



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería mecánica

**Espumas Metálicas de Níquel-Hierro-Cromo-
Aluminio y Níquel-Cromo-Aluminio.
Caracterización y Comportamiento en
ambientes de trabajo.**

Autor:

Gutiérrez Prieto, Eduardo

Tutor:

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

RESUMEN

En el presente proyecto se lleva a cabo un estudio de caracterización de dos aleaciones de espumas metálicas de celda abierta: Aleación de Ni-Cr-Al y otra de Ni-Fe-Cr-Al. Se realiza un estudio sobre el estado del arte de estos materiales y sus potenciales aplicaciones.

A continuación, se procede a caracterizar el comportamiento de las espumas de estudio para una eventual puesta en servicio. Se estudian tres tamaños diferentes de celda para cada aleación, incluyendo a algunas muestras sobre las que se ha realizado un tratamiento de preoxidación. Se realiza la caracterización química, física, microestructural y mecánica. Por último, se presta especial atención al comportamiento de estas espumas ante los fenómenos de corrosión electroquímica en tres medios agresivos y de corrosión seca a alta temperatura.

Finalmente se realiza un estudio de mejora de su comportamiento en servicio mediante un revestimiento de polipirrol electrodepositado.

PALABRAS CLAVE.

Espumas metálicas, níquel, caracterización de comportamiento, corrosión.

ABSTRACT

In this project a characterization study of two alloys of open cell structure metallic foams is accomplished: Ni-Cr-Al and Ni-Fe-Cr-Al. A study about the state of the art of these materials and their potentials applications is attained.

Next step is the characterization of the behaviour of an eventual commissioning of the chosen metallic foams. Hence, three different cell sizes for each alloy, including some pre-treated samples, several samples of each alloy are studied, including some preoxidized samples. One chemistry, physical, microstructural and mechanical characterization is performed. Lastly, special attention is paid to the behaviour of the foams facing the phenomena of electrochemical corrosion in three different corrosive environments, and to dry corrosion at high temperature.

Finally, one service behaviour improvement study is executed through the implementation of electrodeposited polipirrole coating.

KEYWORDS

Metallic foams, nickel, behaviour characterization, corrosion.

ÍNDICE

1	Justificación y objetivos.....	11
2	Contexto histórico.....	13
3	Introducción.....	15
3.1	Definición de espumas metálicas.....	15
3.1.1	Materiales celulares.....	15
3.1.2	Materiales porosos.....	16
3.1.3	Espumas metálicas.....	18
3.1.4	Limitaciones de las espumas metálicas.....	18
3.2	Métodos de fabricación de espumas metálicas.....	20
3.2.1	Obtención mediante inyección de gas.....	21
3.2.2	Obtención mediante agente espumante.....	22
3.2.3	Obtención mediante solidificación eutéctica (Gasar).....	24
3.2.4	Obtención mediante compactación de polvos metálicos.....	25
3.2.5	Obtención mediante electrodeposición sobre preformas.....	26
4	Aplicaciones de las espumas metálicas.....	29
4.1	Aplicaciones en el sector del transporte.....	29
4.2	Aplicaciones militares.....	32
4.3	Aplicaciones en filtrado e intercambio de calor.....	33
4.4	Aplicaciones en aislamiento acústico.....	34
4.5	Aplicaciones biomédicas.....	35
4.6	Otras aplicaciones.....	36
5	Espumas de níquel.....	39
5.1	Níquel como elemento metálico.....	39
5.1.1	Aplicaciones en la industria.....	39
5.1.2	Efectos del níquel sobre la salud.....	40
5.1.3	Efectos sobre el medio ambiente.....	40
5.2	Espumas de níquel.....	41
5.3	Aplicaciones de las espumas de níquel.....	43
5.3.1	Aplicación en pilas de combustible.....	43
5.3.2	Aplicación en electrodos de baterías de litio.....	45
5.3.3	Aplicación en catalizadores de vehículos.....	46
5.3.4	Otras aplicaciones.....	47
6	Corrosión y recubrimientos protectores.....	49
6.1	Corrosión.....	49

6.2	Técnicas anticorrosivas. Recubrimientos poliméricos.	50
6.3	Tipos de polímeros	51
6.4	Polipirrol y DBSA.....	52
7	Material en estudio	55
7.1	Tipo de material.	55
7.2	Características del material.....	56
7.3	Fabricación del material.....	57
7.4	Morfología del material.	57
8	Proceso experimental	59
8.1	Ensayo de espectrometría de fluorescencia de rayos x.....	59
8.2	Difractometría de rayos x.....	59
8.3	Observación en microscopio electrónico de barrido.	60
8.4	Microscopía electrónica y EDX localizado.	61
8.5	Caracterización de magnetismo.....	62
8.6	Caracterización microestructural por microscopía óptica.	63
8.6.1	Preparación metalográfica.	63
8.6.2	Ataque químico revelador de bordes de grano.	66
8.6.3	Análisis por Microscopía óptica.....	67
8.7	Caracterización mecánica.....	68
8.7.1	Ensayo de ultrasonidos para determinar el módulo de Young.	68
8.7.2	Ensayo de microflexión.	70
8.7.3	Ensayo de microdureza Vickers.....	71
8.8	Determinación de la densidad.	73
8.8.1	Densidad geométrica.	73
8.8.2	Densidad mediante el Método de Arquímedes.	74
8.9	Ensayos de comportamiento ante el fenómeno de corrosión.....	75
8.9.1	Ensayo de oxidación o corrosión seca.....	75
8.9.2	Ensayo de corrosión gravimétrico.....	77
8.9.3	Ensayo de espectroscopía de impedancias (Electrochemical Impedance Spectroscopy) EIS.	77
8.9.4	Ensayo Electroquímicos de corrosión.	79
8.10	Generación de recubrimientos protectores de polímero conductor.....	83
8.10.1	Cronopotenciometría (CP).	84
8.10.2	Cronoamperimetría (CA).....	85
8.10.3	Voltametría cíclica (CV).	86
9	Resultados.....	89

9.1	Caracterización físico-química.....	89
9.1.1	Composición química.	89
9.1.2	Densidad.....	89
9.1.3	Magnetismo.	91
9.2	Caracterización microestructural.	91
9.2.1	Porosidad y caracterización de la espuma.	91
9.2.2	Microscopía óptica.	94
9.2.3	Estudio mediante SEM y EDX	99
9.2.4	Difracción de Rayos X.	107
9.2.5	Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis	109
9.3	Caracterización mecánica.....	121
9.3.1	Ensayo de microdureza.	122
9.3.2	Ensayo de flexión a tres puntos.	123
9.4	Comportamiento en servicio.....	125
9.4.1	Ensayos de Oxidación.....	125
9.4.2	Ensayos de corrosión.....	131
9.5	Mejora del comportamiento en servicio. Recubrimientos de Polipirrol.....	164
9.5.1	Generación de recubrimientos.....	164
9.5.2	Ensayos de corrosión.....	164
10	CONCLUSIONES	175
10.1	Caracterización físico-química.....	175
10.2	Caracterización microestructural.	175
10.2.1	Porosidad y caracterización de la espuma.	175
10.2.2	Microscopía óptica.	175
10.2.3	Microscopía electrónica de barrido.	175
10.2.4	Difracción de Rayos X.	175
10.2.5	Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis	176
10.3	Caracterización mecánica.....	176
10.3.1	Ensayo de microdureza.	176
10.3.2	Ensayo de flexión a tres puntos.	176
10.4	Comportamiento en servicio.....	177
10.4.1	Oxidación o corrosión seca.	177
10.4.2	Corrosión	177
10.5	Mejora del comportamiento en servicio. Recubrimientos de Polipirrol.....	179
10.5.1	Ensayos de impedancias (EIS).	179
10.5.2	Ensayo de OCP.....	179

10.5.3	Ensayo de Polarización Anódica	179
11	Referencias	181

1 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

En el presente trabajo de fin de grado se pretende realizar un estudio metalúrgico sobre el comportamiento en servicio de espumas metálicas base níquel de celda abierta, fabricadas por electrodeposición y sinterizado a través de polvos de aleación de níquel-cromo-aluminio y níquel-hierro-cromo-aluminio.

De cara a caracterizar el comportamiento del material se estudiarán diferentes tamaños de celda para cada aleación, de cara a poder además caracterizar la influencia en la puesta en servicio de la geometría y posibles pretratamientos aparte de la composición química. Con tal fin se realizará en primer lugar una caracterización química composicional. Posteriormente se procederá a realizar un análisis físico, microestructural y mecánico. En esta primera etapa del proyecto se pretende caracterizar las diferentes características del material que pueden tener una cierta relevancia a la hora de aplicar dichas espumas a una funcionalidad real.

En último lugar se estudiará cómo se comportan dichos materiales ante fenómenos de corrosión, tanto húmeda como seca. De cara a determinar el comportamiento ante la corrosión se hace necesario estudiar este fenómeno en diferentes medios, de cara a averiguar cuál de ellos resulta más agresivo o que peculiaridades se pueden encontrar antes los diferentes medios. Ante las limitaciones experimentales que se poseen, en el presente proyecto se estudiarán únicamente tres medios: un medio neutro con cloruros, un medio ácido y un medio ácido con cloruros.

Por último, una vez se ha caracterizado el comportamiento de las espumas ante el fenómeno de corrosión, se aplicará un proceso de recubrimiento mediante polímeros conductores, polipirrol, de manera que se tratará de mejorar la respuesta del material ante estos medios agresivos. Para ello se repetirá el proceso experimental empleado durante la caracterización del comportamiento anticorrosivo, pero sobre las muestras de espuma que ya hayan sido debidamente recubiertas.

2 CONTEXTO HISTÓRICO

Las espumas metálicas son materiales de reciente desarrollo, los primeros estudios que pueden encontrarse sobre los materiales espumosos metálicos se remontan a los primeros años del siglo XX.

Entre estos registros de investigación pueden encontrarse diferentes patentes e ideas sobre la generación de las estructuras porosas que caracterizan a los materiales espumosos. En ellas se describe la fabricación a partir de aleaciones metálicas que presentan microconstituyentes formados por fases de elevada diferencia en cuanto a punto de ebullición. Estas estrategias consistían en que, una vez obtenida la mezcla en estado líquido de las discordantes fases, ésta era sometida a un tratamiento térmico en el cual la fase con menor temperatura de ebullición pasaba a estado gaseoso mientras que la otra permanecía en estado líquido, dando lugar a una perfecta dispersión de la fase líquida en forma de estructura espumosa.

No obstante, este método presentaba diversas desventajas aparte del elevado coste de fabricación. Su principal punto débil residía en el requerimiento de emplear mercurio para lograr la fase gaseosa dentro de la mezcla metálica, material altamente tóxico, más si cabe si es empleado a altas temperaturas y en estado gaseoso [1].

Con el transcurso de los años las técnicas de fabricación se fueron depurando y nuevos métodos de obtención de espumas aparecieron en el sector metalotécnico y de la ciencia de materiales en los años centrales del siglo XX.

En esta época es cuando aparece por primera vez la técnica de adición en el caldo metálico de hidruros metálicos (TiH_2 , ZrH_2 , ...) en polvo. Técnica que en el momento no resultó demasiado exitosa por diferentes dificultades tecnológicas, de forma que su estudio fue abandonado. Sin embargo, no se olvidó por completo, y se fueron resolviendo las diferentes barreras técnicas y tecnológicas, de modo tal que su empleo e investigación perdura en la actualidad dados los buenos resultados que ofrece.

Es a principios de la década de los 60 cuando aparecen por primera vez indicios de una vía de fabricación de espumas metálicas por medios pulvimetalúrgicos. También es en esta década cuando se logran obtener los primeros materiales metálicos espumosos de celda completamente abierta. Esta estructura celular abierta se logró mediante la consecución de la estructura espumosa a través de una preforma construida mediante granos de sales. La técnica consiste en verter metal fundido sobre los granos salinos, de manera que el metal líquido se aloje en los espacios intergranulares. Una vez el metal solidifica se procede a la eliminación de la estructura salina mediante su disolución en agua, dando lugar a una estructura metálica sólida con morfología espumosa de celda abierta.

En la misma década, en el año 1967 surgió un revolucionario método que impulsó el ulterior desarrollo de la tecnología de los materiales metálicos espumosos, y que hoy en día es ampliamente empleada. Esta metodología consiste en la inyección directa de gas en el caldo metálico, caldo al que previamente se le han adicionado diferentes compuestos químicos, que, al generar partículas en la disolución metálica, mejoran su estabilidad. La principal novedad introducida por esta técnica en la industria de los materiales espumosos radicaba en la posibilidad de fabricación de manera continua, lo que indudablemente suponía un gran aligeramiento en cuanto a los costes de fabricación.

En las posteriores décadas de los 70 y 80 no se registraron grandes acontecimientos en el sector de estudio. Se investigaron nuevas técnicas e ideas y se trabajó principalmente en la mejora de los métodos ya conocidos, pero todo ello sin contar con el respaldo de la industria especializada en el sector metalúrgico, lo que frenó el crecimiento.

Es a principios de la década de los 90 cuando la tendencia cambia de nuevo, y el sector de los materiales espumosos adquiere de nuevo cierto protagonismo y desarrollo. Este empujón en el sector se debió, indudablemente, gracias al creciente fervor por esta tecnología entre grupos de investigación y empresas del sector de la ingeniería de materiales. En este periodo se desarrolló una importante técnica basada en la dependencia de la solubilidad del hidrógeno gaseoso en el caldo metálico con la temperatura durante la solidificación de este último. Hecho que junto con la tecnología adecuada permite un adecuado control de la porosidad en los materiales.

De este punto en adelante se puede observar un gran auge en la investigación y desarrollo de nueva metodología para la obtención de espumas con características cada vez más superiores. Es en estos momentos cuando surgen la denominada técnica de fabricación *FormGrip*. Metodología que aúna lo mejor de las dos principales rutas de fabricación desarrolladas hasta el momento, la de la pulvimetalurgia y la del metal fundido. También otras metodologías como la *Metcomb* fueron desarrolladas, la cual permite la producción de geometrías de espumas precisas, pues la estructura es generada y definida de antemano.

Las espumas metálicas continúan en pleno auge investigativo en la actualidad dada la excelente y poco frecuente combinación de propiedades mecánicas que atesoran. Las espumas metálicas permiten mantener las propiedades químicas y físicas (conductividad térmica y eléctrica, punto de fusión, magnetismo...) de los materiales tradicionales de los cuales están compuestas, pero variando en gran medida su comportamiento a nivel macroestructural (densidad aparente, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión...). Es decir, las espumas son capaces de emular el comportamiento a nivel microscópico del material base del que se componen, pero macroestructuralmente se comportan como un material completamente diferente. Hecho que en muchos casos supone un efecto sinérgico que hace ideal a estos nuevos materiales en muchas aplicaciones.

Algunas de las características que hacen de las espumas unos materiales tan interesantes son la elevada rigidez unida al bajo peso específico y reducida densidad aparente que presentan, la alta permeabilidad de líquidos y gases que permiten, la alta capacidad de absorción de energía, aun siendo aplicada de manera brusca, la baja inercia térmica que presentan así como la baja presencia de corrientes residuales cuando son empleadas bajo corrientes eléctricas, todo ello sin apenas variar la conductividad eléctrica y térmica del material base tradicional.

La combinación de estas características, y otras no comentadas, permiten a las espumas cubrir un gran rango de características que hasta ahora no habían sido alcanzadas mediante los materiales tradicionales. Todo ello ha fomentado una fuerte corriente investigativa en el campo de las espumas metálicas, de cara a incrementar aún más su potencial.

En el presente documento, en apartados posteriores, se hace un análisis y resumen de las diferentes tipologías de espumas desarrolladas, así como de sus principales métodos de fabricación, aplicaciones y usos. A lo largo del documento se prestará especial atención al comportamiento de estas espumas ante ambientes agresivos, por ser la corrosión uno de los principales motivos de fallo en los materiales metálicos puestos en servicio; así como a posibles medios de mejora del comportamiento mediante recubrimientos poliméricos conductores.

3 INTRODUCCIÓN

3.1 DEFINICIÓN DE ESPUMAS METÁLICAS.

Existe cierta confusión en torno al concepto de espuma en el entorno de la metalurgia, lo que provoca que no exista una definición aceptada globalmente. Esta falta de precisión y unidad es debida entre otros factores al hecho de que el término espuma es un vocablo muy común y altamente empleado en el lenguaje común del día a día, lo cual dificulta su paso a vocablo técnico y rigurosamente definido.

Dada esta pequeña falta de unanimidad en cuanto al término, es conveniente comenzar definiendo lo que son los materiales celulares, porosos y lo que se entiende por espumas.

3.1.1 Materiales celulares.

Los materiales celulares no son el resultado de ninguna investigación científica aportada por una determinada universidad o grupo de I+D en el sector de la ciencia de materiales. Todo lo contrario, los materiales celulares son elementos que se pueden encontrar fácilmente en la naturaleza, como es el caso de la madera, los huesos, la estructura de diferentes vegetales, etc. Un ejemplo de algunos de estos materiales naturales se encuentra en la fig. 3.1. Tras el descubrimiento de las excelentes y asombrosas características que estas estructuras celulares aportan, científicos e investigadores aunaron esfuerzos para tratar de replicar estas curiosas estructuras en materiales diseñados y contruidos de manera artificial. Actualmente estas estructuras han sido altamente reproducidas en gran variedad de materiales, lo que ha permitido el empleo de estas estructuras celulares en multitud de aplicaciones tales como aislamiento sonoro y térmico, absorción de energía ante impactos, construcción de filtros, etc. La primera estructura celular observada fue la del corcho. Se descubrió que este material vegetal no era un sólido macizo, sino que estaba compuesto por una serie de celdas que estaban unidas entre sí de manera más o menos ordenada de manera que generaban una estructura sólida y continua.

La terminología celda proviene del latín *cell*, que venía a significar *pequeño compartimento o espacio cerrado*. De esta traducción se entiende la aplicación directa del concepto de *celda* al corcho, y por ende a materiales de morfología similar, ya que su estructura no consistía en más que una serie de compartimentos cerrados de pequeño tamaño, unidos para formar una estructura sólida aparentemente maciza.

Con la definición de celda aclarada, se está en condiciones de generalizar el concepto de material celular más allá del corcho. Se entiende por material celular aquel compuesto por un conjunto de celdas o compartimentos prismáticos, que unidos forman mallas bi- o tridimensionales.

Tal como se ha comentado, los materiales celulares no son exclusivamente un desarrollo humano, con lo que es sencillo encontrar materiales celulares tanto en la naturaleza como contruidos de manera artificial. No existen limitaciones materiales en cuanto a la composición de los materiales celulares, pudiendo encontrar estructuras cerámicas, metálicas, poliméricas, fabricadas mediante composites, y, por supuesto, estructuras orgánicas naturales, figura 3.1

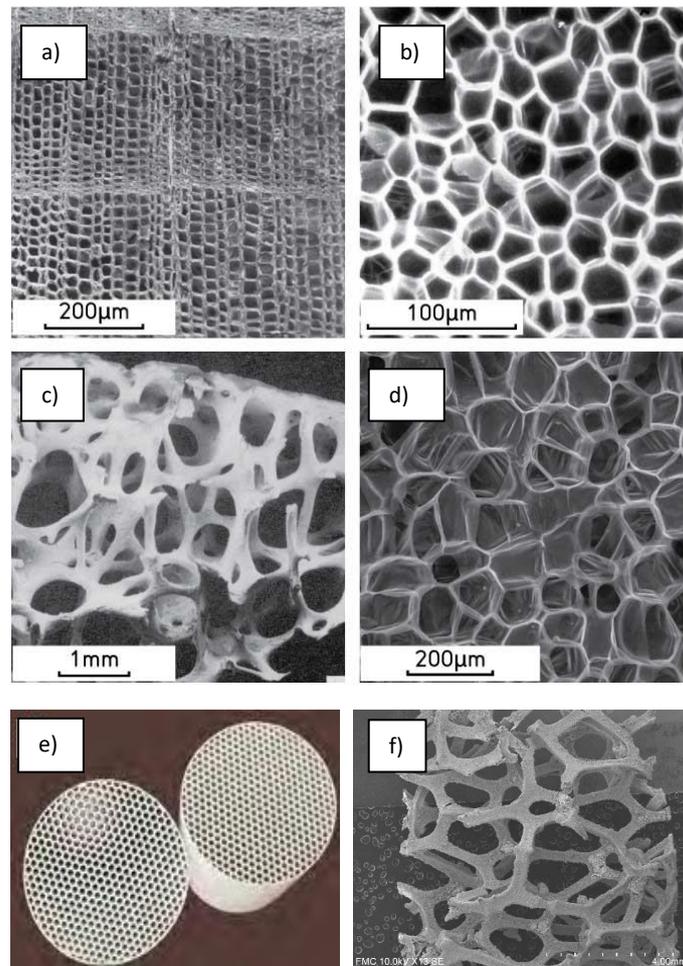


Fig. 3.1. Materiales celulares: madera de cedro (a), corcho (b), hueso trabecular (c), tronco zanahoria (d), panal de abeja cerámico (e), espuma metálica de aleación de Níquel (f).

Imágenes cortesía de lornagibson.org.

3.1.2 Materiales porosos.

Los materiales porosos son materiales que en su interior presentan discontinuidades físicas que rompen la continuidad estructural del material. Estas discontinuidades en el sólido se pueden deber a múltiples causas, como la inclusión de gases en la fase líquida durante su solidificación, o, por ejemplo, a métodos de fabricación mediante pulvimetalurgia, ya que estas técnicas se basan en la compactación de polvos, que al no existir en ningún momento como fase líquida, no tienen la capacidad de amoldarse perfectamente a la geometría final de la pieza, provocando la existencia de pequeños espacios sin cubrir, que en la pieza final provocarán una estructura porosa. Más adelante se explicarán otros procedimientos de obtención de estructuras porosas cuando se expliquen los diferentes procesos de fabricación de espumas metálicas.

Tal y como se han definido previamente los materiales celulares, a través del concepto de pequeñas celdas vacías que forman la estructura material, queda claro que todos los materiales celulares serán altamente porosos. No obstante, no todos los materiales porosos habrán de ser celulares.

El factor que define si un material es celular o únicamente poroso es la densidad relativa (ρ_r). La densidad relativa se define de acuerdo con la Eq. 3.1, en la que ρ representa la densidad del

material celular y ρ_s la densidad característica del mismo material, pero con una estructura sólida y maciza.

$$\text{Eq. 3.1: } \rho_{\text{relativa}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{sólido macizo}}}$$

Un material, para ser considerado celular, y por ende, también poroso, habrá de presentar un valor de ρ_r inferior a 0.3; mientras que, para un valor superior, únicamente lo podremos considerar poroso. Los materiales celulares presentan los valores más típicos de ρ_r en un rango que oscila entre 0.02 y 0.2. En la Fig. 3.2. se esquematizan estos valores junto con un esquema gráfico que ilustra de manera clara y concisa, aunque exagerada, la diferencia estructural entre el material poros y el celular.

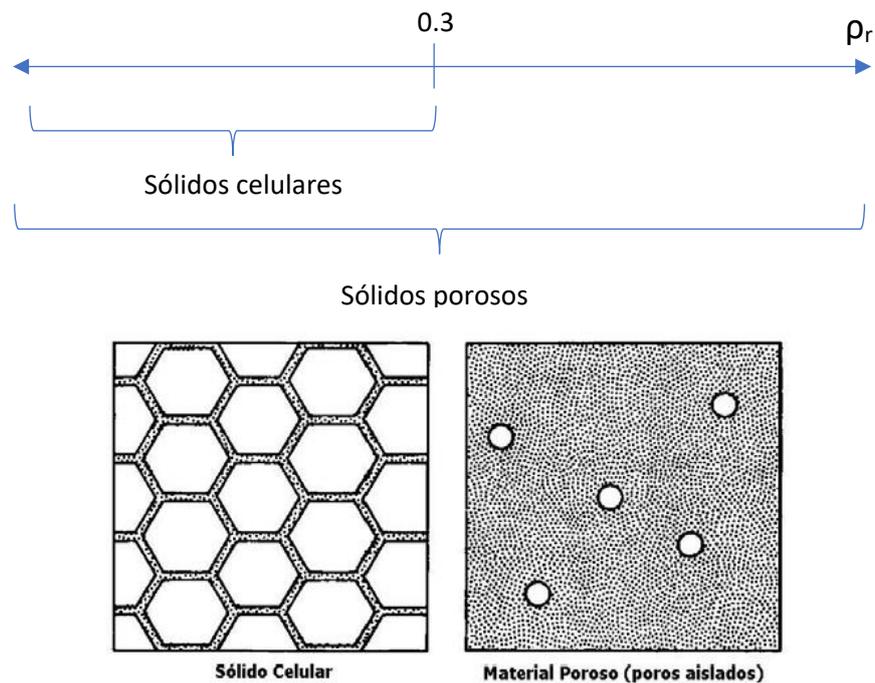


Fig. 3.2. Esquema sobre la diferencia entre materiales celulares y materiales porosos

Imagen cortesía de Ignacio Gangoso, Trabajo Fin de Grado 2018, Espumas Metálicas de Níquel. Caracterización y Comportamiento en servicio.

Los materiales porosos metálicos aúnan las propiedades del material base del que están formados, pero modifican ampliamente algunas de sus características en función del nivel de porosidad que presentan. Cuanto más alta es la porosidad, mayor cambio se produce en las características alteradas. El ejemplo que mejor ilustra este hecho es la densidad de una pieza porosa, ya que cuanto más alta es la porosidad, menor será, y por tanto más diferirá de la originaria del metal base. Lo mismo sucede con características térmicas, eléctricas, acústicas, mecánicas, etc.

En general, los materiales porosos metálicos son requeridos para aquellas aplicaciones en las cuales interesan propiedades, bien estructurales, bien funcionales (conductividad térmica, por ejemplo) con el máximo aligeramiento posible. Evidentemente, cuanto más importante sea la reducción de peso, y menor necesidades estructurales se requieran, mayores porosidades serán las buscadas.

3.1.3 Espumas metálicas

Tal como se ha comentado en el apartado previo, una espuma metálica no deja de ser un material metálico altamente poroso. Para poder comprender totalmente que es una espuma metálica y por qué reciben este nombre, es necesario reflexionar sobre el concepto de espuma.

A nivel cotidiano, por espuma se entiende la dispersión fina de burbujas de aire en una fase líquida. Como es comúnmente conocido, una espuma será tanto más estable, cuanto más viscoso sea el líquido que la forma. Por este motivo cuando a un niño se le regala un *pompero* es necesario añadirle jabón al agua, dado que la glicerina, componente principal de la mayoría de jabones, tiene una viscosidad mayor a la del agua, lo que favorece la estabilidad de las *pompas* o burbujas.

El mismo concepto de espuma es aplicable a un caldo metálico. En función de la viscosidad del metal fundido, que a su vez es altamente dependiente de la temperatura, se producirán espumas más o menos estables, y de mayor o menor tamaño. Según se descienda la temperatura del caldo metálico, la viscosidad del líquido aumentará, reteniendo cada vez más a las burbujas de aire, hasta que, llegado un determinado punto, ese metal fundido se solidifica en la posición en que se encontraba, que no es otra que formando una espuma.

Llegados a este punto, correspondiente con la temperatura de solidificación del metal, habremos pasado de tener una espuma *tradicional* o líquida, a tener una espuma congelada o sólida. A esta espuma sólida metálica, es a lo que se llamará espuma metálica.

Cabe destacar que el proceso de solidificación de una espuma se ha explicado de manera breve para proporcionar la imagen clara de lo que sucede y ayudar a fijar la idea de espuma. No obstante, la solidificación de un caldo metálico en una estructura espumosa será un proceso más complejo de lo comentado, dado que generalmente, salvo en excepciones concretas como aleaciones eutécticas, todo el caldo no solidificará al mismo tiempo, dando lugar a una espuma híbrida entre sólida y tradicional.

Como se ha explicado, el término espuma, tradicionalmente hablando, conlleva la presencia de una fase líquida en algún punto. No obstante, ya se ha comentado que existen procedimientos de fabricación de espumas metálicas que no conllevan la presencia de una fase líquida, ya que son obtenidas mediante electrodeposición y pulvimetalurgia.

Estrictamente hablando, los materiales obtenidos mediante estos procedimientos no deberían ser considerados como espumas, pero dadas las propiedades y características similares, así como la parecida estructura estocástica que se obtiene, se les nombra de igual modo como espumas metálicas.

3.1.4 Limitaciones de las espumas metálicas

Las espumas metálicas han despertado un gran interés en las últimas décadas dada la gran versatilidad que aportan dado las características combinadas que aporta, fruto del fortísimo aligeramiento estructural en comparación al metal base tradicional, y al mantenimiento de las características funcionales de éstos.

Además, las espumas metálicas presentan la inigualable propiedad de su adaptabilidad a determinadas aplicaciones. Es decir, una espuma puede ser diseñada para una aplicación específica, de manera que el tamaño de poro, su nivel de porosidad, densidad, etc, son fácilmente controlables, lo que permite obtener la óptima espuma para cada aplicación.

Como consecuencia de estas novedosas características se han investigado y desarrollado nuevas técnicas y metodologías para la obtención de nuevas espumas a costes más asumibles. Todo ello ha desembocado en la posesión de un gran conocimiento en cuanto a la espumación de metales y la alteración y consecución de determinadas morfologías estructurales.

No obstante, a pesar del fuerte desarrollo y conocimiento, las espumas no se han desarrollado todo lo que cabría esperar de un material con semejante potencial.

El principal factor que ha limitado y limita la evolución de las espumas metálicas es, como en casi cualquier proceso de innovación y desarrollo, el factor económico. El procesado de espumas metálicas aún resulta una actividad cara dado, principalmente, al coste de las materias primas que son necesarias para conseguir la estructura espumosa. Tal como se ha expuesto brevemente, existen dos principales caminos para la obtención de espumas metálicas: la obtención mediante técnicas pulvimetalúrgicas o mediante la espumación de caldo metálico durante su solidificación.

El primero de los caminos conlleva elevados costes, pues la obtención de polvo metálico de calidad, con granulometría determinada y constante, es caro y complejo. Y, siendo el polvo metálico el material base del que hay que partir, supone una importantísima limitación en cuanto a la posible reducción de los costes de fabricación.

La segunda vía expuesta es la de la espumación del caldo metálico. Para espumar el caldo es necesario el empleo de agentes químicos poco comunes para la estabilización de la espuma cuando se obtiene mediante inyección de gas, o para conseguir elementos que provoquen la autoespumación del caldo durante su solidificación.

El elevado coste de obtención de las espumas metálicas limita en gran medida su aplicación, dado que únicamente se emplearán en aplicaciones de suficiente responsabilidad o especificidad como para justificar un incremento tan grande en los materiales respecto a los convencionalmente empleados. En cambio, dado el menor coste que suponen, las espumas poliméricas resultan más sencillas de encontrar en diferentes aplicaciones.

Otro factor limitante principal que lacra la expansión de las espumas metálicas es la baja calidad estructural que se ha podido obtenido hasta ahora con las técnicas de fabricación desarrolladas. Según son fabricadas las espumas, existe escaso control sobre la geometría de la red celular y de la morfología de los poros, lo que puede producir puntos en los que diferentes celdas se interconectan, que pueden provocar pequeñas grietas o irregularidades en las paredes celulares que dañan la estructura. Este fenómeno hace que los resultados experimentales obtenidos al determinar las características de las espumas sean ostensiblemente más bajas que las determinadas mediante cálculos y simulaciones computacionales.

Además, el problema no radica únicamente en la baja calidad, sino también en la baja reproducibilidad de la estructura. Hecho que dificulta sobremanera la previsión del comportamiento de estos materiales cuando son puestos en servicio, ya que, aunque se realice un control exhaustivo de calidad sobre una amplia muestra de un lote de espumas metálicas recién fabricadas, no se podrá extrapolar con alta fiabilidad el resultado a toda la población.

Otro motivo que limita su crecimiento es el desconocimiento que se tiene de ellas en comparación, por ejemplo, con las espumas poliméricas. Hecho que provoca la ausencia de equipamiento y metodologías especializados en la obtención de espumas metálicas, lo cual

limita su fabricación relegándolas a aplicaciones muy específicas en las que son la única solución durante el proceso de diseño metalúrgico.

Por último, otro importante factor es la elevada superficie activa que las espumas presentan debido a su altísima porosidad. Este hecho hace a las espumas extremadamente susceptibles de sufrir fenómenos de corrosión si trabajan en medios agresivos. En el presente proyecto, este será el principal factor sobre el que se centra el estudio, ya que en la inmensa mayoría de aplicaciones industriales se encuentran ambientes de trabajo agresivos.

Por todo lo expuesto, la fabricación y empleo de las espumas metálicas no es demasiado elevado y se encuentra en pleno proceso de mejora continua para tratar de resolver las diferentes limitaciones que impiden la explotación de todo el potencial que las espumas ofrecen en cuanto a cualidades para futuras aplicaciones.

3.2 MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE ESPUMAS METÁLICAS.

La primera espuma metálica artificial que aparece en la historia surge de la mano de *Benjamin Sosnick* en 1943, según *Anand, A. et al. [1]*. Sosnick creó esta espuma metálica a través del uso de mercurio como agente espumante en aluminio fundido. La mezcla fundida se obtenía en una cámara a elevada presión a una temperatura cercana a la de solidificación del aluminio, posteriormente se liberaba a presión atmosférica provocando la vaporización del mercurio, actuando, así como agente espumante y originando la estructura celular en el aluminio solidificado.

No obstante, tal como se comentó previamente, esta metodología resultaba arriesgada por la elevada toxicidad del mercurio en estado gaseoso, por lo que se procedió a investigar nuevos procedimientos de obtención de espumas metálicas.

Se procedió a trabajar sobre la viscosidad de la fase líquida de la espuma, ya que como se conocía, a mayor viscosidad mayor facilidad de obtención de una espuma correcta y adecuada.

En la actualidad existen diversas metodologías para la fabricación de las espumas. Cada metodología será adecuada para una determinada morfología de celda, un tamaño de poro concreto y un nivel establecido de porosidad. Por lo tanto, según se requiera un tipo u otro de espuma, será necesario recurrir a unos modos de fabricación u a otros.

Tal como se ha venido exponiendo a lo largo de este documento, existen primordialmente dos vías para la obtención de las espumas. Vías que a su vez cuentan con diferentes técnicas que se adecúan a las diversas necesidades que el mercado o la investigación solicita. Las principales metodologías podrían organizarse del siguiente modo:

- **Obtención a través de metal fundido:** consiste en la presencia de un gas en el caldo metálico durante su solidificación. La presencia de este gas se puede lograr mediante diferentes técnicas:
 - Inyección de gas.
 - Empleo de agentes espumantes.
 - Solidificación eutéctica o de *Gasar*.
- **Obtención mediante pulvimetalurgia:** Las espumas se obtienen a través de la deposición de polvos metálicos
 - Compactación de polvos metálicos.
 - Electrodeposición sobre preformas celulares.

Las metodologías comentadas son las más importantes a nivel cuantitativo según su nivel de desarrollo y fabricación, no obstante, a nivel cualitativo existen diversas metodologías que se han omitido, como es el caso de la sinterización de esferas huecas.

3.2.1 Obtención mediante inyección de gas.

Es un método altamente empleado en la obtención de espumas de celda cerrada de aleaciones de aluminio, dada su fácil aplicación a metales con bajas densidades, y debido a que, pese a la inyección de aire, y por ende exposición a oxígeno, presentan alta resistencia a la corrosión. La técnica es también denominada *Hidron/Alcan*.

Según *Malekjafarian, M. et al.* [2] este método de fabricación consiste en la inyección de aire en un caldo metálico, el cual causa burbujas que ascienden hacia la superficie del caldo, formando una espuma líquida que es estabilizada en las paredes de las celdas por la presencia de partículas sólidas cerámicas en las interfases gas-líquido. La espuma líquida estabilizada es entonces sacada mecánicamente de la superficie del caldo metálico y se la deja enfriar para formar una plancha sólida de espuma de aluminio. En la Fig. 3.3 puede verse el proceso de manera esquematizada.

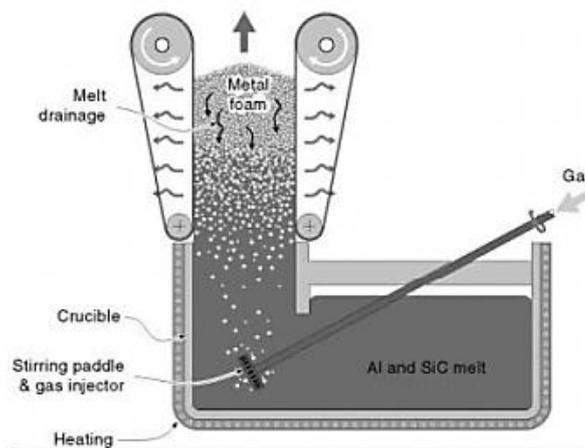


Fig. 3.3. Esquema del proceso de espumado mediante inyección de un gas en el caldo metálico.

Imagen cortesía de University of Northumbria at Newcastle, College Ln, Newcastle Upon Tyne, Tyne and Wear NE1, UK.

La estructura de la espuma, tamaño de celda y el espesor de pared, es controlado mediante las variables del proceso, tales como la fracción en volumen de partículas sólidas, la temperatura de espumado, el flujo neto de aire inyectado y el diseño del impulsor mecánico de la espuma.

Siendo éste el procedimiento que se emplea para la obtención de espumas de aluminio, existen variaciones que permiten la obtención de otras aleaciones, aunque manteniendo niveles similares en cuanto a densidad. Por ejemplo, es importante la posibilidad de alteración en el gas inyectado, pudiendo cambiar el aire, que alberga oxígeno y puede generar corrosión, por gases inertes tales como Hidrógeno o Argón, o por CO₂, aunque a cambio de aumentar el coste de fabricación.

Otro parámetro que es variado es la fracción volumétrica de las partículas cerámicas, que suelen ser carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, grafito o alúmina. Su porcentaje en volumen suele oscilar entre el 5% y el 15%, con diámetros entre 0.5 y 25 μm . El trabajo de estas

partículas a su vez dependerá de la efectividad con que se realice su mezclado entre todo el caldo metálico.

La clara ventaja que presenta este método de fabricación es la capacidad de fabricación planchas continuas, permitiendo una alta automatización y elevadas ratios de fabricación.

Las espumas obtenidas presentan unos valores de densidad en el rango de 0,069-0,54 g/cm³, con tamaños de poro entre 3 y 25 mm, y espesores de pared de 50 a 85 μm. En la fig. 3.4 se observa un ejemplo de este tipo de espumas.

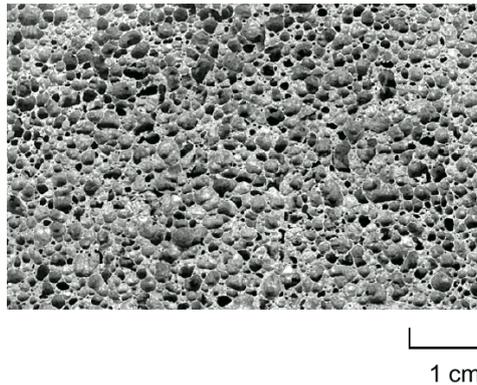


Fig. 3.4. Espuma de Aluminio obtenida mediante inyección de gas.

Imagen cortesía de John Banhart(2000), The Minerals, Metals & Materials Society, 2000.

3.2.2 Obtención mediante agente espumante.

Este nuevo método es similar al anterior, lo único que cambia es que, en lugar de inyectar aire en el caldo metálico, en éste se introduce un agente espumante que genera sin mayores esfuerzos las burbujas necesarias.

