

Avances tecnológicos en la lucha contra la corrosión de materiales compuestos de aluminio

Raúl Arrabal,* Fernando Viejo, Ángel Pardo y María Merino

Resumen: En los últimos años los materiales compuestos de aluminio han pasado del interés científico a la aplicación comercial, especialmente en la industria del automóvil, donde se demandan materiales de menor densidad y mayor resistencia con objeto de reducir el consumo de combustible y las emisiones contaminantes. Sin embargo, se ha observado un empeoramiento de la resistencia a la corrosión y oxidación en estos materiales, normalmente asociada a las intercaras activas matriz/refuerzo. En el presente trabajo se analizan posibles métodos de protección novedosos para este tipo de materiales tales como la modificación superficial con sales lantánidas y los tratamientos láser.

Palabras clave: Materiales compuestos, oxidación, corrosión localizada, tratamientos superficiales láser, sales lantánidas.

Abstract: In the recent years, aluminium metal matrix composites have been promoted from science interest to commercial applications, especially inside the automotive sector, where materials of mechanical strength/density ratios are demanded, trying to reduce the fuel consumption and the pollutant emissions. Nevertheless, a lower oxidation and corrosion resistance have been observed for these materials, frequently associated to the active matrix/reinforcement interfaces. In the present work, novel methodologies and techniques for fighting against the degradation problems of aluminium matrix composites are evaluated, such as, surface modification by lanthanide salts and laser surface melting treatments.

Keywords: Metal matrix composites, oxidation, pitting corrosion, laser surface treatments, lanthanide salts.

Introducción

Los materiales compuestos de matriz metálica (MCM) comenzaron a estudiarse en profundidad a principios de los años 70 como solución a la demanda de mejores propiedades mecánicas y de reducción de peso en sistemas de la industria aeroespacial y militar. Posteriormente con la mejora de los métodos de fabricación y el abaratamiento de las técnicas de procesado, este tipo de materiales consiguieron mayor mercado al introducirse en la industria automovilística, electrónica y de recreo. El desarrollo de estos materiales ha dado lugar a una gran cantidad de publicaciones, siendo en la actualidad uno de los temas de investigación más populares entre científicos e ingenieros de materiales de todo el mundo. Sin embargo, y a pesar de los grandes logros tecnológicos alcanzados en este campo, los MCM presentan aún importantes problemas no resueltos que han ralentizado su previsible aplicación industrial. Hasta el momento, las principales barreras para la entrada en el mercado de estos materiales vienen impuestas por:

- ✓ La adición de una segunda fase de distinta naturaleza encarece su coste en comparación con los materiales convencionales, ya que implica introducir modificaciones en el proceso de fabricación para favorecer la homogeneidad del material y evitar la aparición de reacciones químicas a elevada temperatura que den lugar a fases con distintas propiedades a las iniciales o productos indeseables en la intercara matriz/refuerzo.

- ✓ Desconocimiento de las variables que controlan propiedades como la resistencia al desgaste o su comportamiento frente a la corrosión, y que impiden optimizar el diseño de estos materiales. La incompatibilidad química existente en muchos sistemas metal/refuerzo empleados en la fabricación de MCM origina reacciones entre ambos, que no sólo afectan al refuerzo sino que también modifican localmente la composición de la matriz, factores que condicionan la resistencia a la corrosión de los MCM.

Los mayores esfuerzos se han dirigido a la optimización de MCM basados en la utilización del aluminio como matriz, por su atractiva baja densidad, excelente resistencia a la corrosión, amplio rango de aleaciones, numerosas posibilidades de tratamiento térmico y un procesado bastante flexible. Especial interés ha suscitado el desarrollo de materiales compuestos de aluminio con refuerzos discontinuos ya que poseen la gran ventaja de permitir diseñar materiales con un comportamiento isótropo, además de ser mucho más barata y versátil su fabricación, lo que permite incrementar el volumen de producción manteniendo precios comparativamente inferiores. De esta forma, este tipo de materiales compuestos han redefinido los límites tradicionales de las aleaciones convencionales, ampliando enormemente su campo de aplicación e introduciéndose en mercados que previamente eran inaccesibles para el aluminio.

En la actualidad, la industria del automóvil está afrontando retos tecnológicos importantes como los referidos a la reducción del consumo de combustible, reducción de emisiones, reciclado de materiales y aumento, en general, del rendimiento. En este aspecto, los materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo discontinuo resultan especialmente ventajosos en el diseño de determinados componentes del vehículo. En concreto, los materiales compuestos reforzados con SiC presentan una excelente resistencia mecánica y elevados módulo específico y resistencia al desgaste. Además, la buena conductividad térmica del sistema Al/SiC proporciona ventajas adicionales en su posible incorporación a los sistemas de frenado, ya que se puede conseguir disipar el calor de fricción de forma mucho más rápida.^[1] Otras de las



R. Arrabal



F. Viejo



Á. Pardo



M. Merino

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040.
C-e: Raul.Arrabal@manchester.ac.uk
Recibido: 16/11/2006. Aceptado: 19/01/2007.

propiedades que presenta el carburo de silicio como refuerzo es su excelente estabilidad térmica y su elevada dureza que permite incrementar la resistencia al desgaste y a la fatiga respecto a la aleación, aumentando la vida útil de los componentes.^[2] Particularmente, los sistemas Al-Si/SiC, debido a las excelentes características de moldeo y la elevada resistencia al desgaste de las aleaciones Al-Si, son los más adecuados para la fabricación de componentes de automóvil tales como pistones, bielas, árbol de levas, discos de freno, componentes de suspensión y transmisión, etc. Su introducción en varios de estos componentes puede reducir el peso entre un 40% y un 60%, además de disminuir las vibraciones producidas en las zonas sometidas a mayores esfuerzos.^[3]

Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

Hay que resaltar que los MCMM son materiales heterogéneos por excelencia, que por su naturaleza, combinan constituyentes con considerables diferencias en sus características electroquímicas, que actúan en el más íntimo contacto y configuran unas condiciones propicias para el desarrollo de problemas de corrosión, llegando a una situación en la cual, mientras se mejoran las propiedades mecánicas, a menudo se empeora el comportamiento electroquímico. Aunque se tenga la situación más favorable de un material de refuerzo aislante desde el punto de vista eléctrico, normalmente se han observado cambios en el tamaño de grano, un aumento de la energía interna y densidad de dislocaciones, mayor número de defectos, formación de compuestos intermetálicos y productos de reacción, etc., defectos normalmente perjudiciales para el comportamiento anticorrosivo de la matriz.^[4,5]

