las condiciones genéricas en las que se han llevado a cabo las moliendas.

Tabla 3.1 Condiciones de molienda del polvo.

Volumen de la vasija	1400 cm <sup>3</sup>
Razón de carga bolas:polvo	50:1
Bolas empleadas	Acero al Cromo Níquel
Masa de polvo	72 g
ACP	1.5, 3 o 4 % en peso
Velocidad del rotor	500 rpm
Atmósfera de molienda	Vacío o NH <sub>3</sub> (1.3 bar)
Refrigeración	Agua a 25 °C
Tiempo de molienda	10h (vacío) o 5h (amoníaco)

En la Tabla 3.2 se concretan las condiciones de molienda utilizadas en cada una de las experiencias realizadas.

Tabla 3.2 Condiciones de molienda del polvo en las experiencias realizadas.

Atmósfera de molienda	Tempo de molienda, h.	ACP. % en peso	Cu, % en peso
Vacío	10	1.5, 3, 4	-
Vacío	10	3	0.5, 1, 2
Amoniaco (1.3 bar)	5	1.5, 3, 4	-

Tras la molienda, el contenido de la vasija se vierte sobre un tamiz a efecto de separar el polvo de las bolas. El posterior pesado del polvo permite calcular el rendimiento de la molienda, definido como la relación entre la masa de polvo extraído tras su aleado y el introducido inicialmente en la vasija. Este es un dato sencillo de obtener, pero muy importante para tener información acerca de las posibles incidencias que se pudieran producir durante el proceso de molienda.

### 3.3 PROCESADO SECUNDARIO. CONSOLIDACIÓN

La gran tendencia a la oxidación del aluminio hace que los polvos aleados mecánicamente se rodeen de una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Debido a la estabilidad de esta capa de óxido, el procesado pulvimetalúrgico de aluminio suele ser complicado. Se hace necesario incluir etapas que produzcan alta deformación en el polvo, y así romper las capas de alúmina, lo que permite el contacto directo entre el Al de las partículas.

En esta Tesis mediante el control de las variables del proceso de molienda se han producido polvos con tamaño de partícula reducido y gran tendencia a la sinterización, por lo que se ha podido simplificar el proceso de consolidación. Las ventajas de la sinterización en fase líquida (*supersolidus*), en aquellas moliendas en las que se adiciona Cu, han contribuido a esta simplificación. De este modo, el procesado secundario o de consolidación consta únicamente de un ciclo de prensado uniaxial en frío, seguido de una sinterización en vacío de 5 Pa. En todos los casos la presión de consolidación aplicada es de 850 MPa, y la temperatura de sinterización de 650 °C. Esta temperatura se mantiene durante 60, 30 o 18 min, para moliendas en vacío, moliendas en amoníaco o en vacío con cobre, respectivamente. Las probetas realizadas con polvos aleados con cobre, fueron sinterizadas tanto a 60 como a 18 min con el fin de determinar el efecto del tiempo de sinterización.

#### 3.3.1. COMPACTACIÓN

Para la compactación se ha empleado una máquina universal de ensayos SUZPECAR MUE-60 con control automático (Fig. 3.5).



Fig. 3.5 Máquina universal de ensayos para el prensado de los polvos.

Se han fabricado compactos de tipo cilíndrico y con forma de probeta de tracción plana. Este último tipo de probetas se ha realizado según una modificación respecto a la recomendada en las normas MPIF Standard 10 <sup>[150]</sup> y ASTM A370 <sup>[151]</sup>. Se presentan en la Fig. 3.6 los esquemas de las mismas con sus dimensiones.

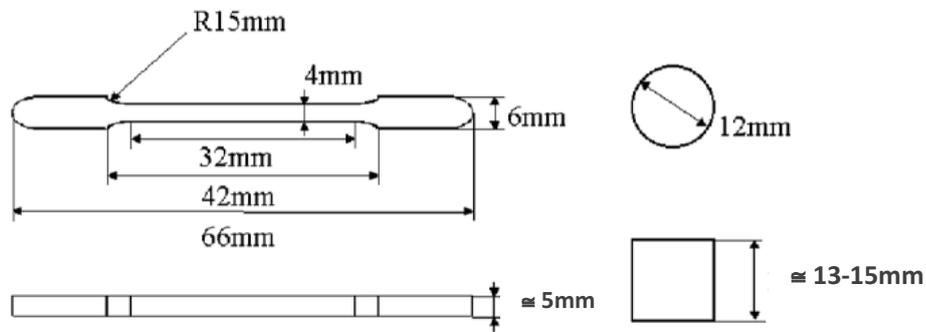


Fig. 3.6 Tipos de compactos fabricados.

Ambos compactos se fabrican con una masa de 4 g. En la Fig. 3.7 se muestran algunos de los compactos cilíndricos y de tracción fabricados.



Fig. 3.7 Compactos cilíndricos y de tracción.

Las matrices empleadas son de acero 1.2419 bonificado. Además, en el caso de la empleada para los compactos con forma de probeta de tracción plana, el núcleo de acero 1.2419 tratado, está zunchado por medio de un anillo de acero 1.6561 normalizado.

Como lubricante se ha empleado una suspensión a base de acetona y cera orgánica EBS (etilen-bis-estearamida) aplicada en la pared de la matriz. Dicha cera es la misma que la empleada como agente controlador del proceso durante la molienda de los polvos.

Tras la lubricación y el llenado de la matriz con los polvos a consolidar, se aplica la carga con una velocidad de 588 N/s para el caso de probetas cilíndricas, y 1078 N/s para el caso de probetas de tracción. Una vez alcanzada la presión final, de 850 MPa, se mantiene la carga aplicada durante dos minutos, transcurridos los cuales se procede a la descarga y extracción del compacto.

### 3.3.2. SINTERIZACIÓN

Para la sinterización de los compactos se ha usado un horno de tubo horizontal LINDBERG, de 12 kW de potencia. Sus resistencias son de CSi, e incorpora un controlador de temperaturas programable EURO THERM. Dicho controlador está conectado a un termopar, que se introduce dentro del horno mediante una varilla unida a la tapadera de la boca de carga. El tubo del horno está construido en acero AISI 304 (equivalente a 1.4301 UNE-EN 10088-1:1995) y la refrigeración de sus extremos se realiza con agua.

Una bomba rotativa TELSTAR 2G6 de 6 m<sup>3</sup>/h conectada al horno asegura un vacío de 5 Pa durante todo el proceso de sinterizado. Este equipo tiene un controlador de presión TELSTAR 937, con sus correspondientes medidores Pirani y Penning. El montaje del horno y el controlador de temperatura para la etapa de sinterización de los compactos se muestran en la Fig. 3.8.

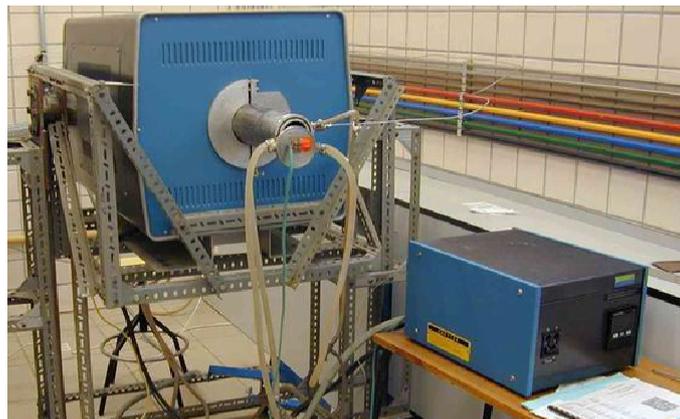


Fig. 3.8 Horno para el sinterizado de los compactos.

Las muestras se colocan sobre un portamuestras de acero inoxidable constituido por dos bandejas paralelas separadas una distancia de 20 mm. El termopar mencionado anteriormente está colocado en el portamuestras, lo que asegura el control de la temperatura en cada instante.

En esta Tesis se ha aplicado un ciclo de sinterizado para los compactos consistente en un calentamiento a 650 °C durante 60, 30 ó 18 min, en función de si los polvos han sido molidos en vacío, en atmósfera de amoníaco, o si contienen cobre, respectivamente. En el caso de los polvos aleados con cobre han sido realizadas sinterizaciones tanto a 18 como 60 min.

En la Fig. 3.9 se muestra el ciclo de sinterización de los compactos realizados.

Etapa	1	2	3	4
Gradiente, °C/min	10	5	1	0
Temperatura, °C	20 - 600	600 - 645	645 - 650	650
Duración, min	58	9	5	60, 30, 18



Fig. 3.9 Ciclo de sinterización para los compactos (ejemplo para 60 min a la máxima temperatura).

El procesado secundario se ve resumido en la Tabla 3.3, que se muestra a continuación:

Tabla 3.3 Condiciones del procesado secundario de los compactos.

Tipos de molienda	Presión de consolidación, MPa	Temperatura de sinterización, °C	Tiempo de sinterización, min
En vacío con contenidos variables de ACP	850	650	60
En vacío, 3% ACP y contenidos variables de Cu	850	650	18, 60
En atmósfera de NH <sub>3</sub> , con contenidos variables de ACP	850	650	30

## 3.4 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES

### 3.4.1. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS

Los materiales en forma de polvo pueden ser caracterizados por un elevado número de propiedades. Éstas pueden dividirse entre las referidas a la partícula como un ente aislado, donde se estudia su morfología y las que consideran la masa de polvos como un conjunto [152,153]. En esta Tesis los estudios realizados van encaminados a determinar el comportamiento del polvo en su conjunto realizándose medidas de fluidez, granulometría y densidad absoluta.

#### 3.4.1.1 MUESTREO DEL POLVO

La distribución granulométrica de los polvos, así como su transporte y almacenaje, producen una estratificación de tamaños de partículas en el interior del recipiente que los contiene. Las partículas de menor tamaño tienden a ocupar la región inferior del recipiente, mientras que las partículas más gruesas permanecen sobrenadando en la parte superior de la masa de polvo [154]. Por este motivo, se hace necesario emplear un método de extracción de muestras representativas del conjunto del material [155].

Las muestras se extraen introduciendo, en la masa de polvo, un tubo de vidrio de unos 10 mm de diámetro y 300 de longitud. El resultado es un testigo que contiene material de las diferentes alturas del contenedor. De este modo se obtienen muestras representativas del material, tanto si se han producido o no fenómenos de estratificación. Mediante extracciones sucesivas se obtiene la cantidad necesaria.

#### 3.4.1.2 FLUIDIMETRÍA

La fluidez es la capacidad que posee un material en forma de polvo de pasar a través de un orificio practicado en la base del recipiente cónico que lo contiene. Según lo indicado en la norma “*Standard Test Method for Flow Rate of Metal Powders*” de ASTM [156], se introduce una muestra de 50 g de polvo en un fluidímetro de Hall, Fig. 3.10. La velocidad de fluidez se define como el tiempo que tarda el polvo en pasar a través del fluidímetro.

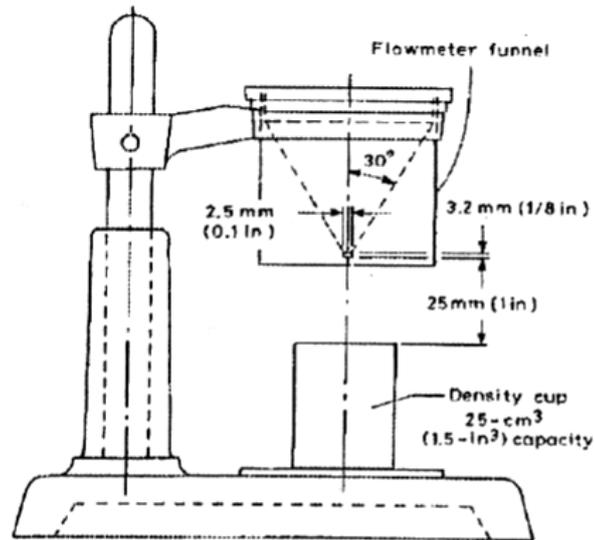


Fig. 3.10 Esquema de un fluidímetro de Hall.

Ninguno de los polvos fabricados en esta Tesis fluye, por lo que este dato no se mostrará en el apartado de resultados.

### 3.4.1.3 GRANULOMETRÍA

Varias de las propiedades de los materiales en forma de polvo, como la reactividad química y fluidez, están afectadas por el tamaño de sus partículas <sup>[157]</sup>.

En los años 80 del siglo pasado se desarrolló un método para la medida del tamaño de partícula mediante difracción láser (*low angle laser light scattering*). Se basa en el hecho de que las partículas dispersan luz en todas direcciones con un patrón de intensidad dependiente de su tamaño. Concretamente, el ángulo de dispersión es inversamente proporcional al tamaño de la partícula.

La difracción láser ha sido el método empleado para medir la granulometría de los polvos producidos en esta Tesis. Para ello se ha contado con un analizador láser MASTERSIZER 2000 de MALVERN (Fig. 3.11). Este equipo dispone de un láser de He-Ne para medida de tamaños de partícula grandes, mientras que una fuente de luz azul de 466 nm de longitud de onda, proporciona un incremento de la resolución en la región submicrométrica. Esto permite medir con precisión partículas con tamaños entre 0.2 y 2000  $\mu\text{m}$ .



Fig. 3.11 Medidor granulométrico MASTERSIZER 2000.

El procedimiento seguido en la medición es el que se indica a continuación:

1. Puesta a cero del equipo.
2. Dispersión de la muestra en una disolución acuosa que contiene un tensoactivo (Igepal CA 360 de FLUKA) para evitar la aglomeración de las partículas. La cantidad de muestra utilizada variará en función de la capacidad del polvo de teñir la solución. Así, la cantidad de polvo utilizada aumenta con la claridad de los mismos.
3. Colocación de la muestra en el dispositivo agitador- bomba que activa la circulación de la suspensión en el interior del equipo.
4. Conexión del láser para la detección de los ángulos de dispersión y el cálculo de distribución de granulometrías; medidas que son realizadas automáticamente por el equipo.

Para cada una de las muestras se realiza un total de cuatro medidas, aplicándose en las 3 últimas ultrasonidos. Los ultrasonidos es una opción del equipo que permite, junto con el tensoactivo, evitar la aglomeración del polvo.

#### 3.4.1.4 *DENSIDAD ABSOLUTA*

La densidad absoluta se define como la cantidad de masa de polvo por unidad de volumen de la misma, excluyendo en este caso el espacio que ocupan los huecos que quedan entre las partículas. Esta se determina mediante un picnómetro automático ACCUPYC II 1340 (Fig. 3.12), el cual nos permite obtener el volumen de una muestra sólida, eliminando su porosidad interna y abierta, a partir del cambio de presión que experimenta un gas que se expande al pasar desde un volumen que contiene la muestra a otro que no la contenga. Se emplea gas helio, ya que presenta un comportamiento semejante al de un gas ideal.



Fig. 3.12 Picnómetro automático ACCUPYC II 1340.

Para la determinación de la densidad absoluta de las diferentes muestras de polvo de aluminio, se utiliza un portamuestras de  $1\text{cm}^3$ . Se llenan aproximadamente  $2/3$  del volumen total de este recipiente con el polvo a analizar, se introduce en el interior de otro cilindro metálico que actúa como cámara porta muestras tal y como se muestra en el esquema de la Fig. 3.13, y se cierra todo.

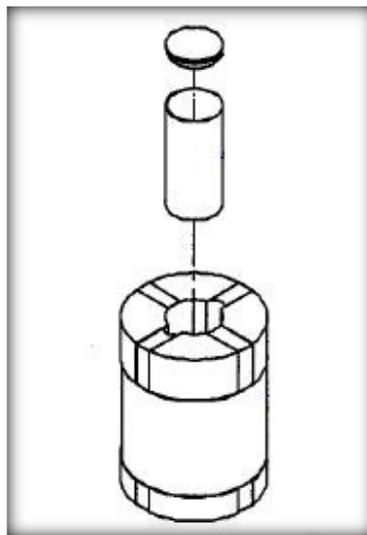


Fig. 3.13 Esquema de montaje de la cámara portamuestras del picnómetro.

Este montaje se introduce en el picnómetro, programado para realizar un muestreo previo o muestreo de purga. Este proceso previo, consiste en unos 15 barridos de helio que preparan la muestra eliminando el vapor de agua, aire o cualquier tipo de contaminante que pueda contener, además de terminar de definir los parámetros necesarios para realizar todos los cálculos con mayor precisión y exactitud.

Una vez preparada la muestra y definidos todos los parámetros requeridos por el programa, se realizan de manera automática los ciclos necesarios, así como los cálculos

posteriores, ofreciendo directamente el resultado de la densidad absoluta para la muestra introducida.

### **3.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS**

Para cada uno de los tipos de polvo producidos se han fabricado, inicialmente, seis probetas de tipo cilíndrico y seis de tracción, de cada una de las moliendas realizadas, para la determinación de la densidad y de las propiedades mecánicas de los compactos. Sin embargo, se han realizado tantas probetas cilíndricas, de los distintos materiales, como han sido necesarias para la realización de los ensayos de corrosión.

Mientras que tras la etapa de prensado, solo ha sido medida la densidad aparente del compacto en verde para la determinación de la capacidad de densificación del material y su dureza, todas las demás propiedades realizadas para controlar y caracterizar el producto, antes de determinar su comportamiento a corrosión por inmersión y mediante técnicas potencioestáticas, han sido medidas tras la etapa de sinterizado. Antes de proceder a la medida de sus dimensiones, los compactos fueron ligeramente retocados por abrasión en seco con papel lija de SiC nº 1000 para eliminar rebabas.

Prácticamente la totalidad de las propiedades se han medido sobre los compactos cilíndricos, quedando los de tracción relegados al ensayo para el cual fueron creados.

A continuación se detallan las propiedades medidas y ensayos realizados en cada tipo de probeta.

#### Medidas y ensayos empleando probetas cilíndricas:

- Dimensiones.
- Masa.
- Densidad aparente
- Densidad relativa
- Dureza Brinell.
- Estudios metalográficos (microscopía óptica y electrónica).
- Resistencia a corrosión por inmersión.
- Ensayos potencioestáticos para determinación del comportamiento a corrosión.

Medidas y ensayos empleando probetas de tracción:

- Sección y longitud inicial de la zona calibrada ( $L_0$ ).
- Ensayo de tracción

3.4.2.1 *DENSIDAD APARENTE*

La densidad aparente de cada una de las probetas cilíndricas se calcula a partir de su masa, altura y diámetro medio, dividiendo la masa entre el volumen de la muestra.

Las masas se miden mediante una balanza METTLER AE-160, con apreciación de la diezmilésima de gramo.

Empleando un calibre digital MITUTOYO con apreciación de centésimas de milímetro, se miden las dimensiones (altura y diámetro) de las probetas. El diámetro se determina en tres alturas, tomando 4 lecturas en la zona media y 2 cercanas a cada una de las bases. La altura del compacto se mide en 8 lugares alrededor del mismo.

3.4.2.2 *DENSIDAD RELATIVA*

A fin de poder comparar las propiedades relacionadas con la densidad, como la densificación y de forma indirecta la porosidad de las mismas, se ha calculado la densidad relativa ( $\rho_{rel}$ ) de los compactos cilíndricos en cada tipo de material.

$$\rho_{rel} [\%] = 100 \frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}}$$

donde  $\rho_{ap}$  es la densidad aparente y  $\rho_{abs}$  es la densidad absoluta.

3.4.2.3 *ENSAYO DE DUREZA BRINELL*

La dureza Brinell ha sido medida tanto tras la etapa de prensado como después del sinterizado. Las medidas se han llevado a cabo según las consideraciones de la norma MPIF Standard 43 “*Determination of the apparent hardness of powder metallurgy products*”<sup>[158]</sup> y las correspondientes ASTM E 10 y UNE-EN ISO 6506-1:2006<sup>[159]</sup>. Se han realizado 4

huellas en cada compacto, y a partir de la medida de las dimensiones de dichas huellas se ha calculado la dureza.

Para las medidas de dureza se ha empleado un indentador con punta esférica de carburo de wolframio de  $\text{Ø}2.5$  mm. En función de la dureza del material se han aplicado cargas de 31.25 kg y 62.5 kg, las cuales, junto con el penetrador de  $\text{Ø}2.5$  mm, dan lugar a medidas de dureza HB5 y HB10, respectivamente. Mientras que la dureza HB5 ha sido utilizada para los compactos en verde, la HB10 ha sido usada para determinar la dureza tras el sinterizado. Estos ensayos han sido realizados con una máquina universal de ensayos de dureza EMCO-M4U-025 (Fig. 3.14).



Fig. 3.14 Durómetro universal EMCO-M4U-025.

Con el objeto de observar mejor las huellas producidas en las probetas, previamente se ha preparado la superficie de los compactos mediante un ligero desbaste en seco con lija de SiC nº 1000. Las medidas se han realizado usando las dos bases de los compactos cilíndricos, una para las 4 huellas correspondientes a la medida de dureza tras el prensado y la otra para las 4 medidas en los compactos sinterizados.

#### 3.4.2.4 ENSAYO DE TRACCIÓN

Para realizar este ensayo se ha empleado una máquina universal de ensayos INSTRON 5505 con célula de carga de 100 kN y un extensómetro de 25 mm, dotada de las correspondientes mordazas para el ensayo de tracción (Fig. 3.15).



Fig. 3.15 Máquina universal de ensayos INSTRON 5505.

La máquina universal está controlada mediante un ordenador, a través del software suministrado por la empresa fabricante del equipo. Además del control, el software permite llevar a cabo la captura y análisis de los datos resultantes de la experiencia. Esto permite obtener propiedades del material tales como: resistencia a tracción, deformación experimentada, límite elástico y módulo de Young.

Las probetas de tracción, antes de ser sometidas al ensayo, son marcadas con líneas separadas entre sí aproximadamente 25 mm, desde cada uno de los extremos (Fig. 3.16).



Fig. 3.16 Marcas realizadas sobre probetas de tracción para medir el alargamiento.

De este modo, a partir de la medida de la separación entre líneas antes y después del ensayo, se puede determinar la deformación permanente que queda tras la rotura. Para aumentar la exactitud de la medida se ha usado el dispositivo óptico de un microdurómetro ZWICK 3212 con una lente de 40 aumentos (Fig. 3.17).



Fig. 3.17 Microdurómetro empleado para la medida del alargamiento de las muestras de tracción.

La expresión utilizada para calcular el alargamiento tras la rotura es:

$$\Delta l[\%] = 100 \cdot \frac{l_f - l_0}{l_0}$$

donde  $l_f$  es la distancia final del intervalo de  $\sim 25$  mm en el que se haya producido la rotura, y  $l_0$  la longitud del mismo intervalo antes de someter la probeta al ensayo.

Además de esta medida manual del alargamiento, el ensayo de tracción se realiza con ayuda de un extensómetro de 25 mm que permite recoger las deformaciones del compacto por unidad de tiempo (Fig. 3.18).



Fig. 3.18 Montaje de una probeta y el extensómetro durante el ensayo de tracción.

Por otra parte, la resistencia a la tracción se determina como:

$$R[MPa] = \frac{9.81 \cdot C[kg]}{a \cdot e[mm^2]}$$

siendo  $a$  y  $e$  los valores de las dimensiones de la sección (ancho y espesor) de la zona rebajada de la probeta de tracción, y  $C$  el valor de la carga de rotura.

El control del ensayo se ha realizado por carga, fijando una velocidad de aplicación de la carga de 100 N/s.

### 3.4.2.5 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR INMERSIÓN

Uno de los métodos empleados para el estudio de la resistencia a la corrosión ha consistido en un test de inmersión en NaCl al 3.5 % en peso, para el cual se utilizan muestras cilíndricas de 12 mm de diámetro, y una altura de aproximadamente 3 mm. Estas muestras son lijadas y pulidas antes de su inmersión. Una vez realizado el test, se limpian y secan para su posterior estudio.

#### Preparación de las muestras para el test de inmersión

Los cilindros obtenidos tras el procesado secundario de los polvos se cortan de forma transversal a su eje, obteniéndose de cada compacto 4 probetas de aproximadamente 3 mm de espesor. En la Fig. 3.19 se muestra un esquema del corte realizado.

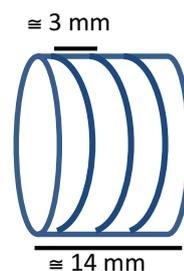


Fig. 3.19 Corte realizado en los compactos cilíndricos para obtención de probetas de inmersión.

El corte de las probetas se realiza con una cortadora de alta precisión, de marca STRUERS, modelo SECOTOM-10, que utiliza disco de SiC de 100 mm de diámetro. En la Fig. 3.20 se muestra la cortadora utilizada.



Fig. 3.20 Cortadora de precisión SECOTOM-10.

Los parámetros fijados para la realización del corte son los recomendados por el fabricante para el caso de piezas de aluminio, aunque en el caso de la velocidad de avance esta se reduce a 0.35 mm/s con el fin de proporcionar un corte más fino. En la Tabla 3.4, se ven reflejados los valores de los parámetros utilizados para el corte de los compactos objetos de esta Tesis.

Tabla 3.4 Parámetros de corte empleados con las muestras cilíndricas.

Velocidad de giro	3000 rpm
Velocidad de avance	0.35 mm/s

Las probetas obtenidas tras el corte se lijan en papeles de SiC de nº 240, 600, 1200 y 2500, seguidas de un pulido en pasta de diamante (0.3  $\mu\text{m}$ ). Se termina la preparación de la probeta mediante pulido en Magomet (MgO) hasta la visualización clara de la porosidad presentada por la misma. Se preparan 7 probetas de inmersión para cada una de las experiencias que se han llevado a cabo, para poder determinar el comportamiento a corrosión en función del tiempo de inmersión. Estas 7 probetas se obtienen cortando dos compactos cilíndricos. De ellos se obtiene 8 probetas de las que 7 se utilizan en el test de inmersión. En la Fig. 3.21 aparecen las muestras ya preparadas para el test de inmersión.

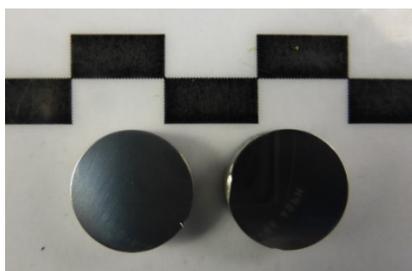


Fig. 3.21 Probetas cilíndricas preparadas para el test de corrosión por inmersión.

*Determinación de la porosidad mediante técnicas de análisis de imagen*

Dado que en los materiales pulvimetalúrgicos es habitual la existencia de porosidad, se hace necesario la determinación de la misma antes del ensayo de inmersión, por dos razones: a) poder comparar los resultados obtenidos tras el ensayo con respecto a la porosidad inicial, en las distintas series de materiales, y b) obtener la cantidad real de área picada respecto a la total, como una medida del comportamiento a corrosión por picaduras de los materiales ensayados.

Para la determinación de la porosidad se utiliza el analizador de imagen IMAGE-PRO PLUS, incorporado a un microscopio NIKON EPIPHOT, que se muestra en la Fig. 3.22.

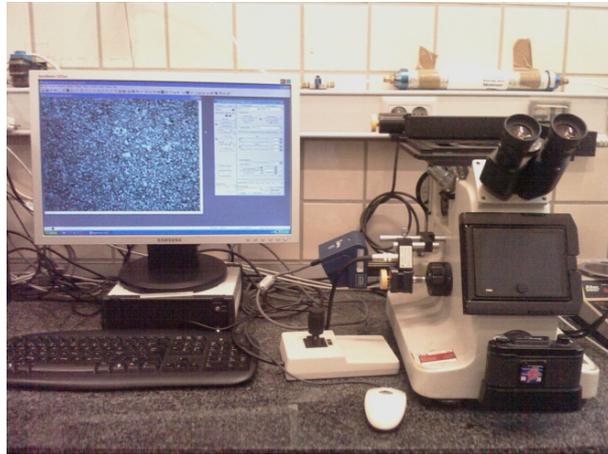


Fig. 3.22 Analizador de imagen y Microscopio NIKON EPIPHOT.

Tras la preparación de las muestras se realizan 10 micrografías de forma aleatoria en toda la superficie de la probeta, que se tratan con posterioridad mediante el programa de análisis de imagen para la determinación de la porosidad. Las micrografías son realizadas a 200 aumentos, debido al pequeño tamaño de poro que poseen la mayoría de las muestras. Para la captura de las imágenes es necesario el ajuste de parámetros como entrada de luz, definición, contraste, etc., que deben ser fijados con anterioridad. Los parámetros utilizados para la toma de imágenes en todas las muestras ensayadas se ven reflejados en la Fig. 3.23.

Una vez capturadas las imágenes correspondientes a las distintas muestras, se procede a definir los parámetros necesarios para determinar, en cada una de las imágenes capturadas, la porosidad que presentan. Se muestra a continuación el proceso seguido para fijar dichos parámetros y así determinar la porosidad:

- 1.- Conversión de la imagen a escala de grises.

2.- Calibración de la imagen. Dicha calibración se realiza teniendo en cuenta la resolución con la que se obtiene y el objetivo utilizado en el microscopio óptico, el cual determina la ampliación respecto al tamaño real. Todas las imágenes capturadas para los estudios de los compactos objetos de la Tesis se realizaron con una resolución de 2080 x 1542 pixels, y con un objetivo que produce una ampliación de imagen de 200 aumentos. Esto equivale en el software utilizado a la calibración ProgRes\_ C3-20, con una equivalencia entre pixeles y micras de 3.996 pixeles = 1  $\mu\text{m}$ , lo que se tendrá en cuenta para la determinación de las variables estudiadas.

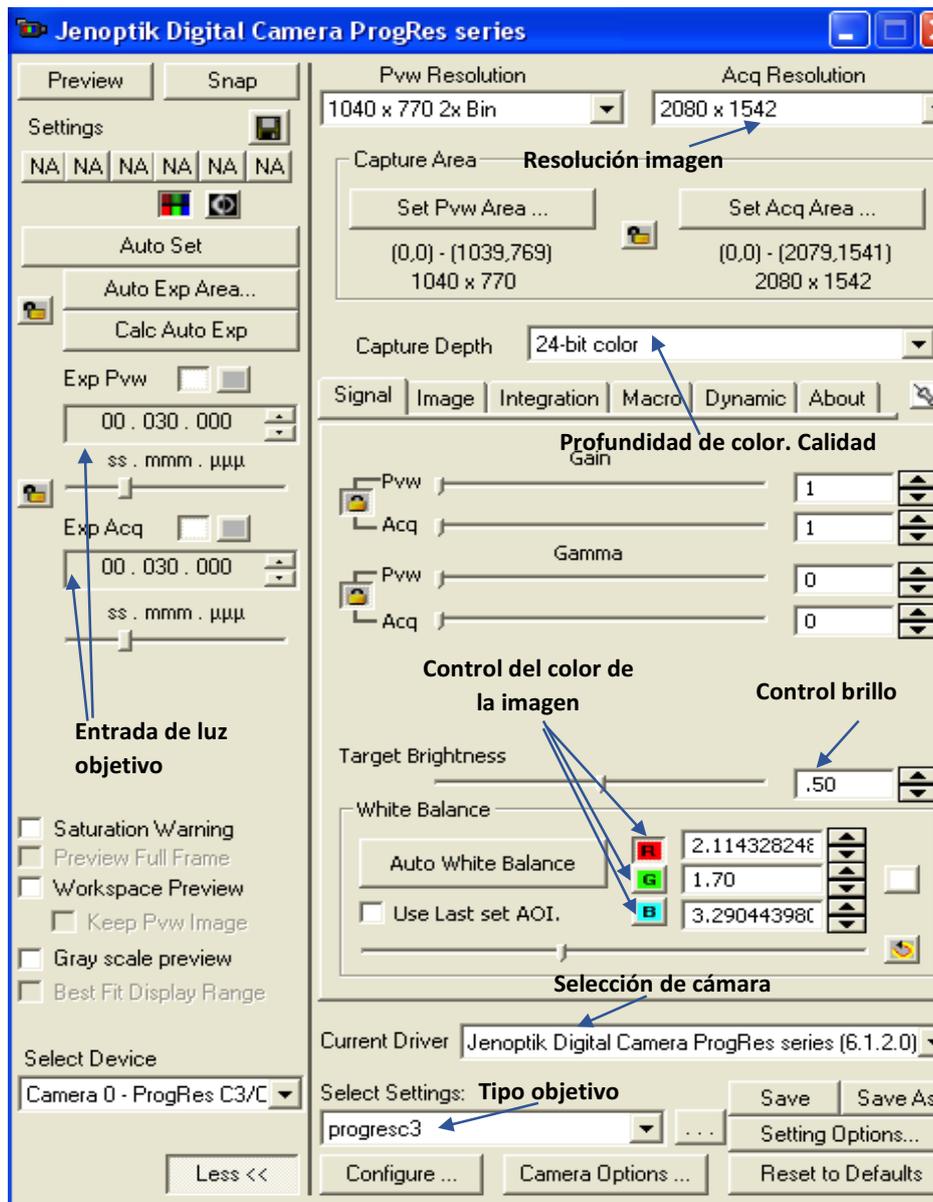
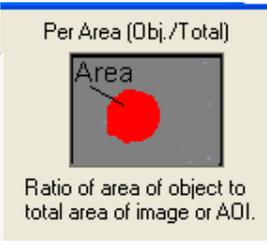
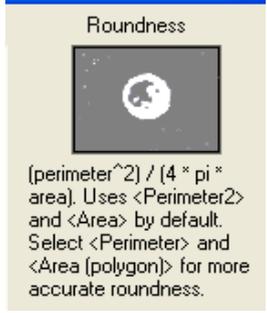
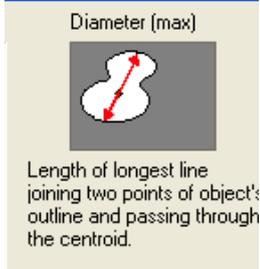


Fig. 3.23 Condiciones aplicadas en el programa analizador de imagen para la captura de las imágenes.

3.- Selección de las variables a medir en las imágenes capturadas. A partir de los variables seleccionadas, mostradas en la Tabla 3.5, se determina las principales características de cada uno de los poros existentes. El tratamiento de estos datos permitirá determinar la porosidad media de los compactos, así como la tendencia a la equiaxialidad de los mismos.

Tabla 3.5 Variables determinadas en el análisis de las imágenes capturadas.

Variable medida	Medida realizada	Variable medida	Medida realizada
Área		Porcentaje de área	
Diámetro mínimo		Redondez	
Diámetro máximo		Relación de Aspecto	

4.- Segmentación de la imagen. Una vez seleccionadas las variables, se segmenta la imagen, eligiendo el valor más adecuado para la delimitación correcta de la porosidad, Fig. 3.24. Dado que esta delimitación es la que determinará el valor del área seleccionada a partir de la cual se calcula la porosidad, es necesario poner de manifiesto la importancia que tiene un correcto ajuste de este factor. Pequeñas diferencias de este valor de segmentación pueden originar grandes desviaciones en los resultados, sobre todo en el caso de muestras con valores pequeños de porosidad. Hay que hacer notar además que dado que la selección de la

correcta delimitación del poro es visual, este valor es algo subjetivo pues dependerá del factor humano.

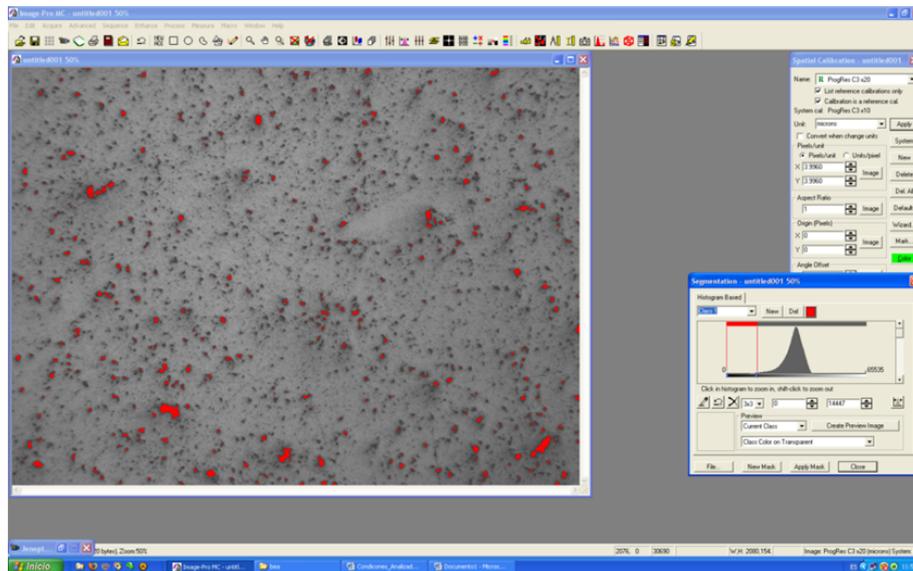


Fig. 3.24 Segmentación de una imagen para la delimitación de los poros.

Para determinar cómo afectan las pequeñas variaciones del valor de la segmentación a la porosidad obtenida, así como a la medida del picado de las distintas probetas, se realizaron algunas pruebas con tres segmentaciones distintas en una misma imagen, estableciendo una segmentación de referencia (que determinará el área de porosidad de referencia), una segmentación por encima (que dará un valor de área superior al de referencia) y otra por debajo de este valor (que dará un valor de área por debajo del valor de referencia).

Se tomó como segmentación de referencia aquella que de forma visual parecía ser la más correcta, y a partir de esta se establecieron otras dos segmentaciones, una por debajo y otra por encima del valor de referencia. Como valor de la segmentación inferior a la de referencia se estableció aquel valor en el que los poros se encuentran delimitados casi totalmente, y como valor superior de segmentación, aquel a partir del cual justo se sobrepasa la delimitación de los mismos. Como consecuencia de la distinta morfología, distribución y cantidad de la porosidad, el valor de segmentación de referencia, del inferior y superior, se establecen para cada tipo de compacto. Estos compactos son: los tres tipos de compactos con contenidos de cera variable obtenidos a partir de moliendas en vacío, los tres con contenidos de cobre variable y un porcentaje de cera fijo (3 % ACP) obtenidos igualmente de moliendas realizadas en vacío, y los tres tipos de compactos con contenidos de cera variables obtenidos a partir de moliendas realizadas en atmósfera nitrurante.

Se realizaron medidas en 18 imágenes distintas (dos imágenes por cada uno de los 9 tipos de probetas con los que se trabaja), encontrándose que la diferencia máxima entre los porcentajes de porosidad calculados a partir del valor de referencia de segmentación y el inferior o superior, estaba comprendida entre 0.48 y 0.95 %, dependiendo de la imagen. Mayores tamaños de poros involucran mayores diferencias respecto al valor de referencia dado la mayor área afectada. Teniendo en cuenta que la porosidad máxima calculada ronda el 4 %, un ajuste no adecuado de la segmentación puede dar lugar a grandes errores, cercanos al 25 %.

No obstante, para minimizar dichos errores, la segmentación utilizada en el cálculo de la porosidad es la misma para todas las imágenes realizadas en la misma muestra.

5.- Finalmente se termina con el conteo de poros y la obtención de las variables medidas en cada uno de ellos. A partir del área de los distintos poros, se determina la porosidad, como porcentaje de área respecto a la total.

Para la determinación del área picada, una vez realizado el test inmersión, se aplica la misma metodología indicada.

### Test de inmersión

Las probetas preparadas se introducen en una solución de NaCl al 3.5 % en peso a temperatura ambiente, asegurando una relación mínima volumen de muestra a volumen de solución de 1:5 (Fig. 3.25). Se utilizan tiempos de inmersión de 2, 5, 12, 24, 48, 72 y 96 h.

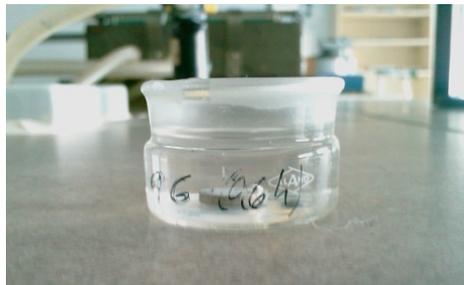


Fig. 3.25 Pesafiltros utilizado como recipiente para realizar la inmersión de las muestras en NaCl.

Tras la inmersión durante los tiempos señalados, las probetas se sumergen durante 2 minutos en una solución de HNO<sub>3</sub> al 70 % para eliminar los productos de corrosión <sup>[160,161]</sup>, seguido de limpieza con abundante agua, etanol y secado final con aire caliente. Debido a la porosidad de los compactos, y con el fin de asegurar la no retención de agua o solución

utilizada para la limpieza, se sumergen estos en etanol, y se someten a ultrasonidos durante 20 min, para ser secados con posterioridad a 120 °C durante 2 h.

Finalmente, las probetas son pulidas con Magomet, con el fin de dejar la superficie de la probeta lista para determinar el área que se ha picado mediante análisis de imagen, utilizando la técnica mostrada en el apartado anterior. Hay que tener en cuenta que el resultado del área picada que se obtienen del analizador incluye el área de los poros previa a la inmersión, por lo que será necesario restar dicha porosidad para determinar el picado real de las muestras.

#### 3.4.2.6 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Para la determinación de la resistencia a la corrosión por picado, además de los ensayos de inmersión antes mencionados, se realizan dos tipos de ensayos potencioestáticos: medida del potencial a circuito abierto (OCP), y curvas de polarización cíclica potenciodinámica (PCP).

El montaje utilizado para la realización de los ensayos (OCP y PCP), que se muestra en la Fig. 3.26, ha sido realizado siguiendo la norma ASTM G5 <sup>[162]</sup>.



Fig. 3.26 Montaje utilizado para los ensayos OCP y PCP.

Este montaje mostrado en la Fig. 3.26 está formado por una celda electroquímica K0047 conectada a un potenciostato modelo 263A de EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH CORPORATION. Los datos obtenidos a partir de los experimentos son procesados por el software PowerSuite, el cual muestra los resultados de forma gráfica en pantalla y genera un archivo de datos.

El montaje básico experimental consistió en una configuración de tres electrodos: electrodo de referencia (Ag,AgCl/ KCl (3.5 M)), electrodos auxiliares (grafito) y electrodo de trabajo (contiene las muestras a estudiar). Para las medidas electroquímicas el potenciostato aplica un determinado potencial entre el material a ensayar y el electrodo de referencia, y mide la intensidad que circula entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. En la Fig. 3.27 se muestra un esquema del montaje de la celda electroquímica conectada al potenciostato.

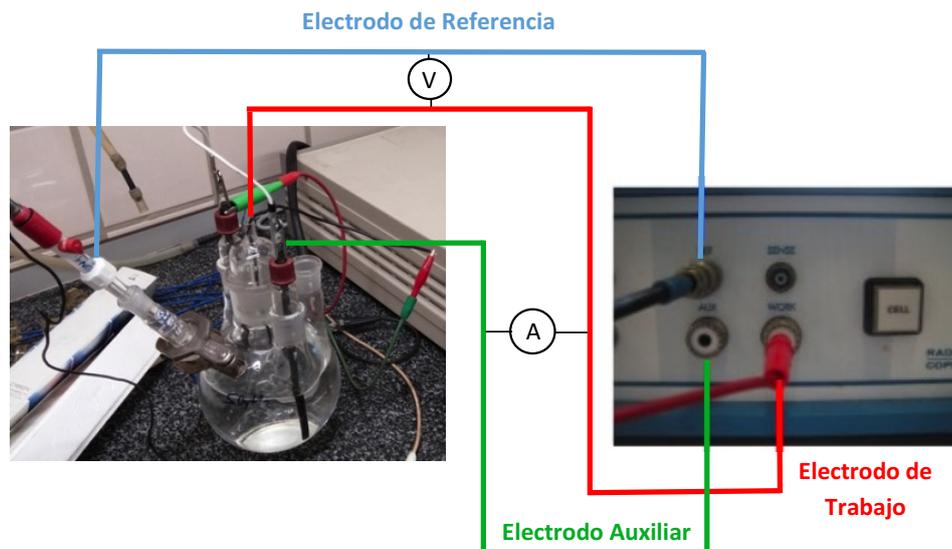


Fig. 3.27 Celda electroquímica con configuración de tres electrodos conectada al potenciostato.

La celda electrolítica usada K0047 (Fig. 3.28) es similar a la indicada en la norma ASTM G5 y consiste en un matraz cerrado de 1000 ml con cinco bocas. Una de ellas servirá para contener al portaelectrodo de referencia; otra en el centro es usada para el electrodo de trabajo; otra es usada para la entrada/salida de gas purificador (en el presente trabajo la solución se encontrará aireada estando esta boca libre y abierta al exterior), y las dos últimas para los electrodos auxiliares.

Como electrodo de referencia se emplea un electrodo de Ag/AgCl introducido en una disolución de cloruro potásico saturado, para evitar su contaminación. Los electrodos auxiliares son dos barras de grafito de alta densidad, dispuestas simétricamente para asegurar una distribución uniforme de la corriente y el electrodo de trabajo que contiene la muestra de estudio se prepara como se indicará a continuación.

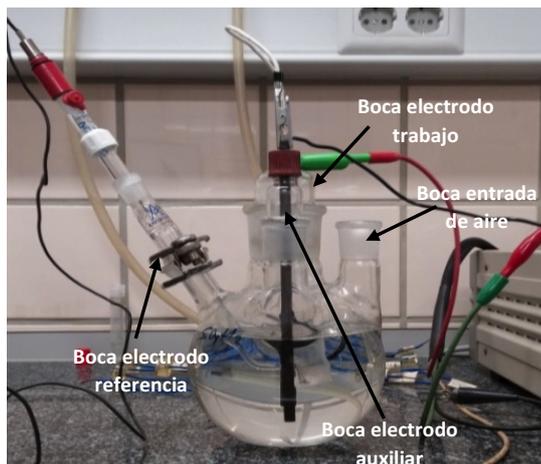


Fig. 3.28 Montaje de la celda electrolítica de tres electrodos.

Los datos obtenidos a partir de los experimentos son procesados por el software PowerSuite, el cual muestra los resultados de forma gráfica en pantalla y nos genera un archivo de datos para tratar con posterioridad en algún programa de tratamiento como el Excel, que será el utilizado en esta Tesis.

Preparación de los electrodos de trabajo para los ensayos OCP y PCP

Para los ensayos de corrosión potencioestáticos se prepararon los electrodos de trabajo tal como se muestra en la Fig. 3.29.

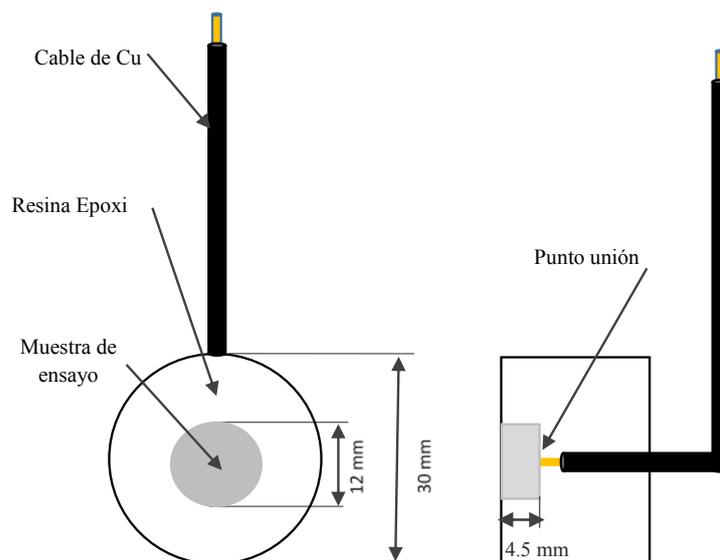


Fig. 3.29 Esquema representativo de los electrodos de trabajo, usados en los ensayos de OCP y PCP.

Para su elaboración se utilizaron los siguientes elementos:

- Porciones de las muestras procesadas por vía pulvimetalúrgica de 12 mm de diámetro y aproximadamente 4.5 mm de espesor, así como rebanadas del mismo espesor y diámetro de aluminio comercial 6082-T6, o de 2011-T3, en este caso del mismo espesor pero de 15 mm de diámetro.
- Cable de conexión eléctrico de cobre de 1.5 mm de diámetro.
- Resina Epofix (elaborada con 1.4 g de endurecedor por cada 10 g de resina de epoxi).
- Molde cilíndrico de 30 mm de diámetro.

Los cilindros obtenidos tras el procesamiento secundario de los polvos, se cortan transversalmente a su eje, tal como ha sido indicado con anterioridad, obteniéndose 3 rodajas de aproximadamente 4.5 mm de espesor. Posteriormente, a una de la caras de la rodaja se le taladra un orificio no pasante de 1.5 mm de diámetro para introducir el cable de cobre conductor, recubierto con el aislante. La unión entre la probeta de ensayo y el cable de cobre se realiza introduciendo éste a presión en el orificio realizado. Se facilita dicha acción deformando la punta del cable con un golpe seco de martillo.