Según *Koizumi, T. et al.* [3], como agente espumante son ampliamente empleados los Hidruros de Titanio (TiH₂). El procedimiento es inicialmente similar al propuesto en el apartado anterior, pues se ha de partir de un caldo metálico al cual se han adicionado partículas cerámicas que estabilizan la espuma líquida para poder luego solidificarla sin dificultades añadidas.

Existen a su vez diferentes metodologías dentro de esta técnica según se realice la premezcla del metal base con los agentes espumantes, encontramos entre los más destacados el método de *Alporas* y el de *Fraunhofer*, que presentan sutiles diferencias en cuanto al momento y forma de adición de los Hidruros.

El agente espumante más popular es el TiH₂ debido a su temperatura de descomposición, que se encuentra cerca de la temperatura de fusión de las aleaciones de Aluminio. Sin embargo, el TiH₂ es caro y peligroso para trabajar con él. Es por ello, que están surgiendo nuevos agentes que solucionen la peligrosidad y abaraten el coste, y actualmente se encuentran en proceso de investigación alternativas como los Carbonatos de Calcio (CaCO₃).

Estos hidruros cuando alcanzan la temperatura de descomposición forman burbujas al liberar H₂, lo que genera la espuma líquida en el metal fundido, lo mismo que se supone ha de suceder con los Carbonatos, aunque estos formarían CO₂ en lugar de H₂.

Una ventaja de esta metodología respecto a la obtención mediante inyección de gas es el menor empleo de partículas cerámicas, pues es solamente requerido entre un 1-2% en volumen en comparación con el 5-15% del método anterior.

Otra diferencia clave radica en la morfología para la que es empleado, pues en esta metodología se suele trabajar con moldes, en los cuales se vierte primero el caldo que lleva disueltas las partículas estabilizadoras, y posteriormente se adicionan los hidruros, que al descomponerse aumentan el volumen del caldo hasta que éste llena el molde, ajustándose a su morfología, tal como se muestra en el esquema de la Fig. 3.5. El proceso es moderadamente rápido, concluyéndose normalmente en 15 minutos. Este hecho limita en gran medida la productividad, ya que no permite la producción en continuo.

A cambio de la productividad, con este modo de obtención de espumas se consiguen mejores calidades, y permite obtener las estructuras más homogéneas que hoy en día se encuentran en las espumas metálicas.

Las densidades que este procedimiento nos permite obtener se encuentran en el orden de 0,18-0,24 g/cm³ y con tamaños de poro que oscilan entre 2 y 10 mm. En la fig. 3.6 se observa un ejemplo de este tipo de espumas.

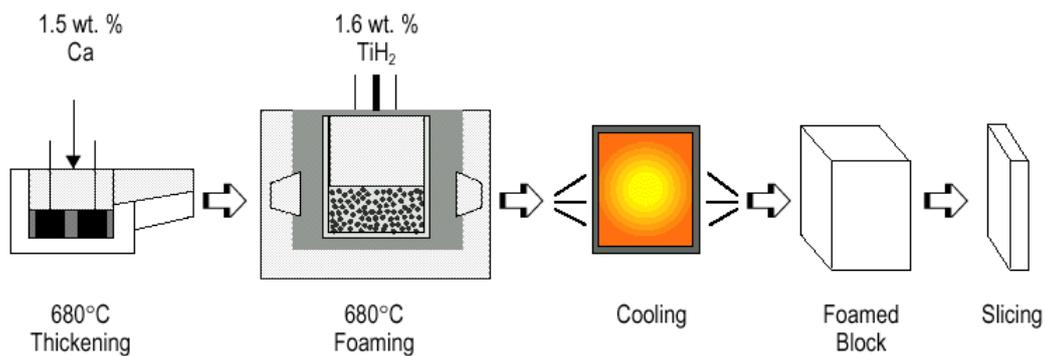


Fig. 3.5. Esquema del proceso de espumado mediante adición de agentes espumantes.

Imágen cortesía de : David Štarman (2012), foamax.cz.

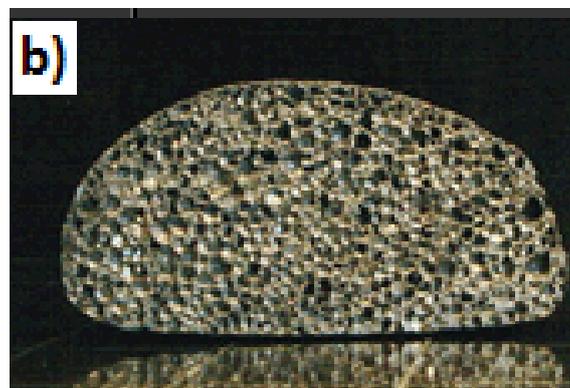


Fig. 3.6. Espuma de Zinc obtenida con agente espumante

Imágen cortesía de : Ignacio Gangoso, Trabajo Fin de Grado 2018, Espumas Metálicas de Níquel. Caracterización y Comportamiento en servicio.

3.2.3 Obtención mediante solidificación eutéctica (Gasar).

Este método fue desarrollado en 1991 años en Ucrania [4]. Este método explota el hecho de que algunos metales en estado líquido forman un sistema eutéctico con hidrógeno en estado gaseoso. Según *Banhart, J.* [5], disolviendo hidrógeno en estos metales bajo altas presiones, se consigue un caldo metálico libre de burbujas y con el hidrógeno completamente disuelto en el metal. Entonces la temperatura y la presión son reducidas, lo que fuerza al caldo a pasar por la región bifásica del eutéctico. Por debajo de la temperatura eutéctica se llega a un sólido bifásico formado por el sólido y el gas. El diagrama de fases para un eutéctico genérico puede observarse en la fig. 3.7.

Si los parámetros del proceso, ratio de enfriamiento y perfil de presiones, son escogidos de manera apropiada, el gas se acumula en forma de finas burbujas en el interior del sólido, lo que da como resultado una espuma metálica en la que el gas ocluido dentro del metal forma los diferentes poros de la estructura.

El nombre del método, *Gasar*, proviene del ruso, en el cual literalmente significa reforzado mediante gas.

La gran novedad que aporta este método es la posibilidad de realizar enfriamientos direccionales del caldo metálico, lo que permite obtener espumas con poros alargados en la dirección de enfriamiento. Este método permite la obtener poros de tamaños entre 10 μm y 10 mm de diámetro y entre 100 μm y 300 mm de longitud. La porosidad que se obtiene oscila entre el 5% y el 72%. En la fig. 3.8 se observa un ejemplo de este tipo de espumas.

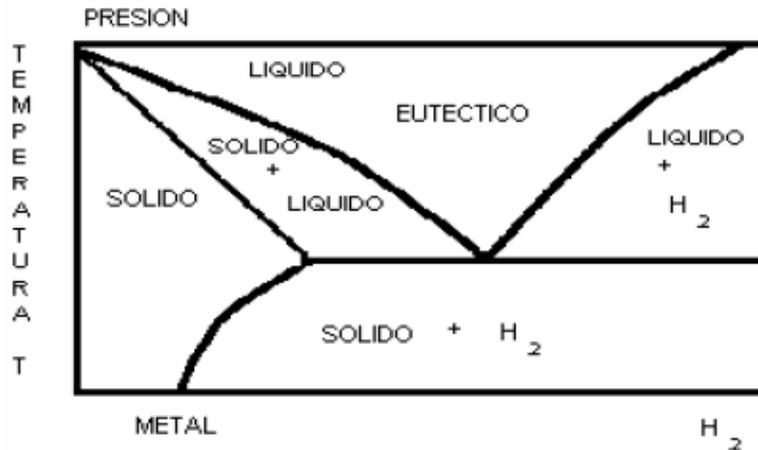


Fig. 3.7. Diagrama de fases de un metal con reacción eutéctica con hidrógeno

Imagen cortesía de : Ignacio Gangoso, Trabajo Fin de Grado 2018, *Espumas Metálicas de Níquel. Caracterización y Comportamiento en servicio.*

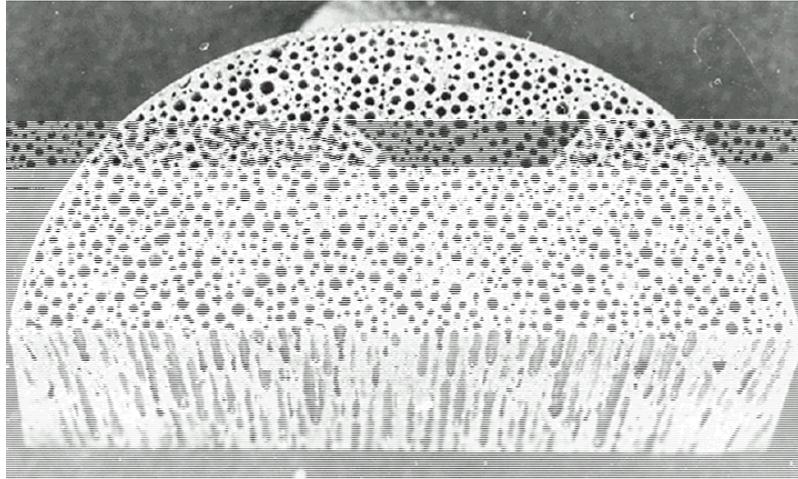


Fig. 3.8. Espuma obtenida mediante la metodología Gasar.

Imagen cortesía de John Banhart(2000), The Minerals, Metals & Materials Society, 2000.

3.2.4 Obtención mediante compactación de polvos metálicos.

Dentro del sector de fabricación de espumas metálicas a través de la pulvimetalurgia existen diferentes variantes y técnicas, cada una basada en las diferentes variantes que el trabajar con polvos metálicos ofrece. No obstante, existe un método que destaca sobre el resto de las técnicas pulvimetalúrgicas en cuanto a la fabricación de espumas se refiere y que comentamos a continuación.

Este proceso, según *Yu, C. J. et al [6]*, comienza con la mezcla de polvos metálicos, que pueden ser polvos aleados o bien polvos de los diferentes compuestos o elementos que forman parte de dicha aleación, con un agente espumante, agente que suele ser un hidróxido metálico del que un 1% es suficiente en la mayoría de los casos.

Tras conseguir la distribución homogénea del agente espumante en la matriz de polvos, la mezcla es compactada hasta alcanzar un producto denso, semi acabado ausente casi totalmente de porosidad. La compactación es lograda mediante medios mecánicos tales como aplicación de presión uniaxial, extrusión o laminado de polvos. Mayor conformado del material pre-espuma, no aún espuma, puede realizarse mediante la aplicación de las subsecuentes técnicas de conformado necesarias para tal fin.

Después del proceso de compactación, el material es calentado hasta temperaturas cercanas a las del punto de fusión del material matriz. Durante el calentamiento, el agente espumante se descompone, lo que provoca que el gas liberado durante el proceso fuerza al material densificado, la pre-espuma, a expandirse hacia una estructura altamente porosa. Un esquema del proceso puede ser observado en la fig. 3.9.

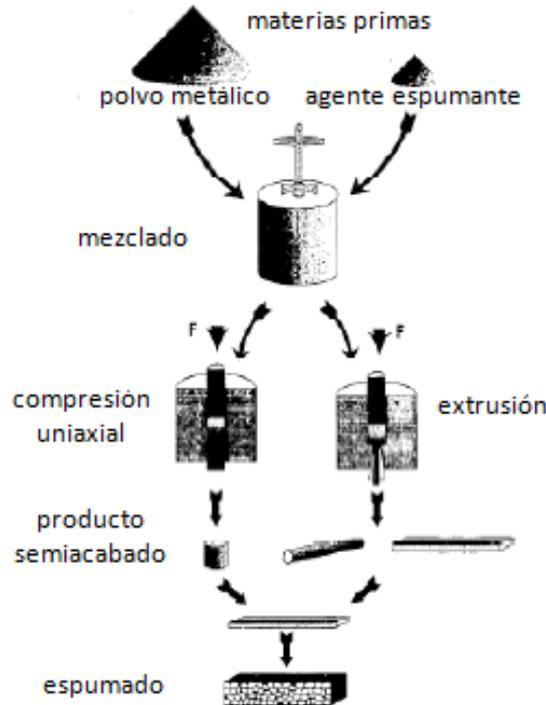


Fig. 3.9. Esquema sobre la producción de espumas mediante pulvimetalurgia y compactación de polvos.

Imágen cortesía de Yu, C. J et al. [6], *Mat Res Innovat* (1998) 2:181-188

La densidad final de la espuma puede controlarse ajustando el contenido de agente espumante, así como otros parámetros del proceso tales como la temperatura y la velocidad de calentamiento.

Existen a su vez variantes de esta misma tecnología, como es el caso de los procesos denominados como *Formgrip* o *Foamcast*, que son especializados para la producción de espumas de aleaciones de aluminio. Estos procesos difieren del original en el empleo de diferentes pretratamientos térmicos en la mezcla de polvos previa al proceso de conformado y espumado.

Esta técnica de espumado metálico permite obtener piezas con geometrías complejas, paneles tipo sándwich y perfiles huecos compuestos exclusivamente de la espuma metálica, de la cual además se controla fácilmente la densidad. La metodología es típicamente empleada con aleaciones de aluminio, zinc, estaño, plomo y acero.

Las piezas producidas bajo este método presentan una estructura de celdas cerradas y altas fracciones de porosidad, del orden del 40-90%.

3.2.5 Obtención mediante electrodeposición sobre preformas.

En el proceso de implementación de esta tecnología, según *Banhart, J. et al. [7]*, se parte del estado iónico de los metales escogidos para formar la espuma. El polvo metálico ionizado, es depositado de manera galvánica sobre una espuma polimérica con estructura de celdas abiertas. En este proceso, por tanto, el proceso de espumado no se produce directamente en el metal, sino que la estructura espumosa es pre-obtenida mediante una matriz polimérica, que es eliminada y sustituida finalmente por la espuma metálica.

La deposición galvánica en una espuma polimérica requiere que la espuma preforma polimérica presente cierta conductividad eléctrica. Esto es logrado sumergiendo en varias instancias la espuma polimérica en soluciones de grafito, o bien, recubriéndola con una fina capa conductora mediante vaporización metálica.

Tras generar la pátina conductora sobre la espuma, se procede al proceso de deposición galvánica como tal. Una vez finalizada la deposición de las partículas metálicas sobre la espuma polimérica recubierta, ésta puede ser eliminada mediante tratamiento térmico que comúnmente se conoce como quemado de la espuma.

Espumas de diferentes clases pueden ser fabricadas mediante este método, pudiendo alcanzar ratios oscilantes entre 2 y 30 celdas por cm. El metal más empleado para este tipo de tratamientos es el níquel, o aleaciones de éste con otros metales como el cromo. Este último tipo de aleaciones son sobre las que se trabaja en el presente proyecto. También pueden ser fabricadas en aleaciones de cobre. Se alcanzan valores de densidades del orden de $0.2-05 \text{ g/cm}^3$, y espesores ente 2 y 10 mm.

Es remarcable el hecho de que las aristas o *struts* de este tipo de espumas serán huecas. Esto se debe a que la estructura metálica se forma mediante la generación de una fina capa mediante la deposición galvánica. Lo que sucede es que la base sobre la que la estructura se forma es quemada, quedando remanente únicamente la estructura externa metálica generada, la coraza formada en torno a la preforma de la espuma polimérica.

Es complicado observar en un microscopio el interior hueco de las aristas, ya que, durante el cortado de las espumas para su análisis bajo el microscopio, los *struts* se cierran por el efecto de cizalladura del corte. En la fig. 3.10, b), se puede observar una pequeña rotura ocurrida en un punto de conexión entre aristas que permite ver el interior hueco.

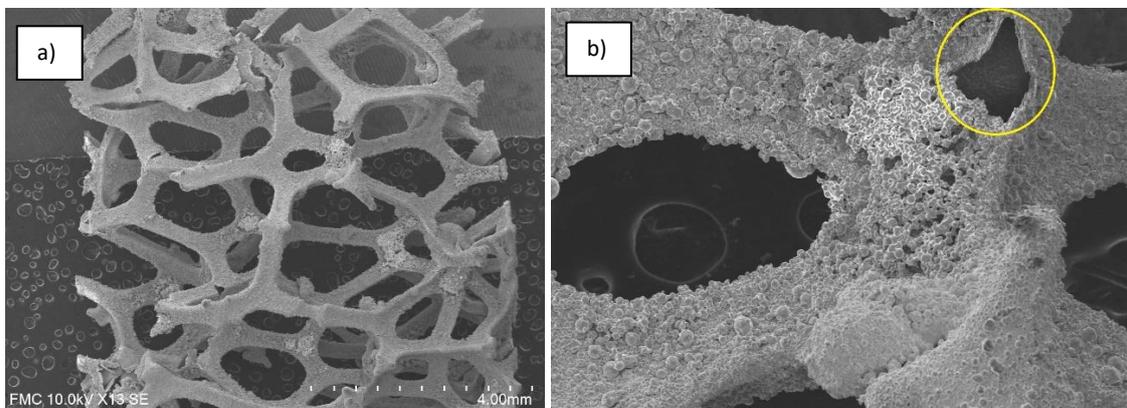


Fig. 3.10. Imágenes de espuma de aleación de Ni obtenida mediante SEM. a) Porción de espuma completa. b) Detalle de una pequeña rotura de un *strut*.

Imágenes cortesía del departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

4 APLICACIONES DE LAS ESPUMAS METÁLICAS.

Tal como se ha expuesto a lo largo de este documento, hoy en día existe un número muy elevado de variantes de espumas en el mercado de la metalurgia. Esta variabilidad se encuentra debido a las diferentes posibilidades de control de las variables propias de cada proceso de fabricación de espumas. Es relativamente sencillo controlar y alterar las propiedades estructurales de una espuma durante su fabricación, ya que simplemente adicionado antes los agentes espumantes, aplicando algún pretratamiento térmico, variando la velocidad de calentamiento o la forma de ejercer esfuerzos de compresión, etc. se consigue alterar fácilmente parámetros tales como el tamaño y forma del poro, que resultan fundamentales en cuanto a propiedades macroscópicas de la espuma se refiere.

Esta ingente ventana de oportunidades que el mercado ofrecen permite encontrar una espuma que se adapte a las necesidades de casi cualquier eventual aplicación en la que la implementación de una pieza o estructura aligerada mediante espumas pueda ser beneficioso.

Tal como se ha comentado, el efecto sinérgico provocado por la unión de características fisicoquímicas del material base junto con las propiedades estructurales propias de las espumas hacen de estos materiales metálicos los ideales para aplicaciones en las que son necesarias altas propiedades funcionales, pero no estructurales, es decir se requieren las propiedades físicas y químicas del material (conductividad, punto de fusión...) en lugar de las resistentes (límite elástico, dureza...). También presentan cualidades sumamente positivas ante aplicaciones de absorción de energía y vibraciones, de aislamiento acústico y térmico, filtración, estructuras tipo panel aligeradas, etc. Como conclusión cabe destacar que las espumas metálicas son aún, pese a sus asombrosas características, materiales infrautilizados a nivel industrial. Esta falta de utilización reside en la lacra que supone su desconocimiento. Es típico al realizar un diseño metalúrgico para una determinada aplicación recurrir a los materiales que más familiares y conocidos resultan, dado que su profundo conocimiento y tradición aporta seguridad sobre su ulterior comportamiento en servicio. Ello sumado a la incapacidad de las espumas de competir en costes con sus materiales homónimos con estructura sólida, acentúa aún más su baja utilidad [8].

No obstante, el buen comportamiento en servicio observado en las espumas, así como los continuos estudios e investigaciones que se realizan a lo largo de todo el mundo, hacen prever que a corto-medio plazo, desaparecerá el fuerte desconocimiento industrial existente. Respecto a la lacra de los costes de fabricación, su solución pasa por el punto anterior, pues todo producto encuentra su abaratamiento en las grandes producciones industriales, las cuales únicamente se justifican ante perspectivas de creciente interés de los mercados por el producto a industrializar.

A continuación, se procede a profundizar en aquellos sectores en los que las espumas metálicas han demostrado ya un buen comportamiento en servicio y en los que se prevé que pueden tener una mayor implantación.

4.1 APLICACIONES EN EL SECTOR DEL TRANSPORTE.

El sector del transporte lo podemos asociar a cuatro medios de transporte principalmente. Éstos son los medios terrestres, vehículos y transporte ferroviario; aéreos, aviones esencialmente; y marítimos.

En las últimas décadas ha ido evolucionando un fenómeno de concienciación global sobre la contaminación del planeta y su atmósfera. Al mismo tiempo se ha producido un continuo crecimiento en el coste de la energía. Ambos hechos, han provocado que el sector del transporte haya buscado la minimización del consumo energético, dado a su coste directo en la utilización y a su coste asociado de contaminación atmosférica, bien durante su consumo, bien durante su generación.

En primera instancia el sector del transporte ha buscado la máxima eficiencia obtenible de cada *Jule* de energía consumida. Para ello los diferentes motores han ido evolucionando hacia tasas de mayores eficiencias, incluyendo en este desarrollo los inicios de implementación del motor eléctrico en los medios de transporte.

Lo que sucede es que la curva que relaciona el esfuerzo invertido en la mejora con las propias mejoras es asintótica, y en estos momentos la mejora de la eficiencia energética de los diferentes motores está cercana a la comentada asíntota. Esto genera que una reducida mejora en el motor presenta un coste sumamente elevado.

Debido a este factor, el sector del transporte, de cara a reducir la demanda energética, lo que ha buscado es minimizar el peso desplazado. Esto quiere decir que se buscan fórmulas que permitan reducir el peso de los vehículos, aviones, o barcos, ya que un menor peso supone, entre otras muchas cosas una reducción en la inercia, y, por ende, una reducción en la energía cinética del sistema. Energía que, evidentemente, debe ser suministrada al sistema de manera externa.

Es en este punto donde entran en juego las espumas metálicas según *Cardoso, E. [9]*, pues como se ha comentado a lo largo de este proyecto, la principal característica, y común a los diferentes tipos de espumas, es la reducida densidad que presentan junto con un mantenimiento de propiedades fisicoquímicas.

Es por ello por lo que las espumas empiezan a tener una cierta importancia en el sector del transporte en cuanto a aligeramiento se refiere. De hecho, según *Wojdyla, B. [10]* si nos fijamos en el sector más importante del transporte, el automovilístico, encontramos que algunas de las grandes empresas como *BMW* o *Audi* están incorporando espumas en sus modelos más destacados.

Es decir, las espumas están empezando a ser un elemento diferenciador para las grandes marcas de vehículos, un factor de calidad diferenciador. Este hecho es remarcable, pues es de este modo como la mayoría de los grandes inventos de la automoción, hoy en día presentes en casi todos los vehículos, comenzaron su recorrido en esta industria. Este es el ejemplo de elementos o sistemas tan cotidianos como la dirección asistida, el sistema de frenada *ABS*, los elevadores eléctricos, etc.

No obstante, pese a la importancia de la reducción del peso en la industria actual del transporte, es también notoria la sempiterna búsqueda de mayores medidas de seguridad durante el transporte.

El mayor y más grave factor de riesgo en los diferentes medios de transporte se encuentra en la posibilidad de una eventual colisión, sin importar en este punto el factor origen o provocador de dicha colisión (despiste humano, descarrilamiento...). Por tanto, para tratar de minimizar al máximo las consecuencias de una colisión, lo que se busca es maximizar las propiedades resilientes del sistema.

Cuando un sistema trabaja en condiciones normales o de diseño, las características importantes son las resistentes (límite elástico, dureza, módulo de Young), que están asociadas con una aplicación de cargas moderadas, previstas y de aplicación lenta.

Sin embargo, ante una colisión no se encuentran cargas con tales características, sino que se da una situación anómala, con una aplicación de cargas brusca y de valores elevados. Esto provoca que ante este tipo de situaciones las características resilientes (absorción de energía, resiliencia, capacidad de deformación...) resulten más importantes.

Precisamente este es otro de los puntos fuertes de las espumas metálicas, ya que como se viene comentando a lo largo de este documento, las espumas destacan por su capacidad de absorción de energía, esto es por sus capacidades resilientes. Por tanto, las espumas se convierten en un interesantísimo material a emplear en la industria del transporte de acuerdo con minimizar al máximo los efectos de colisiones. En la fig. 4.1 se observa un esquema que ilustra las zonas de un vehículo que absorben energía en un impacto, y por tanto, en las cuales la introducción de una espuma metálica resultaría beneficioso.

En verdad, espumas metálicas ya son ampliamente empleadas para este motivo. La marca de vehículos de competición *Karmann*, según *Srivastava, V. C. [11]* fabrica automóviles con bastidores, parachoques y otros elementos destinados a la absorción de impactos parcialmente fabricados en espuma metálica.

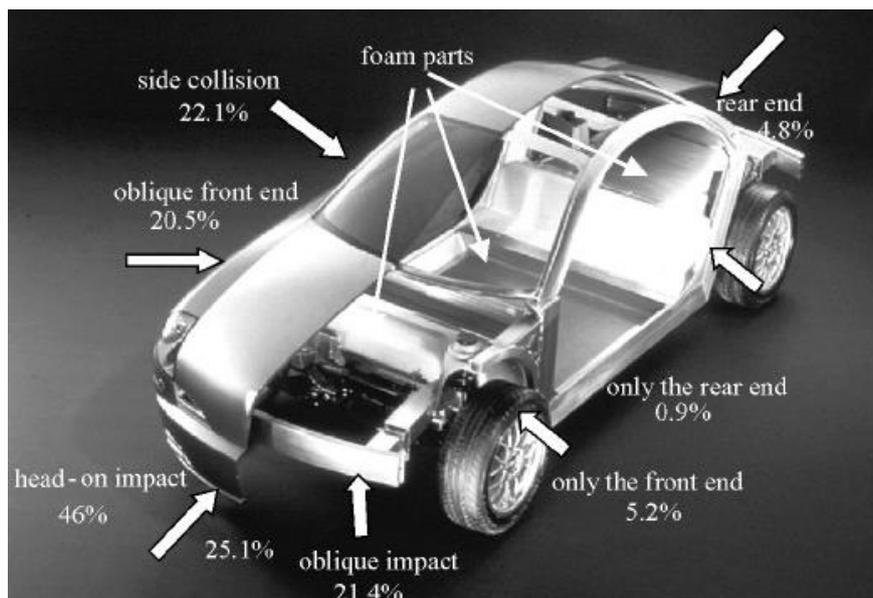


Fig. 4.1. Esquema de la implementación de espumas metálicas para la absorción de impactos en vehículo de la marca *Karmann*.

Imagen cortesía de *Srivastava, V. C. [11]*.

Aunque los ejemplos comentados se refieran exclusivamente al sector automóvil, no es menos cierta su expansión en el resto de transportes, resultando habitual la fabricación del morro de los trenes de alta velocidad mediante espumas metálicas, dada la imperiosa necesidad de esta parte del tren de absorber energía en una posible colisión frontal [12]. En la fig. 4.2 se observa un ejemplo de esta aplicación.



Fig. 4.2. Morro de tren de alta velocidad fabricado en espuma de aluminio.

Imagen cortesía Kornei, K. [12], Fraunhofer/WU.

En el sector aeroespacial los paneles tipo sándwich fabricados mediante espumas de aluminio están comenzando a sustituir a los tradicionales panales de abeja, ya que estos últimos ofrecen peores rendimientos con un coste más elevado. Además, las características de las espumas permiten un mejor insonorizado de la cabina de los aviones, así como se comportan mucho mejor ante situaciones de incendios.

Según *Srivastava, V. C. et al [8]*, el sector del transporte supone más del 26% del mercado total de espumas metálicas a nivel global. Es decir, más de una de cada cuatro espumas metálicas puestas en servicio lo hacen en el sector del transporte. Esto hace de este sector el más importante para las espumas sin ningún tipo de dudas.

4.2 APLICACIONES MILITARES.

Tal como se ha comentado en el anterior apartado, las espumas metálicas presentan unas grandísimas cualidades resilientes y de absorción de energía de manera rápida. También se expuso que estas propiedades hacen a las espumas ideales en el ámbito de la seguridad.

Según *García-Moreno, F. [13]*, el sector militar se encuentra sumamente interesado en el sector de la seguridad personal, y por ende en la posible implementación de espumas metálicas dado su óptimo comportamiento en este tipo de aplicaciones.

La relación entre aplicaciones militares y requerimientos de propiedades resilientes es incuestionable, pues precisamente todos los sistemas empleados por los diferentes ejércitos del mundo están especialmente diseñados para ser robustos. Cualquier desarrollo militar que vaya a ser utilizado en exteriores, es decir, en una eventual campaña militar o campo de batalla ha de presentar excelentes características para sobrevivir a impactos.

Es fácil imaginar las diferentes vicisitudes que un entorno militar ofrece, y prácticamente todas ellas se caracterizan por provocar impactos o aplicaciones de grandes cargas en muy reducidos espacios de tiempo, como es el caso del impacto de cualquier tipo de proyectil balístico, explosión de cualquier elemento explosivo o deflagración de cualquier sistema.

Es por ello que se hace vital en el sector encontrar aquellos materiales, que sin ser pesados y siendo fácilmente transportables y conformables, absorban la máxima energía posible ante situaciones tan bruscas como las comentadas. Esta necesidad, aunque debido a diferentes causas, es idéntico al que se encontraba en el sector del transporte, por lo que la solución también es común: espumas metálicas.

Según *García-Moreno, F. [13]*, es por ello por lo que, dentro de las partidas de investigación militar de diferentes armadas del mundo, es posible encontrar partidas destinadas a la investigación o al apoyo investigativo al menos, sobre las espumas metálicas. No obstante, dado el carácter confidencial que posee todo asunto concerniente al mundo militar, no es sencillo encontrar información fehaciente sobre los fundamentos mismos de estas investigaciones.

No obstante, si que existe constancia suficiente sobre las investigaciones comentadas, pues diferentes aplicaciones han sido descubiertas, como la implementación de espumas en chalecos antibalas, el reforzado de suelo de helicópteros mediante espumas para la absorción de posibles impactos recibidos durante el vuelo o la construcción de dispositivos para la explosión controlada de artificios de manera que absorban la energía liberada en la explosión. En la fig. 4.3 se observa un test en el cual se pone a prueba la resistencia de la espuma metálica ante una explosión.



Fig. 4.3. Imagen de espuma de aluminio momentos antes de ser sometida a un test para comprobar su comportamiento ante una explosión controlada.

Imagen cortesía de García-Moreno, F. [13].

4.3 APLICACIONES EN FILTRADO E INTERCAMBIO DE CALOR.

Casi todas las aplicaciones constatadas hasta el momento en el presente documento han versado sobre espumas de estructura de celda cerrada. No obstante, también existe un amplio rango de aplicación para espumas de celdas abiertas.

Una de las principales propiedades de estas espumas abiertas es la alta superficie activa que presentan en relación con su peso. Es decir, su superficie específica es elevadísima en comparación con el estado sólido tradicional del material. Este hecho hace ideal las espumas para aplicaciones en las que la superficie de intercambio entra en acción.

Este es el caso de los intercambiadores de calor, en los cuales lo que siempre se pretende es aumentar la superficie de contacto entre elemento frío y caliente con el mínimo material

posible, de cara a abaratar el coste y reducir el peso. Esta propiedad junto con la de conductividad eléctrica hacen de las espumas unos excelentes candidatos a funcionar como elementos de transmisión de calor generado mediante efecto *Joule* a un fluido que atraviese dicha espuma. También es posible conseguir lo contrario, conectar la espuma a una fuente fría de forma que retire calor del fluido cediéndolo al foco frío.

La distribución estocástica de la estructura y el tamaño variable de los poros, aunque controlable, hace a las espumas ideales para ser empleadas como elementos filtrantes. El control del tamaño de poro determinará el tamaño de partículas que el filtro, es decir, la espuma, dejará fluir a su través. Además, su estructura de apariencia aleatoria ayuda a que estos filtros se obturen menos frecuentemente que los tradicionales de redes ortogonales, aunque también es cierto que dificulta su posterior limpieza. En la fig. 4.4 se observan filtros comerciales ejecutados en espuma metálica.

No obstante, este último factor no limita su aplicación, pues hoy en día en la industria es frecuente trabajar con sistemas en paralelo, de modo que cuando se necesita realizar el mantenimiento de un determinado subsistema, como puede ser el de filtrado, se implementa un segundo subsistema idéntico que permite no parar el sistema productivo durante el grueso del mantenimiento. Esto quiere decir que, si una espuma tarda más en saturarse, requerirá menos paradas para su cambio, y aunque cueste más su arreglo, este se podrá realizar sin problema mientras funciona el segundo subsistema.



Fig. 4.4. Imagen de espumas de aluminio de celda abierta fabricadas para actuar como elementos filtrantes.

Imagen cortesía de la compañía Exxentis, a través de www.exxentis.co.uk/porous-aluminium-applications/

4.4 APLICACIONES EN AISLAMIENTO ACÚSTICO.

Tal como se viene comentando, las espumas metálicas resultan excelentes materiales para la absorción de energía, lo que, entre otras características, las hace óptimas para multitud de novedosas aplicaciones.

Resulta que el sonido no es más que una onda mecánica desplazándose a través de un medio físico. Como es conocido, las ondas mecánicas se desplazan mejor en medios sólidos que fluidos, dada la más estrecha conexión entre los átomos y moléculas en este estado.

Si estudiamos la estructura de una espuma, tal como se ha comentado, se observa que es en su mayoría hueca, es decir, el sólido presenta oquedades en las que un fluido, un gas normalmente, se encuentra inmerso. Esto provoca que una onda mecánica que tenga que atravesar una espuma, no pueda desplazarse realmente longitudinalmente a su través. En su lugar, la onda se verá obligada a variar su dirección de propagación según cambian las paredes de la espuma, o a refractarse cambiando del medio sólido al gas. Lo que sucede, es que, a lo largo del desplazamiento de la onda, está va mitigando su intensidad según el medio en el que se desplaza absorbe energía. Esta absorción de energía es mayor en fluidos que en sólidos.

Es por ello por lo que las espumas presentan tan buen comportamiento en cuanto a aislamiento acústico, pues las ondas sonoras deben recorrer una distancia sólida muy elevada en comparación con el espesor del material a atravesar. Es decir, tienen que recorrer las diferentes ramificaciones de la espuma en lugar de atravesar transversalmente dicha espuma. Este hecho es el que provoca la alta absorción de la energía sonora en la espuma.

Las comentadas cualidades, sumado a las características resistentes y de seguridad que ofrecen, supone un incentivo más en su utilización estructural en todo tipo de aplicaciones. Por ejemplo, en el caso de las paredes de una cabina de avión, la espuma aporta el buen comportamiento estructural necesario para tal aplicación, pero además permite al mismo tiempo sin la adición de mayores materiales insonorizar de manera efectiva la cabina, de cara a evitar la penetración del molesto ruido proveniente de los motores de reacción. Otra aplicación la encontramos en cubiertas de salas o edificaciones habilitadas para albergar espectáculos en los cuales un correcto control de la reverberación y propagación del sonido es necesario, tal como se observa en la fig. 4.5.

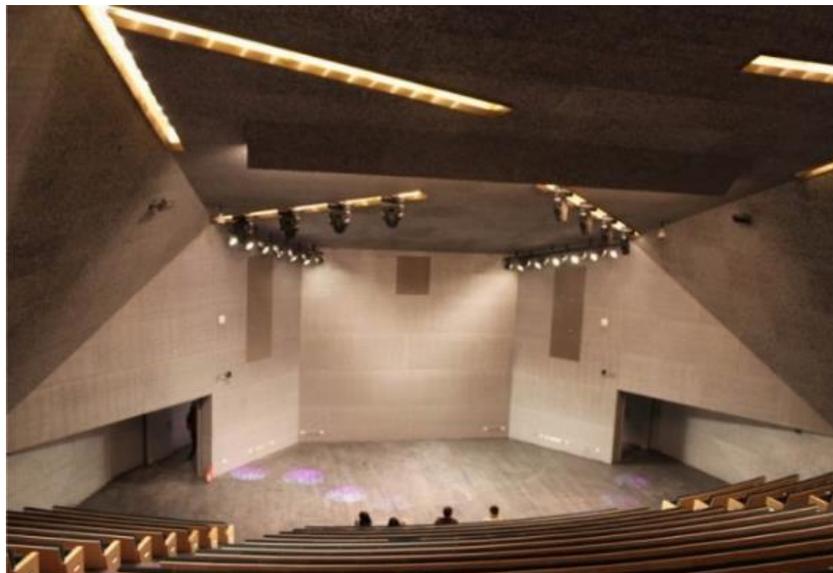


Fig. 4.5. Imagen de auditorio cuyo techo está construido en paneles de espuma de aluminio para el control sonoro.

Imagen cortesía de Cymat a través de García-Moreno, F. [13].

4.5 APLICACIONES BIOMÉDICAS.

Según *Matassi, F. [14]*, es importante también la aplicación de las espumas en el sector biomédico, en cuanto a la fabricación de prótesis de huesos se refiere.

Tradicionalmente estas prótesis han sido construidas en aceros inoxidable austeníticos, aleaciones de titanio-aluminio-vanadio o de cromo-cobalto-molibdeno. No obstante, estas aleaciones metálicas en su estado sólido tradicional presentan la gran desventaja de poseer un módulo elástico radicalmente diferente al del hueso humano. Estas aleaciones presentan valores de 210, 110 y 240 GPa, mientras que los huesos lo presentan en un rango de un orden menor, del orden de 10-20 GPa. Esto provoca que al final, tras su puesta en servicio, hueso y metal sufran desgastes y elongaciones disimilares, lo que acaba provocando el fallo de la prótesis.

Este hecho es algo que se ha conseguido solventar mediante la aplicación de espumas de titanio, pues aumentando y controlando la porosidad del material se ha conseguido reducir el límite elástico de la espuma metálica hasta magnitudes similares a las del hueso, generando que ambos, hueso y espuma, trabajen y sufran de forma similar, garantizando una óptima compatibilidad entre ambos. En la fig. 4.6 se observa la implementación de esta aplicación en un caso real.

Además, el hecho de realizar la unión entre hueso y prótesis mediante una espuma supone que se permite al hueso crecer alrededor de la espuma metálica, lo que mejora la unión entre ambos. Esta mejorada unión hueso-prótesis permite una mejor transmisión y distribución de cargas, que aumenta la vida útil de la prótesis y optimiza su funcionamiento y compatibilidad.

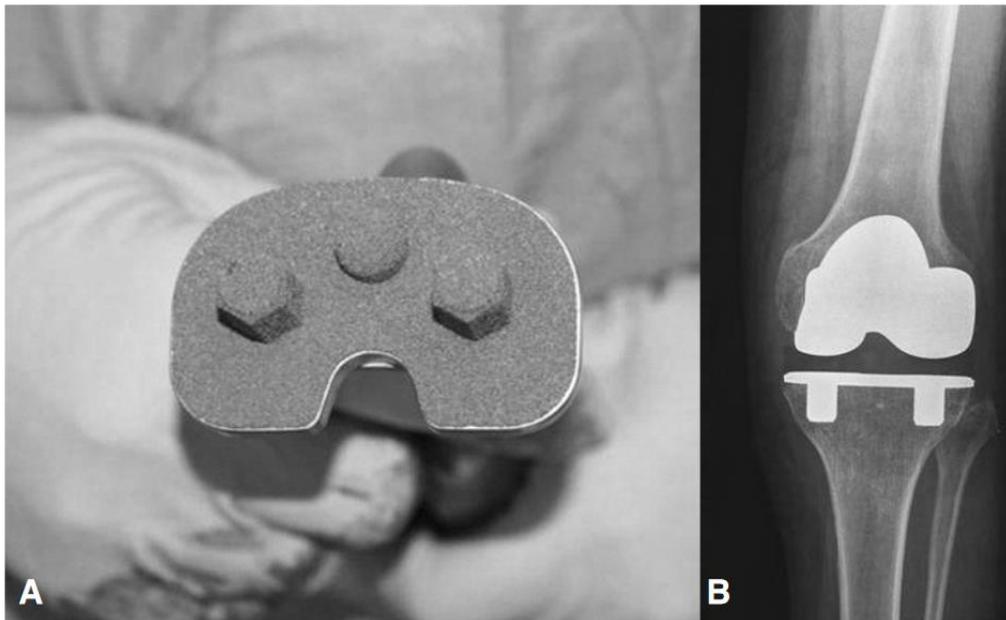


Fig. 4.6. Imagen de espuma de aleación de titanio empleada en una prótesis ósea. a) Pieza antes de ser implantada. b) Radiografía de la pieza una vez implantada

Imagen cortesía de Matassi, F. et al. [14].