Las características de la región de la intercara matriz/refuerzo constituyen, quizás, el factor más crítico en el comportamiento frente a la corrosión de los MCMM. La excelente resistencia a la corrosión del aluminio se atribuye a la formación de una película estable de óxido, sin embargo, la introducción del refuerzo en la aleación de la matriz abre varias posibilidades de corrosión: en primer lugar, al establecimiento de pares galvánicos, en los que los electrodos pueden ser el refuerzo, la matriz, constituyentes de ésta o productos de reacción de la interfase existente entre refuerzo y matriz; en segundo lugar, hay que considerar la posibilidad de corrosión selectiva de las intercara refuerzo/matriz, como consecuencia de la mayor concentración de defectos (dislocaciones, impurezas, poros, cavidades), que permiten establecer tanto celdas galvánicas como de concentración, y conducen a un típico problema de corrosión por resquejio; y tercera situación, se puede presentar ataque muy localizado, tipo picadura sobre las heterogeneidades estructurales o de composición, generadas en la matriz, o a través de los puntos débiles creados en la capa pasiva por la interferencia del refuerzo.

Resistencia a la corrosión en ambientes marinos

La corrosión de un vehículo es muy sensible a la cantidad de iones cloruro de las atmósferas marinas y de las sales de deshielo añadidas al pavimento en países de clima continental. La presencia de iones cloruro incrementa los peligros de corrosión en resquejios y la formación de picaduras, y acelera el deterioro de los recubrimientos de pintura, así como del

metal subyacente. La utilización de sales de deshielo es sumamente agresiva en componentes de freno y otras piezas interiores del vehículo, debido a la acumulación de barros ricos en cloruro, que retienen la humedad procedente del asfalto durante mucho más tiempo que el resto de la superficie, lo que favorece la actuación de pilas de aireación diferencial. Este fenómeno supone el mecanismo de corrosión más grave que puede encontrarse dentro de la industria del automóvil, ya que a su efecto se debe sumar que estas condiciones ambientales altamente corrosivas coinciden con las áreas donde se concentra una mayor producción y consumo de automóviles (Estados Unidos, Alemania, Francia e Inglaterra entre otros). La potencial aplicación de MCMM Al/SiC en la fabricación de dichos componentes, tanto en atmósferas como soluciones salinas, es obvio por tanto, que suscite gran interés.

Se ha demostrado que el ataque localizado por picadura probablemente constituye el problema más importante de corrosión en este tipo de MCMM, pues prácticamente todos los estudios sugieren una mayor susceptibilidad de los sistemas Al/SiC a este tipo de corrosión, que la aleación base.^[6,7] De la mayoría de los trabajos publicados sobre fenómenos de corrosión electroquímica para materiales compuestos de matriz de aluminio se concluye que, el proceso de corrosión está influenciado en su mayoría, por la presencia de refuerzo dentro de la matriz de aluminio.^[8] Varios autores han observado también como la precipitación de fases intermetálicas, de distinta naturaleza electroquímica, es considerablemente mayor en los materiales compuestos que en la aleación sin reforzar, fenómeno normalmente localizado en la intercara matriz/refuerzo, lo cual proporciona sitios de nucleación para la corrosión localizada por formación de celdas galvánicas próximas a la matriz.^[9] Las mayores discrepancias aparecen, sin embargo, en la posible presencia o no de un par galvánico SiC/Al. Existe una gran controversia en este aspecto, ya que son muchos autores los que están de acuerdo con la aparición de este par galvánico, que aceleraría y localizaría el proceso de corrosión, mientras que no son menos los que optan por un proceso de corrosión galvánica inapreciable.^[10,11] Sin embargo, el SiC podría actuar como electrodo inerte en la reducción de protones y oxígeno, por lo que sería posible corrosión galvánica con el aluminio.

Recientes estudios realizados dentro de nuestro grupo de investigación sobre materiales compuestos de matriz Al-10% Si reforzados con partículas de SiC, enfocaron el problema principalmente en torno a la influencia de la adición de distintos volúmenes de partículas de refuerzo y a la modificación de la composición de la matriz por adición de cantidades significativas de Cu y Ni (Tabla 1).^[12]

Se llegaron a varias conclusiones: *i*) todos los materiales compuestos estudiados eran propensos a la corrosión localizada por picadura en presencia de aniones cloruro, siendo la composición de la matriz mucho más determinante en la resistencia a la corrosión del material, que la adición de partículas de SiC; *ii*) la adición de partículas de refuerzo de

Tabla 1. Composición química de los materiales compuestos estudiados.

Material	Elementos (% en masa)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr
A361	10	0.45	<0.1	0.15	0.35	-	-	<0.1	-	-
A360/SiC/10p	9.94	0.89	0.007	0.62	0.63	-	-	0.013	0.08	mod.
A360/SiC/20p	9.96	0.94	0.004	0.64	0.64	0.007	0.002	0.006	0.09	0.010
A380/SiC/10p	9.96	0.79	3.45	0.41	0.43	1.39	-	0.030	0.08	mod.
A380/SiC/20p	10.07	0.97	3.13	0.59	0.39	1.44	0.003	0.01	0.08	0.01

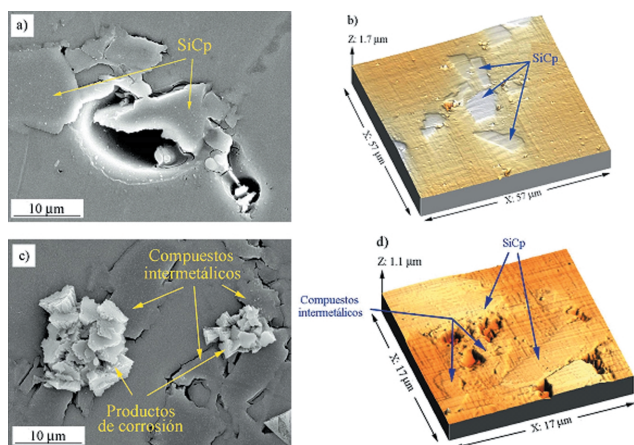


Figura 1. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Fuerza Atómica (MFA) de los materiales A360/SiC/20p (a-b) y A380/SiC/20p (c-d) en los primeros estadios del proceso de corrosión en 3,5% NaCl: a-b) intercara matriz/refuerzo y c-d) intercara matriz/compuestos intermetálicos.