Una vez conectado el cable a la probeta de ensayo se colocan en un molde de 30 mm de diámetro, y se añade la resina de endurecimiento en frío Epofix. La resina endurece a temperatura ambiente en 24 h. Una vez endurecida, se parte el molde y se obtiene la probeta mostrada en la Fig. 3.30.

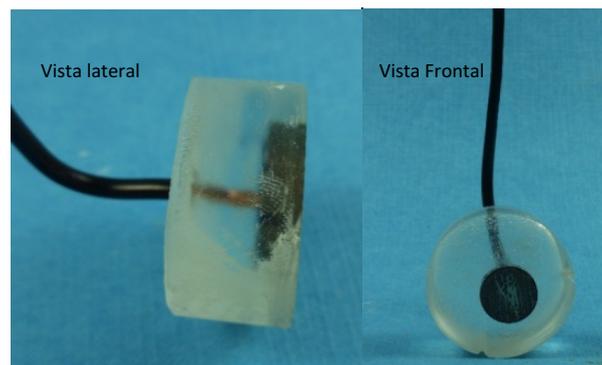


Fig. 3.30 Vistas lateral y frontal del electrodo de trabajo.

Finalmente, la superficie de la probeta de ensayo se prepara con el mismo método de trabajo utilizado para las probetas usadas en el test de inmersión detallado anteriormente.

### Electrolito utilizado

Como electrolito de ensayo se utiliza una solución acuosa de NaCl (cloruro sódico) al 3.5 % en peso, siendo usada esta concentración por ser similar a la concentración salina del agua de mar, y de amplio uso para el estudio por métodos potencioestáticos de la resistencia a la corrosión por picado <sup>[120]</sup>.

La solución es preparada en un matraz aforado de 1 l. Para ello se pesa 35 g de NaCl en un matraz de precipitado de 1 l, al que se añade aproximadamente 0.5 l de agua destilada, donde es disuelta la sal. Una vez disuelta ésta, se lleva al matraz aforado que es enrasado hasta el litro con agua destilada, y agitado hasta homogeneización completa de la solución.

### Ensayo de medida de potencial a circuito abierto (OCP)

Para comprobar la resistencia a la corrosión de los compactos objetos de estudio, se caracterizó en primer lugar su comportamiento en la situación de equilibrio en el medio (3.5 % en peso de NaCl) durante una hora, obteniendo para los distintos compactos su potencial de equilibrio a circuito abierto (OCP),  $E_{OCP}$ , que resulta una medida de la mayor o menor actividad que presenta el material frente a la corrosión. Este valor será el potencial de corrosión, que al ser medido a circuito abierto variará respecto al potencial de corrosión obtenido a través de las curvas de polarización cíclica, y será el punto de referencia para establecer los parámetros de este último ensayo.

Por cada tipo de compacto se realizan 6 ensayos, habiéndose obtenido los electrodos de trabajo a partir de dos compactos cilíndricos (3 electrodos de cada compacto, preparados como ya ha sido indicado en este mismo apartado).

La secuencia empleada para realizar los ensayos es la siguiente:

- Se vierte en la celda 800 ml de una disolución al 3.5 % en peso de NaCl, colocando a continuación en ella el electrodo de referencia y los electrodos auxiliares.
- Se introduce el electrodo de trabajo, ajustando a 2 mm aproximadamente la separación entre él y la punta del electrodo de referencia.
- Se carga el programa PowerSuite que controla el potencioestato y se selecciona el ensayo de polarización a circuito abierto (OCP).

- Los parámetros que deben establecerse son el tipo de electrodo de referencia, y el área del electrodo de trabajo, tal como se muestra en Fig. 3.31.

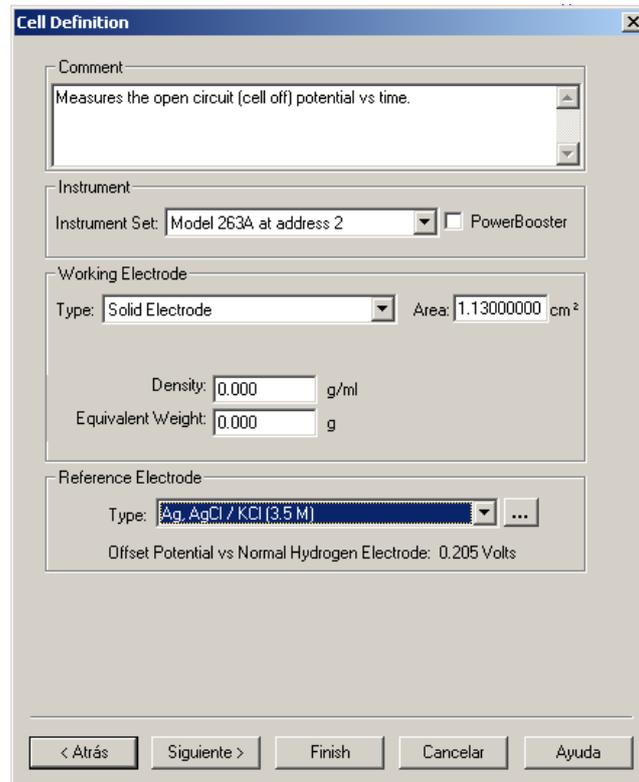


Fig. 3.31 Parámetros del ensayo potencioestático OCP.

La duración del ensayo se establece en una hora, tiempo durante el cual se registra la diferencia de potencial frente al tiempo, tomándose un dato cada 2 s. Tal como se indica, el área de trabajo para los electrodos de los compactos preparados y del aluminio comercial 6082-T6 es de 1.130 cm<sup>2</sup>, siendo para el electrodo construido con el aluminio comercial 2011-T3 de 1.767 cm<sup>2</sup>.

- Establecidos los parámetros se pone en marcha el ensayo y se registran los datos para la obtención de las curvas.

### Ensayo de polarización cíclica potenciodinámica (PCP)

Una vez obtenido el valor de potencial a circuito abierto,  $E_{OCP}$ , se pasa seguidamente a la realización del ensayo de polarización cíclica potenciodinámica. En él se registra la intensidad (I) en función del potencial aplicado entre un rango de potenciales que se encuentra entre un potencial inferior al de corrosión determinado en el ensayo de potencial a circuito abierto ( $E_{OCP} - 0.2$  V), y avanzando en sentido anódico hasta un potencial superior

al de corrosión ( $E_{OCP} + 0.15 \text{ V}$ ). La velocidad de barrido de potenciales debe ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la superficie del material. Los ensayos se llevaron a cabo con una velocidad de barrido de  $0.3 \text{ mV/s}$ . El barrido de vuelta se produce hasta un valor de intensidad de  $5 \text{ mA}$ .

De acuerdo con la terminología expuesta en la norma ASTM G15 <sup>[163]</sup>, se indican a continuación los parámetros que se obtienen a partir de las curvas de polarización cíclicas reflejados en la en la Fig. 3.32.

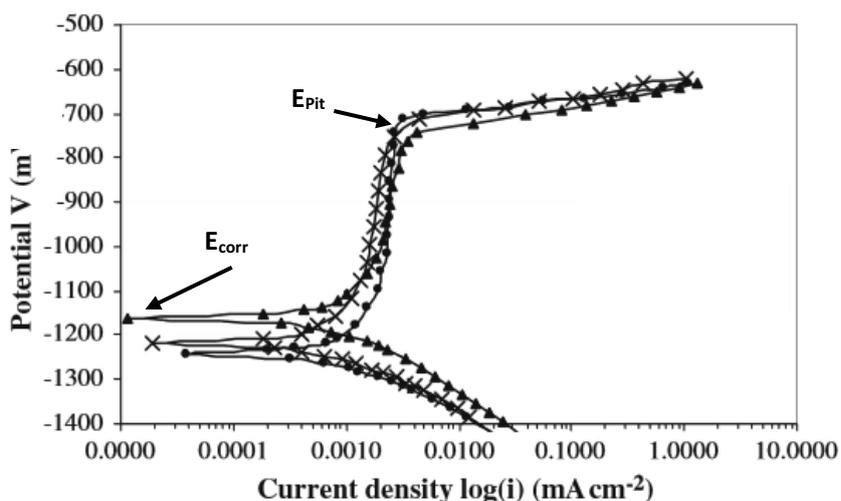


Fig. 3.32 Parámetros obtenidos con las curvas de polarización cíclica.

1. Potencial de Corrosión ( $E_{corr}$ ): es el potencial al cual la densidad de corriente pasa de ser catódica a ser anódica.
2. Potencial de Picadura ( $E_{pitt}$ ): valor a partir del cual la capa pasiva comienza el proceso de ruptura en algún punto, produciéndose el inicio del picado. Es el lugar de comienzo de la etapa transpasiva.

A partir de estos valores se determina la susceptibilidad del material frente a la corrosión por picaduras.

### 3.4.2.7 MICROSONDA DE ELECTRONES.

El estudio de las metalografías de los compactos y de las probetas sometidas al test de corrosión por inmersión se ha realizado mediante una microsonda de electrones. La microsonda empleada es una JEOL modelo JXA-8200 SUPERPROBE, perteneciente a la Unidad de Caracterización de Materiales del Servicio de Microscopía Electrónica de

Materiales de la Universidad de Huelva (Fig. 3.33). La observación mediante electrones retrodispersados (BSE), junto con la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX), permite la identificación de intermetálicos y segundas fases que pudieran formarse. Por otro lado la imagen de los electrones secundarios (SE) es una fotografía de la muestra en 3D que permite estudiar tamaños y formas de la porosidad existente, así como el picado de la aleación una vez sometida a los ensayos de corrosión.



Fig. 3.33 Microscopio electrónico de barrido JEOL JXA-8200 SUPERPROBE.

La microsonda de electrones básicamente es un microscopio electrónico de barrido (SEM) diseñado y optimizado para el análisis de elementos a escala micrométrica y que está compuesto principalmente por un Sistema Óptico y Electrónico (EOS), un Espectrómetro dispersor de longitud de onda (WDS) y un Espectrómetro dispersor de energía (EDS). Este permite obtener imágenes de gran resolución de electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X y catodoluminiscencia.

### 3.5 MATERIALES DE PARTIDA

La base utilizada para fabricar los diferentes materiales estudiados en esta Tesis es polvo de aluminio de pureza superior al 99.7 %, suministrado por la empresa alemana ECKART-WERKE, utilizándose en algunas de las moliendas pequeñas cantidades de cobre suministrado por la misma empresa.

Como agente controlador de los procesos de fractura y soldadura durante la molienda (ACP), se ha utilizado una cera orgánica micropolvo (etilen bis-estearamida, EBS) de CLARIANT.

Las moliendas se han realizado en vacío o en presencia de amoníaco, gas proporcionado por AIR LIQUIDE.

Para la determinación de la resistencia a la corrosión de las probetas cilíndricas se ha utilizado NaCl, marca PANREAC.

### 3.5.1. ALUMINIO

El polvo de aluminio en estado de recepción (Al ER) empleado como material de partida para todas las experiencias, fue suministrado por la empresa alemana ECKART-WERKE. Su denominación comercial es Eckart- Aluminium AS-61, y se obtiene mediante atomización con aire comprimido a partir del aluminio fundido. El fabricante asegura una pureza superior al 99.7 % y que, además, dicho material cumple con la especificación DIN 1712/1 sobre aluminio de pureza comercial, Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Contenidos máximos de impurezas del polvo de Al según especificación DIN 1712/1.

ELEMENTO	CANTIDAD MAX., (%)
Si	0.25
Fe	0.35
Zn	0.05
Cu	0.02
Ti	0.02
Otros (individuo)	0.03
Otros (total)	0.50

La Fig. 3.34 muestra la distribución granulométrica del polvo. En ella se observa que el polvo presenta un tamaño medio de partícula de 59 micras, habiéndose obtenido unos valores D(0.1) y D(0.9) de 22 y 107 micras, respectivamente.

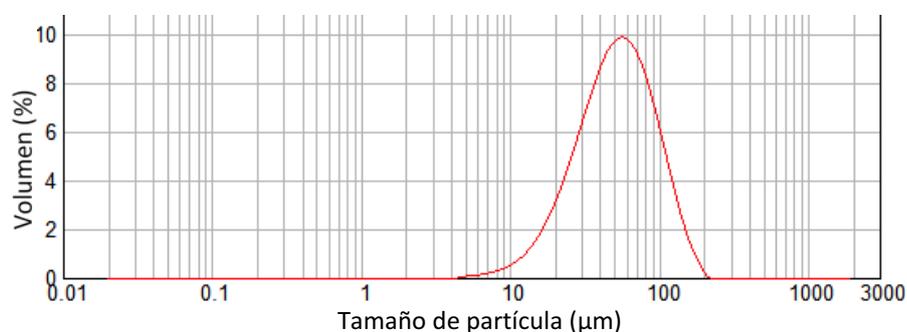


Fig. 3.34 Distribución granulométrica del polvo de aluminio en estado de recepción.

En la Fig. 3.35 se presentan las micrografías SEM del polvo de aluminio en estado de recepción (Al ER).

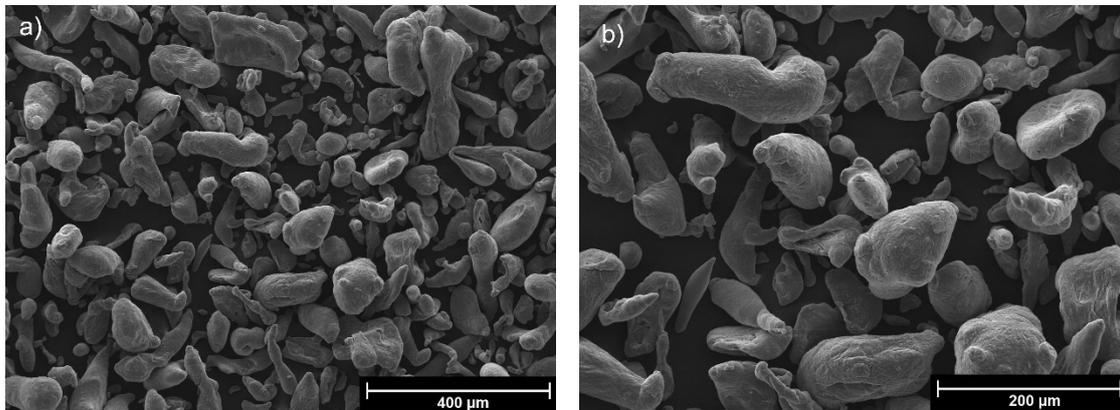


Fig. 3.35 Micrografías SEM del polvo de aluminio en estado de recepción (Al ER): a) 250x. b) 500x.

La observación microscópica del polvo revela una morfología irregular con un tamaño de partícula no uniforme. Esta morfología irregular, añadida a cierta rugosidad superficial, es lo que provoca la no fluidez del polvo.

### 3.5.2. COBRE

El polvo de cobre empleado para las experiencias ha sido suministrado por la empresa ECKART WERKE. Su denominación comercial es ECKART COPPER CH-L10. El mencionado polvo de Cu se fabrica disolviendo cátodos de cobre de alta pureza en un baño de ácido sulfúrico por medio de corriente continua. El fabricante suministra la información referente al polvo mostrada en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Propiedades del polvo de Cu suministradas por el fabricante.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad aparente, g/cm <sup>3</sup> (%)	0.9-1.1 (10.6-12.3)
Superficie específica, m <sup>2</sup> /g	0.2-0.25
Tamaño partícula >45 µm, %	< 5
Punto fusión, °C	1083
Punto ebullición, °C	2595

Tal como puede observarse en la distribución granulométrica del polvo (Fig. 3.36), este presenta un tamaño medio de partícula de 35 micras, habiéndose obtenido unos valores D(0.1) y D(0.9) de 14 y 62 micras, respectivamente.

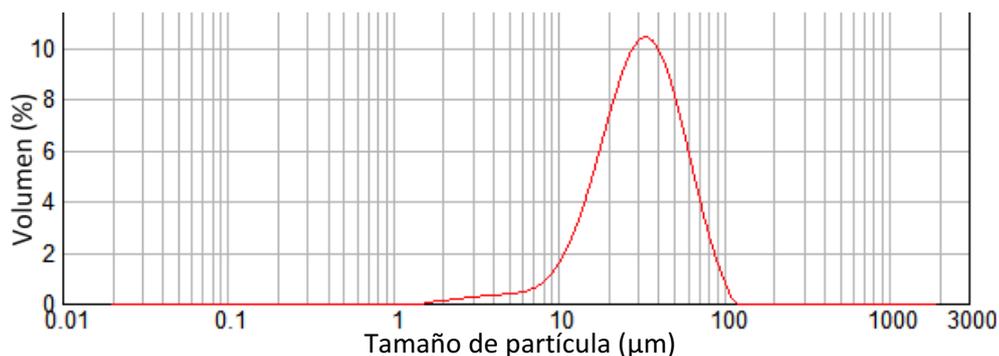


Fig. 3.36 Distribución granulométrica del polvo de cobre.

La Fig. 3.37 muestra una micrografía SEM del polvo. En ella puede observarse una geometría dendrítica. La fabricación del polvo por electrolisis da lugar a partículas alargadas y estrechas con bordes puntiagudos. Debido a ello el polvo posee una fluidez nula.

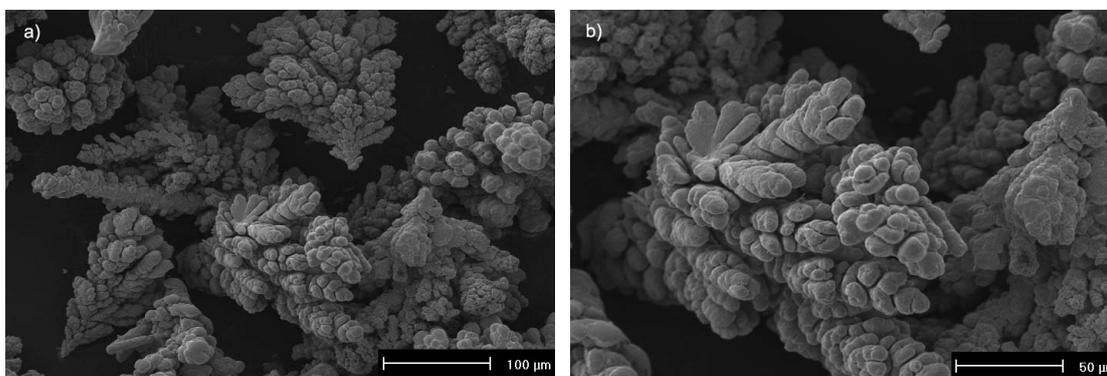


Fig. 3.37 Microscopía SEM de los polvos de cobre con estructura dendrítica: a) 500x. b) 1000x.

### 3.5.3. CERA EN POLVO

Como ACP y para lubricación de las paredes de las matrices en el proceso de prensado, se ha utilizado una cera orgánica micropolvo (etilen bis-estearamida, EBS) de CLARIANT.

El uso de un agente controlador del proceso de molienda es uno de los factores importantes que intervienen en el aleado mecánico de polvos. Al recubrirlos, dificulta la soldadura, tanto entre sus partículas, como de estas con las paredes de la vasija. Este agente controlador favorece o limita los procesos de fractura y soldadura durante la molienda, ayudando a controlar el tamaño medio de partícula de los polvos molidos.

Además, esta misma cera se empleó como lubricante durante la compactación del polvo molido. Para ello, se aplicó en suspensión con acetona sobre la pared de la matriz de prensado. En la literatura científica pueden encontrarse diversos tipos de lubricante para

reducir la fricción matriz de prensado-polvo, y diferentes modos de aplicarlos <sup>[164,165,166]</sup>. Con respecto a este último aspecto, la experiencia <sup>[167,168]</sup> parece indicar que con la lubricación en pared se mitigan los problemas de mala unión física entre las partículas de polvo durante el prensado, al limitarse la cantidad de lubricante residual en el material. En este sentido, durante toda la Tesis se empleó lubricación en pared.

La cera utilizada se emplea mucho en la pulvimetalurgia convencional, por sus buenas propiedades como lubricante y porque se quema en su totalidad por debajo de 500 °C, sin depositarse en las paredes del horno o en otros conductos.

En la Tabla 3.8 se indica la composición y principales propiedades de la cera.

Tabla 3.8 Características de la cera micropolvo de Clairant.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad a 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	1
Densidad aparente, g/cm <sup>3</sup>	0.3
Tamaño máximo, μm	40
Tamaño medio, μm	15
Composición química	H <sub>35</sub> C <sub>17</sub> CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub>
Comportamiento termo gravimétrico a 500°C, %	100

### 3.5.4. AMONIACO

Amoníaco gaseoso se empleará como atmósfera de molienda, para tratar de descomponerlo durante la misma, y así incorporar nitrógeno en la matriz de aluminio, que posibilitará la formación de nitruros durante la sinterización. Estos nitruros dispersos, podrían mejorar notablemente las propiedades mecánicas del aluminio.

El gas ha sido suministrado por la división Alphagaz de la empresa AIR LIQUIDE. Su pureza queda patente por la distinción de calidad N 36, la cual asegura una pureza > 99.96 %. La principal impurificación que aparece es la humedad, presente en 200 ppm.

Los datos físicos y químicos más relevantes, se detallan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Principales características del amoníaco.

PROPIEDAD	RESULTADO
Peso molecular, g/mol	17
Temperatura de fusión, °C	-77
Temperatura de ebullición, °C	-33
Temperatura crítica, °C	132
Densidad relativa del gas (aire = 1)	0.6
Densidad relativa del líquido (agua = 1)	0.7
Solubilidad en agua	Se hidroliza
Apariencia y color	Incoloro
Olor	Amoniacal, sofocante
Tóxico TLV	25 ppm
Corrosivo	Sí
Límite de inflamabilidad en el aire, %	15-27

Se desprende de los datos anteriores la alta toxicidad del amoníaco, hecho que hace necesario tomar precauciones durante su manipulación. Hay que añadir además que el amoníaco es altamente corrosivo, lo cual implica el uso de instalaciones complejas. Estas características obligan a tener muy en cuenta los siguientes aspectos relacionados con la seguridad y su manipulación:

- Puede reaccionar violentamente con materias oxidantes.
- Puede reaccionar violentamente con ácidos.
- Reacciona con agua para formar álcalis corrosivos.
- Puede causar inflamación en las vías respiratorias y en la piel.
- La inhalación en grandes cantidades conlleva a espasmos pulmonares, edemas laríngeos y formación de pseudomembranas.

Por último, hay que señalar que a pesar de tratarse de un gas con límites de inflamabilidad en el aire entre el 15 y el 27 %, es difícil que entre en ignición, por lo cual, según la normativa, se considera como un gas no inflamable.

### 3.5.5. CLORURO SÓDICO

El cloruro sódico empleado ha sido suministrado por la empresa PANREAC QUIMICA. Su denominación comercial es SODIUM CHLORIDE PRS- CODEX. En la Tabla 3.10 se recogen sus propiedades físicas y químicas.

Tabla 3.10 Propiedades físicas y químicas del NaCl especificadas por el fabricante.

<b>PROPIEDAD</b>	<b>VALOR</b>
Densidad a 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	2.7
Temperatura de fusión, °C	804
Temperatura de ebullición, °C	1413
Aspecto	Cristales blancos
Solubilidad en agua a 20 °C, g/l	360

## CAPÍTULO 4

# *Resultados y Discusión*

#### 4.1 ASPECTOS PRELIMINARES

En este capítulo se comienza indicando la nomenclatura empleada para designar las diferentes experiencias realizadas. A continuación se pasa a desarrollar los resultados obtenidos en las distintas experiencias, procediendo al análisis y discusión de los resultados experimentales obtenidos. Aunque la Tesis se centra especialmente en el estudio del comportamiento a corrosión que presentan los distintos materiales fabricados, teniendo en cuenta que se busca una buena combinación de propiedades mecánicas y frente a la corrosión por picado, antes del estudio frente a la corrosión, se procede a analizar las propiedades físicas y mecánicas indicadas en el apartado 3.4.2.

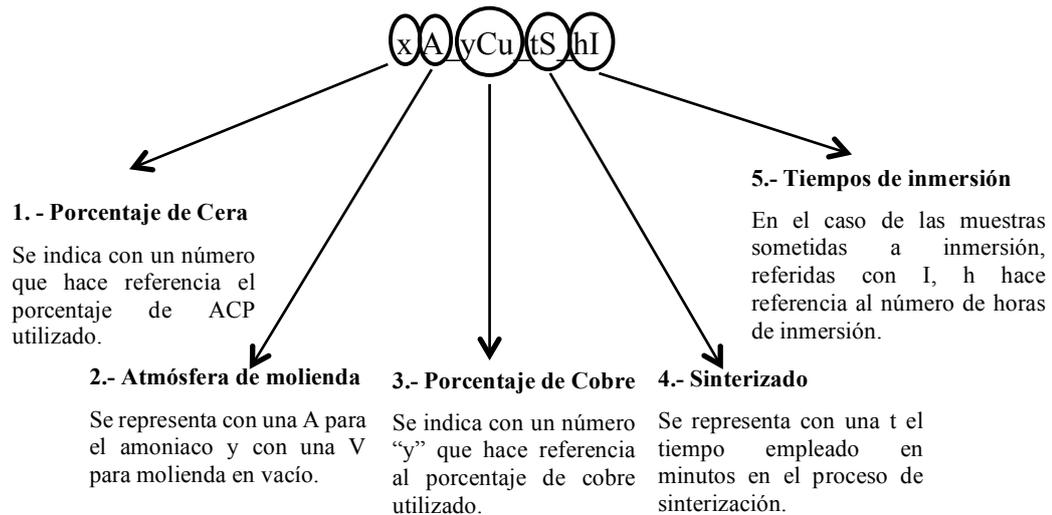
#### 4.2 DESIGNACIÓN DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Las muestras obtenidas a partir de las moliendas son denotadas mediante una designación sencilla, que permite conocer las condiciones en las que se han realizado.

Es conveniente recordar que todas las moliendas se han hecho con una carga total de 72 g, con cargas variables de aluminio, ACP y cobre. Asimismo, la temperatura de refrigeración ha sido la misma en las distintas moliendas, 25 °C, la relación bolas: polvo 50:1, y la velocidad de rotación del molino 500 rpm. Por último, indicar que el tiempo de molienda ha sido de 10 o 5 h, dependiendo de si se ha molido en vacío o en atmósfera de amoníaco, respectivamente.

Igualmente se recuerda que en el procesamiento secundario, la compactación de todos los compactos se realiza a 850 MPa, y la sinterización a 650 °C. Solo difiere de unos compactos a otros el tiempo de sinterizado, que es de 60, 30 o 18 min, dependiendo de si la molienda se realiza en vacío con porcentajes variables de ACP, en atmósfera de amoníaco con porcentajes variables de ACP, o en vacío con 3 % ACP y porcentajes de Cu variables, respectivamente. Además, en el caso de estas últimas moliendas, con el fin de determinar la posible mejora de la densificación con el aumento del tiempo de sinterizado, se han realizado también compactos sinterizados durante 60 min.

La estructura de la designación para las muestras preparadas es la siguiente:



1. En primer lugar aparece el porcentaje de cera EBS (ACP), que se ha añadido como carga a la molienda.
2. A continuación se muestra la atmósfera de molienda. La notación para las atmósferas de molienda es "A" para amoniaco y "V" para vacío.
3. Para las moliendas en las que se haya adicionado Cu, la notación seguirá con el porcentaje de Cu añadido en la molienda.
4. Finalmente, se indica el tiempo de sinterización al que se someten los compactos.
5. En el caso de las muestras que se sometan a ensayos de inmersión, la designación termina indicando el número de horas que dicha muestra ha estado sometida a inmersión en NaCl.

Así, por ejemplo, para los compactos fabricados a partir de polvo molido en vacío con una carga de ACP del 3 %, y que han sido prensados a 850 MPa y sinterizados a 650 °C durante 60 min, la designación será:

*3V\_60S*

Para el caso de compactos fabricados a partir de polvo molido en atmósfera de amoniaco con un contenido de ACP de 1.5 %, prensados a 850 MPa y sinterizados a 650 °C durante 30 min, se tiene:

*1.5A\_30S*

Si además en la molienda con 3 % ACP en vacío, se añade cobre en un 2 %, y se sinterizan durante 18 min, pasa a ser:

*3V\_2Cu\_18S*

Por último un compacto, obtenido a partir de la molienda en amoníaco, con 3 % ACP, prensado a 850 MPa y sinterizado durante 30 min, que ha sido sometido a un test de inmersión en NaCl, durante 6h; se designa como:

*3A\_30S\_6I*

### 4.3 MOLIENDAS EN VACÍO

Las moliendas realizadas durante 60 min en vacío permiten relacionar la formación de carburos y oxcarburos producidos por cantidades variables de ACP, con las propiedades de los distintos compactos obtenidos a partir de ellas. Además, la incorporación de Cu, hace posible comparar cómo varían las propiedades al cambiar la composición. Dada la buena capacidad de sinterización en presencia de cobre, como consecuencia de producirse sinterización en fase líquida, los compactos densifican a bajos tiempos. Por ello, para determinar cómo afecta el tiempo de sinterizado, se realizan sinterizaciones durante 18 y 60 min. Esto permitirá determinar si con mayores tiempos disminuye la porosidad, además de cómo afecta la adición de cobre en compactos con el mismo porcentaje de cera.

Las moliendas realizadas en vacío para la elaboración de los distintos compactos se dividen en dos grupos.

1. **Grupo 1:** Se realizan tres tipos de moliendas, cuya única diferencia es el porcentaje de cera utilizado. En la Tabla 4.1 se muestra los valores fijados para la realización de las mismas.

Tabla 4.1 Parámetros fijados en las moliendas realizadas en vacío con porcentajes variables de ACP.

Molienda	ACP, %	Tiempo molienda, h
1.5V	1.5	10
3V	3	
4V	4	

2. **Grupo 2:** Igualmente, se realizan tres moliendas donde se mantiene el mismo porcentaje de ACP, un 3 %, pero se varía el porcentaje añadido de Cu. Los

parámetros usados son los mismos que en el anterior grupo y se ven reflejados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Parámetros fijados en las moliendas en vacío, con porcentajes variables de cobre

Molienda	ACP, %	Cu, %	Tiempo molienda, h.
3V_0.5Cu	3	0.5	10
3V_1Cu	3	1	
3V_2Cu	3	2	

### 4.3.1. EFECTO DEL PORCENTAJE DE ACP EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

Las experiencias llevadas a cabo para la determinación de la influencia del ACP en las propiedades de los compactos se han realizado sobre probetas preparadas a partir de polvos molidos con cantidades del 1.5, 3 y 4 % ACP (grupo1), que han sido prensados a 850 MPa y sinterizados durante 60 min a 650 °C. Para los ensayos de corrosión, los tiempos de inmersión han sido 2, 5, 12, 24, 48, 72 y 96 h, siendo el medio corrosivo utilizado una solución acuosa al 3.5 % NaCl. De igual forma, este mismo medio se usa en el estudio de la corrosión por métodos potencioestáticos.

Con el fin de ver cómo afecta la incorporación de carburos a la matriz de aluminio se comparará los resultados obtenidos en los compactos de este grupo con los de los compactos elaborados a partir del aluminio en estado de recepción (Al ER), sin moler. Los compactos se preparan a 850 MPa y se sinterizan a 650 °C, durante una hora, el mismo procedimiento seguido para la elaboración del resto de muestras de este grupo.

#### 4.3.1.1 GRANULOMETRÍA

En la Tabla 4.3 se indica, para el aluminio en estado de recepción (Al ER) y los polvos molidos en vacío con porcentajes variables de cera, el tamaño medio de partícula, obtenido a partir de la distribución granulométrica. Se realiza dicha comparación para determinar el efecto del porcentaje de cera en los polvos finales obtenidos. El tamaño de los mismos determinará en gran medida su capacidad de compactación y sinterización y, como

consecuencia de ello, las propiedades mecánicas y frente a la corrosión de los compactos fabricados.

Tabla 4.3 Tamaño medio de partícula del Al ER y de los polvos de Al molidos en vacío.

Molienda	Tamaño de partícula, $\mu\text{m}$	Molienda	Tamaño de partícula, $\mu\text{m}$
Al ER	59	3V	22
1.5V	163	4V	14

Tomando como referencia el polvo de aluminio original, la molienda con 1.5 % ACP aumenta el tamaño medio de partícula desde 59 hasta 163  $\mu\text{m}$ , y a medida que aumenta el porcentaje de ACP, el tamaño disminuye hasta alcanzar 14  $\mu\text{m}$  para los polvos 4V (el aumento hasta el 4 % ACP produce un polvo extremadamente fino, con alta tendencia a aglomerarse, lo que dificulta determinar con total exactitud el tamaño medio de partícula). Así, el aumento de ACP produce una importante disminución del tamaño de partícula del polvo.

Esta variación puede explicarse a partir de la evolución explicada en el apartado 2.2.2. Durante el aleado mecánico, la morfología de los polvos pasa por varias etapas. En la primera el polvo es aplanado formando partículas multicapa, las partículas se pliegan y/o rompen volviéndose a soldar sin ninguna orientación preferencial. En las primeras etapas, con morfología aplanada de las partículas, hay una mayor tendencia a la coalescencia de las mismas. Por esto, aumenta considerablemente el diámetro de partícula, llegando a ser hasta 2 y 3 veces mayor que el de las partículas originales<sup>[154]</sup>. A mayores tiempos de molienda o mayor cantidad de energía acumulada, el polvo adquiere simetría equiaxial con forma relativamente esférica, y la estructura interna en capas es sustituida por una más homogénea. A medida que la molienda continúa, se produce un endurecimiento de las partículas y, por tanto, disminuye su facilidad para deformarse sin fracturarse, volviendo por tanto a disminuir el tamaño medio.

Por otra parte, el carbono y oxígeno de la cera orgánica usada como lubricante en las moliendas ( $\text{H}_{35}\text{C}_{17}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NHCOC}_{17}\text{H}_{35}$ ) se incorpora al aluminio, endureciéndolo<sup>[169,72]</sup> y dificultando por tanto los procesos de deformación plástica, favoreciendo la fractura. Además, el lubricante envuelve a las partículas de polvo, dificultando su soldadura.

En base a lo anterior, la adición de solo un 1.5 % ACP en la molienda introduce un bajo nivel de endurecimiento en el polvo, de forma que tras 10 h de procesado no se han

alcanzado las etapas finales antes descritas, y el polvo aumenta el tamaño medio de partícula con respecto al inicial. Emplear un 3 % de ACP supone un incremento en la razón fractura/soldadura durante el aleado mecánico y, por tanto, una disminución del tamaño medio de las partículas obtenidas tras la molienda. Se consigue así que, tras 10 h de molienda, el polvo se encuentre en una etapa más avanzada del proceso, consiguiéndose polvos más finos y de morfología equiaxial. El tamaño medio de partícula disminuye hasta unos 22  $\mu\text{m}$ .

El endurecimiento adicional que produce un 4 % ACP aumenta la tendencia a la fractura durante la molienda, produciendo tamaños de partículas más finos. Además, se observa que la disminución del tamaño respecto al polvo del 3 % ACP es escaso, indicando esto el alto endurecimiento que se produce para estos porcentajes de cera.

#### 4.3.1.2 *DENSIDAD RELATIVA*

El conocimiento de la densidad relativa de las muestras después del prensado y del sinterizado permite determinar cómo influye esta, o la porosidad, en las propiedades mecánicas y frente a corrosión de los materiales fabricados.

En la Fig. 4.1 se muestran los resultados de las densidades relativas tras el prensado o en verde,  $D_1$ , y tras el sinterizado,  $D$ , de los compactos realizados, así como la densificación que presentan los mismos, definida como el porcentaje de porosidad eliminada durante la sinterización.

Se produce un descenso considerable de  $D_1$  cuando se incrementa de un 1.5 a un 4 % el contenido de cera, pasándose de un 91.3 % del 1.5V\_60S, a un 89.6 % y 88.4 % para los compactos 3V\_60S y 4V\_60S, respectivamente. Este descenso, como se ha descrito anteriormente, se debe a un aumento de la dureza del polvo por la mayor cantidad de C añadido con la cera, resultando más difícil de compactar. Como la presión de compactación ha sido la misma para todos los casos, 850 MPa, se obtiene una mayor porosidad residual para mayor cantidad de ACP. Dado que la diferencia en el tamaño de partícula entre los compactos 3V\_60S y 4V\_60S no es muy grande, su diferencia de densidad en verde se deberá principalmente a la dureza del polvo por el contenido de C, dando lugar en los compactos 4V\_60S a una mayor dificultad de acomodación del polvo durante la compactación.

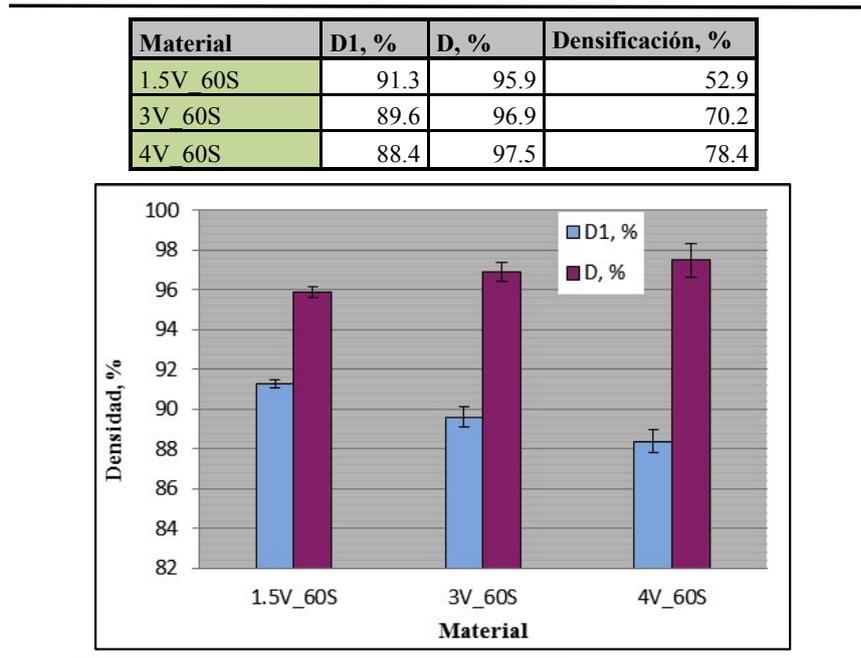


Fig. 4.1 Densidad relativa de los compactos tras el prensado, D1, y la sinterización, D, frente al tipo de material.

Tras la sinterización, el aumento en la cantidad de ACP da como resultado compactos más densos (D pasa de 95.9 %, para 1.5V\_60S, a 96.9 % y 97.5 % para los compactos 3V\_60S y 4V\_60S, respectivamente).

Además, se puede advertir que los compactos 3V\_60S densifican mejor que los 1.5V\_60S, el 70.2 % frente al 52.9 %. Como se describió anteriormente, incrementar la cantidad de ACP, además de endurecer y fragilizar el polvo por la formación de  $Al_4C_3$ , y  $Al_2O_3$ <sup>[170]</sup>, produce un polvo más fino (tamaño medio de 163  $\mu m$  para 1.5 V frente a 22  $\mu m$  para 3V). Como la fuerza promotora de la sinterización es la disminución de la energía superficial, apartado 2. 6, esta se llevará a cabo más eficientemente a medida que se aumente el contenido de ACP, ya que la superficie específica del polvo aumenta.

En el caso del polvo con un 4 % ACP, la pequeña diferencia en el tamaño de partícula respecto al polvo con un 3 % ACP, hace que la densificación aumente en menor medida, si bien el aumento sigue siendo consecuencia de la mayor superficie específica del polvo como consecuencia de su bajo tamaño de partícula, 14  $\mu m$ .

### 4.3.1.3 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA POROSIDAD

En este apartado se estudia la porosidad obtenida tras la sinterización, pero medida mediante técnicas de análisis de imagen. Esta forma de medir la porosidad es necesaria para poder obtener, por comparación, el picado real de la probeta después de los ensayos de inmersión, que se estudiará por esta misma técnica.

Las porosidades medidas por los dos métodos, dimensiones y peso de los compactos visto en el apartado anterior, y por técnicas de análisis de imagen, no arrojan el mismo resultado.

La porosidad media que presentan los compactos, Tabla 4.4, disminuye con el porcentaje de ACP, al igual que al calcularla a través de la densidad relativa. La diferencia entre las probetas del 1.5 y 3 % ACP es mayor que al aumentar desde el 3 hasta el 4 % ACP. Esto puede ser consecuencia, como se vio en el apartado anterior, de la menor diferencia entre los tamaños de partículas del 3 y 4 % ACP.

Tabla 4.4 Porosidad obtenida por distintos métodos de medida, en compactos sinterizados con contenidos de cera variable.

Material	1.5V 60S	3V 60S	4V 60S
Dimensional, %	4.1 ± 0.26	3.1 ± 0.48	2.5 ± 0.54
Análisis de imagen, %	3.5 ± 0.41	2.8 ± 0.38	2.1 ± 0.65

Si se comparan los resultados de porosidad obtenidos por los dos métodos, Tabla 4.4, se observa la misma tendencia, es decir, el aumento del contenido de ACP hace disminuir la porosidad existente. En todos los compactos, la porosidad obtenida mediante análisis de imagen da un valor próximo al calculado a partir de dimensiones, siendo las diferencias mayores al aumentar la porosidad. Esto puede deberse, tal como se comentó en el apartado 3.4.2.5, a los errores implícitos en el cálculo del área a través del análisis de imagen, que pueden ser mayores al aumentar esta, por involucrar mayor superficie.

En las micrografías ópticas, Fig. 4.2, correspondientes a los compactos 1.5V\_60S, 3V\_60S y 4V\_60S, se aprecia la diferencia de porosidad existente, así como la disminución del tamaño de los poros al aumentar el porcentaje de ACP. Además, permiten identificar las diferencias morfológicas existentes en la porosidad, pudiendo relacionarse con las etapas alcanzadas por el polvo tras la molienda, tal como fue indicado en el apartado 2.2.2. Mientras que los compactos 1.5V\_60 presentan poros de gran tamaño, en los compactos 3V\_60S y

4V\_60S el tamaño disminuye considerablemente, apreciándose además una morfología más equiaxial. Esto puede ser consecuencia del menor tamaño de partículas de los polvos de partida, lo que origina, tras la sinterización, porosidad de menor tamaño y más equiaxial.

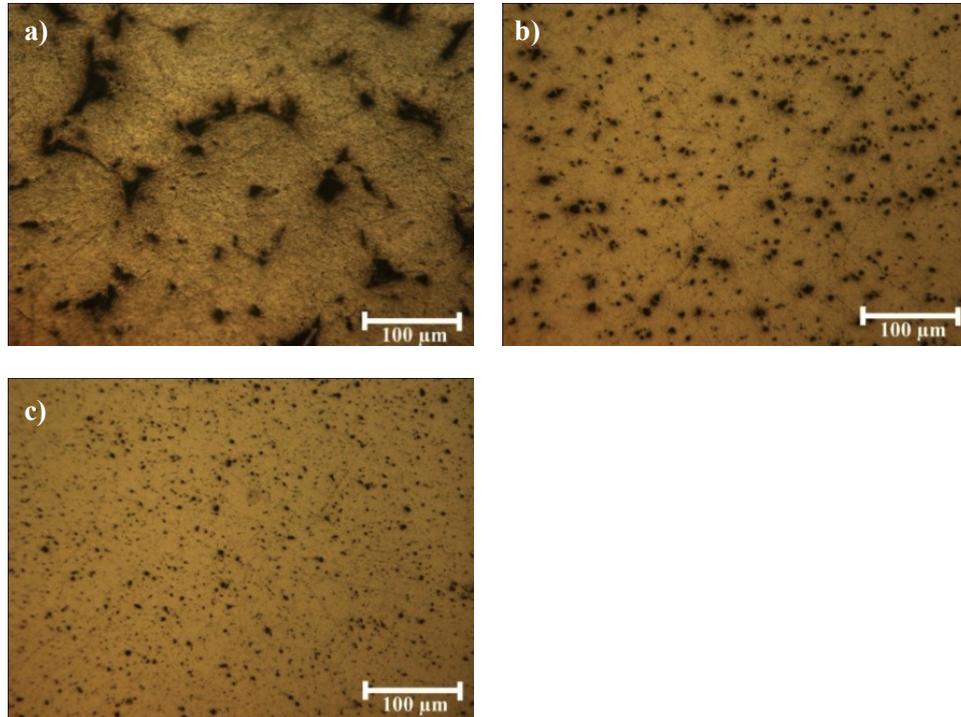


Fig. 4.2 Micrografías ópticas de compactos: a) 1.5V\_60S, b) 3V\_60S y c) 4V\_60S.

En la Fig. 4.3 se representa el porcentaje acumulado de los poros que se encuentran dentro de los rangos de áreas indicados en el eje de abscisas, para los compactos 1.5V\_60S, 3V\_60S y 4V\_60S, obteniendo así la curva de distribución de tamaños de poros para estos compactos.

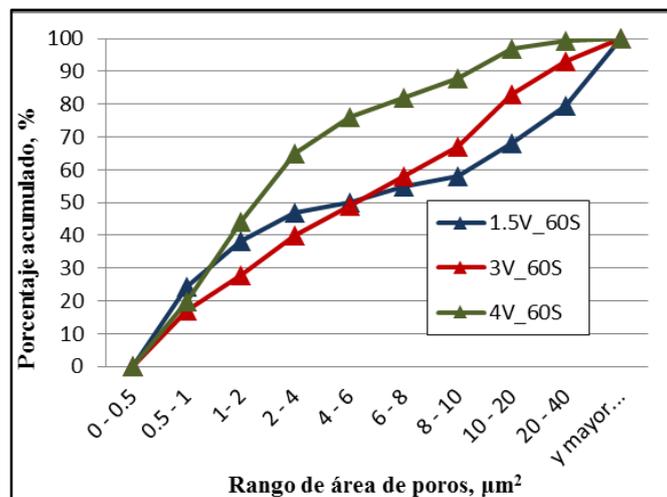


Fig. 4.3 Distribución de tamaño de poros de compactos fabricados en vacío con contenidos variables de ACP.

Se pone de manifiesto que el aumento del porcentaje de ACP produce un desplazamiento de las curvas de distribución de la porosidad hacia valores inferiores de tamaño de poros. En los compactos 1.5V\_60S y 3V\_60S, la distribución resulta similar hasta tamaños de poros de  $6 \mu\text{m}^2$  (aproximadamente un 50 % de los poros presentan áreas inferiores), produciéndose a partir de éste tamaño un desplazamiento de la curva de los compactos 1.5V\_60S hacia valores superiores de áreas. Así, mientras que en los compactos 1.5V\_60S el 23 % de los poros presentan áreas superiores a  $40 \mu\text{m}^2$  (correspondiente a los poros de gran tamaño observados con anterioridad en la micrografía de este material), en los compactos 3V\_60S solo el 6 % de los poros superan esta área. En los compactos 4V\_60S la porosidad es mucho más fina, encontrándose aproximadamente un 88 % de los poros con áreas inferiores  $10 \mu\text{m}^2$ .

Mediante la relación de aspecto, entendida como la relación entre el diámetro mínimo y el máximo del poro, se puede ver cómo varía la morfología de los poros en los distintos compactos, Fig. 4.4.

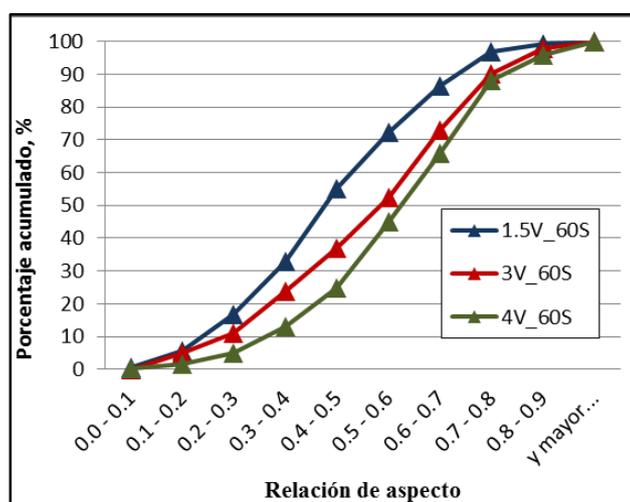


Fig. 4.4 Distribución de la relación de aspecto de los poros en los compactos fabricados en vacío con contenidos variables de ACP.

Mientras que para porcentajes de ACP del 3 y 4 % la distribución existente es más similar, a bajos porcentajes de cera la relación de aspecto presenta valores inferiores. Este desplazamiento de la curva de los compactos 1.5V\_60S constata una morfología más irregular de la porosidad, como consecuencia del mayor tamaño de partícula y la peor capacidad de sinterización del polvo que origina un mayor tamaño de poro y más irregular, frente a una más equiaxial de los compactos con mayores porcentajes de cera.

Esta diferencia en la morfología de la porosidad, así como la disminución del tamaño de poro con el porcentaje de cera, puede también apreciarse en las imágenes SEM de electrones secundarios mostradas en la Fig. 4.5.