4.6 OTRAS APLICACIONES

En los subapartados anteriores se han descrito los sectores y aplicaciones en los que las espumas metálicas tienen una mayor presencia, bien por su elevada industrialización en este momento, bien por el alto potencial que se les atribuye para dichas aplicaciones concretas.

No obstante, existe un numerosísimo abanico de posibles aplicaciones aún por descubrir o en la cuales aumentar la presencia, ya que el empleo e industrialización de las espumas metálicas es algo muy reciente, que solo ha empezado a cobrar cierta relevancia en la última década.

Un ejemplo claro de otro campo en el que se encuentran aplicaciones de espumas metálicas según *García-Moreno, F.* [13] es el sector deportivo. Este sector está comenzando a incluir espumas metálicas en sus artículos de gama alta dadas las altas características mecánicas que aportan unidas al aligeramiento que permiten, factor siempre determinante en el mundo del deporte.

No obstante, por el momento no es un sector que cobre especial relevancia, pues únicamente son empleadas en los artículos de gama alta como elemento diferenciador, como pueden ser palos de golf de alta calidad y espinilleras en fútbol. Las espumas son implementadas en este tipo particular de aplicación ya que es habitual que, en asuntos de entretenimiento, como los deportivos, el coste pierda su papel principal como limitador de aplicación, cediéndole el protagonismo a la hora de seleccionar un producto a las cualidades que éste permite obtener.

Otras aplicaciones que están siendo investigadas son el uso de espumas para la deposición de catalizadores dada la alta superficie activa, como aislantes térmicos, o como electrodos en diferentes tipos de baterías que permitan reducir peso y la presencia de corrientes parásitas.

5 ESPUMAS DE NÍQUEL

En el presente estudio se investigan las propiedades de espumas metálicas de aleaciones de níquel, su comportamiento a alta temperatura en que pueda presentarse oxidación y su comportamiento en ambientes agresivos en los que pueda presentarse corrosión. Es por ello por lo que a continuación el presente documento se centra en este elemento químico, así como en las espumas sujeto de este proyecto.

5.1 NÍQUEL COMO ELEMENTO METÁLICO.

El níquel posee un color blanco-plateado y brillante, es duro y dúctil y su precio es bastante elevado [15]. Como muchos otros metales es un bastante buen conductor eléctrico y térmico. En sus compuestos más típicos el níquel es bivalente, aunque en determinadas circunstancias puede presentar otras valencias. Cuando el níquel forma compuestos, éstos normalmente presentan un color verdoso o azulado. Ante medios ácidos el níquel se disuelve, pero al igual que el hierro, forma capas pasivas si recibe determinados tratamientos, como la inmersión en ácido nítrico.

5.1.1 Aplicaciones en la industria

El níquel es escasamente empleado en solitario, de hecho, su principal uso industrial reside en su aplicación en forma de aleaciones. Las aleaciones de níquel se caracterizan por su resistencia, ductilidad y resistencia a la corrosión y altas temperaturas. En torno al 65% del níquel consumido en occidente es usado para fabricar aceros inoxidable, tal como muestra el gráfico de la fig. 5.1. Los aceros inoxidable presentan una composición típica con 18% de cromo y un 8% de níquel. El 12% del níquel consumido a nivel mundial es empleado para fabricar superaleaciones, y el restante 23% se reparte entre otras aleaciones aceradas, baterías recargables, catalizadores y otros químicos, fabricación de moneda, productos de fundición y recubrimientos de otros productos.

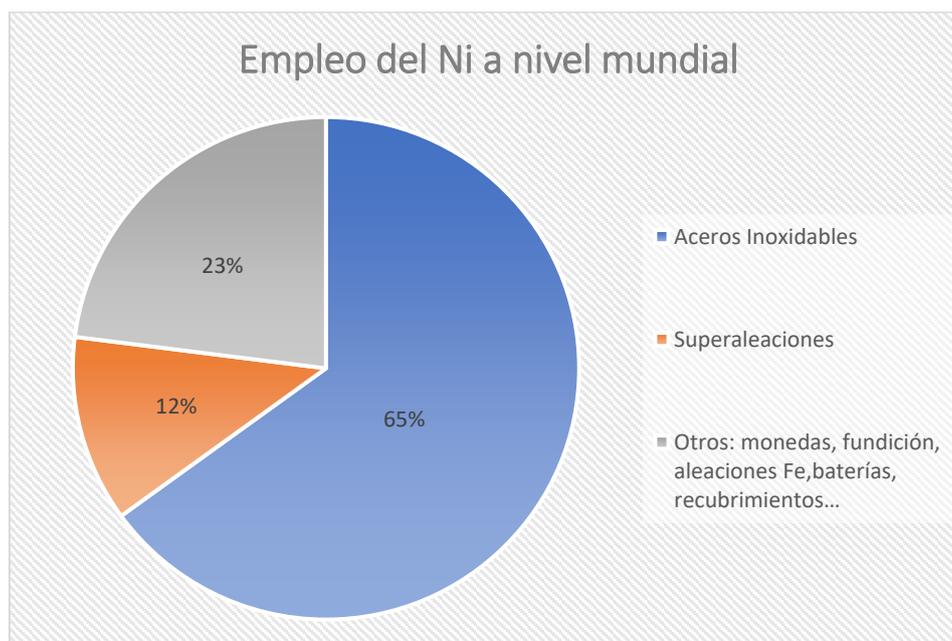


Fig. 5.1. Gráfico resumen del empleo del Ni a nivel industrial.

Imagen propia.

El níquel es un metal que resulta sencillo de trabajar y puede ser trefilado para fabricar cable. Resiste la corrosión incluso a altas temperaturas, y por esta razón es muy empleado en turbinas de gas y motores a reacción de cohetes. El metal *Monel* es una aleación de níquel y cobre (70% Ni, 30% Cu), dura y que resiste muy bien la corrosión en ambientes salinos, por lo que es una aleación ideal para los sistemas de propulsión de embarcaciones en general, así como para plantas desalinizadoras.

5.1.2 Efectos del níquel sobre la salud.

Como se ha explicado, las principales aplicaciones del níquel las encontramos en el sector siderometalúrgico. No obstante, en los alimentos podemos también encontrarlos. Por ejemplo, en grasas y chocolate podemos encontrar cantidades relativamente altas. Los contenidos de níquel se verán aumentados cuando los alimentos hayan sido obtenidos a través de cultivos en suelos contaminados, dado que las plantas en general tienden a poseer este elemento. También se encuentran altos contenidos de níquel en los detergentes habituales.

Las personas son expuestas al níquel por vía alimenticia, respiratoria y por la presencia de este elemento en aguas poco puras. Fumar es otro factor que incrementa notablemente los niveles de níquel en el cuerpo humano.

El cuerpo humano necesita de pequeñas cantidades de níquel para su correcto funcionamiento, no obstante, la exposición a altas concentraciones puede resultar en efectos adversos para la salud en forma de cáncer de pulmón, de nariz, de laringe y de próstata; en mareos y vómitos si se es expuesto a níquel en estado gaseoso, embolias pulmonares, fallos respiratorios, malformaciones en fetos, asma y bronquitis crónica, alergias y erupciones cutáneas y por último problemas cardiovasculares [15][16].

De facto, el níquel es catalogado bajo el *NTP* (Programa Nacional de Toxicología por sus siglas en inglés) como un elemento del grupo 1, de los considerados como cancerígenos por poseer de suficiente conocimiento como para asegurar su influencia en el desarrollo de cáncer.

No obstante, el mero hecho de trabajar con níquel no supone un riesgo inmediato para la salud, pues normalmente el contacto es leve, en bajas concentraciones y no en su estado más peligroso (gaseoso).

El níquel a su vez puede afectar negativamente a la salud a través del desarrollo de alergias a este material. Existen ejemplos de personas que, tras el contacto con níquel o aleaciones de altas con altos ratios de composición, han desarrollado una alergia, que puede variar su gravedad y síntomas. Incluyendo desde problemas respiratorios a erupciones cutáneas.

5.1.3 Efectos sobre el medio ambiente.

El níquel es liberado a la atmosfera principalmente a través de plantas generadoras de electricidad y del incinerado de residuos. Después de su liberación el níquel acabará depositándose sobre la tierra o cayendo tras reaccionar químicamente con las gotas de agua durante la lluvia. Normalmente la eliminación del níquel del aire requiere de largos periodos de tiempo. El níquel también puede ser liberado y disuelto en aguas a través del vertido de aguas residuales.

Normalmente, el níquel se depositará sobre el suelo y perderá toda movilidad, sin embargo, en tierras ácidas reaccionará químicamente aumentando su movilidad, aumentando la posibilidad de que acabe contaminando aguas residuales.

No existen datos fehacientes de cómo afecta el níquel a otros organismos que no sean los humanos, por lo que es difícil de catalogar sus efectos sobre los diferentes ecosistemas, aunque se cree que la proliferación de algas puede verse dificultada por la presencia de este elemento en el agua. En cuanto a la fauna, se cree que afecta en manera similar a los humanos, siendo un potencial agente cancerígeno [15].

No obstante, el níquel no tiende a acumularse en los seres vivos, por lo que sus efectos provocados por la contaminación no se verán magnificados por la cadena alimenticia.

5.2 ESPUMAS DE NÍQUEL

Las espumas de níquel son principalmente fabricadas mediante técnicas pulvimetalúrgicas. Principalmente se obtienen a través de la electrodeposición de la mezcla de polvos de la aleación de níquel sobre una preforma ejecutada en una espuma de poliuretano que es posteriormente eliminada mediante su quemado. Por lo tanto, en las espumas de níquel se encuentran espumas de estructura abierta y estocástica, que, aunque presenta características resistentes algo menores a los materiales celulares cerrados, permite su empleo en un rango de aplicaciones mayor, especialmente en aquellas aplicaciones en las que intervienen fluidos que atraviesan la espuma [17]. Es también destacable que estas espumas tendrán sus *struts* aristas huecos, ya que la espuma metálica final se forma antes de quemar el poliuretano.

Existe otra popular variante al método de fabricación propuesto arriba. Es común también primero obtener la espuma metálica en base exclusivamente níquel, incluyendo el quemado de la espuma polimérica. Posteriormente se electro depositan el resto de elementos que se quiere formen parte de la aleación sobre la espuma primigenia base níquel, para después aplicar un tratamiento térmico que permita la difusión de estos elementos en la espuma. Este modo de fabricación tiene la ventaja de que puede suponer un abaratamiento a la hora de confeccionar espumas con diferentes composiciones, pues la espuma base de níquel se puede fabricar de manera más automatizada y en tiradas más largas, lo cual abarata el proceso, para posteriormente modificar su composición al gusto.

La desventaja que acarrear es que no permiten una total difusión de los elementos en la espuma, existiendo gradientes de concentración de la composición a lo largo de las paredes de los *struts*, tal como se aprecia en la fig. 5.2.

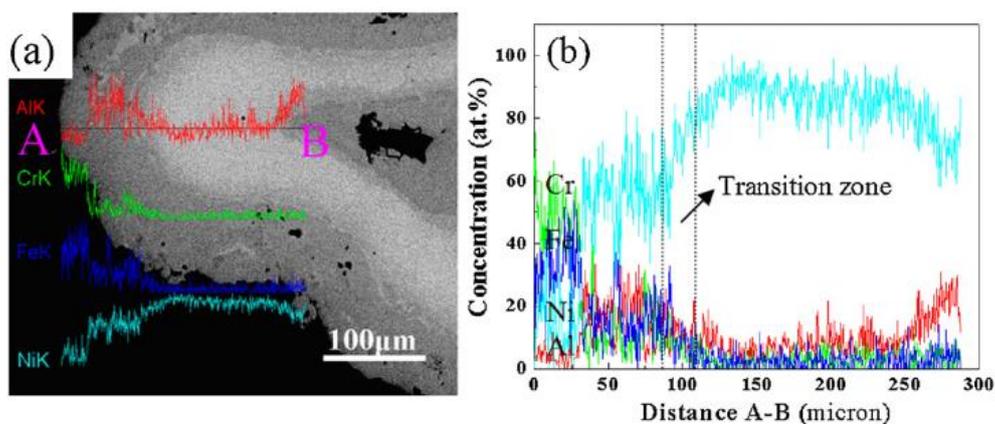


Fig. 5.2. a) Imagen de la sección transversal de una porción de *strut* de espuma Ni-18.8Cr-11.3Fe-7.7Al tras 8h de tratamiento de difusión a 1080 °C. b) Perfil de concentraciones de Ni, Fe, Cr y Al a lo largo de la pared del *strut* (Ni en azul claro, Fe azul oscuro, Cr verde y Al rojo).

Imagen cortesía de Pang, Q. et al. [17].

Otro importante factor es el hecho de que la superficie de los *struts* de la espuma presentará una alta rugosidad, tal como se aprecia en la fig. 5.3, lo cual aumenta aún más la superficie activa de la espuma, hecho que puede ser beneficioso o perjudicial según la aplicación a implementar.

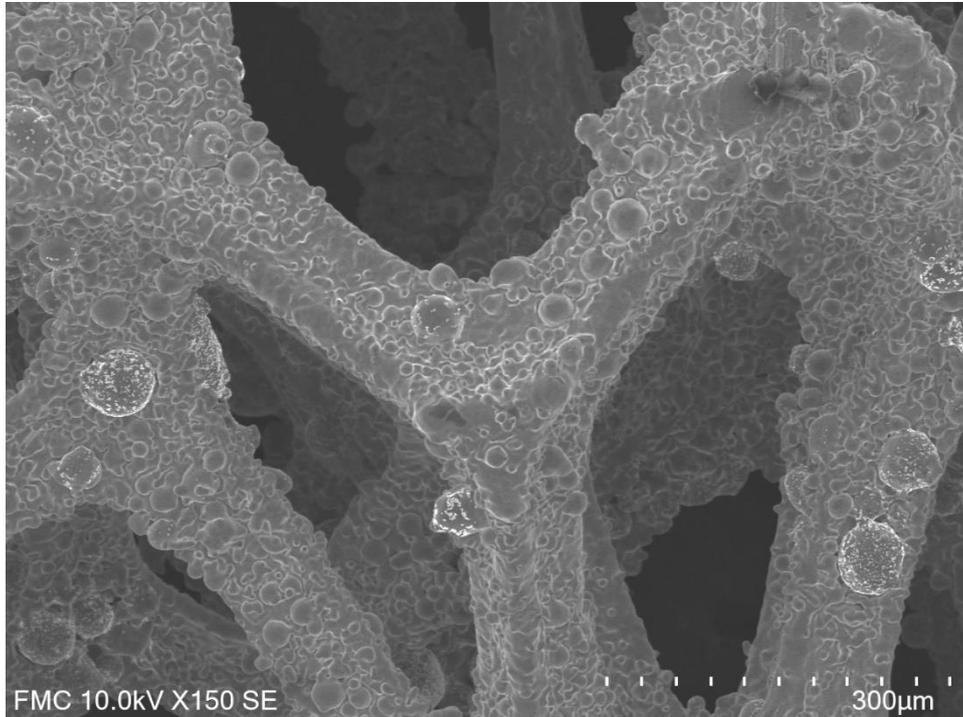


Fig. 5.3. a) Imagen SEM de espuma Ni-Cr-Al obtenida mediante electrodeposición a 150 aumentos.

Imagen cortesía del departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

En las espumas de Níquel encontramos eminentemente aleaciones de níquel-aluminio, níquel-cromo-aluminio, níquel-hierro-cromo-aluminio y estas aleaciones con además niobio, titanio y vanadio [17][18].

Las espumas de níquel se caracterizan funcionalmente por los mismos motivos que el níquel como elemento metálico. Presentan características mecánicas altas, considerando que son espumas de estructura abierta; presentan una alta resistencia a la corrosión incluso a elevadas temperaturas y pueden trabajar a altas temperaturas.

En cuanto al comportamiento anticorrosivo cabe decir que se comportan en cierto modo algo peor que el níquel sólido tradicional, pues al presentar una estructura de celda abierta, esto provoca que presenten una elevada superficie activa sobre la que la corrosión pueda ocurrir. Como se ha comentado, es esperable que las espumas presenten cierto grado de disolución en ambientes ácidos y posteriormente se pasiven. También desde el punto de vista del comportamiento a alta temperatura la mayor superficie activa puede ser más problemática desde el punto de vista de la oxidación.

5.3 APLICACIONES DE LAS ESPUMAS DE NÍQUEL.

Las espumas metálicas de níquel resultan bastante caras debido a los altos costes de la materia prima, los polvos de níquel, y debido a la baja tasa de producción obtenible del método de obtención por electrodeposición sobre una espuma polimérica preforma.

Este elevado coste provoca que las espumas de níquel solo sean empleadas en aplicaciones muy concretas en las que las propiedades funcionales del níquel son altamente necesarias. De hecho, las espumas de níquel se encuentran inmersas en diferentes investigaciones en las que se estudia su comportamiento para muy concretas aplicaciones de carácter muy novedoso. Es decir, por el momento no existe una gran industrialización de las espumas, aunque si se conoce de su gran potencial para aplicaciones en las que interviene algún tipo de fluido, el área activa de contacto entre metal y fluido debe ser lo más elevada posible y donde se vaya a trabajar a elevadas temperaturas en ambientes relativamente agresivos.

5.3.1 Aplicación en pilas de combustible.

Las pilas de combustibles son dispositivos que a través de reacciones redox (reducción-oxidación) son capaces de generar energía eléctrica de una manera limpia. Dentro de las pilas de combustibles se encuentran diversos tipos que funcionan en condiciones muy diferentes, y por tanto las hacen ideales para diferentes aplicaciones. Es sencillo catalogar estos dispositivos en función de la temperatura de trabajo. A bajas temperaturas de trabajo, en torno a 200-300°C encontramos principalmente las *PEM*, que por la baja temperatura de trabajo son aptas para trabajar en regímenes transitorios, como puede ser en alimentación de motores eléctricos en vehículos. Por otro lado, encontramos las pilas que trabajan a alta temperatura, principalmente las *SOFC* y las *MCFC*, que trabajan entre 600-1000°C, y se caracterizan por comportarse muy mal ante regímenes transitorios dada su elevada inercia térmica, pero presentan eficiencias y potencias mayores en regímenes estacionarios que las pilas de baja temperatura.

Según *Gondolini, A. et al* [19], dispositivos iónicos sólidos, como las *SOFCs* (Pilas de Combustible de Oxidación Sólidas por sus siglas en inglés) prometen conversiones electroquímicas que pueden ayudar a resolver los problemas medioambientales por su habilidad de producir energía limpia con altos ratios de eficiencia y con flexibilidad de combustible. En la fig. 5.4 se aprecia un esquema de funcionamiento de estos dispositivos. No obstante, según *Tietz, F. et al* [20], para que este tipo de dispositivos pueda llegar a comercializarse, se deben de resolver los dos principales problemas que lo impiden. La reducción del coste de cada célula individual y el incremento en la vida útil en operaciones a largo plazo.

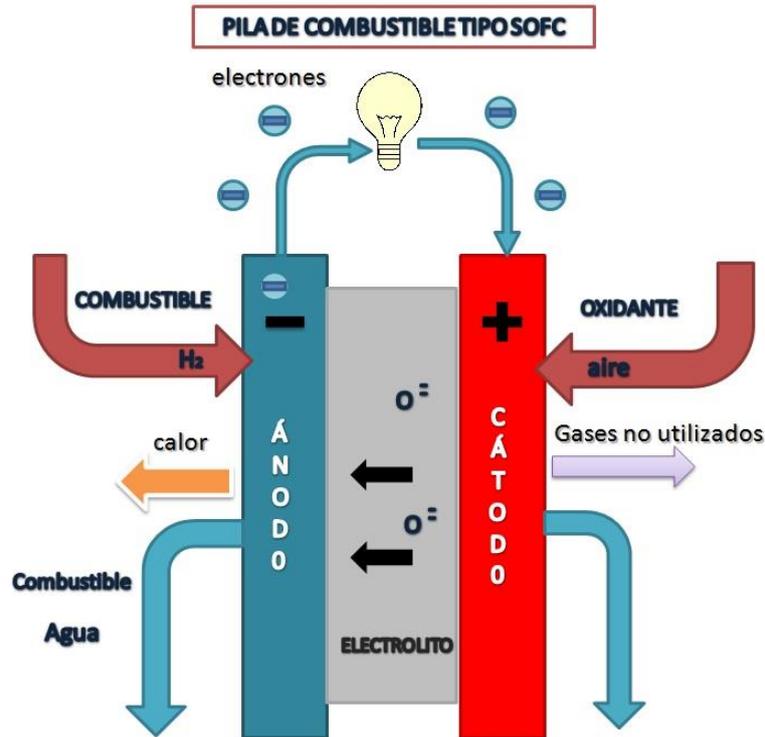


Fig. 5.4. Esquema sobre el funcionamiento de una pila de combustible tipo SOFC.

Imagen cortesía de Amalia1983 (2014) a través de Wikipedia.org.

Ambos aspectos podrían ser mejorados mediante la sustitución del frágil y caro cermet cerámico que típicamente es empleado en las SOFCs por un material altamente poroso metálico. Este nuevo tipo de SOFCs basadas en un sustrato metálico poroso se conocen como MS-SOFC (SOFC de soporte Metálico por sus siglas en inglés).

Cuando este material poroso metálico es implementado a través de una espuma metálica bien de base níquel o de base acerada, es posible trabajar con mayores ciclos térmicos y con mayor tolerancia a reacciones redox.

No obstante, cuando el ánodo metálico de las SOFCs es construido a través de una espuma base níquel, y es usada en contacto directo con un soporte de acero inoxidable ferrítico, la interdifusión de los elementos puede causar la formación de aleaciones níquel-cromo-hierro u óxidos aislantes en la superficie del ánodo, lo que causa una reducción de la resistencia a la oxidación y un incremento de la expansión térmica, lo cual provoca el detrimento del funcionamiento y estabilidad de la celda. Este hecho se ha observado, puede ser mejorado mediante la adición de aluminio a la espuma de níquel, ya que forma una capa de alúmina que aumenta la resistencia a la corrosión y aumenta drásticamente la vida útil del ánodo.

Por tanto, las espumas de aleaciones base níquel con presencia de aluminio resultan adecuadas para este tipo de aplicaciones, pues el níquel permite a la espuma trabajar adecuadamente a las altas temperaturas de trabajo cercanas a los $1000^{\circ}C$, y la presencia del aluminio fortalece la resistencia a la oxidación y corrosión, aunque exista contacto directo con un soporte de acero inoxidable.

No obstante, solo se ha defendido el uso de la aleación níquel-aluminio, pero no se ha comentado el porqué de la necesidad de la estructura espumosa. En las pilas de combustible, para la generación energética es necesario hacer fluir al combustible (típicamente hidrógeno en estado gas), a través de un ánodo, cátodo y membrana iónica. Tradicionalmente en contacto del gas con el ánodo sólido se ha venido consiguiendo a través de un serpentín que permitía una elevada superficie de contacto entre gas y material del ánodo; sin embargo, la consecución de la geometría de serpentín en el ánodo resulta muy costosa. En este punto es donde una espuma metálica de estructura abierta actúa en lugar del serpentín, ya que presenta una elevada superficie activa sin necesidad de recurrir a una compleja y costosa geometría.

5.3.2 Aplicación en electrodos de baterías de litio.

Según *Chi, S.S. et al* [21], el litio es considerado como el *Santo Grial* de los materiales anódicos para la fabricación de baterías de alta densidad energética. No obstante, el litio presenta una serie de inconvenientes a la hora de fabricar ánodos, lo que limita su comportamiento a lo largo del tiempo. Estos problemas son consecuencia de la deposición del litio en geometría dendrítica y el infinito cambio dimensional del litio durante su uso en largos ciclos. Estos problemas limitan de gran manera la capacidad de almacenaje de energía de estos dispositivos.

No obstante, existen diferentes investigaciones para minimizar estos efectos, como la infusión térmica para el prensado de litio en estructuras estables como espumas de níquel. Esta estrategia permite un mejor comportamiento dado que se elimina la inestabilidad geométrica y estructural del níquel a través de la consecución de un electrodo fabricado en un composite formado por la espuma de níquel y el litio integrado sobre ella.

En comparación con los electrodos simples de litio, este composite exhibe perfiles de voltaje más estables, con ciclos de histéresis menores a un mayor largo plazo. A su vez también es capaz de reducir la resistencia superficial y problemas de polarización. Otro factor que permite la espuma es la reducción de la presencia de corrientes parásitas, pues al no ser una estructura sólida maciza, y dado las reducidas dimensiones de los *struts*, se dificulta sobremanera la generación espontánea de estas indeseables corrientes.

Además, la integración del litio sobre una estructura estable como la de la espuma, se consigue reducir en altos ratios los inconvenientes cambios dimensionales de la capa de litio, lo que mejora su comportamiento a largo plazo. Además, también se consigue inhibir la formación de dendritas, fenómeno ilustrado en la fig. 5.5, en el litio que empeoran su funcionamiento.

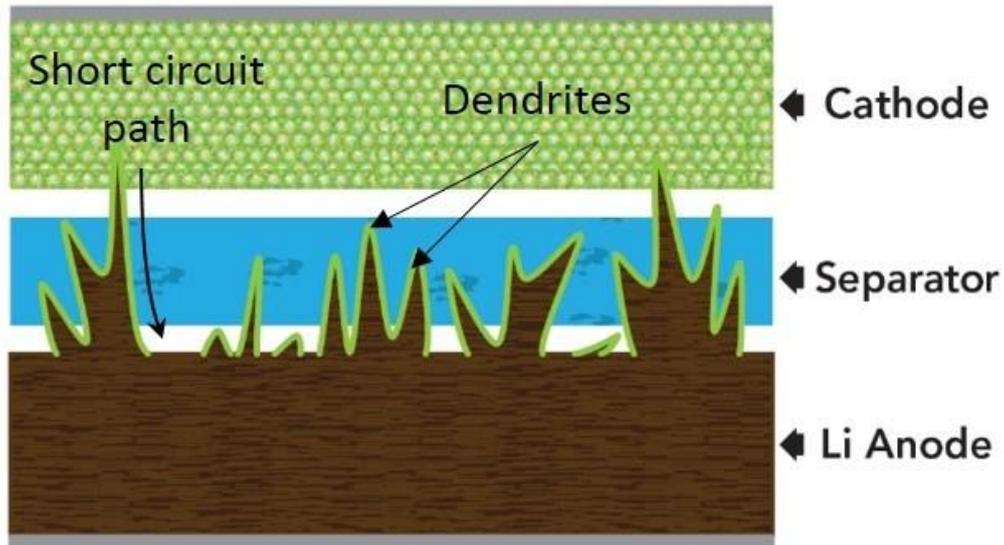


Fig. 5.5. Esquema sobre la indeseable formación de dendritas en ánodos de Litio.

Imagen cortesía de SLAC National Accelerator Laboratory, Stanford University.

5.3.3 Aplicación en catalizadores de vehículos.

Los convertidores catalíticos de los vehículos, o comúnmente denominados simplemente catalizadores, son dispositivos que pretenden, a través de la presencia de una sustancia catalizadora como el platino, conseguir unas determinadas reacciones químicas en los gases de escape de los vehículos de manera que las emisiones tóxicas provenientes de la combustión de un combustible en el motor se minimicen lo máximo posible.

Principalmente se trata de minimizar las emisiones de monóxido de carbono (CO), inquemados, es decir los hidrocarburos o componentes orgánicos volátiles (COVs) que se introducen en la cámara de combustión y por causa de un quemado incompleto salen del motor junto con los gases de escape; y los óxidos de nitrógeno (NOx) [22].

Un catalizador es una sustancia que debido al funcionamiento de la cinética química de las reacciones acelera y favorece que éstas sucedan. Realmente, un elemento catalizador no es consumido durante las reacciones y por tanto es recuperable. En realidad, lo que sucede es que las sustancias catalizadoras sufren una cierta degradación temporal. Típicamente como catalizadores se encuentran metales muy preciados, como el platino, rodio o el paladio, e incluso se está investigando el uso de oro, metal ostensiblemente más barato que los anteriores. En el cuerpo humano son las enzimas las encargadas de las funciones catalíticas.

La idea de un catalizador de un vehículo es conseguir un sustrato sobre el que depositar el catalizador. Hay que tener en cuenta que los elementos catalizadores son extremadamente caros, por lo que es esencial aumentar al máximo el área activa sobre el que depositar dichos catalizadores de forma que se evite aglomeración de éstos o la deposición de parte que no vaya a ser completamente activa.

Es en este punto donde las espumas de níquel encuentran su punto fuerte, ya que tal como se ha comentado estas espumas de estructura abierta destacan por su alta superficie activa, así como por su rugosidad superficial. La rugosidad se hace idónea en este tipo de aplicaciones dado que esta elevada rugosidad superficial facilita la deposición de partículas más pequeñas de catalizador, y por tanto una mejor distribución y un mejor aprovechamiento del mismo.

Además, cabe destacar la perfecta aptitud de las espumas de níquel para trabajar con los escapes de vehículos, pues son gases que son expulsados a altas temperaturas, del orden de 600°C, por lo que se hace imprescindible la utilización de un sustrato que sea capaz de trabajar a altas temperaturas tal como lo hace el níquel. El principal competidor de los sustratos de espumas de níquel son los tradicionales panales de abeja cerámicos, no obstante, la resistencia de estos ante impactos es ridícula en comparación con las espumas. A su vez, estos panales no presentan una rugosidad tan elevada, lo cual disminuye la eficacia del catalizador.

En la fig. 5.6 se observa un catalizador de vehículos comercial implementado con el sistema descrito basado en la utilización de espumas metálicas como sustrato.



Fig. 5.6. Catalizadores de vehículos comerciales fabricados con espumas de níquel.

Imagen cortesía de Shanghai Winfay Metal & Plastic Manufacturing Co., Ltd. Metal Foam For Auto Catalytic Converter (Ref WF10002G)

5.3.4 Otras aplicaciones.

Tal como se ha podido observar, la mayoría de aplicaciones de las espumas de níquel no tiene una gran importancia cuantitativa a nivel industrial, no obstante, tienen una muy elevada importancia cualitativa, pues permiten el desarrollo y mejora de aplicaciones muy específicas en las que las espumas de níquel se convierten en factor diferencial.

Se ha comentado la aplicación en catalizadores de vehículos, no obstante, no se debe restringir solo a su trabajo como sustrato de catalizadores en medios de transporte, sino que estas espumas son empleadas de igual modo en diferentes sectores de la industria química en los que el trabajo del catalizador a medio o alta temperatura es requerido, dándose estas aplicaciones en ambientes corrosivos tanto ácidos como alcalinos.

Otro sector en el que las espumas de níquel están siendo investigadas es en el de los electrodomésticos, concretamente la implementación en hornos domésticos. Se investiga la aplicación para la autolimpieza de éstos a través de la pirólisis. Este efecto pirolítico basa la limpieza del horno en la aplicación de elevadas temperaturas que permitan el quemado de toda sustancia remanente en el horno que pueda ser considerada suciedad. Por ello las espumas de níquel se postulan como óptimas, pues son capaces de resistir altas temperaturas y dada su baja densidad relativa presentarán también una baja inercia térmica, lo que reduce el coste de funcionamiento y permite realizar el proceso de manera más rápida.

A su vez se está estudiando la utilización de espumas de base níquel para la síntesis de grafeno, no obstante, se trata de una aplicación que se encuentra en pleno proceso de investigación.

Otro sector en el que se investigan estas espumas es el de las pilas de combustible alcalinas de glucosa y en sensores de glucosa. También se están tratando de implementar en la construcción de supercondensadores. No obstante, estas últimas aplicaciones se encuentran todas en pleno proceso investigativo y no están plenamente desarrolladas, únicamente dejan ver el potencial que estas espumas poseen en dichos campos.

Las diferentes investigaciones de las aplicaciones de este tipo de espumas vienen descritas según [23][24][25][26][27][28][29][30][31].

6 CORROSIÓN Y RECUBRIMIENTOS PROTECTORES.

Una de las mayores desventajas, sino la mayor, de trabajar con materiales metálicos, es que estos inevitablemente sufren problemas de corrosión. Por ser el problema metálico más recurrente, se trata de un campo ampliamente estudiado, y en el presente proyecto se trata de determinar y caracterizar el comportamiento de espumas de aleaciones de níquel ante este fenómeno en diferentes ambientes. A su vez se estudiará la posibilidad de realizar un tratamiento de electrodeposición de polímeros conductores para tratar de minimizar la corrosión y que además podría ser útil en algunas de las aplicaciones anteriormente descritas.

6.1 CORROSIÓN.

Todos los diferentes tipos de materiales existentes, cerámicos, poliméricos y metálicos; sufren de una forma u otra algún tipo de deterioro o degradación a lo largo del tiempo. En los materiales cerámicos y poliméricos consiste en una degradación de las propiedades del material, éstos sufren la variación de sus características de manera que, por lo general, sus cualidades para desempeñar la función para la cual fueron diseñados se ven deterioradas, hasta que finalmente cesan de ser válidos, es lo que se conoce como envejecimiento.

Sin embargo, la degradación en materiales metálicos, conocida como corrosión, se produce de manera diferente. La corrosión metálica sucede porque se da un proceso químico o electroquímico en el cual una reacción de oxidación o tipo redox tiene lugar, siendo siempre el metal el que sufre la reacción de oxidación que dará lugar por lo general a algún tipo de óxido, aunque puede ser otro tipo de compuesto. En la mayoría de ocasiones se trata de un proceso gradual, producido por la presencia de diferentes agentes en el medio que rodea al metal como pueden ser ácidos, bases, cloruros, sales, gases, materia orgánica, etc.

Los materiales metálicos son históricamente, con diferencia, los más empleados a nivel industrial, por lo que el fenómeno de la corrosión ha sido uno de los problemas en los que más recursos se han invertido debido a los enormes costes que este problema tiene asociados. Como resultado, a lo largo del tiempo han ido surgiendo una gran variedad de técnicas que permiten minimizar, aunque no completamente eliminar, este efecto corrosivo, como puede ser el recubrimiento de los materiales metálicos.

El gran problema asociado a la corrosión de los materiales metálicos es la pérdida efectiva de las secciones resistente. Es decir, durante la corrosión el metal se va disolviendo, por lo que la dimensión inicial de la pieza se reduce, lo que a su vez reduce la capacidad resistiva de la pieza al estar disminuyendo la zona encargada de la absorción y transmisión de esfuerzos.

De forma genérica, los procesos corrosivos se pueden clasificar en dos grandes ramas:

- Corrosión seca: producida por el ataque químico directo de sustancias corrosivas sin que intervengan fenómenos eléctricos en el proceso. Típicamente encontraremos la oxidación a alta temperatura.
- Corrosión húmeda: se trata de un fenómeno electroquímico en el cual debe existir un ánodo, un cátodo y un electrolito. Se produce por el contacto eléctrico entre los tres elementos. En este campo encontramos la mayoría de fenómenos de corrosión, como la corrosión atmosférica, o por ataque ácido.

Aunque pueda realizarse una primera separación entre tipos de corrosión con estas dos grandes categorías, esto no es suficiente para catalogar por completo todos los fenómenos corrosivos que tienen lugar, ya que existe una increíble variedad de ellos.

Dada la imposibilidad de describir los diferentes tipos de corrosión que suceden, ya que excedería los objetivos del presente proyecto, se describirán únicamente los dos principales fenómenos que afectan a la mayoría de materiales metálicos. La corrosión por picaduras y la corrosión intergranular.

La corrosión intergranular, ilustrada en la fig. 6.1 a), se produce cuando los bordes de grano de un determinado material metálico se disuelven. Esta disolución se produce en los bordes intergranulares dado que precisamente estas zonas son las que mayor energía poseen, y por tanto, las más inestables resultan y las que mayor tendencia tienen a la disolución atendiendo al criterio de la energía libre de Gibbs.

La corrosión por picaduras, ilustrada mediante la fig. 6.1 b), consiste en un ataque electroquímico muy localizado que produce pequeñas perforaciones u hoyos en el material metálico. El gran problema de este tipo de corrosión es que una vez se produce el inicio de la picadura, esta no se frena. Las picaduras se producen en zonas en las que fruto de irregularidades superficiales se producen zonas con mayor velocidad de corrosión, en las que el gradiente de concentración iónica existente crea celdas de concentración locales que generan dicha corrosión. Normalmente las picaduras se producen en la dirección de la gravedad, ya que esta ayuda a que se produzca la acumulación iónica necesaria para este fenómeno. Ambos fenómenos de corrosión localizada son típicos de aleaciones pasivas como es el caso de las aleaciones de níquel.

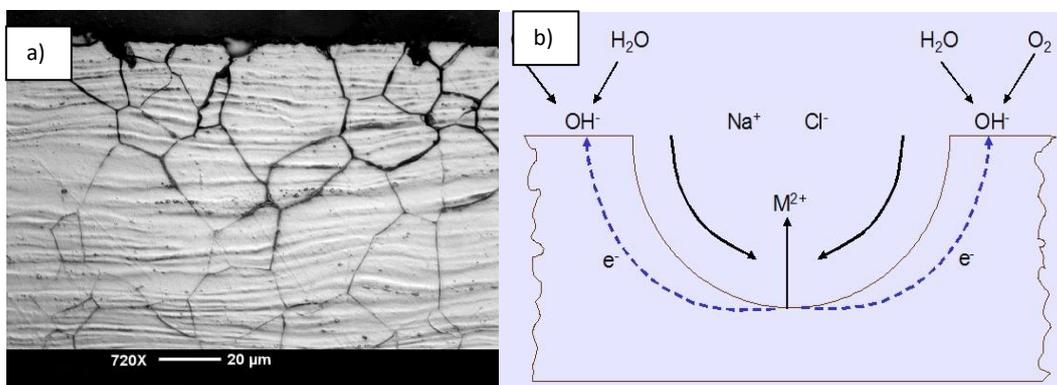


Fig. 6.1. a) Imagen de corrosión por picaduras. b) Esquema del proceso de corrosión por picaduras. Imágenes cortesía de a) Antkyr a través de Wikipedia.org. b) UPV a través de la web <https://www.upv.es/materiales>

6.2 TÉCNICAS ANTICORROSIVAS. RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS.

Una vez se tiene determinado el tipo de corrosión que un material metálico sufre, se puede proceder a tratar de minimizar los efectos de este fenómeno. Con tal fin, a lo largo de los años de investigación en el campo de la corrosión, han surgido una gran variedad de técnicas mediante las cuales reducir la velocidad de corrosión al máximo.