SiC favorece el proceso de nucleación de picaduras en la intercara matriz/refuerzo (Figuras 1a y b), mientras que la posible corrosión galvánica asociada al par Al/SiC es prácticamente inapreciable; *iii*) la adición de Cu y Ni a la matriz favorece la formación de compuestos intermetálicos fuertemente catódicos que aceleran el proceso de degradación de estos materiales, estimulando la nucleación y el crecimiento de las picaduras, así como la formación de productos de corrosión (Figuras 1c y d); *iv*) el crecimiento de la película de productos de corrosión genera tensiones que favorecen su desprendimiento, mientras que la formación de pares galvánicos entre compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni y la matriz, acelera el crecimiento de esta película y, por tanto, la aparición de ciclos desprendimiento/crecimiento de la película de productos de corrosión, causa principal del proceso de degradación de estos materiales.

Resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas

La exigencia de mayores rendimientos termodinámicos, con objeto de reducir el consumo de combustible, requiere, además de la reducción de la masa global del vehículo, unas temperaturas de trabajo más elevadas, entre 350°C y 500°C, condiciones que ocasionan fenómenos de oxidación a elevadas temperaturas, fundamentalmente debido a los gases producidos en la combustión.

Estudios realizados sobre aleaciones de aluminio, en lo referente a su resistencia a la oxidación, han llegado a la conclusión de que frente a este fenómeno de oxidación la aleación sigue una cinética parabólica asociada al crecimiento de una película protectora compuesta inicialmente por MgO y Al₂O₃ que, con el tiempo y la temperatura, evoluciona a espinela MgAl₂O₄ y que, conforme incrementa su espesor, dificulta el avance del proceso oxidativo.^[13]

Sin embargo, son pocos los estudios realizados que expliquen la degradación de los materiales compuestos a elevada temperatura y la influencia del grado de refuerzo en el proceso de oxidación. Pese a todo, al igual que ocurre en otros medios o ambientes, la mayoría de los autores concluyen que temperaturas por encima de 300°C favorecen la oxidación superficial del material, siendo la intercara entre el refuerzo y

la matriz el lugar preferente para la nucleación y crecimiento de productos de oxidación, así como la región donde se rompe la continuidad de la película superficial protectora, por lo que se acelera el deterioro del material compuesto.^[14] Además, los distintos coeficientes de expansión térmica del óxido formado, refuerzo y aluminio favorecen la aparición de fracturas en la capa de óxido y su agrietamiento, dejando expuesta a la matriz desnuda a la acción de la atmósfera oxidante.^[15]

Los estudios realizados dentro de nuestro grupo de investigación para materiales compuestos Al-Si/SiCp, para temperaturas comprendidas entre 350 y 500°C, muestran que la degradación de los materiales compuestos a elevadas temperaturas se encuentra asociada al crecimiento de una película de oxidación superficial, crecimiento favorecido a partir de los 450°C, temperatura a la cual se acelera notoriamente y se intensifica el deterioro del material.

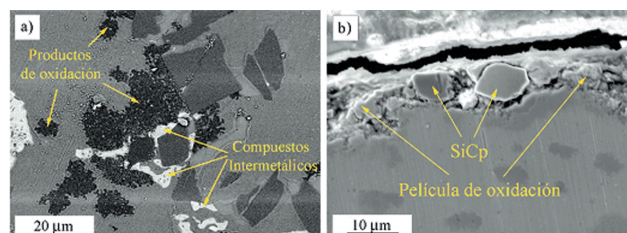


Figura 2. a) Detalle de la nucleación de óxidos en el material A380/SiC/20p después de 7 días de exposición a 500°C. b) Sección transversal de la película de oxidación en el material A360/SiC/10p después de 80 días de exposición a 500°C.

El grado de oxidación de los materiales aumenta con la adición de partículas de SiC y en presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, debido a la formación de un mayor número de intercaras activas con la matriz, que favorecen la nucleación de óxidos (Figura 2a). La presencia de refuerzo dentro del material limita el crecimiento de la película de oxidación, induce su desprendimiento e impide su carácter continuo y estable, lo cual provoca el continuo deterioro del material, aunque este deterioro no es muy significativo (Figura 2b).

Métodos de protección contra la corrosión

Los sistemas de protección empleados en materiales compuestos de matriz de aluminio se encuentran en fase de desarrollo, aunque se tiende a utilizar el mismo tipo de recubrimientos o sistemas de protección que han sido diseñados, o se están diseñando en la actualidad, para las aleaciones de aluminio. Sin embargo, está demostrado que, en todos los casos, la eficacia del sistema es menor en los materiales compuestos debido a que la presencia del refuerzo altera la continuidad de los recubrimientos protectores empleados habitualmente en aleaciones de aluminio.

Los diferentes métodos para proteger un sistema metálico contra la corrosión se pueden dividir en: protección termodinámica, protección cinética, barreras protectoras, diseño estructural, control del entorno y diseños metalúrgicos. De todos ellos el método más habitual quizás sea el de las barreras protectoras cuyo concepto es muy simple; el metal es protegido del entorno mediante un recubrimiento que resiste la penetración de agentes agresivos del medio. Se usan para controlar la corrosión durante largos periodos de tiempo en un amplio rango de condiciones agresivas, desde la exposición a la atmósfera hasta las condiciones más exigentes de la indus-

tria química, por lo que existe una gran multitud de recubrimientos protectores.