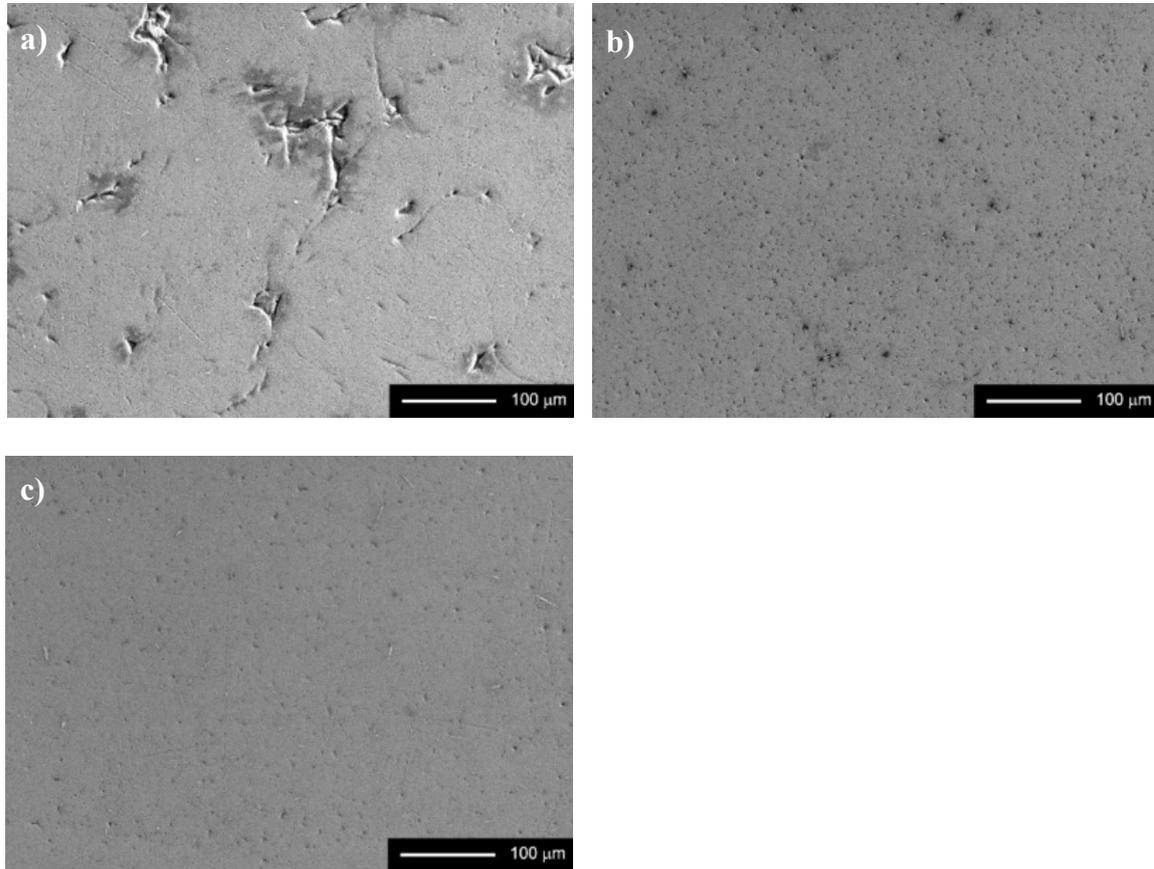


Fig. 4.5 Imágenes SEM- SE de compactos: a) 1.5V\_60S, b) 3V\_60S y c) 4V\_60S.

#### 4.3.1.4 DUREZA DE LOS COMPACTOS

En el caso de piezas pulvimetalúrgicas, la dureza suele estar íntimamente relacionada con su densidad relativa y la microdureza de los polvos.

En la Fig. 4.6 se muestran los valores de dureza para los distintos compactos del grupo 1, obtenidos de polvos molidos en vacío con distintos contenidos de ACP, antes y después de la sinterización.

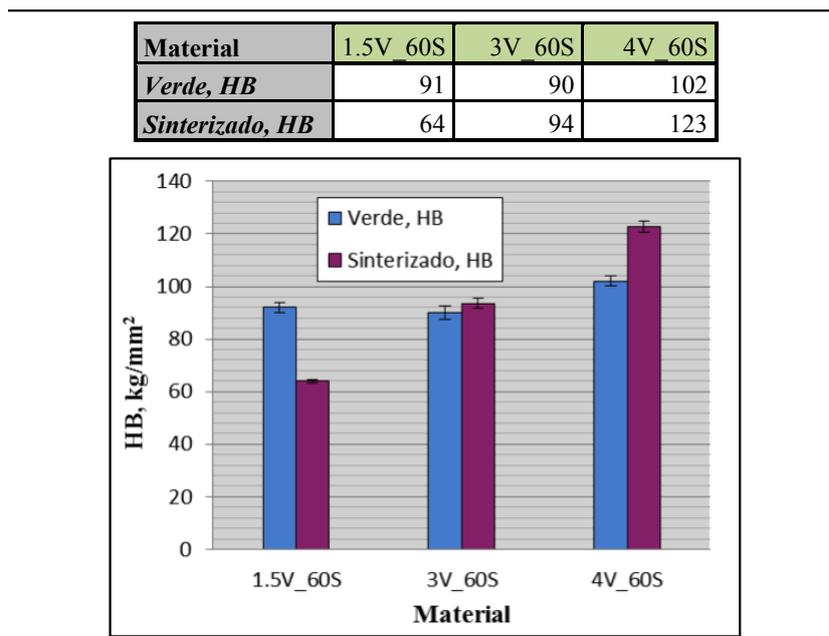


Fig. 4.6 Dureza de los compactos en verde y sinterizados en función del porcentaje de cera para moliendas en vacío.

Mientras que para los compactos con un 1.5 y 3 % de ACP la dureza en verde es muy similar (91 HB y 90HB, respectivamente), hay un aumento considerable de la dureza para un 4 % de cera (102 HB). El aumento del 1.5 al 3 % de ACP produce un polvo más duro, pero a la vez da lugar a unos compactos en verde algo menos densos, pudiendo ser esta la causa de durezas tan similares en ambos tipos de compactos. Sin embargo, el aumento de cera hasta el 4 % con seguridad eleva considerablemente la dureza del polvo, compensando la disminución de la densidad, lo que originan compactos con durezas superiores.

Tras el sinterizado, la dureza aumenta significativamente con el % de ACP. Resulta evidente la importancia que tiene tanto la microdureza de los polvos como la densidad alcanzada, ya que aumentos de éstas suponen incrementos en la dureza.

Comparando ahora la dureza en verde y tras la sinterización, en los compactos 1.5V\_60S la dureza desciende desde 91 HB hasta 64 HB, un brusco descenso respecto a los compactos 3V\_60S y 4V\_60S que aumentan su dureza, llegando en el último caso a ser bastante apreciable. El endurecimiento del polvo por solución sólida en los compactos en verde debe por tanto resultar superior al que proporciona la formación de carburos tras el sinterizado, cuando el contenido de ACP es solo del 1.5 %. En el caso de un 3% de ACP, el aumento de la dureza debe ser consecuencia de la mayor diferencia de densidad tras el sinterizado y el aumento del contenido de carburos. Por último, el incremento hasta el 4 %

de ACP proporciona un notable aumento de la microdureza por el contenido de carburos, resultando durezas muy superiores a los compactos en verde. A este aumento de la dureza también contribuye activamente la mayor densidad de los compactos tras el sinterizado.

#### 4.3.1.5 PROPIEDADES A TRACCIÓN DE LOS COMPACTOS

La resistencia a tracción aumenta al aumentar el contenido de cera del 1.5 al 3 %, aunque disminuye al aumentar hasta el 4 % de ACP, Fig. 4.7, como consecuencia de la alta dureza del polvo y la fragilidad que confiere al compacto.

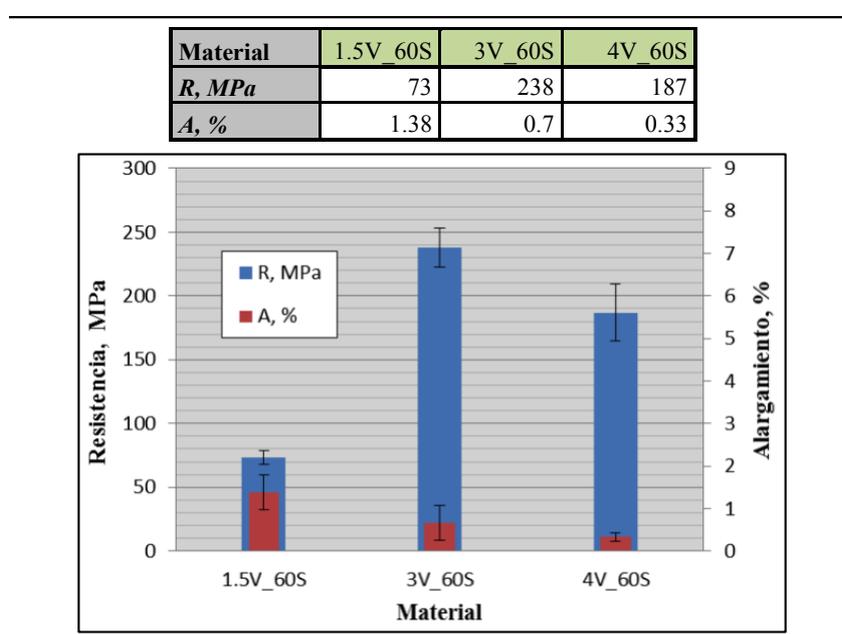


Fig. 4.7 Resistencia a la tracción y alargamiento de los compactos fabricados en vacío con contenidos variables de ACP.

Por otra parte, el aumento de la dureza que se produce al aumentar el contenido de cera, trae como consecuencia una disminución del alargamiento, resultando destacable que los bajos valores, que presentan de forma genérica todos los compactos, proporcionan desviaciones típicas apreciables. Por otro lado, el alto endurecimiento del polvo produce compactos con un 4 % de ACP con alta fragilidad, que fractura a resistencias menores (187 MPa) que los compactos con un 3 % de ACP.

Conviene resaltar el notable valor de resistencia a tracción alcanzado por el material 3V\_60S, de 238 MPa, más aún, teniendo en cuenta que compactos consolidados en las mismas condiciones a partir de aluminio en estado de recepción, no molido, sólo alcanzan

una resistencia de 85 MPa, como consecuencia de la no existencia de carburos en él. La resistencia de los compactos 1.5V\_60S, de 73 MPa, más baja por tanto que la del Al ER, es consecuencia del gran tamaño de partícula de estos polvos, mayor que el del Al ER, lo que da lugar a una densidad relativa más baja que no se ve compensada con la formación de carburos dispersos en la matriz.

Se puede concluir que respecto a las propiedades mecánicas determinadas, el material que reúne las mejores propiedades es el 3V\_60S, si bien los alargamientos presentados son bajos, aunque típicos de este tipo de procesado.

#### 4.3.1.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO

La resistencia a la corrosión por picaduras, estudiada mediante la evolución de las muestras a tiempos de inmersión comprendidos entre 2 y 96 h, aumenta con el contenido de ACP, ya que el área total picada (calculada tras descontar el área inicial de poros) disminuye, Fig. 4.8.

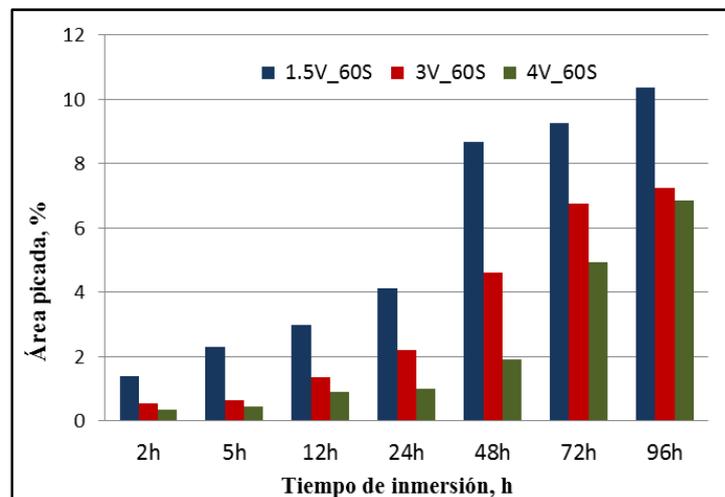


Fig. 4.8 Área picada en los compactos con contenidos de cera variable frente al tiempo de inmersión.

Mientras que el área picada de los compactos con 3 % ACP disminuye considerablemente respecto a contenidos de cera del 1.5 %, no ocurre lo mismo al pasar al 4 % de cera, donde la diferencia de área picada tras 96 h, con respecto al compacto 3V\_60S, no supera el 1 %. Cabe indicar que para tiempos de hasta 48 h el área picada disminuye considerablemente con un mayor contenido de ACP, mientras que a partir de 48 h las diferencias se hacen menos apreciables en los compactos con altos contenidos en cera.

Por otra parte, en cuanto a la evolución de las picaduras, es destacable que los materiales con un 4 % de cera, a pesar de su menor área picada tras 96 h de inmersión, presentan alguna picadura de gran tamaño a bajos tiempos de inmersión, Fig. 4.9 d), que se siguen produciendo para 5, 12 y 24 h, formándose además picaduras de menor tamaño que aumentan, en número y tamaño, con el tiempo de inmersión.

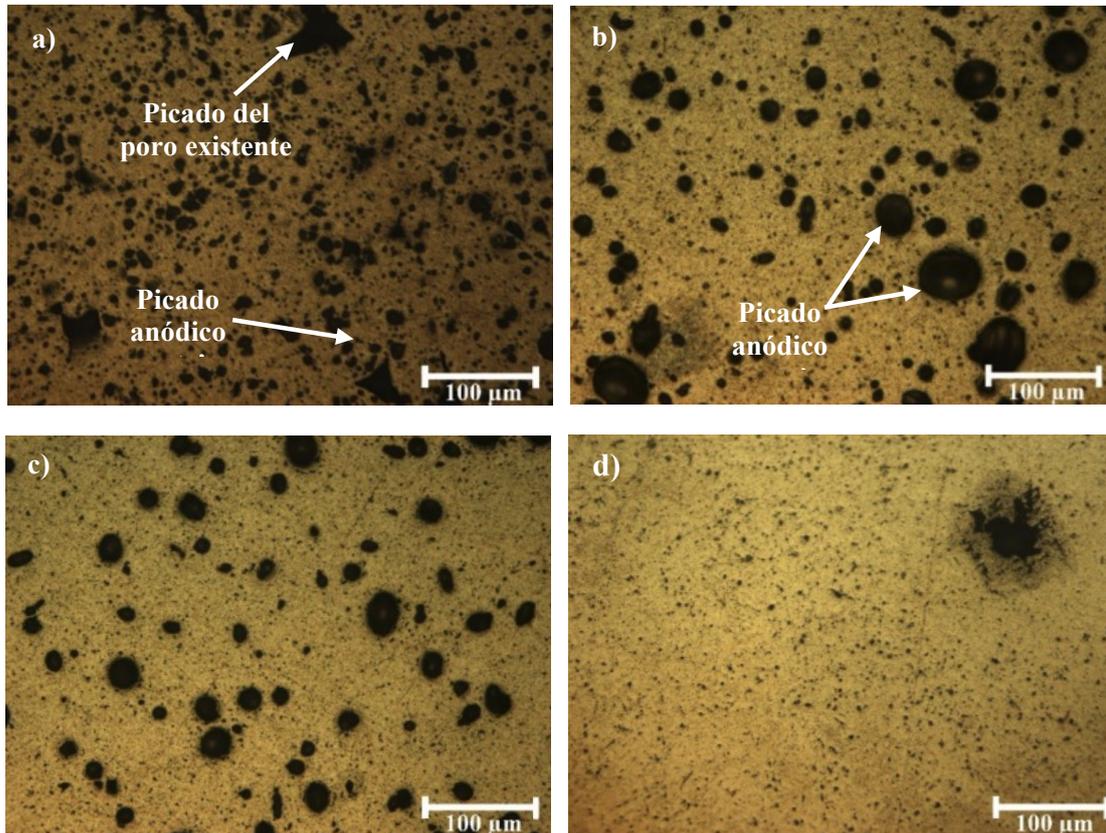


Fig. 4.9 Micrografías ópticas de compactos: a) 1.5V\_60S\_96I, b) 3V\_60S\_96I y c) 4V\_60S\_96I, y d) 4V\_60S\_2I, donde se observa el desarrollo temprano de una picadura.

Estas grandes picaduras parecen indicar que, a pesar de la menor área final picada, los compactos con 4 % de ACP pueden presentar una mayor susceptibilidad a la corrosión por picaduras, como consecuencia del mayor número de discontinuidades presente al presentar un menor tamaño de porosidad. Respecto a la distribución final de las picaduras, en la Fig. 4.9 a), b) y c) se muestra la distribución uniforme del picado de los distintos compactos tras 96 h de inmersión.

Se observa que los compactos de alto contenido en cera (3V\_60S\_96I y 4V\_60S\_96I) presentan de forma mayoritaria picaduras esféricas (Fig. 4.9 b) y c)), mientras que el compacto con un 1.5 % de ACP presenta picaduras irregulares y de más diverso tamaño,

Fig. 4.9 a). El mayor y más irregular tamaño de poro en estos compactos hace que el picado no solo se origine por disolución anódica de la matriz con picaduras más o menos esféricas de pequeño tamaño, sino que además se producirá la disolución de la matriz en los bordes de los poros, aumentando su tamaño y originando un picado irregular y de mayor tamaño. Sin embargo, en compactos con mayor contenido de cera, las picaduras que se producen son mayoritariamente picaduras anódicas esféricas.

La diferente morfología del picado producido se constata con el estudio de la distribución de tamaños de picaduras que presentan las probetas ensayadas tras 96 h de inmersión (incluyendo la porosidad de partida), y la distribución de tamaños de poros que presentaban las mismas antes de la inmersión, representado en la Fig. 4.10.

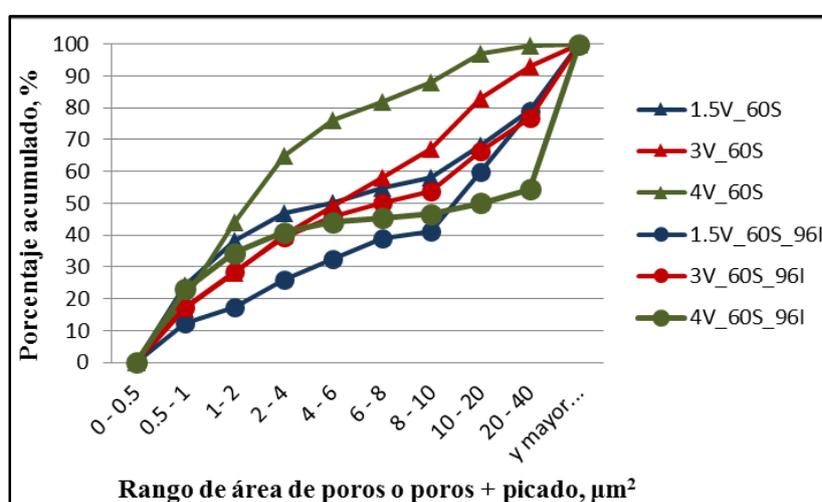


Fig. 4.10 Distribución de la porosidad y la porosidad + picado tras 96 h de inmersión de compactos fabricados en vacío con contenidos variables de ACP.

Las curvas de distribución del tamaño de los poros + picado presentan un desplazamiento hacia áreas mayores respecto a las curvas de porosidad. Esto indica, como no podía ser de otro modo, el aumento del tamaño de los poros por corrosión y/o la aparición de nuevas picaduras por disolución de la matriz. En la muestra 4V\_60S\_96I se aprecia fácilmente el aumento del tamaño del área de poros + picado (desplazamiento, a menores tamaños de área, de la curva 4V\_60S respecto la curva 4V\_60S\_96I). Al partir de una porosidad muy fina (4V\_60S) existen un gran número de discontinuidades, lo que favorece la corrosión, y que se produzcan un gran número de picaduras anódicas de mayor tamaño que la porosidad de partida. Puede observarse que inicialmente existen muy pocos poros mayores de 20 µm<sup>2</sup>, pero tras el ensayo de inmersión el 50 % de los poros + picado superan dicho tamaño. Las diferencias son, sin embargo, mucho menores en el caso de la muestra

1.5V\_60S, siendo inexistente la diferencia para tamaños por encima  $20 \mu\text{m}^2$ , y pasándose tan solo de aproximadamente un 33 % de los poros a un 40 % de poros + picado para tamaños mayores de  $10 \mu\text{m}^2$ . Una situación intermedia se observa para compactos 3V\_60S.

El mayor tamaño del poro en los compactos del 1.5V\_60S hace que el desplazamiento indicado de la curva de poros + picado, a mayores valores de áreas, sea debido principalmente al picado irregular producido en la matriz, como consecuencia de su menor homogeneidad, Fig. 4.5. Así, en los compactos 1.5V\_60S, las picaduras producidas que aumentan de tamaño con el tiempo de inmersión son las que originan el desplazamiento de la curva hasta valores de áreas de  $20 \mu\text{m}^2$ , mientras que la igualdad de las curvas de poros y poros + picado a partir de este valor indicaría que, aunque se pican los poros existentes de gran tamaño, no se producen picaduras de éste orden de magnitud. Por el contrario, en los materiales 3V\_60S y 4V\_60S, donde el tamaño de poro es más pequeño, el desplazamiento de las curvas se originan no solo como consecuencia de las picaduras iniciadas en la matriz, sino por el crecimiento de la fina porosidad por picado, que se hace mucho más evidente en los compactos con el 4 % cera, como consecuencia de un tamaño inicial de poro mucho más fino, ya indicado con anterioridad. Por otro lado, la menor diferencia entre las curvas de distribución de tamaños de poro y de poro + picado en el caso del compacto 3V\_60S puede ser consecuencia de la mejor resistencia a la corrosión del mismo, produciéndose un menor número de picaduras que van creciendo con el tiempo de inmersión, hecho que corrobora el solapamiento de las dos curvas a bajos tamaños de áreas.

La fina dispersión de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en aumento con el porcentaje de cera añadida parece favorecer la resistencia a la corrosión por picaduras, aunque altos contenidos de esta vuelve a producir una disminución de la misma <sup>[160]</sup>.

Es importante indicar, por otro lado, que es habitual en los compactos procesados por aleado mecánico la existencia de pequeñas cantidades de elementos contaminantes procedentes de la molienda, tal como se indicó en el apartado 2.2.2, que afectarán al comportamiento a corrosión. Así, en los compactos procesados se detecta la existencia de aluminuro de hierro ( $\text{Al}_2\text{Fe}$ ) como consecuencia del desprendimiento durante la molienda de material procedente de las bolas o vasija. Esporádicamente, esta contaminación puede ser mayor de lo habitual, como consecuencia por ejemplo del mal estado de las bolas, la vasija, el eje o barrefondo. Dado que, como se especificó en el apartado 2.8.6, intermetálicos como

el aluminuro de hierro disminuyen la resistencia a la corrosión como consecuencia de su comportamiento catódico frente a la matriz, la contaminación por este elemento aumentaría el picado del material dando una respuesta errónea del comportamiento a la corrosión por picado del mismo. En la Fig. 4.11 a) se muestran imágenes SEM-BSE de compactos 3V\_60S obtenidos a partir de moliendas sin contaminar, y en la Fig. 4.11 b) contaminadas por un deterioro de las bolas y la vasija.

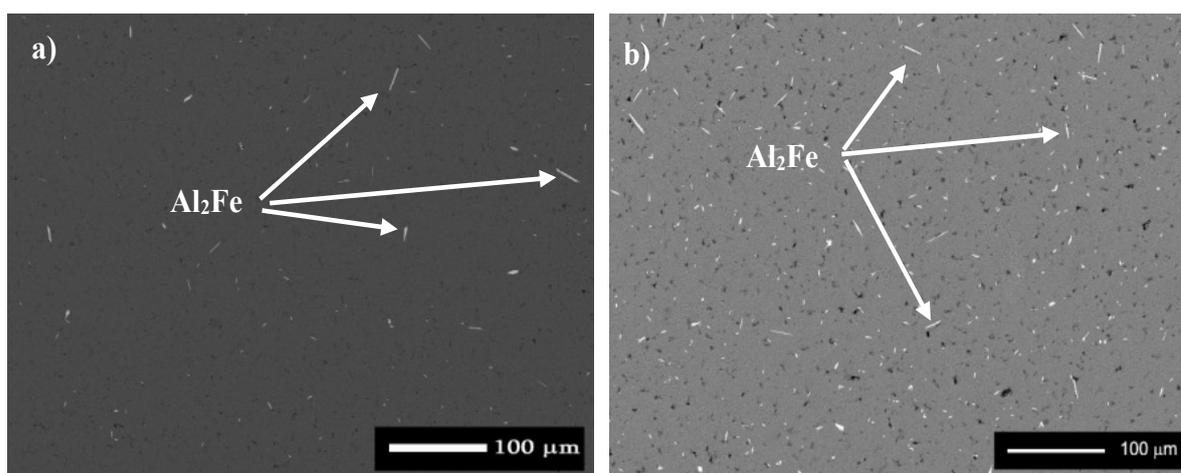


Fig. 4.11 Imágenes SEM-BSE de compactos 3V\_60S obtenidos de moliendas a) sin contaminar y b) altamente contaminadas.

Como se aprecia, las partículas de  $\text{Al}_2\text{Fe}$  son usualmente alargadas, lo que origina unas picaduras elípticas producidas por la disolución de la matriz en la interfase Al-  $\text{Al}_2\text{Fe}$ , Fig. 4.12. En las micrografías ópticas y SEM-BSE de los compactos 3V\_60S\_96I contaminados se aprecia un aumento considerable del picado como consecuencia de la contaminación por  $\text{Al}_2\text{Fe}$ , pasando de un 7.25 % en los compactos sin contaminar a un 9.27 % tras 96 h en los compactos contaminados. Mientras que en los compactos sin contaminar, Fig. 4.12 a) y c), se aprecia que el mayor número de picaduras presentes son esféricas, en los compactos contaminados por  $\text{Al}_2\text{Fe}$ , Fig. 4.12 b) y d), se visualizan un mayor número de picaduras elípticas, consecuencia del picado producido por la existencia de las segundas fases de aluminuro de hierro de morfología alargada, y catódicas respecto a la matriz de aluminio.

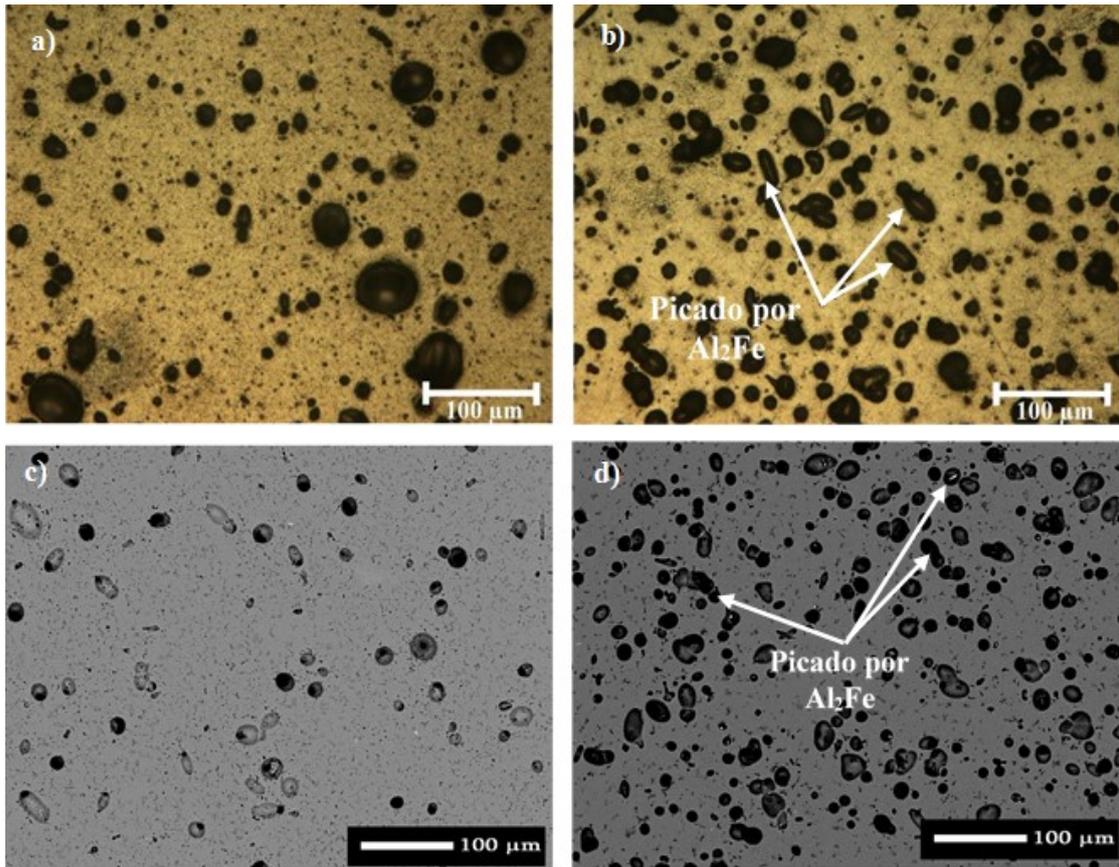


Fig. 4.12 Compactos 3V\_60S\_96I: a) micrografía óptica de compacto sin contaminar, b) micrografía óptica de compacto contaminado, c) micrografía SEM-BSE de compacto sin contaminar, d) micrografía SEM-BSE de compacto contaminado.

En la Fig. 4.13 se aprecia con mayor detalle las picaduras producidas en la interfase matriz intermetálico por la existencia del  $\text{Al}_2\text{Fe}$ , produciéndose por tanto tantas picaduras como partículas existan, y aumentando considerablemente la corrosión.

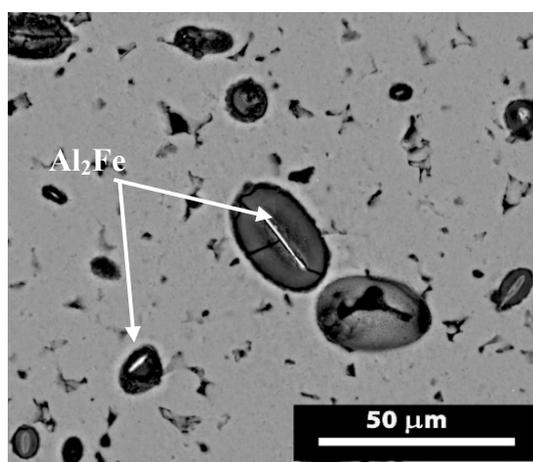


Fig. 4.13 Detalle de la morfología del picado por segundas fases de  $\text{Al}_2\text{Fe}$ .

De los resultados anteriores parece deducirse que el comportamiento a la corrosión por picaduras es mejor en los materiales 3V\_60S. Para constatarlo se realizan pruebas potencioestáticas para determinar tanto el potencial de corrosión como el de picadura, cuyos resultados se muestran a continuación.

#### 4.3.1.7 ENSAYOS DE POTENCIAL DE EQUILIBRIO A CIRCUITO ABIERTO

Los potenciales de equilibrio a circuito abierto,  $E_{OCP}$ , en función del tiempo, fueron registrados para los compactos con contenidos variables de cera y Al ER\_60S, arrojando los valores que se muestran en la Fig. 4.14.

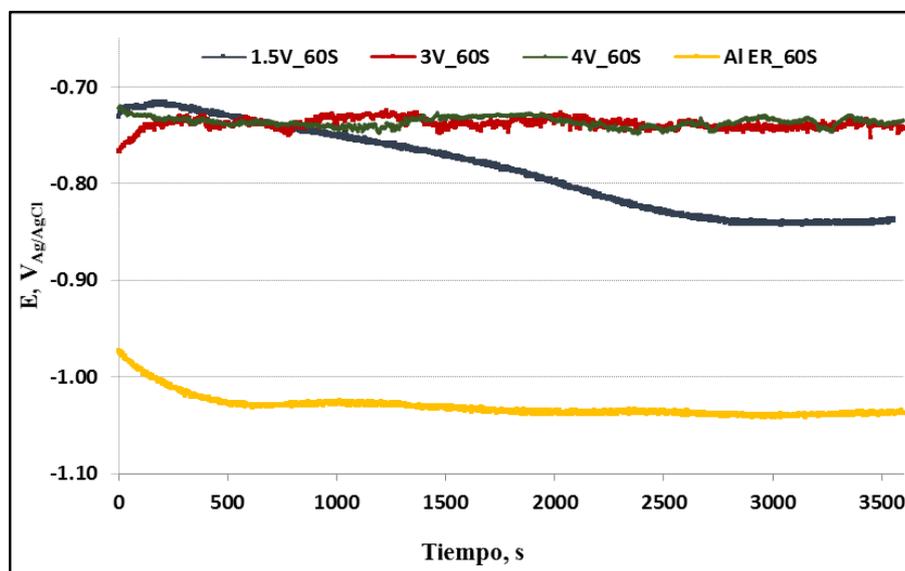


Fig. 4.14 Potencial a circuito abierto de los compactos con distintos contenidos de cera y el compacto de Al ER\_60S.

En la Fig. 4.14 se observa cómo, tras un tiempo de inmersión, los valores se estabilizan en torno a un valor constante, recogido en la Tabla 4.5 para los distintos materiales.

Tabla 4.5 Valores medios de  $E_{OCP}$ , tras la estabilización, de los materiales con contenido variable de cera y Al ER en NaCl al 3.5 %.

Material	1.5V_60S	3V_60S	4V_60S	Al ER
$E_{OCP}$ , mV	-838	-739	-734	-1037

Mientras que los compactos con altos contenidos en cera presentan potenciales de equilibrio similares, posiblemente por presentar ambos baja porosidad distribuida uniformemente, el compacto con 1.5 % de cera y el Al ER presentan potenciales de

equilibrios más anódicos, siendo el Al ER el que presenta un potencial marcadamente inferior al resto, lo que indicaría una mayor actividad frente al medio de corrosión. Esta mayor actividad con el medio y las mayores discontinuidades existentes, por morfología del poro grande e irregular, puede ser la razón de la estabilización del potencial a mayores tiempos. Teniendo en cuenta que para que la superficie adquiriera el mismo potencial de electrodo, las zonas anódicas y catódicas existentes deben polarizarse mutuamente, un aumento de la distancia entre ellas ralentizaría la estabilización del sistema. La mejor resistencia al picado presentada por los compactos de altos contenidos en cera, observada en el apartado anterior, puede ser la consecuencia de que en la primera hora de inmersión el potencial se estabilice sin una bajada considerable del mismo, mientras que la menor resistencia de compacto 1.5V\_60S, y su mayor actividad, originaría una bajada progresiva hasta su estabilidad.

Hay que hacer notar que mientras que los ensayos de inmersión realizados durante 96 h, determinan el comportamiento del material frente al picado, los ensayos a circuito abierto (necesarios para determinar el  $E_{OCP}$ , usado como referencia para el establecimiento de las condiciones de los ensayos potenciodinámicos) proporcionan información sobre la mayor o menor reactividad del material frente al medio. Si bien, una mayor reactividad frente a este será indicativo de una menor resistencia a la corrosión generalizada, para poder constatar los resultados obtenidos en los ensayos de inmersión es necesario la realización de ensayos potenciodinámicos, que serán los que proporcionen a través de parámetros como el potencial de picaduras,  $E_{pitt}$ , la mayor o menor resistencia a la corrosión por picaduras, puesto que una alta reactividad con el medio puede llevar a la formación de una capa pasivada más o menos estable que favorecerá la resistencia al picado.

#### 4.3.1.8 ESTUDIOS A CORROSIÓN: CURVAS POTENCIODINÁMICAS

En la Fig. 4.15 se muestran las curvas potenciodinámicas representativas de los compactos con contenidos variables de cera, comparadas con la del Al ER.

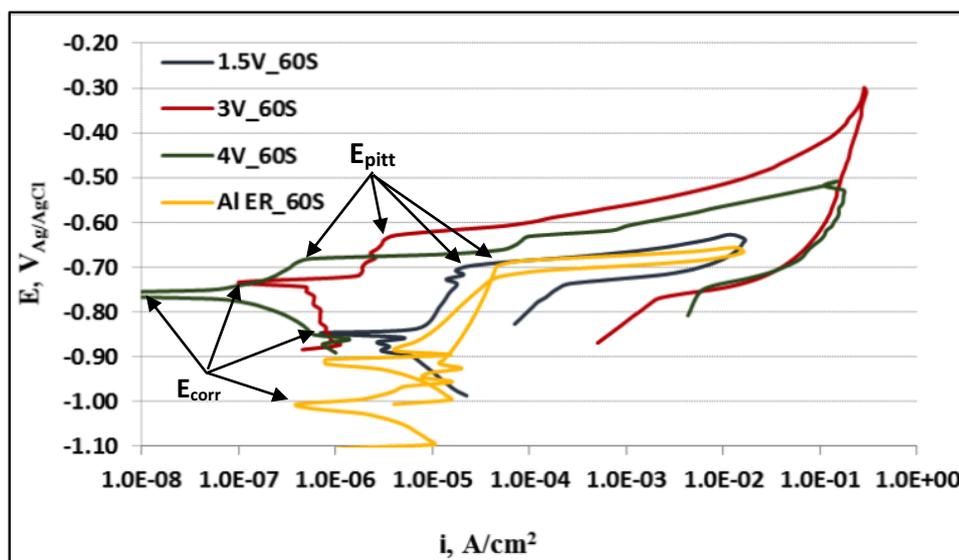


Fig. 4.15 Curvas potenciodinámicas de los compactos con contenido variables de cera y del Al ER en NaCl al 3.5 %.

A partir de estas curvas se obtienen los valores correspondientes al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y al potencial de picaduras ( $E_{pitt}$ ), cuyos valores medios se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de los compactos con contenidos variables de cera y Al ER.

Material	1.5V_60S	3V_60S	4V_60S	Al ER_60S
$E_{OCP}$ , mV	-838	-739	-734	-1037
$E_{corr}$ , mV	-847	-741	-761	-1006
$E_{pitt}$ , mV	-707	-629	-681	-706
$E_{pitt} - E_{corr}$ , mV	140	112	80	300

Puede observarse cómo el aumento del contenido de cera hasta el 3 % hace que se desplace el potencial de corrosión a valores mayores que con un 1.5 % de esta, mientras que si se aumenta el contenido de cera al 4 % el potencial disminuye algo, presentando un mayor carácter anódico respecto a los compactos 3V\_60S. El gran tamaño de los poros de los compactos 1.5V\_60S (Fig. 4.2 a)) crea grandes discontinuidades en el material, que favorece una mayor actividad en el medio corrosivo. Sin embargo, si se aumenta el contenido de cera la porosidad existente se hace más uniforme y de menor tamaño (Fig. 4.2 b)) proporcionando una mayor homogeneidad del material, y mejorando el comportamiento a corrosión. La menor reactividad con el medio al aumentar el % ACP se confirma con la disminución de la densidad de corriente al aumentar esta. No obstante, hay que indicar

que todos los compactos de este grupo, excepto el Al ER\_60S, presentan pasivación espontánea al encontrarse el potencial de equilibrio,  $E_{OCP}$ , dentro del dominio de pasividad, lo que hace que todos en mayor o menor medida presenten cierta resistencia a la corrosión por picado.

Además, hay que tener en cuenta que, si bien cuanto más catódico es el potencial de picadura más resistencia al picado presentará en dicho medio el correspondiente material, hay otros factores como el rango de potenciales de la zona pasiva ( $E_{pitt} - E_{corr}$ ), la densidad de corriente, y la capacidad o no de repasivación, que también influirán.

Así, el Al ER, a pesar de presentar un carácter más anódico que los materiales obtenidos por aleado mecánico con distintos contenidos de cera, y presentan un densidad de corriente mayor que los compactos con altos contenidos en esta, como consecuencia de la mayor reactividad con el medio, se repasiva a partir de un determinado potencial, potencial de repasivación ( $E_{prot}$ ), detallado en la Fig. 4.16, muy cercano al potencial de picadura. Esto unido a que presenta un rango de potenciales de la zona pasiva de 300 mV, hace que su resistencia al picado se vea favorecida respecto al compacto de 1.5V\_60S, cuyo potencial de picado es similar, pero presenta un rango de pasivación menor (140 mV) y no se repasiva.

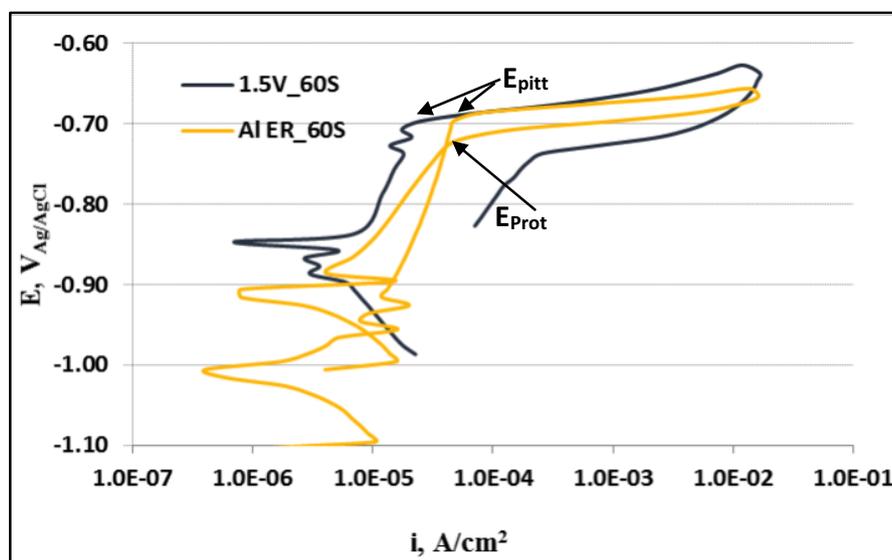


Fig. 4.16 Curvas potenciodinámicas de los compactos 1.5V\_60S y Al ER\_60S en NaCl al 3.5 %.

La compactación y sinterización del Al ER origina un material más homogéneo y con menor porosidad que el compacto 1.5V\_60S obtenido a partir de polvo aleado mecánicamente, Fig. 4.17. El polvo aleado mecánicamente origina compactos de mayor

porosidad y menos uniforme, pudiendo ser esta la consecuencia de la no repasivación de estos.

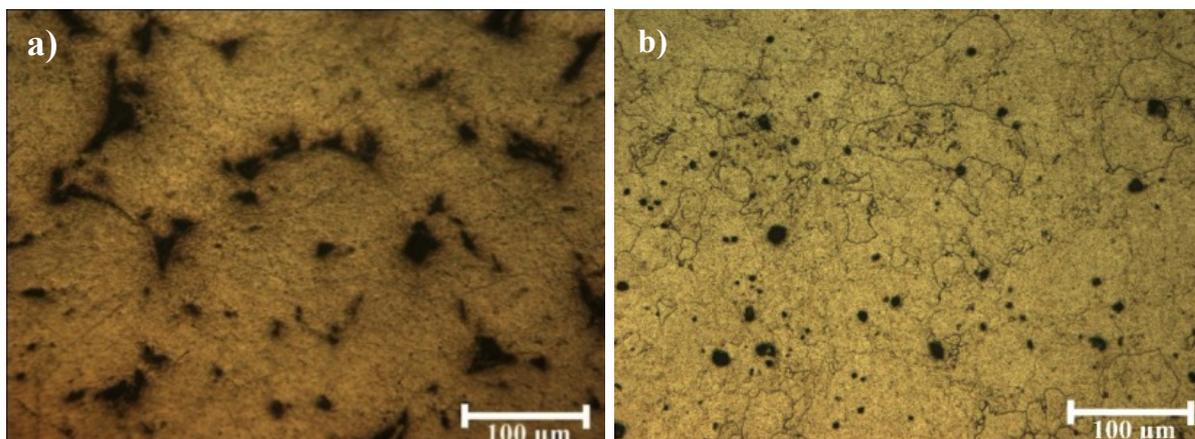


Fig. 4.17 Micrografías de compactos: a) 3V\_60S y b) Al ER\_60S.

Hay que indicar que los resultados aquí obtenidos para el Al ER, son similares a los encontrados en la literatura existente <sup>[117]</sup>, que muestran un potencial de picadura en torno a -700 mV, y un intervalo de pasivación similar.

A pesar de la no repasivación, los compactos con altos contenidos de cera presentan los potenciales más catódicos, hecho que puede indicar en efecto positivo de la fina dispersión de carburos y oxcarburos sobre la resistencia al picado. El que presenta mejor resistencia al picado es el compacto con 3 % ACP, como consecuencia de un valor más positivo de su potencial de picadura (-741 mV, frente a los -761 mV de los compactos 4V\_60S), y un mayor rango de la zona pasiva (122 mV frente a los 80 mV de los compactos 4V\_60S), Fig. 4.15. Esto confirma lo ya determinado en el apartado 4.3.1.6, donde se comprobó la mejor resistencia de esta material frente a la corrosión por métodos de inmersión.

Debido a esto, y a que son los que presentan el mejor comportamiento mecánico, los compactos 3V\_60S se toman como punto de partida para el estudio del siguiente grupo de materiales.

### 4.3.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE Cu EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

Las experiencias llevadas a cabo para determinar cómo afecta la adición de Cu a las propiedades de los compactos se han realizado sobre probetas preparadas a partir de polvos molidos con 3 % ACP, y con cantidades de 0.5, 1 y 2 % Cu (grupo 2). Estos polvos han sido prensados a 850 MPa y sinterizados durante 18 min a 650 °C (serie 1 del grupo 2). Dada la buena sinterización de los polvos con contenidos de cobre, como consecuencia de la formación de una fase líquida que favorece la unión interparticular <sup>[149]</sup>, se opta en principio por utilizar este tiempo de sinterización, dejando para la serie 2 de este mismo grupo la influencia del aumento del tiempo. Para los ensayos de corrosión se emplean las mismas condiciones que en los compactos del grupo 1.

La elección del Cu como aditivo se debe a tres aspectos importantes:

1. Verificar que los materiales que contienen este elemento aleante presentan una mayor densificación, mejorando sus propiedades mecánicas, por mostrar sinterización supersólidos.
2. Determinar la influencia de los intermetálicos Al<sub>2</sub>Cu en la resistencia a la corrosión de estos compactos, habida cuenta de su esperado mal comportamiento frente a la corrosión por picaduras <sup>[124,171]</sup>.
3. Comparar que el efecto causado por este tipo de intermetálicos es similar al que se produce en aleaciones comerciales que contienen Cu.

#### 4.3.2.1 GRANULOMETRÍA

En la Tabla 4.7 se muestra el tamaño medio de partícula del polvo de aluminio molido en vacío con un 3 % ACP (3V) y de los polvos 3V\_0.5Cu, 3V\_1Cu y 3V\_2Cu.

Teniendo en cuenta que en el polvo 3V el tamaño medio de partícula es de 22 μm, se desprende que la adicción de cobre en la molienda, así como el aumento del porcentaje del mismo, produce una leve disminución del tamaño de partícula del polvo. Dado que el contenido de cera es el mismo, y asumiendo que esta es la principal responsable de la disminución del tamaño de partícula, como ocurría en el apartado anterior, parece lógico que la granulometría obtenida en todos los materiales de esta serie sea similar.

Tabla 4.7 Tamaño medio de partícula de los polvos molidos en vacío con 3 % ACP y contenidos variables de Cu.

Molienda	Tamaño de partícula, $\mu\text{m}$	Molienda	Tamaño de partícula, $\mu\text{m}$
3V	22	3V_1Cu	16
3V_0.5Cu	17	3V_2Cu	15

Tomando como referencia el polvo 3V, la reducción máxima que se obtiene en polvos 3V\_2Cu es de 22  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ . Posiblemente, esta pequeña disminución se debe al endurecimiento extra producido en el polvo como consecuencia de la distorsión que causa la disolución del cobre en la red cristalina del aluminio, que fomenta la fragmentación del mismo.

#### 4.3.2.2 DENSIDAD RELATIVA

En la Fig. 4.18 se muestra los resultados de las densidades relativas tras el prensado, D1, y tras el sinterizado, D, de los compactos del grupo 2, así como la densificación que presentan los mismos, definida como el porcentaje de porosidad eliminada durante la sinterización.