Pese a la gran variedad de metodologías desarrolladas para frenar la corrosión, tales como las técnicas eléctricas de corrientes inducidas o la implementación de ánodos de sacrificio; son los recubrimientos los que mayor importancia industrial han adquirido debido entre otros motivos

a la gran versatilidad que presentan. Dentro de los recubrimientos más típicos en el mundo de la metalurgia se pueden encontrar todo tipo de materiales. Se implementan recubrimientos orgánicos como lacas y pinturas, inorgánicos como vitrificados o esmaltes vítreos, metálicos, de capas pasivas, poliméricos, etc. Es decir, como conclusión cualquier tipo de material que sea posible depositar sobre un material metálico con cierta estabilidad y que ayude a reducir la corrosión del material metálica de interés, puede ser empleado como recubrimientos. No obstante, algunos materiales presentarán comportamientos mucho más adecuados que otros, y dependiendo de las condiciones en servicio de la pieza a fabricar, se deberá escoger entre unos u otros tipos.

En el presente estudio se presta especial atención a los recubrimientos poliméricos, dado que con algunos de ellos es posible conseguir recubrimientos conductores que a la vez que mejoran el comportamiento del material en ambientes agresivos, permiten mantener en gran medida las propiedades eléctricas del metal de interés en algunas otras aplicaciones.

Comúnmente, los recubrimientos poliméricos se consiguen mediante la electrodeposición de una película polimérica a través de una disolución que contiene al polímero disuelto además de algún agente dopante. Los métodos de electrodeposición son variados, así como los diferentes polímeros con los que se pueden lograr las películas protectoras.

6.3 TIPOS DE POLÍMEROS

Los polímeros son moléculas de gran tamaño que consisten en la repetición sucesiva de pequeñas unidades químicas simples. Esta repetición puede ser lineal para las moléculas más sencillas, en las cuales el polímero consistiría en una cadena en la cual el monómero o las unidades simples se repiten como eslabones. No obstante, en moléculas más complejas la repetición puede contener radicales o ramificaciones, incluso plegarse hasta formar un anillo cerrado, que a su vez puede presentar ramificaciones.

Dentro del mundo de los materiales poliméricos, encontramos esencialmente dos grandes tipos en base a su comportamiento térmico. Termoplásticos y termoestables.

Los termoestables son polímeros que no se funden una vez se han formado, esto es debido a que, durante su proceso de formado, entre otras sustancias, generan agua, y el mecanismo opuesto por el cual el agua pudiera volver a entrar en la molécula para fundirla no se produce. Es decir, el proceso de solidificación es irreversible. Por tanto, estos polímeros sufren degradación térmica, y si son expuestos a altas temperaturas dejarán de ser útiles, no siendo recuperables.

Los termoplásticos son polímeros que no generan agua cuando se forman y su proceso de formado es reversible. Por tanto, estos polímeros funden cuando son sometidos a altas temperaturas, pudiendo ser recuperados y reciclados.

Por norma general, los polímeros, no importando si termoestables o termoplásticos, no son conductores. Es más, en su mayoría se comportan como magníficos aislantes eléctricos. Esta propiedad resulta interesante para su aplicación como recubrimiento anticorrosivo, pues como se explicó anteriormente, la corrosión conlleva una interacción eléctrica entre la pieza, medio electrolítico y cátodo. De facto, uno de los recubrimientos más empleados a nivel industrial son las pinturas poliméricas, que no es más que un recubrimiento de este tipo.

No obstante, existe un pequeño grupo de polímeros que presentan propiedades semiconductoras. Además, se conoce que mediante el empleo de diferentes agentes dopantes

es posible mejorar notablemente esta capacidad de conductividad eléctrica tan poco frecuente entre los polímeros. Esta propiedad hace interesante también a estos polímeros para fines anticorrosivos, pues se puede lograr que sea el polímero el que sufra el intercambio electrónico con el medio, aislando al material metálico de la corrosión. Algunos de estos polímeros son el polipirrol, sobre el que se centra el presente estudio, la anilina o el tiofeno.

El proceso de dopado por el cual se mejora el comportamiento eléctrico de los polímeros se basa en la creación de nuevos niveles electrónicos que facilitan la transmisión electrónica entre bandas, lo que permite un comportamiento semiconductor. Algunas de las sustancias empleadas para este fin son el poliestireno-sulfonato o PSS, el dodecibencenosulfonato de sodio o DBSA, que es el empleado en el presente proyecto; o el perclorato de litio o LiClO_4 .

6.4 POLIPIRROL Y DBSA

Se decidió emplear recubrimientos de polipirrol con DBSA como dopante debido a los buenos resultados experimentales que este tipo de polímero conductor ha arrojado en materiales metálicos sólidos, especialmente en aceros inoxidables [32]. Por tanto, a lo largo de este proyecto se trata de caracterizar el comportamiento de este tipo de recubrimientos para espumas metálicas de aleaciones de níquel en lugar de utilizarlo en aceros sólidos macizos.

El polipirrol se obtiene a través de la pirólisis de tri- o tetra-yodopirrol, siendo el pirrol un compuesto orgánico aromático formado por un anillo de cinco átomos ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$). Si el pirrol se encuentra en una solución ácida exenta de agentes oxidantes, polimeriza por adición formando una mezcla de precipitados insoluble de color negro. La composición de estos precipitados negros depende altamente de las condiciones de obtención y de la presencia o no de agentes oxidantes en el proceso. Especialmente lo hace la temperatura, ya que de ella dependerán los niveles de conductividad eléctrica que tenga el polipirrol, empeorando este comportamiento cuanto más alta sea la temperatura. También afectará el tiempo, encontrándose el óptimo tiempo de reacción entre 20-30 minutos. Si se incorporan sustancias donadoras o aceptoras de electrones al polipirrol, se consigue aumentar su conductividad eléctrica del orden de 10^{10} o 10^{20} veces [33].

Se trata de un polímero sobre el que se está investigando ampliamente dadas sus prometedoras características, como su facilidad de síntesis, su alta conductividad y su elevada estabilidad. En la fig. 6.2 se aprecia una ilustración sobre la molécula de pirrol y su consiguiente transformación en polipirrol.

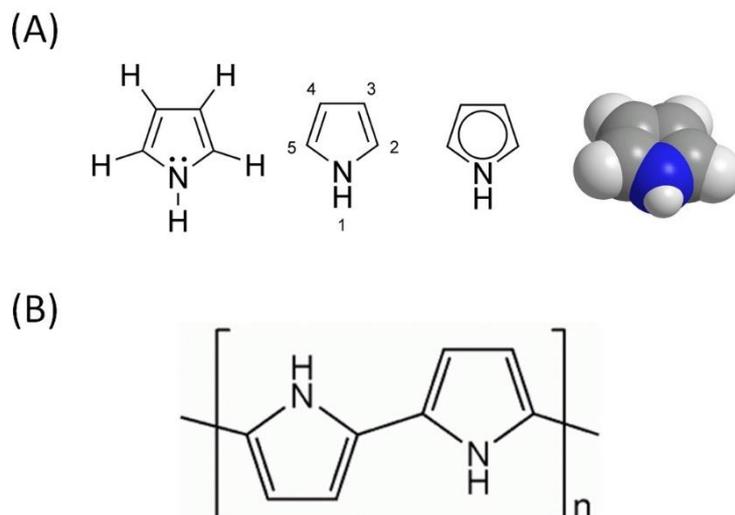


Fig. 6.2. a) Molécula de pirrol. b) Molécula de polipirrol.

Imagen cortesía de Ruiz Iglesias, R. [33]. Dep. Ciencia de Materiales – UPM.

El polipirrol presenta multitud de aplicaciones a parte de los posibles recubrimientos de materiales metálicos. Dadas sus propiedades electroquímicas se emplea con asiduidad en microelectrónica, blindajes electromagnéticos óptica, en películas calefactoras y emisoras de luz, etc. Cabe destacar su aplicación para la síntesis de músculos artificiales, aplicación que permite magnificar los movimientos moleculares en movimientos macroscópicos.

El polipirrol puede encontrarse formando láminas o capas protectoras, las cuales suelen ser amorfas y quebradizas. Este polímero trabaja de manera estable hasta los 150°C, temperatura a partir de la cual el dopante evoluciona.

Como dopante para la obtención de polipirrol, en el presente estudio se ha empleado DBSA (Dodecilbencenosulfotano de sodio), con el cual se logra una alta conductividad del polímero. El DBSA viene representado por la fórmula $C_{18}H_{29}NaO_3S$. Este compuesto es altamente empleado en la industria alimentaria y de la limpieza y se caracteriza por su alta solubilidad en agua a bajas temperaturas, su elevada capacidad de espumación, su biodegradabilidad y por su alta capacidad de procesado con su consiguiente coste reducido de obtención [34]. En la fig. 6.3 se observa la estructura esquematizada de la molécula de DBSA.

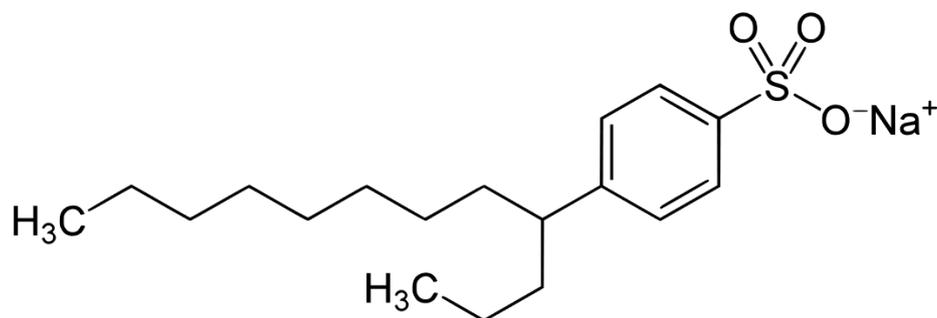


Fig. 6.3. a) Molécula de DBSA.

Imagen cortesía de Esacademic.com. "Sulfonato de alquilbenceno lineal", a través de <http://www.esacademic.com/dic.nsf/eswiki/687764>

7 MATERIAL EN ESTUDIO

7.1 TIPO DE MATERIAL.

En el presente trabajo se realizaron los diferentes ensayos y experimentos sobre seis diferentes tipos de espumas metálicas de aleación base níquel con estructura de celda abierta. Estas espumas fueron fabricadas por la empresa *Alantum* y fueron proporcionadas para su estudio por una colaboración entre la empresa *Cellmat* y el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

Las espumas estudiadas se resumen en la Tabla 7.1. [35]

Composición	Tamaño de celda	Tratamiento
<i>NiCrAl</i>	800 μm	Sin pretratamiento
<i>NiCrAl</i>	2000 μm	Sin pretratamiento
<i>NiCrAl</i>	3000 μm	Tratamiento de preoxidación
<i>NiFeCrAl</i>	800 μm	Tratamiento de preoxidación
<i>NiFeCrAl</i>	2000 μm	Sin pretratamiento
<i>NiFeCrAl</i>	3000 μm	Tratamiento de preoxidación

Tabla 7.1. Espumas ensayadas

El tamaño de celda viene definido según la empresa *Alantum* tal como se observa en la fig. 7.1. por el diámetro de la abertura poligonal mayor mientras que el tamaño de poro queda definido por el diámetro de la abertura poligonal menor.

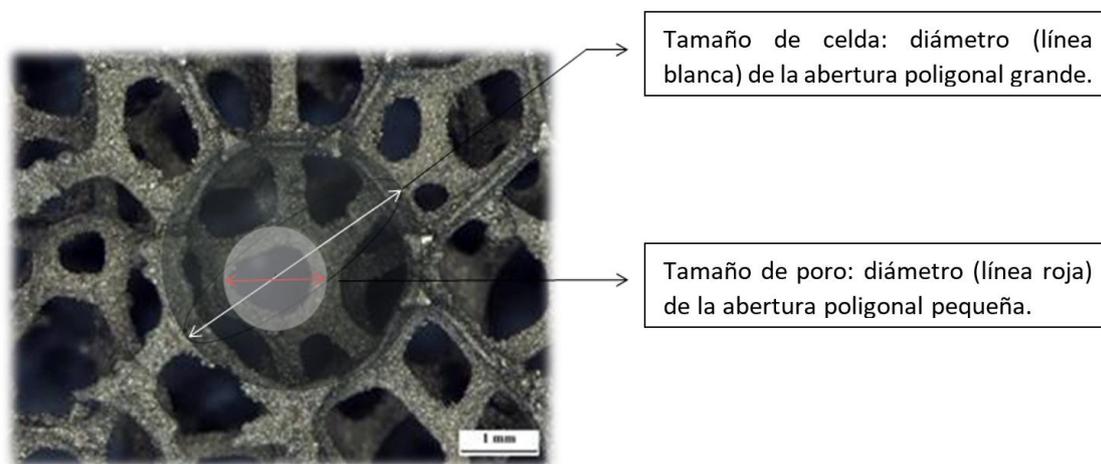


Fig. 7.1. Definición de medidas de poro y celda en una espuma metálica según la empresa *Alantum*.

Imagen cortesía de *Alantum* [35].

Realmente, una mayor variedad de espumas fue recibida, pero de cara a la experimentación se decidió centrar los ensayos sobre estas seis, ya que con la combinación seleccionada podemos estudiar y comparar el efecto de la presencia de hierro en la composición, el efecto que provoca el tratamiento de preoxidación y el efecto que tiene el tamaño de celda de las espumas, que son los principales objetivos del proyecto. No obstante, cabe destacar que para algunos ensayos en los que únicamente es determinante la composición y posibles pretratamientos, se han

empleado espumas de iguales composiciones, pero diferentes tamaños de celda, como la de tamaño de celda de 1200 micras.

7.2 CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL.

La propia empresa *Alantum* ofrece a través de gráficas las propiedades de los diferentes tipos de espumas comerciales [35]. Las representaciones gráficas de las propiedades aportadas por *Alantum* se observan en la fig. 7.2.

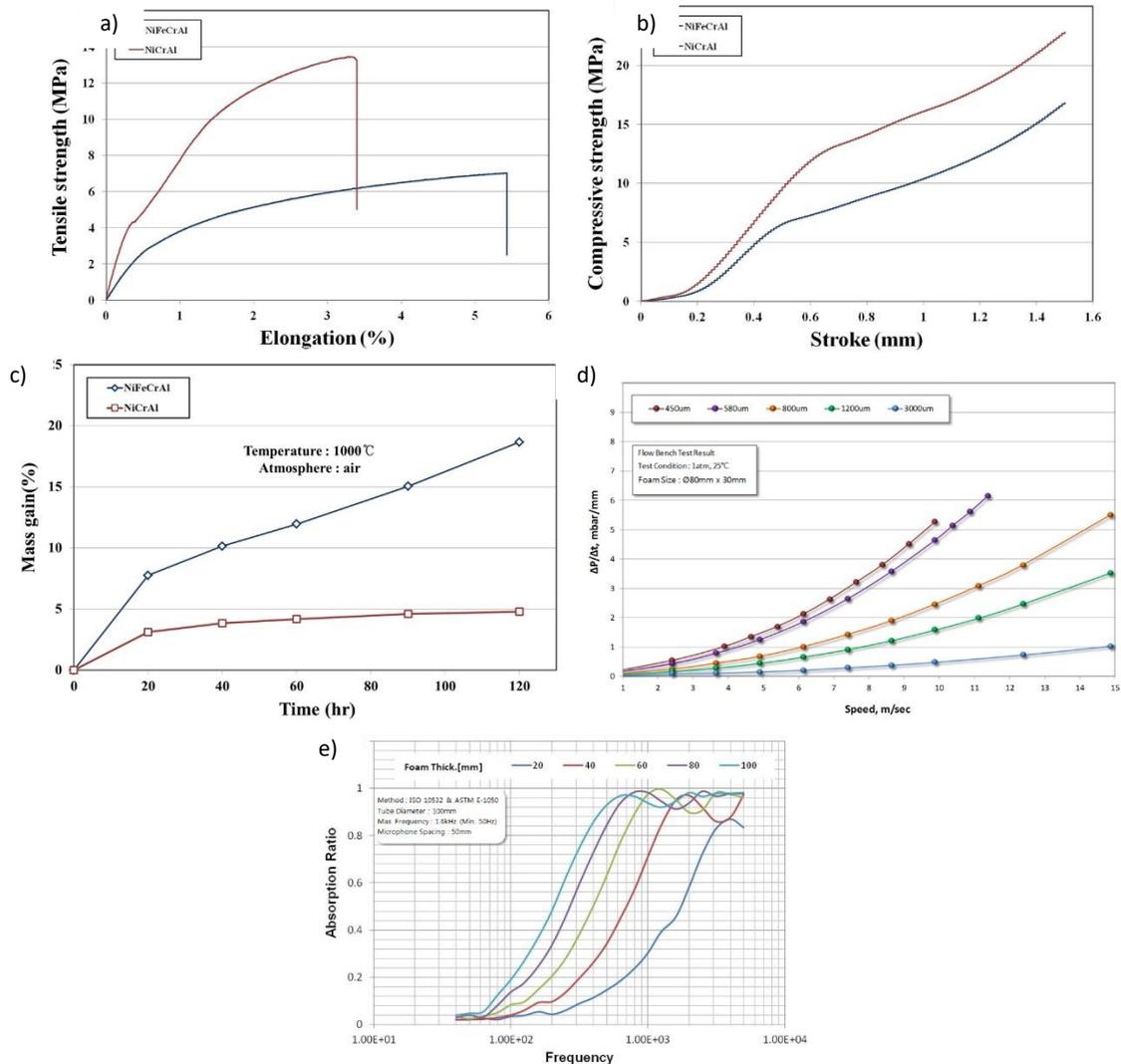


Fig. 7.2. a) Resistencia a tracción de espumas metálicas. b) Resistencia a compresión de las espumas metálicas. c) Ganancia en peso ante oxidación a alta temperatura durante largos periodos de tiempo. d) Perdida de presión según normalizada al espesor según tamaños de celda y velocidad del fluido. e) Ratio de absorción de energía mecánica según frecuencias de vibración, lo que representa su capacidad de aislamiento acústico.

Imágenes cortesía de Alantum [35].

Durante el procedimiento experimental, entre otra experimentación, se realizan determinados ensayos de cara a validar los resultados expuestos por *Alantum*.

7.3 FABRICACIÓN DEL MATERIAL.

La fabricación de estas espumas comerciales se realiza mediante electrodeposición de polvos metálicos sobre una preforma de espuma de poliuretano, que, tal y como se comentó en apartados anteriores es una técnica usual para este tipo de espumas metálicas.

Sin embargo, no se deposita en primera instancia la aleación metálica, sino que en primer lugar se electrodeposita la base de níquel, posteriormente se quema la preforma de poliuretano, y, tras ello, se depositan el resto de componentes metálicos que forman la aleación de la espuma, y por último se aplican diferentes tratamientos de homogeneización de la composición [35] para conseguir la aleación deseada. En la fig. 7.3 se observa una esquematización de este procedimiento de obtención.

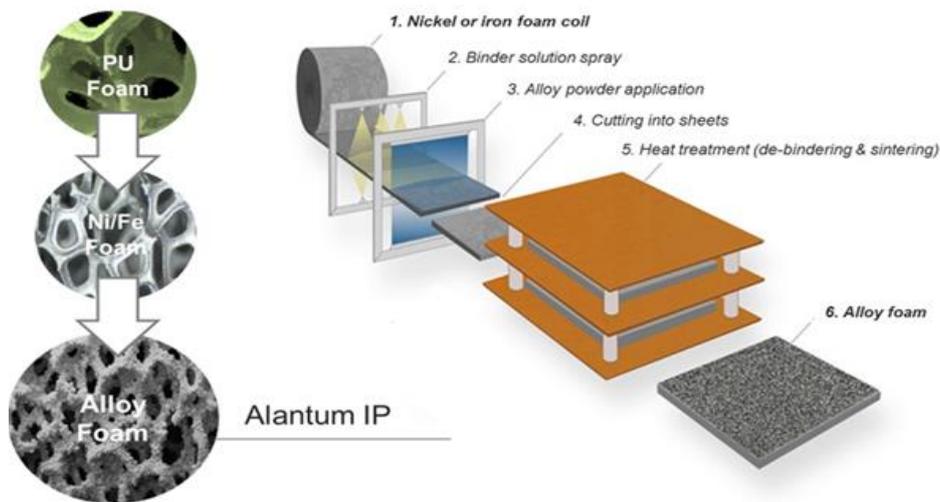


Fig. 7.3. Esquema del proceso de fabricación de espumas de aleaciones base Ni o Fe de Alantum.

Imagen cortesía de Alantum [35].

7.4 MORFOLOGÍA DEL MATERIAL.

Alantum ofrece en morfologías muy variadas sus productos, de manera que estos se puedan adecuar de la mejor manera posible a las diferentes aplicaciones en que sus espumas puedan ser empleadas. En la fig. 7.4 se pueden apreciar gran parte de estas geometrías comerciales.



Fig. 7.4. Geometrías ofrecidas por *Alantum* en sus espumas comerciales.

Imágen cortesía de Alantum [35].

No obstante, pese a la elevada variabilidad de geometrías, el presente estudio trabaja exclusivamente sobre la morfología de planchas, entre otras cosas, por resultar ésta la más sencilla de cara a trabajar con ella y realizar cálculos y mediciones sobre cómo afecta su geometría.

8 PROCESO EXPERIMENTAL

8.1 ENSAYO DE ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Para el estudio se dispone de espumas comerciales de las cuales se desconoce la composición precisa, no es proporcionada por el suministrador, sólo se conocen los principales elementos de aleación. Es por ello que se lleva a cabo un estudio de espectroscopía de fluorescencia de rayos X, también conocido como FRX. El ensayo se realiza en colaboración con el Laboratorio de Técnicas Instrumentales en la sección de Difracción de rayos X, o simplemente DRX, asentado en el edificio *UValnova* del campus Miguel Delibes de la Universidad de Valladolid. El ensayo se realiza mediante el equipo de fluorescencia de Rayos X (FRX) *Bruker S8 Tiger*. Además, se cuenta con el software *IQ+*, que se utiliza para la realización de análisis semicuantitativos en todo tipo de muestras.

El objetivo que persigue este ensayo es determinar a nivel elemental la composición de las espumas de estudio, tanto de manera cualitativa como cuantitativa. En este ensayo se determina la presencia y cantidad de todos aquellos elementos comprendidos entre el Flúor y el Uranio que una muestra sólida o líquida posee. Una ventaja de esta metodología para determinar la composición es que no necesita de preparación de la muestra, por lo que es aplicable a casi cualquier tipo de piezas.

El propio laboratorio antes descrito aporta la siguiente definición sobre este tipo de ensayos [36]:

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

8.2 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X.

Aparte de la composición química elemental de cada una de las muestras de ensayo, es necesario conocer las fases y microconstituyentes que componen nuestras muestras, así como su estructura cristalina. Es decir, se necesita conocer las diferentes fases microestructurales que se encuentran en las muestras, puesto que, para una misma composición, diferentes fases originan comportamientos mecánicos que pueden resultar radicalmente diferentes.

Para la determinación de los diferentes compuestos, se ensayan las probetas en el laboratorio el Laboratorio de Técnicas Instrumentales en la Sección de Difracción de rayos X, o simplemente DRX, asentado en el edificio *UValnova* del campus Miguel Delibes de la Universidad de Valladolid. El ensayo se lleva a cabo a través del equipo de difracción *Agilent SuperNova* con micro fuentes de cobre y de molibdeno y con un detector *CCD Atlas*.

El propio laboratorio antes descrito aporta la siguiente definición sobre este tipo de ensayos [37]:

Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos-x sobre un monocristal de algún compuesto químico. En un monocristal los átomos están dispuestos de forma periódica en las tres dimensiones del espacio y, cuando un haz de rayos-x incide sobre ellos, actúan como fuentes secundarias y re-emiten los rayos-x en todas direcciones. La diferencia de caminos ópticos recorridos por los rayos-x da lugar a fenómenos de interferencia y el resultado final es que el rayo incidente se separa en rayos difractados. Con un detector de rayos-x se mide la dirección en la que han salido los rayos difractados y su intensidad, pero se pierde la información sobre su fase. Un tratamiento matemático complejo de los datos medidos, realizado con ordenador, permite reconstruir la imagen del monocristal.

La reconstrucción de la imagen del monocristal proporciona las coordenadas de todos los átomos que constituyen la celdilla unidad, con lo que se obtiene información sobre distancias y ángulos de enlace, y sobre la forma y la simetría con la que se empaquetan para formar el cristal.

El requerimiento fundamental para la utilización de esta técnica es la obtención de un monocristal del compuesto a estudiar con unas dimensiones lo suficientemente grandes como para que la difracción sea medible. En principio un monocristal de 0,02 mm en cada dirección tiene las dimensiones ideales, pero el difractómetro dispone de microfuentes de rayos-x de gran potencia que permite la medida de la difracción de cristales más pequeños.

Es conveniente recordar que la calidad de los monocristales es muy variable. Normalmente los monocristales están compuestos por diferentes dominios, más o menos grandes, en los que la orientación cambia un poco. Si los dominios son grandes, poco numerosos y la orientación no cambia mucho entre ellos, la calidad del monocristal será buena y la difracción será apreciable. Conforme nos vayamos alejando de esa situación (mayor número de dominios más pequeños y mayor cambio de la orientación entre ellos) la calidad irá disminuyendo y puede darse el caso de que algún monocristal que por inspección visual externa parece de buena calidad, tenga un poder de difracción bastante pobre.

8.3 OBSERVACIÓN EN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

Se hace necesario observar con alta nitidez y resolución las espumas metálicas a diferentes y en algunos casos muy grandes aumentos de cara a poder caracterizar la morfología de la superficie de la espuma. Tal como se comentó, la rugosidad superficial es clave para algunas aplicaciones tales como la deposición de catalizadores.

Para garantizar la alta nitidez a muy altos aumentos, se hace imprescindible acudir a un microscopio electrónico de barrido, o SEM por sus siglas en inglés. La principal característica de estos microscopios es que no trabajan con luz, sino que emplean haces de electrones. Es decir, los fotones de la luz de un microscopio óptico tradicional son sustituidos por electrones. La ventaja reside en que a un electrón se le puede variar la velocidad de incidencia, no como a un fotón, cuya velocidad es constante e igual a la de la luz. Por el principio de dualidad onda-

corpúsculo descubierto por *Luis de Broglie*, los electrones se comportan también como ondas, por lo que modular su velocidad permite modificar su frecuencia y longitud de onda, lo que se traduce en poder alcanzar mayores resoluciones. Pues, teóricamente, a mayores longitudes de onda y menores frecuencia, mayor puede ser la resolución obtenida en un microscopio.

Por ello, se acude al laboratorio de Microespectroscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, en el que a través del equipo *FlexSEM 1000* de *Hitachi*, el cual puede ser apreciado en la fig. 8.1, se lleva a cabo la toma de imágenes pertinentes de las espumas metálicas que permiten un estudio más detallado de las características de la espuma a altos aumentos, conservando una alta resolución.

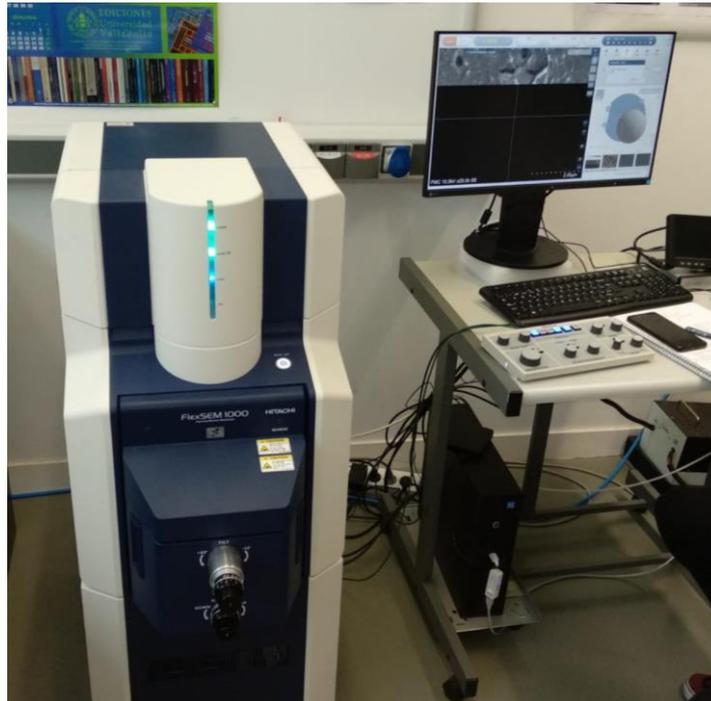


Fig. 8.1. SEM del laboratorio de la Facultad de Ciencias con el que se llevó a cabo la toma de imágenes

Imagen propia.

Se toman imágenes a diferentes aumentos de los 6 diferentes tipos de probetas mencionados anteriormente, de manera que mediante las imágenes a menores aumentos se pueda realizar un post-procesado de las imágenes para calcular propiedades tales como el tamaño de celda o de poro. Las imágenes a mayores aumentos se hacen necesarias para estudiar el aspecto superficial a pequeñas escalas de las espumas de estudio.

8.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y EDX LOCALIZADO.

Tras analizar las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido obtenidas según el anterior apartado, se hace necesario realizar un nuevo microanálisis mediante dispersión de rayos X que nos permite realizar un análisis composicional, pero esta vez focalizado sobre áreas del orden de unos pocos micrómetros y en superficie. Este ensayo es necesario para determinar la naturaleza de determinadas irregularidades observadas en la superficie de ciertas probetas.

En este ensayo se estudian probetas de NiCrAl con tamaño de celda 800 μm y 3000 μm , y también una probeta de NiFeCrAl con tamaño de celda 3000 μm .

El ensayo se lleva a cabo en el laboratorio de la Unidad de Microscopía del parque científico de la Universidad de Valladolid. El equipo empleado es *Microscopio Electrónico Barrido ESEM (QUANTA 200 FEG)*, visible en la fig. 8.2, que presenta una resolución en condiciones de alto vacío teóricamente de hasta 1.2 nm.



Fig. 8.2. Microscopio Electrónico Barrido ESEM (QUANTA 200 FEG)

Imagen propia.

A través de este ensayo se consigue determinar la composición y las fases presentes en las irregularidades de la superficie de la espuma, lo que ayuda a caracterizar la importancia y origen de dichas irregularidades.

8.5 CARACTERIZACIÓN DE MAGNETISMO.

Para completar la caracterización del comportamiento de las espumas metálicas sujeto de estudio, se quiere determinar también el comportamiento magnético que estos materiales tienen.

Para ello se someten las espumas sujeto del estudio a un sencillo ensayo para determinar el nivel de magnetismo. Para ello se emplea un instrumento llamado magnetómetro, visible en la fig. 8.3, que cuantifica la dirección y la fuerza de una señal magnética de una probeta. Para garantizar una medida adecuada, el aparato cuenta con una serie de muestras de calibración, que permiten comprobar si la medida ofrecida es correcta, o por lo contrario, está alterada por la presencia de campos magnético o eléctricos ajenos a la muestra y el aparato.

Para tratar de garantizar el arrojo de un valor adecuado y veraz sobre el magnetismo, la medición se realiza en 10 puntos diferentes de las planchas de espumas de las que se dispone, y se toma como valor del magnetismo la media aritmética de los valores obtenidos.



Fig. 8.3. Magnetómetro empleado en la caracterización de las espumas.

Imagen propia.

8.6 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL POR MICROSCOPÍA ÓPTICA.

En el presente apartado se explicita la manera en que se han caracterizado características microestructurales propias de la espuma tales como el tamaño de grano, tamaño de poro o celda y fases y microconstituyentes que integran la espuma utilizando microscopía óptica.

8.6.1 Preparación metalográfica.

Para poder realizar un correcto análisis de las características microestructurales de las espumas, especialmente para poder determinar el tamaño de grano, se necesita realizar una preparación previa de la probeta, de manera que la superficie sobre la que se pretende determinar el tamaño de grano sea completamente plana y ausente de rugosidad.

Para ello se sigue los pasos que a continuación se explicitan.

8.6.1.1 Empastillado

Dado el reducido tamaño y espesor de las probetas con las que se trabaja, se procede a realizar un empastillado en metacrilato de manera que éste mejora su manipulación y haga más fácil trabajar con las probetas.

Para garantizar que el metacrilato penetra totalmente en la espuma sin dejar huecos ausentes de material que puedan falsear la posterior toma de mediciones de durezas, el empastillado se realiza en vacío, para lo que es necesario ayudarse de la *EpoVac*, equipo apreciable en la fig. 8.4, que permite verter el metacrilato mezclado con el aglutinante en condiciones de 60mbar de vacío, lo que facilita la penetración del polímero una vez abierto a la atmosfera. Posteriormente

al vertido del metacrilato se deja secar durante 24 horas hasta obtener una pastilla de carácter rígido y apariencia transparente.



Fig. 8.4. Equipo de generación de vacío *EpoVac*.

Imagen propia.

8.6.1.2 *Desbaste.*

Tal como se ha comentado, se necesita obtener una superficie lisa, limpia y homogénea, por lo que se hace necesario un proceso de mecanizado por el cual eliminar material hasta alcanzar la superficie deseada, ya que el proceso de empastillado genera una superficie irregular y en la que puede no estar libre la superficie de la espuma sobre la que se quiere trabajar.

Para realizar la primera eliminación grosera de material se emplean cuatro discos de lijas de diferentes granulometrías en serie, de 100, 200, 500 y 1000 granos por centímetro cuadrado, los cuales pueden verse en la fig. 8.5. Además, la probeta se va girando 90° en cada cambio de disco, para facilitar la desaparición del rayado de desbaste de la etapa anterior.

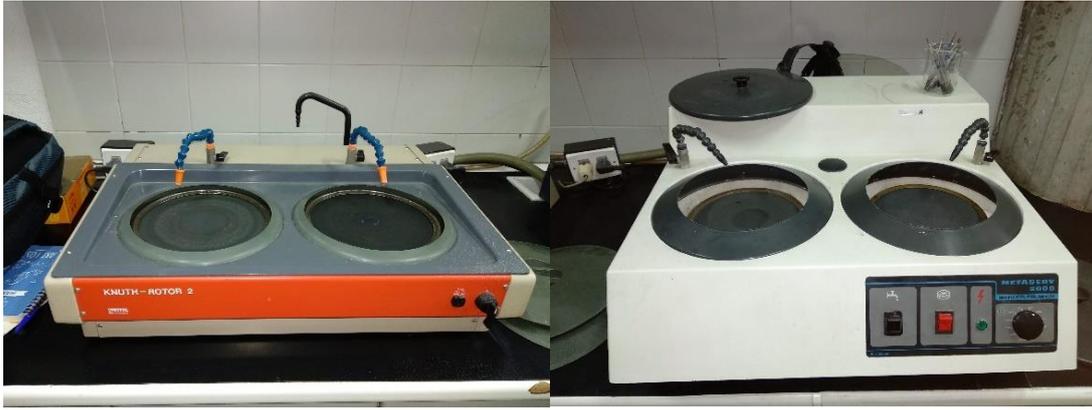


Fig. 8.5. Discos para el desbaste de probetas empastilladas.

Imagen propia.

8.6.1.3 Lavado en ultrasonidos.

Antes de proceder al pulido final de la superficie, es importante eliminar cualquier posible residuo remanente del proceso anterior, ya que podría estropear el proceso de lijado. Para ello se introduce la pastilla desbastada en un baño de ultrasonidos, el cual se aprecia en la fig. 8.6, que mediante agitación y aplicación de ultrasonidos es capaz de eliminar de la probeta todo material no útil remanente.



Fig. 8.6. Baño de ultrasonidos.

Imagen propia.

8.6.1.4 Pulido.

Una vez se tiene completamente limpia la probeta, se procede al pulido en dos discos de pulido de granulometría muy fina, los cuales se aprecian en la fig. 8.7. En ellos se aplica polvo de diamante para facilitar el arranque de material, de 6 y 1 micras respectivamente. Durante el pulido se debe mover la probeta en sentido contrario al giro del disco para evitar la aparición de marcas de cometa, marcas generadas por partículas arrancadas que pueden quedar retenidas si la probeta no se mueve.



Fig. 8.7. Discos para el pulido de probetas empastilladas.

Imagen propia.

8.6.1.5 Secado.

Por último, se dejan secar las probetas al aire, de manera que se elimine cualquier resto acuoso que pueda dificultar el análisis óptico de las probetas. El proceso se agiliza con mediante la implementación de un secador comercial. El resultado final es el observable en la figura 8.8.

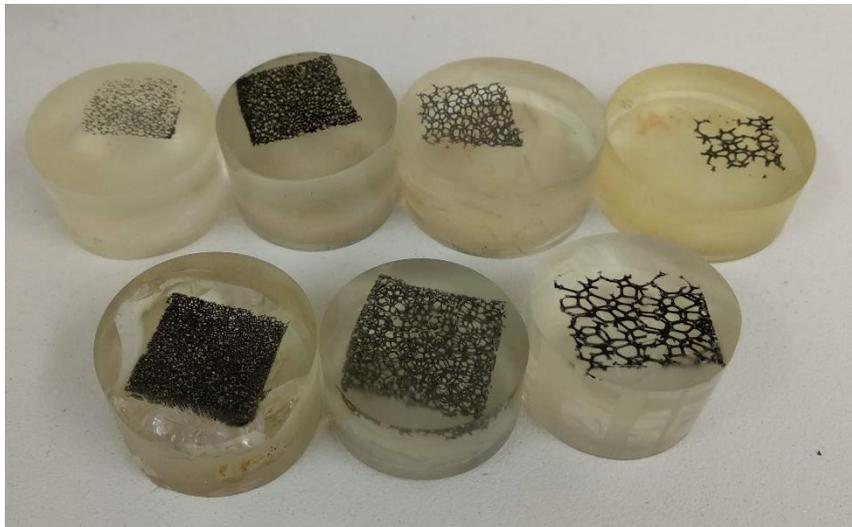


Fig. 8.8. Probetas finales obtenidas.

Imagen propia.

8.6.2 Ataque químico revelador de bordes de grano.

Tras la consecución de una superficie limpia y carente de marcas de pulido o desbaste se procede a realizar un análisis microestructural, siendo uno de los aspectos de análisis la determinación del tamaño de grano del material de estudio.

Como se conoce, los bordes de grano son las zonas de material a nivel microestructural que mayor energía presentan. Como es norma general en el universo, cuanto mayor es el contenido energético de un sistema, tanto mayor será su tendencia a la liberación de dicha energía. Por tanto, ante un ataque químico de la superficie pulido, las zonas que primero se disolverán serán los bordes de grano. Esta disolución temprana se traduce en una decoloración y oscurecimiento de estas zonas más energéticas, lo que no hace sino revelar los bordes de grano del material.

Para revelar estos bordes de grano se procede al ataque de la superficie mediante agua regia, que consiste en una disolución acuosa de color amarillento, formada por la mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico en una proporción de tres a uno respectivamente. Esta disolución es altamente corrosiva, por lo que, de cara a no quemar los granos, y provocar que se corroan por dentro impidiendo una correcta distinción de los bordes de grano, la muestra se expone únicamente durante 30 segundos y posteriormente se sumerge rápidamente en agua destilada para detener la corrosión. El resultado a la vista del microscopio se corresponde con lo observado en la figura 8.9.