En el caso particular del aluminio y otras aleaciones metálicas cuyas aplicaciones se centran en las industrias aeroespacial, automovilística, naval y de recreo (hierro, aceros, cinc, cobre, magnesio, etc.), la utilización de compuestos de cromo hexavalente Cr(VI), fundamentalmente cromatos, es la más habitual debido a su excelente relación eficiencia/coste, tanto en su uso como inhibidores como en forma de pretratamientos anticorrosivos, tales como el anodizado y los tratamientos de conversión. Estos últimos son muy comunes en aleaciones de aluminio y consisten en la conversión de la superficie metálica con el fin de hacerla más adecuada para recubrimientos posteriores y/o para proporcionar una mayor resistencia a la corrosión. Generalmente no superan los 600 nm de espesor, se forman rápida y fácilmente y si se usan para mejorar la adhesión de pinturas es necesario aplicarlas poco después del tratamiento de conversión para evitar así su degradación.

La norma ASTM B449 regula los tratamientos de conversión con cromatos en aleaciones de aluminio y por lo general la composición del baño empleado en estos tratamientos es la siguiente: 3,5 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4 g CrO_3 y 0,8 g NaF en un litro de agua destilada a 293 K. Desgraciadamente, a pesar de los buenos resultados que presentan estos tratamientos, las industrias deben ir sustituyéndolos por otras formas de protección, ya que la Unión Europea va a prohibir su uso a partir de 2010 debido a su elevada toxicidad y daño medioambiental.^[16]

Tratamientos de modificación superficial con sales lantánidas en aleaciones de aluminio

Una de las mayores aplicaciones de los cromatos se encuentra en la protección de aleaciones de aluminio, por este motivo muchas de las alternativas ecológicas que se están investigando actualmente se centran en este tipo de aleaciones. Sin embargo, de acuerdo con Cohen,^[17] el desarrollo de alternativas que no conlleven la utilización de Cr^{6+} todavía se encuentra en sus primeros pasos, por lo que existe una gran variedad de métodos que se encuentran en fase de experimentación.

En los últimos años, una de las alternativas que mayor interés ha suscitado es la utilización de sales lantánidas, ya que se sabe que sus iones forman hidróxidos insolubles pudiendo actuar como inhibidores catódicos para metales como el cinc, bronce, níquel, aceros y especialmente aluminio y sus aleaciones. Además, poseen una baja toxicidad, su inhalación o ingestión no perjudica la salud y poseen un precio competitivo, ya que algunos de ellos como el cerio, son tan abundantes como lo puede ser el cobre.

Hinton^[18] fue el pionero en utilizar elementos lantánidos como inhibidores de la corrosión en aleaciones de aluminio. Concretamente estudió el efecto de la concentración de CeCl_3 (0–1000 ppm) en la corrosión uniforme y por picadura de la aleación AA7075 sumergida en un medio con aniones cloruro (Cl^-), observando una disminución de la velocidad de corrosión en todos los casos, manteniéndose estable para concentraciones de inhibidor superiores a 100 ppm. Estudios análogos con otras aleaciones de aluminio y sales lantánidas también han demostrado la eficacia de este tipo de tratamientos. Así por ejemplo, Bethencourt, Botana y col.^[19] consiguieron reducir la velocidad de corrosión en más de un 90%

para la aleación Al-Mg AA5083, muy común en aplicaciones marinas, al añadir 500 ppm de sal lantánida al medio corrosivo. Sin embargo, a pesar de los buenos resultados obtenidos, la modificación superficial con sales lantánidas necesita un mayor desarrollo para poder llegar a sustituir a los tratamientos de conversión con cromatos, ya que normalmente el nivel de protección obtenido es igual o inferior al de los cromatos y se requieren tiempos de tratamiento relativamente largos, desde unas horas a varios días.

Uno de los métodos más sencillos para conseguir esta mejora es la activación térmica. Así por ejemplo, Mansfeld fue uno de los primeros en trabajar con disoluciones calientes de sales lantánidas consiguiendo elevados niveles de protección para las aleaciones AA2024, AA7075 y AA6061 trabajando con cloruros, nitratos y sulfatos de cerio e itrio.^[20]

Otra de las opciones que se ha barajado para optimizar los tratamientos con elementos lantánidos es el empleo de agentes oxidantes. De esta manera, Hinton y Wilson^[21] patentaron un nuevo método de deposición con cerio al que denominaron "Cerating" y que consiste en la adición de peróxido de hidrógeno y aditivos orgánicos al baño del tratamiento, reduciéndose el tratamiento a tan sólo 10 min. Actualmente, se cree que este efecto acelerador se debe a la reducción del H_2O_2 , que conlleva un rápido incremento del pH y, por tanto, de la precipitación del óxidos/hidróxidos de cerio. Sin embargo, también es cierto que sólo se han conseguido buenos resultados para aleaciones ricas en cobre, 7xxx y 2xxx principalmente, ya que parece ser que se forma una película rica en cobre que favorece la posterior deposición de los óxidos lantánidos.

Además de la activación térmica y la adición de oxidantes, existe una tercera vía para tratar de reducir el tiempo de tratamiento y que se conoce como la electrodeposición o activación electroquímica. Se trata de un método atractivo para la preparación de recubrimientos, ya que permite obtener depósitos de elevada pureza y espesor controlado operando a baja temperatura. De este modo, Hinton y colaboradores propusieron un método basado en un tratamiento galvanostático con corrientes catódicas desde 0 a $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en soluciones con CeCl_3 , obteniendo los mejores resultados con una densidad de corriente de $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 30 minutos en una disolución con 1000 ppm de CeCl_3 a 25°C. Sin embargo, a pesar de reducir el tiempo de tratamiento no conseguían mejorar la resistencia a la corrosión por picadura de forma tan eficaz como con los tratamientos de inmersión.^[22]

El mecanismo por el cual las sales lantánidas mejoran la resistencia a la corrosión de gran variedad de aleaciones de aluminio no está del todo claro, aunque sí que se ha confirmado la naturaleza catódica de los inhibidores lantánidos, ya que se ha observado recientemente la deposición de una película rica en cerio sobre los compuestos intermetálicos ricos en cobre y hierro en las aleaciones AA2024 y AA5083, que actúan como zonas catódicas durante el proceso de corrosión en medios agresivos que habitualmente contienen cloruros.