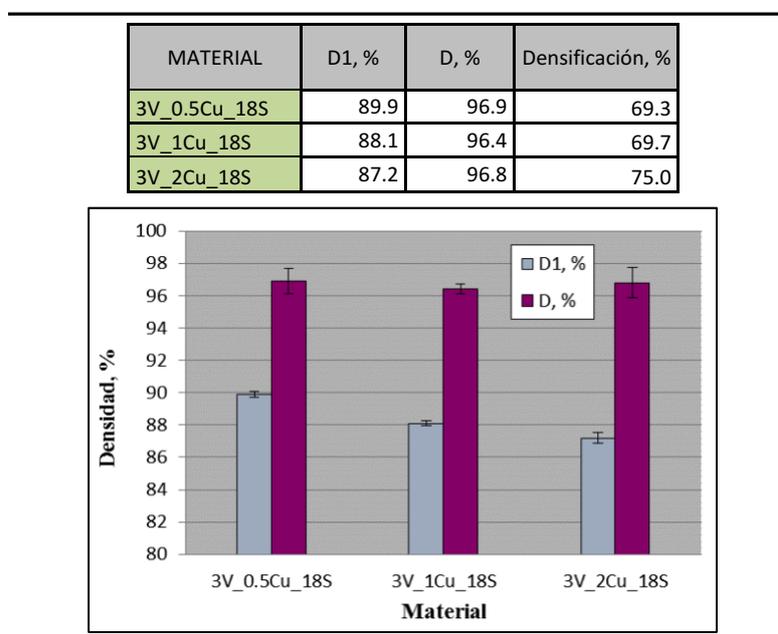


Fig. 4.18 Densidad relativa de los compactos del grupo 2 tras el prensado, D1, y la sinterización, D.

Mientras que los compactos 3V\_0.5Cu\_18S presentan una densidad similar al compacto sin adición de cobre, posiblemente porque el menor tamaño de partícula se ve

compensado por el pequeño endurecimiento producido por la escasa cantidad de cobre añadido, el mayor endurecimiento del polvo al aumentar el contenido de este, producida por la solución sólida creada, provoca una compactación ligeramente más difícil a medida que aumenta el porcentaje de cobre añadido.

Hay que hacer notar que las densidades relativas después de la sinterización,  $D$ , aunque similares a la obtenida en el compacto 3V\_60S (96.9 %), se obtienen tras un tiempo de sinterización de tan solo 18 min, frente a los 60 min de los compactos sin cobre. Esto denota la mejor sinterizabilidad de los compactos de este grupo. La densificación aumenta desde el 70.2 % en los compactos 3V\_60S, a un máximo del 75 % para los compactos 3V\_2Cu\_18S. Este aumento de la densificación puede deberse al efecto favorable de la sinterización supersólidos, que produce una mejor redistribución y unión entre partículas, por la formación del líquido eutéctico.

Así, en el caso del compacto 3V\_0.5Cu\_18S, el mayor endurecimiento del polvo por la adición del cobre no puede ser contrarrestado por la sinterización supersólidos, como consecuencia de la pequeña cantidad de cobre añadido, lo que origina una densificación similar a la producida en el compacto sin cobre añadido. Para los compactos 3V\_1Cu\_18S, el mayor endurecimiento del polvo al aumentar la cantidad de cobre disuelto, unido a la menor densidad en verde, no puede ser contrarrestado por la solidificación supersólidos, lo que origina que la densidad final disminuya ligeramente, siendo solo ligeramente superior su densificación. La densificación aumenta en mayor medida al incrementar la cantidad de Cu hasta el 2 %, por su efecto favorable en la sinterización. El mayor endurecimiento de los polvos de partida puede ser compensado por la alta densificación y la sinterización supersólidos que producen compactos más densos a pesar de su menor densidad en verde.

#### 4.3.2.3 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA POROSIDAD

Al igual que en el anterior grupo de compactos estudiados, se hace necesario calcular la porosidad que presentan estos compactos antes del test de inmersión mediante técnica de análisis de imagen, ya que será el valor de referencia para el cálculo del picado real.

La porosidad media que presentan los compactos obtenidos en la serie 1 del grupo 2 (sinterizados durante 18 min), Tabla 4.8, varía muy poco con el porcentaje de Cu, por presentar todos tamaños de partículas muy similares, consecuencia de una misma cantidad

de ACP, y durezas similares. Mientras que la porosidad aumenta ligeramente al aumentar el contenido de cobre del 0.5 al 1 %, esta vuelve a disminuir al incrementar el contenido de Cu hasta el 2 %, si bien considerando las desviaciones en los valores calculados, podrían considerarse valores constantes. Como ya se indicó en el apartado anterior, el pequeño aumento de la porosidad en los compactos 3V\_1Cu\_18S puede deberse al endurecimiento del polvo, que produce compactos en verde menos densos, no pudiendo compensar esta cantidad de cobre, por sinterización supersólidos, el endurecimiento.

Tabla 4.8 Porosidad obtenida por distintos métodos de medida, en los compactos de la serie 1 del grupo 2, sinterizados durante 18 min.

<b>Material</b>	<b>3V_0.5Cu_18S</b>	<b>3V_1Cu_18S</b>	<b>3V_2Cu_18S</b>
<b>Dimensional, %</b>	3.10 ± 0.81	3.60 ± 0.32	3.20 ± 0.90
<b>Análisis de imagen, %</b>	2.87 ± 0.56	3.17 ± 0.57	2.92 ± 0.31

Si se compara la porosidad de los compactos con la del compacto 3V\_60S, con porosidad de 2.8 %, se ve que la adición del 0.5 % de Cu aumenta ligeramente este valor hasta el 2.87 %, encontrándose las de los compactos 3V\_1Cu\_18S y 3V\_2Cu\_18S algo por encima. Esta es la misma tendencia observada en el apartado anterior al determinar la porosidad por métodos dimensionales. Sin embargo, hay que hacer notar que dado que la porosidad de los compactos de un mismo tipo varía en unos márgenes que en algunos casos llega a ser del orden de la unidad, y que la diferencia de porosidad de un tipo a otro es pequeña, hay que concluir que la porosidad existente en los distintos compactos de esta serie es prácticamente la misma.

Si comparamos los resultados de porosidad obtenidos por los dos métodos, Tabla 4.8, se observa la misma tendencia. En todos los compactos, la porosidad obtenida mediante métodos de análisis de imagen da un valor inferior a la calculada a partir de dimensiones, siendo las diferencias mayores en los menos densos, aunque en cualquiera de ellos la diferencia entre ambos valores es pequeña. Las diferencias pueden deberse a los errores implícitos en el cálculo de la porosidad a través de análisis de imagen.

En las micrografías de los tres tipos de compactos con distintos contenidos de Cu que van a ser sometidos a ensayos de inmersión, Fig. 4.19, se aprecia una porosidad similar en todas. Además, los poros parecen tender a la equiaxialidad, resultado de un buen proceso de sinterización.

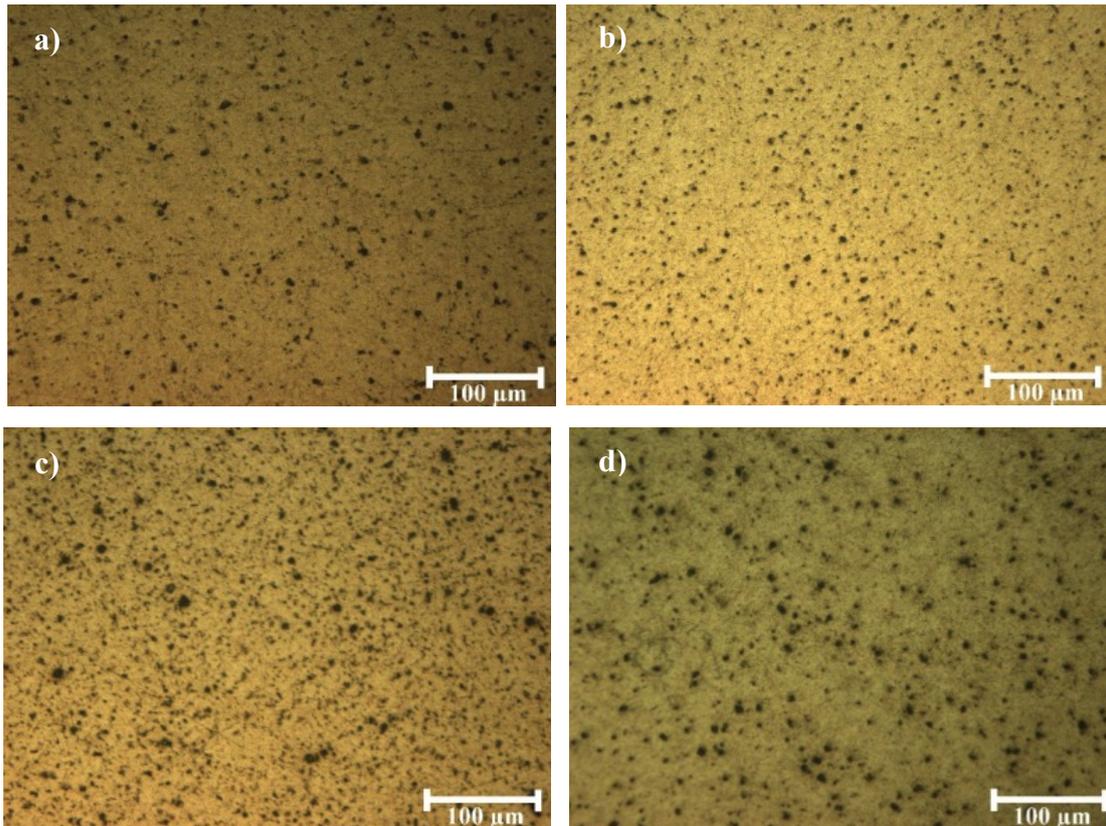


Fig. 4.19 Micrografías de los compactos: a) 3V\_60S, b) 3V\_0.5Cu\_18S, c) 3V\_1Cu\_18S y d) 3V\_2Cu\_18S.

Si se compara cualitativamente la porosidad que presentan los compactos anteriores con la que presenta el compacto 3V\_60S, Fig. 4.19 a), se aprecia que son similares.

En la distribución de los tamaños de poros que presentan los materiales de esta primera serie de compactos, Fig. 4.20, se aprecia muy poca variación con el contenido de Cu añadido. Esta distribución similar es indicativa de que la porosidad de partida depende principalmente de la cantidad de cera añadida en la molienda, como ya se vislumbraba por los resultados obtenidos de tamaños de partículas, así como por las micrografías presentadas. Además, se confirma que la distribución de tamaños existentes en los compactos 3V\_0.5Cu\_18S y 3V\_2Cu\_18S, es prácticamente la misma, mientras que la del compacto 3V\_1Cu\_18S, se desvía hacia valores algo superiores de tamaños de poros.

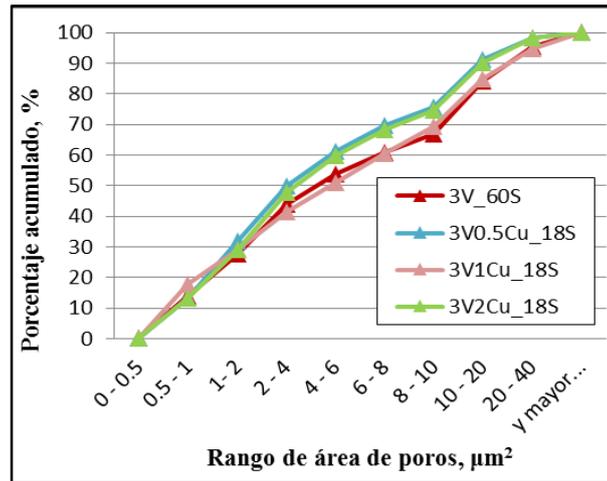


Fig. 4.20 Distribución de tamaños de poros en los compactos con Cu (serie 1) molidos en vacío y en el compacto 3V\_60S.

En todos los materiales, alrededor de un 90 % de los poros existentes presenta áreas inferiores a  $20 \mu\text{m}^2$ . Si se comparan estos resultados con la distribución de tamaños de la porosidad existente en el compacto 3V\_60S, se observa que esta es exactamente igual a la del compacto 3V\_1Cu\_18S. Esto hace que se pueda confirmar que, si bien la adición de cobre no cambia la distribución de la porosidad de partida frente a los compactos con el mismo contenido de cera, sí favorece el proceso de consolidación de los mismos, ya que se disminuye aproximadamente a la cuarta parte el tiempo de sinterización necesario para la obtención de la misma porosidad.

La morfología que presenta la porosidad de estos materiales, estudiada a partir de la relación de aspecto de los poros existentes, entendida esta como la relación entre el diámetro máximo y mínimo, se muestra en la Fig. 4.21.

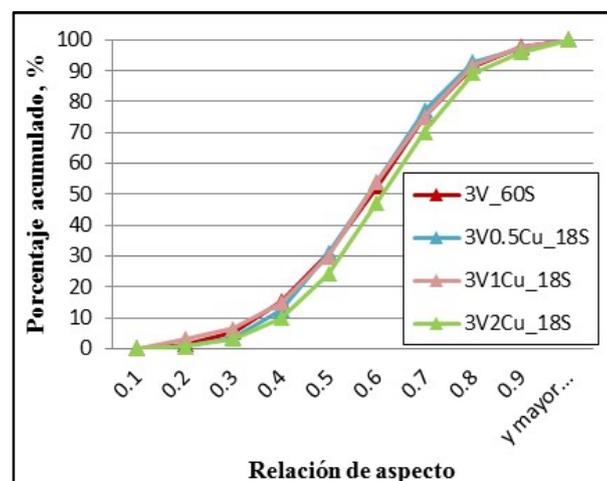


Fig. 4.21 Distribución de la morfología de los poros en los compactos con Cu (serie 1) molidos en vacío y en el compacto 3V\_60S.

Se aprecia que el porcentaje de Cu añadido no afecta a la morfología de la porosidad existente, al ser las curvas de relación de aspecto prácticamente iguales en todos los materiales, e iguales a la del compacto 3V\_60S.

#### 4.3.2.4 DUREZA DE LOS COMPACTOS

En la Fig. 4.22 se ven reflejados los valores de dureza que presentan los compactos de esta primera serie del grupo 2.

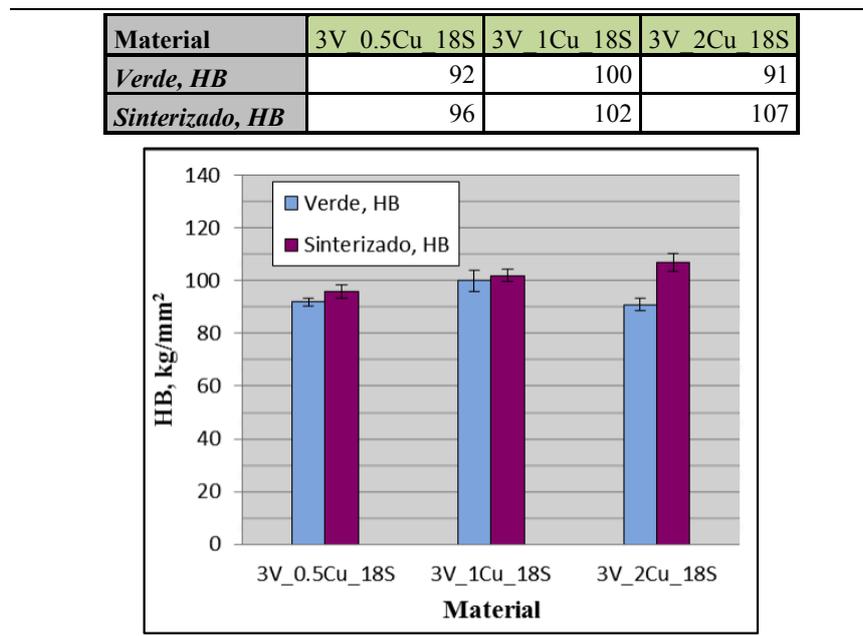


Fig. 4.22 Dureza de los compactos en verde y sinterizados, preparados con porcentajes variables de Cu.

El aumento de la dureza en verde de los compactos con 1% frente a 0.5% de Cu, desde 92 hasta 100 HB, está relacionado con el mayor endurecimiento del polvo por solución sólida del Cu. La disminución para un 2% de Cu puede deberse a la peor compactación en frío, consecuencia de la mayor microdureza de las partículas de polvo, que origina menores densidades relativas en verde. La dureza en verde de estos compactos aumenta respecto a la del material 3V\_60S (de 89.6 HB), poniéndose de manifiesto que, dado que la densidad relativa en verde es similar, el aumento de dureza debe producirse por el endurecimiento que origina la inserción del cobre en solución sólida, principalmente.

La dureza de los compactos tras el sinterizado aumenta con el contenido de cobre, y aunque la variación no es muy alta, la mayor dureza puede ser consecuencia de la formación

de intermetálicos de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Si se compara con la dureza del compacto 3V\_60S, se observa que esta pasa de 94 HB a un máximo de 107 HB en el compacto 3V\_2Cu\_18S. El pequeño incremento de dureza de los compactos 3V\_0.5Cu\_18S hasta 96 HB pone de manifiesto, dado que la densificación disminuye ligeramente, que el aumento de ésta debe ser consecuencia de una pequeña precipitación de segundas fases por el bajo contenido de cobre. Por tanto, el aumento de la dureza tras el sinterizado que sufren todos los compactos se debe al aumento de densidad y a la precipitación de segundas fases, que de pequeño tamaño y distribuidas uniformemente pueden endurecer más que el cobre en solución sólida, que es como se presenta mayoritariamente en el compacto 3V\_0.5Cu\_18S, Fig. 4.23.

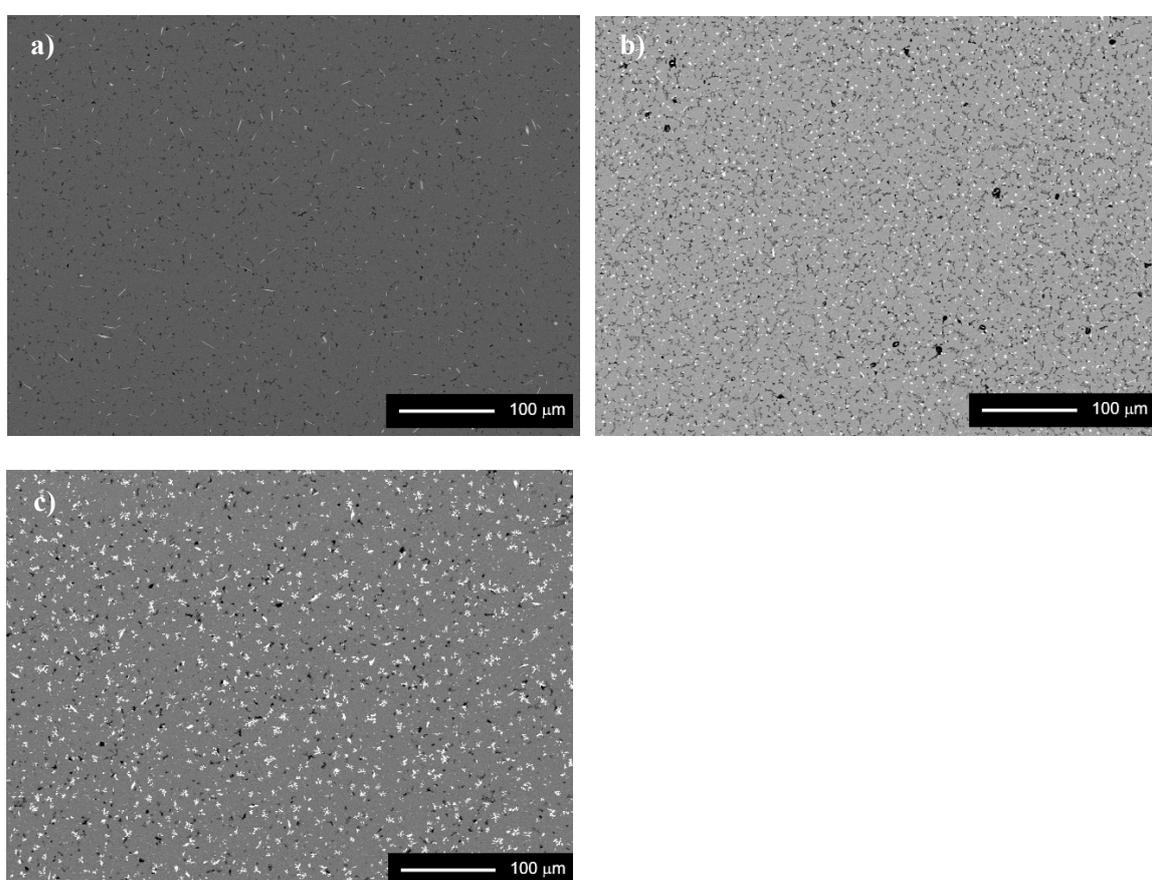


Fig. 4.23 Imágenes SEM-BSE de la distribución homogénea de intermetálicos de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  en: a) 3V\_0.5Cu\_18S, b) 3V\_1Cu\_18S y b) 3V\_2Cu\_18S.

Así, el compacto 3V\_2Cu\_18S ve incrementada su dureza en 16 unidades, con alto contenido de intermetálicos (Fig. 4.23 c)), frente al compacto 3V\_1Cu\_18S que solo lo ve incrementada en 2 unidades, como consecuencia posiblemente de la baja densidad de este, que es compensada por el endurecimiento de la menor cantidad de intermetálicos.

#### 4.3.2.5 PROPIEDADES A TRACCIÓN DE LOS COMPACTOS

El ensayo a tracción de los compactos de polvo molido en vacío con porcentajes variables de cobre, y sinterizados durante 18 min, pone de manifiesto importantes diferencias con respecto a aquellos fabricados con polvo de aluminio molido sin cobre, 3V\_60S. En la Fig. 4.24 se han recogido los valores de resistencia y alargamiento a tracción de los primeros, comparándose a continuación con este último.

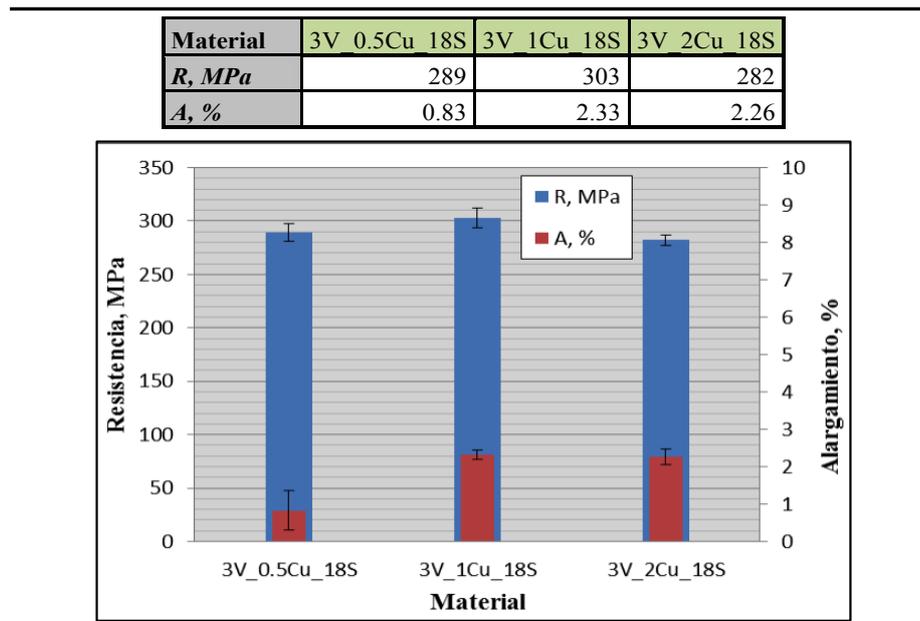


Fig. 4.24 Resistencia a la tracción y alargamiento de los compactos con porcentajes variables de cobre (serie 1).

La incorporación de cobre proporciona resistencias muy superiores, aun cuando el proceso de sinterización se ha realizado tan solo durante 18 min. La adición de Cu en la molienda hace que este se incorpore en solución sólida al Al, favoreciendo durante el sinterizado la unión entre partículas por el líquido eutéctico formado, lo que unido a la formación de segundas fases da lugar a compactos de mayor resistencia mecánica. Al igual que sucede con la dureza, el aumento del 0.5 % a 1 % Cu aumenta la resistencia, mientras que si se eleva su contenido hasta el 2 %, la resistencia disminuye, a diferencia de lo que ocurriría con la dureza, como consecuencia posiblemente del mayor endurecimiento, lo que produce una mayor fragilidad.

Además, la incorporación de Cu da lugar a un aumento de la ductilidad, como se desprende de los mayores alargamientos. En el compacto del 1 % Cu se obtiene una considerable mejora en el alargamiento, gracias a la contribución de la sinterización en fase

líquida, pero un exceso de Cu puede perjudicar esta última propiedad, por el excesivo endurecimiento del polvo, lo que hace que consecuentemente disminuya el alargamiento.

El material de este grupo que mejor combinación de propiedades presenta es el 3V\_1Cu\_18S, con una resistencia media de 303 MPa y un alargamiento del 2.33 %.

#### 4.3.2.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO

La corrosión por picado de los compactos que conforman esta primera serie con cobre y sinterizados durante 18 min, estudiada mediante tiempos de inmersión comprendidos entre 2 y 96 h, se muestra en la Fig. 4.25.

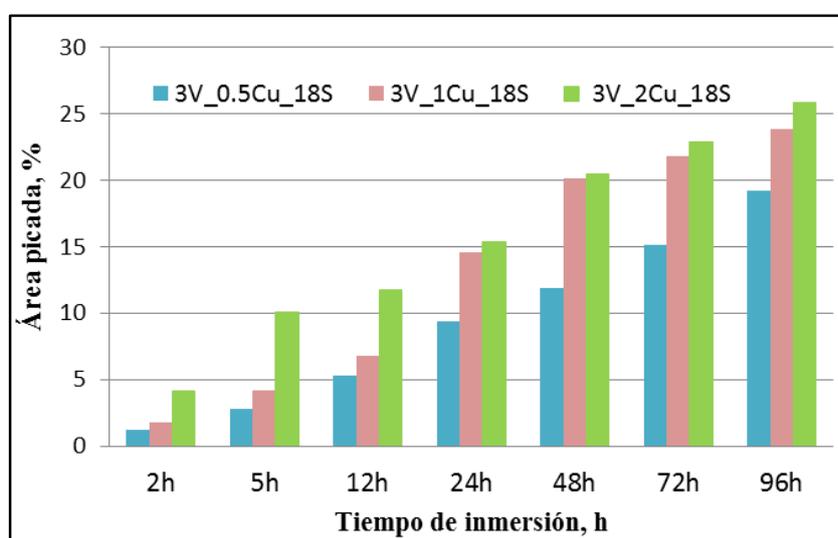


Fig. 4.25 Área picada en los compactos con contenidos de cobre variable, sinterizados durante 18 min, frente al tiempo de inmersión.

Se constata un aumento de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras cuando aumenta la adición de Cu, debido posiblemente a la formación del intermetálico  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , que favorece la corrosión por la formación de pilas galvánicas. Si bien es cierto que el Cu en solución sólida en aluminio incrementa la resistencia a la corrosión por picado <sup>[124,172]</sup>, el aumento de la susceptibilidad al picado se debe a la formación de intermetálicos submicroscópicos <sup>[124]</sup>. El aumento del picado está en concordancia con el aumento de intermetálicos observado en las imágenes SEM de los compactos sin picar, Fig. 4.23.

El Cu disuelto en la matriz tras la molienda precipita durante el proceso de sinterización como intermetálico  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , cuyo comportamiento catódico favorece el picado

de la matriz. El picado producido como consecuencia de la diferencia de potencial entre el  $\text{Al}_2\text{Cu}$  y la matriz de aluminio, se inicia en la matriz existente entre intermetálicos, Fig. 4.26. El comportamiento catódico de los intermetálicos de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  protege la matriz alrededor de donde se encuentran precipitados, produciéndose la picadura en las zonas de la matriz adyacentes a los mismos.

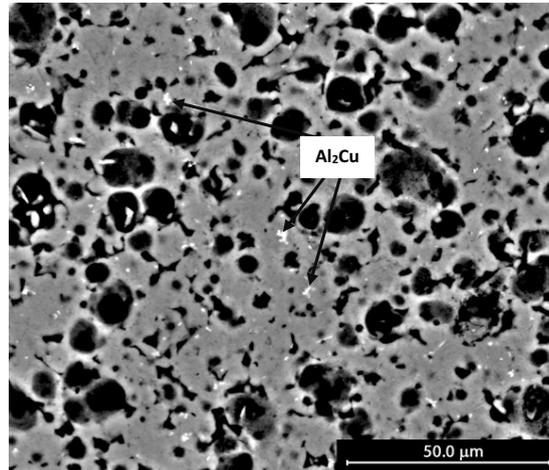


Fig. 4.26 Imagen SEM-BSE del compacto 3V\_1Cu\_18S\_96I.

El aumento del tamaño de las picaduras iniciadas a bajos tiempos de inmersión puede originar grandes picaduras, como las mostradas en la Fig. 4.27. El aumento del tamaño de estas se realiza a costa de la no formación de nuevas en las zonas próximas a la misma, originando una zona catódica, alrededor de la gran picadura anódica, que se distingue fácilmente del picado regular anódico con simetría esférica iniciado en la matriz adyacente a los intermetálicos.

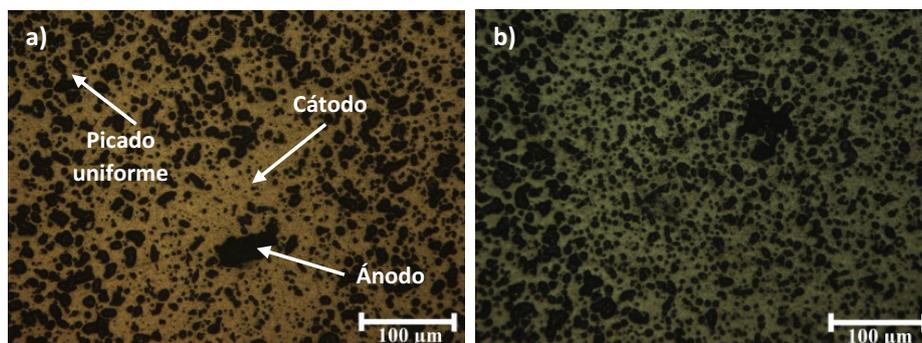


Fig. 4.27 Micrografía de compacto: a) 3V\_1Cu\_18S\_48I y b) 3V1\_Cu\_18S\_96I.

En el compacto con 1 % Cu tras 48 h de inmersión, Fig. 4.27 a), se observan estas zonas exentas de picaduras (cátodo), enriquecidas en  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , que rodean a una picadura central (ánodo), producida por la disolución de la matriz. Si se sigue la evolución del picado

con el tiempo de inmersión de este compacto, se comprueba que para tiempos muy elevados las picaduras producidas aumentan de tamaño, y tienden incluso a producirse aunque con menor tamaño en las zonas antes exentas de las mismas (cátodo), Fig. 4.27 b).

El mismo efecto observado en los compactos del 3V\_1Cu\_18S tiene lugar en los compactos 3V\_2Cu\_18S, incluso tras 12 h de inmersión, Fig. 4.28, haciéndose notar el efecto perjudicial del aumento del porcentaje de Cu.

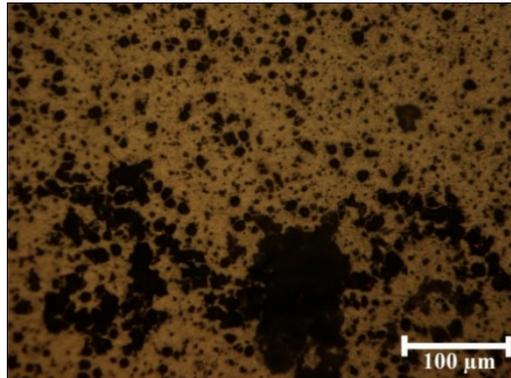


Fig. 4.28 Micrografía del compacto 3V\_2Cu\_18S\_12I.

En la Fig. 4.29 se muestra el picado producido en los compactos de esta serie, y en el compacto sin Cu añadido, tras 96 h de inmersión.

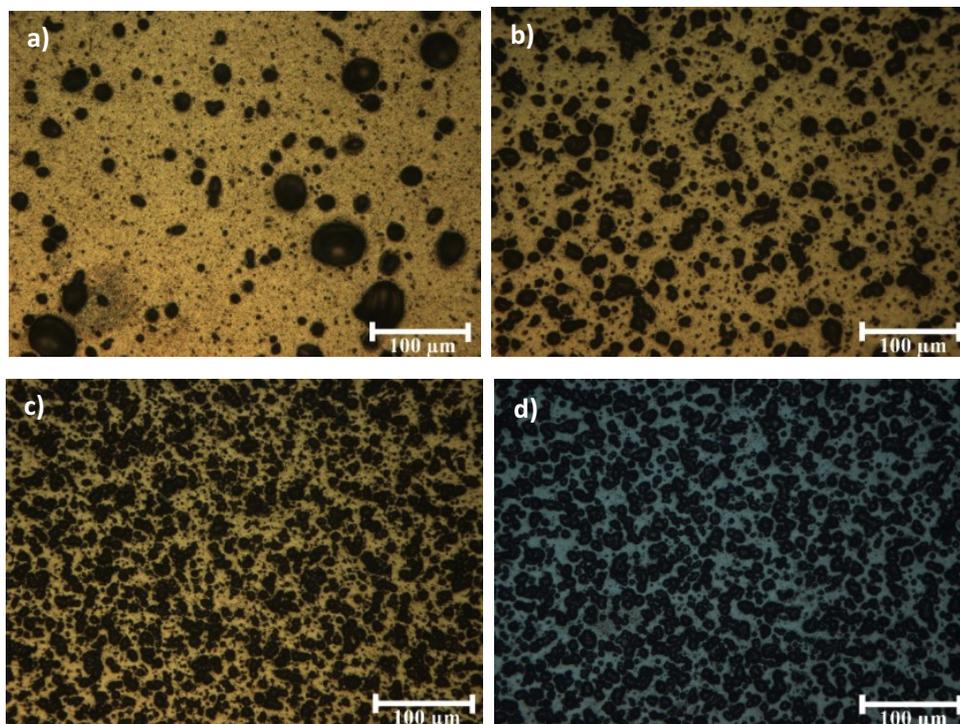


Fig. 4.29 Micrografías realizadas tras 96 h de inmersión en NaCl de compactos: a) 3V\_60S\_96I, b) 3V\_0.5Cu\_18S\_96I, c) 3V\_1Cu\_18S\_96I, y d) 3V\_2Cu\_18S\_96I.

La observación de las micrografías pone de manifiesto que a medida que se aumenta el contenido de cobre, las picaduras se encuentran distribuidas más homogéneamente y parecen ser de menor tamaño, aunque el área total de picado es superior. Los compactos 3V\_0.5Cu\_18S\_96I presentan picaduras esféricas de diferentes tamaños, a diferencia de lo que se puede observar en los compactos con 1 y 2 % Cu, donde la distribución y tamaño de las mismas son más regulares. Si se compara con el picado producido en los compactos sin cobre, en este último el picado es más o menos esférico, al igual que en los compactos con bajo contenido de cobre, con la única diferencia de que presenta picaduras de distinto tamaño y en menor número.

La representación gráfica de la distribución de los tamaños de poros + picado que aparecen en las probetas de esta serie, tras la inmersión durante 96 h, Fig. 4.30, muestra que el aumento del contenido de Cu del 0.5 a 1 % produce picaduras de bastante menor tamaño, encontrándose la distribución de tamaños de poros + picado de las muestras 3V\_2Cu\_18S desplazada ligeramente hacia tamaños mayores respecto a las muestras 3V\_1Cu\_18S.

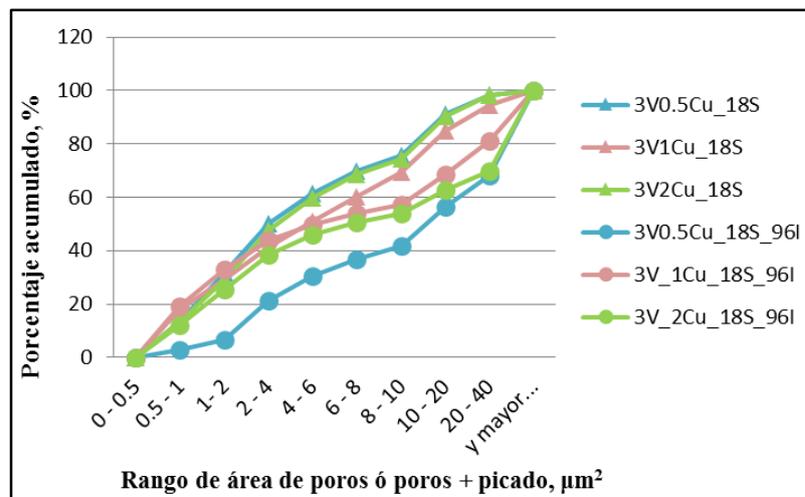


Fig. 4.30 Distribución de la porosidad y la porosidad + picado tras 96 h de inmersión de las probetas realizadas con polvos molidos en vacío con Cu, sinterizadas durante 18 min (serie 1).

Mientras que en los compactos 3V\_0.5Cu\_18S\_96I alrededor del 60 % de las picaduras superan los  $10 \mu\text{m}^2$ , en los compactos con 1 y 2 % Cu aproximadamente el 50 % de las picaduras están por encima de dicho tamaño. El aumento del contenido de Cu produce la formación de un mayor número de pilas locales, consecuencia directa de los intermetálicos catódicos, originando mayor número de picaduras, de menor tamaño, distribuidas más uniformemente. Dado que la distribución de la porosidad de partida de los compactos de esta

serie es muy similar, el desplazamiento de las curvas hacia valores inferiores de tamaños de poros + picado tras el mismo tiempo de inmersión, debe ser consecuencia directa del contenido de cobre. Entre los compactos 3V\_1Cu\_18S y 3V\_2Cu\_18S no existen grandes diferencias, posiblemente por el alto picado de la aleación en ambos casos.

En resumen, mientras que la porosidad de los compactos de Al-(AM) con 3 % ACP, tanto con cobre como sin él, se encuentra dentro de los mismos ordenes de magnitud (entre el 2.7 % y el 3.2 %), el porcentaje de picado tras 96 h de inmersión, se incrementa del 7.25 % para los compactos sin cobre, al 25.84 % en aquellos con un contenido en cobre del 2 %. Esto pone de manifiesto que, a igualdad de porosidad, la adición de Cu disminuye la resistencia a la corrosión por picaduras.

#### 4.3.2.7 ENSAYOS DE POTENCIAL DE EQUILIBRIO A CIRCUITO ABIERTO

Los potenciales de equilibrio a circuito abierto,  $E_{OCP}$ , en función del tiempo, fueron registrados para los compactos con contenidos variables de cobre sinterizados durante 18 min y el compacto sin cobre del mismo contenido de cera, arrojando los valores que se muestran en la Fig. 4.31.

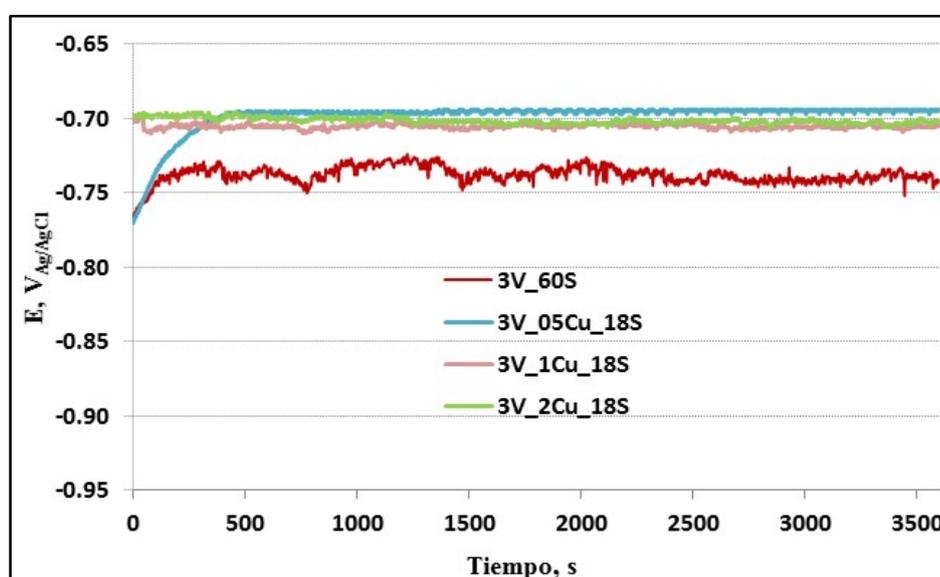


Fig. 4.31 Potencial a circuito abierto del compacto 3V\_60S y los compactos con distintos contenidos de cobre sinterizados durante 18 min.

En esta Fig. 4.31 se observa cómo los valores se estabilizan tras un tiempo de inmersión en torno a un valor constante recogido en la Tabla 4.9. Los potenciales de equilibrio a circuito abierto de los compactos con porcentajes variables de cobre son similares, lo que indica que la reactividad con el medio de estos compactos es independiente de la cantidad de cobre añadido, y más catódicos que el registrado por el compacto sin cobre (3V\_60S), posiblemente como consecuencia de una estructura interna más homogénea debida a la sinterización supersólidos.

Tabla 4.9 Valores medios de  $E_{OCP}$ , tras la estabilización, del compacto 3V\_60S y los compactos con cantidades variables de cobre sinterizados 18 min.

Material	3V_60S	3V_0.5Cu_18S	3V_1Cu_18S	3V_2Cu_18S
$E_{OCP}$ , mV	-739	-693	-697	-699

Además, mientras que los compactos con altos contenidos de cobre se estabilizan rápidamente alcanzando un valor constante del potencial de equilibrio, el compacto con bajo Cu se estabiliza pasado unos 500 s. Posiblemente, y teniendo en cuenta que para que la superficie adquiera el mismo potencial de electrodo la zonas anódicas y catódicas existentes deben polarizarse entre si para alcanzar el equilibrio, un aumento de la distancia entre ellas ralentizará la estabilización del sistema, aumentando el tiempo de estabilización del potencial en aquellos compactos donde la cantidad de precipitados catódicos sea escaso (3V\_0.5Cu\_18S).

Como se había comprobado en los ensayos de inmersión, el compacto 3V\_0.5Cu\_18S presentaba menor cantidad de picaduras que los compactos de mayor contenido en Cu, lo que se corrobora con un potencial de corrosión algo mayor. Una fina dispersión de  $Al_2Cu$  (Fig. 4.32), apenas apreciable a bajos aumentos, confirma que en este tipo de compactos la cantidad formada de estos es mucho menor, haciendo que los compactos 3V\_0.5Cu\_18S presenten una ligera mejoría en el medio respecto a los compactos con mayores contenidos de cobre. Esto puede ser lo que origine el picado anódico de la matriz similar al producido en los compactos sin cobre, con alta esfericidad, aunque de menor tamaño y en mayor cantidad.

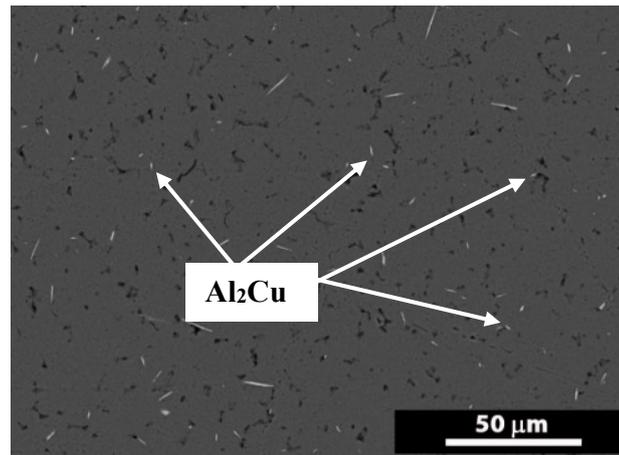


Fig. 4.32 Imagen SEM-BSE del compacto 3V\_0.5Cu\_18S.

#### 4.3.2.8 ESTUDIO A CORROSIÓN: CURVAS POTENCIODINÁMICAS

En la Fig. 4.33 se representan las curvas potenciodinámicas de los compactos con contenido variables de cobre sinterizados durante 18 min, comparadas con el compacto 3V\_60S sin cobre añadido.

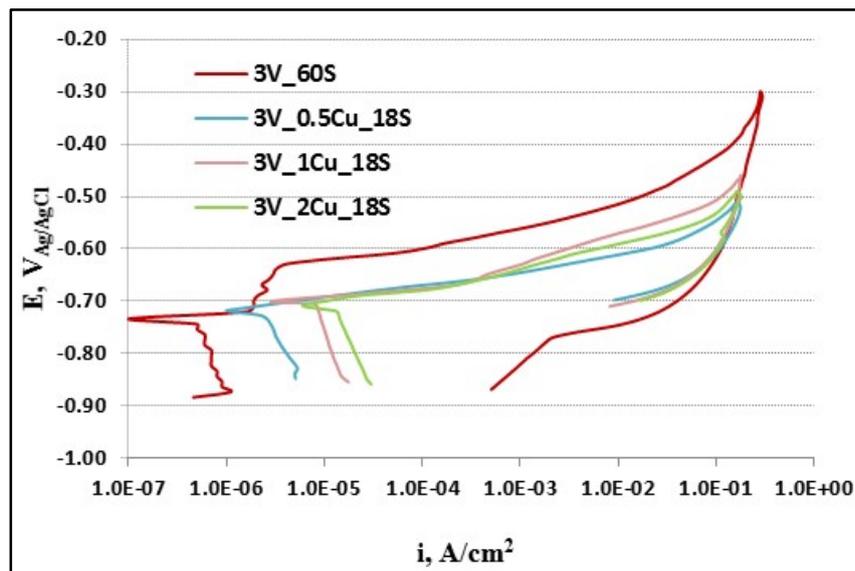


Fig. 4.33 Curvas potenciodinámicas del compacto 3V\_60S y de los compactos con porcentaje de cobre variable sinterizados durante 18 min.

A partir de estas curvas potenciodinámicas se obtienen los valores correspondientes al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), y el potencial de picaduras ( $E_{pitt}$ ) de las probetas ensayadas cuyos valores medios se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas del compacto 3V\_60S y de los compactos con contenidos variables de cobre, sinterizados durante 18 min.

Material	3V_60S	3V_0.5Cu_18S	3V_1Cu_18S	3V_2Cu_18S
$E_{OCP}$ , mV	-739	-693	-697	-699
$E_{corr}$ , mV	-741	-698	-700	-705
$E_{pitt}$ , mV	-629	-698	-700	-705

Las curvas obtenidas muestran, como ya se observó en el potencial de equilibrio a circuito abierto, que el porcentaje de cobre prácticamente no afecta al potencial de corrosión. A pesar de ello, el aumento de la densidad de corriente con el contenido de cobre pone de manifiesto la mayor susceptibilidad a la corrosión al aumentar este. Además, se aprecia que la diferencia de la densidad de corriente, con respecto a los compactos sin cobre, es de entre uno y dos órdenes de magnitud según la cantidad de Cu añadida, corroborando la mayor cantidad de área picada que se producía en los compactos 3V\_1Cu\_18S\_96I y 3V\_2Cu\_18S\_96I.

La alta susceptibilidad al picado que presentan los compactos con cobre hace que estos se piquen espontáneamente al potencial de corrosión, coincidiendo este con el potencial de picadura. Un aumento progresivo de la densidad de corriente a partir del potencial de corrosión, y la no existencia de una zona pasiva en la curva, pone de manifiesto esta alta susceptibilidad. Como ya fue indicado, esto se debe a la precipitación de segundas fases de  $Al_2Cu$  (catódicas) que favorecen el picado de la matriz adyacente a las mismas, por formación de pilas galvánicas locales. Puesto que el tamaño y cantidad de estos intermetálicos aumentan con el contenido de cobre, aunque el potencial de picadura se mantenga en valores muy próximos entre sí en los tres tipos de compactos, la densidad de corriente aumenta considerablemente en los compactos con altos contenidos de cobre.

Puede concluirse que a pesar de la mejor resistencia mecánica y ductilidad obtenidas al añadir cobre, bajando incluso el tiempo de sinterización, la alta susceptibilidad al picado hace que el Cu no contribuya a mejorar los resultados obtenidos en el compacto 3V\_60S, respecto a una buena combinación de propiedades mecánicas y frente a la corrosión. Dado que la sinterización se llevó a cabo durante 18 min, para determinar si se aprecia mejora con el aumento del tiempo de sinterización se realiza una segunda serie de compactos de este grupo, con los mismos porcentajes de cobre, pero sinterizados a 60 min, al igual que el compacto sin cera añadida. Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente apartado.

### 4.3.3. EFECTO DEL TIEMPO DE SINTERIZACIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE COMPOSITOS Al (AM) ALEADOS CON Cu.

Las experiencias llevadas a cabo para determinar cómo afecta el tiempo de sinterización a los compactos procesados con polvos molidos con 3 % ACP y con cantidades de 0.5, 1 y 2 % Cu, han sido realizadas sobre compactos prensados a 850 MPa y sinterizados durante 60 min a 650 °C (serie 2 del grupo 2). La diferencia con la serie 1 es que en esta se empleaban 18 min para la sinterización. Para los ensayos de corrosión, los tiempos de inmersión han sido, de nuevo, 2, 5, 12, 24, 48, 72 y 96 h en una disolución al 3.5 % de NaCl, la misma que ha sido usada para la realización de los ensayos potenciodinámicos.