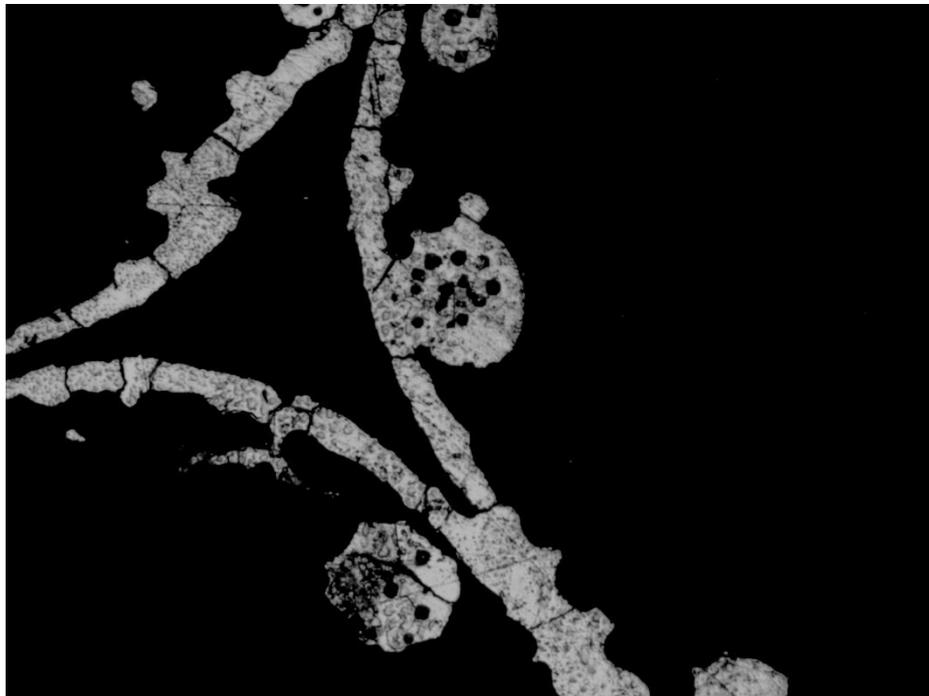


Fig. 8.9. Probeta después del ataque químico vistas mediante microscopio óptico. Vista a 100 aumentos.

Imagen propia.

8.6.3 Análisis por Microscopía óptica.

Tras la realización del debido ataque químico y la consiguiente consecución del revelado de los bordes de grano, se procede a realizar un análisis mediante microscopía óptica para estudiar las características microestructurales. Este análisis se centra en la determinación del tamaño y geometría del borde de grano, por ser este factor uno de los más determinantes en las propiedades macroscópicas del material.

El análisis óptico se realiza mediante el microscopio óptico *Nikon*, visible en la fig. 8.10 y con la ayuda del software de análisis de imagen *Omnimet*. Para garantizar una medición aceptable y representativa de la muestra de estudio, las mediciones se realizan sobre tres imágenes de áreas

diferentes de la misma probeta, tomándose como valor final la media aritmética de los valores obtenidos en cada fotografía.

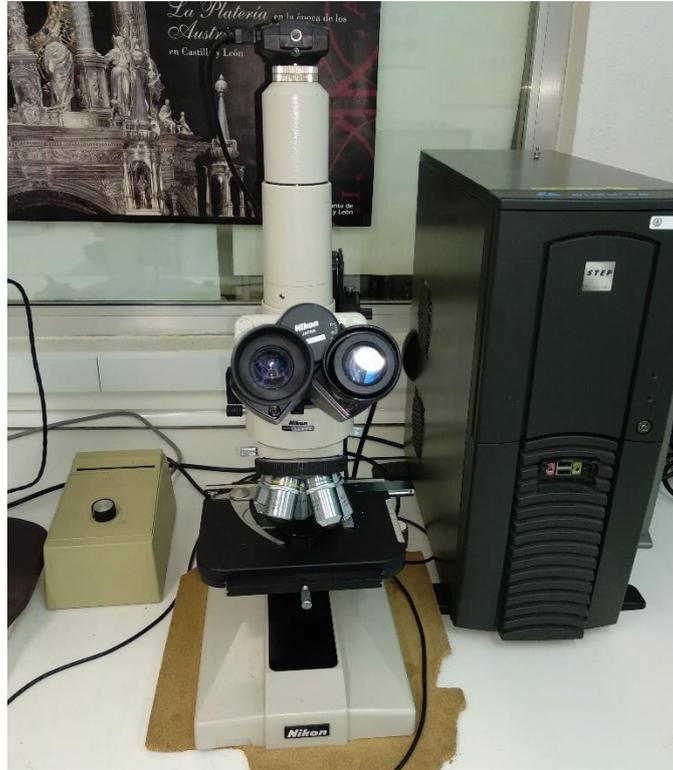


Fig. 8.10. Microscopio óptico Nikon

Imágen propia.

8.7 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

8.7.1 Ensayo de ultrasonidos para determinar el módulo de Young.

Se pretende determinar el valor del módulo elástico de las espumas mediante ensayos de ultrasonidos. Para ello, mediante el ensayo se determina la velocidad de transmisión del sonido en el sólido, y se emplea dicho valor en una fórmula que arroja el valor del módulo elástico.

El equipo empleado es el *USD 10* de *Krautkammer Branson*, que se aprecia en la fig. 8.11. Las bases de funcionamiento de este equipo es la emisión a través de una célula piezoeléctrica ondas mecánicas no audibles que se trasladan a lo largo del material, hasta que al topar con una discontinuidad la onda se refleja y refracta. Otra célula piezoeléctrica recibe la señal reflejada, y según el tiempo que ha tardado la onda en ser detectada desde el momento de su emisión, permite calcular el espesor al que se ha producido la reflexión por la discontinuidad de material.



Fig. 8.11. Equipo empleado para los ensayos de mediciones por ultrasonidos. Equipo *USD 10* de *Krautkammer Branson*.

Imágen propia.

Conociendo el espesor al que dicha reflexión debe producirse, como es el caso de estudio, se puede determinar la velocidad del sonido en el material, pues se conoce el tiempo que tarda en recorrer el material y la distancia que la onda recorre.

La clave de esta tecnología reside en conseguir un buen acople entre la célula emisora de ondas y el material, pues sino la onda sería reflejada al entrar al material. La gran problemática asociada de esta tecnología a su aplicación en espumas metálicas es que precisamente estas se caracterizan por su discontinuidad material, por lo que no se puede conseguir una transmisión de la onda transversalmente a la pieza. Para ello se trata de introducir liquido acoplante en la espuma, de manera que se produzca la mayor continuidad posible material, minimizando las reflexiones y refracciones en las paredes de los *struts*.

Para garantizar el correcto acople, en primera instancia se trató de realizar aplicando el acoplante *Ultraschall-Koppelmittel ZG (5 Flaschen)* de *Krautkramer GmbH & Co Hurth* sobre la superficie de la espuma. Al no obtener resultados se trató de diluir el acoplante en agua para facilitar su penetración en la espuma, ayudándonos además de aplicar el acoplante diluido en una espuma en vacío, para lo que se empleó el equipo *EpoVac*, que genera del orden de 60 mbar de vacío. Al no obtener resultados se trató de aplicar el mismo procedimiento sin diluir el acoplante, sin éxito. Posteriormente se repitió el proceso con un acoplante de mayor calidad y mayor viscosidad, el acoplante *Couplant SWC-2* de *Olympus*, sin ningún éxito. En la fig. 8.12 se pueden ver ambos acoplantes.



Fig. 8.12. Acoplantes empleados en la experimentación. La foto izquierda se corresponde con el acoplante Ultrachall-Koppelmittel ZG (5 Flaschen) de Krautkramer GmbH & Co Hurth, y la derecha con el Couplant SWC-2 de Olympus.

Imagen propia.

Por último, se trató de realizar la medición sobre mayores espesores de espuma, apilando láminas de espuma y sumergiéndolas en acoplante, aplicándolo en vacío del mismo modo explicado. No se obtuvieron resultados, por lo que se cesó esta vía de ensayos dadas las limitaciones tecnológicas del laboratorio de trabajo y dado que el valor del módulo elástico se puede calcular a partir del ensayo de flexión dinámica que se describe a continuación.

8.7.2 Ensayo de microflexión.

Para poder caracterizar el comportamiento mecánico de las espumas sujeto de estudio, es necesario realizar ensayos de flexión sobre ellas. El tipo de ensayo es una flexión a tres puntos.

Para ello se preparan dos probetas de cada espuma estudiada de medidas 4x18mm. Estas probetas son sometidas a flexión a tres puntos. La muestra se introduce en el equipo mediante un soporte especial, en el que la probeta simplemente biapoyada. En el punto medio entre ambos apoyos se aplica la carga de manera lenta y suave, para evitar que se produzcan perturbaciones en los datos causa de impactos.

El equipo registra la carga aplicada, que es fijada previamente al ensayo, y mide el movimiento que realiza el punzón de aplicación de la carga. Con el conocimiento de ambos datos se puede calcular el valor de resistencia a flexión, lo cual permite caracterizar mecánicamente el comportamiento del material de estudio.

El equipo empleado es el *DMA 7 (Dynamic Mechanical Analyzer)* de *Perkin Parker*, que se puede ver en la fig 8.13 b). El elemento localizado en el punzón que se emplea para producir el esfuerzo de flexión se puede observar en la figura 8.13 a).

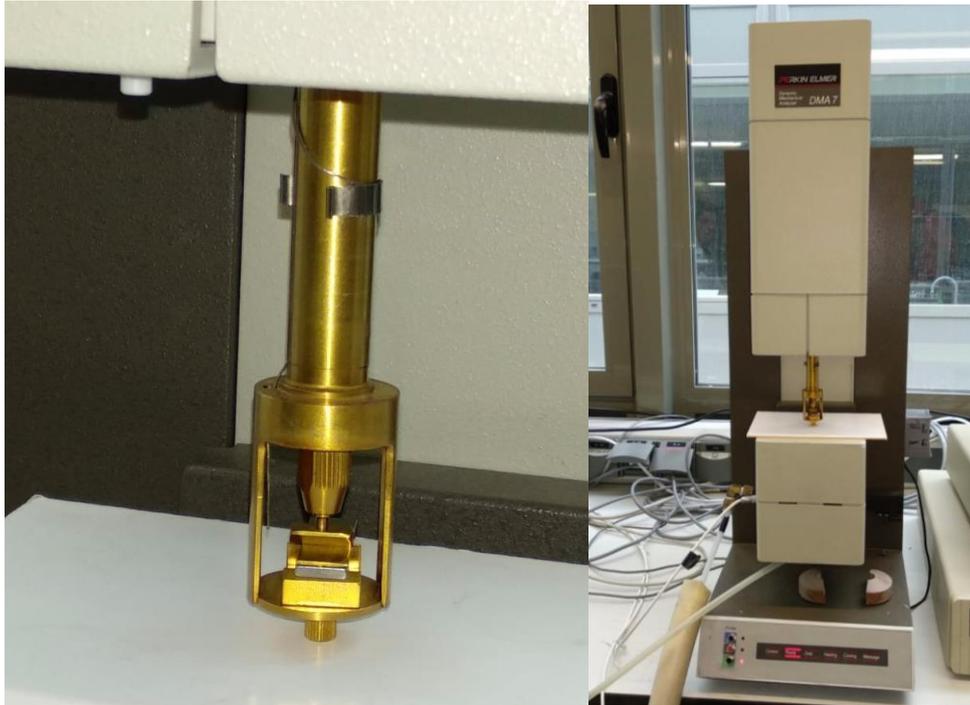


Fig. 8.13. a) Elemento dispuesto en el punzón para el ensayo de microflexión. b) Equipo DMA 7 del laboratorio de microscopía de la Facultad de Ciencias

Imagen propia.

8.7.3 Ensayo de microdureza Vickers.

Para caracterizar la dureza a nivel microscópico dentro de los propios granos microestructurales que anteriormente han sido expuestos, se procede a realizar ensayos de microdureza Vickers sobre cada muestra debidamente empastillada.

A la hora de realizar los ensayos se deben de tener en cuenta ciertas consideraciones, como evitar realizar huellas demasiado cerca de los límites del material, evitar realizar dos marcas de manera muy cercana, tratar de cerciorarse de que bajo la marca existe material metálico y no el metacrilato propio del empastillado.

Para realizar estos ensayos se emplea el equipo de medición de microdureza *Matsuzawa MXT70*, visible en la fig. 8.14. Dicho ensayo se lleva a cabo mediante la aplicación de una carga previamente fijada, que puede oscilar entre 10 g.f (gramo de fuerza) y 120 kg.f. Cuanto mayor es la carga aplicada mayor repetibilidad y precisión aportará la medida al ser más fácil medir las huellas, no obstante, cargas elevadas conllevan huellas elevadas, que pueden ser imposibles de obtener de manera adecuada en materiales de tan bajo espesor como las espumas de estudio. Debido a las limitaciones geométricas del material de estudio se escoge una carga de 45 g.f, que arroja una variabilidad aceptable con unas huellas correctas para la superficie de que se dispone.



Fig. 8.14. Equipo de medición de microdureza Matsuzawa MXT70.

Imagen propia.

Una vez seleccionada la carga, a través del visor óptico tipo de microscopio, se selecciona la zona en la que se desea realizar la indentación. Tras este paso, se procede a la aplicación automática de la carga, mediante el penetrador en forma de pirámide de diamante, que se aplica de manera muy lenta, y se mantiene durante unos 30 segundos. Tras realizar la marca, mediante el visor óptico se determina la longitud de ambas diagonales de la huella, datos que, sumados al conocimiento de la carga aplicada, permite al equipo calcular la dureza según la escala Vickers. En la figura 8.15 se observa un ejemplo de una probeta vista a través del visor del durómetro antes y después de la indentación.

El proceso se repite en 12 ocasiones en diferentes zonas de cada probeta para garantizar una adecuada representatividad de las medidas realizadas.

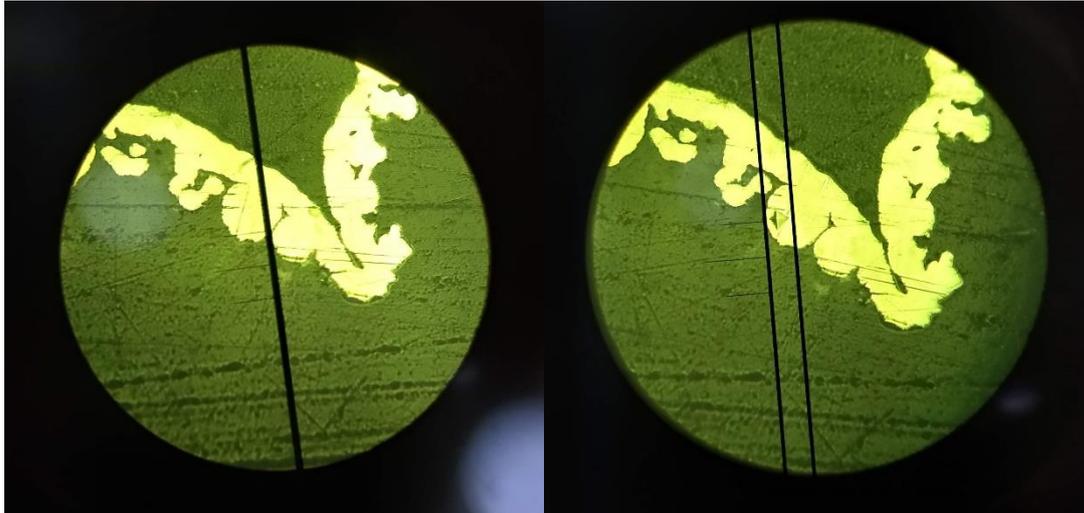


Fig. 8.15. a) Imagen antes de realizarla indentación. b) Imagen tras la generación de la huella realizada sobre una espuma en un ensayo de microdureza.

Imágen propia.

8.8 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.

Existen diversas definiciones de densidad, que lógicamente conllevan modos diferentes de medición y cálculo. A continuación, se exponen las metodologías que se realizan en el presente estudio.

8.8.1 Densidad geométrica.

Se trata de la metodología más sencilla para determinar la densidad. Arroja un valor representativo de la espuma, considerando tanto la propia estructura sólida de la espuma como los huecos que ésta posee.

Para su cálculo únicamente es necesario obtener una muestra, que puede ser la plancha de espuma entera, determinar su peso y medir sus dimensiones. La densidad geométrica es por tanto el cociente entre la masa de la espuma y el volumen en el que esta podría encerrarse. Es extraíble de esta definición que esta densidad no es únicamente dependiente del material, sino que estará fuertemente influenciada por la porosidad del material, lo que indudablemente, arrojará un valor muy reducido en estructuras tan sumamente porosas como las espumas de estudio.

Para la caracterización geométrica de las muestras se empleará un calibre o *pie de rey* con una resolución de 0.05 mm, mientras que para obtener la masa de la muestra se emplea una balanza AA-200, con 0.1 mg de resolución, la cual se puede apreciar en la fig. 8.16.



Fig. 8.16. Balanza AA-200.

Imagen propia.

8.8.2 Densidad mediante el Método de Arquímedes.

Esta metodología trata de arrojar como resultado la densidad del material que es medido. Para ello se basa en la medición de una muestra en la que todos sus poros o huecos se encuentran rellenos de agua. No obstante, para el caso de estudio en el que los *struts* son huecos, no se conoce si el líquido elemento puede introducirse en la oquedad interna de la estructura, pues las dimensiones transversales de esta cavidad son sumamente reducidas, lo que puede provocar que, dada la tensión superficial del agua, ésta no sea capaz de penetrar.

Para realizar la medida se emplea un picnómetro de cristal, el cual se puede apreciar en la fig. 8.17, y la balanza descrita en el punto anterior. El procedimiento seguido comienza con el pesado de las muestras en seco, del mismo modo que en el método anterior. En este paso es esencial garantizar la ausencia de humedad, para lo que previamente al pesaje se realiza un secado. Se pesa también el picnómetro vacío y totalmente seco. Posteriormente se introducen las muestras en el picnómetro sumergidas completamente en agua y se introduce en baño de ultrasonidos para garantizar la penetración del agua en los poros. Se enrasa el picnómetro hasta el indicador y se realiza el pesaje. Posteriormente se pesa el picnómetro enrasado en el indicador, pero esta vez únicamente con agua, olvidando la espuma. Con el conocimiento de todos estos valores, se procede a aplicar la eq. 8.1, que nos proporciona el valor de la densidad de Arquímedes.

$$\text{Eq. 8.1: } \rho_{\text{espuma}} = \frac{M}{A - A_g}$$

Siendo:

- $M = (P_p + M) - P_p$

- $A = (P_p + A) - P_p$
- $A_g = (P_p + A + A_g) - (P_p + M)$

Donde:

- P_p es el peso del picnómetro, de valor fijo 48.5297 gramos.
- $(P_p + A)$ es el peso del picnómetro lleno de agua, con un valor fijo de 98.5355 gramos.
- M la masa de la muestra.
- A_g el peso del agua cuando la muestra está en el picnómetro.



Fig. 8.17. Picnómetro de cristal empleado para la determinación de la densidad.

Imagen propia.

8.9 ENSAYOS DE COMPORTAMIENTO ANTE EL FENÓMENO DE CORROSIÓN.

8.9.1 Ensayo de oxidación o corrosión seca.

Se pretende caracterizar el comportamiento de las espumas ante el fenómeno de corrosión seca, también conocido como oxidación a altas temperaturas. Para llevar a cabo la experimentación se elaboran probetas con una geometría cuadrangular de 4x10mm de cada tipo de espuma estudiada. Estas muestras se limpian sumergiéndolas en etanol e introduciéndolas en el baño de ultrasonidos, para así garantizar la desaparición de cualquier posible resto adherido. Posteriormente al lavado, se secan completamente y se pesan. Tras ello se introduce cada probeta en un crisol cerámico individual, y se introducen los crisoles en el horno de *Carbolite Furnaces*, puede observarse en la fig. 8.18, a una temperatura fija de 1000°C en una atmosfera convencional. El equipo empleado para realizar el pesaje es la báscula AA-200, con 0.1 mg de resolución, anteriormente descrita.



Fig. 8.18. La imagen derecha muestra el horno de *Carbolite Furnaces*, la derecha los crisoles y las proebtas introducidas en el horno.

Imágen propia.

Para la introducción y extracción de las muestras en el horno, se emplean los debidos EPIs, siendo esenciales unos guantes resistentes a alta temperatura, una máscara facial y unas tenazas o pinzas largas de acero inoxidable, tal como se observa en la fig. 8.19.



Fig. 8.19. Equipos de Protección Individual empleados para la manipulación del horno: Guantes térmicos, máscara protectora y pinzas.

Imágen propia.

Se extraen las muestras cada 24 horas para determinar la ganancia en masa que sufre cada muestra. Para ello simplemente se pesan las muestras una vez se han enfriado tras la estancia en el horno, sin realizar ningún tipo de limpieza, pues eliminaría los óxidos generados, que es precisamente lo que se pretende medir. Según se observa que la ganancia de masa se estabiliza, se separan las mediciones a 48 y 72 horas, de modo que la última medición se realiza a las 191 horas.

8.9.2 Ensayo de corrosión gravimétrico.

Se pretende determinar el comportamiento de las espumas de estudio cuando éstas se encuentran sumergidas en ambientes corrosivos, aunque en ausencia de corrientes eléctricas inducidas externamente.

Para ello lo que se realiza es la medida de la reducción relativa de masa que cada muestra sufre tras pasar un determinado tiempo sumergido en una disolución agresiva. Para ello se obtienen muestras cuadrangulares de 10x10mm de cada tipología de espuma de estudio, se limpian y pesan de manera análoga a la primera pesada del ensayo de oxidación, con el mismo equipo también.

Tras el pesaje se sumergen las probetas en una disolución agresiva, tal como muestra la fig. 8.20, en la cual se mantienen durante días, realizando la medida del peso cada 24, 48 o 72 horas, de manera análoga al ensayo de oxidación, aunque realizando una limpieza igual a la propia del primer pesaje en cada pesada.

Se realiza el ensayo primero en una disolución acuosa de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso. Posteriormente se realiza el mismo ensayo, pero en una disolución 0.1M de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

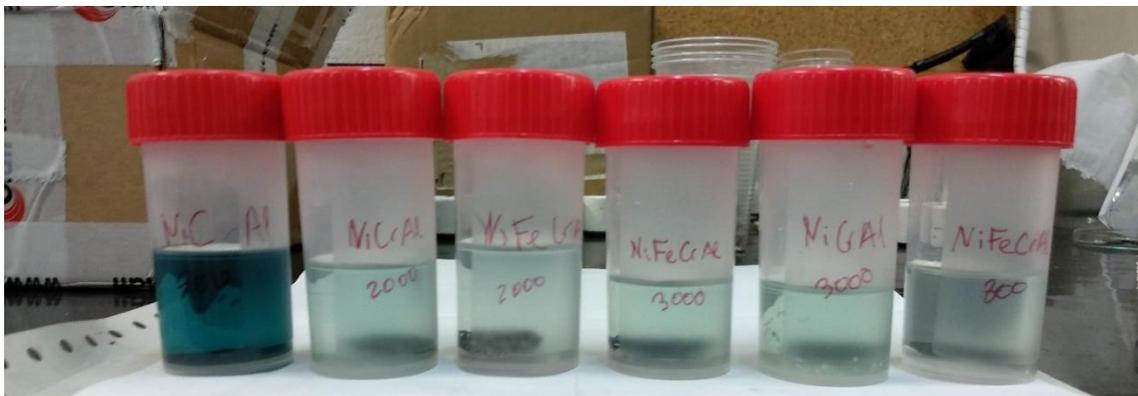


Fig. 8.20. Muestras sumergidas en la disolución durante ensayo de orrosión por gravimetría.

Imagen propia.

8.9.3 Ensayo de espectroscopía de impedancias (Electrochemical Impedance Spectroscopy) EIS.

Para la realización del ensayo de impedancias se decide no empastillar las probetas y sumergirlas directamente en la solución corrosiva. Normalmente, con materiales tradicionales, el ensayo se realiza con la probeta empastillada, de forma que el contacto eléctrico con el electrodo se consigue mediante una varilla roscada que hace contacto con la probeta. Sin embargo, dado el poco material y la estrecha superficie que presentan las espumas, se hace difícil acertar con un buen contacto eléctrico si éste se trata de realizar a través de una varilla. Por ello se decide sujetar la pieza directamente con unas pinzas metálicas que garantizan el contacto eléctrico al funcionar al mismo tiempo que de contacto eléctrico como soporte de las muestras. Para

garantizar un correcto contacto eléctrico entre pinza y probeta, se recubre la parte superior de la probeta con laca de plata, únicamente la zona en la que se produce el contacto con la pinza, y se determina con la ayuda de un polímetro si existe continuidad eléctrica entre pinza y espuma. En la fig. 8.21 derecha se pueden apreciar tres probetas preparadas para realizar un ensayos EIS.

Este ensayo de impedancias requiere de un paso previo al propio ensayo como tal. Se requiere realizar un acondicionamiento del material antes de proceder con el propio ensayo de impedancias. Este acondicionamiento se realiza durante 30 minutos para estabilizar el potencial de ensayo. El acondicionamiento de las espumas se realiza mediante el equipo potenciostato/galvanostato *EG&G 273* o el *Solartron 1285* y con la ayuda del software *Coreware* y *Powersuite*. El ensayo de impedancias se realiza únicamente con el equipo *Solartron Si 1260* y mediante el software *ZPlot*. Mediante el software *Corview* se pueden ver gráficamente los resultados de los acondicionamientos y mediante el *ZView* se pueden obtener los diagramas de *Nyquist* y de *Bode* resultado del ensayo de impedancias.

Para llevar a cabo la ejecución de los ensayos se empleó como electrodo de trabajo la espuma ensayada, y como contraelectrodos dos barras de grafito conectadas eléctricamente al potenciostato/galvanostato. La función de los contraelectrodos es la de dirigir la corriente desde la fuente hasta el electrodo de trabajo a través de la disolución en que se encuentran inmersos. Además, como electrodo de referencia se emplea uno de *Calomelanos*, que mide la diferencia de potencial entre él mismo y el electrodo de trabajo en cada momento. Todos ellos se aprecian en la fig. 8.21.



Fig. 8.21. Imagen izquierda muestra los electrodos empleados en el ensayo EIS. La imagen derecha muestra las probetas preparadas para el ensayo, tras la aplicación del lacado de plata.

Imagen propia.

Los tres electrodos se sumergen en una celda electroquímica donde se añade la disolución sobre la que se va a realizar el ensayo, tal como se muestra en la fig. 8.22. En el presente estudio se realizan los ensayos de impedancias sobre tres medios distintos: disolución acuosa de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso, disolución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1 molar, y por último una disolución mezcla acuosa de NaCl y H_2SO_4

En el centro de la celda se sitúa el electrodo de trabajo y a sus lados, simétricamente se colocan los dos contraelectrodos, por último, enfrente de la probeta se sitúa el electrodo de referencia. Se debe asegurar el no contacto eléctrico entre los diferentes electrodos, pues el contacto arruinaría los resultados.

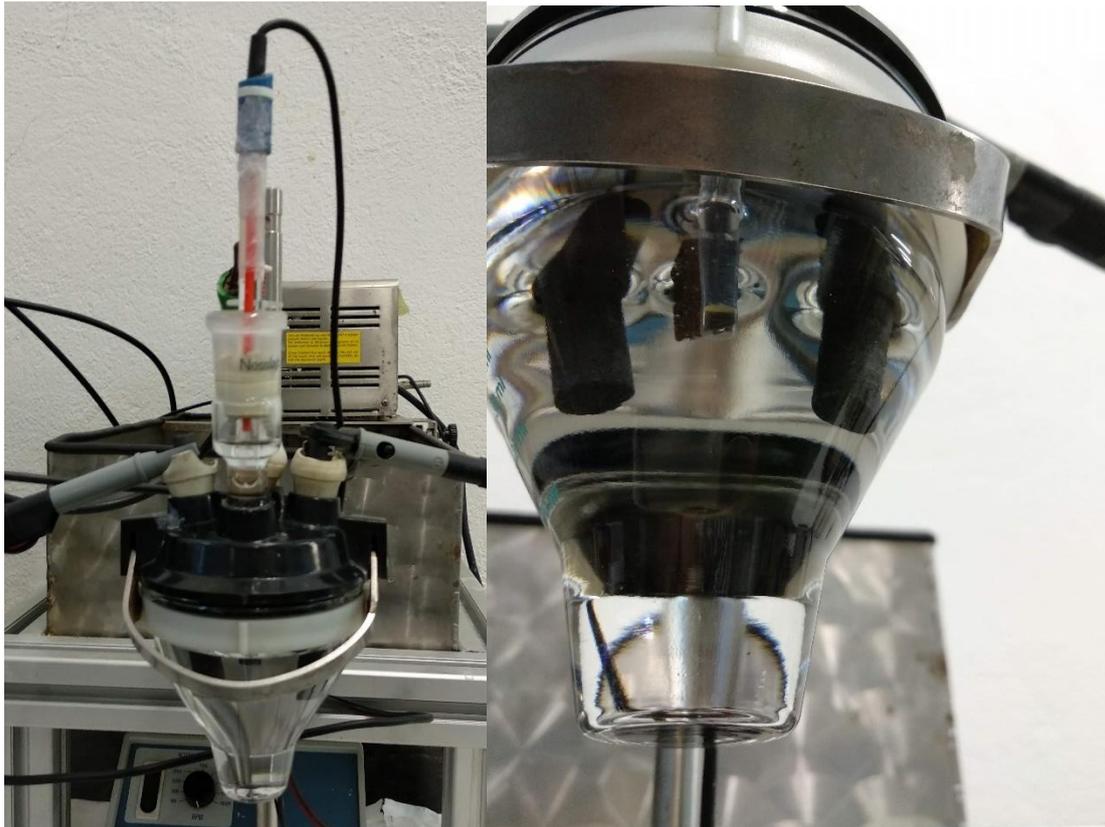


Fig. 8.22. Disposición de los electrodos en la celda electroquímica para el ensayo EIS. En la imagen derecha simplemente se presenta una vista sumergida para apreciar la profundidad de sumergido de los electrodos.

Imagen propia.

Tras la conclusión de estos ensayos se va a tratar de mejorar el comportamiento mediante recubrimientos de polímeros conductores. Por ello, tras el recubrimiento se realiza el mismo ensayo, pero esta vez únicamente en el medio mezcla de sulfúrico con cloruros. También será ensayados los materiales recubiertos al ensayo EIS.

8.9.4 Ensayo Electroquímicos de corrosión.

Se llevan a cabo dos ensayos electroquímicos de corrosión que se llevarán a cabo en el Potenciostato Galvanostato tipo *EG&G 273* o el *Solarton 1285*. El ensayo a circuito abierto y el de polarización anódica que se comentan a continuación.

8.9.4.1 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)

El potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) se identifica como el potencial del electrodo de trabajo, que en el presente estudio resulta ser la muestra de espuma ensayada, medido respecto al electrodo de referencia cuando no existe corriente eléctrica, según define la norma ASTM G15 [36].

El conocimiento del potencial a circuito abierto es electroquímicamente interesante debido a que permite conocer la diferencia de nobleza existente entre los materiales del electrodo de referencia y el de trabajo, que no es sino el material de estudio, dándonos por tanto información sobre la tendencia que desde el punto de vista termodinámico experimenta el material sometido al medio/electrolito de ensayo.

Los motivos por los que se produce la alteración del potencial de circuito abierto pueden ser únicamente provocados por las fluctuaciones que suceden en la intercara electrolito-espuma. Es por ello por lo que es necesario emplear un electrodo de referencia compuesto de materiales altamente estables. Según avanza el tiempo, el potencial tiende a su estabilización, y de manera usual, este potencial se incrementa suavemente debido a la formación de capas pasivas en la superficie metálica que está en contacto con el electrolito, esto es muy típico de materiales pasivos.

Como potencial de circuito abierto se conoce a aquel que un determinado material alcanza al estar sumergido un cierto tiempo en un medio electrolítico. Según la ecuación de *Nerst*, eq. 8.2, existe una dependencia entre el potencial (E) y el coeficiente de actividad iónico ($\gamma+n$), característica intrínseca al metal de estudio, y entre el potencial y la concentración del propio metal en la disolución.

$$\text{Eq 8.2.: } E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln([\gamma + n][Me^{+n}])$$

Donde:

- “ E ”, es el potencial.
- “ E^0 ”, es el potencial estándar.
- “ R ”, es la constante universal de los gases.
- “ T ”, es la temperatura del medio.
- “ n ”, es el número de electrones que intervienen en el proceso.
- “ F ”, es la constante de Faraday.
- “ $\gamma+n$ ”, es el coeficiente de actividad iónico.
- “ Me^{+n} ”, es la concentración que hay de la especie metálica en el electrolito.

Cuando la espuma metálica entra en contacto con el medio electrolítico, los valores de potencial fluctúan. Estas alteraciones pueden ser de carácter protector, ya que la generación de una capa pasiva que implica un incremento del potencial favorece el comportamiento anticorrosivo. No obstante, puede darse el efecto contrario, y de hecho un decremento en el potencial suele estar relacionado con la degradación del material, disolución del mismo.

En los ensayos de corrosión, el ensayo de potencial a circuito abierto resulta muy útil ya que permite conocer el potencial de la probeta en estado estacionario inmersa en el medio agresivo, por lo que resulta sumamente conveniente como ensayo previo al de polarización anódica.

A la hora de ejecutar estos experimentos se ha empleado el potenciostato/galvanostato EG&G 273. La celda electroquímica a emplear será completamente idéntica a la descrita para el ensayo de impedancias, con idénticos tipos de electrodos y su ubicación. Para la recogida de datos se emplea el anteriormente comentado software *Corware* y el *PowerSuite*, y el *Corview* para el postprocesado. Además, también se realizarán los mismos tipos de ensayos sobre el mismo tipo de probetas y en las mismas disoluciones que en el ensayo de impedancias. Para la estabilización del potencial a circuito abierto, el ensayo se ejecuta durante un periodo de 60 minutos. Durante la completa duración del ensayo, el potenciostato registra los resultados, mostrándolos como una gráfica potencial-tiempo.

8.9.4.2 Ensayo de polarización anódica

La polarización anódica se define como la diferencia de potencial que se detecta entre los electrodos que forman parte de un circuito eléctrico. La gran ventaja de este tipo de ensayo es su capacidad para mostrar la cinética del proceso corrosivo.

La diferencia de potencial generada entre los electrodos es debida a los cambios en las condiciones en la interfase electrolito-espuma, que provoca alteraciones en la cinética de las reacciones anódicas y catódicas. Realmente existen tres mecanismos de polarización anódica: por concentración o difusión, por resistencia o por activación.

Cuando se alcanza el potencial de *Nerst* descrito en el apartado anterior a través de la eq. 8.2, se genera un sistema de potenciales superior que provoca el desplazamiento del equilibrio de oxidación, movimiento que se registra como respuesta en la intensidad.

Comúnmente, si se aumenta la intensidad y no se genera previamente una capa pasiva, se alcanza un punto en el cual el proceso anódico alcanza la máxima velocidad de difusión, que permite que los cationes abandonen la superficie libre del ánodo. En ese momento sucede un cambio de pendiente en la curva del ensayo, que muestra la evolución potencial-intensidad de corriente con relación logarítmica. Este cambio de pendiente es debido a que aparece un fenómeno de pasivación consecuencia de alcanzar la corriente límite de difusión.

En el presente estudio este tipo de ensayos es empleado para conocer la susceptibilidad de las muestras estudiadas a la corrosión, y para caracterizar la velocidad con que este proceso ocurre. Mediante la curva de polarización anódica resultado del ensayo también es posible obtener el potencial de picaduras, que resulta ser el potencial a partir del cual la corriente aumenta tras una posible zona de pasivación, lo que indica la susceptibilidad de material a procesos de corrosión localizada. Este potencial muestra el punto para el cual las picaduras formadas crecen y comienza a propagarse. En la fig. 8.23 puede apreciarse un esquema ilustrativo de las posibles curvas de polarización anódica con el significado de los puntos más destacables.

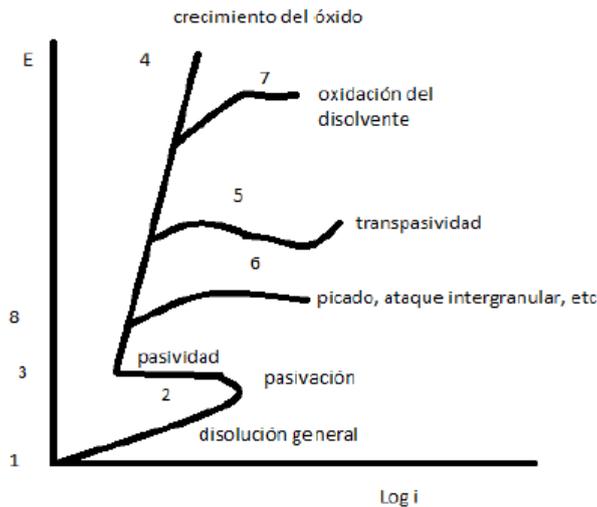


Fig. 8.23. Gráfico explicativo sobre los posibles diferentes resultados del ensayo de potencial anódico.

Imagen cortesía de Ignacio Gangoso, Trabajo Fin de Grado 2018, Espumas Metálicas de Níquel. Caracterización y Comportamiento en servicio.

Cuando la sobretensión no resulta demasiado elevada, la relación entre ésta y el logaritmo de la densidad de corriente es lineal, lo que se corresponde con la zona 1-2 de la fig 8.24. La zona 2-3 muestra la zona en la que aparece la pasivación, que ocurre por la generación de una pátina de óxido sobre el material de estudio, lo que dificulta su corrosión.

Si la pátina es aislante puede suceder que al aumentar el potencial el óxido vaya aumentando su espesor, con lo que no es perceptible un incremento notable en la densidad de corriente, tal como es el caso de la zona 3-4. No obstante, existen variantes del comportamiento, tal como se muestra en las curvas 3-5, 3-6 y 3-7.

En la zona 3-5 se puede observar un fenómeno conocido como transpasividad, que tiene lugar cuando la pátina pasivante se puede oxidar a mayores valencias generando productos solubles, lo que significa un aumento de la corriente junto a la disolución del material. Es un comportamiento típico del cromo o el manganeso.

En la zona 3-6 se puede apreciar como a partir de cierto potencial la película pasivante pierde la estabilidad, lo que produce el fenómeno conocido como corrosión localizada o picadura. Este comportamiento es típico del cromo y el hierro en presencia de iones agresivos como cloruros, nitratos o bromuros.

En la zona 3-7 se observa el caso de una generación de una pátina de óxido buen conductor eléctrico. Como se aprecia, el óxido comienza a disolverse aumentando la densidad de corriente una vez se alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno.

En caso de que el potencial pueda mantenerse en el rango 3-8, se puede considerar como despreciable el efecto corrosivo, ya que la densidad de corriente es muy baja para esa zona, lo que se traduce en una velocidad de corrosión muy baja. La corrosión también se considera imposible de suceder por debajo del punto 1 de la gráfica.

Para la ejecución del ensayo de potencial anódico, se emplean los mismos equipos que en el ensayo anterior, junto con la ayuda del mismo software de procesado y post-procesado de datos. La disposición de la celda electroquímica será idéntica, incluyendo los componentes de

los electrodos y la ubicación de éstos. Además, se realizan los ensayos para las mismas condiciones descritas en los apartados anteriores, con idénticas disoluciones.

No obstante, este ensayo cuenta con varias etapas, que son descritas a continuación:

- 1ª etapa: Justo tras finalizar el ensayo de OCP, se realiza una parada de 30 segundos con el objeto de conseguir un valor estable del potencial de corrosión.
- 2ª etapa: Se realiza un acondicionamiento electroquímico previo que consta de una fase de ataque anódico a un potencial de $E = -220\text{mV}$ durante 2 minutos, parada de 5 minutos a potencial de circuito abierto y limpieza catódica a potencial $E = -600\text{mV}$ durante 1 minuto.
- 3ª etapa: Barrido potenciodinámico en dirección anódica. El potencial de partida, $E_{\text{corr}} = -0.35\text{V}$ y el potencial final es $E = 1.2\text{V}$.
- 4ª etapa: La velocidad de barrido es de $v = 0.833\text{mV/s}$.