De este modo, es posible describir un mecanismo de protección consistente en dos etapas: en la primera de ellas se generan iones OH^- sobre los compuestos intermetálicos con mayor carácter catódico debido al proceso de corrosión localizada, tal y como confirman Davenport, Isaacs y colaboradores,^[23] que detectaron incrementos locales de pH en los

sitios catódicos de la aleación AA2024 debido a la reducción del oxígeno.



En la segunda etapa, los grupos OH- reaccionan con los iones lantánidos presentes en la disolución dando lugar a precipitados formados por hidróxidos y/o óxidos que bloquean las zonas catódicas y, por tanto, el proceso global de corrosión.

Tratamientos de modificación superficial con sales lantánidas en MCMM

Existen pocos estudios dirigidos a la protección contra la corrosión de estos materiales, a pesar de ser un parámetro de vital importancia. Los primeros tratamientos con sales lantánidas sobre este tipo de materiales fueron desarrollados por Mansfeld,^[24] concretamente sobre los materiales AA6061/SiC, A356/SiC, AA2009/SiC, AA2014/Al₂O₃, AA6061/Al₂O₃ y AA6061/Grafito, con varias proporciones de refuerzo, utilizando un tratamiento de conversión con cerio seguido de un recubrimiento de tipo epoxi. Observó que la capacidad de protección disminuía con el aumento de la concentración de refuerzo, independientemente de su naturaleza, debido posiblemente al mayor número de intercaras matriz/refuerzo, que actúan como zonas activas frente a la corrosión. Por otra parte, Hamdy y Beccaria^[25] estudiaron el comportamiento del material AA6061-T6/Al₂O₃/10p en 3,5% NaCl tratado con una disolución que contenía CeCl₃ y NaCl. Observaron una disminución en el número y tamaño de las picaduras después del tratamiento con cerio, aunque debido a la heterogeneidad del recubrimiento siempre se observaba corrosión localizada.

Recientemente, nuestro grupo de investigación dirigido por los profesores A. Pardo y M.C. Merino ha conseguido desarrollar nuevos tratamientos de modificación superficial con sales de cerio y lantano sobre materiales compuestos Al-Si/SiCp, ayudándose tanto de la activación térmica como de la electroquímica para reducir el tiempo de tratamiento. De este modo, después de estudiar el efecto de diferentes variables (agitación, temperatura, concentración de elemento lantánido, pH, adición de oxidantes, etc.) las condiciones óptimas elegidas en cada caso fueron las siguientes:^[26]

- Preparación previa:

- ✓ Desbaste con papel de lija hasta grado P1200 y desengrasado con ultrasonidos en alcohol isopropílico, 5 min 25°C.

- Tratamiento de conversión (Activación térmica)

- ✓ Inmersión en una disolución (pH 6) 2000 ppm Ce³⁺ ó La³⁺ (CeCl₃·7H₂O; LaCl₃·7H₂O) + 3,5% NaCl durante 1 h a 50°C.

- Tratamiento de electrolisis (Activación electroquímica)

- ✓ Inmersión en una disolución orgánica: 75% éter monobutílico del etilenglicol 2000 ppm Ce³⁺ ó La³⁺ (CeCl₃·7H₂O; LaCl₃·7H₂O) + 1,5% NaCl; 10 min; 300 rpm; 3 V; 25°C.

- Tratamiento posterior

- ✓ Lavado con agua destilada y secado en estufa a 105°C.
- En la Figura 3, que muestra las imágenes obtenidas me-

dante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Fuerza Atómica (MFA) para el material compuesto A360/SiC/10p después de ambos tratamientos, se observa como con el tratamiento de conversión la formación de recubrimiento se produce exclusivamente sobre los compuestos intermetálicos, en este caso la fase Al(Fe,Si,Mn), el cual se comporta catódicamente con respecto a la matriz de aluminio, confirmando que este tratamiento ejerce una protección de tipo catódica. Mientras, con el tratamiento por electrolisis, el tipo de recubrimiento obtenido es de mucho mayor espesor, debido a que toda la superficie se activa catódicamente durante el tratamiento, consiguiéndose también la formación de depósitos sobre las partículas de refuerzo, silicio eutéctico y en menor proporción sobre la matriz de aluminio.^[27] Las imágenes obtenidas por MFA (3c-d) confirman estas observaciones e indican, además, que el espesor de dicho recubrimiento es superior con el tratamiento por electrolisis (~2 μm), en comparación con el obtenido mediante el tratamiento por conversión (~1 μm).

Por tanto, a partir de estos resultados es posible plantear los siguientes mecanismos de protección, en función del tratamiento aplicado (Esquema 1).

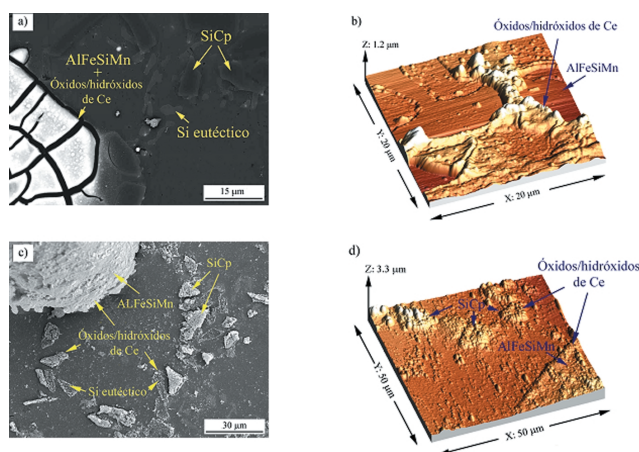
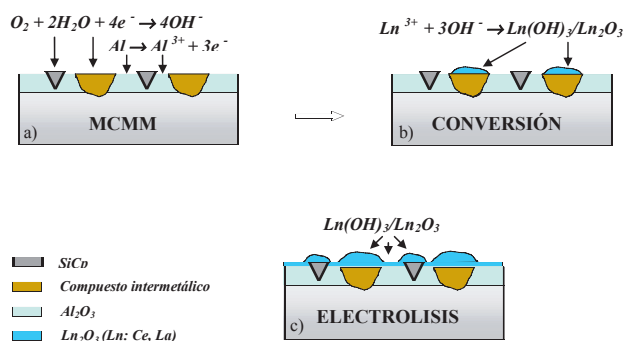