Con el fin de comparar los resultados frente a la corrosión de ambas series de este grupo 2, con algún aluminio comercial de uso común que contenga cobre y posea propiedades mecánicas similares a los compactos fabricados, se han realizado estudios de inmersión y ensayos potenciodinámicos al aluminio comercial 2011-T3.

La composición media del aluminio comercial 2011-T3 se presenta en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11 Composición media del aluminio comercial 2011-T3.

<b>Si (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Mn (%)</b>	<b>Mg (%)</b>
0.4	0.7	5.0-6.0	0.05	0.05
<b>Zn (%)</b>	<b>Pb (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Bi (%)</b>	<b>Al (%)</b>
0.3	0.2- 0.4	0.05	0.2- 0.6	Resto

Aunque esta composición no es similar a la de los compactos obtenidos en el grupo 2 de moliendas, la estructura de segundas fases precipitadas, de carácter catódico ( $Al_7Cu_2Fe$ ), así como sus propiedades mecánicas, del mismo orden que las del grupo 2, son la base de la elección de este material.

#### 4.3.3.1 GRANULOMETRÍA

Dado que los polvos utilizados para la realización de los compactos de esta serie son los del grupo 2 (apartado 4. 3), la granulometría de los mismos ya fue estudiada y discutida en el apartado 4.3.1.1.

#### 4.3.3.2 DENSIDAD RELATIVA

En la Fig. 4.34 se muestran las densidades relativas tras el prensado, D1, y tras el sinterizado, D, de los compactos con cobre sinterizados durante una hora, así como la densificación que presentan los mismos, definida como el porcentaje de porosidad eliminada durante la sinterización.

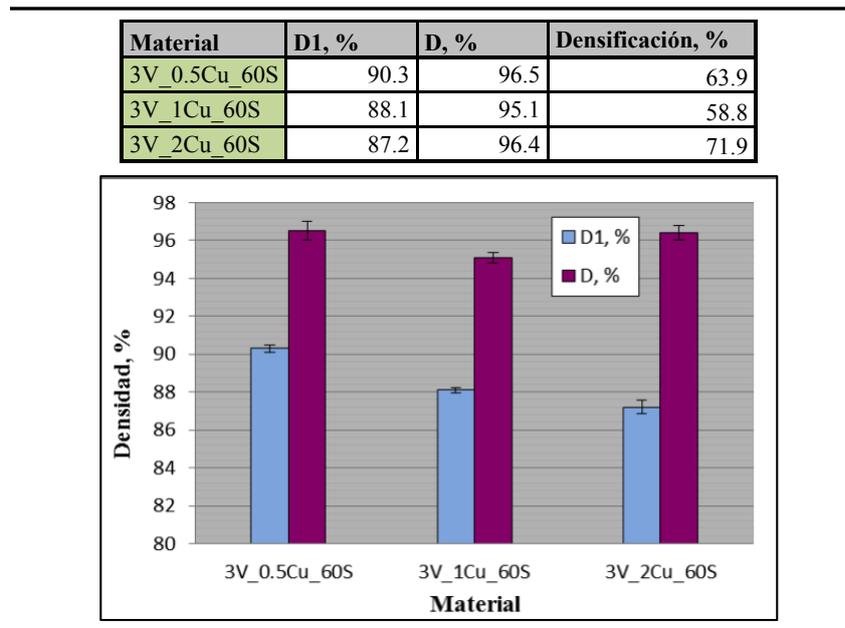


Fig. 4.34 Densidad relativa de los compactos tras el prensado, D1, y la sinterización, D, frente al tipo de material.

Las densidades antes de la sinterización, D1, como se discutió en el apartado 4.3.2.2, son similares en todos los materiales de este grupo. El endurecimiento del polvo por la formación de la solución sólida de cobre conlleva una compactación ligeramente más difícil a medida que aumenta el porcentaje de cobre añadido.

Hay que hacer notar que las densidades relativas después de la sinterización, D, son ligeramente inferiores a la obtenida en el compacto 3V\_60S (96.9 %), y a los compactos con cobre sinterizados durante 18 min (3V\_0.5Cu\_18S: 96.9 %, 3V\_1Cu\_18S: 96.4 % y 3V\_2Cu\_18S: 96.8 %). Esto pone de manifiesto, que si bien la adicción de cobre mejora la sinterizabilidad de los compactos, tiempos prolongados de sinterización pueden perjudicar la densidad final, lo que constata la disminución de esta en los compactos con tiempos prolongados de sinterización en fase líquida, indicado en las bases teóricas, apartado 2.7.2.3. El aumento de la formación de segundas fases precipitadas dificulta la densificación (5319 precipitados en el compacto 3V\_2Cu\_18S frente a 8193 en 3V\_2Cu\_60S, Tabla 4.12), no

pudiendo ser compensado este hecho por la formación del líquido eutéctico que favorece la unión interparticular, sobre todo en los compactos 3V\_1Cu\_60S, que ve disminuida la densidad en más de un punto respecto a los compactos sinterizados a menor tiempo. Sin embargo, la tendencia de la densidad con el porcentaje de cobre es la misma que en los compactos sinterizados durante 18 min, siendo el compacto 3V\_1Cu\_60S el de mayor porosidad.

Tabla 4.12 Distribución de tamaños de precipitados de  $Al_2Cu$ , en los compactos con cobre añadido a distintos tiempos de sinterización

Rango área, $\mu m^2$	Frecuencia precipitados $Al_2Cu$ 3V_2Cu_18S	Frecuencia precipitados $Al_2Cu$ 3V_2Cu_60S
0 - 0.5	0	0
0.5 - 1	2794	4721
1 - 2	800	978
2 - 4	612	669
4 - 6	214	257
6 - 8	117	134
8 - 10	87	80
10 - 20	215	237
20 - 40	112	185
y mayor...	368	932
	<b>5319</b>	<b>8193</b>

A pesar de lo indicado, como consecuencia de la escasa diferencia entre las densidades de los compactos para los distintos tiempos de sinterización, y la desviación existente, se puede concluir que las densidades obtenidas son similares independientemente del tiempo de sinterización, y por tanto, el aumento del tiempo de esta no mejora las densidades ya obtenidas.

#### 4.3.3.3 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA POROSIDAD

Al igual que en la serie 1 de este grupo 2, se hace necesario valorar mediante técnica de análisis de imagen la porosidad que presentan los compactos antes del test de inmersión, ya que será la porosidad de referencia para el cálculo del picado real. Tras compararla con la obtenida por dimensiones, se compararán los resultados con los del apartado 4.3.2.3, determinando el efecto del tiempo de sinterización en la porosidad y morfología de la misma. Finalmente, se comparará la porosidad de estos compactos con la del aluminio comercial seleccionado.

La porosidad media de los compactos de esta serie, Tabla 4.13, prácticamente no varía con el porcentaje de cobre, como sucediera en el caso de los compactos sinterizados durante 18 min, al presentar los polvos tamaños de partículas muy similares como consecuencia de la misma cantidad de ACP, y durezas similares. La porosidad aumenta ligeramente al aumentar el contenido de cobre del 0.5 % al 1 %, volviendo a disminuir para el 2 %. El pequeño aumento de la porosidad en el compacto 3V\_1Cu\_60S puede deberse al endurecimiento del polvo, que produce compactos en verde menos densos, no pudiendo compensar esta cantidad de cobre el endurecimiento del mismo.

Tabla 4.13 Comparación de la porosidad obtenida por distintos métodos, en los compactos de la serie 2 del grupo 2, sinterizados durante 60 min.

Material	3V_0.5Cu_60S	3V_1Cu_60S	3V_2Cu_60S
<b>Dimensional, %</b>	3.50 ± 0.50	4.90 ± 0.29	3.60 ± 0.4
<b>Análisis de Imagen, %</b>	3.19 ± 0.22	4.01 ± 0.68	3.27 ± 0.36

En comparación con la porosidad del 2.8 % del compacto 3V\_60S, la adición del 0.5 % de Cu aumenta este valor hasta el 3.19 %, encontrándose las de los compactos 3V\_1Cu\_60S y 3V\_2Cu\_60S algo por encima. Esta es la misma tendencia que la observada en el apartado anterior al determinar la porosidad por métodos dimensionales.

Si se comparan los resultados de porosidad obtenidos por los dos métodos se observa la misma tendencia: la porosidad obtenida mediante análisis de imagen da un valor inferior a la calculada a partir de dimensiones, siendo las diferencias mayores en los menos densos, aunque en cualquiera de ellos la diferencia está dentro del margen de error indicado en el apartado 3.4.2.5. Las diferencias, por tanto, pueden deberse a los errores implícitos en el cálculo de la porosidad a través de análisis de imagen.

Por último, hay que indicar que los compactos sinterizados durante 60 min presentan una porosidad algo superior a la de los compactos sinterizados 18 min, tendencia que ya fue vista en el apartado anterior.

En las micrografías de los compactos 3V\_0.5Cu\_60S, 3V\_1Cu\_60S y 3V\_2Cu\_60S se aprecia una porosidad similar en todas, aunque algo mayor en el compacto del 2 % Cu, Fig. 4.35.

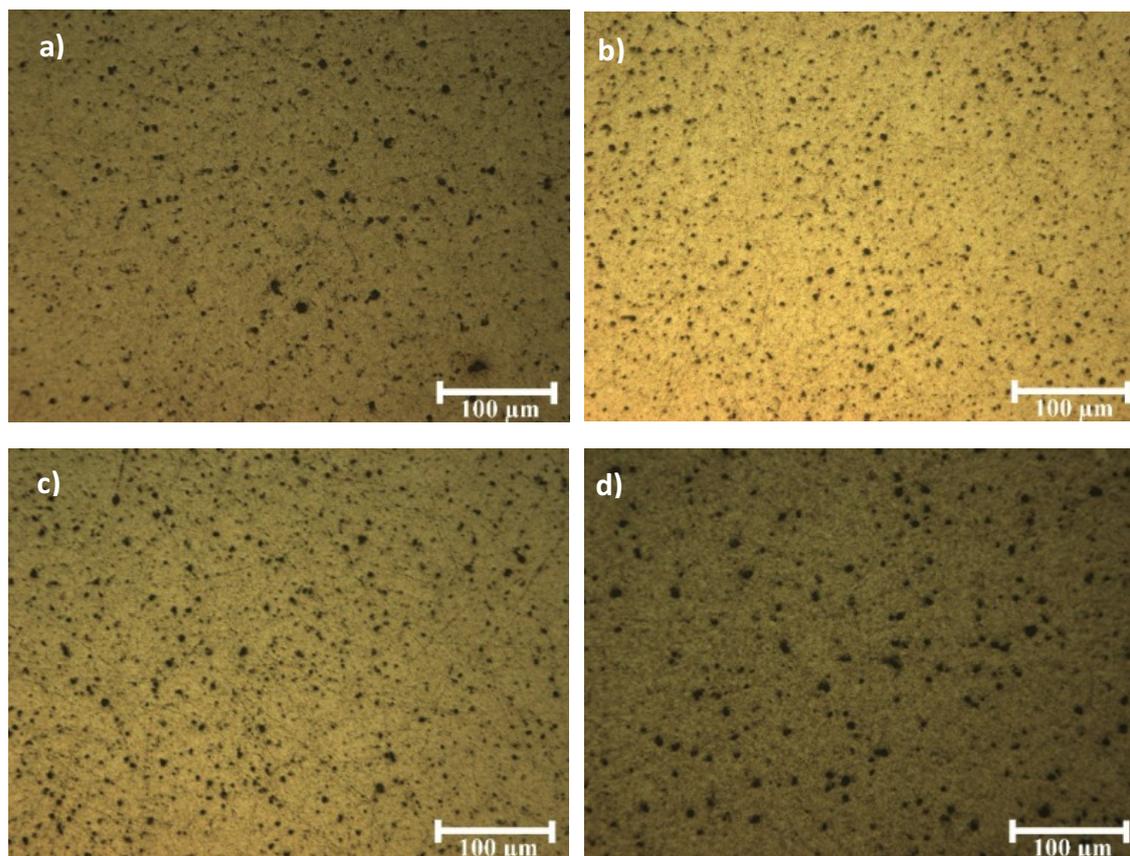


Fig. 4.35 Micrografías de los compactos: a) 3V\_60S, b) 3V\_0.5Cu\_60S, c) 3V\_1Cu\_60S y d) 3V\_2Cu\_60S

El aumento del contenido de cobre parece aumentar ligeramente el tamaño de los poros, en general equiaxiales, siendo los compactos del 2 % Cu los que parecen presentar una mayor homogeneidad de tamaño. En comparación con el compacto 3V\_60S, Fig. 4.35 a), se aprecia una porosidad similar, cualitativamente muy parecida en cuanto al tamaño del poro a la del compacto 3V\_2Cu\_60S.

Pasando a un estudio cuantitativo de la distribución de tamaños de poros, Fig. 4.36, se constata lo indicado con anterioridad respecto al tamaño de poro. Aunque la variación de tamaño que presentan los distintos tipos no es muy grande, se aprecia un desplazamiento de la curva de distribución de la porosidad a mayores tamaños de poro al aumentar el contenido de cobre, llegando a valores cercanos a los que contiene el compacto sin cobre que es el que presenta un mayor tamaño de poro.

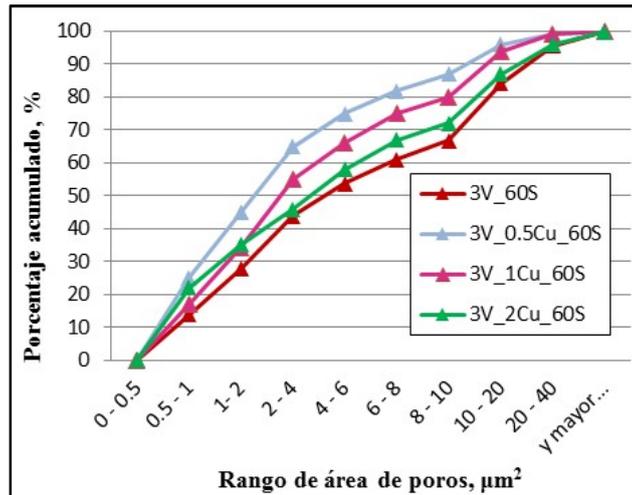


Fig. 4.36 Distribución de tamaños de poros en el compacto 3V\_60S y en los compactos con Cu (serie 2) molidos en vacío.

La morfología que presenta la porosidad de estos materiales, estudiada a partir de la relación de aspecto de los poros, se muestra en la Fig. 4.37.

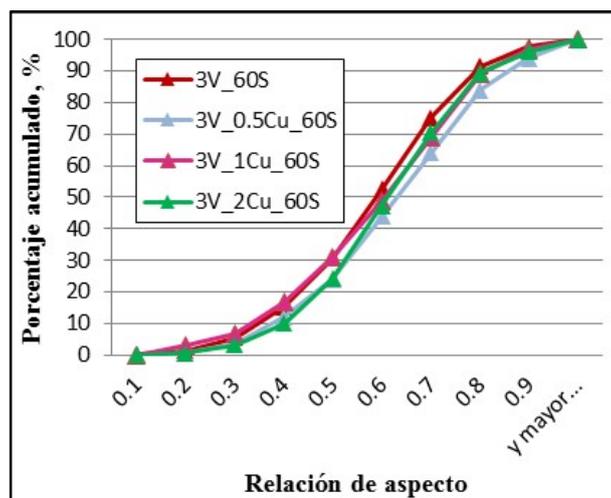


Fig. 4.37 Morfología de los poros en el compacto 3V\_60S y en los compactos con Cu (serie 2) molidos en vacío.

Se aprecia que el porcentaje de Cu añadido no afecta a la morfología de la porosidad, resultando también igual a la del compacto del 3 % ACP sin adicción de Cu (3V\_60S), como ya había sido apreciado en la serie 1 de compactos con cobre sinterizados durante 18 min. El pequeño tamaño de poros con tendencia a la equiaxialidad, en ambos casos, puede ser la causa de que la distribución de la relación de aspecto de los distintos compactos sea prácticamente la misma.

Teniendo en cuenta que las porosidades obtenidas en los compactos sinterizados durante 60 min son ligeramente superiores a las de los compactos sinterizados durante 18 min, se puede indicar que el aumento del tiempo de sinterización no mejora los resultados. Una vez alcanzado el tiempo de sinterización necesario para obtener la máxima densificación posible, un aumento del mismo produce una porosidad de mayor tamaño, con mayor área de porosidad total, pero con una matriz más homogénea al disponer la fase líquida formada de mayor tiempo para una mejor redistribución. Además, el aumento del tiempo de sinterización parece provocar un crecimiento de los precipitados que pudiera dificultar una mayor densificación, Fig. 4.38.

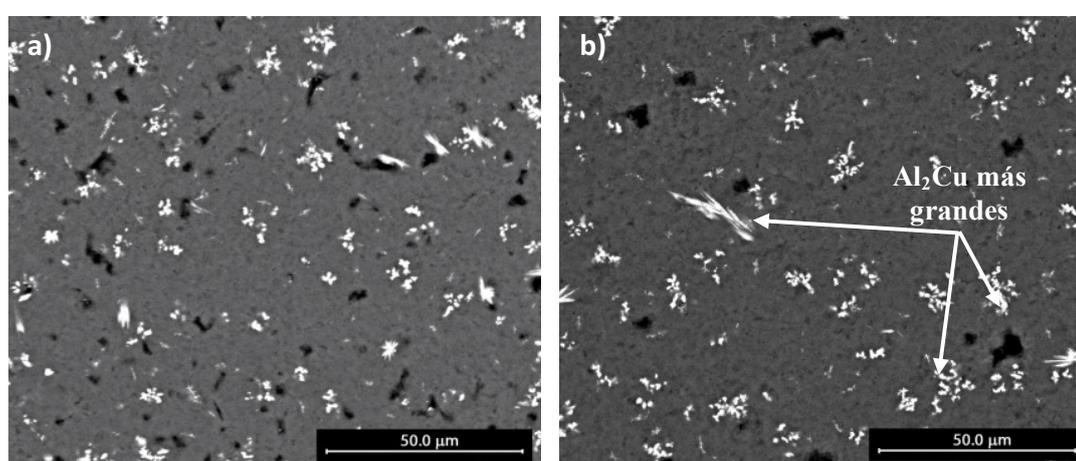


Fig. 4.38 Imágenes SEM-BSE de compactos: a) compactos 3V\_2Cu\_18S y b) 3V\_2Cu\_60S

Estudios realizados mediante técnicas de análisis de imagen de los compactos 3V\_2Cu\_18S y 3V\_2Cu\_60S para determinar el número y distribución del tamaño de las fases de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  precipitadas, Fig. 4.39, muestran que efectivamente hay un mayor número de estos en los compactos sinterizados a 60 min, y que su tamaño aumenta ligeramente con el tiempo de sinterización, constatándose de esta forma lo indicado. Mientras que hay un mayor porcentaje de precipitados de tamaños inferiores a  $2 \mu\text{m}^2$ , en los compactos sinterizados durante 60 min, a partir de este tamaño la curva de distribución de área de los precipitados se desplaza a mayores tamaños indicando el aumento de su tamaño con el tiempo de sinterización.

A pesar del ligero aumento de la porosidad total y teniendo en cuenta que las desviaciones que se producen de la misma no son pequeñas de unos compactos a otros, el aumento del tiempo de sinterización sólo parece producir un material más homogéneo aunque menos denso.

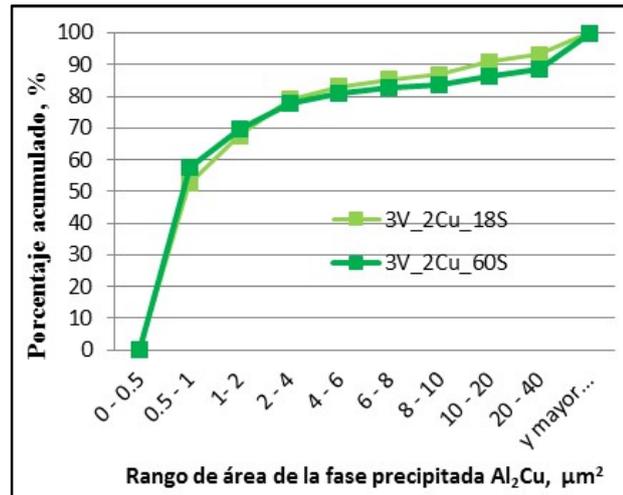


Fig. 4.39 Distribución de tamaños de los precipitados Al<sub>2</sub>Cu en los compactos con 2 % de cobre sinterizados a distintos tiempos.

Si se compara la porosidad de los compactos de esta serie, sinterizados tanto a 18 como 60 min, con la del aluminio 2011-T3, Fig. 4.40, este prácticamente no presenta porosidad (0.17 %).

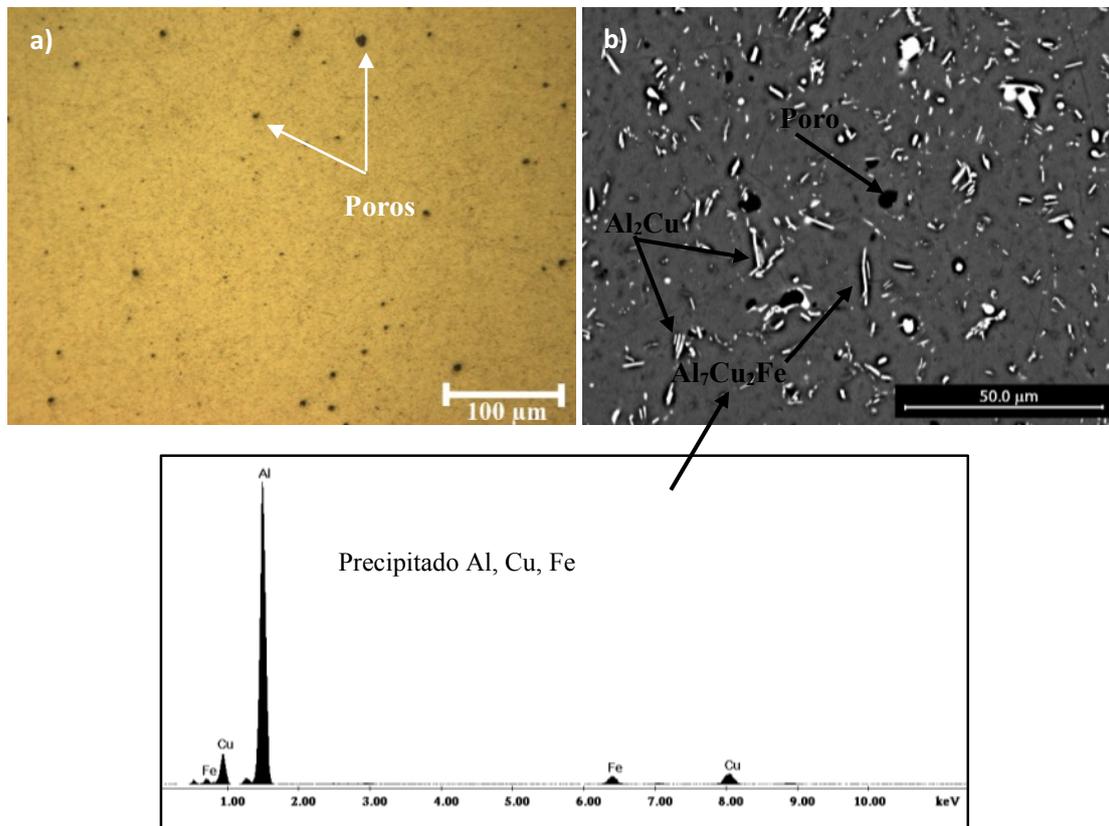


Fig. 4.40 Micrografías del aluminio 2011-T3: a) óptica y b) SEM-BSE.

El aluminio 2011-T3 tiene una estructura homogénea, propia de un proceso no pulvimetalúrgico como la forja, con precipitaciones de  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_2Cu$  y precipitados de altos contenidos en Pb y Bi (más brillantes), como consecuencia del tratamiento térmico recibido (T3 hace referencia a un tratamiento térmico de solubilización, temple, acritud y maduración natural). Esta estructura, más regular que la de los compactos pulvimetalúrgicos, hace prever que a pesar de la existencia de precipitados catódicos respecto a la matriz, su comportamiento a corrosión se encontrará favorecido.

#### 4.3.3.4 DUREZA DE LOS COMPACTOS

En la Fig. 4.41 se ven reflejados los valores de dureza que presentan los compactos de esta serie. Puesto que los compactos de esta serie 2 (sinterizados 60 min) son elaborados con el mismo polvo que los de la serie 1 (sinterizados 18 min), las durezas en verde son las mismas, comentadas en el apartado 4.3.2.4. Como resumen se puede indicar que el aumento de la dureza en verde en los compactos con Cu debe ser consecuencia del endurecimiento del polvo por solución sólida, mientras que la disminución para el 2 % Cu puede deberse a la peor compactación en frío como consecuencia de la mayor microdureza de las partículas de polvo, lo que origina menores densidades relativas en verde.

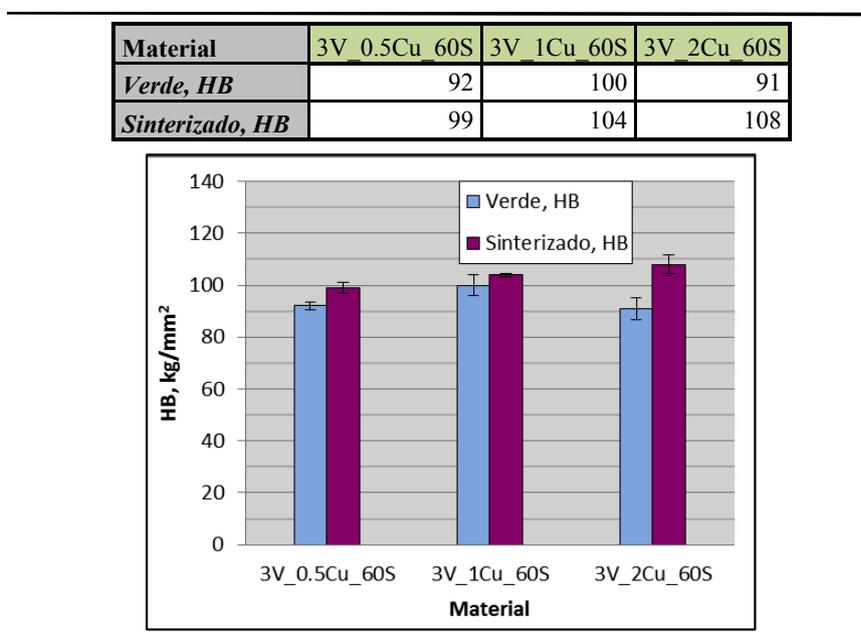


Fig. 4.41 Dureza de los compactos en verde y sinterizados, preparados con porcentajes variables de Cu.

La dureza de los compactos tras el sinterizado aumenta ligeramente con el contenido de cobre. El mayor valor alcanzado por los compactos 3V\_2Cu\_60S, a pesar de su menor densidad respecto a los compactos con 1 % Cu, puede ser la consecuencia de la formación de un mayor número de intermetálicos de  $Al_2Cu$  y de la mejor homogeneidad de la matriz como consecuencia de la sinterización supersólidos. Si se comparan estos valores con la dureza tras el sinterizado del compacto 3V\_60S, se observa un aumento desde 94 HB a un máximo de 108 HB en el compacto 3V\_2Cu\_60S, todo ello con porosidades similares. Por lo indicado el aumento de la dureza tras el sinterizado que sufren todos los compactos pueden ser consecuencia principalmente de la precipitación de segundas fases que distribuidas uniformemente y en pequeño tamaño puede endurecer más que el cobre en solución sólida, y de la mejor unión interparticular como consecuencia de la sinterización supersólidos. Como puede observarse en la Fig. 4.42 la precipitación de segundas fases aumenta considerablemente al pasar del 1 al 2 % de cobre, justificando el aumento de dureza hasta 108 HB, a pesar de la menor densidad respecto del compacto con 1 % Cu.

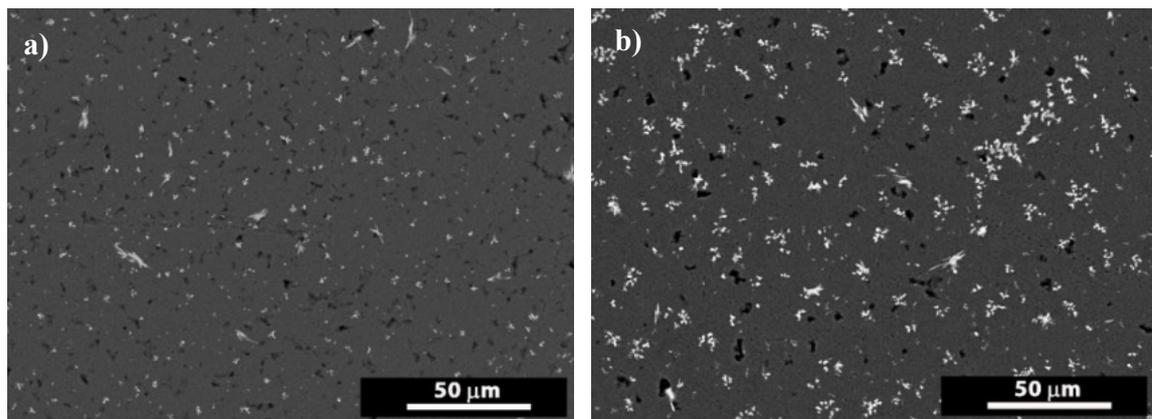


Fig. 4.42 Imágenes SEM-BSE de la distribución de intermetálicos de  $Al_2Cu$  en compactos: a) 3V\_1Cu\_60S y b) 3V\_2Cu\_60S.

Si se comparan los resultados obtenidos con distintos tiempos de sinterización,

Tabla 4.14, el ligero aumento de dureza que se produce al subir el tiempo de sinterización hasta 60 min debe ser consecuencia de un ligero aumento de fases precipitadas y la mejora de la unión interparticular como consecuencia de una mejor distribución del líquido eutéctico. Sin embargo, teniendo en cuenta el error cometido en las medidas de dureza se podría concluir que el tiempo de sinterización prácticamente no afecta a ésta.

Tabla 4.14 Comparación de las durezas de los compactos con cobre sinterizados durante 18 y 60 min.

Material	3V_0.5Cu	3V_1Cu	3V_2Cu
Sinterizados 18 min, HB	96	102	107
Sinterizados 60 min, HB	99	104	108

Si se compara por último con la dureza del aluminio comercial 2011-T3, de 95 HB, todos los materiales superan este valor a pesar de la mayor porosidad y su menor contenido de cobre. Dado que el tamaño de precipitado que presenta el aluminio comercial es similar, e incluso menor (Fig. 4.43), la mayor dureza de los compactos puede deberse a un reforzamiento de la matriz como consecuencia de la presencia de carburos procedentes de la cera utilizada como agente controlador del proceso en la molienda.

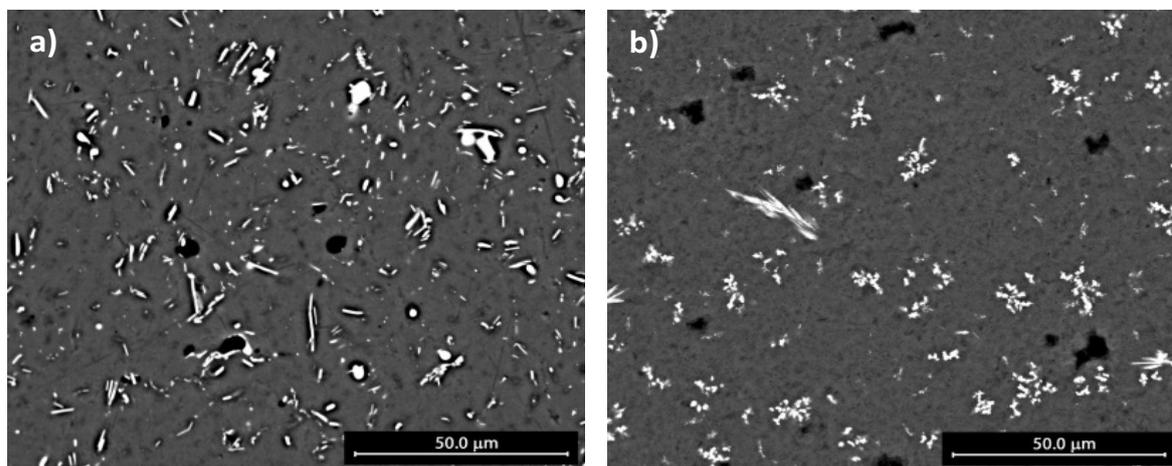


Fig. 4.43 Imágenes SEM-BSE de: a) aluminio comercial 2011-T3 y b) compacto 3V\_2Cu\_60S.

#### 4.3.3.5 PROPIEDADES A TRACCIÓN DE LOS COMPACTOS

El ensayo a tracción de los compactos de polvo molido con porcentajes variables de cobre, al igual que sucediera con los compactos sinterizados durante 18 min, pone de manifiesto importantes diferencias con respecto a los compactos 3V\_60S. En la Fig. 4.44 se han recogido los valores de resistencia y alargamiento a tracción de los primeros.

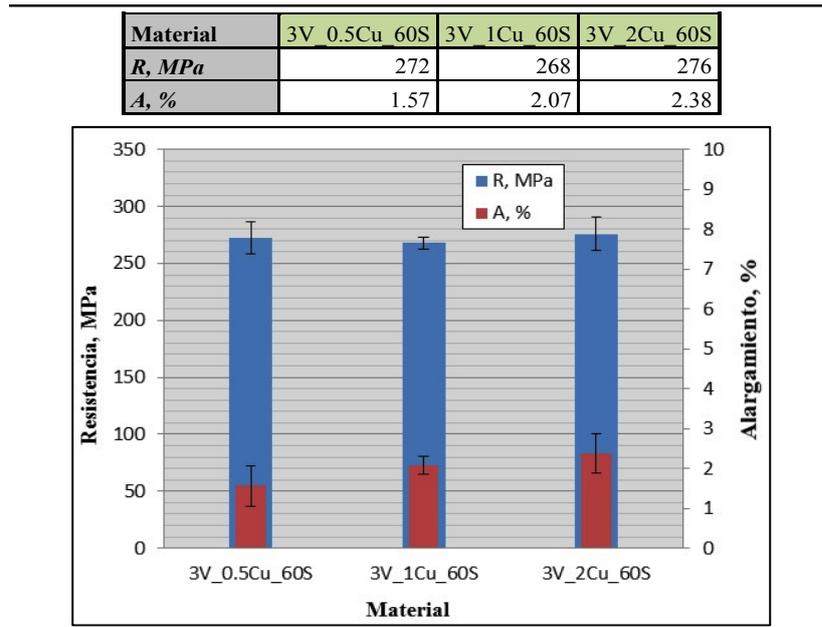


Fig. 4.44 Resistencia a la tracción y alargamiento de los compactos con porcentaje variable de cobre (serie 2).

Las resistencias obtenidas en los compactos sinterizados 60 min son iguales entre sí, y algo inferiores a las obtenidas en los compactos sinterizados durante 18 min (289, 303 y 282, en los compactos con 0.5, 1 y 2 % Cu respectivamente).

Posiblemente, el aumento del tamaño del  $\text{Al}_2\text{Cu}$  con el tiempo de sinterización, Fig. 4.45, como ya fue comprobado con anterioridad (Fig. 4.39), pueda ser la causa de esta disminución de resistencia. Por tanto, se vuelve a comprobar que el mayor tiempo de sinterización no mejora las propiedades.

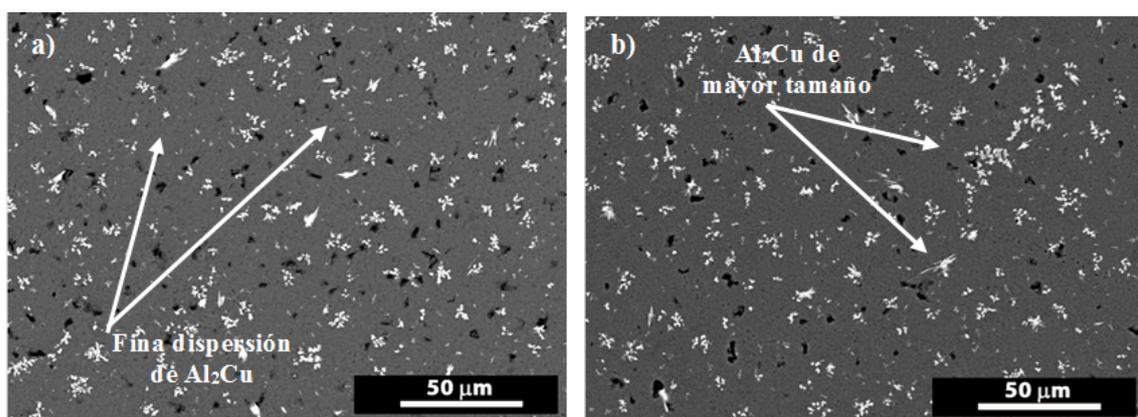


Fig. 4.45 Imágenes SEM-BSE de compactos: a) 3V\_2Cu\_18S y b) 3V\_2Cu\_60S.

Si se comparan las resistencias y alargamientos de estos compactos con los del aluminio comercial 2011-T3 (380 MPa y 15 %), se aprecia una clara diferencia incluso

respecto al compacto con las mejores propiedades, 3V\_1Cu\_18S (303 MPa y 2.33 %). Este aumento de la resistencia puede ser consecuencia de una mayor cantidad de segundas fases, debido al mayor contenido de Fe y Cu, y de una menor porosidad, casi nula.

#### 4.3.3.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO

La evolución de la corrosión por picado para tiempos de inmersión comprendidos entre 2 y 96 h se muestra en la en la Fig. 4.46. En ella se constata un aumento de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras cuando aumenta la adición de Cu, al igual que lo observado en los compactos sinterizados durante 18 min. El probable motivo, como ya fue indicado, es la formación del intermetálico catódico  $Al_2Cu$ , que favorece la corrosión de la matriz por la formación de pilas galvánicas.

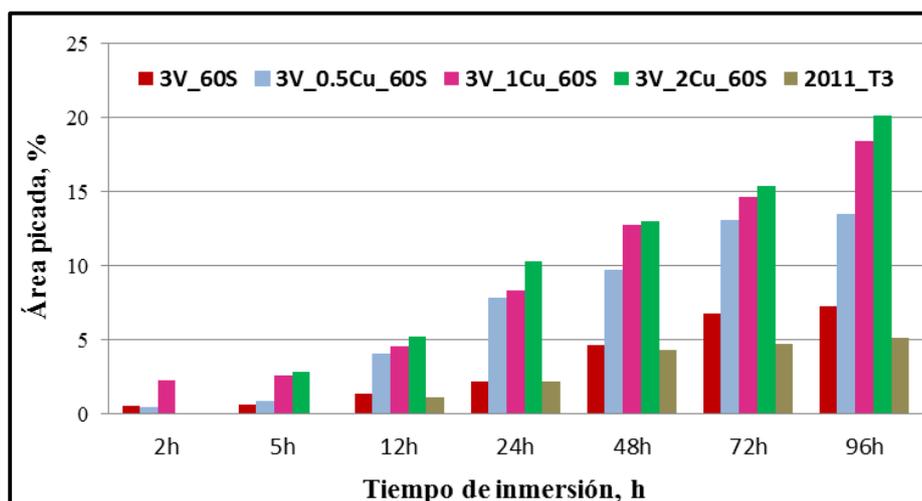


Fig. 4.46 Área picada en los compactos sin y con Cu sinterizados 60 min, y del aluminio 2011-T3, frente al tiempo de inmersión.

La presencia de intermetálicos efectivamente aumenta con la proporción de Cu, como se comprobó en las imágenes SEM de los compactos sin picar, Fig. 4.42, confirmando el aumento del picado con este. A pesar de ello, para altos contenidos en cobre el área picada a altos tiempos de inmersión es muy similar, posiblemente por la gran cantidad de pilas galvánicas que se forman incluso con un 1 % Cu.

Por otra parte, a diferencia de lo que ocurre con las propiedades mecánicas, el comportamiento a corrosión mejora con respecto a los compactos sinterizados durante 18 min, Fig. 4.47.

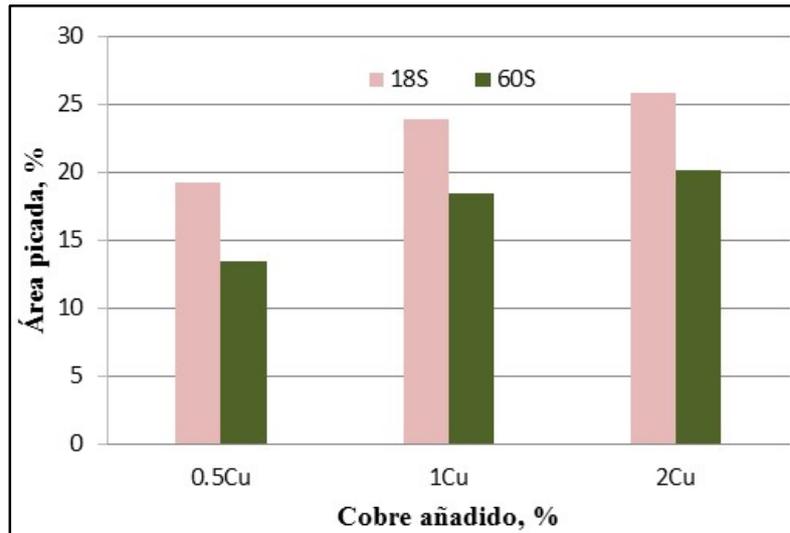


Fig. 4.47 Área picada tras 96 h de inmersión, en compactos sinterizados durante 18 y 60 min, para distintos contenidos de Cu.

El ligero incremento del área picada para los compactos sinterizados durante 18 min puede ser debido, por un lado, al menor tamaño de los precipitados (Fig. 4.39) que incrementa notablemente los contactos  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Al y favorece la creación de celdas galvánicas, y por otro lado, a la menor dispersión de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  que parecía mejorar dicho comportamiento.

Al igual que ocurriese en los compactos sinterizados durante 18 min, para altos contenidos en Cu, e incluso para bajos tiempos de inmersión, aparecen algunas zonas casi exentas de picaduras, que rodean a una picadura central de gran tamaño (Fig. 4.48).

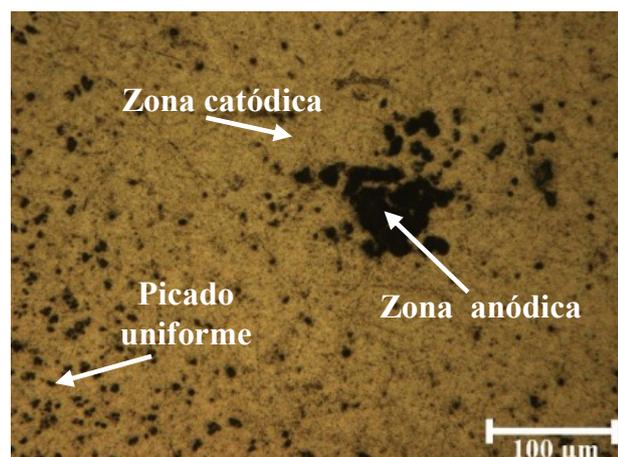


Fig. 4.48 Micrografía óptica tras inmersión durante 5h de un compacto 3V\_2Cu\_60S.

Como se indicó al tratar estos materiales para tiempos de sinterización de 18 min, estas regiones exentas de picaduras y enriquecidas en  $\text{Al}_2\text{Cu}$  son altamente catódicas con respecto

a la matriz adyacente, que se pica actuando como ánodo. Este tipo de picaduras se producen aleatoriamente, en el lugar donde la capa protectora sea más débil por su peor homogeneidad, aumentando en número con los tiempos de inmersión y el contenido de cobre. El inicio de la picadura se produce por la ruptura de la capa de óxido en la matriz comprendida entre partículas de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , que actúan como zonas catódicas (Fig. 4.49 b)), y una vez iniciada, es más probable que aumente su tamaño, creciendo mediante la ruptura de la capa adyacente entre intermetálicos, en lugar de originarse nuevas picaduras en las zonas cercanas. Esto origina una zona anódica altamente picada, rodeada de una zona catódica casi exentas de picaduras y con distribución enriquecida en  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (Fig. 4.49 a)).

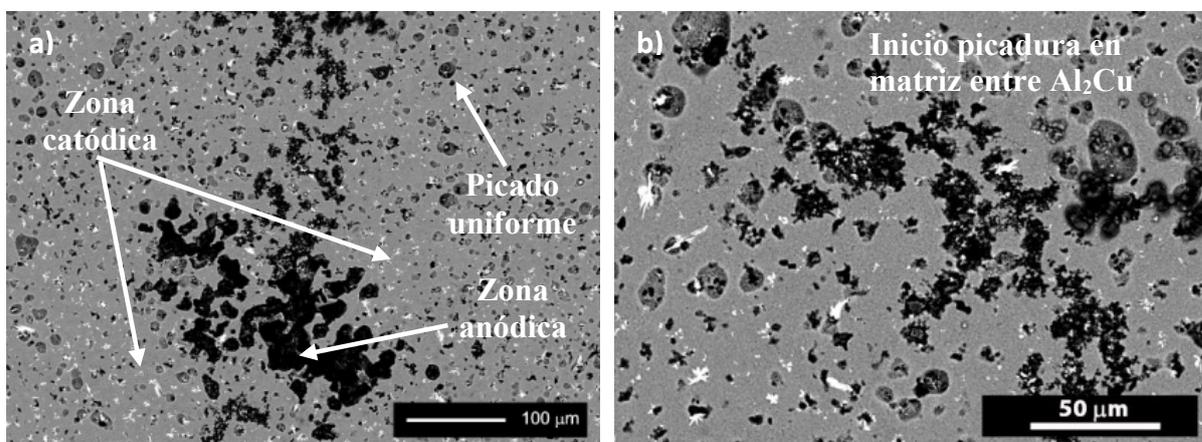


Fig. 4.49 Micrografías compacto 3V\_2Cu\_60S\_96I; a) Imagen SEM- BSE, b) Imagen SEM- SE con detalles de la una gran picadura producida por  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

En estas imágenes se aprecia como el picado que conforma la gran picadura se produce entre intermetálicos de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  haciendo que la picadura iniciada siga creciendo entre estos y la porosidad existente formando una zona altamente deteriorada, donde se aprecia como las zonas no picadas, están enriquecidas por  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (zonas blancas bordeando el picado).

En la Fig. 4.50 se muestra el picado producido en los compactos de esta serie 2, tras 96 h de inmersión. A medida que se aumenta el contenido de cobre, las picaduras se encuentran distribuidas más homogéneamente y parecen ser de menor tamaño, al igual que sucediera en los compactos sinterizados durante 18 min.

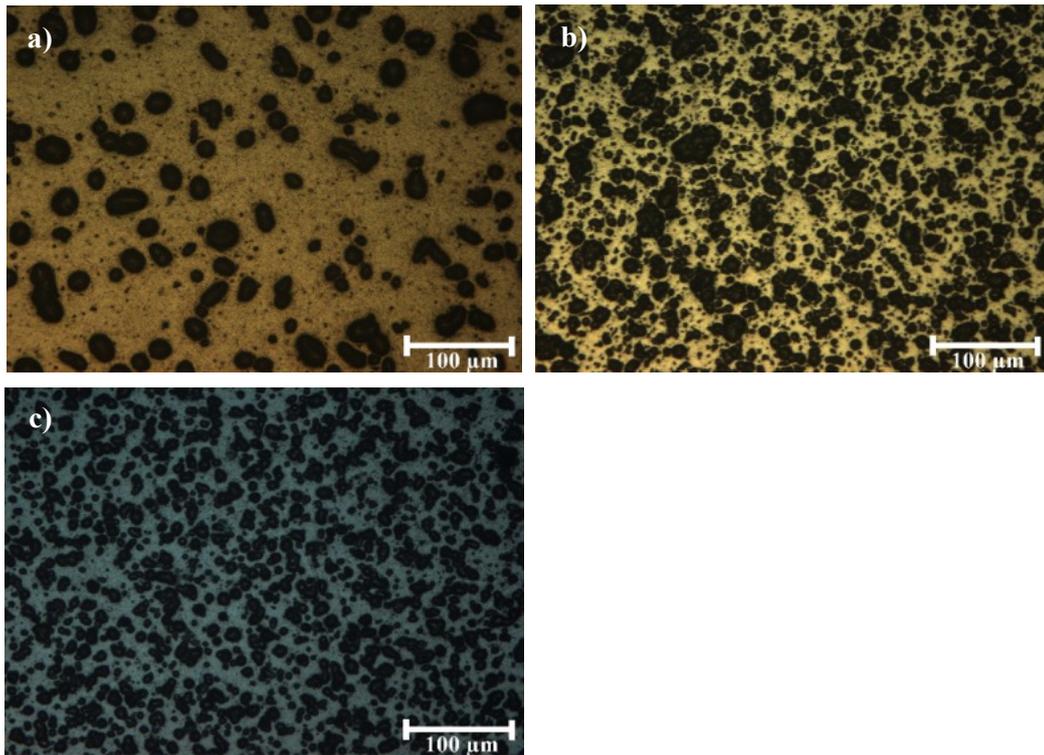


Fig. 4.50 Micrografías realizadas tras inmersión en NaCl de compactos: a) 3V\_0.5Cu\_60S\_96I, b) 3V\_1Cu\_60S\_96I y c) 3V\_2Cu\_60S\_96I.