En las curvas obtenidas se analiza el potencial de corrosión, el potencial y densidad de corriente máxima en la zona activa, el potencial y la densidad de corriente en la zona de pasivación; y el potencial de rotura de la capa pasiva.

8.10 GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS PROTECTORES DE POLÍMERO CONDUCTOR.

Se pretende mejorar el comportamiento anticorrosivo del material de estudio, para lo cual se decide realizar un recubrimiento de las espumas mediante polipirrol, un polímero conductor, que es depositado mediante la aplicación de diferentes metodologías electroquímicas.

El primer paso a realizar será la síntesis de polímero polipirrol, para su posterior electrodeposición, que se realiza mediante diferentes metodologías de cara a determinar la más adecuada para la aplicación. Los procedimientos seguidos para la deposición de la película polimérica son cronopotenciometría (CP), cronoamperimetría (CA) y voltametría cíclica (CV). Tras la prueba de las tres técnicas en los materiales de estudio, se analizará la técnica que mejores resultados aporta en cuanto a homogeneidad y estabilidad de la capa de polipirrol, y esta será la técnica que finalmente se emplee.

Para conseguir la síntesis de la película de polipirrol se van a utilizar unos electrodos diferentes a los que se vienen empleando en los ensayos anteriormente descritos. En este caso como contraelectrodo se empleará una lámina de platino de 2 cm^2 , que se situará enfrente a la cara de la espuma, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl-KCl; que se ubicará lo más cercano posible a la espuma, pero sin tocarla. El contraelectrodo desarrolla la función de conductor de la corriente desde la fuente hasta el electrodo de trabajo a través de la disolución en la que se aloja disuelto el pirrol. El electrodo de trabajo se mantiene idéntico a en ensayos anteriores.

En la fig. 8.24 izquierda y central puede observarse la disposición de la celda para la realización de la electrodeposición, mientras que en la imagen derecha se aprecian los electrodos empleados.

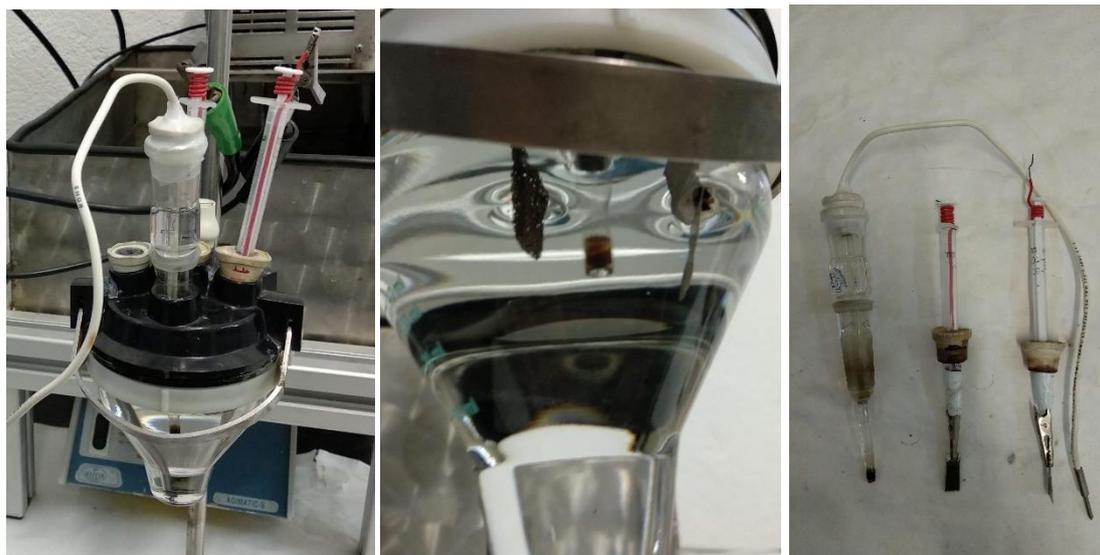


Fig. 8.24. En la imagen izquierda se muestra la disposición de los electrodos en la celda electrolítica para la electrodeposición. En la imagen central simplemente se presenta una vista sumergida para apreciar la profundidad de sumergido de los electrodos, mientras que en la derecha se muestran los tres electrodos empleados.

Imagen propia.

Antes de proceder al montaje de la celda electroquímica descrita es necesario elaborar la disolución de síntesis. Dicha disolución se prepara en un matraz de 50 ml, en el que se introducen 700 μ l de polipirrol 0.2M y ese enrasa con una disolución acuosa de DBSA ($C_{18}H_{29}NaO_3S$) 0.1M que actúa como dopante. Se pesan 1.7424g de DBSA y se añade agua desionizada en un vaso de precipitado. El DBSA es difícil de disolver en agua, por lo que se sitúa en baño de ultrasonidos hasta que se haya disuelto completamente. Una vez disuelto, se adiciona el pirrol para generar la disolución a partir de la cual, se procede a la polimerización del polipirrol. La disolución debe ser empleada en un corto intervalo de tiempo tras la elaboración pues con el paso del tiempo se oxida, adquiriendo una tonalidad opácea y oscura que no da lugar a una correcta síntesis de polipirrol.

Una vez se posee la disolución se ensambla la celda electroquímica tal como se ha descrito anteriormente y se procede a realizar la síntesis mediante las técnicas anteriormente comentadas, que a continuación se describen con mayor profundidad.

8.10.1 Cronopotenciometría (CP).

La CP es una técnica electroquímica que consigue la polimerización del polipirrol aplicando una densidad de corriente que permita alcanzar el potencial de polimerización del polipirrol, que oscila con el tiempo. De esta forma, el electrodo sobre el que se realiza la deposición de la pátina de polipirrol, el electrodo de trabajo recibe una corriente eléctrica constante, aunque presentará un potencial variable en función del tiempo. La representación gráfica de la variación de este potencial sirve como medio para controlar el proceso de deposición.

Para el presente estudio, las condiciones de trabajo impuestas se basan primero en una estabilización de potencial durante 5 segundos, para posteriormente proceder a implementar un periodo de 800 segundos en el que se mantiene constante la intensidad de corriente, e igual 0.025 mA. Con ello se debe alcanzar una deposición de la película de polipirrol a un potencial cercano a los 0.8 V en el electrodo de trabajo, que es el típico potencial de polimerización del pirrol. La figura 8.25 nos muestra un ejemplo.

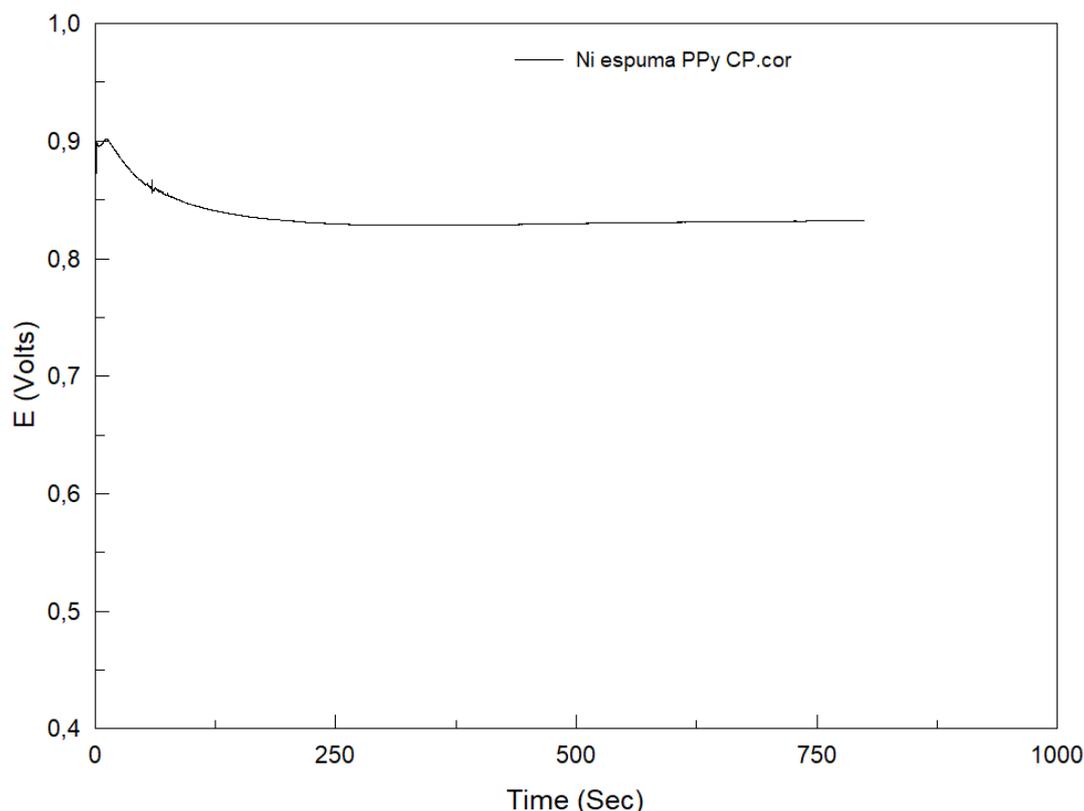


Fig. 8.25. Gráfica obtenida durante la electrodeposición mediante metodología de cronopotenciometría.

Imagen propia.

8.10.2 Cronoamperimetría (CA).

En esta técnica se aplica un salto de potencial que va desde el potencial de equilibrio del metal de estudio inmerso en la disolución, hasta un potencial final escogido en el cual se debe de producir la electropolimerización. Lo que se busca es que partiendo desde un potencial inicial al cual no se produce la oxidación del pirrol, se alcance un potencial final al que sí que se produce dicha oxidación con la consiguiente polimerización. Cuando se produce el salto de potencial, se produce un reajuste de potencial en la doble capa eléctrica, que provoca el comienzo de la polimerización. Por tanto, como lo que se realiza es, en definitiva, mantener constante el potencial final para que se produzca la polimerización, un control de la intensidad de corriente arrojará la información necesaria para el control del crecimiento de la pátina de polipirrol.

Mediante esta técnica se obtienen los mejores resultados, con las mayores estabilidades y homogeneidades, por lo que, a la hora de recubrir las muestras para sus posteriores ensayos de impedancias y corrosión, es esta la técnica empleada.

Para las muestras del presente estudio, se escoge un potencial final de 0,8V por ser éste en principio el potencial óptimo para la polimerización y se recoge la variación de intensidad de corriente, figura 8.26.

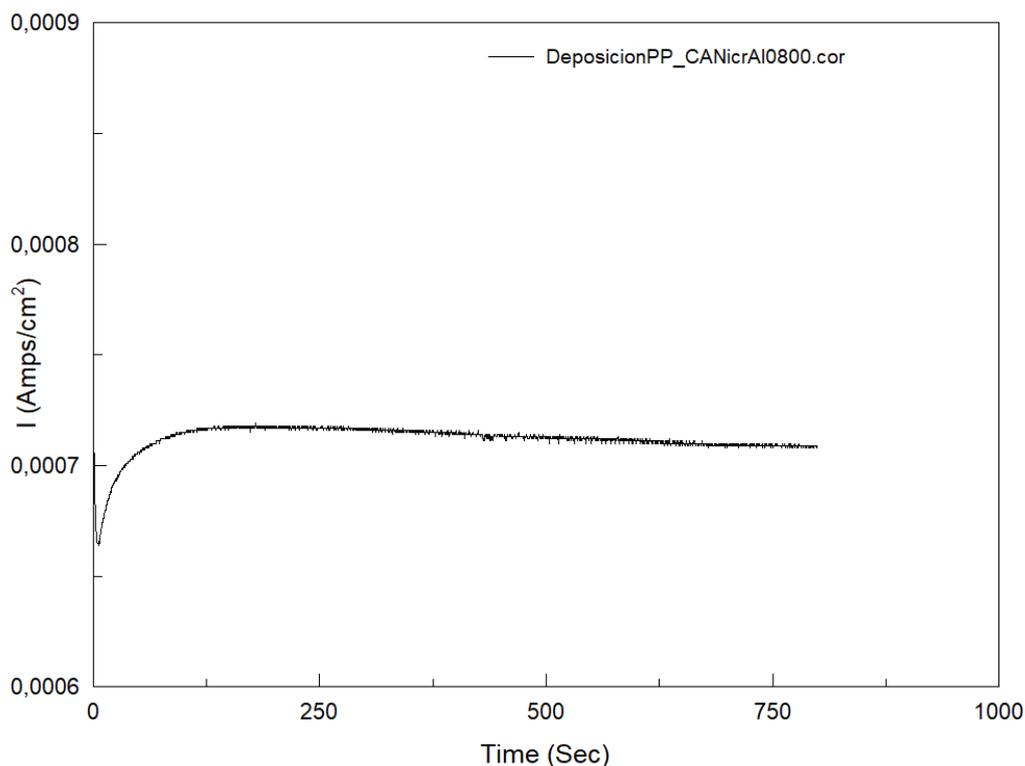


Fig. 8.26. Gráfica obtenida durante la electrodeposición mediante metodología de cronoamperimetría.

Imagen propia.

8.10.3 Voltametría cíclica (CV).

En esta metodología se emplea un barrido de potencial de cara a generar la película de polipirrol. Para ello se aplica un potencial variable a partir de un potencial inicial, que, tras alcanzar determinado valor, volver hasta el potencial iniciado. Durante el barrido se produce la electropolimerización del monómero y se registra la variación de la intensidad para controlar el crecimiento de la película de polipirrol, figura 8.27.

No obstante, la técnica resulta complicada de aplicar debido a las fluctuaciones estocásticas que se producen en el valor de la corriente, que impide una buena repetibilidad de los ciclos, hecho que se traduce en una pátina mal depositada que es sumamente inestable, o, incluso, en la no deposición de polipirrol. Mediante esta metodología no se consiguió ningún recubrimiento medianamente correcto.

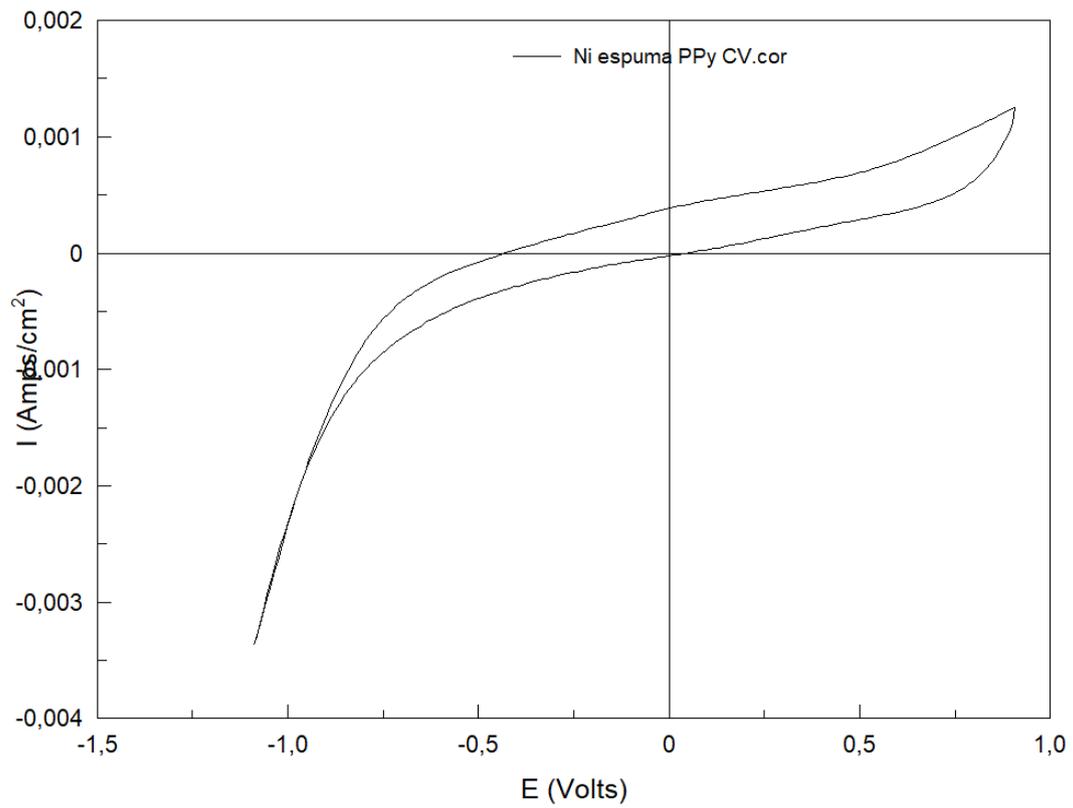


Fig. 8.27. Gráfica obtenida durante la electrodeposición mediante metodología de voltametría cíclica.

Imagen propia.

9 RESULTADOS

9.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

9.1.1 Composición química.

Tal como se describió en el apartado de experimentación, la composición química de las muestras se obtuvo mediante los correspondientes ensayos de fluorescencia de Rayos X sobre las diferentes muestras de estudio.

En las Tablas 9.1 se recoge la información arrojada sobre el ensayo para las espumas NiCrAl y NiFeCrAl.

NiCrAl	
Elemento	Porcentaje
Ni	77,0%
Cr	16,7%
Al	6,0%
Co	0,2%
Fe	0,1%
Cl	0,0%
Si	0,0%
S	0,0%
Ca	0,0%

NiFeCrAl	
ELEMENTO	PORCENTAJE
Ni	55,46
Cr	19,19
Fe	16,91
Al	7,92
Cu	0,09
S	0,06
Ca	0,03

Tabla 9.1. Composición química de las espumas de estudio.

De acuerdo con la composición química obtenida se observa que la aleación NiFeCrAl tiene porcentajes de aleación ligeramente más elevados en cromo y aluminio que la NiCrAl además de por supuesto el hierro adicional como elemento aleante.

9.1.2 Densidad.

9.1.2.1 Densidad geométrica.

Al realizar el cálculo de la densidad geométrica tal como se indicó en el apartado referido de a ello del proceso experimental, se obtienen los valores promedio resumidos en la Tabla 9.2 para las densidades geométricas de las seis espumas de estudio.

Aleación	Tamaño de Celda	Densidad [g/cm³]
NiCrAl	800	0,36034541
	2000	0,24030303
	3000	0,20167702
NiFeCrAl	800	0,38063777
	2000	0,24523539
	3000	0,21606691

Tabla 9.2. Valores de las densidades geométricas promedio calculadas.

A la vista de la tabla 9.2 se observa que, existe un claro aumento de la densidad geométrica según se reduce el tamaño de celda de las espumas. Este hecho es lo esperado, pues al reducir el tamaño de celda se consigue tener menor porosidad y por tanto más cantidad de material en un mismo volumen.

Parece algo mayor la densidad para la aleación que presenta hierro en su composición. No obstante, pese a existir una cierta discrepancia, se observa que ambas aleaciones presentan valores muy similares, y con las mediciones disponibles no se puede determinar si la composición influye en que esta densidad sea superior o no. Para poder realizar esta comparación se necesitaría un alto número de porciones de espuma que medir, dado lo estocástico de su estructura, así como se debería disponer de un sistema de cortado mucho más preciso que el empleado.

Cabe destacar que los valores medidos concuerdan con lo expuesto en el aparatado que versa sobre las diferentes metodologías de fabricación, pues en el apartado 3.2.5 correspondiente a este tipo de espumas, se expone que estas espumas presentan una densidad geométrica comprendida entre 0.2 y 5 g/cm³.

9.1.2.2 Densidad según el Método de Arquímedes.

La realización de los cálculos y mediciones indicados en el apartado de proceso experimental que versa sobre el cálculo de la densidad según el Método de Arquímedes arroja los datos resumidos en la Tabla 9.3, en la que se muestran los diferentes valores promedio obtenidos para las seis espumas ensayadas.

Espuma	Celda	Densidad
NiCrAl	1200	1,119689
	2000	1,313861
	3000	1,437272
NiFeCrAl	1200	1,116035
	2000	1,338305
	3000	1,487273

Tabla 9.3. Valores de las densidades de Arquímedes promedio calculadas.

A la vista de la Tabla 9.3 se observa que los valores obtenidos resultan altamente similares para ambas espumas, sin que se observe una influencia de la presencia del hierro en la composición química de las espumas. A su vez se observa una tendencia a un aumento de la densidad según aumenta el tamaño de celda, hecho que podría ser originado por la dificultad que se tiene para

evacuar todo el aire que se encuentra inmerso en las espumas. A mayor tamaño de celda mayor es la facilidad para la evacuación de estas burbujas, por lo que la densidad aumenta al contener menor cantidad de aire, elemento que falsea la medida reduciendo la densidad real.

9.1.3 Magnetismo.

Mediante el empleo del magnetómetro se comprobó que todas las probetas presentaban un valor nulo de magnetismo. Al realizar el ensayo, el equipo empleado no era capaz de dar valores tan pequeños de magnetismos, y únicamente de vez en cuando en alguna de las espumas, el aparato arrojaba algún valor, siendo este del orden de la precisión del aparato, es decir de 0.01. Al no ser repetible este valor en los ensayos, se puede concluir que las espumas presentan un valor nulo de magnetismo.

Las espumas presentan un comportamiento amagnético.

9.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

9.2.1 Porosidad y caracterización de la espuma.

Al estudiar de manera óptica las espumas sujeto del presente proyecto, se observa que todas presentan una estructura de celda abierta, en las que se observa al mismo tiempo que las aristas o *struts* son huecos y que la superficie de éstos resulta bastante rugosa. Dichas características concuerdan perfectamente con lo esperable según el procedimiento de fabricación por el cual se conoce que las espumas han sido obtenidas.

El cálculo de la porosidad se realizó de manera semiautomática con la ayuda del software *Omnimet*, aunque con el dibujado a mano de los poros vistos en las imágenes obtenidas mediante el SEM, que serán a su vez analizadas en apartados posteriores.

En la siguiente tabla se resumen los datos obtenidos para las mediciones de área de celda, perímetro, diámetro circular, esfericidad y anchura de los poros visibles en las imágenes. Se han medido tres tipos de espumas para cada una de las dos aleaciones. Para cada espuma se realiza el análisis sobre tres imágenes diferentes. Los valores obtenidos se muestran en las Tablas 9.4. El diámetro circular se calcula determinando el círculo mínimo que albergaría el mismo área que el grano sujeto de la medida, la esfericidad se calcula como la relación entre el área del círculo anteriormente comentado por el grano real y el área real de este círculo teórico. La anchura como la longitud máxima que presenta el grano en la coordenada horizontal de cada celda medida.

NiCrAl 800

CELDA	ÁREA [μm^2]	PERÍMETRO [μm]	DIAM CIRCULAR [μm]	ESFERICIDAD	ANCHO [μm]
1	72538,92	6552,714	303,9069	0,021229	791,1548
2	77923,8	6826,536	314,9852	0,021013	916,6954
3	69109,99	6224,608	296,6371	0,022414	697,7887
4	66695,24	5901,187	291,4087	0,024067	708,0868
5	81859,84	6944,712	322,8423	0,021329	838,9449
6	79759,01	7032,925	318,6728	0,020264	967,1535
7	64304,64	5930,84	286,1385	0,022973	707,6167
8	87534,49	7456,263	333,8448	0,019785	996,6005
9	70655,42	6211,732	299,9355	0,023011	742,0147
Prom	74486,82	6564,613	307,5969	0,021787	818,4507

Tabla 9.4.1. Mediciones realizadas en las celdas de la espuma de NiCrAl 800.

NiCrAl 2000

CELDA	ÁREA [μm^2]	PERÍMETRO [μm]	DIAM CIRCULAR [μm]	ESFERICIDAD	ANCHO [μm]
1	265553,3	14710,35	581,4748	0,015421	2047,201
2	259928,8	14717,78	575,284	0,015079	1606,061
3	283746,6	15861,23	601,0635	0,014173	2200,196
4	314164,4	17850,07	632,4607	0,01239	2452,014
5	268308,1	15196,53	584,4831	0,0146	1909,091
6	279901,3	15739,07	596,9769	0,014199	2045,455
7	242998,2	14038,82	556,2327	0,015494	1869,232
Prom	273514,4	15444,84	589,7108	0,014479	2018,464

Tabla 9.4.2. Mediciones realizadas en las celdas de la espuma de NiCrAl 2000.

NiCrAl 3000

CELD A	ÁREA [μm^2]	PERÍMETRO [μm]	DIAM CIRCULAR [μm]	ESFERICIDAD	ANCHO [μm]
1	357586	20228,18	674,7538	0,010982	2269,45
2	608938,9	34737,1	880,5255	0,006342	3070,126
3	318814,4	18130,96	637,1241	0,012187	2145,416
4	314205,6	18269,37	632,5021	0,01183	1734,463
5	297750,2	17690,33	615,717	0,011956	1954,545
6	397956,8	22466,77	711,8247	0,009908	1956,728
7	434113,9	24285,06	743,4588	0,00925	3053,03
Prom	389909,4	22258,25	699,4151	0,010351	2311,965

Tabla 9.4.3. Mediciones realizadas en las celdas de la espuma de NiCrAl 3000.

NiFeCrAl 800

CELDA	ÁREA [μm ²]	PERÍMETRO [μm]	DIAM CIRCULAR [μm]	ESFERICIDAD	ANCHO [μm]
1	66927,13	5940,992	291,9148	0,023828	817,734
2	64913	5648,807	287,4888	0,025564	685,8752
3	59962,63	5287,655	276,3092	0,02695	763,5468
4	55667,45	4989,493	266,2292	0,028099	723,6267
5	51202,41	4614,699	255,3291	0,030214	596,9515
6	58142,64	5234,603	272,0836	0,026665	694,5813
7	54818,12	4948,684	264,1905	0,028129	619,7062
8	57948,51	5081,749	271,629	0,028198	717,288
9	54696,79	4927,289	263,8979	0,028311	642,8652
10	59744,23	5353,035	275,8056	0,0262	701,3871
11	57196,24	5031,993	269,8602	0,028386	646,4676
12	55764,52	4851,767	266,4612	0,029769	665,0246
13	58919,17	5526,464	273,8945	0,024242	645,3202
14	65179,94	5793,209	288,0793	0,024405	733,9901
Prom	58648,77	5230,746	273,0838	0,027069	689,5975

Tabla 9.4.4. Mediciones realizadas en las celdas de la espuma de NiFeCrAl 800.

NiFeCrAl 2000

CELDA	ÁREA [μm ²]	PERÍMETRO [μm]	DIAM CIRCULAR [μm]	ESFERICIDAD	ANCHO [μm]
1	262224,5	14394,45	577,8189	0,015904	1937,967
2	247646,9	14011,93	561,5281	0,015851	1670,9
3	302686	17250,29	620,7993	0,012782	2242,362
4	302456,4	16509,75	620,5638	0,013944	2172,41
5	273530,8	15376,07	590,1442	0,014539	2075,758
6	208792,5	12304,45	515,5995	0,01733	1696,97
Prom	266222,8	14974,49	581,0756	0,015058	1966,061

Tabla 9.4.5. Mediciones realizadas en las celdas de la espuma de NiFeCrAl 2000.

NiFeCrAl 3000

CELDA	ÁREA [μm ²]	PERÍMETRO [μm]	DIAM CIRCULAR [μm]	ESFERICIDAD	ANCHO [μm]
1	383971,4	22532,47	699,205	0,009504	2155,598
2	385526,9	21754,7	700,6198	0,010237	2337,761
3	396588	22432,61	710,5994	0,009904	2519,924
4	389213,9	21621,32	703,9621	0,010462	2808,349
5	723986,3	40659,09	960,1083	0,005503	3565,492
Prom	455857,3	25800,04	754,8989	0,009122	2677,425

Tabla 9.4.6. Mediciones realizadas en las celdas de la espuma de NiFeCrAl 2000.

Cabe destacar que los datos que nosotros estamos midiendo se refieren a los poros visibles en la espuma mientras que el fabricante especifica sus productos en función del tamaño medio de celda por lo que resulta lógico que no exista una coincidencia total con el tamaño de poro que

indica el fabricante ya que al realizar la medición se evitaron aquellos poros más pequeños que se podían discernir de manera evidente de lo que sería una celda.

No obstante se observa una muy buena correlación. Las espumas de mayor tamaño de celda son las que poseen claramente poros de mayor área, mayor diámetro circular así como mayor perímetro y anchura de poro. Este estudio pone también de manifiesto la presencia de una cierta heterogeneidad más visible en las espumas de mayor tamaño de celda.

9.2.2 Microscopía óptica.

Principalmente se empleó el estudio mediante microscopía óptica para la identificación de las fases y constituyentes de la aleación y para la determinación del tamaño de grano de las espumas de estudio. Para ello se atacaron las probetas empastilladas mediante agua regia, tal como se expone en el apartado de procedimiento experimental. Este ataque nos permitió delimitar los bordes de grano.

El estudio indicó la presencia de una estructura granular de solución sólida base níquel de grano regular. En muchos casos se trata de granos incompletos y/o con poros consecuencia del proceso de electrodeposición y quemado de la preforma plástica que se ha utilizado en el procesado. Se procede a la determinación del tamaño de grano de esta fase para los tres tipos de tamaño de poro y para cada una de las dos aleaciones en estudio.

Para la realización de las mediciones de las características de los granos fue necesario tomar imágenes de las muestras tras el ataque, de forma que estas imágenes mostraran la estructura granular de las espumas. En las siguientes figuras, las fig. 9.1, se muestran las imágenes tomadas. En todas ellas se observa las aristas que conforman la estructura del material celular que tal y como podemos observar son aristas huecas características del propio proceso de elaboración del material.

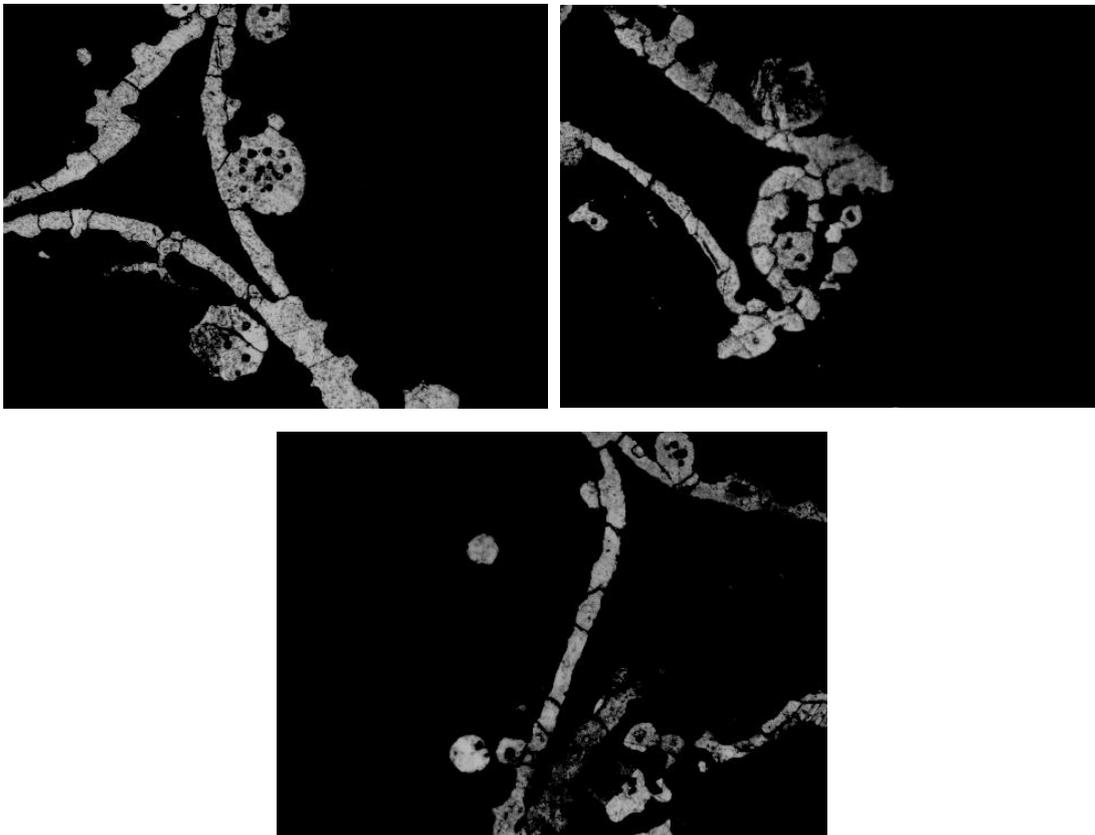


Fig. 9.1.1. Muestra de espuma NiCrAl 800 tras ataque mediante agua regia. Imagen a 100 aumentos.

Imagen propia.

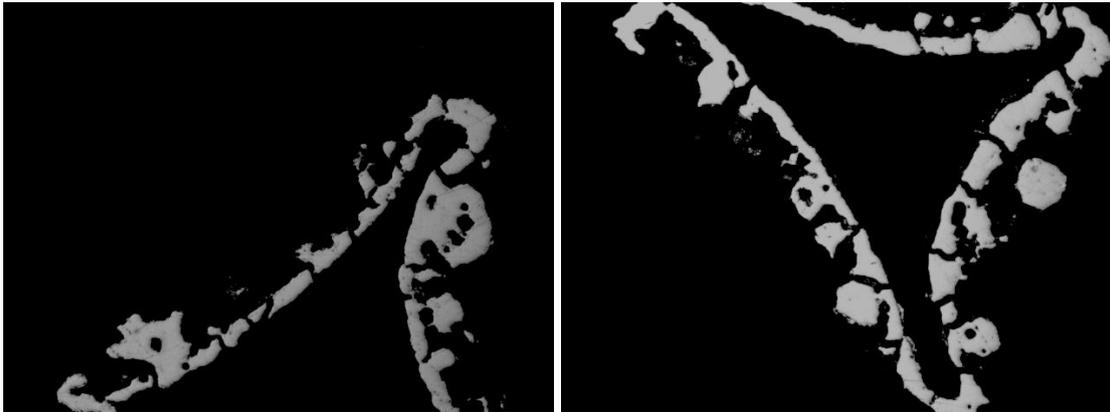
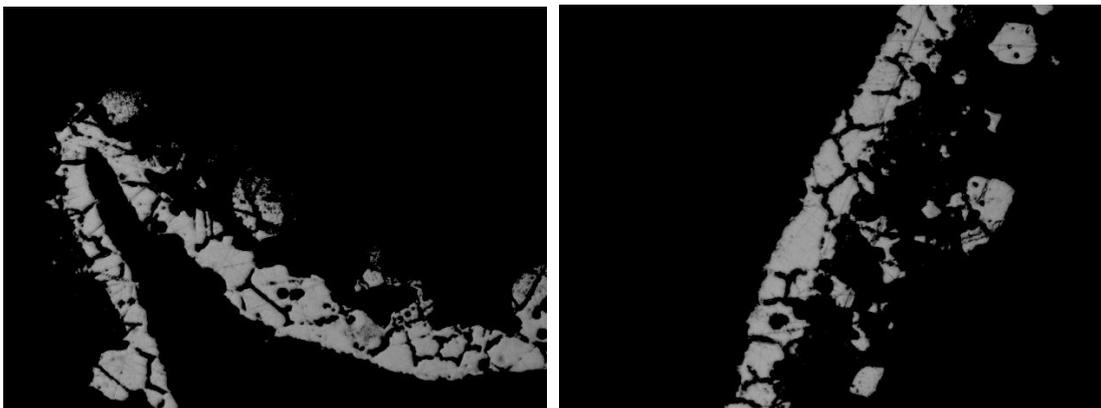


Fig. 9.1.2. Muestra de espuma NiCrAl 2000 tras ataque mediante agua regia. Imagen a 100 aumentos.

Imagen propia.



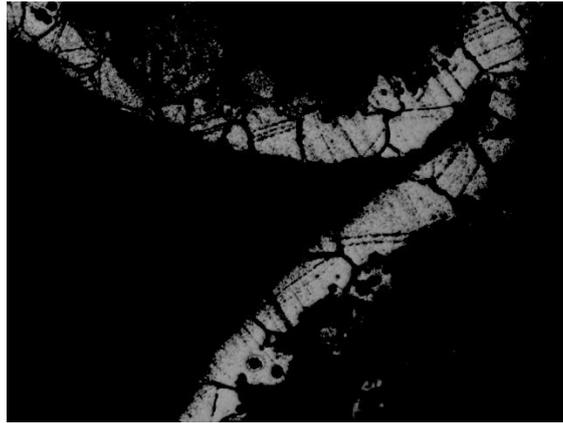


Fig. 9.1.3. Muestra de espuma NiCrAl 3000 tras ataque mediante agua regia. Imagen a 100 aumentos.

Imagen propia.

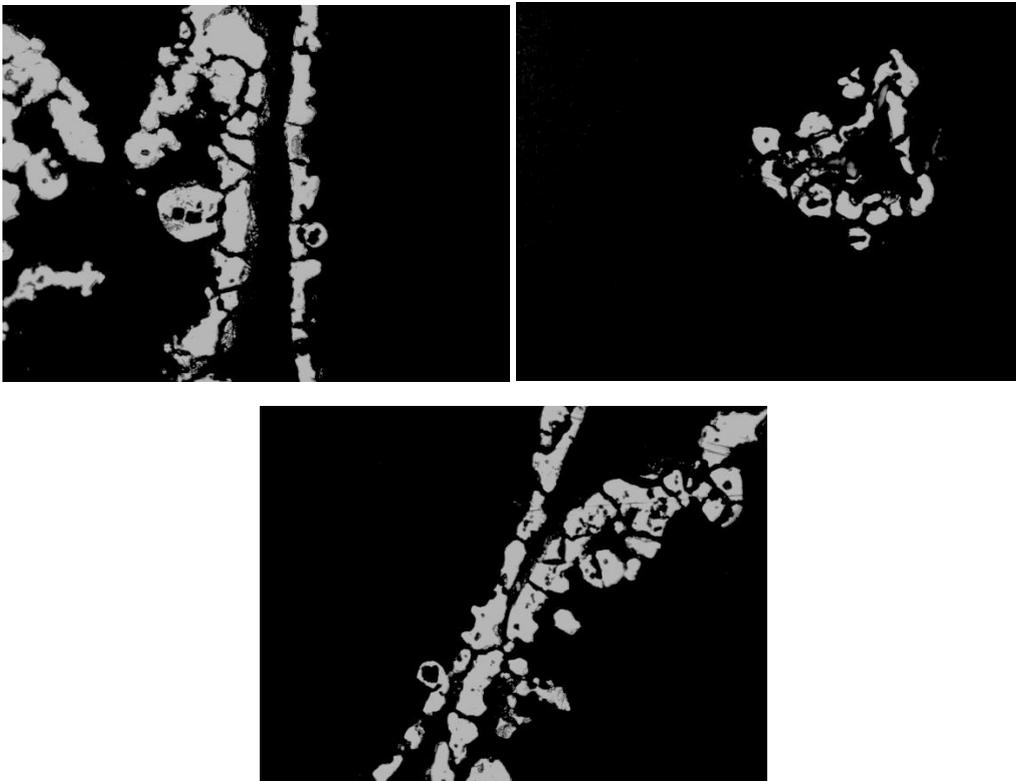


Fig. 9.1.4. Muestra de espuma NiFeCrAl 800 tras ataque mediante agua regia. Imagen a 100 aumentos.

Imagen propia.