Figura 3. Imágenes de MEB y de MFA del material compuesto A360/SiC/10p modificado superficialmente. a-b) tratamiento por conversión y c-d) tratamiento por electrolisis.

a) Tratamiento de conversión: i) se produce la ruptura de la capa pasiva en las intercaras matriz/compuestos intermetálicos y matriz/SiCp debido a la presencia de aniones cloruro en el medio, ii) disolución del aluminio (reacción anódica) y reducción del oxígeno en las zonas catódicas (compuestos intermetálicos) y iii) aumento del pH en las zonas catódicas y posterior precipitación del elemento lantánido en forma de óxidos e hidróxidos.

b) Tratamiento de electrolisis: toda la superficie actúa catódicamente durante el tratamiento favoreciéndose una mayor cantidad de recubrimiento, que se localiza preferentemente sobre los compuestos intermetálicos debido posiblemente a una mayor conductividad con respecto a las partículas de refuerzo, silicio eutéctico y matriz de aluminio.



Esquema 1. Mecanismo de recubrimiento: a) Mecanismo de corrosión. b) Tratamiento de conversión. c) Tratamiento de electrolisis.

Comportamiento en medios clorurados de los MCMM modificados superficialmente

Normalmente, la efectividad de este tipo de tratamientos se evalúa realizando ensayos en medios que contienen aniones cloruro (Cl⁻), ya que, actualmente la corrosión marina afecta a un gran número de estructuras metálicas utilizadas en zonas costeras o directamente en la exploración, uso y explotación del mar (diques, boyas, barcos, plataformas flotantes, submarinos, torres de perforación, etc.).

Los resultados obtenidos dentro de nuestro grupo de investigación muestran un futuro prometedor para las sales lantánidas en la lucha contra la corrosión de MCMM, ya que con los tratamientos descritos anteriormente se consigue reducir la velocidad de corrosión entre un 50 y un 90% en atmósfera de niebla salina y medio marino simulado, especialmente con el tratamiento de electrolisis, debido posiblemente a una mayor cantidad de recubrimiento.

Así por ejemplo, después de 28 días en atmósfera de niebla salina, si se compara la superficie del material compuesto A380/SiC/10p en función del tratamiento aplicado, se observa que para el material sin tratar se forma una película de productos de corrosión cuarteada y susceptible de sufrir fenómenos de desprendimiento, mientras que en el material tratado por conversión y electrolisis el desarrollo de esta película de corrosión está impedido, permaneciendo el recubrimiento lantánido sobre la superficie (Figura 4).

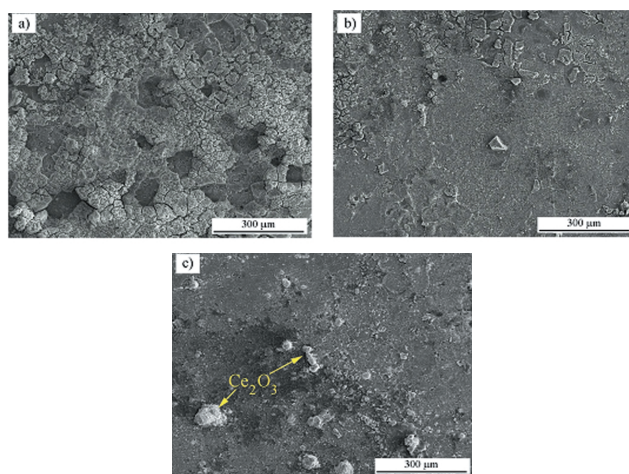


Figura 4. Imágenes de MEB para el material compuesto A380/SiC/10p después de 28 días en niebla salina: a) Sin tratamiento. b) Tratamiento por conversión con Ce. c) Tratamiento por electrolisis con Ce.

De forma similar, los ensayos electroquímicos realizados en medio marino simulado o agua de mar muestran una mejora significativa de la resistencia a la corrosión de estos materiales cuando se modifican con sales lantánidas. De este modo, se observa en la Figura 5a, mediante medidas de corriente continua, que el mecanismo de corrosión principal para este tipo de materiales sin tratar y modificados por conversión es el ataque localizado por picadura, debido a que el potencial de picadura prácticamente coincide con el potencial de corrosión, aunque en el caso del material modificado por conversión la densidad de corriente de corrosión es menor, debido a la inhibición parcial de la reacción catódica de reducción del oxígeno por parte del recubrimiento lantánido. Sin embargo, cuando se tratan por electrolisis no se produce corrosión por picadura, ya que existe una región de pasividad de varias decenas de milivoltios, siendo el mecanismo de corrosión principal la corrosión generalizada de toda la superficie. Resultados similares se observan mediante medidas de corriente alterna, Figura 5b, donde se observa que los valores de impedancia son siempre superiores en los materiales tratados superficialmente, indicando una mayor resistencia a la transferencia de carga y, por tanto, una mayor resistencia a la corrosión.

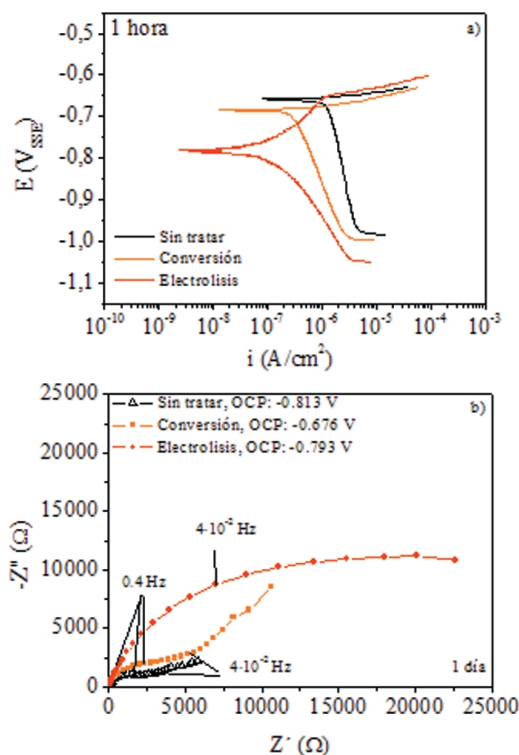


Figura 5. Medidas electroquímicas obtenidas en una solución de 3,5% NaCl para el material A360/SiC/10p tratado con Ce: a) curvas de polarización lineal después de una hora de inmersión. b) Diagramas de Nyquist después de un día de inmersión.