De nuevo, igual que para 18 min, se observa que los compactos 3V\_0.5Cu\_60S\_96I presentan picaduras relativamente esféricas y de diferentes tamaños, frente a tamaños y distribución más regular en los compactos 3V\_1Cu\_60S\_96I y 3V\_2Cu\_60S\_96I.

Por último, como se mostró en la Fig. 4.46, a pesar del mayor contenido de cobre del aluminio comercial, el porcentaje de área picada disminuye considerablemente (5.11 % para 96 h frente a un máximo del 20.18 % en el compacto 3V\_2Cu\_60S\_96I), dada la mayor homogeneidad de la matriz exenta de porosidad (Fig. 4.51). Se observa un menor tamaño de picadura posiblemente como consecuencia del mayor número de pilas galvánicas locales que se producen con el aumento de la cantidad de Cu.

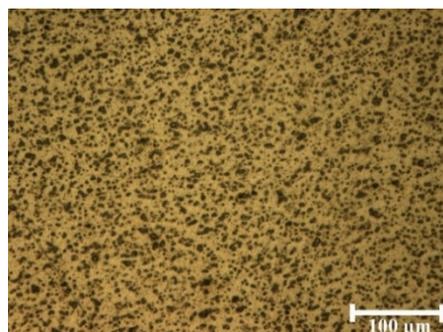


Fig. 4.51 Micrografía del aluminio comercial 2011-T3 tras 96 h de inmersión en NaCl.

La representación gráfica de la distribución de tamaños de poros + picado que aparecen en las probetas de esta serie tras 96 h, Fig. 4.52, muestra que el aumento del contenido de cobre del 0.5 al 1 %, efectivamente produce picaduras de menor tamaño, creciendo ligeramente para las muestras 3V\_2Cu\_60S, pero con picaduras de gran tamaño dentro de los mismos límites.

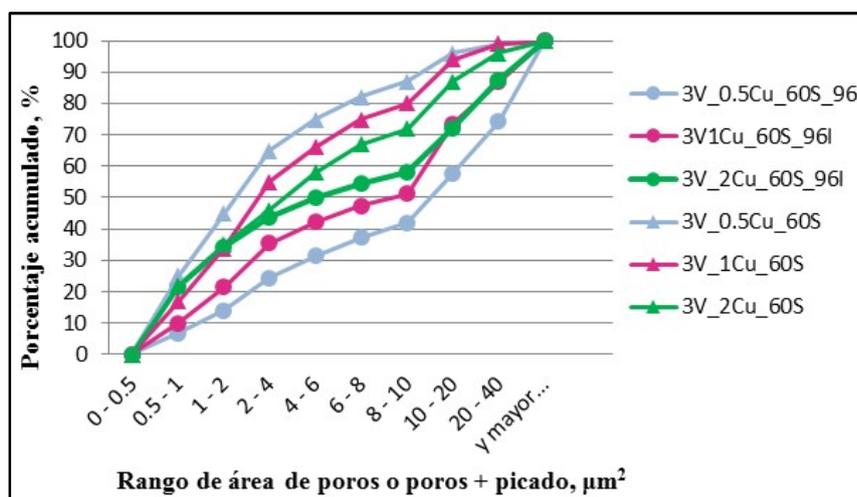


Fig. 4.52 Distribución de la porosidad y la porosidad + picado tras 96 h de inmersión de las probetas realizadas con polvos molidos en vacío con Cu (serie 2).

Mientras que en los compactos 3V\_0.5Cu\_60S\_96I aproximadamente el 60 % de las picaduras superan los  $10 \mu\text{m}^2$ , en los compactos 3V\_1Cu\_60S\_96I y 3V\_2Cu\_60S\_96I, aproximadamente el 45 % de las picaduras están por encima de dicho tamaño, algo similar a lo que ocurría en los compactos sinterizados durante 18 min. Esto puede ser consecuencia, como se indicó en el apartado 4.3.2.6, de que el aumento del contenido de Cu produce la formación de un mayor número de pilas locales, dando lugar a un mayor número de picaduras, de menor tamaño, distribuidas más uniformemente.

Mientras que la porosidad de los compactos de Al-(AM) con 3 % ACP, tanto con cobre como sin él, se encuentra dentro de valores no muy lejanos entre sí (entre el 2.85 y el 4.01 %), el picado tras 96 h de inmersión se incrementa desde el 7.25 % para los compactos sin cobre, al 20.18 % para un 2 % de Cu, área algo inferior a la medida en los compactos del mismo tipo sinterizados durante 18 min. Así, a pesar del leve incremento en la porosidad de los compactos sinterizados 60 min, el aumento del tiempo de sinterización mejora la resistencia a la corrosión por picadura respecto a los sinterizados 18 min, aunque presentan una resistencia al picado inferior al compacto sin cobre.

Entre los compactos de esta serie 2, de porosidad inicial similar, el aumento del contenido de Cu produce picaduras distribuidas más uniformemente y de menor tamaño. Entre los compactos 3V\_1Cu\_60S y 3V\_2Cu\_60S no existen grandes diferencias, posiblemente por el alto picado de la aleación en ambos casos.

#### 4.3.3.7 ENSAYOS DE POTENCIAL DE EQUILIBRIO A CIRCUITO ABIERTO

Los potenciales de equilibrio a circuito abierto,  $E_{OCP}$ , en función del tiempo, fueron registrados para los compactos con contenidos variables de cobre sinterizados durante 60 min, el compacto sin cobre, y el aluminio comercial 2011-T3, arrojando los valores que se muestran en la Fig. 4.53.

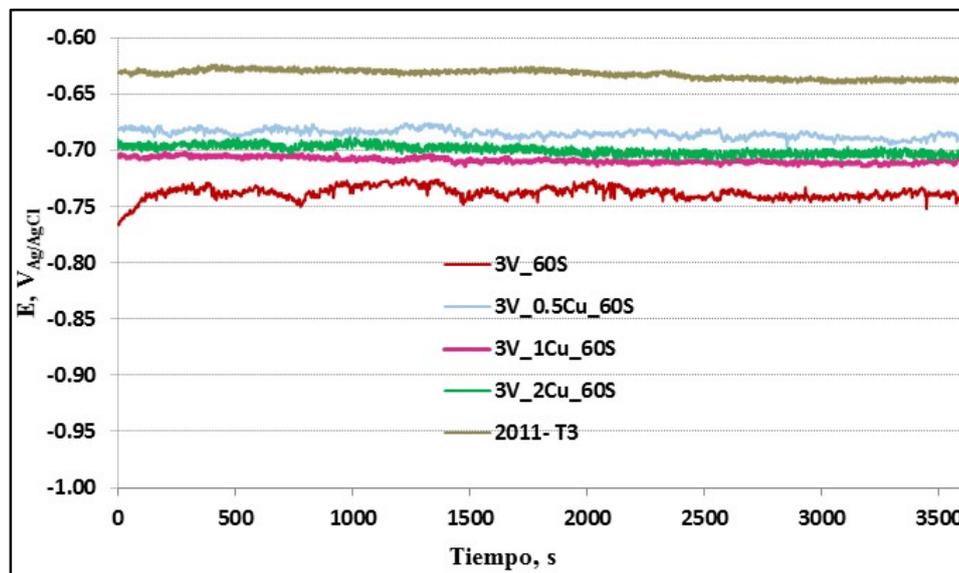


Fig. 4.53 Potencial a circuito abierto de los compactos con distintos contenidos de cobre sinterizados a 60 min, del compacto 3V\_60S, y del aluminio comercial 2011-T3.

En la Fig. 4.53 puede observarse que los valores medidos son aproximadamente constantes a lo largo del ensayo, quedando los valores medios recogidos en la Tabla 4.15. Los potenciales de los compactos con porcentajes variables de cobre son similares, al igual que sucediera en los compactos sinterizados durante 18 min, y superiores al que presenta el compacto sin cobre. Puede por tanto indicarse que independientemente del tiempo de sinterización, la reactividad con el medio es prácticamente independiente de la cantidad de cobre añadido, aunque la adición de Cu produce un desplazamiento del potencial de equilibrio a valores más positivos (catódicos) respecto del compacto sin cobre añadido, posiblemente como consecuencia de una estructura interna más homogénea debida a la

sinterización supersólidos. Además, se observa, que el aluminio comercial 2011-T3, a pesar de su alto contenido en cobre, presenta una menor reactividad, posiblemente por no presentar porosidad, disminuyendo el número de discontinuidades.

Tabla 4.15 Valores medios de  $E_{OCP}$ , tras la estabilización, de los compactos con cantidades variables de cobre sinterizados 60 min, el compacto 3V\_60S y el aluminio 2100-T3.

Material	3V_0.5Cu_60S	3V_1Cu_60S	3V_2Cu_60S	3V_60S	2100 T3
$E_{OCP}$ , mV	-692	-704	-705	-739	-620

Los potenciales medidos en los compactos con cobre son similares, desviándose ligeramente el del compacto con 0.5 % Cu, como ya sucediera en los compactos sinterizados durante 18 min.

Si se comparan los potenciales obtenidos a distintos tiempos de sinterización, Tabla 4.16, se aprecia que el aumento del mismo produce un ligero cambio de los potenciales a zonas más anódicas en los compactos con altos contenidos en cobre. Dado que el aumento del tiempo de sinterización parece producir un aumento del tamaño de precipitado y posiblemente un pequeño incremento de su cantidad (Tabla 4.12, Fig. 4.45), la desviación a potenciales más anódicos está justificado.

Tabla 4.16 Comparación de los potenciales a circuito abierto de los compactos con cobre añadido a distintos tiempos de sinterización.

Material	3V_0.5Cu	3V_1Cu	3V_2Cu
$E_{OCP}$ , mV. Sinterizados 18 min	-693	-697	-699
$E_{OCP}$ , mV. Sinterizados 60 min	-692	-704	-705

Debido a la menor cantidad de cobre en los compactos 3V\_0.5Cu\_60S, este se encuentra mayoritariamente disuelto, Fig. 4.54 b), y a que el aumento del tiempo de sinterización no produce cambios significativos por su bajo contenido de cobre (solo aumenta el tamaño de precipitado), el potencial medio coincide a ambos tiempos de sinterización.

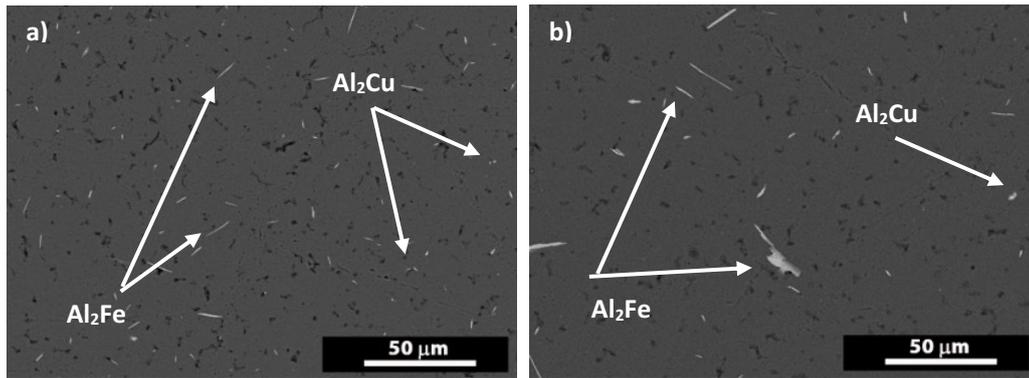


Fig. 4.54 Imagen SEM-BSE de los compactos: a) 3V\_0.5Cu\_18S, b) V\_0.5Cu\_60S.

Además, en la Fig. 4.54 se aprecia un aumento del tamaño del  $\text{Al}_2\text{Fe}$  para tiempos mayores de sinterización. Posiblemente el aumento del tiempo de sinterización posibilita el crecimiento de estos precipitados, que han aumentado con respecto a los compactos sinterizados 18 min, produciendo un picado adicional. Teniendo en cuenta, como se vio en el apartado 4.3.3.6, que el área picada disminuye en estos compactos sinterizados a 60 min, a pesar del aumento de  $\text{Al}_2\text{Fe}$ , el mejor comportamiento tiene que deberse a la mejora de la continuidad de la matriz y al aumento del  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

#### 4.3.3.8 ESTUDIO A CORROSIÓN: CURVAS POTENCIODINÁMICAS

En la Fig. 4.55 se representan las curvas potenciodinámicas de los compactos con contenido variables de cobre sinterizados 60 min, comparadas con el compacto 3V\_60S sin cobre añadido.

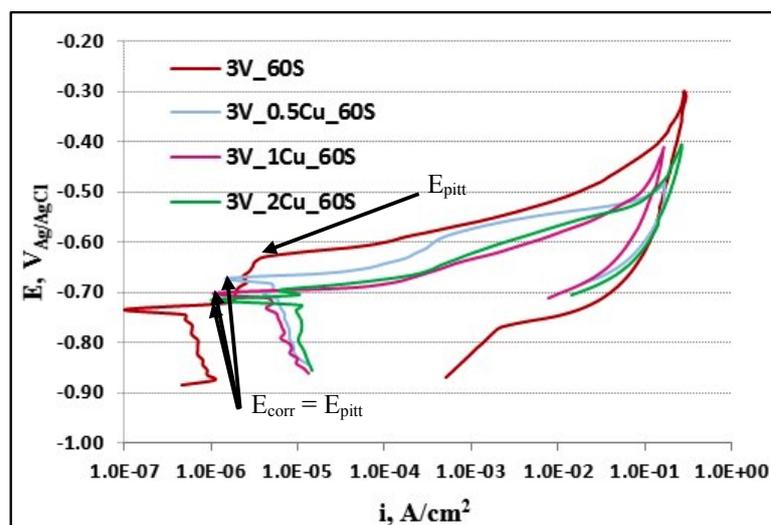


Fig. 4.55 Curvas potenciodinámicas de los compactos con porcentaje de cobre variable sinterizados durante 60 min y del compacto 3V\_60S.

A partir de estas curvas potenciodinámicas se obtienen los valores correspondientes al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), y el potencial de picaduras ( $E_{\text{pitt}}$ ) de las probetas ensayadas cuyos valores medios se muestran en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de los compactos con contenidos variables de cobre, sinterizados a 60 min, y el compacto 3V\_60S.

Material	3V_0.5Cu_60S	3V_1Cu_60S	3V_2Cu_60S	3V_60S
$E_{\text{OCP}}$ , mV	-692	-704	-705	-739
$E_{\text{corr}}$ , mV	-672	-691	-695	-741
$E_{\text{pitt}}$ , mV	-672	-691	-695	-629

Las curvas obtenidas muestran, como ya se observó en el potencial de equilibrio determinado a circuito abierto, que el porcentaje de cobre añadido prácticamente no afecta al potencial de corrosión, si bien resulta un potencial más anódico para mayor contenido en cobre. Además, el aumento en la densidad de corriente con el aumento de cobre pone de manifiesto una mayor susceptibilidad a la corrosión al aumentar este. En la Fig. 4.55 se aprecia que la diferencia de la densidad de corriente entre los compactos sin cobre y con cobre es mayor a un orden de magnitud, independientemente de la cantidad de cobre, aunque la mayor intensidad de corriente se presenta en el compacto con alto contenido de Cu, corroborando así la mayor cantidad de área picada que se producía en el compacto 3V\_2Cu\_60S\_96I.

La alta susceptibilidad al picado que presentan los compactos con cobre hace que estos se piquen espontáneamente al potencial de corrosión, coincidiendo este con el potencial de picadura, tal como fue observado en los compactos sinterizados durante 18 min. Un aumento progresivo de la densidad de corriente a partir del potencial de corrosión, y la no existencia de zona pasiva pone de manifiesto esta alta susceptibilidad. Como ya fue indicado, la existencia de segundas fases de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (catódicas) favorece el picado de la zona de la matriz adyacente a las mismas, por formación de pilas galvánicas locales, lo que imposibilita la pasivación del compuesto. Puesto que el tamaño y cantidad de estos intermetálicos aumentan con el contenido de cobre y el tiempo de sinterización, aunque el potencial de picadura se mantenga en valores muy próximos entre sí en los tres tipos de compactos, es el compacto 3V\_0.5Cu\_60S el que presenta un potencial de picadura más catódico, presentando este por tanto una relativa menor susceptibilidad al picado. En cualquier caso, todos los compactos de este grupo, independientemente del contenido de cobre y del tiempo de sinterización,

presentan una alta tendencia al picado, produciéndose este espontáneamente cuando se encuentran inmersos en NaCl.

Si se compara la curva de polarización cíclica del compacto que presenta mayor contenido de cobre 3V\_2Cu\_60S con el aluminio comercial 2011-T3, Fig. 4.56.

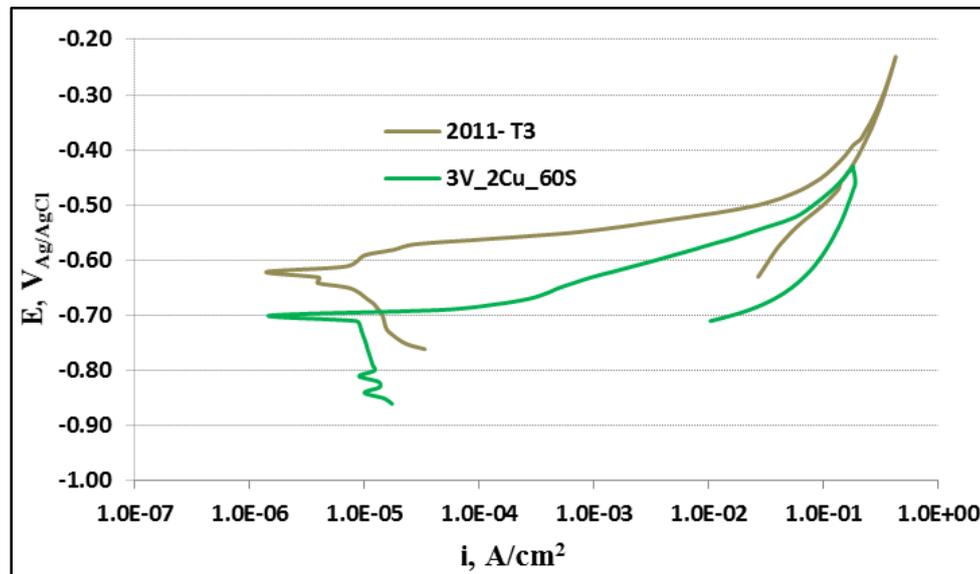


Fig. 4.56 Curvas de PCP del compacto 3V\_2Cu\_60S y el aluminio comercial 2011- T3.

Se observa que a pesar del mayor contenido de cobre, este último presenta un potencial de picadura más catódico, indicativo de un comportamiento a corrosión mejor. A pesar de ello, el aluminio comercial presenta una alta susceptibilidad a la corrosión, picándose de forma espontánea, como muestra el incremento continuado de la curva catódica desde el potencial de corrosión, coincidiendo por tanto el potencial de corrosión con el potencial de picado.

Puede por tanto concluirse que a pesar de la mejor resistencia mecánica y ductilidad obtenida al añadir cobre, este produce una alta susceptibilidad a la corrosión por picaduras, incluso cuando se obtienen con altos tiempos de sinterización. No resulta por tanto el Cu adecuado para obtener compactos con una buena combinación de propiedades mecánicas y frente a la corrosión, puesto que no se mejoran los resultados obtenidos en el compacto 3V\_60S.

## 4.4 MOLIENDAS EN ATMÓSFERA DE AMONIACO CONFINADO.

Se ha realizado un grupo de moliendas en atmósfera de amoniaco confinado, con una sobrepresión en la vasija de  $3 \cdot 10^4$  Pa (0.3 bar). Se pretende determinar cómo afecta la incorporación de nitruros, producidos por la acción del amoniaco durante la molienda, a las propiedades de los compactos obtenidos. La incorporación de nitrógeno aumenta la dureza del polvo, incrementando la relación fractura - soldadura, y por tanto disminuyendo el tiempo de molienda necesario. Por ello en este grupo el tiempo de molienda será de sólo 5 h, frente a las 10 h de duración del resto de moliendas realizadas.

Se realiza un único grupo que se describe a continuación:

1. **Grupo 3:** Se realizan tres tipos de moliendas, cuya única diferencia es el porcentaje de cera utilizado, siendo el resto de parámetros idénticos en las tres. En la Tabla 4.18 se muestra los valores fijados para la realización de las mismas.

Tabla 4.18 Parámetros empleados en las moliendas en atmósfera de  $\text{NH}_3$  con porcentajes variables de ACP.

Molienda	ACP, %	Tiempo molienda, h
1.5A	1.5	5
3A	3	
4A	4	

### 4.4.1. EFECTO DE LOS NITRUROS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

Las experiencias llevadas a cabo para determinar cómo afecta la incorporación de nitruros a las propiedades de los compactos se han realizado sobre probetas preparadas a partir de polvos molidos en las condiciones indicadas, que han sido prensados a 850 MPa y sinterizados durante 30 min a 650 °C. Los compactos de este grupo, como consecuencia de la mejor capacidad de sinterización que presentan los compactos reforzados con nitruros, se sinterizan tan solo durante 30 min. Para los ensayos de corrosión, los tiempos de inmersión han sido, al igual que en los estudios anteriores, 2, 5, 12, 24, 48, 72 y 96 h, en una solución de NaCl al 3.5 %, la misma utilizada para el estudio a corrosión por medios potencioestáticos.

Adicionalmente, para determinar el efecto del tiempo de sinterización en los compactos de esta serie, se realizan ensayos en compactos realizados a partir de polvos molidos en atmósfera de amoníaco con 3 % ACP, pero sinterizados durante 1 h, mismo tiempo que el utilizado para la elaboración de compactos obtenidos a partir de polvos molidos en vacío con el mismo contenido de cera.

Además, con el fin de comparar los resultados aquí obtenidos con aleaciones de aluminio no pulvimetalúrgicas, de uso común, se realizan ensayos de corrosión en una aleación de aluminio comercial. Los aluminios forjados del grupo 7xxx, como el 7075 tratado térmicamente, presentan resistencias tan elevadas como los compactos obtenidos en esta serie, pero los altos porcentajes de cinc y cobre que contienen, junto con el hierro, hacen que se prevea una baja resistencia al picado por la existencia de segundas fases intermetálicas que se comportan catódicamente respecto a la matriz ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ , etc.). Por ello, se ha optado por un material con propiedades mecánicas algo inferiores pero con un previsible mejor comportamiento a corrosión. De esta forma se decide comparar con aluminios comerciales del grupo 6xxx, que aunque presentan precipitaciones de segundas fases catódicas respecto a la matriz no lo son tanto como las que contienen cobre y cinc.

El aluminio comercial seleccionado para realizar la comparación del comportamiento a corrosión ha sido el 6082-T6, cuya composición media se muestra en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19 Composición media del aluminio comercial 6082-T6.

<b>Si (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Mn (%)</b>	<b>Mg (%)</b>
0.7-1.30	0.5	0.1	0.4- 1.0	0.6- 1.2
<b>Zn (%)</b>	<b>Ti (%)</b>	<b>Cr (%)</b>	<b>Otros (%)</b>	<b>Al (%)</b>
0.2	0.1	0.25	0.15	Resto

Dado que, como se ha comprobado en los estudios realizados en anteriores series, el comportamiento a corrosión exhibido en los ensayos de inmersión es fiel reflejo de lo obtenido con posterioridad en los ensayos potenciodinámicos, el estudio del comportamiento a corrosión del aluminio comercial 6082-T6 solo se realizará mediante estos últimos ensayos.

#### 4.4.1.1 GRANULOMETRÍA

En la Tabla 4.20 se indica el tamaño medio de partícula de los polvos molidos con porcentajes variables de cera, tanto en vacío como en atmósfera de amoníaco.

Tabla 4.20 Tamaño medio de partícula de los polvos molidos en vacío y en atmósfera de  $\text{NH}_3$ .

Molienda	Tamaño de partícula, $\mu\text{m}$	Molienda	Tamaño de partícula, $\mu\text{m}$
1.5V	163	1.5A	39
3V	22	3A	19
4V	14	4A	12

El uso de atmósfera de amoníaco, en lugar de vacío, produce la disminución del tamaño de partícula en todas las moliendas realizadas, siendo más evidente cuanto mayor es el tamaño de partícula de los polvos molidos en vacío. Esta disminución, por tanto, se hace más patente cuanto menor es el contenido de ACP utilizado en la molienda. Además, debe tenerse en cuenta que esta reducción de tamaño de partícula se consigue con tan solo la mitad del tiempo de molienda necesario en vacío. La incorporación de, fundamentalmente, N en solución sólida durante la molienda, produce un endurecimiento del polvo que aumenta la relación fractura-soldadura, favoreciendo de esta forma la disminución del tamaño de partícula, incluso en menores tiempos de molienda. Es por ello que el endurecimiento por incorporación de N se hace más patente cuanto menor es la cantidad de C, también en solución sólida; es decir, cuanto menor es el contenido de ACP adicionado.

Al igual que sucedía en las moliendas en vacío, el aumento hasta un 4 % ACP produce un polvo extremadamente fino, con alta tendencia a aglomerarse, lo que origina cierta dificultad a la hora de determinar con total exactitud el tamaño medio de partícula. El tamaño de éstas, que ronda las 12  $\mu\text{m}$ , es muy similar al obtenido en vacío.

#### 4.4.1.2 DENSIDAD RELATIVA

En la Fig. 4.57 se muestran los resultados obtenidos en la medida de las densidades relativas tras el prensado, D1, y tras el sinterizado, D, de los compactos realizados a partir de los distintos tipos de polvos que componen este grupo de moliendas realizadas en atmósfera de amoníaco con contenidos variables de ACP, así como la densificación que presentan las mismas.

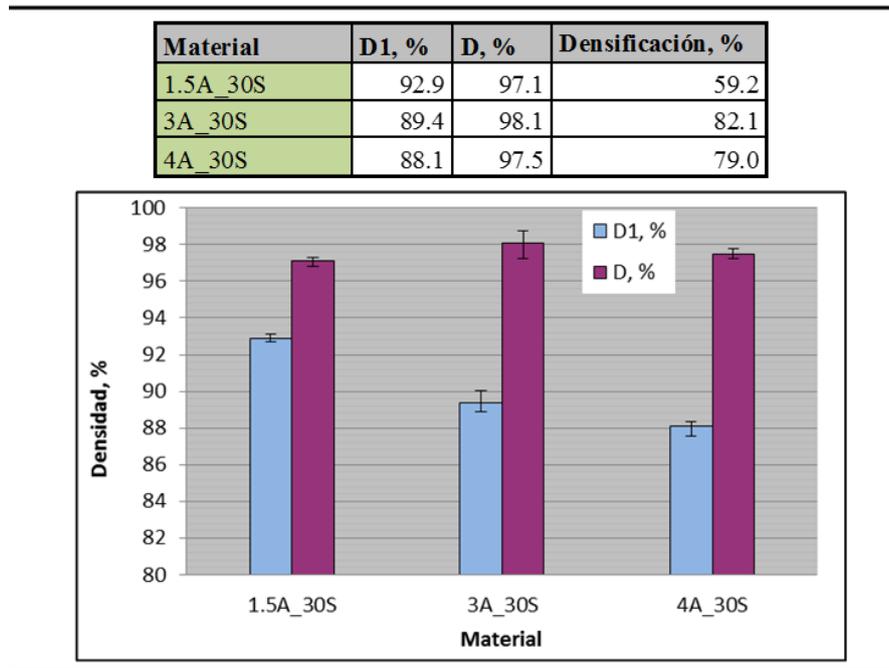


Fig. 4.57 Densidad relativa de los compactos tras el prensado, D1, y la sinterización, D, frente al tipo de material.

El valor de la densidad relativa en verde, D1, al igual que sucedía en los compactos obtenidos de las moliendas en vacío, disminuye con el contenido del ACP. Esto, como se ha indicado anteriormente, puede ser consecuencia, del endurecimiento por solución sólida derivado del C (componente del ACP), puesto que el endurecimiento por solución sólida derivado de la incorporación de O (procedente principalmente de los óxidos superficiales del propio polvo), y del N (procedente de la descomposición del  $\text{NH}_3$ ), es el mismo en todas las moliendas de este grupo 3, al molerse bajo la mismas condiciones. Teniendo en cuenta que la densidad en verde aumentará al disminuir el tamaño del partícula, al facilitarse su compactación, y que este tamaño disminuye con el contenido de ACP, el endurecimiento proporcionado por solución sólida formada se ve compensado en parte por la disminución del tamaño de partícula lo que origina una bajada de densidad de forma gradual.

Además, hay que hacer notar que, para altos contenidos de cera, la densidad relativa en verde de los compactos obtenidos de polvos molidos en vacío, es ligeramente superior a la de los compactos de polvos con la misma cantidad de ACP molidos en amoníaco (por ejemplo, mientras que en el compacto 3V es de 89.6 %, en 3A es de 89.4 %), haciendo patente el aumento de dureza por la incorporación del N, como consecuencia de un tamaño de partícula similar. En el caso del 1.5 % ACP, la disminución del tamaño de partícula

compensa el endurecimiento del polvo por N, y la densidad en verde aumenta respecto a la molienda en vacío.

La densidad relativa de los compactos sinterizados, D, aumenta de 97.1 % en los compactos 1.5A\_30S a 98.1 % y 97.5 % en los compactos 3A\_30S y 4A\_30S, respectivamente. La mejor densificación, debida a la mejor sinterizabilidad, es producida por el menor tamaño de partícula y el aumento de la superficie específica de las mismas. Mientras que la densidad aumenta del 1.5 al 3 % de ACP, el incremento hasta el 4% produce un decremento de la densidad. El pequeño descenso del tamaño del partícula que se produce al aumentar el porcentaje de cera hasta el 4 %, no es suficiente para compensar el endurecimiento del polvo por la formación de carburos, oxicarbonitruros ( $Al_3CON$ ) y oxinitruros ( $Al_{2.81}O_{3.56}N_{0.44}$ )<sup>[10]</sup>, haciendo que la densidad de estos baje hasta el 97.5 %. A pesar de ello, el pequeño tamaño de partícula que presentan todas las moliendas de este grupo hace que las diferencias de las densidades relativas de los compactos sinterizados sean pequeñas, solo haciéndose más patente en el compacto 1.5A\_30S, donde el tamaño de partícula del polvo de partida es algo superior al de los otros dos materiales.

Si se compara la densidad de los compactos con 3 % ACP sinterizados durante 30 y 60 min, Tabla 4.21, se observa un ligero descenso de la densidad con el aumento del tiempo de sinterizado, posiblemente como consecuencia de una mayor cantidad de oxicarbonitruros y oxinitruros que dificultan la interdifusión impidiendo una mayor densificación.

Tabla 4.21 Comparación de la densidad tras el sinterizado de los compactos obtenidos a partir de polvos molidos 30 y 60 min en atmósfera de  $NH_3$  con 3 % ACP.

Material	3A_30S	3A_60S
D, %	98.1 ± 0.86	97.7 ± 0.57

Aunque de nuevo se pone de manifiesto que altos tiempos de sinterización parecen no favorecen la densificación una vez alcanzado el tiempo óptimo de la misma, las desviaciones que presentan estos valores permiten afirmar que las densidades obtenidas son similares, e independientes del tiempo de sinterización.

#### 4.4.1.3 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA POROSIDAD

Al igual que se realizara con los compactos obtenidos a partir de moliendas en vacío, se hace necesario valorar la porosidad que presentan los compactos obtenidos en este grupo

mediante técnica de análisis de imagen antes del test de inmersión, ya que será la porosidad de referencia para el cálculo del picado real. Igualmente se comparará la porosidad calculada con este método, con la obtenida por dimensiones, con el fin de determinar las desviaciones existentes. Finalmente para determinar el efecto de la atmósfera utilizada, se compararán las porosidades de los compactos de este grupo con los compactos obtenidos a partir de moliendas en vacío con el mismo contenido de cera.

La porosidad que presentan estos compactos, medida mediante técnicas de análisis de imagen, se presenta en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22 Porosidad de los compactos de polvos molidos en atmósfera de  $\text{NH}_3$ , medida mediante distintos métodos.

Material	1.5A 30S	3A 30S	4A 30S
Dimensional, %	$2.9 \pm 0.31$	$1.9 \pm 0.86$	$2.5 \pm 0.27$
Análisis de Imagen, %	$2.53 \pm 0.45$	$1.56 \pm 0.27$	$2.01 \pm 0.38$

Mientras que la porosidad disminuye del 1.5 al 3 % de ACP, al aumentar el contenido de cera hasta el 4 % se produce un ligero aumento de la porosidad, a diferencia de los que ocurría en los compactos de las moliendas realizadas en vacío.

La pequeña diferencia entre tamaños de partículas en los polvos molidos en atmósfera de amoníaco (19 y 12  $\mu\text{m}$  para los polvos con 3 y 4 % ACP, respectivamente), unido al alto endurecimiento del polvo con un 4 % ACP, hace que este último presente una porosidad algo superior a la del compacto 3A\_30S.

La incorporación de N en solución sólida proporciona altas durezas que posibilitan la fractura de las partículas en tamaños muy pequeños, con grandes superficies específicas, que hacen que de forma genérica los compactos molidos en atmósfera de amoníaco presenten una porosidad inferior a los obtenidos a partir de polvos molidos en vacío. Hay que hacer notar que esta porosidad se obtiene con tan solo la mitad de tiempo de sinterización, lo que vuelve a poner de manifiesto la buena capacidad de sinterización de los polvos molidos en atmósfera de amoníaco. Si se compara la porosidad obtenida por análisis de imagen y por medida de dimensiones, Tabla 4.22, se observa la misma tendencia que en el resto de grupos estudiados, la porosidad obtenida mediante análisis de imagen es inferior a la proporcionada por determinación de medidas.

Finalmente, hay que indicar que los compactos 3A\_60S realizados para su comparación con los compactos sinterizados durante 30 min (3A\_30S), presentaron una porosidad ligeramente superior. Mientras que la porosidad obtenida por análisis de imagen fue de 1.56 % para los 3A\_30S, en los sinterizados 60 min esta sube al 1.83 %, posiblemente por el aumento de oxicarbonitruros y oxinitruros que endurecen en mayor medida, dificultando la densificación ligeramente.

Al aumentar el porcentaje de ACP parece disminuir el tamaño de poro de los compactos de este grupo, Fig. 4.58. Mientras que en los compactos 3A\_30S y 4A\_30S, los tamaños de poros son similares, la porosidad existente en el compacto 1.5A\_30S es de mayor tamaño. Esto puede ser consecuencia del similar tamaño de partícula que presentan los polvos de partida utilizados en la elaboración de los compactos 3A\_30S y 4A\_30S, de mucho menor tamaño que las partículas de los utilizados para elaborar los compactos 1.5A\_30S.

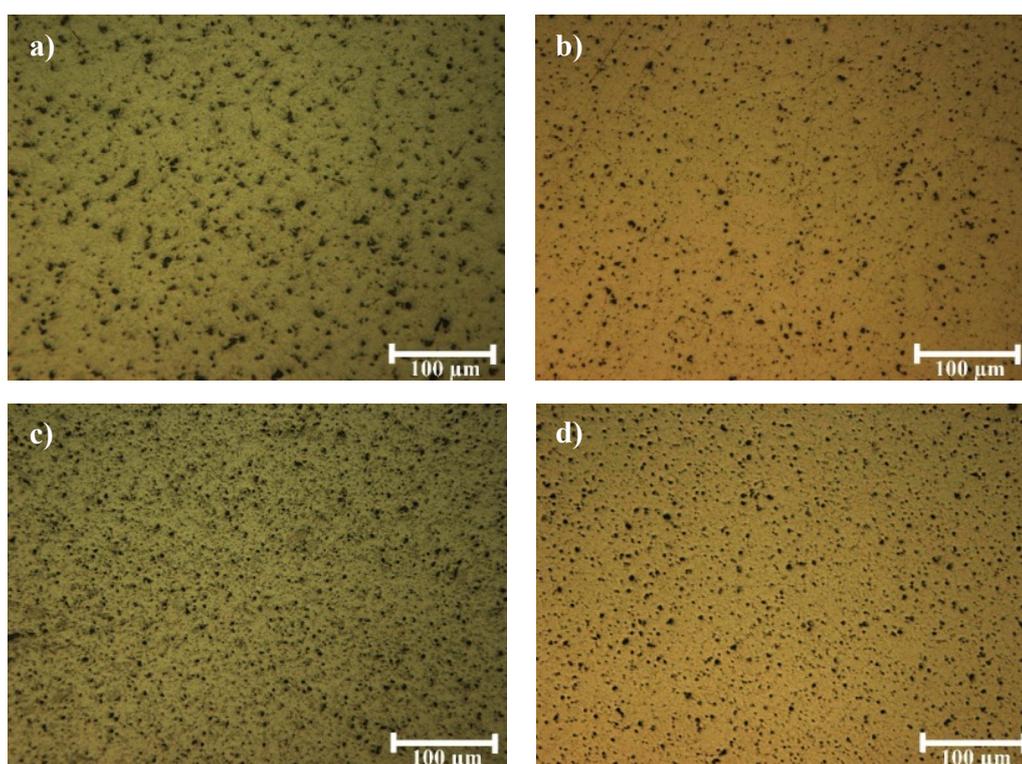


Fig. 4.58 Micrografías de los compactos: a) 1.5A\_30S, b) 3A\_30S, c) 4A\_30S y d) 3A\_60S.

Además si se compara la porosidad de los compactos con 3 % ACP, sinterizados 30 y 60 min, se observa que este último parece presentar un tamaño algo superior. En la Fig. 4.59, se muestra la distribución de los tamaños de poros que presentan los materiales de este grupo, incluido el compacto sinterizado 60 min (3A\_60S).

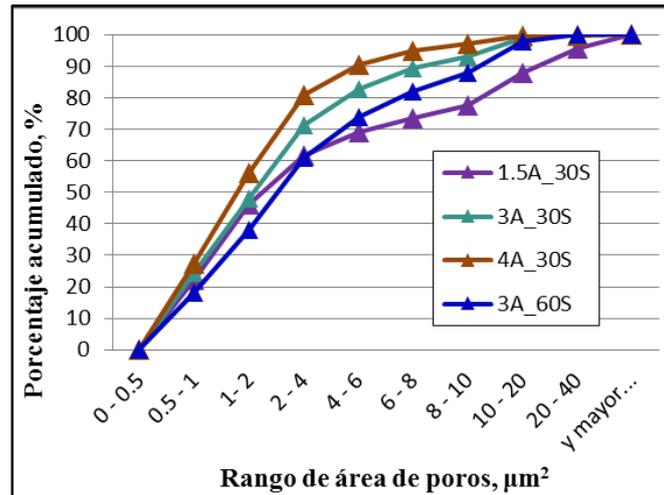


Fig. 4.59 Distribución de tamaños de poros en los compactos obtenidos a partir de polvos molidos en atmósfera de  $\text{NH}_3$ .

Mientras, que en los compactos 3A\_30S y 4A\_30S la distribución de la porosidad es similar, encontrándose aproximadamente entre un 70 y 80 % de los poros en rangos de área inferiores a  $4 \mu\text{m}^2$ , esto no ocurre en caso de los compactos 1.5A\_30S, donde la cantidad de los poros que se encuentran por debajo de este valor no llega al 60 %. En el caso del compacto 3A\_60S se observa una curva de distribución similar a la obtenida para los compactos 3A\_30S, pero desplazada hacia mayores áreas de poros, presentando solo un 60 % de los poros tamaños inferiores a  $4 \mu\text{m}^2$ . Estos valores corroboran lo apreciado cualitativamente en la Fig. 4.58. La gran diferencia de tamaño de partícula de los polvos 1.5A, respecto a los 3A y 4A, son la principal consecuencia del desplazamiento de la curva de distribución de porosidad a mayores áreas de los compactos con 1.5 % ACP (1.5A\_30S).

El tamaño de los poros disminuye con el porcentaje de ACP, como consecuencia de la disminución del tamaño del polvo de partida y el endurecimiento del mismo, que proporcionan una mejor capacidad de sinterización por el aumento del área específica de los polvos de partida.

Si se compara la distribución de tamaños de la porosidad que presentan los compactos con los mismos contenidos de ACP, obtenidos a partir de polvos molidos en vacío y en atmósfera de amoníaco, Fig. 4.60, se ve que en ambos casos hay una tendencia a la disminución del tamaño del poro con el contenido de cera añadido, aunque con desplazamientos hacia tamaños menores para el caso de polvos molidos en atmósfera de amoníaco. Esto puede indicar que esta distribución de tamaños de poros viene definida,

principalmente, por el tipo de atmósfera utilizada, afectando el contenido de ACP incorporado a la molienda en los desplazamientos que se producen de la misma.

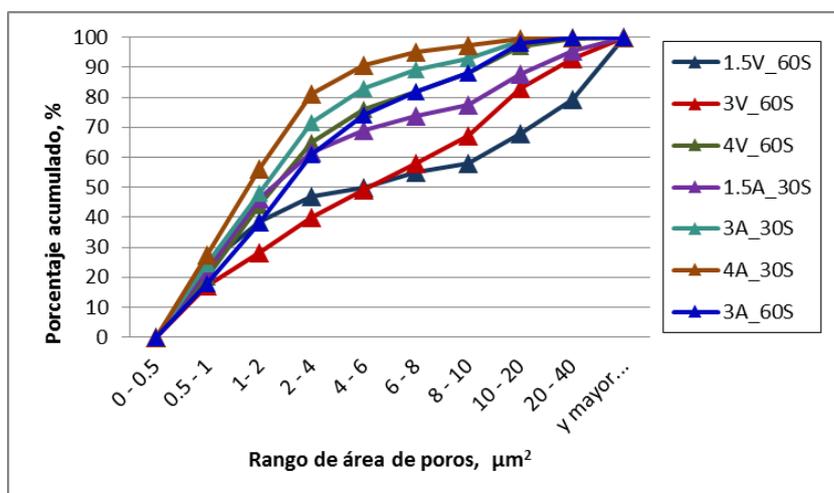


Fig. 4.60 Comparación de la distribución de tamaños de poros de los compactos sinterizados obtenidos a partir de polvos molidos en vacío y en atmósfera de  $\text{NH}_3$ .

El aumento del tiempo de sinterización en los compactos con 3 % ACP, elaborados a partir de polvos molidos en amoníaco, produce un desplazamiento a mayores tamaños de poros, con una distribución muy similar a la obtenida por el compacto 4V\_60S, posiblemente como consecuencia de su porosidad similar.

#### 4.4.1.4 DUREZA DE LOS COMPACTOS

En la Fig. 4.61 se muestran los valores de dureza obtenidos para los distintos compactos de este grupo, antes y después de la sinterización. El aumento del contenido de cera hace disminuir la dureza en verde de los compactos desde 112 HB en los compactos 1.5A\_30S, hasta 102 y 87 HB en los compactos 3A\_30S y 4A\_30S, respectivamente. Aunque la dureza del polvo de partida aumenta con el porcentaje de cera añadido, como consecuencia de la mayor incorporación de carbono procedente de la cera, la disminución de la densidad en verde que se produce al aumentar esta hace que disminuya la dureza, posiblemente al no poder ser compensada la bajada de densidad con el incremento de la dureza del polvo.

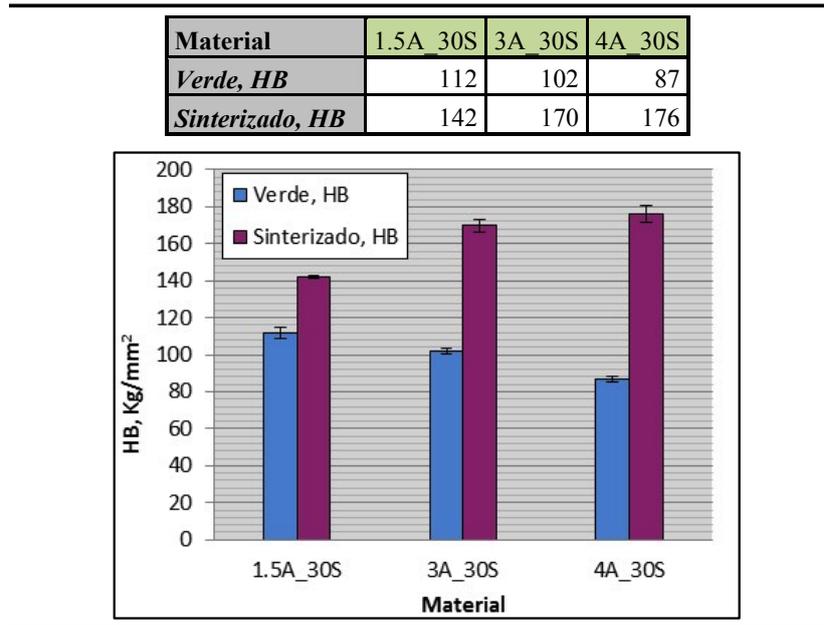


Fig. 4.61 Dureza de los compactos, en verde y sinterizados, obtenidos con polvos molidos en atmósfera de  $\text{NH}_3$  con porcentajes variables de ACP.

La tendencia creciente de la dureza, tras el sinterizado, con la cantidad de ACP, parece deberse al aumento de la dureza del material, como consecuencia de la mayor cantidad de carburos introducidos por el ACP. El aumento de la dureza del polvo, al aumentar el % ACP, produce partículas de menor tamaño con mayor tendencia a sinterizar que conducen a compactos más duros. Así, mientras que en verde la dureza baja desde 112 HB en los compactos 1.5A\_30S a 87 HB en los 4A\_30S, tras la sinterización se pasa de una dureza de 142 HB, en los compactos 1.5A\_30S, a 176 HB en los compactos 4A\_30S.

Si se compara la dureza obtenida en los compactos con 3 % ACP sinterizados 30 y 60 min, Tabla 4.23, se comprueba que esta aumenta ligeramente hasta 175 HB. Puesto que la porosidad de estos últimos aumenta ligeramente, posiblemente, como ya fue indicado con anterioridad, el aumento del tiempo de sinterización produzca un aumento de oxicarbonitruros y oxinitruros que hacen que el material se endurezca.

Tabla 4.23 Comparación de las durezas obtenidas en los compactos con 3 % ACP y distintos tiempos de sinterización.

Material	3A_30S	3A_60S
Dureza, HB	170	175

Por otro lado, si se compara la dureza de los compactos de polvos molidos en vacío con los de polvos molidos en amoníaco, Tabla 4.24, se aprecia un elevado aumento. La

incorporación a la matriz de aluminio de los oxicarbonitruros y oxinitruros parece ser la explicación de esta elevada dureza, ya que la densidad entre estos dos grupos no varía tan drásticamente.

Tabla 4.24 Dureza de los compactos sinterizados de los grupos 1 y 3.

Material	1.5 % ACP	3 % ACP	4 % ACP
xV_60S, HB	64	94	123
xA_30S, HB	142	170	176

Si bien la incorporación de carburos procedentes de la cera solo produce un aumento de dureza hasta 123 HB en los compactos con 4 % ACP, la formación adicional de oxicarbonitruros y oxinitruros, producidos tras la sinterización, hace que los compactos con el mismo contenido de cera eleven la dureza en más de 50 unidades, siendo el incremento más evidente en los compactos con bajos contenidos de ACP.

#### 4.4.1.5 PROPIEDADES A TRACCIÓN DE LOS COMPACTOS

En las moliendas con atmósfera de amoníaco los compactos obtenidos presentan dispersoides de muy pequeños tamaño de oxicarbonitruros ( $Al_3CON$ ) y oxinitruros ( $Al_{2.81}O_{3.56}N_{0.44}$ )<sup>[10]</sup>. Estas segundas fases producen un endurecimiento que hace posible obtener compactos de altas resistencias mecánicas, Fig. 4.62.