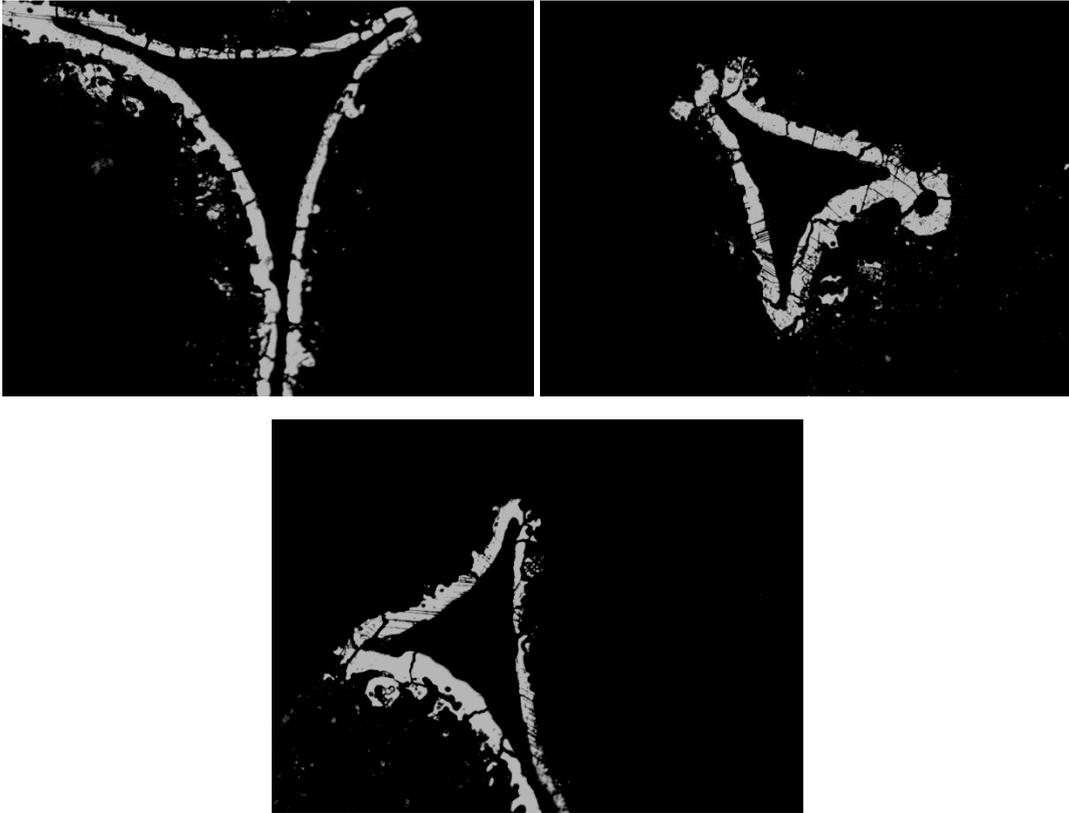


Fig. 9.1.5. Muestra de espuma NiFeCrAl 2000 tras ataque mediante agua regia. Imagen a 100 aumentos.

Imágen propia.

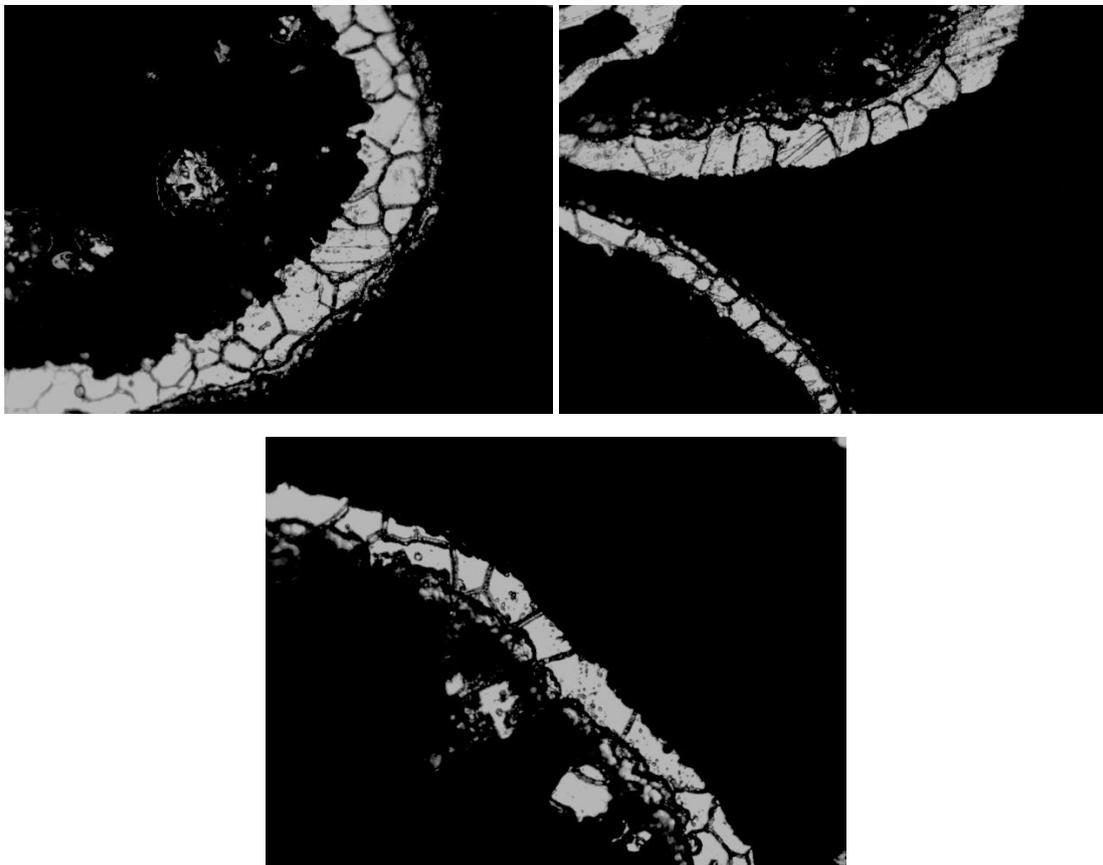


Fig. 9.1.6. Muestra de espuma NiFeCrAl 3000 tras ataque mediante agua regia. Imagen a 100 aumentos.

Imagen propia.

A partir de las fotos mostradas se realizó una rutina de medición de los tamaños de granos con objeto de conocer si el tamaño de poro de la espuma influye en el tamaño de grano de la solución sólida. También se evalúan otras características tales como el área de los granos, el tamaño de grano ASTM G, el diámetro circular, la esfericidad, la longitud de los granos y su anchura, que fueron registrados en una base de datos. El tamaño de grano ASTM G es una medida de acuerdo a la norma ASTM que permite una comparación sencilla del tamaño de grano de acuerdo a esta escala normalizada. Por longitud de los granos se entiende la medida más larga que se encuentra de un borde de grano a otro, de manera que dicha medida se toma lo más paralela posible a los bordes de grano más largos. Por anchura entendemos justamente la medida transversal a la anterior. La esfericidad y diámetro circular se definen al igual que en apartados anteriores. En la fig. 9.2 se ilustran las mediciones que se realizan sobre una imagen. Los datos obtenidos con y promediados para cada una de las espumas de estudio se muestran en la Tabla 9.5.

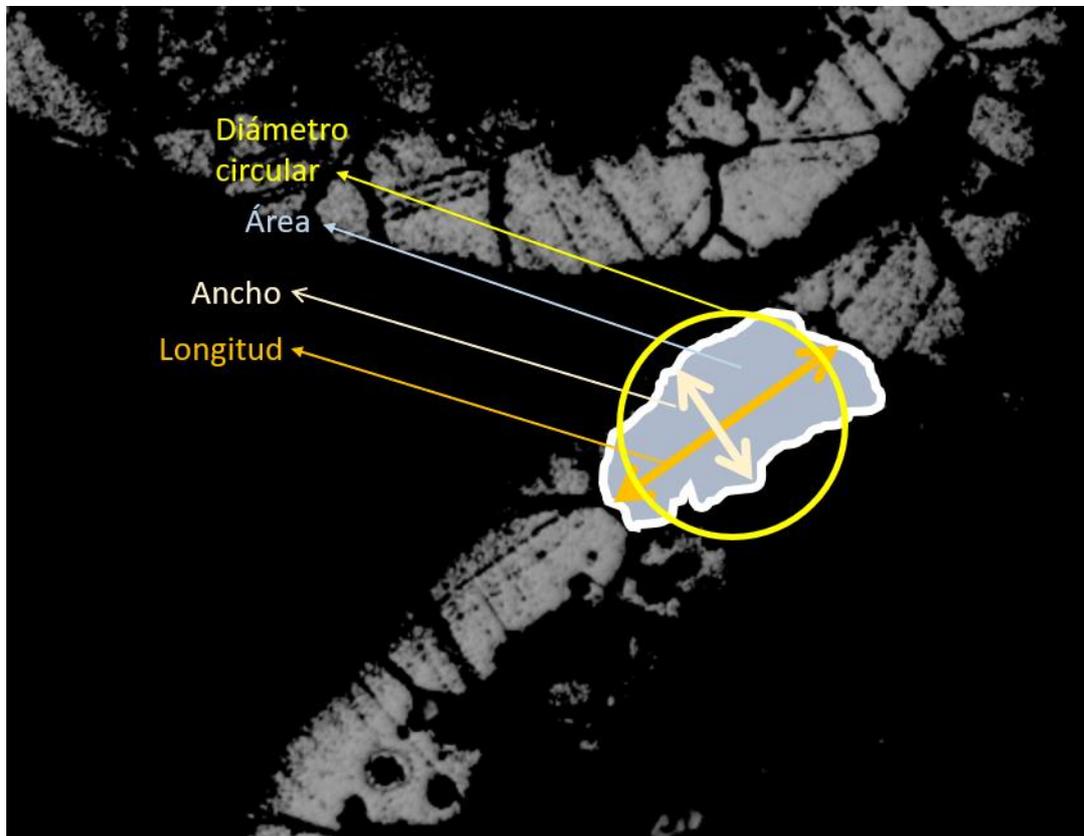


Fig. 9.2. Ejemplo de realización de mediciones sobre un grano ejemplo.

Imagen propia.

De cara a simplificar la lectura de datos y para poder comparar de una forma más adecuada las medidas obtenidas para las diferentes espumas, en la Tabla 9.6, se resumen los valores promedio obtenido para los seis diferentes tipos de espumas estudiadas.

	Área [μm^2]	ASTM G	Diám. Circular [μm]	Esfericidad	Long Cordón [μm]	Ancho cordón [μm]
NiCrAl 0800	96,997	10,59	10,69	0,38	25,74	3,62
NiCrAl 2000	97,401	10,57	10,74	0,37	25,77	3,64
NiCrAl 3000	98,238	10,59	10,73	0,38	25,99	3,63
NiFeCrAl 0800	97,151	10,56	10,75	0,37	26,02	3,63
NiFeCrAl 2000	93,988	10,61	10,56	0,38	25,32	3,59
NiFeCrAl 3000	98,207	10,57	10,77	0,37	25,99	3,64

Tabla 9.5. Promedios de mediciones realizadas en los granos de las espumas de estudio.

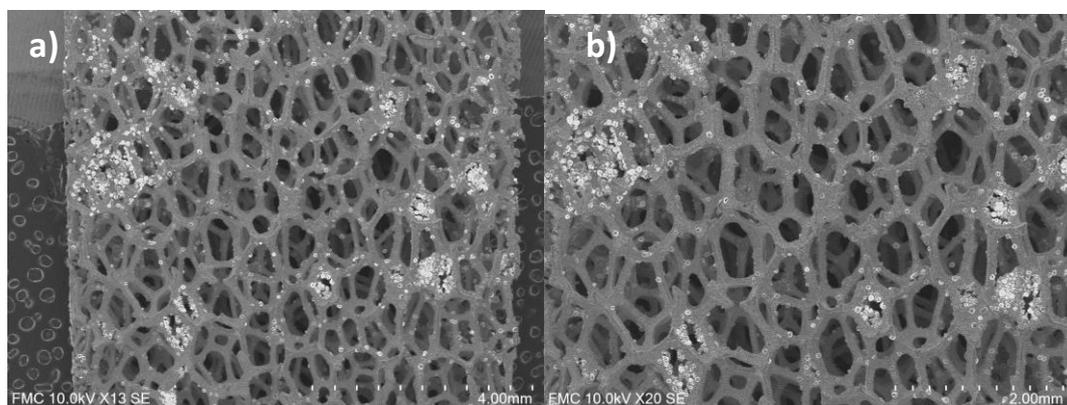
Los resultados obtenidos indican que el tamaño de grano es muy parecido en todos los casos, se trata de un tamaño de grano muy fino con un valor aproximado de 10.5 ASTM G para las dos composiciones y para los tres tipos de tamaños de celda de los materiales empleados en el estudio. Los datos también nos muestran una gran similitud en cuanto a la morfología de los granos que también resulta ser independiente del tamaño de poro o de la aleación analizada. En todos los casos se observa que los granos de la solución sólida tienen una morfología alargada no equiáxica con longitud más de cuatro veces superior a la anchura y con bajo grado de esfericidad.

9.2.3 Estudio mediante SEM y EDX

Dadas las limitaciones de resolución que ofrecen los microscopios ópticos, se hizo necesario acudir a un microscopio electrónico de barrido de cara a realizar una toma de imágenes que permitiese un buen estudio de las características de las espumas de estudio, así como de la rugosidad y textura de sus estructuras.

Tal como se comenta en el apartado de procedimiento experimental, estas imágenes fueron realizadas en un laboratorio externo. Las imágenes comentadas pueden observarse en las figuras 9.3 que se muestran a continuación.

- NiCrAl 800.



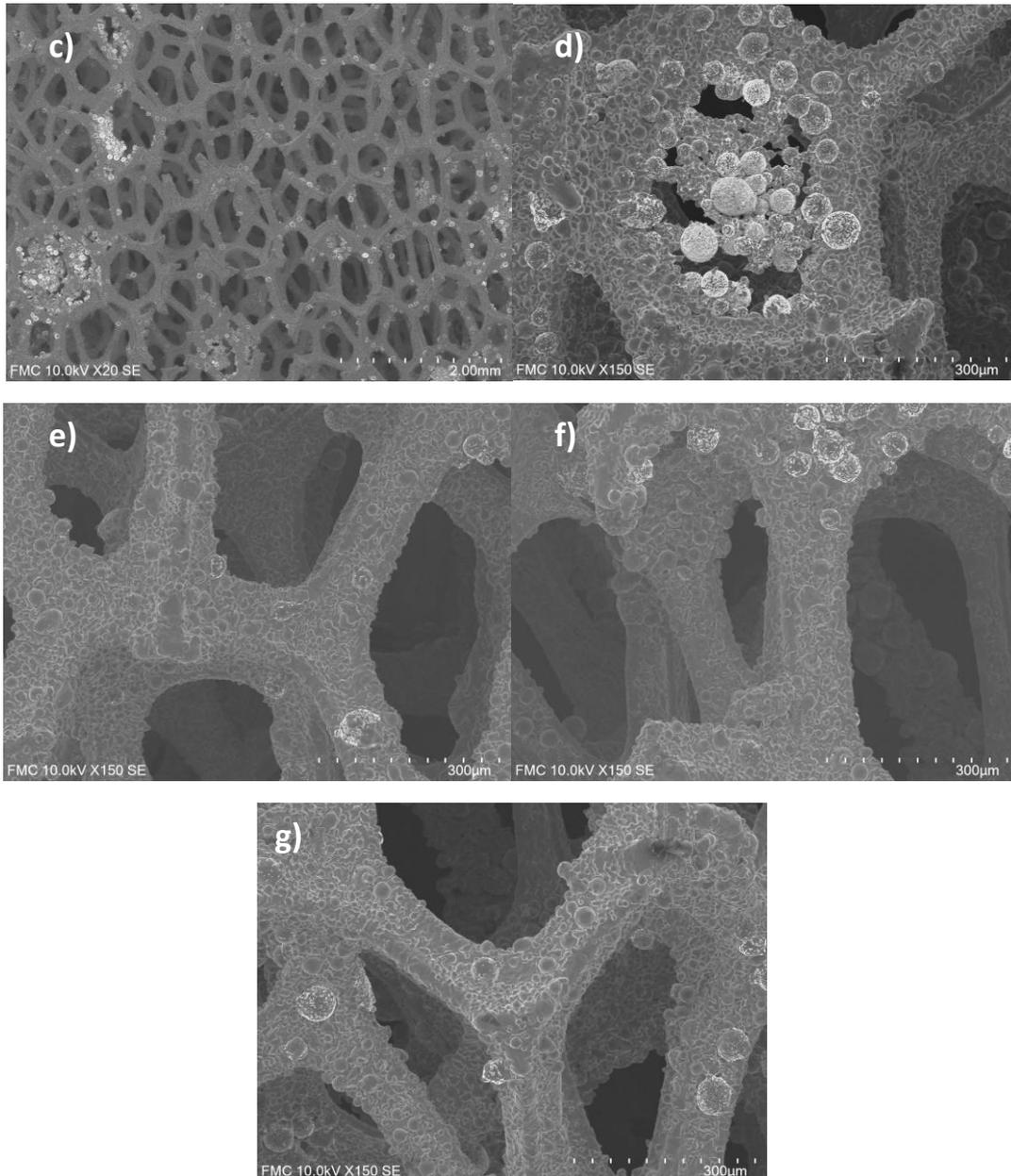


Fig. 9.3.1. Imágenes SEM de la espuma NiCrAl 800 a distintos aumentos.

Imagen obtenido en el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

Según la fig. 9.3.1, en la cual se estudia la espuma NiCrAl 800 que no se encuentra preoxidada, imagen general a bajos aumentos fig. 9.3.1 a), se aprecia la estructura de celda abierta típica de nuestro material. En este caso se trata de la red de tamaño más fino, la de menor tamaño de poro, de las estudiadas. El primer rasgo característico es la morfología de las aristas, que resulta mucho más rugosa que la suele ser común en las espumas metálicas. Otro rasgo característico es la presencia de partículas de forma esférica cuya superposición genera la estructura de las aristas, tal como se aprecia en las cuatro últimas imágenes. En algunas de estas agrupaciones esféricas se observan partículas brillantes que como se aprecia en las imágenes a mayores aumentos no tienen una distribución homogénea, sino que más bien están concentradas en

algunas áreas específicas. En estas zonas, a incluso mayores aumentos se observan partículas con formas casi esféricas que tienen lo que parecen partículas brillantes en su interior. El resto tiene también una estructura muy rugosa con cierta textura, lo que implica una gran superficie activa. Como conclusión podemos decir que la microscopía electrónica revela una estructura mucho más heterogénea que la que hemos podido apreciar por microscopía óptica.

- NiCrAl 2000

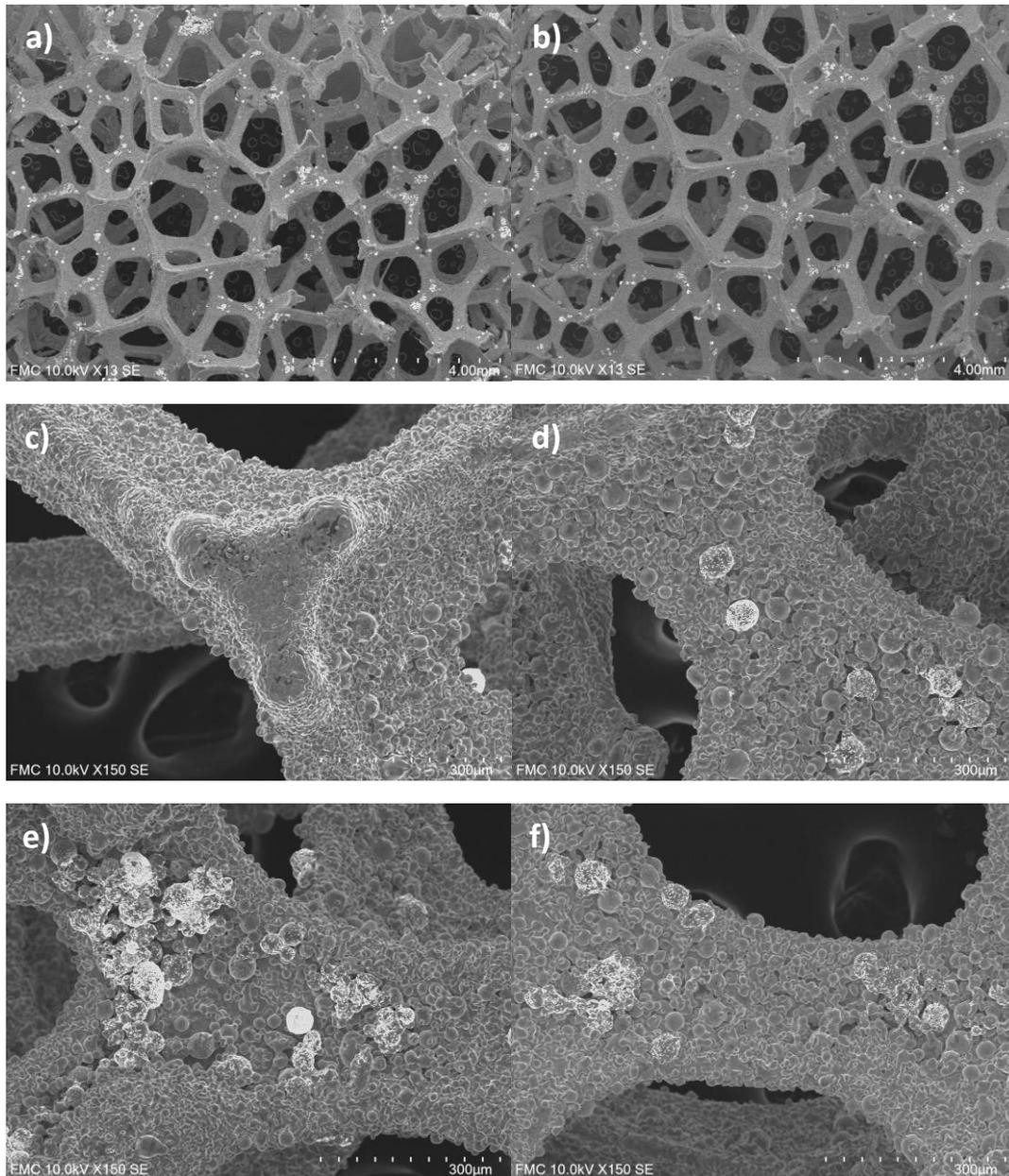


Fig. 9.3.2. Imágenes SEM de la espuma NiCrAl 2000 a distintos aumentos.

Imágen obtenido en el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

Según la fig. 9.3.2, en la cual se estudia la espuma NiCrAl 2000 que no se encuentra preoxidada, se aprecia que el aspecto de este tipo de espuma es muy parecido a la anterior. Obviamente queda claro el mayor tamaño de celda y de poro con respecto a la muestra NiCrAl 800, sin

embargo, lo que es el aspecto superficial rugoso de las aristas es muy similar. Al igual que en esta espuma se observan también las partículas más brillantes de distribución heterogénea, aunque en menor cantidad y menor concentración, presentando una textura de agregados esféricos similar a la anterior. Las partículas brillantes aparecen agrupadas zonalmente y tienen una distribución heterogénea.

- NiCrAl 3000

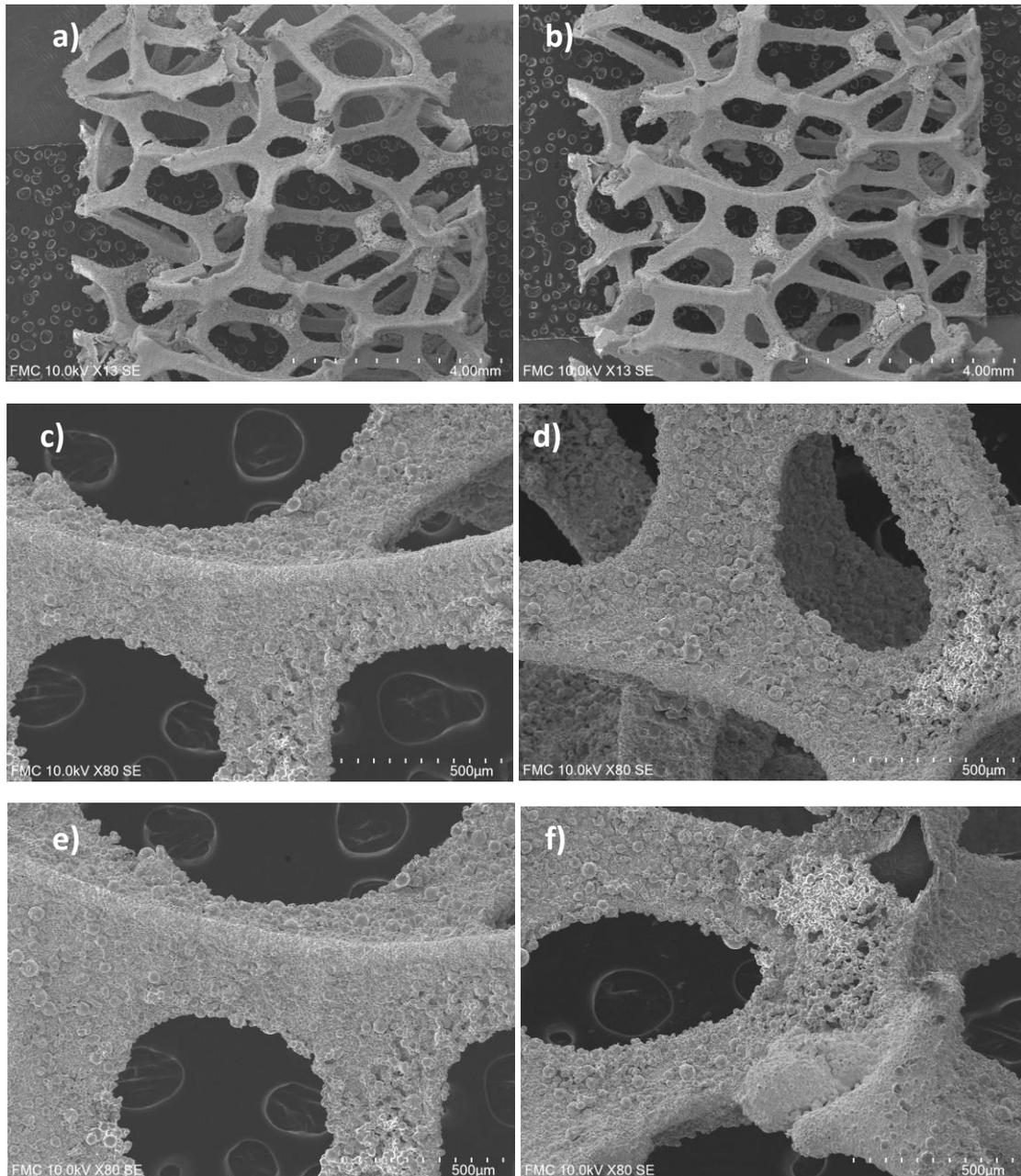


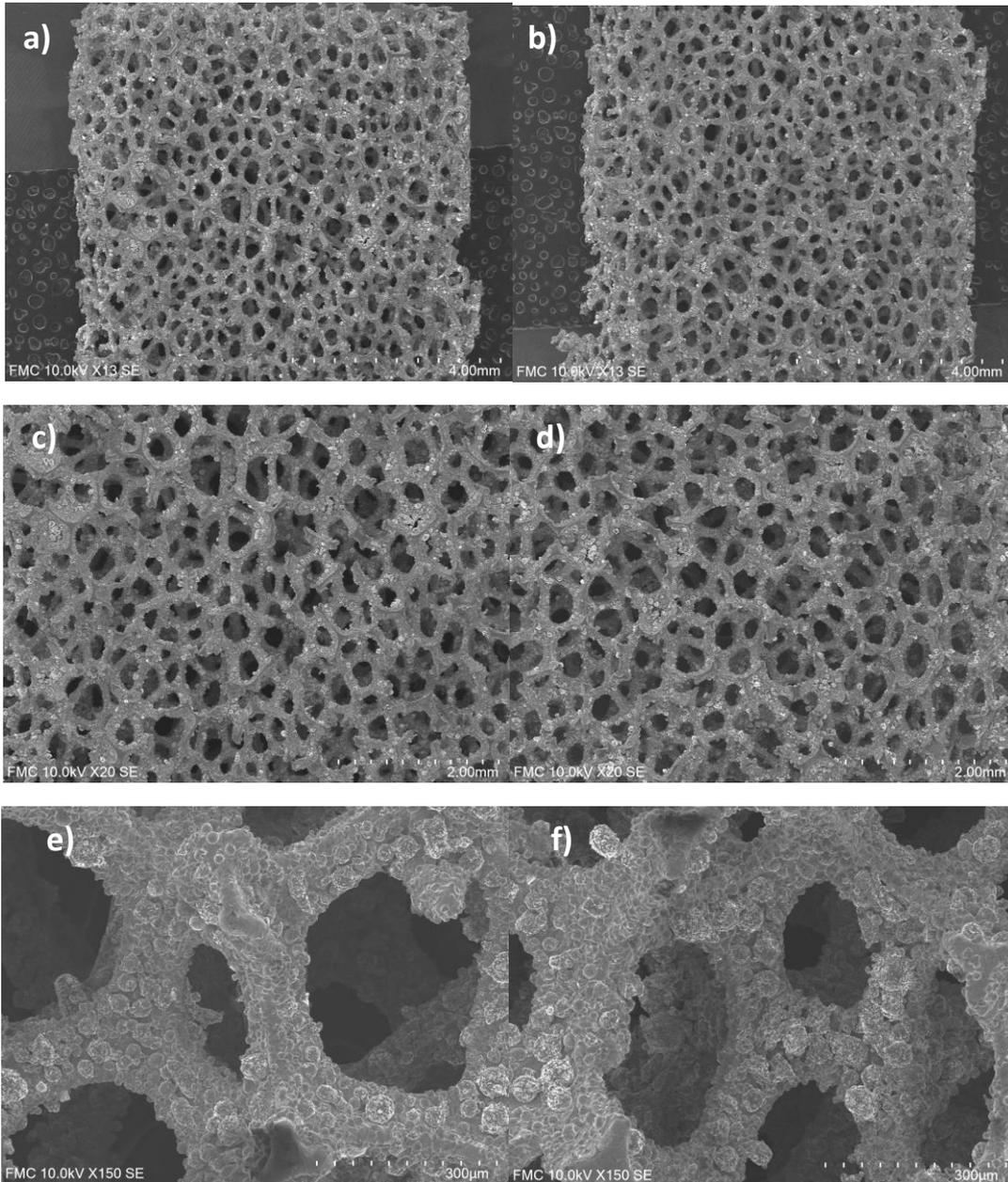
Fig. 9.3.3. Imágenes SEM de la espuma NiCrAl 3000 a distintos aumentos.

Imagen obtenida en el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

Según la fig. 9.3.3, en la cual se estudia la espuma NiCrAl 3000 que ha sido sometida a un tratamiento de preoxidación, se aprecia un claro cambio de aspecto general en la espuma, además de, lógicamente crecer mucho más el diámetro de la celda y de los poros, se observan

también cambios en el aspecto y la textura a mayores aumentos. Se sigue observando la textura rugosa característica con crecimiento tipo esferoidal pero no se observan puntos brillantes como en las espumas anteriores que hace suponer que persiste algún tipo de heterogeneidad a nivel composicional. Si se siguen observando agrupaciones que podrían corresponder a esa fase, pero probablemente ésta se haya transformado mayoritariamente durante el tratamiento de oxidación en un óxido y por ello se observa ese cambio en aspecto superficial de la espuma.

- NiFeCrAl 800



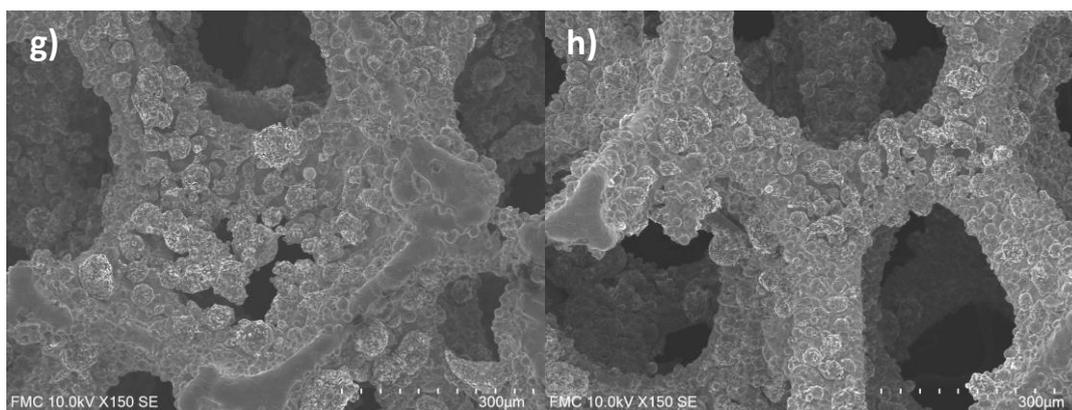
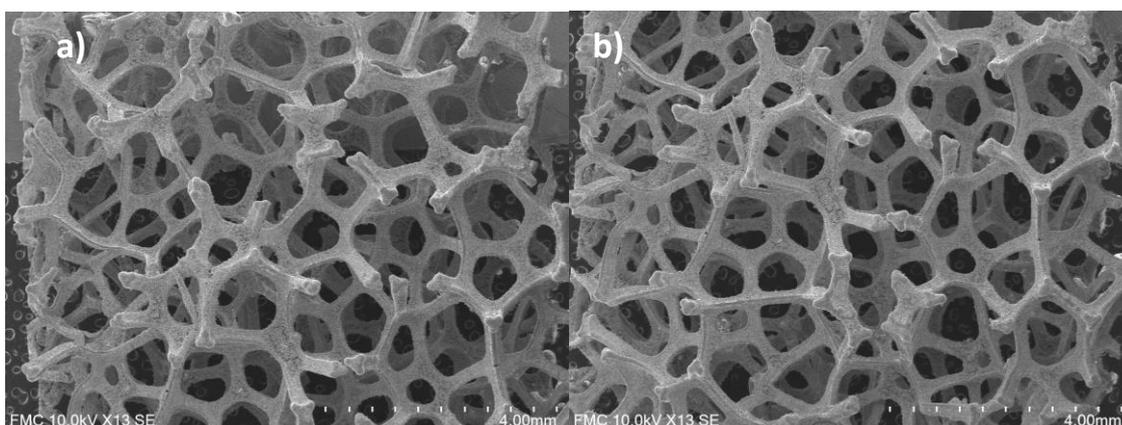


Fig. 9.3.4. Imágenes SEM de la espuma NiFeCrAl 800 a distintos aumentos.

Imagen obtenida en el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

Según la fig. 9.3.4, en la cual se estudia la espuma NiFeCrAl 800 que ha sido sometido a un tratamiento de preoxidación, se observa que el aspecto es ligeramente diferente al de la espuma que no presenta níquel en su composición, con menos partículas brillantes que en la anterior, similar a lo que sucede en la espuma NiCrAl 3000, lo que lleva a pensar que también se han podido transformar al menos parcialmente durante el tratamiento de preoxidación, o bien que en esta composición no se forman esas partículas, o al menos no en la misma cantidad. No obstante, se aprecian zonas más lisas que el resto. El tratamiento de preoxidación origina un cambio importante en la sección superficial de la espuma que por otra parte no se ha observado en la sección interna de acuerdo con el estudio de microscopía óptica realizado. Para conocer la relevancia de estas dos hipótesis planteadas, efecto del tratamiento o de la composición, estudiamos a continuación una espuma aleada con hierro sin tratamiento de preoxidación.

- NiFeCrAl 2000



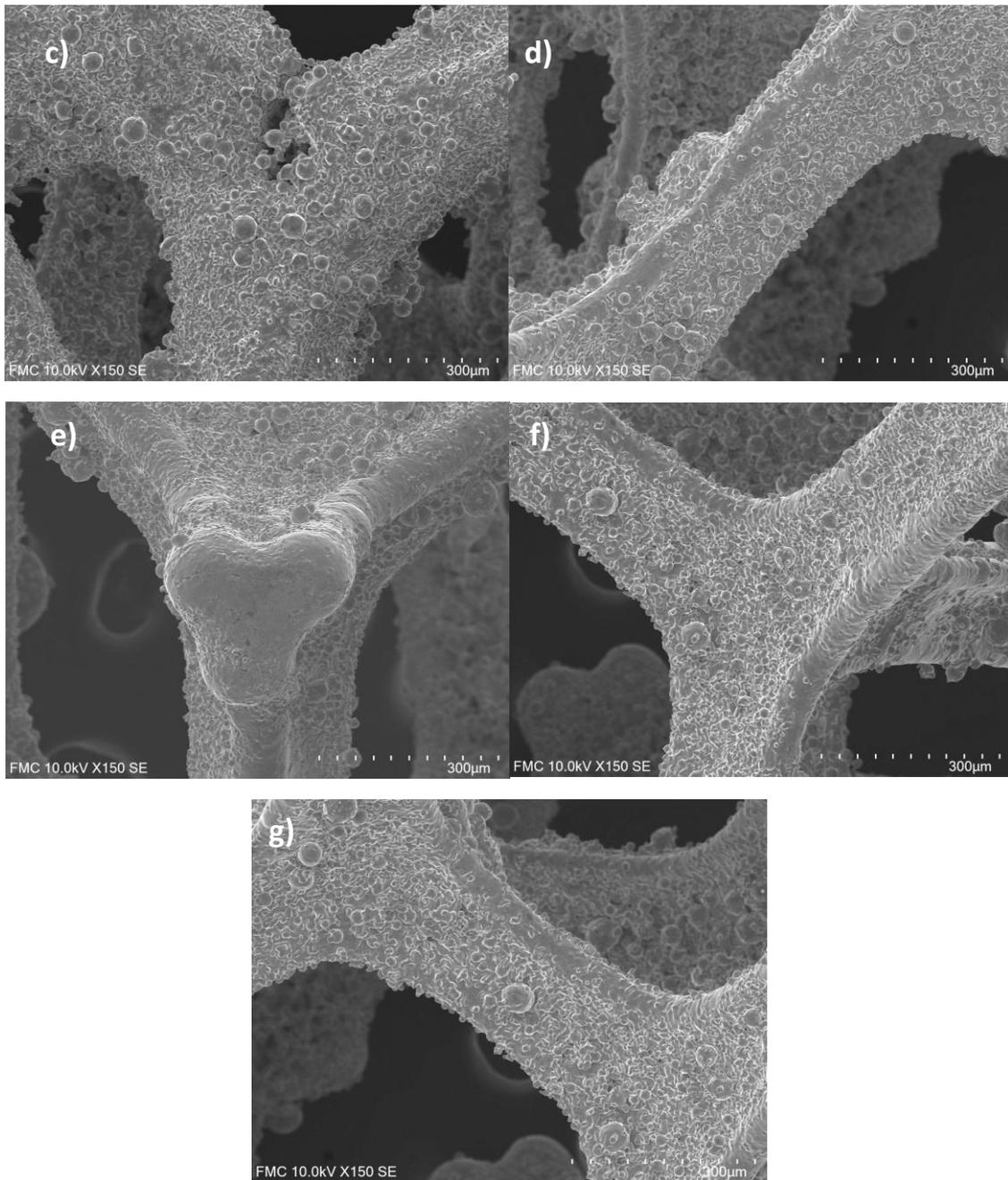


Fig. 9.3.5. Imágenes SEM de la espuma NiFeCrAl 2000 a distintos aumentos.