Comportamiento a elevada temperatura de los MCMM modificados superficialmente

Es sabido que para mejorar el comportamiento a elevadas temperaturas pueden introducirse elementos lantánidos en forma de aleantes, implantados en la superficie o depositados en forma de óxidos, evitándose el deterioro de la superficie y manteniéndose las características mecánicas del material

original. Los ensayos realizados a elevadas temperaturas (500°C) con los materiales compuestos Al-Si/SiC/10–20p modificados superficialmente, con los tratamientos de conversión y electrolisis con sales lantánidas descritos anteriormente, muestran una mejora de la resistencia a la oxidación, ya que se produce un cambio en el mecanismo de oxidación según se deduce a partir de la Figura 6.

Se puede observar el efecto negativo de las partículas de refuerzo en el material sin tratar, ya que se produce un fenómeno de oxidación localizada en las intercaras matriz/SiCp con formación del óxido poroso MgO, debido a la elevada velocidad de difusión y afinidad por el oxígeno que presenta el magnesio (Figura 6a). Mientras que en el material modificado por conversión y electrolisis, el proceso de oxidación es de tipo generalizado con formación de espinela MgAl₂O₄, según se ha podido demostrar mediante difracción de rayos X, y que posee mayor dureza y resistencia a la oxidación que la película pasiva original.^[28] Posiblemente este óxido mixto se forma como consecuencia del bloqueo de las intercaras activas por parte del recubrimiento lantánido que evita la difusión del Mg hacia estas zonas, y también a la regeneración de la capa de alúmina con incorporación de átomos de Al y Mg, ya que debido al bloqueo de las zonas catódicas durante el tratamiento de modificación superficial, el espesor de esta película es inferior al que presenta el material sin tratar (Figura 6b-c).

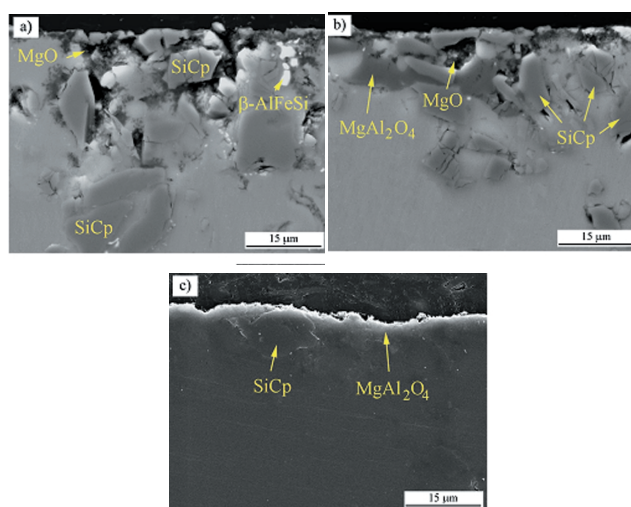


Figura 6. Sección transversal del material A360/SiC/10p después de 28 días a 500°C en una atmósfera oxidante: a) sin tratamiento. b) Tratamiento por conversión con Ce. c) Tratamiento por electrolisis con Ce.

Modificación superficial mediante tratamientos láser

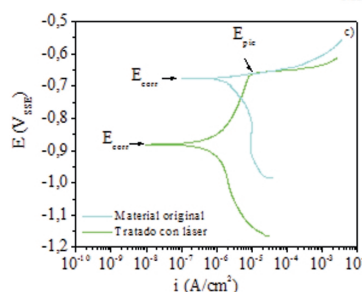
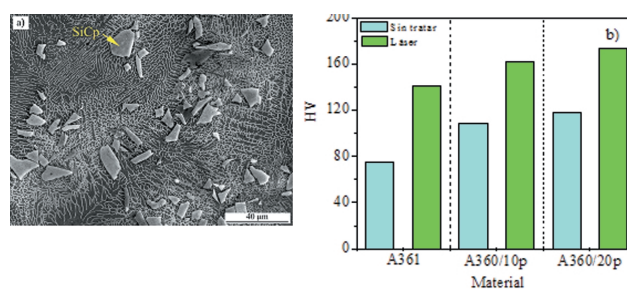
En la actualidad se están investigando otras técnicas de protección entre las que destaca la modificación superficial mediante tratamientos láser, que permite variar la microestructura y las propiedades superficiales sin alterar las propiedades globales del material. Son reseñables los trabajos de Yue, que establece que los tratamientos láser permiten obtener una película amorfa, virtualmente libre de límites de grano, segregaciones y precipitados interfaciales, de baja porosidad y con ausencia o reducción del número de partículas de refuerzo expuestas en la superficie, ya que quedan in-

mersas debajo de una película de la aleación matriz de 5–10 m microestructuralmente muy homogénea y que le confiere al aluminio una mayor resistencia a la corrosión por picadura.^[29]

Entre los diferentes tipos de láser destacan los láseres de diodo semiconductor, ampliamente utilizados en medicina, comunicaciones, industria y ciencia, ya que son muy eficientes (más del 20% de la energía suministrada se consigue en forma de radiación láser con relación al 3 ó 4 % aproximadamente que se consigue como máximo en láseres convencionales como el Nd:YAG y de CO₂); se trata de dispositivos muy asequibles ya que se construyen con técnicas de producción en masa utilizadas en la industria electrónica; tienen vidas medias muy largas, por lo que económicamente son muy rentables; de fácil manejo ya que suelen tener volumen y peso pequeños y tienen muy bajo consumo de energía.