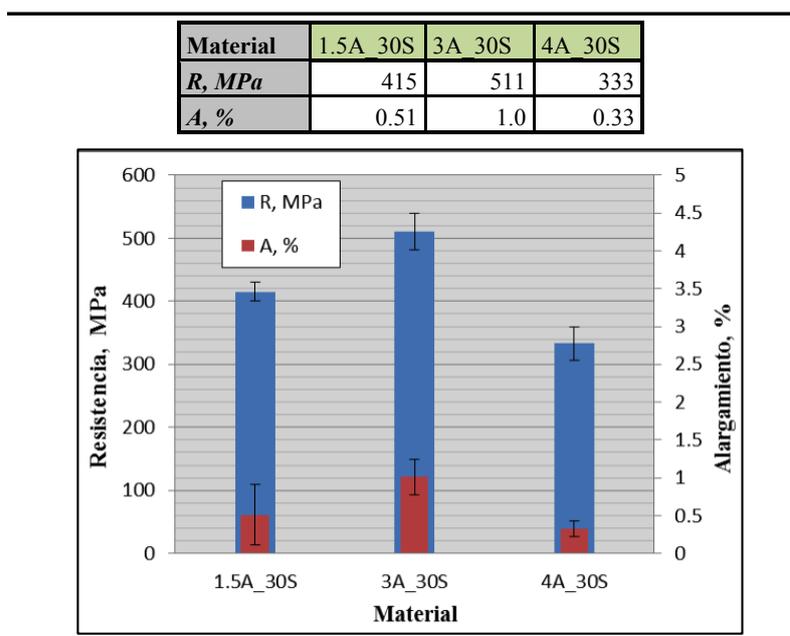


Fig. 4.62 Resistencia a la tracción y alargamiento de los compactos fabricados con polvos molidos en atmósfera de  $NH_3$  con contenidos variables de ACP.

El aumento de ACP produce un aumento de resistencia desde 415 MPa, en los compactos 1.5A\_30S, a 511 MPa en los compactos 3A\_30S. El endurecimiento causado por el ACP, acompañado del originado por las segundas fases producidas en la atmósfera de amoníaco, hace que se consigan estos altos valores de resistencia. La resistencia desciende para un porcentaje de cera del 4 %, como consecuencia del alto endurecimiento del material y la menor densidad del mismo, que producen una mayor fragilidad.

Como puede observarse en las imágenes SEM-SE de los compactos obtenidos a partir de polvos molidos en atmósfera de amoníaco (Fig. 4.63), los compactos con contenidos de 1.5 y 3 % de cera presentan una mayor uniformidad, como consecuencia de la porosidad más finamente distribuida, lo que proporciona, a pesar del menor contenido de cera, resistencias mecánicas más elevadas.

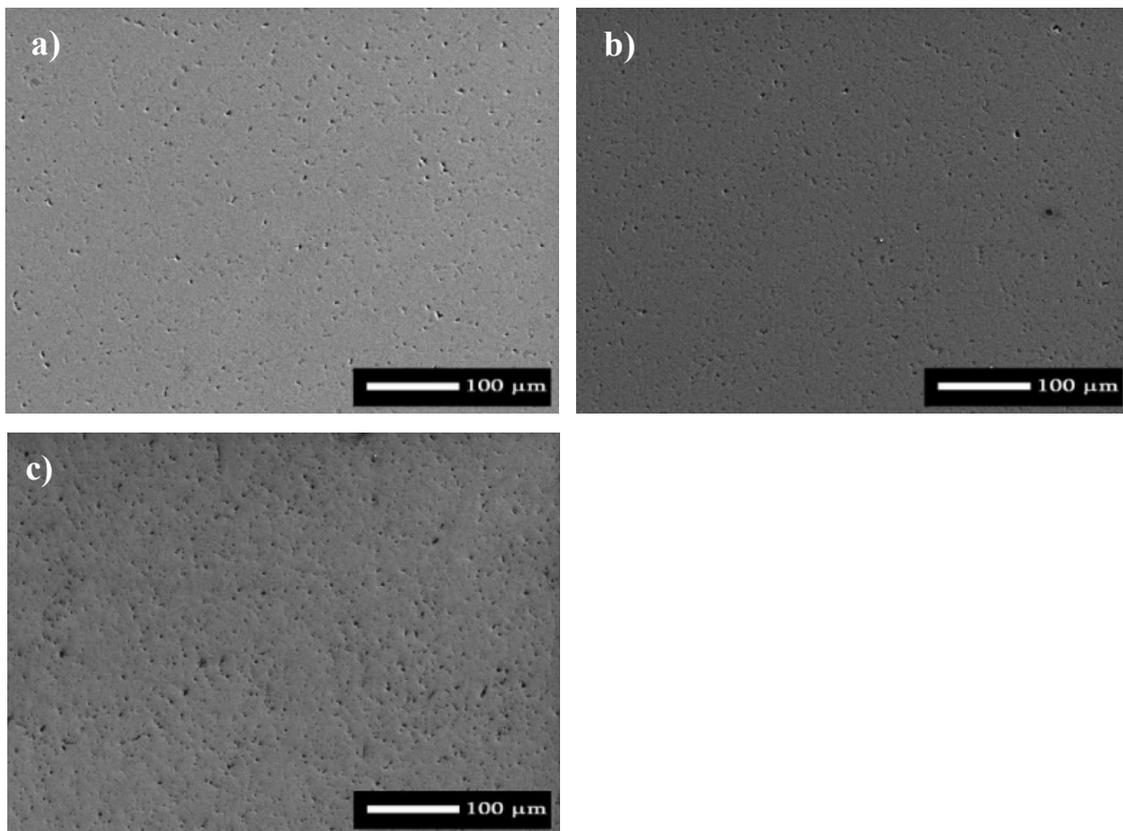


Fig. 4.63 Imágenes SEM-SE de compactos obtenidos de moliendas en atmósfera de  $\text{NH}_3$ : a) 1.5A\_30S, b) 3A\_30S y c) 4A\_30S.

Si se compara la resistencia y alargamientos obtenidos en los compactos con 3 % ACP sinterizados 30 y 60 min, Tabla 4.25, se comprueba que mientras que la resistencia disminuye hasta 475 MPa, el alargamiento lo hace levemente hasta 0.85 %.

Tabla 4.25 Comparación de la resistencia a la tracción y alargamiento de los compactos con 3 % ACP, sinterizados distintos tiempos.

Material	3A_30S	3A_60S
Resistencia, MPa	511	475
Alargamiento, %	1.00	0.85

Posiblemente el aumento de carburos, oxinitruros y oxicarbonitruros con el tiempo de sinterización, y la disminución de densidad, produce un material altamente endurecido que fractura a una menor resistencia, disminuyendo el alargamiento por aumento de fragilidad.

Si se comparan las resistencias de los compactos con el mismo contenido de cera, obtenidos a partir de moliendas en vacío y en atmósfera nitrurante, Tabla 4.26, puede comprobarse que la incorporación de nitruros y oxinitruros tras la sinterización en los compactos obtenidos a partir de moliendas realizadas en atmósfera de amoníaco, unido a la mayor densidad de los mismos, debe ser la responsable del alto incremento en la resistencia de estos compactos.

Tabla 4.26 Resistencia a la tracción de compactos obtenidos a partir de moliendas en vacío y en atmósfera de NH<sub>3</sub>.

Material	1.5 % ACP	3 % ACP	4 % ACP
xV_60S, MPa	73	238	187
xA_30S, MPa	415	511	333

Dado que el compacto que presenta mejor resistencia mecánica es el compacto con 3 % ACP, y que la diferencia entre la dureza de éste y la del compacto con un 4 % de ACP es solo de 6 HB, se puede confirmar que el compacto 3A\_30S presenta las mejores propiedades mecánicas.

#### 4.4.1.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO

En la Fig. 4.64 se muestra la evolución del proceso de picado en los compactos de este grupo mediante el porcentaje de área picada a distintos tiempos de inmersión de 2 a 96 h.

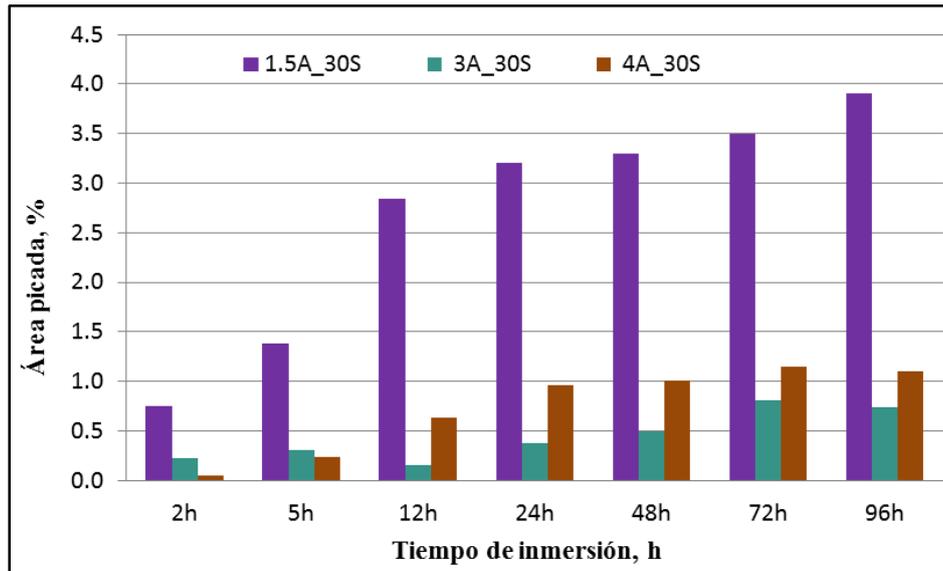


Fig. 4.64 Área picada frente al tiempo de inmersión en los compactos de polvos molidos en atmósfera de  $\text{NH}_3$ , y con contenidos de ACP variable.

Se observa que el compacto 1.5A\_30S presentan un área picada que aumenta con el tiempo de inmersión hasta el 3.95 %. Por contra, los compactos 3A\_30S y 4A\_30S tienen un picado escaso, en general por debajo del 1% y con poca variación con el tiempo de inmersión en el caso de los compactos con 3 % ACP, que son los que parecen presentar, en principio, mejor comportamiento a corrosión.

La mayor continuidad de la matriz en los compactos 3A\_30S, Fig. 4.65, puede ser la causa de este mejor comportamiento, puesto que los compactos 1.5A\_30S y 4A\_30S presentan mayores discontinuidades como consecuencia de la mayor porosidad, más fina en el caso de los compactos con 4 % ACP.

El aumento de la resistencia al picado con el contenido de cera parece indicar, junto a la contribución de la fina dispersión de carburos que ya mejoraba la resistencia al picado de los compactos fabricados a partir de moliendas en vacío, que los oxicarbonitruros y oxinitruros presentes a nivel nanométrico deben ser los responsables, junto con la mayor homogeneidad de la matriz, de esta mayor resistencia.

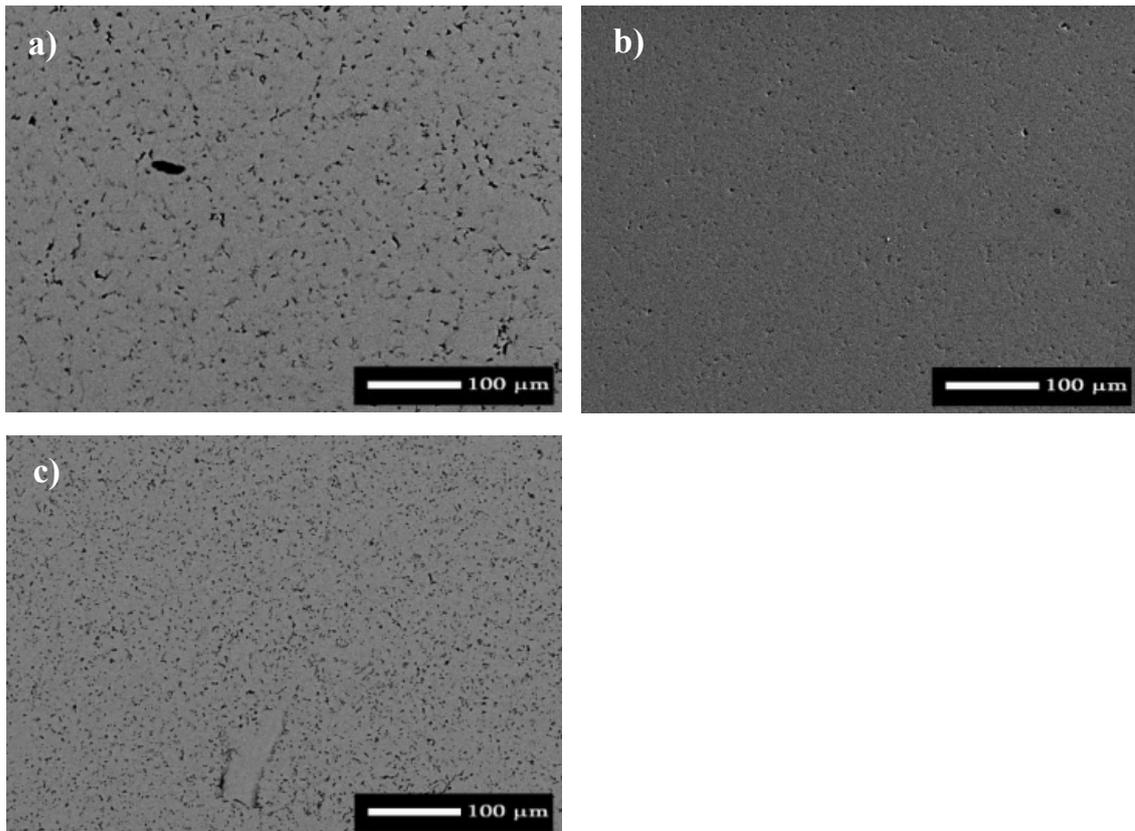


Fig. 4.65 Imágenes SEM-BSE de compactos obtenidos de moliendas en atmósfera de amoníaco: a) 1.5A\_30S, b) 3A\_30S, y c) 4A\_30S.

La corrosión del compacto sinterizado 60 min, 3A\_60S, muestra un comportamiento similar al compacto sinterizado 30 min, posiblemente por la alta homogeneidad del mismo (Fig. 4.66) y por contener la misma dispersión de carburos, y una cantidad ligeramente superior de oxinitruros y oxicarbonitruros, presentando un área picada tras 96 h de inmersión del 0.98 %.

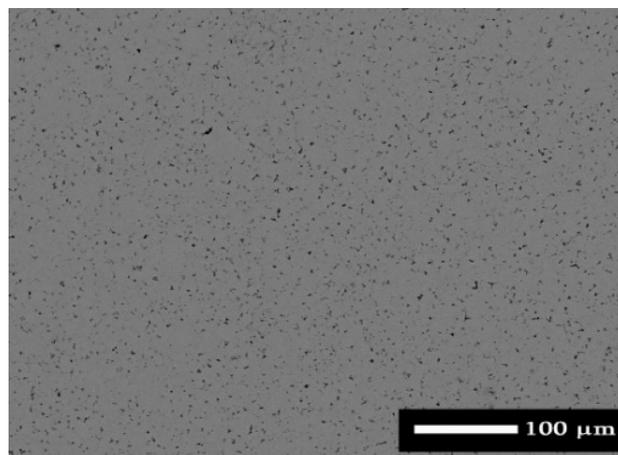


Fig. 4.66 Imagen SEM-BSE del compacto 3A\_30S.

En la Fig. 4.67 se puede observar, en micrografías de los compactos tras 96 h de inmersión, el picado producido en los distintos compactos de esta serie.

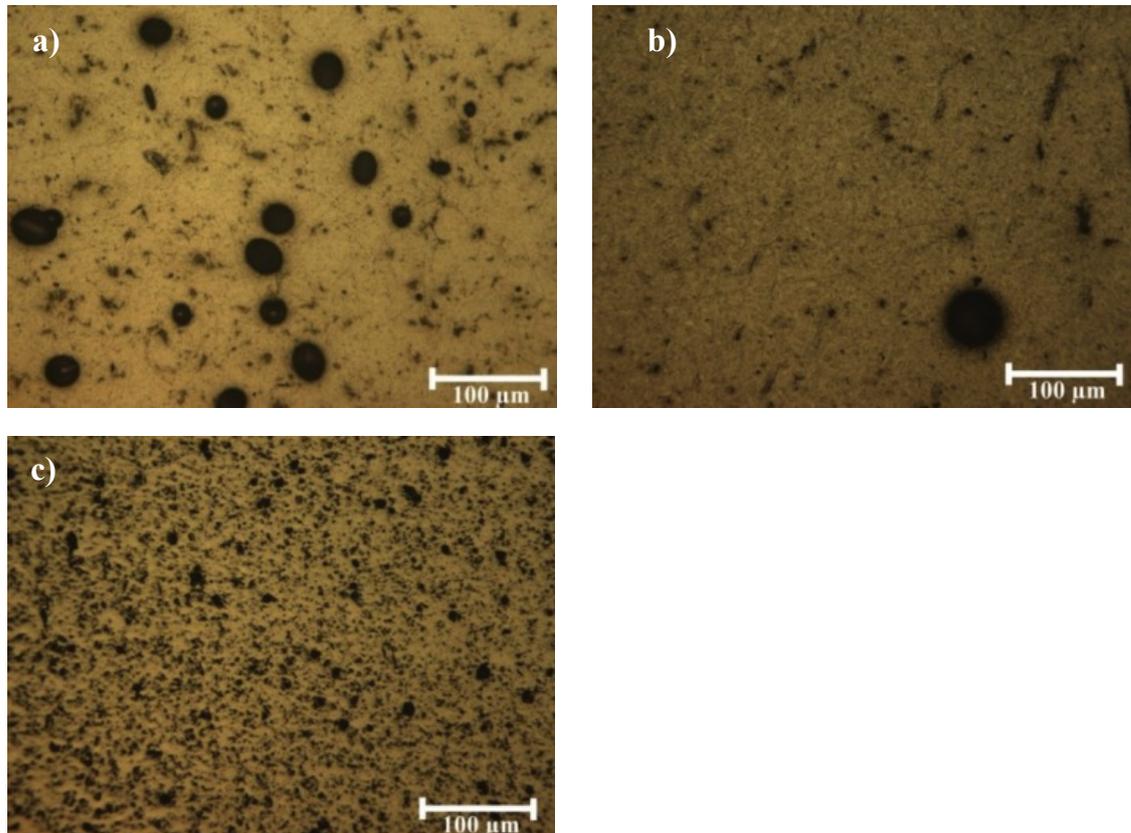


Fig. 4.67 Micrografías ópticas de los compactos a) 1.5A\_30S\_96I, b) 3A\_30S\_96I y c) 4A\_30S\_96I.

Tras 96 h de inmersión, en los compactos del 1.5 y 3 % de ACP se producen picaduras esféricas, indicativas del picado anódico por disolución de la matriz. Mientras que en los primeros el número de picaduras es alto y están distribuidas de forma más o menos regular, en los del 3 % ACP sólo aparecen picaduras esporádicas. El aumento de ACP al 3 % produce un polvo duro, de muy pequeño tamaño, y buena sinterizabilidad, lo que propicia una mejor resistencia al picado.

El bajo porcentaje de picado que exhiben los compactos del 3 % ACP, independientemente del tiempo de sinterización, dificulta evaluar cómo se desarrolla el proceso a través del área final picada, haciéndose necesario un estudio más detallado. Tras la observación microscópica del compacto 3A\_30S para los distintos tiempos de inmersión, se determina que a partir de las 48 h se producen picaduras aisladas, de gran tamaño, Fig. 4.67 b), fácilmente diferenciable del fino picado por la porosidad existente. La media varía de 2 picaduras tras 48 h de inmersión, a 7 picaduras tras 96 h. Estas picaduras son las

encontradas en toda el área de ensayo de la probeta de 12 mm de diámetro. Mientras que las picaduras encontradas tras 48 y 72 h presentan diámetros medios comprendidos entre aproximadamente 45 y 88  $\mu\text{m}$ , Fig. 4.68 a), el diámetro de las encontradas tras 96 h de inmersión varía entre 63 y 191  $\mu\text{m}$ , Fig. 4.67 b). Además, los compactos sinterizados durante 60 min presentan picaduras algo más irregulares (Fig. 4.68 b)), posiblemente por su mayor porosidad, y una mayor cantidad de un fino picado producido a partir de dicha porosidad.

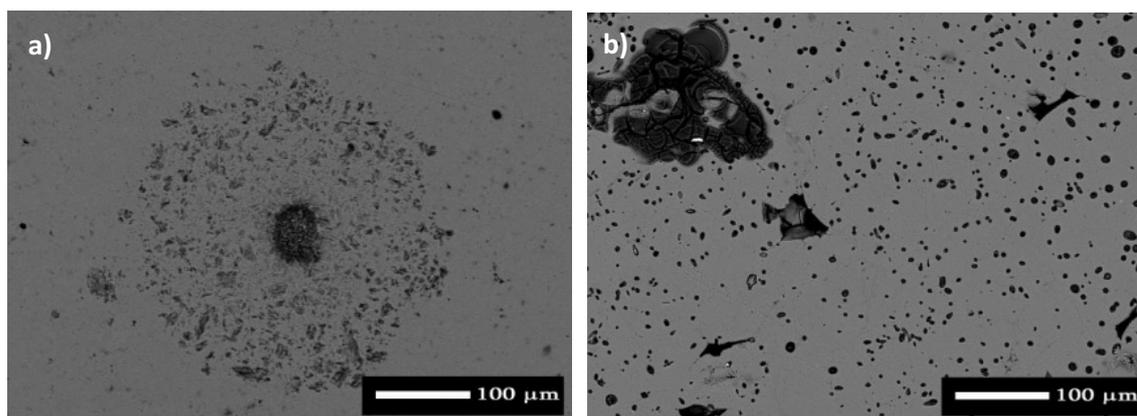


Fig. 4.68 Imagen SEM-BSE de picaduras presentes en compactos: a) 3A\_30S\_72I, b) 3A\_60S\_96I

Los compactos del 4 % ACP, con poros de menor tamaño, Fig. 4.65, presentan un mayor número de discontinuidades aunque de menor tamaño que en los compactos del 3 % ACP. Esto provoca un ligero ascenso del área de picado respecto a los compactos del 3 % ACP, presentando picaduras distribuidas uniformemente.

A través de la distribución de los poros + picado, Fig. 4.69, se observa que mientras que en el compacto 4A\_30S la curva después de inmersión se desplaza a valores mayores de áreas respecto a la de antes de la inmersión, no sucede lo mismo con los compactos 1.5A\_30S y 3A\_30S, donde se mantiene dentro del mismo orden o se desplaza ligeramente a menores tamaños. En el caso del compacto con 3 % ACP, pero sinterizado durante 60 min, las curvas de poros y de poros + picado son prácticamente iguales, desplazándose solo ligeramente a mayores tamaños de área.

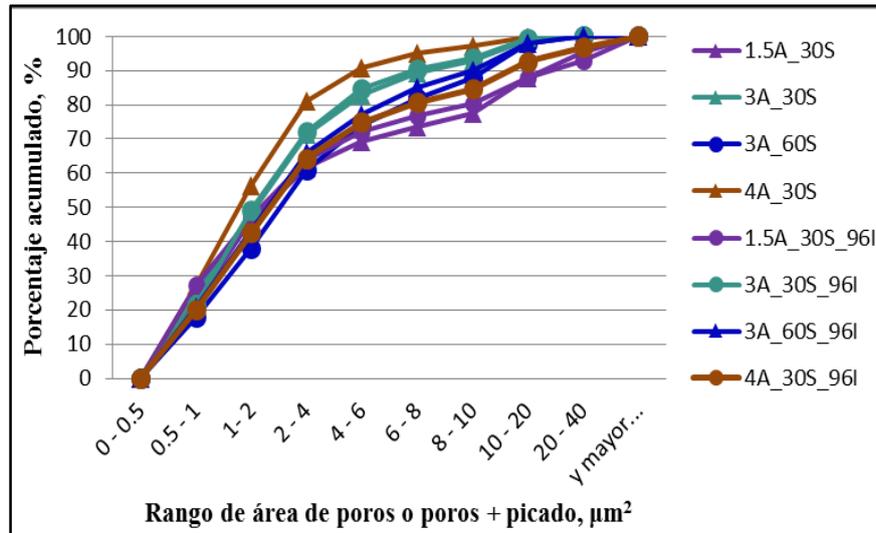


Fig. 4.69 Distribución de la porosidad y la porosidad + picado tras 96 h de inmersión de las probetas preparadas a partir de moliendas en  $\text{NH}_3$ .

El desplazamiento de la curva de poros + picado a valores de áreas ligeramente más bajos podría deberse al enmascaramiento de la porosidad de partida. Puede que los productos de corrosión que se producen durante el proceso de inmersión taponen la fina porosidad de partida, midiéndose tras el ensayo el picado que se produce y aquellos poros donde exista una corrosión apreciable o que no estén taponados.

Así, se comprueba que el número de poros + picado medido, en determinados rangos de áreas, en los compactos 1.5A\_30S\_96I es ligeramente inferior a los poros existentes antes de la inmersión, observándose lo mismo en el compacto 3A\_30S solo para pequeña área del poro, Tabla 4.27.

Tabla 4.27 Frecuencia de distribución de poros y de poros + picado tras 96 h en las probetas xA\_30S.

Rango área, $\mu\text{m}^2$	Frecuencia Poros 1.5A_30S	Frecuencia Poros + Picado 1.5A_30S_96I	Frecuencia Poros 3A_30S	Frecuencia Poros + Picado 3A_30S_96I
0 - 0.5	0	0	0	0
0.5 - 1	1006	1922	567	509
1 - 2	935	1533	547	640
2 - 4	1042	1101	471	546
4 - 6	668	437	198	294
6 - 8	528	273	110	130
8 - 10	390	197	52	73
10 - 20	1119	535	68	141
20 - 40	704	425	10	11
y mayor...	307	420	0	0
	<b>6699</b>	<b>6843</b>	<b>2023</b>	<b>2344</b>

Por tanto, a la hora de valorar el área de picado real debe considerarse el error cometido. Dado que el picado total de la probeta se ha determinado restando el porcentaje de área correspondiente a la porosidad inicial, se puede considerar como valor máximo de picado el porcentaje obtenido sin restar la porosidad y el mínimo el obtenido tras restarla. En la Fig. 4.70, se indica el posible intervalo de porcentaje de área picada de las probetas 1.5A\_30S\_96I y la probeta 3A\_60S\_96I, teniendo en cuenta la posibilidad de enmascaramiento de los poros por los productos de corrosión.

Material	1.5A_30S_96I	3A_30S_96I	3A_60S_96I	4A_30S_96I
Máximo picado, %	6.48	2.3	2.81	4.83
Mínimo picado, %	3.95	0.74	0.98	2.82

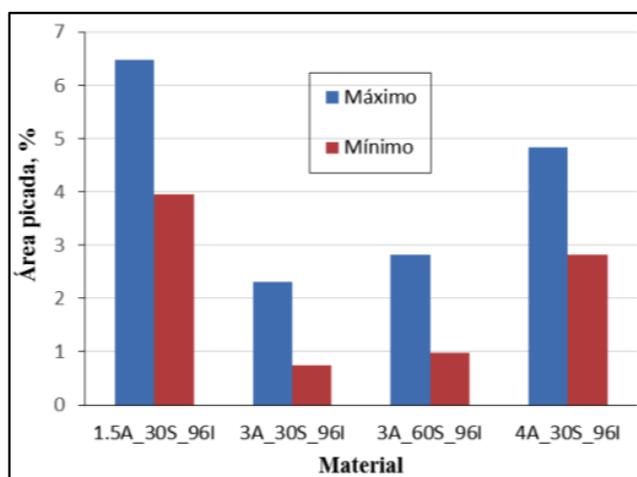


Fig. 4.70 Rango de área de picado tras 96 h de inmersión en las probetas elaboradas a partir de polvos molidos en atmósfera de  $\text{NH}_3$ .

Aun tomando el área de picado máxima, el comportamiento a corrosión por inmersión del material 3A\_30S es el mejor respecto al resto de materiales de este mismo grupo, aunque los compactos del 4 % de cera también presentan un buen comportamiento. En cualquier caso, todos los compactos de este grupo presentan un comportamiento al picado bastante bueno.

Si además se compara el máximo picado de los compactos con 3 % ACP, que es prácticamente independiente del tiempo de sinterización (2.60 y 2.81 % para 30 y 60 min, respectivamente), con el picado de los compactos con el mismo porcentaje de ACP pero procedente de polvos molidos en vacío, 3V\_60S\_96I, (10.35 %), se observa que además de la mayor densidad relativa y el menor número de discontinuidades de los compactos de polvo

molido en  $\text{NH}_3$ , debe de contribuir en gran medida la fina dispersión de oxicarbonitruros y oxinitruros al aumento de la resistencia a la corrosión por picaduras. El mismo comportamiento se produce para otros porcentajes de ACP y tiempos de inmersión, Fig. 4.71.

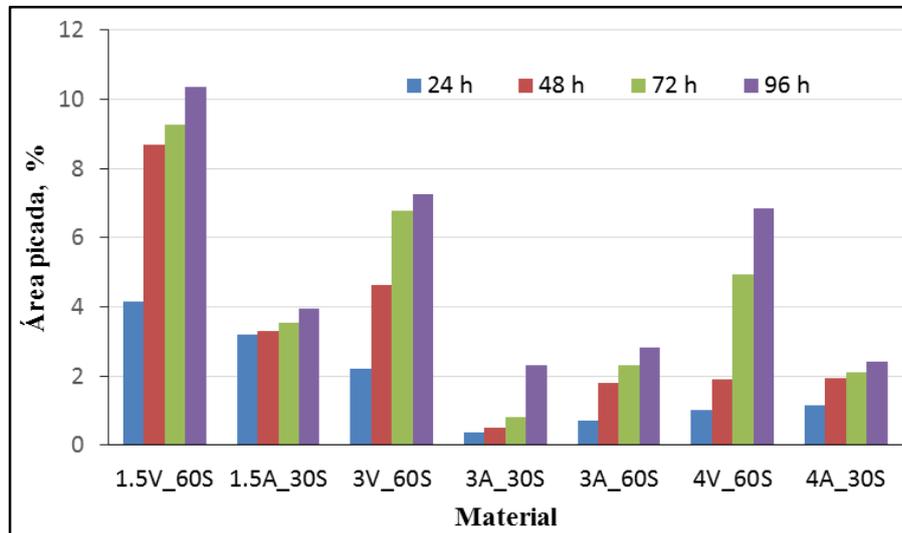


Fig. 4.71 Comparación del área picada, tras diversos tiempos de inmersión en NaCl, en los compactos de polvos molidos en vacío y en atmósfera de amoníaco.

En el caso de compacto 3A\_60S, se observa que el % de área picada es algo superior a la de los compactos 3A\_30S, a cualquier tiempo de inmersión, indicándonos por tanto que será este último el que en principio presente una mejor resistencia al picado.

#### 4.4.1.7 ENSAYOS DE POTENCIAL DE EQUILIBRIO A CIRCUITO ABIERTO

Los potenciales de equilibrio a circuito abierto,  $E_{OCP}$ , en función del tiempo, fueron registrados para los compactos con contenidos variables de cera sinterizados durante 30 min, obtenidos a partir de polvos molidos en atmósfera de amoníaco, el compacto con 3 % ACP sinterizado 60 min, y el aluminio comercial 6082-T6, arrojando los valores que se muestran en la Fig. 4.72. En ella puede observarse cómo los potenciales de equilibrio a circuito abierto se estabilizan tras un tiempo de inmersión en torno a unos valores medios constantes, recogidos en la Tabla 4.28.

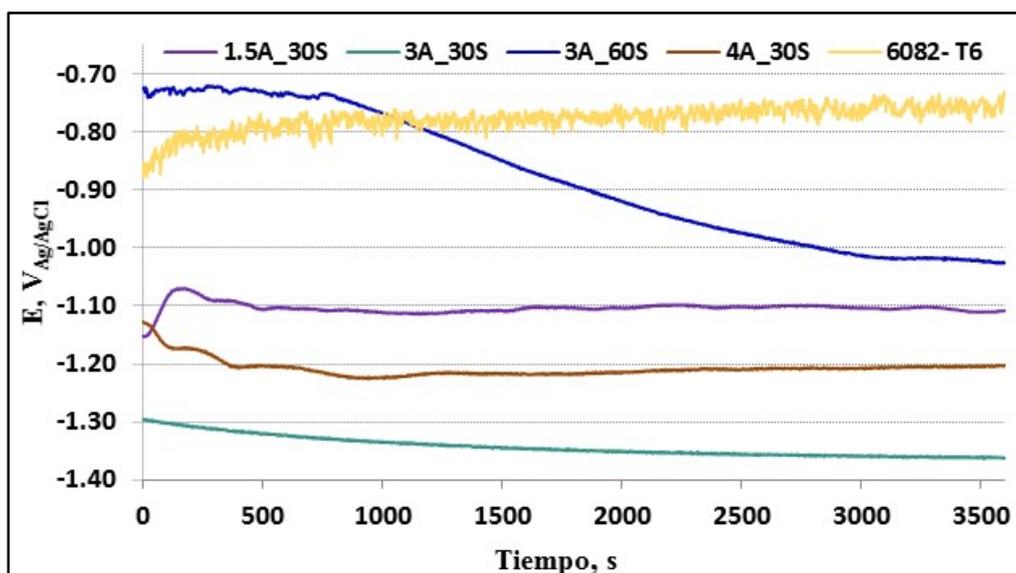


Fig. 4.72 Potencial a circuito abierto de los compactos obtenidos a partir de polvos molidos en atmósfera de NH<sub>3</sub>, y del aluminio comercial 6082-T6.

Los potenciales de los compactos sinterizados durante 30 min varían sustancialmente con el porcentaje de cera, presentando mayor reactividad frente al medio el compacto que mejor comportamiento mostraba en inmersión, el 3A\_30S, que es el que exhibe un potencial más anódico, presentando el compacto con 1.5 % ACP la menor reactividad frente al medio. Sin embargo, el compacto con 3 % ACP, pero sinterizado 60 min exhibe mucha menor reactividad con el medio, posiblemente como consecuencia de que el aumento de la dispersión nanométrica de oxicarbonitruros y oxinitruros produce una matriz más homogénea a pesar de su mayor porosidad.

Tabla 4.28 Valores medios de E<sub>OCP</sub>, tras la estabilización, de los compactos provenientes de moliendas en NH<sub>3</sub>, y el aluminio comercial 6082-T6.

Material	1.5A_30S	3A_30S	3A_60S	4A_30S	6082-T6
E <sub>OCP</sub> , mV	-1093	-1389	- 1023	-1210	-769

La observación macroscópica de estos compactos, tras 96 h de inmersión, muestra para contenidos del 3 y 4 % de cera una capa superficial formada por los productos de corrosión, bien adherida, que no es eliminada mediante decapado con nítrico (Fig. 4.73), y que no se aprecia con la misma intensidad en el compacto del 1.5 % ACP.

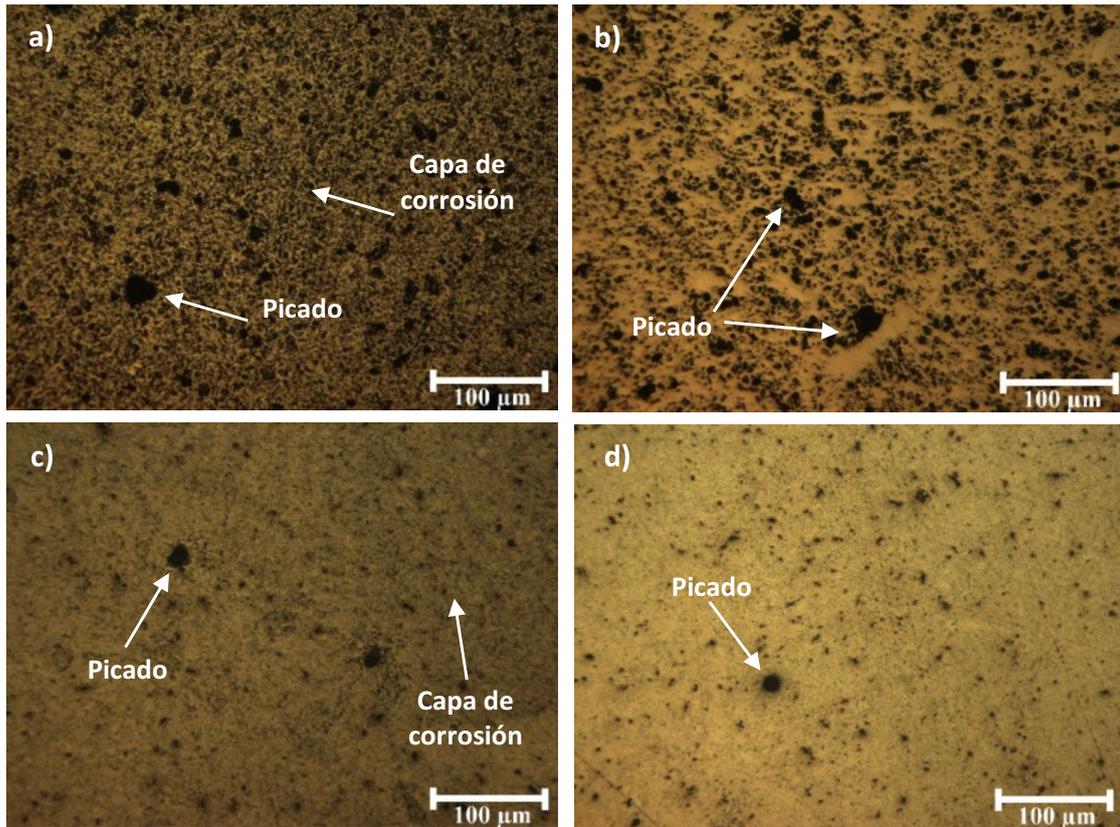


Fig. 4.73 Micrografía del compactos: a) 4A\_30S\_96I y c) 3A\_30S\_96I decapados con nítrico, y b) 4A\_30S\_96I y d) 3A\_30S\_96I decapados con nítrico y pulido hasta la eliminación de la capa de corrosión producida.

En las micrografías del compacto 4A\_30S, presentadas en la Fig. 4.73, se observa una matriz oscurecida y no uniforme en el compacto decapado con nítrico, mientras que si se realiza un pulido, hasta la eliminación de esta capa oscurecida, aparece la matriz usual de este compacto. Esta capa de corrosión, más compacta y adherida en el caso de los compactos 3A\_30S, hace indicar la mayor reactividad de este compacto con el medio, y hace vislumbrar la pasivación del mismo, al igual que con el resto de los compactos procesados en este grupo. En el compacto 1.5A\_30S esta capa es menos continua, y en el compacto 3A\_60S prácticamente es inapreciable, estando en concordancia con la menor reactividad con el medio.

En la Tabla 4.29 se compara los potenciales de equilibrio a circuito abierto,  $E_{OCP}$ , de los compactos con el mismo contenido de cera obtenidos a partir de polvos de moliendas realizadas en atmosfera de amoniaco y en vacío.

Tabla 4.29 Comparación de  $E_{OCP}$  de los compactos obtenidos a partir de polvos molidos en vacío y en atmósfera nitrurante.

Material	1.5A_30S	1.5V_60S	3A_30S	3A_60S	3V_60S	4A_30S	4V_60S
$E_{OCP}$ , mV	- 1093	- 838	- 1389	- 1023	- 739	- 1210	- 734

La atmosfera nitrurante desplaza los potenciales de equilibrio a valores más anódicos, pudiendo ser esta la consecuencia de que la capa observada en los compactos obtenidos a partir de polvos molidos en atmósfera nitrurante no se produzca en los compactos obtenidos a partir de polvos molidos en vacío.

Por último, si se compara con el potencial de equilibrio del aluminio 6082-T6, se observa en la Fig. 4.72 que el potencial de este resulta más catódico, presentando por tanto una menor reactividad en este medio.

#### 4.4.1.8 ESTUDIO A CORROSIÓN: CURVAS POTENCIODINÁMICAS

La Fig. 4.74 muestra curvas potenciodinámicas representativas de los compactos con contenido variables de cera obtenidos a partir de polvos molidos en atmósfera nitrurante, y que han sido sinterizados durante 30 min.

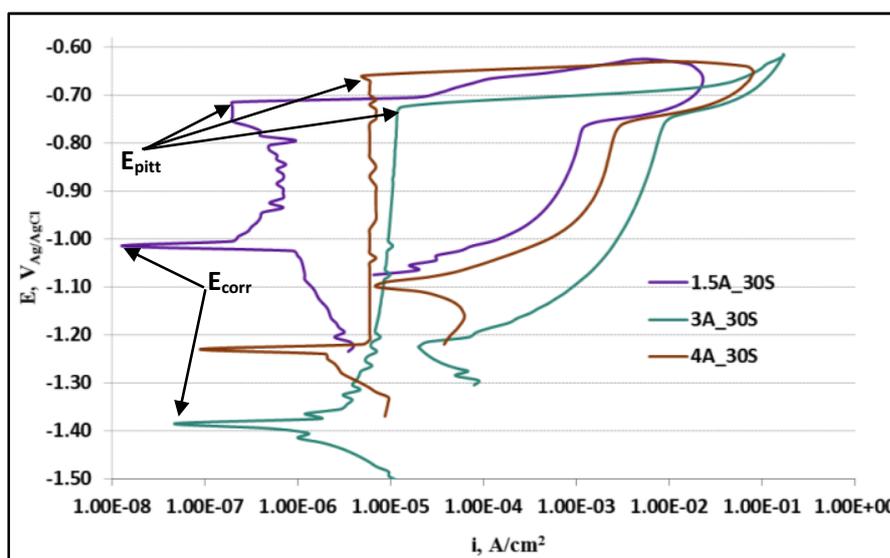


Fig. 4.74 Curvas de polarización cíclica de los compactos elaborados a partir de polvos con porcentajes variables de cera molidos en atmósfera nitrurante.

A partir de estas curvas se obtienen los valores correspondientes al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y el potencial de picaduras ( $E_{pitt}$ ), cuyos valores medios se muestran en la

Tabla 4.30. Se incluye además estos valores para el aluminio 6082-T6, cuya curva de polarización se muestra en la Fig. 4.76.

Tabla 4.30 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de los compactos de este grupo y el aluminio comercial 6082-T6.

Material	1.5A_30S	3A_30S	4A_30S	6082-T6
$E_{OCP}$ , mV	-1093	-1389	-1210	-769
$E_{corr}$ , mV	-1015	-1385	-1230	-753
$E_{pitt}$ , mV	-725	-730	-660	-703
$E_{corr} - E_{pitt}$ , mV	290	655	570	50

Al igual que sucediera con los potenciales de equilibrio, los potenciales de corrosión varían con el contenido de cera, mostrando el compacto 3A\_30S el potencial de corrosión más anódico, seguido por el compacto 4A\_30S, y mostrando el potencial más catódico el compacto 1.5A\_30S, indicativo de un comportamiento más noble. Si se observan los valores de la Tabla 4.30, cuanto mayor es la reactividad del compacto frente al medio menos difiere el potencial de corrosión y el potencial de equilibrio a circuito abierto, desplazándose el potencial de corrosión a valores más catódicos que el de equilibrio en el caso de 1.5 y 3 % ACP, y a valores más anódicos en el caso del compacto con 4 % ACP. Este potencial más anódico en el compacto del 4 % ACP hace que el potencial de equilibrio se encuentre dentro del intervalo de pasivación, lo que indica que presenta una pasivación espontánea en este medio, de acuerdo con la capa pasivada formada en los ensayos de inmersión. En el caso del compacto con 3 % ACP, la práctica igualdad del potencial de equilibrio y corrosión puede ser la consecuencia de que también se pasivarán espontáneamente.

Como se observa por las curvas de polarización cíclica todos los compactos de este grupo presentan una zona pasivada más o menos amplia, indicativa de un buen comportamiento a corrosión por picado. Si bien el compacto que presenta un potencial de picadura ( $E_{pitt}$ ) más catódico es el compacto 4A\_30S (-660 mV), la mayor diferencia entre el potencial de corrosión y el de picadura que presentan los compactos con un 3 % ACP, 655 mV, puede ser la consecuencia de un menor picado en los ensayos de inmersión. En el caso de los compactos 1.5A\_30S, el menor intervalo de la zona pasiva puede ser la causa del peor comportamiento a corrosión mostrado en los ensayos de inmersión, lo que está en concordancia con que el aumento de las discontinuidades en el material y el menor contenido de carburos, disminuye la resistencia al picado del material.

Mientras que la densidad de corriente es muy similar en el caso de los compactos con mejor comportamiento a corrosión (3A\_30S y 4A\_30S), disminuye significativamente en el compacto 1.5A\_30S, causando una menor capa de corrosión tras los ensayos de inmersión.

También hay que hacer constar que si bien ninguno de los compactos presentan un potencial de transpasivación propiamente dicho, pues el barrido inverso de la curva no corta en ninguno de los compactos la zona pasiva, en el caso de los compactos con 3 y 4 % ACP el reverso de la curva de polarización cíclica presenta una disminución progresiva de la densidad de corriente hasta un potencial superior al de corrosión, a diferencia de lo que sucede en el compacto con 1.5 % ACP, corroborando el peor comportamiento al picado mostrado por este material en los ensayos de inmersión.

Si se comparan las curvas de polarización cíclica de los compactos con 3 % ACP y distinto tiempo de sinterización, Fig. 4.75, se observa que si bien el potencial de picaduras no varía (presentando ambos compactos un  $E_{pitt} = -730$  mV), si lo hace el rango de la zona pasivada, mucho menor en el caso del compacto sinterizado 60 min (296 mV frente a 655 mV). Esta puede ser la causa del picado ligeramente inferior en el compacto sinterizado durante 30 min. Además, la densidad de corriente disminuye al aumentar el tiempo de sinterización, pudiendo ser este el motivo por el que la capa pasivada adherida que se observaba en los compactos sinterizados durante 30 min, o sea observada en los sinterizados a 60 min.

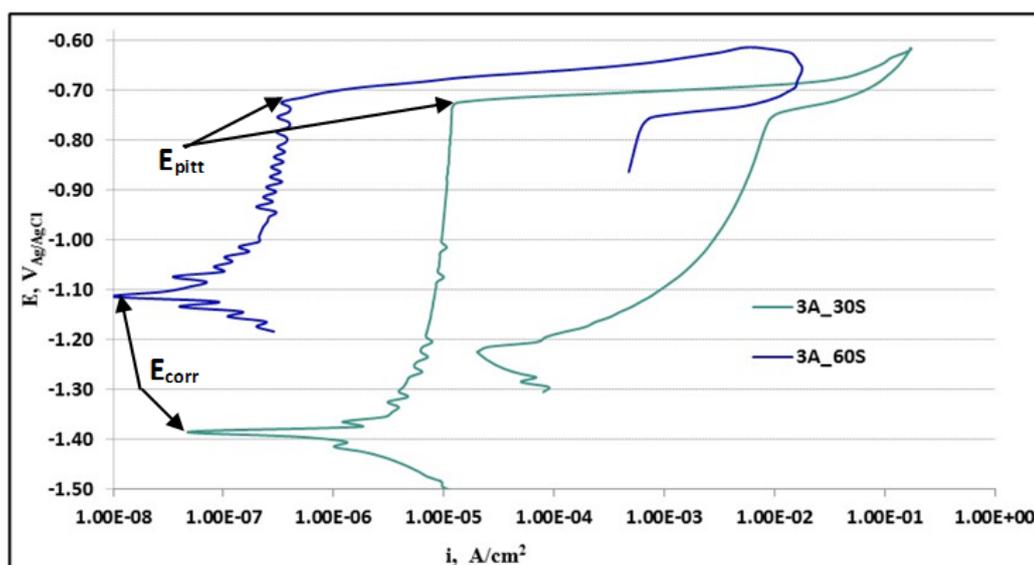


Fig. 4.75 Curvas de polarización cíclica de los compactos con 3 % ACP, sinterizados a 30 y 60 min.

Por último, si se compara con la curva de polarización cíclica del aluminio 6082-T6, Fig. 4.76.

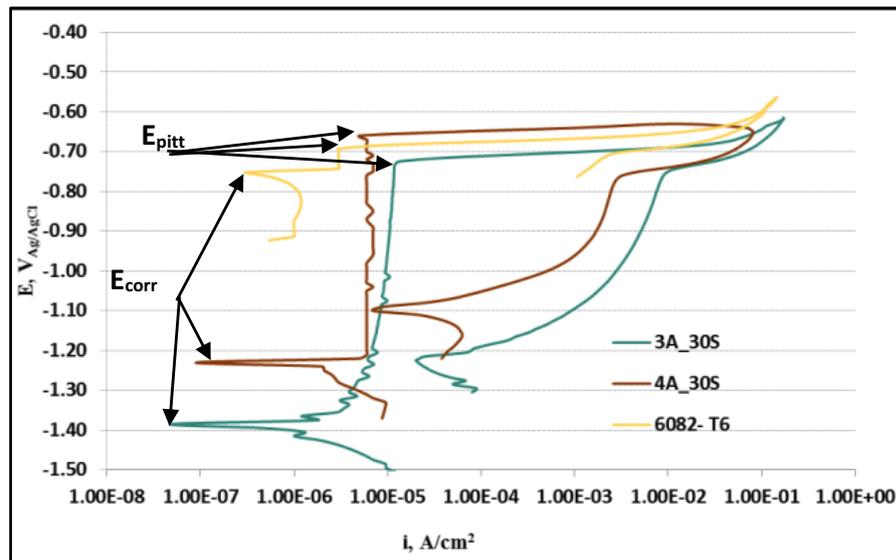


Fig. 4.76 Comparación de las curvas de polarización cíclica de los compactos de este grupo con mejor comportamiento al picado y el aluminio comercial 6082-T6.

Se comprueba que si bien este presenta un potencial de picadura más catódico que el compacto 3A\_30S (-703 mV del aluminio 6082-T6 frente a -715 mV del compacto 3A\_30S), su intervalo de pasivación es extremadamente pequeño (50 mV para el aluminio 6082-T6 frente a 655 mV para el compacto 3A\_30S). El menor intervalo pasivado del aluminio 6082-T6, unido a que el reverso de la curva de polarización cíclica presenta una bajada de la densidad de corriente hasta potenciales inferiores al de corrosión, puede ser indicativo de una menor resistencia a la corrosión por picaduras de este material respecto al compacto con 3% ACP. En cualquier caso, el aluminio comercial parece presentar un peor comportamiento a la corrosión por picaduras que los compactos con 4 % ACP, por su potencial de picadura más anódico.

Posiblemente, la precipitación de segundas fases que presenta el aluminio 6082-T6 como consecuencia del tratamiento de endurecimiento por precipitación, Fig. 4.77, dificulta la formación de una capa estable y uniforme de óxidos que favorezca la resistencia a la corrosión por picado, lo que se traduce en el bajo intervalo de la zona pasivada.

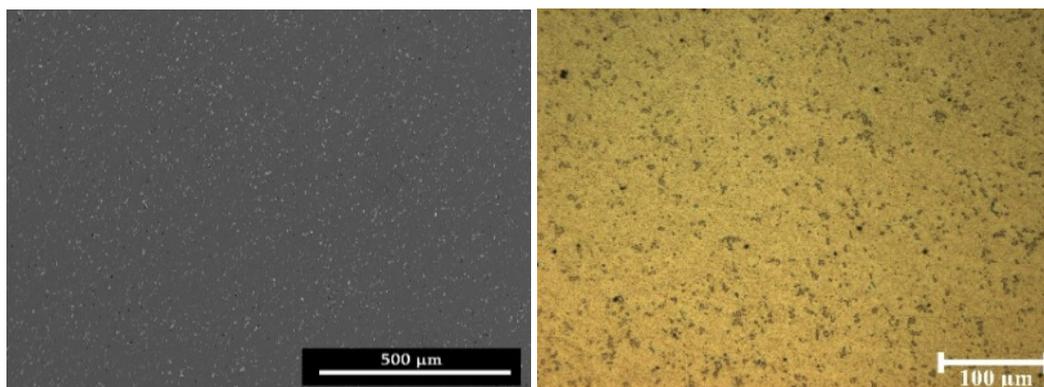


Fig. 4.77 Micrografías del aluminio 6082-T6: a) imagen SEM-BSE y b) micrografía óptica.

En la Fig. 4.77 a) se aprecia la fina dispersión de intermetálicos que presenta este material como consecuencia del tratamiento de precipitación al que es sometido (T6 indica que el material ha recibido un tratamiento de solubilización, seguido de un temple y una maduración artificial). Estas precipitaciones de segunda fase de  $Al_9Fe_2Si_2$ , producen una diferencia de potencial respecto a la matriz, facilitando el proceso de picado por la mayor dificultad de la formación de la capa pasivada. Esta puede ser la causa de la menor resistencia al picado frente a los compactos del grupo 3, que presentan una matriz regular como consecuencia de la dispersión de carburos y oxinitruros nanométricos.

Por último, si se comparan los valores del potencial de picaduras, así como la diferencia entre este y el potencial de corrosión, de los compactos con el mismo contenido de cera pero obtenidos a partir de moliendas en vacío y en atmósfera nitrurante, Tabla 4.31, se observa que para el caso de los compactos elaborados con 1.5 y 3 % de cera, la atmósfera nitrurante desplaza el potencial de picadura a valores más anódicos, pero la mayor extensión de la zona pasivada, bastante apreciable en los compactos con 3 % ACP (655 mV frente a 112 mV en los compactos 3V\_60S), unido a la disminución de la densidad de corriente hasta potenciales dentro del rango de pasivación en el reverso de la curva de polarización cíclica, puede ser la causa del mejor comportamiento a corrosión mostrado en los ensayos de inmersión.

Tabla 4.31 Comparación de los potenciales de picaduras y el intervalo de la zona pasiva de los compactos elaborados a partir de moliendas en vacío y en atmósfera nitrurante.

Material	1.5A_30S	1.5V_60S	3A_30S	3V_60S	4A_30S	4V_60S
$E_{pitt}$ , mV	- 725	- 707	- 730	- 629	- 660	- 681
$E_{corr} - E_{pitt}$ , mV	290	140	655	112	570	80

En el caso del compacto con 4 % ACP, tanto el desplazamiento del potencial de picaduras a potenciales más catódicos, como el aumento del intervalo de la zona pasivada de los compactos obtenidos a través de polvos molidos en atmósfera nitrurante, corroboran el mejor comportamiento a corrosión de éstos exhibidos en los ensayos de inmersión.

Se puede concluir que la mayor homogeneidad de los compactos obtenidos a partir de polvos molidos en atmósfera nitrurante, con menor porosidad consecuencia de su mejor sinterizabilidad, así como la dispersión de carburos y oxinitruros, trae como consecuencia el buen comportamiento frente al picado de los compactos de este grupo, siendo el compacto 3A\_30S el compacto que presenta la mejor combinación de propiedades mecánicas y frente a corrosión.

## CAPÍTULO 5

# *Conclusiones*

## 5.1 COMPACTOS OBTENIDOS A PARTIR DE MOLIENDAS REALIZADAS EN VACÍO

Se han elaborado materiales con contenidos variables de carburos, mediante molienda de polvo de aluminio en vacío con distintos porcentajes de ACP. Adicionando pequeñas cantidades de Cu en la molienda, se ha promovido la sinterización en fase líquida y la formación de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

### 5.1.1. MOLIENDAS CON DISTINTO CONTENIDO DE CERA.

1.- Al incrementarse el contenido de ACP se obtienen compactos con mejores propiedades mecánicas, consiguiéndose en el compacto 3V\_60S la mejor resistencia, 238 MPa, con una dureza de 93.6 HB y alargamiento del 0.7 %.

2.- El aumento del porcentaje de ACP mejora la resistencia al picado en ensayos de inmersión, por la fina dispersión de carburos que se forma, aunque altos contenidos de cera favorecen el picado a menores tiempos de inmersión.

3.- Se constata el carácter catódico de los intermetálicos  $\text{Al}_2\text{Fe}$  respecto a la matriz de aluminio, aumentando el porcentaje de área picada en los compactos 3V\_60S\_96I, cuando se encuentran contaminados por este intermetálico, del 7.25 al 9.27 %.

4.- Los potenciales de equilibrio a circuito abierto de los compactos 3V\_60S y 4V\_60S son similares, y más catódicos que el de los compactos 1.5V\_60S y Al-ER\_60S, presentando estos últimos mayor reactividad con el medio.

5.- Todos los compactos obtenidos de moliendas en vacío con cera se pasivan espontáneamente, presentando potenciales de corrosión más anódicos que los potenciales de equilibrio a circuito abierto.

6.- El potencial de picadura (potencial de transpasivación) se desplaza a valores más positivos con altos porcentajes de ACP, siendo el compacto 3V\_60S el que presenta una mejor resistencia a la corrosión por picaduras.

7.- El compacto 3V\_60S es el que presenta la mejor combinación de propiedades mecánicas y frente a corrosión. Concretamente el picado es de un 7.25 %, siendo su resistencia a la tracción, 238 MPa, y mostrando un potencial de picadura de – 629 mV.

### **5.1.2. MOLIENDAS EN VACÍO CON 3 % ACP Y DISTINTOS CONTENIDOS DE COBRE**

Se han elaborado materiales reforzados con carburos y  $Al_2Cu$ , a partir de moliendas de aluminio en vacío con un 3 % ACP y cantidades variables de cobre, pudiéndose concluir que:

- 1.- La adicción de Cu en la molienda permite alcanzar porosidades similares a las obtenidas sin cobre con solo 18 min de sinterización, gracias a la sinterización en fase líquida.
- 2.- La adición de Cu permite obtener mejores resistencias mecánicas, de hasta 303 MPa para 3V\_1Cu\_18S. Además, se consigue aumentar la ductilidad con alargamientos del 2.33 %.
- 3.- El Cu produce una drástica disminución de la resistencia a la corrosión por picado, debido a la precipitación de compuestos intermetálicos catódicos de  $Al_2Cu$ .
- 4.- El aumento del tiempo de sinterización hasta 60 min disminuye las propiedades mecánicas por el aumento del tamaño de las segundas fases, pero mejora ligeramente la resistencia a la corrosión.
- 5.- La adicción del Cu produce compactos con potenciales de equilibrio a circuito abierto más catódicos que los compactos sin Cu con el mismo contenido de cera.
- 6.- Todos los compactos, independientemente de la cantidad de Cu y del tiempo de sinterización, se pican libremente al potencial de corrosión por la formación de pilas locales producidas por las partículas de  $Al_2Cu$ , catódicas respecto a la matriz de aluminio.
- 7.- Los compactos presentan la misma respuesta a la corrosión por picado que los aluminios comerciales con cobre. Así, el aluminio 2011-T3 se pica espontáneamente al potencial de corrosión, presentando una alta susceptibilidad a la corrosión por picadura.

## 5.2 COMPACTOS OBTENIDOS A PARTIR DE MOLIENDAS REALIZADAS EN AMONIACO.

Se han elaborado materiales con contenidos variables de carburos y nitruros, mediante molienda de polvo de aluminio en atmósfera de amoniaco con porcentajes variables de ACP, pudiéndose concluir que:

- 1.- La atmósfera de amoniaco proporciona mejores propiedades mecánicas, llegándose a alcanzar resistencias de 511 MPa en los compactos 3A\_30S, con durezas de 170 HB.
- 2.- El aumento del tiempo de sinterización de 30 a 60 min en los compactos con 3 % ACP, da lugar a propiedades mecánicas ligeramente inferiores, como consecuencia de la menor densidad y mayor endurecimiento que produce el aumento de nitruros.
- 3.- El aumento del contenido de cera hasta el 4 % produce una disminución de la resistencia mecánica como consecuencia de la alta dureza del polvo, al igual que sucediera en los compactos obtenidos a partir de moliendas en vacío.
- 4.- La atmósfera de amoniaco produce un aumento considerable de la resistencia al picado por inmersión, con las mejores propiedades para un 3 % ACP, independientemente del tiempo de sinterización. En estos compactos solo se producen picaduras esporádicas.
- 5.- La molienda en atmósfera de amoniaco proporciona compactos con potenciales de equilibrio a circuito abierto muchos más anódicos que los que presentan los compactos con el mismo porcentaje de cera pero obtenidos a partir de moliendas en vacío, dando lugar por tanto a una mayor reactividad en el medio salino.
- 6.- Todos los compactos muestran una amplia zona de pasivación, indicativa de su buena resistencia a la corrosión por picaduras, presentando el compacto 3A\_30S un rango pasivo de 655 mV, el mayor intervalo de todos los compactos elaborados, y un potencial de picadura de -730 mV. Se observa una influencia positiva de la dispersión de oxinitruros y oxicarbonitruros nanométricos sobre la resistencia a la corrosión por picado.
- 7.- El compacto 4A\_30S es el que presenta un potencial de picadura más catódico, -660 mV, sin embargo, presenta un rango de la zona pasivada menor que el compacto con 3 % ACP.

8.- Los materiales obtenidos con 3 y 4 % ACP, sinterizados 30 min, tienden a repasivarse a partir de un determinado potencial, indicando una mejor resistencia al picado que el compacto elaborado con 1.5 % ACP.

9.- El aumento del tiempo de sinterización en los compactos con 3 % ACP produce un menor rango de la zona pasivada, pudiendo ser indicativo de un descenso de la resistencia a la corrosión por picaduras respecto de los compactos sinterizados durante 30 min.

10.- La comparación con el aluminio comercial 6082-T6 arroja un potencial de picaduras más catódico que algunos de los compactos de este grupo, si bien su intervalo de pasivación es muy inferior al de todos los compactos elaborados. Teniendo en cuenta que este aluminio no presenta repasivación, puede concluirse que se han elaborado compactos con resistencia al picado igual o superior a la de aluminios comerciales.

11.- El material estudiado que presenta la mejor combinación de propiedades mecánicas y frente a la corrosión por picaduras es el 3A\_30S.

### 5.3 CONCLUSIONES GENERALES.

De todo lo que ha sido indicado se pueden extraer dos conclusiones generales:

1.- La susceptibilidad a la corrosión por picaduras en las piezas pulvimetalúrgicas de base aluminio fabricadas tras un aleado mecánico, depende en gran medida de la microestructura final obtenida, función de los elementos de partida y las condiciones del proceso de fabricación. Menores discontinuidades, consecuencia en parte de un buen sinterizado, producen estructuras con mayor resistencia al picado. Concretamente, los compactos 3V\_1Cu\_18S, con gran cantidad de discontinuidades producidas tanto por el pequeño tamaño de poro como por la presencia de segundas fases catódicas, presenta un picado del 23.86 %, picándose espontáneamente al potencial de corrosión. Compactos más homogéneos como los 3A\_30S presentan un máximo picado del 2.60 %, con un potencial de picadura de - 730 mV, y un intervalo de zona pasivada de 655 mV.

2. Se han conseguido elaborar compactos que combinan buenas propiedades mecánicas y una baja susceptibilidad a la corrosión por picaduras. Concretamente, el compacto 3A\_30S

presenta resistencia y dureza de 511 MPa y 170 HB, respectivamente, con un potencial de picadura de  $-730$  mV y un rango de potenciales de pasivación de 655 mV.

CAPÍTULO 6

*Bibliografía*

- 
- <sup>1</sup> INFORME SECTORIAL “Desarrollo producción de Aluminio en 2012”, Ministerio de Desarrollo, Industria y Comercio Exterior, Brasil (2012).
- <sup>2</sup> Begg, A.R.: “Metal matrix composites by powder metallurgy” *Powder Metall.*, 36 (2); 107-110 (1993).
- <sup>3</sup> Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A. and Lavernia, E.J.: “Particulate reinforced metal matrix composites-a review” *J. Mater. Sci.*, 26 (5); 1137- 1156 (1991).
- <sup>4</sup> Benjamin, J.S.: “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying” *Metall. Trans.*, 1; 2943- 2951 (1970).
- <sup>5</sup> Gilman, P.S. and Nix, W.D.: “The structure and properties of aluminium alloys produced by mechanical alloying: powder processing and resultant powder structures” *Met. Trans.*, 12A; 813- 823 (1981).
- <sup>6</sup> Weber, H.J. and Schelleng, R.D.: “Dispersion Strengthened Aluminium Alloys”, Eds. Kim / Griffith, TMS, 467- 482 (1988).
- <sup>7</sup> Kaneko, J., Sugamata, M. and Lim, S.G.: “Structural Applications of Mechanical Alloying”, Eds. Froes / de Barbadillo, ASM, 229- 235 (1990).
- <sup>8</sup> Fogagnolo, J.B., Ruiz-Navas, E.M., Robert, M.H. and Torralba, J.M.: “6061 Al reinforced with silicon nitride particles processed by mechanical milling” *Scripta Mater.*, 47; 243-248 (2002).
- <sup>9</sup> Chen, Z.Z. and Tokaji, K.: “Effects of particle size on fatigue crack initiation and small crack growth in SiC particulate-reinforced aluminium alloy composites” *Mater. Lett.*, 58; 2314- 2321 (2004).
- <sup>10</sup> Cintas, J., Cuevas, F.G., Montes, J.M. and Herrera, E.J.: “High-strength PM aluminium by milling in ammonia gas and sintering” *Scripta Mater.*, 53; 1165-1170 (2005).
- <sup>11</sup> Rodríguez, J.A., Gallardo, J.M. and Herrera, E.J.: “Structure and properties of attrition-milled aluminium powder” *J. Mat. Sci.*, 32; 3535- 3539 (1997).
- <sup>12</sup> Gallardo, J.M., Rodríguez, J.A. and Herrera, E.J.: “Obtención de Polvos Composites de al-5%nal Por Aleado Mecánico”, I Congreso Nacional de la Asociación Española de Materiales Compuestos, MATCOMP’95, Eds. F. Paris / J. Cañas, Sevilla, 173-179 (1995).

- 
- <sup>13</sup> Herrera, E.J., Rodríguez, J.A. and Gallardo, J.M.: “Processing and Properties of Al-5%AlN Sintered Composites”, Metal Matrix Composites VII, 8-9 December 1999, The Institute of Materials, London, UK.
- <sup>14</sup> Gallardo, J.M., Montes, J.M. and Cuevas, F.G.: “Advances in MA aluminium powders consolidation by mechanical cold pressing and vacuum sintering” Mater. Sci. Forum, 426-432; 4313-4318 (2003).
- <sup>15</sup> Jangg, G., Kutner, F. and Korb, G.: “Dispersion hardening of aluminium with Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>” Powder Metall. Int., 9; 24-26 (1977).
- <sup>16</sup> Schaffer, G.B. and McCormick, P.G.: “Combustion synthesis by mechanical alloying” Scr. Metall. Mater., 23 (6); 835-838 (1989).
- <sup>17</sup> McCormick, P.G.; Wharton, V.N. and Schaffer, G.B.: “Physical chemistry of powder metals production and processing”, Ed. Small WM, Warrendale, TMS (1989).
- <sup>18</sup> Durai, T., Das, K. and Das, S.: “Corrosion characterization of alumina-magnesium metal matrix composites” Corr. Sci., 49; 1110- 1130 (2008).
- <sup>19</sup> Froes, F.H. and Hebiesen, J.: “Advances in powder metallurgy applications-a review” Proceedings of the advanced particulate materials and processes, MPIF, Princeton, USA; 1-23 (1997).
- <sup>20</sup> White, D.G.: “State of the North American P/M industry – 2000” Int. J. Powder Metall., 36 (5); 41- 47 (2000).
- <sup>21</sup> EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (EPMA), [www.epma.com](http://www.epma.com)
- <sup>22</sup> White, D.G. “State of the North American P/M industry – 2001” Int. J. Powder Metall., 37 (4); 33-41 (2001).
- <sup>23</sup> Lee, P.Y., Yang, J.L. and Lin, H.M.: “Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni-Ta powders” J. Mater. Sci., 33 (1); 235- 239 (1998).
- <sup>24</sup> UNION PROCESS, [www.unionprocess.com/equipment.html](http://www.unionprocess.com/equipment.html)
- <sup>25</sup> Davis, R.M., McDermott, B. and Koch, C.C.: “Mechanical Alloying of Brittle Materials” Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 19; 2867- 2874 (1988).
- <sup>26</sup> Maurice, D.R. and Courtney, T.H.: “Modeling of mechanical alloying: part I. deformation coalescence, and fragmentation mechanisms” Metall. Mater. Trans. A., 25 (1); 147- 158 (1994).

- 
- <sup>27</sup> Maurice, D.R. and Courtney, T.H.: “Modeling of mechanical alloying: Part II. Development of computational modeling programs” *Metall. Mater. Trans. A*, 26 (9); 2431-2435 (1995).
- <sup>28</sup> Maurice, D.R. and Courtney, T.H.: “Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs” *Metall. Mater. Trans. A*, 26 (9); 2437-2444 (1995).
- <sup>29</sup> Schaffer, G.B. and McCormick, P.G.: “On the kinetics of mechanical alloying” *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 23; 1285- 1290 (1992).
- <sup>30</sup> Zhang, H. and Liu, X.: “Analysis of milling energy in synthesis and formation mechanism of molybdenum di silicide by mechanical alloying” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 19; 203- 208 (2001).
- <sup>31</sup> Schaffer, G.B. and McCormick, P.G.: “Anomalous combustion effects during mechanical alloying” *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 22; 3019- 3024 (1991).
- <sup>32</sup> Schaffer, G.B. and Forrester, J.S.: “The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying” *J. Mat. Sci.*, 32; 3157- 3162 (1997).
- <sup>33</sup> Ryu, H.J., Hong, S.H. and Baek, W.H.: “Mechanical alloying process of 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy” *J. Mater. Process. Technol.*, 63; 292- 297 (1997).
- <sup>34</sup> Saji, S., Neishi, Y., Araki, H., Minamino, Y. and Yamane, T.: “Amorphization promoted by mechanical alloying of aluminium-rich Al-Ti-Fe mixed powders” *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 26 (5); 1305- 1307 (1995).
- <sup>35</sup> Lilo, M.O., *Mechanical Alloying*. Londres: Kluwer Academic Publishers; 1-276 (1998).
- <sup>36</sup> Cintas, J., Cuevas, F.G., Montes, J.M. and Herrera, E.J.: “Microstructural control sintered mechanically alloyed Al- 1 % Ni material” *Scrip. Mater.* 52(5); 341- 345 (2005).
- <sup>37</sup> Koch, C.C and Hershberger, R.H., *ASM Handbook*, vol. 7, Powder Metal Technologies and applications, Cap. 7 “Milling of Brittle and Ductile Materials”; 53- 63(1998).
- <sup>38</sup> Kennedy, C., Murr, L.E., Pappu, S. and Kapoor, D.: “Microstructural analysis and comparison of mechanically alloyed and P/M processed W-HfC and W-Ir-HfC penetrator rods” *Proceedings of the Advanced Particulate Materials and Processes*, Princeton, USA; 227- 234 (1997).

- 
- <sup>39</sup> Mukhopadhyay, N.K., Yadav, T.P. and Srivastava, O.N.: “An investigation on the transformation of the icosahedral phase in the Al-Fe-Cu system during mechanical milling and subsequent annealing” *Philos. Mag. A: Phys. Cond. Matter.*, 82 (16); 2979-2993 (2002).
- <sup>40</sup> Zhu Su, M., Tamura, M., Sakamoto, K. and Iwasaki, K.: “Synthesis and characterization of mechanically alloyed and HIP-consolidated Fe-25Al-10Ti intermetallic alloy” *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. Proceedings IX Symp. Materials Research Society, Warrendale, USA*, 646; 331- 336 (2001).
- <sup>41</sup> Zhu Su, M. and Iwasaki, K.: “Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed and HIP-consolidated Fe<sub>3</sub>Al” *Mater. Trans. Jim*, 40 (12); 1461- 1466 (1999).
- <sup>42</sup> Watanabe, R., Hashimoto, H. and Lee, G.G.: “Computer simulation of milling ball motion in mechanical alloying (overview)” *Mater. Trans. Jim*, 36 (2); 102- 109 (1995).
- <sup>43</sup> Itsukaichi, T., Masuyama, K., Umemoto, M., Okane, I and Cabañas, J.G.: “Mechanical alloying of Al-Ti powder mixtures and their subsequent consolidation” *J. Mater. Res.*, 8 (8); 1817- 1828 (1993).
- <sup>44</sup> Liang, G., Meng, Q., Li, Z. and Wang, E.: “Consolidation of nanocrystalline Al-Ti alloy powders synthesized by mechanical alloying” *Nanostruct. Mater.*, 5 (6); 673- 678 (1995).
- <sup>45</sup> Meyers, M.A., Mishra, A. and Benson, D.J.: “Mechanical properties of nanocrystalline materials” *Progress in Mater. Sc.*, 51; 427- 556 (2006).
- <sup>46</sup> Fecht, H.J., Hellstern, E., Fu, Z. and Johnson, W.L.: “Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling” *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 21; 2333- 2337 (1990).
- <sup>47</sup> Suryanarayana, C. and Froes, F.H.: “Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying” *J. Mater. Res.*, 5 (9); 1880- 1886 (1990).
- <sup>48</sup> Kuwano, H., Ouyang, H. and Fultz, B.: “A Mossbauer spectrometry study of nanophase Cr-Fe synthesized by mechanical alloying: A measurement of grain boundary width” *Nanostruct. Mater.*, 1; 143- 148 (1992).
- <sup>49</sup> Klassen, T., Oehring, M. and Bormann, R.: “Early stages of phase formation during mechanical alloying of Ti-Al” *J. Mater. Res.*, 9 (1); 47- 52 (1994).
- <sup>50</sup> Li, S., Wang, K., Sun, L. and Wang, Z.: “Simple model for the refinement of nanocrystalline grain size during ball milling” *Scr. Metall. Mater.*, 27 (4); 437- 442 (1992).

- 
- <sup>51</sup> Hellstern, E., Fecht, H.J., Fu, Z. and Johnson, W.L.: "Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu" *J. Appl. Phys.*, 65 (1); 305- 310 (1989).
- <sup>52</sup> Eckert, J., Holzer, J.C., Krill, C.E.III and Johnson, W.L.: "Influence of microstructure and composition on the grain size of nanocrystalline Fe-Cu alloys" *Scr. Metall. Mater.*, 27 (9); 1105- 1110 (1992).
- <sup>53</sup> Yamada, K. and Koch, C.C.: "Influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition" *J. Mater. Res.*, 8 (6); 1317- 1326 (1993).
- <sup>54</sup> Suryanarayana, C. and Dekker, M.: "Mechanical alloying and milling" *Prog. Mater. Sci.*, 46; 45- 62 (2001).
- <sup>55</sup> Soni, P.R.: "Mechanical Alloying", Cambridge International Science Publishing, Capitolo 12 (2000).
- <sup>56</sup> Boolchand, P. and Koch, C.C.: "A Mossbauer spectroscopy study of nanoscale Ge-Sn dispersions prepared by ball milling" *J. Mater. Res.*, 7 (10); 2876- 2883 (1992).
- <sup>57</sup> Ogino, Y, Murayama, S and Yamasaki, T.: "Influence of milling atmosphere on amorphization of chromium and Cr-Cu powders by ball milling" *J. Less Common Metals*, 168 (2); 221- 235 (1991).
- <sup>58</sup> Leonov, A.V., Szewczak, E., Gladilina, O.E., Matyja, H. and Fadeeva, V.I.: "Effect of Al content on structural changes in mechanically alloyed Al-Ti powder mixtures" *Mater. Sci. Forum.*, 235- 238 (1); 67- 72 (1997).
- <sup>59</sup> Hightower, A., Fultz, B. and Bowman, Jr. R.C.: "Mechanical alloying of Fe and Mg" *J. Alloy. Compd.*, 252 (1-2); 238- 244 (1997).
- <sup>60</sup> Li, F., Ishihara, K.N. and Shingu, P.H.: "Formation of metastable phases by mechanical alloying in the aluminium and copper system" *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 22 (12); 2849- 2854 (1991).
- <sup>61</sup> Shingu, P.H.: "Science and engineering of light metals" ed. Hirano et al., Tokio, Japan. *Inst. Light Metals*; 677- 684 (1991).
- <sup>62</sup> Caër, G. Le, Matteazzi, P. and Fultz, B.: "Microstructural study of mechanical alloying of Fe and Sn powders" *J. Mater. Res.*, 7 (6); 1387- 1395 (1992).

- 
- <sup>63</sup> Patankar, S.N., Xiao, S.Q., Lewandowski, J.J. and Heuer, A.H.: “Mechanism of mechanical alloying of MoSi<sub>2</sub>” *J. Mater. Res.*, 8 (6); 1311- 1316 (1993).
- <sup>64</sup> Ivanov, E., Grigorieva, T., Golubkova, G. and Boldyrev, V.: “Synthesis of nickel aluminides by mechanical alloying” *Mater. Lett.*, 7 (1-2); 51- 54 (1988).
- <sup>65</sup> Schaffer, G.B. and McCormick, P.G.: “Displacement reactions during mechanical alloying” *Metall. Mater. Trans. A*, 21 (10); 2789- 2794 (1990).
- <sup>66</sup> Ding, J., Tsuzuki, T., McCormick, P.G. and Street, R.: “Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process” *J. Alloy. Compd.*, 234 (2); 1- 3 (1996).
- <sup>67</sup> Pardavi-Horvath, M. and Takacs, L.: “Magnetic nanocomposites by reaction milling” *Scr. Metall. Mater.*, 33; 1731- 1740 (1995).
- <sup>68</sup> Matteazzi, P., Basset, D., Miani, F. and Caër, G.L.: “Mechanosynthesis of nanophase materials” *Nanostruct. Mater.*, 2; 217- 229 (1993).
- <sup>69</sup> Tschakarov, Chr.G., Gospodinov, G.G. and Bontschev, A.: “On the mechanism of mechanochemical synthesis of inorganic compounds” *J. Solid State Chem.*, 41 (3); 244- 252 (1982).
- <sup>70</sup> Gutman, E.M.: “Mechanochemistry of materials” ed. Cambridge International Science Publishing, England (1998).
- <sup>71</sup> Mott, N.F. and Nabarro, F.R.N.: “An attempt to estimate the degree of precipitation hardening, with a simple model” *Proceedings of the Physical Society*, 52 (1); 86- 89 (1940).
- <sup>72</sup> Gerold, V. and Haberkorn, H.: “On critical resolved shear stress of solid solutions containing coherent precipitates” *Phys. Status Solidi*, 16 (2); 675- 684 (1966).
- <sup>73</sup> Kelly, A. and Nicholson, R.B. (eds.) “Strengthening methods in crystals”, ed. Elsevier, Amsterdam, Holland (1971).
- <sup>74</sup> Williams, R.O.: “Origin of strengthening on precipitation: Ordered particles” *Acta Metall. Mater.*, 5 (5); 241- 244 (1957).
- <sup>75</sup> Gleiter, H. and Hornbogen, E.: “Precipitation hardening by coherent particles” *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater.*, 2 (6); 285- 302 (1967).
- <sup>76</sup> Russell, K.C. and Brown, L.M.: “A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system” *Acta Metall. Mater.*, 20 (7); 969- 974 (1972).

- 
- <sup>77</sup> Orowan, E.: "Discussion on Internal Stresses" Symp. Internal Stresses in Metals and Alloys, London, The Institute of Metals, 451- 453 (1948).
- <sup>78</sup> Kelly, P. M.: "The effect of particle shape on dispersion hardening" *Scr. Metall. Mater.*, 6 (8); 647- 656 (1972).
- <sup>79</sup> DUCCEL VIOT, B. : "Aluminium nitride granules" French Patent 2727108 (1996).
- <sup>80</sup> Calka, A. and Nikolov, J.I.: "Direct synthesis of AlN and Al-AlN composites by room temperature magneto ball milling: the effect of milling condition on formation of nanostructures" *Nanostruct. Mater.*, 6; 409- 412 (1995).
- <sup>81</sup> Nikolov, J. I., Williams, J. S., Llewellyn D. J. and Calka, A.: "Phase evolution during ball milling of Al in NH<sub>3</sub> and subsequent annealing" *Materials Research Society Symp. Proc.*, 481; 649- 654 (1998).
- <sup>82</sup> Kubaschewski, O., Evans, E. LL. and Alcock, C.B.: "Metallurgical Thermochemistry" ed. Pergamon Press, Oxford, England; 303- 447 (1967).
- <sup>83</sup> Tonejc, A., Stubicar, M., Kosanovic, K., Subotic, S. and Smit, I.: "Transformation of  $\gamma$ -AlOOH (boehmite) and Al(OH)<sub>3</sub> (gibbsite) to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum) induced by high energy ball milling" *J. Mat. Sci. Letters.*, 13 (7); 519- 520 (1994).
- <sup>84</sup> Yang, Z., Ren, R., Xie, X. and Shaw, L.: "On nitrogen sorption during high energy milling of silicon powders in ammonia and nitrogen" *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 30 (4); 1109- 1117 (1999).
- <sup>85</sup> German, R. "Powder Metallurgy of Iron and Steel", John Wiley & Sons, (1998).
- <sup>86</sup> "Powder Metallurgy, materials, processes and applications", European Commission's Leonardo da Vinci.
- <sup>87</sup> Geijer, E. and Jamison, R.B.: "Lubricants for Powder Metallurgy Parts Manufacturing," Hoeganaes Report, 142 1M, (1965).
- <sup>88</sup> Thyagarajan, R., Cantin, G.M.D., Kashyap, B.P. and Bettles, C.J.: "Modelling compaction behaviour of nickel-phosphorus and nickel-boron electroless coated titanium powders" *Powder Technol.*, 274, 53- 61 (2015).
- <sup>89</sup> Saheb, S.D.K., and Gopinath, K.: "Tooling for Powder Metallurgy Gears" *Powder Metall. Sci. Technol.*, 2; 25- 42 (1991).

- 
- <sup>90</sup> German, R.M.: “Sintering Theory and Practice” ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, USA (1996).
- <sup>91</sup> Jeandin, M.; Koutny, J. and Bienvenu, Y.: “Liquid Phase Sintering of Nickel Base Superalloys” Powder Met., 6; 17- 22 (1983).
- <sup>92</sup> Lund, J.A., Butters, R.G. and Weaver, C.H.: “Supersolidus Sintering of Prealloyed Monel Powder” Powder Met., 4; 173- 174 (1972).
- <sup>93</sup> Kieffer, R., Jangg, G. and Ettmayer, P.: “Sintered Superalloys” Powder Met., 7; 126- 130 (1975).
- <sup>94</sup> Cuyard, C., Allibert, C.H., Driole, J. and Raison, G.: “Liquid Phase Sintering of Prealloyed Powders of Co-Base Alloy” Sci. Sintering, 13; 149- 163 (1981).
- <sup>95</sup> McGinn, P.J., Miller, A.E., Kumar, P. and Hickl, A.J.: “Mechanisms of Liquid Phase Sintering in Stellite Alloy No. 6 PM” Prog. Powder Met., 38; 449- 462 (1982).
- <sup>96</sup> Hajmrle, K. and Angers, R.: “Sintering of Inconel 718” Int. J. Powder Metall., 16; 255- 266 (1980).
- <sup>97</sup> German, R.M.: “Liquid phase sintering” ed. Plenum Press, New York, USA, (1985).
- <sup>98</sup> Sundaresan, R. and Ramakrishnam, P.: “Liquid phase sintering of aluminium base alloys” Int. J. Powder Metall.; 14; 9- 16 (1978).
- <sup>99</sup> German, R.M. and Churn, K.S.: “Sintering Atmosphere Effects on the Ductility of W-Ni-Fe Heavy Metals” Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 15; 747- 754 (1984).
- <sup>100</sup> Edil, C., Velasco, F. and Torralba, J.M: “Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones” Rev. Metal. Madrid, 36; 179- 192 (2000).
- <sup>101</sup> Coleman, S.L., Scott, V.D. and Mcenaney, B.: “Corrosion behaviour of aluminium-based metal matrix composites” J. Mater. Sci., 29; 2826- 2834 (1994).
- <sup>102</sup> González Fernández, J.A.: “Control de la corrosión: Estudio y medidas por técnicas electroquímicas”, GRAFIPREN , S. A (1989).
- <sup>103</sup> Hubbell, M., Price, C. and Heidersbach, R.: “Crevice and pitting corrosion tests for stainless steels: a comparison of shor-term test with longer exposures”, Estados Unidos: Laboratory corrosion tests and standards, 324- 336 (1985).

- 
- <sup>104</sup> Bautista, A., Blanco, G., Velasco, F., Gutiérrez, A., Palacín, S. and Soriano, L. "Passivation of duplex stainless steels in solutions simulating chloride-contaminated concrete" *Mater. Construcc.*, 57; 17- 32 (2007).
- <sup>105</sup> Roberge, P. "Corrosion Engineering." Ed. McGraw Hill, EE.UU (2008).
- <sup>106</sup> Shibata, T. and Takeyama, T.: "Stochastic theory of pitting corrosion" *EE.UU: Nace*, 33; 243- 251 (1977).
- <sup>107</sup> Hashimoto, M., Miyajima, S and Murata, T.: "A stochastic analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron" *Corr. Sci.*, 33; 885- 904 (1991).
- <sup>108</sup> ASTM INTERNATIONAL. "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel or Cobalt, Based Alloys" *ASTM Standards*, G61-98 (1998).
- <sup>109</sup> Meng, G., Wei, L., Zhang, T., Shao, Y., Wang, F., Dong, C. and Li, X.: "Effect of microcrystallization on pitting corrosion of pure aluminium" *Corr. Sci.*, 51; 2151- 2157 (2009).
- <sup>110</sup> Grene, H.: "Evaluation of corrosion protection methods for aluminum metal matrix composites" Ph.D. Dissertation, University of Southern California, USA, (1992).
- <sup>111</sup> Sklarska, Z. and Smialouska, A.: "Pitting and crevice corrosion of Metal", *Nace* (1986).
- <sup>112</sup> Hollingsworth, E.H and Hunsicker, H.Y.: "Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys", *ASM Handbook, Corrosion Vol. 13*, ASM International, Ohio (EE.UU), 1427- 1500 (1987).
- <sup>113</sup> Sklarska, Z., Smialouska, A.: "Pitting Corrosion of Aluminum" *Corr. Sci.*, 41; 1743-1767 (1999).
- <sup>114</sup> Burstein, G.T., Liu, C., Souto, R.M. and Vines, S.P.: "Origins of Pitting Corrosion" *Corros. Eng. Sci. Techn.*, 39; 25- 30 (2004).
- <sup>115</sup> Berzins, A., Lowson, R.T. and Mirans, K.J.: "Aluminium Corrosion Studies III. Adsorption isotherms on Corroding Aluminium" *Aust. J. Chem.*, 30; 1891- 1903 (1977).
- <sup>116</sup> Wong, K.P. and Alkire, R.C.: "Local Chemistry and Growth of Single Corrosion Pits in Aluminum" *J. Electrochem. Soc*, 137, 3010- 3015 (1990).

- 
- <sup>117</sup> Abejonar, J., Bautista, A., Guzmán, S., Velazco, F. and Martínez, M.A.: “Microstructural influence on corrosion properties of aluminium composites reinforced with amorphous iron borides” *Mater. Corr.*, 65; 678- 684 (2014).
- <sup>118</sup> Buchheit, R.G.: “Compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys” *J. Electrochem. Soc.*, 142; 3994- 3996 (1995).
- <sup>119</sup> Nisancioglu, K.: “Electrochemical behavior of aluminum-base intermetallics containing iron” *J. Electrochem. Soc.*, 137; 69- 77 (1990).
- <sup>120</sup> Arrabal, R., Mingo, B., Pardo, A., Mohedano, M., Matykina, E. and Rodríguez, I.: “Pitting corrosion of rheocast A356 Aluminium alloys in 3.5 wt. % NaCl solution” *Corr. Sci.*, 73; 342- 355 (2013).
- <sup>121</sup> Mazurkiewicz, B. and Piotrowski, A.: “The electrochemical behavior of the Al<sub>2</sub>Cu intermetallic compound” *Corr. Sci.*, 23 (7); 697- 707 (1983).
- <sup>122</sup> Buchheit, R.G., Moran, J.P. and Stoner, G.E.: “Localized corrosion behavior of Alloy 2090 - the role of microstructural heterogeneity” *Corr. Sci.*, 46; 610- 617 (1990).
- <sup>123</sup> Osorio, W.R., Freire, C. M., Caram, R. and Garcia, A.: “The role of Cu- based intermetallics on the pitting corrosion behavior of Sn- Cu, Ti- Cu and Al- Cu alloys” *Corr. Sci.*, 77; 189- 197 (2012).
- <sup>124</sup> Queirozet, F., Magnani, M., Costa, I. and de Melo, H.G.: “Investigation of the corrosion behavior of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media” *Corr. Sci.* 50; 2646- 2657 (2008).
- <sup>125</sup> Evans, J.M., and Braddick, D. M.: “Corrosion behaviour of fibre-reinforced Al composites” *Corr. Sci.* 11; 611- 614 (1971).
- <sup>126</sup> Paciej, R. C. and Agarwala, V. S.: “Metallurgical variables influencing the corrosion susceptibility of a powder metallurgy SiCw/Al composite” *Corr. Sci.*, 42; 718- 729 (1986).
- <sup>127</sup> Singh, N., Vadera, K.K. and Kumar, A.: “Corrosion behaviour of 2124 aluminium alloy-silicon carbide metal matrix composites in sodium chloride environment” *Bol. Elect.* 15; 120- 123 (1999).
- <sup>128</sup> Dıckı, B., Gavgalı, M. and Tekmen, C.: “Corrosion behavior of an artificially aged (T6) Al- Si- Mg- based metal matrix composite” *J. Comp. Mater.*, 40; 1259- 1269 (2006).

- 
- <sup>129</sup> Hernández, M.A., and Valdez, S.: "Effect of SiCp as Reinforcement on the Corrosion Behavior of Cast Al-Mg Matrix" *ECS Trans.*, 36 (1); 55- 64 (2011).
- <sup>130</sup> Ding, H., and Hihara, L. H.: "Electrochemical Examinations on the Corrosion Behavior of Boron Carbide Reinforced Aluminum-Matrix Composites". *Electrochem. Soc.*, 158 (5); 118- 124 (2011).
- <sup>131</sup> Han, Y., and Chen, X.: "Electrochemical behavior of Al- B<sub>4</sub>C metal matrix composites in NaCl solution" *Mater.*, 8; 6455- 6470 (2015).
- <sup>132</sup> Abenojar, J., Bautista, A., Guzmán, S., Velazco, F. and Martínez, M.A.: "Study through Potentiodynamic Techniques of the Corrosion Resistance of Different Aluminium Base MMC's with Boron Additions". *Mater. Sci. Forum*, 660- 661; 203- 208 (2010).
- <sup>133</sup> Abenojar, J., Bautista, A., Guzmán, S., Velazco, F. and Martínez, M.A.: "Microstructural influence on corrosion properties of aluminium composites reinforced with amorphous iron borides". *Mater. Corr.*, 65 (7); 678- 684 (2014).
- <sup>134</sup> Singh, A., Sumankant, M. and Yashpal, N.: "Corrosion behavior of aluminium base particulate metal matrix composites: a review" *Mat. Today*, 2; 2840- 2851 (2015).
- <sup>135</sup> Wodarczyk-Fligier, A., Adamiak, M. and Dobrzański, L.A.: "Composite materials based on EN AW-Al Cu<sub>4</sub>Mg<sub>1</sub>(A) aluminum alloy reinforced with the BN ceramic particles" *Mater. Sci. Eng.*, 42; 29- 36 (2010).
- <sup>136</sup> Jiménez, A., Ruiz, E.M., Fogagnolo, J.B. and Torralba, J.M.: "Influencia de la composición y las condiciones de procesado en la resistencia a la corrosión de materiales compuestos base aluminio" *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43; 196- 199 (2004).
- <sup>137</sup> Arroyave, C.: "La corrosión en los materiales compuestos de matriz metálica" *Rev. Metal. Madrid*, 30 (6); 365- 377 (1994).
- <sup>138</sup> Kiourtsidis, G.E., Kiourtsidis, S.M. and Pavlidou, E.G.: "A study on pitting behaviour of AA2024/SiCp composites using the double cycle polarization technique." *Corr. Sci.*, 41; 1185- 1203 (1999).
- <sup>139</sup> López-Caballero, J.A., Martín, E., Baile, M.T., Forn, A. and Bastidas, J.M.: "Comportamiento frente a la corrosión del material compuesto 2124/SiC" *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 44 (6); 393- 398 (2005).

- 
- <sup>140</sup> Ureña, A., Otero, E., Utrilla, M. and Rodrigo, V P.: “Mecanismos de corrosión en materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo de SiC” *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, V; 43 (2); 233- 236 (2004).
- <sup>141</sup> Kosmac, T. and Courtney, T.H.: “Milling and mechanical alloying of inorganic nonmetallics” *J. Mater. Res.*, 7 (6); 1519- 1525 (1995).
- <sup>142</sup> Wu, N.Q.: “Amorphization of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> by mechanical milling”. *J. Mater. Sci. Lett.*, 16; 1810- 1812 (1997).
- <sup>143</sup> Minyong, L., Shigehisa, E. and Hiroyuki, I.: “A basic study on the solid-state nitriding of aluminium by mechanical alloying using a planetary ball mill” *Adv. Powder Tech.*, 8 (4); 291- 299 (1997).
- <sup>144</sup> Yang, Z.G. and Shaw, L.L.: “Synthesis of nanocrystalline SiC at ambient temperature through high energy reaction milling” *Nanostruct. Mater.*, 7 (8); 873- 886 (1996).
- <sup>145</sup> Fisher, J.J. and Haerberle, R.M.: “Commercial status of mechanically alloyed materials” *Mod. Developments Powder Metall.*, 21; 461- 477 (1988).
- <sup>146</sup> Maurice, D. and Courtney, T.H.: “Milling dynamics: Part III. Integration of local and global modelling of mechanical alloying devices” *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 27; 1981- 1986 (1996).
- <sup>147</sup> Maurice, D.R. and Courtney, T.H.: “The physics of mechanical alloying: A first report” *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 21 (2); 289- 303 (1990).
- <sup>148</sup> Rydin, W., Maurice, D. and Courtney, T.H.: “Milling dynamics: Part I. Attritor” *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 24; 175- 185 (1993).
- <sup>149</sup> Cintas, J., Cuevas, F.G., Montes, J.M., Rodriguez, J.A, Urban, P. and Gallardo, J.M.: “Obtención y procesado de aleaciones de grano ultrafino, manométrico y amorfas mediante aleado mecánico” *Rev. Metal. Madrid* 43; 196- 208 (2007).
- <sup>150</sup> MPIF STANDARD 10. “Preparing and evaluating tensile specimens of powder metallurgy materials” *Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products*, MPIF, Princeton, New Jersey, USA (2002).
- <sup>151</sup> ASTM A370, “Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products” *Annual Book of ASTM Standards*, 01.01, Philadelphia, USA, (2003).

- 
- <sup>152</sup> Klar, E.: “Applications Advantages and Limitations, Powder Metallurgy” ASM, Metals Park, Ohio, USA, (1983).
- <sup>153</sup> German, R.M.: “Powder Metallurgy Science” MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (1984).
- <sup>154</sup> METALS HANDBOOK, VOL 7: “Powder metallurgy” ed. ASM, USA, (1995).
- <sup>155</sup> MPIF STANDARD 01: “Sampling finished lots of metal powders” Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products, MPIF, Princeton, New Jersey, USA (2002).
- <sup>156</sup> ASTM B213-97.: “Standard test method for flow rate of metal powders” Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA (2003).
- <sup>157</sup> Courbiere, M.: “Characterization of atomized aluminium powder shapes” PM World Congress, Japan; 43- 46 (1993).
- <sup>158</sup> MPIF STANDARD 43: “Method for determination of the apparent hardness of powder metallurgy products”. Princeton, New Jersey, USA, (1993).
- <sup>159</sup> UNE-EN ISO 6506-1:2006: “Materiales metálicos. Ensayo de dureza Brinell. Parte 1: Método de ensayo (ISO 6506-1:2005)”, España (2006).
- <sup>160</sup> Dobrzanski, L.A, Włodarczyk, A. and Adamiak, M.: “Structure, properties and corrosion resistance of PM composite materials based on EN AW- 2124 aluminum alloy reinforced with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic particles” J. Mater. Process. Tech., 162-163; 27- 32 (2005).
- <sup>161</sup> ASTM G-31: Recommended practice for laboratory immersion corrosion of metals, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1994).
- <sup>162</sup> ASTM G-5: “Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements”, EEUU (2003).
- <sup>163</sup> ASTM G193: “Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion”, ASTM International (2012).
- <sup>164</sup> Khel, W., Bugajska, M. and Fischmeister, H.F.: “Internal or die wall lubrication for compaction of Al powders” Powder Met., 26 (4); 221- 227 (1983).
- <sup>165</sup> Lu, L., Lai, M.O. and Zhang, S.: “Preparation of Al-based composite using mechanical alloying” Key Eng. Mat., 104-107; 111- 124 (1995).

- 
- <sup>166</sup> Desch, P.B., Schwarz, R.B. and Nash, P.: “Mechanical alloying to produce L<sub>12</sub> phases in the Al-Zr system” *Script. Mater.*, 34 (1); 37- 43 (1996).
- <sup>167</sup> Farzin-Nia, F. and Davies, B.L.: “Production of Al-Cu and Al-Cu-Si alloys by PM methods” *Powder Met.*, 25 (4); 209- 215 (1982).
- <sup>168</sup> Matthews, P.E.: “Mechanical properties of brass and developmental non-ferrous powder compact” *Ohio Tech. Paper EM69-558.*, USA, Feb 26- 27 (1969).
- <sup>169</sup> Jangg, G.; Kutner, F. and Korb, G.: “Dispersion hardening of aluminium with Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>” *Powder Met. Int.*, 9 (1); 24- 26 (1977).
- <sup>170</sup> Cintas, J.: “Fabricación de aluminio de alta resistencia por mecano-síntesis y sinterización”. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (2003).
- <sup>171</sup> Bethencourt, M., Botana, F.J., Cano, M.J., Marcos, M., Sanchez-Amaya, J.M. and González Rovira, L.: “Behavior of the alloy A2017 in aqueous solutions of NaCl. Part I: Corrosion mechanisms” *Corr. Sci.* 51; 518- 524 (2009).
- <sup>172</sup> Suter, T. and Alkire, R.J.: “Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al 2024-T3” *Soc. Electrochem.*, 148 (1); 36-42 (2001).