Recientes resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación confirman el potencial de los tratamientos láser como método para mejorar la resistencia a la corrosión y dureza superficial de materiales compuestos Al-Si/SiCp. De este modo, se observa en la Figura 7a que la morfología del material A360/SiC/10p se ve alterada significativamente por la acción del tratamiento láser,^[30] observándose una microestructura libre de compuestos intermetálicos, más homogénea y de mayor continuidad que en el material original. Por una parte, este cambio microestructural redundará en un aumento de la dureza Vickers entre un 50–90% para la aleación Al-Si A361 y los materiales compuestos A360/SiC/10p y A360/SiC/20p (Figura 7b), y por otra parte, mejora la resistencia a la corrosión localizada por picadura en medio marino al aparecer una región de pasividad de 250 mV entre el potencial de corrosión y el de picadura (*E_{corr}*, *E_{pic}*) y disminuir la densidad de corriente catódica en aproximadamente un orden de magnitud (Figura 7c).

Por tanto, la utilización de la fusión controlada por láser con elevadas velocidades de enfriamiento favorece la formación de microestructuras muy finas, homogéneas y posiblemente semivítreas que mejoran la resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas superficiales de estos materiales.



7. a) Imagen MEB del material A360/SiC/10p después del tratamiento láser. b) Dureza Vickers antes y después de la acción del láser. c) Curvas de polarización lineal en 3,5% NaCl después de 1 hora.

Conclusiones

Los materiales compuestos de matriz de aluminio han experimentado un gran desarrollo en los últimos años, encontrando aplicaciones en la industria aeroespacial, en primer lugar, y recientemente en la industria automovilística, electrónica y de recreo. Sin embargo, debido a la menor resistencia a la corrosión y oxidación de estos materiales su progresión se ha visto limitada, siendo necesarios métodos de protección novedosos que no impliquen la utilización del altamente perjudicial cromo hexavalente, muy utilizado en la industria del aluminio y sus aleaciones. En el presente trabajo, ha quedado demostrado que la modificación superficial con sales lantánidas y mediante tratamiento superficial láser son óptimos candidatos para mejorar el comportamiento en servicio de estos materiales y aprovechar de esta forma sus excelentes prestaciones mecánicas.

Bibliografía

- [1] J. Goñi, I. Mitxelena, J. Coletto. *Mater. Sci. Tech.*, **2000**, *16*, 743–746.
- [2] S. Das, D. P. Mondal, O. P. Modi, R. Dasgupta. *Wear*, **1999**, *231*, 195–205.
- [3] M. M. Myshlyayev, E. V. Konopleva. *Mater. Sci. Tech.*, **1998**, *14*, 939–948.
- [4] P. Rohatgi, R. Asthana. *JOM*, **2001**, *53*, 9–13.
- [5] R. J. Arsenaault, R. M. Fisher. *Scripta Metall.*, **1983**, *17*, 67–71.
- [6] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski. *Corros. Sci.*, **1997**, *39*, 495–510.
- [7] S. J. Swindlehurst, I. W. Hall. *J. Mater. Sci.*, **1994**, *29*, 1075–1082.
- [8] D. M. Aylor, P. J. Moran. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, *132*, 1277–1281.
- [9] M. M. Buarzaiga, S. J. Thorpe. *Corrosion*, **1994**, *50*, 176–185.
- [10] L. H. Hihara, R. M. Latanision. *Corrosion*, **1992**, *48*, 546–552.
- [11] P. C. R. Nunes, L. V. Ramanathan. *Corrosion*, **1995**, *51*, 610–617.
- [12] F. Viejo, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, **2004**.
- [13] A. Nylund, K. Mizumo, I. Olefjord. *Oxid. Met.*, **1998**, *50*, 309–325.
- [14] A. S. Khanna, G. Maya, P. Ramakrishnan. *J. Mater. Sci.*, **1996**, *31*, 6653–6658.
- [15] K. W. H. Seah, S. C. Sharma, A. Ramesh. *J. Alloys Compds.*, **2000**, *306*, 270–276.
- [16] Reduction of Hazardous Substances (RoHS) Directive (2002/95/EC), *Official Journal of the European Union*, L37/19, 27 Enero, (2003).
- [17] S. M. Cohen, *Corrosion*, **1995**, *51*, 71–78.
- [18] B. R. W. Hinton, D. R. Arnott, N. E. Ryan, *Met. Forum*, **1984**, *7*, 211–217.
- [19] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, J. Pérez, M. A. Rodríguez, *Rev. Metalurgia*, **1997**, *33*, 363–369.
- [20] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, *Electrochim. Acta*, **1989**, *34*, 1123.
- [21] L. Wilson, B. R. W. Hinton, Patente WO 88/06639, (1988).
- [22] B. R. W. Hinton, D. R. Arnott, N. E. Ryan, *Mater. Forum*, **1986**, *9*, 162–173.
- [23] A. J. Aldykewicz, H. S. Isaacs, A. J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 3342–3350.
- [24] S. Lin, H. Shih, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **1992**, *33*, 1331–1349.
- [25] A. D. S. Hamdy, A. M. Beccaria, R. Spiniello, *Corros. Prev. & Contr.*, **2001**, *48*, 101–109.
- [26] R. Arrabal, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, **2006**.
- [27] A. Pardo, M. C. Merino, R. Arrabal, F. Viejo, M. Carboneras, J. A. Muñoz, *Corros. Sci.*, **2006**, *48*, 3035–3048.
- [28] A. Pardo, M. C. Merino, R. Arrabal, S. Feliú Jr., F. Viejo, *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 3118–3133.
- [29] T. M. Yue, Y. X. Wu y H. C. Man. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1999**, *18*, 173–175.
- [30] J. Rams, A. Pardo, A. Ureña, M. C. Merino, F. Viejo, R. Arrabal, A. López Galisteo, M. D. López González, *Método de tratamiento superficial con láser de una aleación de aluminio o de un material compuesto de matriz de aluminio*. Patente española, **2006**.



We are pleased to announce the 7th Green Chemistry Conference which will be held in Barcelona on November, 12–13, 2007. The Conference is aimed at presenting important results of the international effort for the discovery of environmentally benign chemical products and processes and their industrial application, with special attention to renewable feedstocks and their industrial application.

VENUE AND DATES

Auditori del Parc Científic de Barcelona

Address:

Parc Científic de Barcelona
Baldri Reixac, 4–6

CONTACT

IUCT

Science and Technology for Chemical and Pharmaceutical Industries
C/ Álvarez de Castro, 63. 08100 Mollet del Vallès (Barcelona)
Tel: +34 93 579 34 32. Fax: +34 93 570 57 45