Imagen obtenido en el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

En la fig. 9.3.5, en la cual se estudia la espuma NiFeCrAl 2000, la cual no ha sufrido ningún tratamiento de preoxidación; se aprecia que el aspecto es similar al que hemos observado en la espuma anterior, la NiFeCrAl 800, en cuanto a la menor cantidad de partículas brillantes, a pesar de que no está preoxidada. En base a ello se podría plantear que estas retículas brillantes fueren una segunda fase relacionada fundamentalmente con la composición de la aleación y que, en realidad, sea una fase que existe en la Cr-Al-Ni y no en la Cr-Al-Fe-Ni, o al menos no en la misma cantidad. Se observa a su vez que continúa presentando una textura similar con alta rugosidad superficial, pero al igual que en las de tamaño de celda de 800 μm , existen otras áreas más lisas y menor rugosidad superficial que la observada en la aleación menos aleada.

- NiFeCrAl 3000

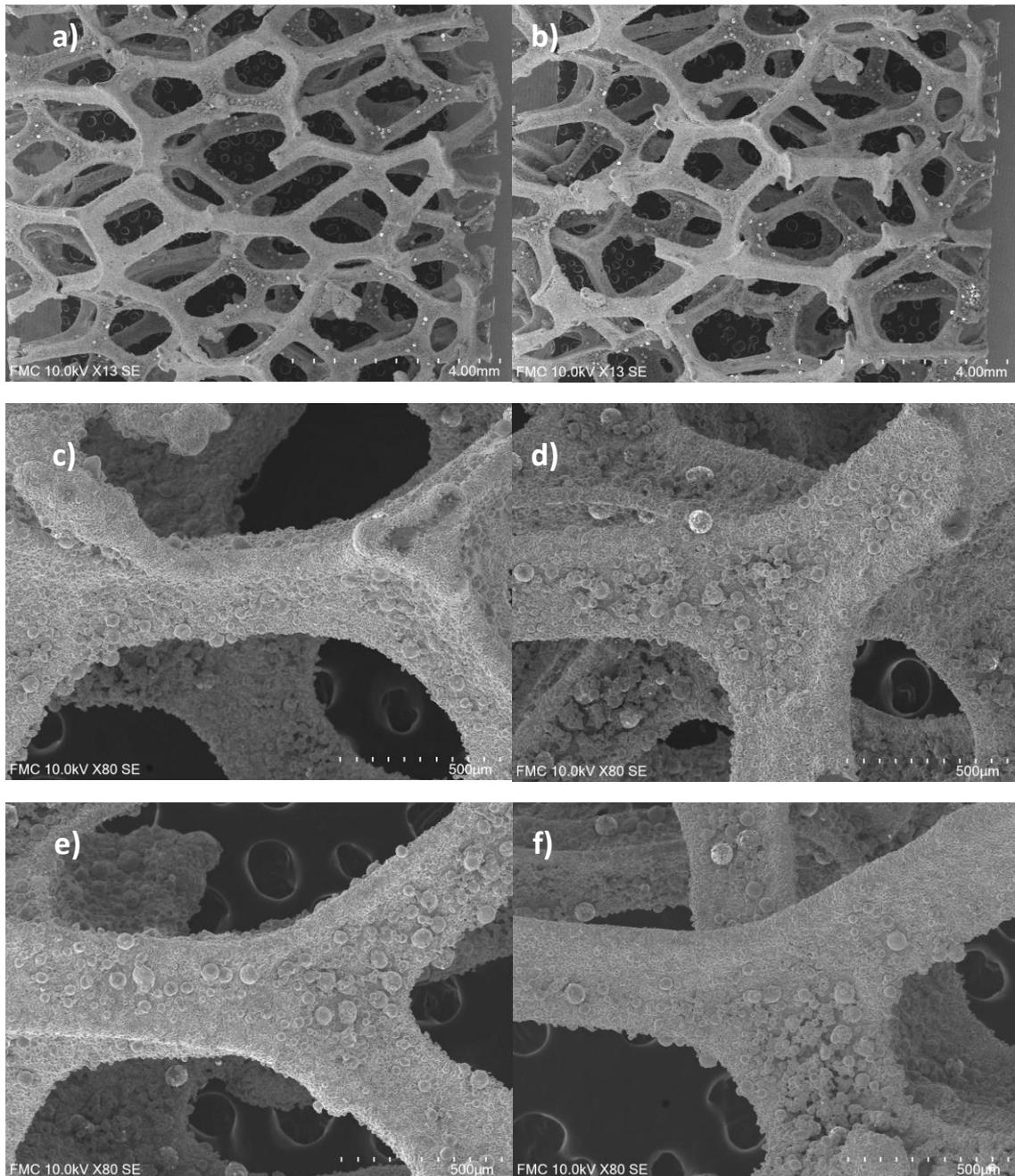


Fig. 9.3.6. Imágenes SEM de la espuma NiFeCrAl 3000 a distintos aumentos.

Imágen obtenido en el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

Según la fig. 9.3.6, en la cual se estudia la espuma NiFeCrAl 3000, la cual ha sido sometida a un tratamiento de preoxidación; se puede observar que es muy similar a la espuma de igual tamaño de celda, pero sin contar con hierro en su composición, tal como se ve por la presencia de algunas partículas brillantes aisladas. Se observa también la textura y algunas partículas de aspecto globular brillantes, aunque en menor proporción que en su homónima sin hierro.

En base a la heterogeneidad que a nivel superficial se ha observado en las diferentes espumas se hizo necesario completar el estudio microestructural mediante difracción de Rayos X así como

realizar un estudio mediante microanálisis SEM con EDX. Mediante el estudio de difracción de RX se pretende identificar las fases cristalinas presentes en las dos espumas con y sin tratamiento de preoxidación y mediante microanálisis conocer de forma semicuantitativa la composición química de las fases observadas en la superficie de las muestras.

9.2.4 Difracción de Rayos X.

Como hemos comentado conocer la composición de las muestras de ensayo y su microestructura no resulta suficiente para caracterizar de manera completa la composición de las espumas de estudio. Esto se debe a que conociendo los elementos de los cuales se compone la aleación no aporta información alguna sobre la interacción de estos elementos en la estructura de la espuma, es decir de las diferentes fases y compuestos que estos elementos forman durante el proceso de solidificación que es la que determina finalmente el tipo de fases y microconstituyentes presentes.

Para conocer estas fases se ha realizado un ensayo DRX, del cual se pueden observar los resultados en las fig. 9.4.

En la fig. 9.4.1 a se observa el espectro de difracción correspondiente a la aleación Ni-Cr-Al 1200 sin tratamiento de preoxidación. En el podemos apreciar claramente la presencia de varias fases que confirman la hipótesis planteada en cuanto a la heterogeneidad microestructural de nuestro material.

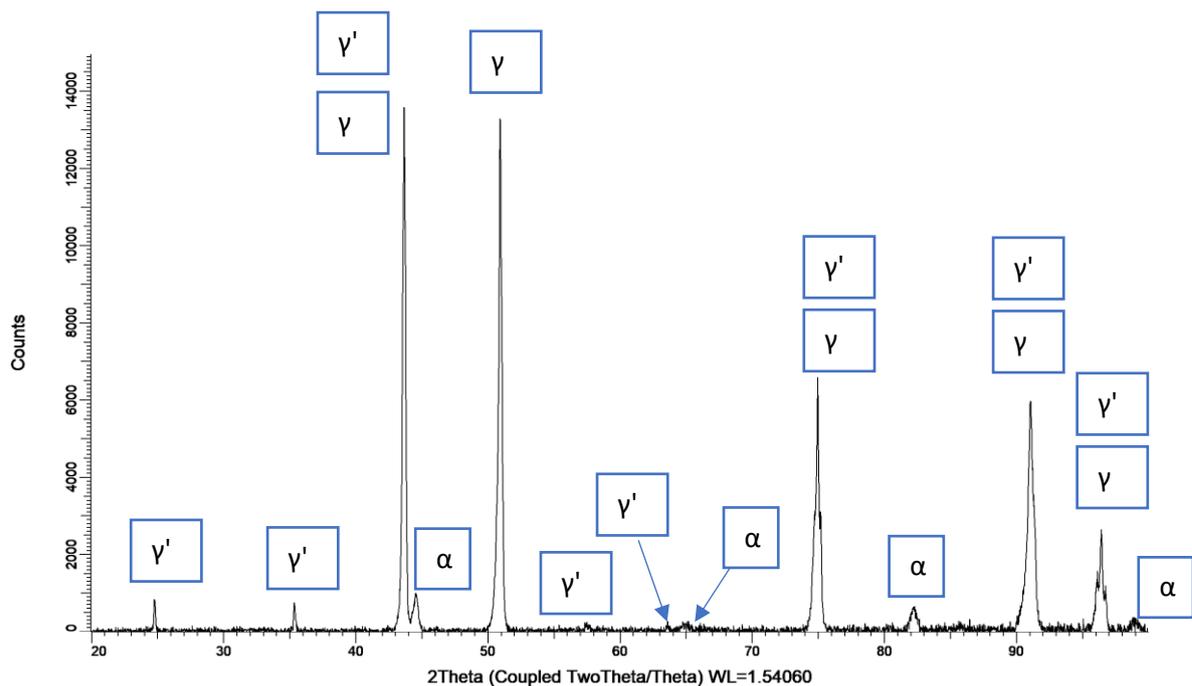


Fig. 9.4.1. Espectro difracción de la espuma NiCrAl 1200

Imagen obtenido en el laboratorio de Difractometría de Rayos X del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

Se lleva a cabo un proceso de identificación de fases utilizando como software DIFRACEVA y PDF2 como base de datos que nos permitió la identificación de tres fases cristalinas diferentes. La primera de ellas identificada en la figura como γ -níquel que sería una solución sólida base níquel con los típicos picos asociados a la estructura tipo "austenita" del níquel, pero ligeramente desplazados a mayores ángulos de difracción por la presencia de elementos de

aleación. También se observan claramente los picos correspondientes a la fase γ' que se identifica como $AlNi_3$, más rica en aluminio que la anterior, esta fase presenta picos de difracción a ángulos bajos que no aparecen para la fase γ mientras que para ángulos de difracción mayores prácticamente coincide con un ligero desplazamiento hacia ángulos de difracción menores. Finalmente se observa la presencia de picos con estructura tipo α tipo “ferrita” que podrían corresponder a la estructura de cromo. Finalmente se aprecian otros picos que podrían corresponder a la fase $AlNi$, mucho más rica en aluminio que el resto, pero con intensidad mucho menor lo que indicaría su carácter minoritario.

En la figura 9.4.2 se observa el espectro de difracción de Rayos X de la muestra Ni-Fe-Cr-Al 1200 con idéntico tamaño de poro y pero que se ha sometido a tratamiento de preoxidación.

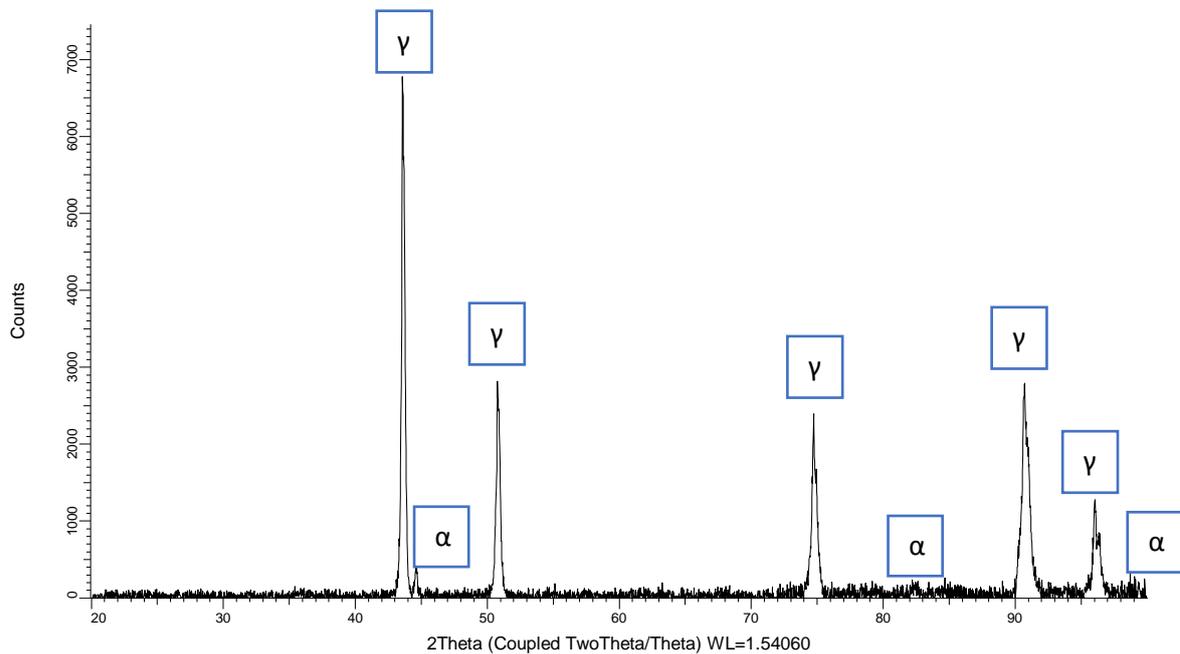


Fig. 9.4.2. Espectro difracción de la espuma NiFeCrAl 1200.

Imagen obtenido en el laboratorio de Difractometría de Rayos X del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

Se observa claramente un difractograma más sencillo en el que resulta la solución sólida tipo γ de níquel también ligeramente desplazada por la puesta en solución sólida de los elementos de aleación y no aparecen los picos en torno a 24.5 y 35.5 que nos indican que en este caso no existe fase γ' más rica en aluminio, lo cual es lógico teniendo en cuenta el menor contenido en aluminio de esta composición. Finalmente, cabe decir que se observa claramente los picos correspondientes a la fase α que podrían corresponder a Cr o a óxido Cr_3O de estructura cúbica centrada en el cuerpo, teniendo en cuenta que en este caso la muestra ha sido preoxidada.

Finalmente se analiza el espectro de difracción de la muestra Ni-Fe-Cr-Al 2000 que tienen idéntica composición que la anterior pero que no está preoxidada y que tiene un tamaño de celda mayor. El espectro se observa en la fig. 9.4.3.

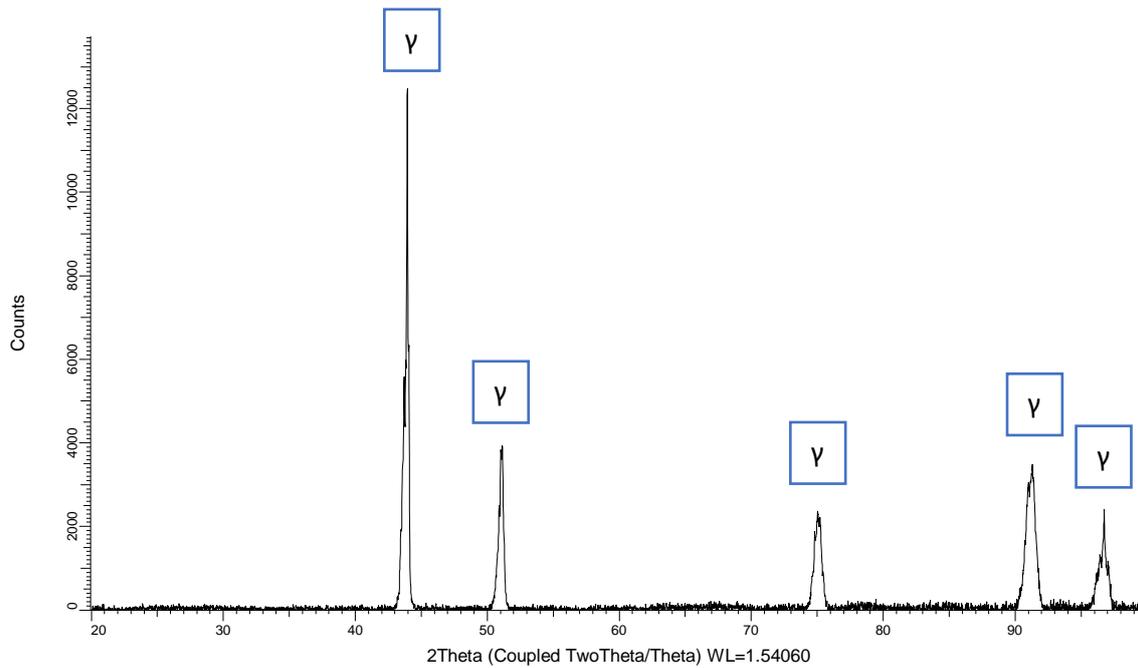


Fig. 9.4.3. Espectro difracción de espuma NiFeCrAl 2000.

Imagen obtenido en el laboratorio de Difractometría de Rayos X del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

En este caso el espectro de difracción es más simple y se observa simplemente los picos característicos de la fase γ que especialmente para los ángulos de difracción más altos aparecen desplazados a menores ángulos de difracción y con múltiples hombros secundarios que podrían indicar la sustitución de átomos de níquel por los átomos metálicos de la aleación en la estructura cúbica centrada en las caras. No se detecta la presencia de fase γ' como ya ocurría en la muestra anterior, lo que nos permite concluir que esta fase rica en aluminio no aparece en la espuma aleada con hierro. Finalmente, para esta espuma tampoco se observa los picos correspondientes a la fase α que se habían visualizado en las muestras anteriores.

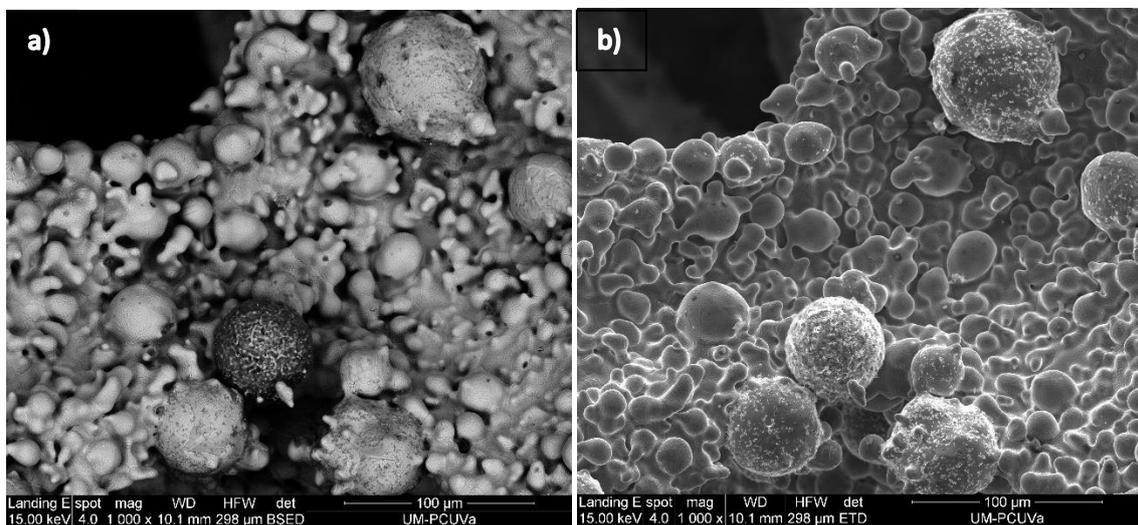
9.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis

Alcanzado este punto, se ha obtenido ya un conocimiento sobre la composición, microestructura y microconstituyentes de las espumas de estudio. No obstante, todavía hay algunas dudas acerca de la composición y microestructura de la superficie de la malla que constituye el entramado tridimensional de la espuma. Hemos observado mediante microscopía electrónica de barrido que se trata de una superficie rugosa y que tal como se observa en las imágenes mostradas en las figs. 9.2, la superficie de las espumas es heterogénea, lo que induce a creer que no toda la espuma presenta las mismas fases en la superficie que las observadas en el interior. El proceso utilizado para la fabricación de esta espuma hace posible que no se haya producido una homogenización completa de las diferentes capas depositadas durante el proceso de sinterización; además las protuberancias esféricas que presentan los *struts* pueden estar indicando la formación de diferentes fases que la matriz que constituye la espuma. Hecho que sin duda infiere una alteración en el comportamiento para determinadas situaciones de servicio, especialmente en cuanto a resistencia a la corrosión y a la oxidación que son el principal objeto de este trabajo. Debemos tener en cuenta que es la superficie la que estará en contacto con el medio agresivo y con la atmósfera oxidante con lo que tendrá un efecto decisivo en la resistencia a la corrosión y a la oxidación.

Para analizar con más detalle la superficie de los *struts* se acudió al laboratorio de Microscopía Electrónica del parque científico de la UVa, para llevar a cabo el estudio de nuestras muestras mediante la técnica de SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray spectroscopy*). Esta técnica no solo permite mediante el barrido de la muestra con un haz de electrones obtener imágenes, en blanco y negro, de alta resolución, por encima de 100.000 aumentos, que posibilitan estudiar detalles de su morfología; sino que además se obtiene también el análisis elemental de la superficie, que es lo que nos interesa en este punto. Por tanto, el objetivo será la identificación de las fases presentes en áreas muy localizadas de la superficie de la espuma utilizando el análisis químico cualitativo obtenido a través del microanálisis. Los resultados arrojados por estos ensayos, incluyendo las imágenes de mayor aumentos y resolución, junto a los espectros DRX localizados tomadas por este segundo equipo SEM, pueden verse a continuación, en las figs. 9.5.

- NiCrAl 800: Espuma no preoxidada.

El análisis de la espuma mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución ETD, imágenes de la figura derecha, y mediante un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BSED, imágenes de la izquierda, pone de relieve una vez más la heterogeneidad y rugosidad de la superficie de los *struts*. A lo largo de toda la superficie se observan múltiples protuberancias de diferentes tamaños y tonalidades, figuras 9.5.1 a) y 9.5.1 b), así como la presencia de partículas más brillantes esféricas brillantes no son todas idénticas. En las figuras 9.5.1 c) y 9.5.1. d) podemos apreciar dos partículas esféricas en las que se pueden apreciar diferentes tonalidades que podrían indicar fases con diferentes composiciones químicas y diferentes a la matriz que procedemos a analizar mediante un detector de energía dispersiva EDS.



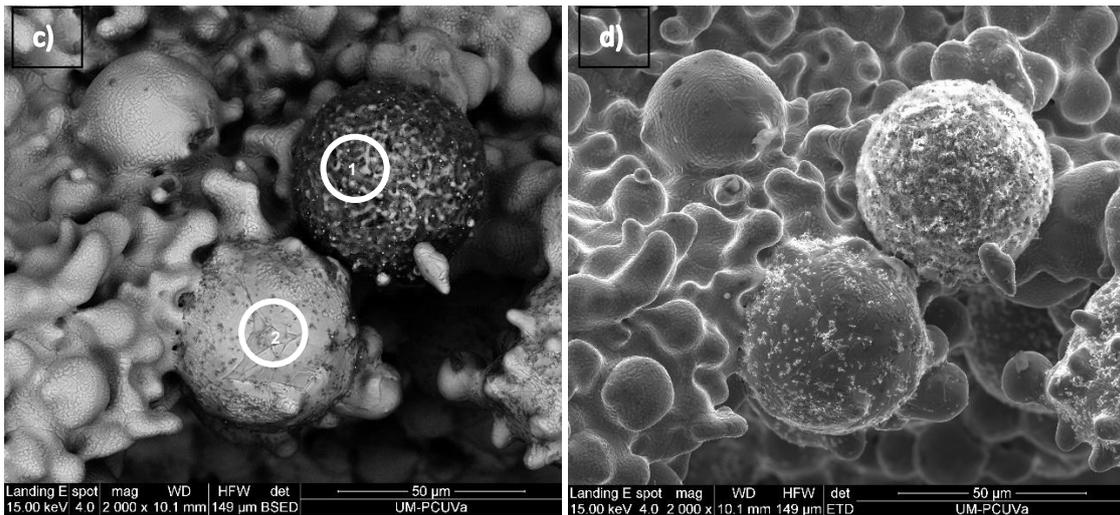
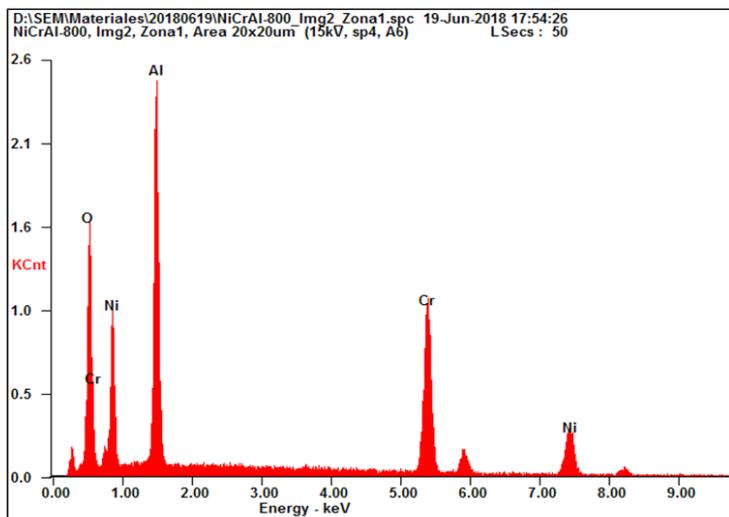


Fig. 9.5.1. Imágenes SEM a grandes aumentos de la espuma NiCrAl 800. A la izquierda se observa la imagen tomada mediante BSD, y a la derecha se muestra la misma imagen mediante ETD.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

El espectro de la figura 9.5.2 y la tabla mostrada en la misma figura, muestran los resultados del análisis realizado sobre la partícula 1 de las figuras anteriores que aparece con una tonalidad más oscura en la imagen de retrodispersados. El elevado contenido en oxígeno indica que se trata de un óxido complejo en el que destaca la alta concentración de cromo y de aluminio.



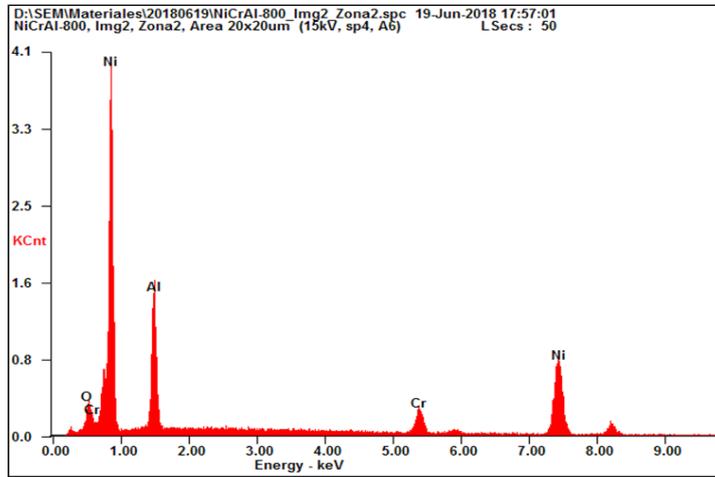
Element	Wt %	At %
O K	11.49	26.19
Al K	21.68	29.30
Cr K	37.49	26.29
Ni K	29.33	18.22

Fig. 9.5.2. Espectro resultado del análisis DRX sobre la zona 1 apreciable en la Fig. 9.5.1 c) junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

El espectro de la figura 9.5.3 y la tabla mostrada en la misma figura muestran los resultados del análisis realizado sobre la partícula 2 de las figuras 9.5.1 que aparece con una tonalidad más clara y brillante en la imagen de retrodispersados. En este caso resulta destacable el bajo

contenido en oxígeno, lo que indica que se trata de una fase metálica más que de un óxido y que se trata de un microconstituyente multifásico completo complejo en el que el componente mayoritario es el níquel. Sobre esta partícula se llevará a cabo posteriormente un ulterior análisis.

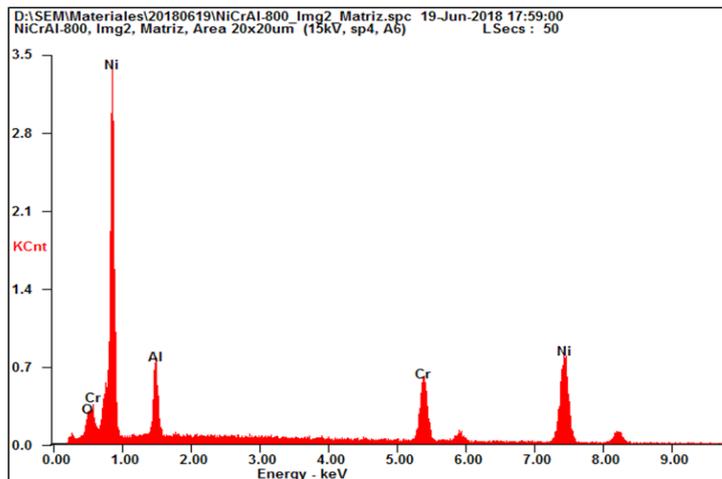


Element	Wt %	At %
O K	01.99	05.86
AlK	15.68	27.33
CrK	08.38	07.58
NiK	73.94	59.23

Fig. 9.5.3. Espectro resultado del análisis DRX sobre la zona 2 apreciable en la Fig. 9.5.1 c) junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

Finalmente, el espectro de la fig. 9.5.5 y la tabla mostrada en la misma figura nos informan de la composición de la matriz que a modo de banda continua recubre los struts y sobre la que se depositan las partículas anteriormente analizadas. La composición química casi coincide con la de la aleación lo que indicaría que se trata de la fase mayoritaria que se ha detectado por difracción de rayos X y que correspondería a la solución sólida γ .



Element	Wt %	At %
O K	00.75	02.43
AlK	07.51	14.42
CrK	18.86	18.80
NiK	72.88	64.34

Fig. 9.5.4. Espectro resultado del análisis DRX sobre el área de la matriz apreciable en la Fig. 9.5.1 c) junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

Como ya se ha comentado la partícula numero 2 presenta una alta heterogeneidad que nos ha llevado a realizar un ulterior análisis en el que se han diferenciado tres puntos sobre la misma. El punto 1 que corresponde a la fase gris más clara y de las figuras 9.5.1 e) y 9.5.1 f), el punto 2 que es con una tonalidad gris más oscura en la imagen de retrodispersados y finalmente el punto 3 que corresponde a la fase más blanca y brillante.

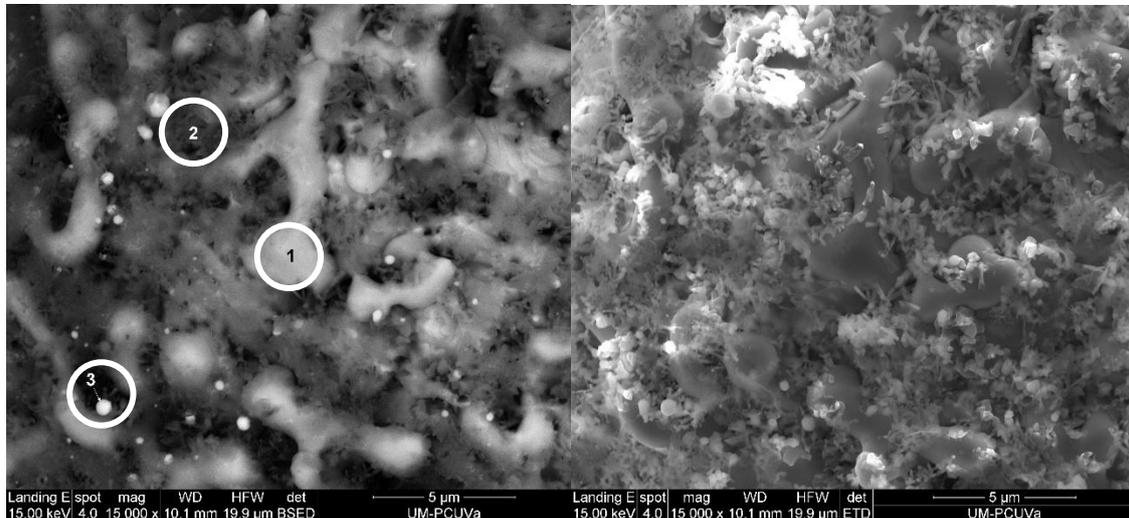
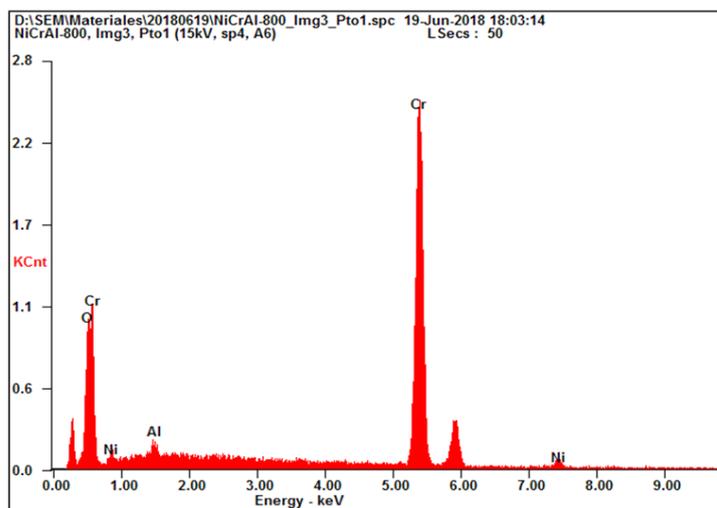


Fig. 9.5.5. Imágenes SEM a grandes aumentos de la espuma NiCrAl 800. A la izquierda se observa la imagen tomada mediante BSD, y a la derecha se muestra la misma imagen mediante EDT.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

El espectro y la tabla composición referente al punto 1 de la figura 9.5.5 indica que al margen del oxígeno residual es una fase muy rica en cromo que podría corresponder a la fase α que hemos identificado por difracción de rayos X de estructura cúbica centrada en el cuerpo.

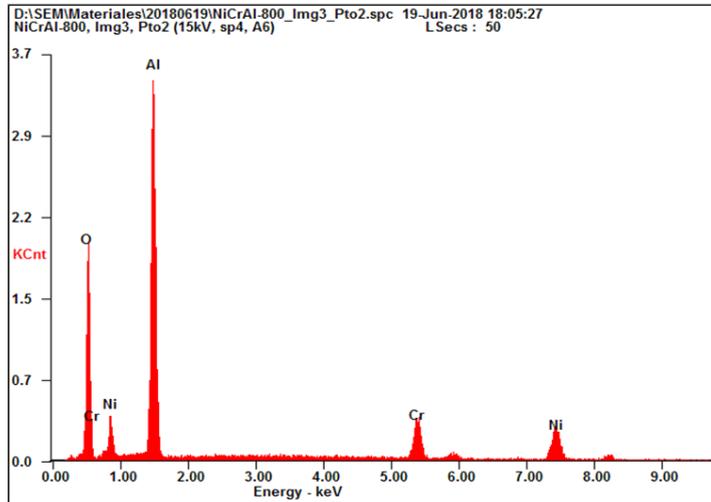


Element	Wt %	At %
O K	02.15	06.63
AlK	01.35	02.47
CrK	91.48	86.69
NiK	05.02	04.21

Fig. 9.5.6. Espectro resultado del análisis DRX sobre el punto 1 apreciable en la Fig. 9.5.5 izquierda, junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

El punto 2 de tonalidad más oscura corresponde como vemos por el espectro mostrado en la fig. 9.5.7 y por el análisis semicuantitativo de la tabla mostrada en la misma figura, que se trata fundamentalmente de un óxido muy rico en aluminio, es decir alúmina.

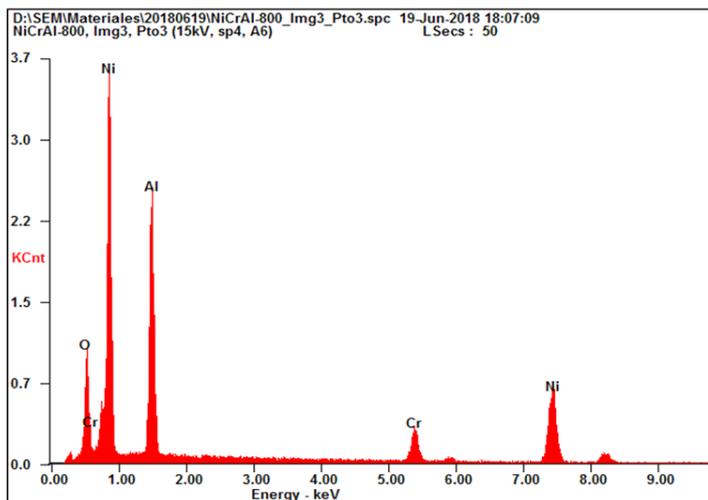


Element	Wt %	At %
O K	19.26	36.73
AlK	33.34	37.69
CrK	14.32	08.40
NiK	33.08	17.19

Fig. 9.5.7. Espectro resultado del análisis DRX sobre el punto 2 apreciable en la Fig. 9.5.5 izquierda, junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

Imagen obtenida en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

Finalmente, las partículas más brillantes en muchos casos con formas esféricas correspondientes al punto 3 muestran un espectro de difracción más rico en Ni y Al que de acuerdo con la composición química semicuantitativa mostrada en la tabla vista en la fig. 9.5.8 podría acercarse a la fase γ' tipo Ni_3Al .



Element	Wt %	At %
O K	08.00	19.67
AlK	22.71	33.12
CrK	08.88	06.72
NiK	60.41	40.49

Fig. 9.5.8. Espectro resultado del análisis DRX sobre el punto 3 apreciable en la Fig. 9.5.5 izquierda, junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

Imagen obtenida en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

- NiCrAl 3000: sometida a un tratamiento de preoxidación.

Con objeto de conocer el efecto que sobre la superficie de los struts puede haber originado el tratamiento de preoxidación se realizó un análisis de la espuma de idéntica composición, pero con un tamaño de poro superior y sometida a este tratamiento superficial. La figura 9.5.9 nos permite apreciar el importante cambio de aspecto superficial, destaca la formación de una capa de óxido que recubre toda la superficie tanto las partículas esféricas más externas como la matriz interior.

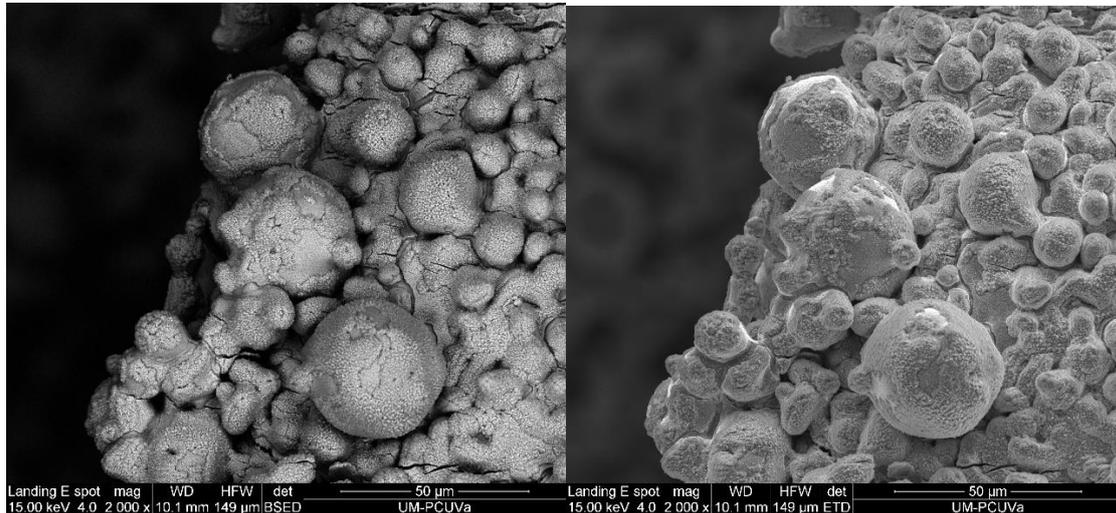


Fig. 9.5.9. Imágenes SEM a grandes aumentos de la espuma NiCrAl 3000. A la izquierda se observa la imagen tomada mediante BSD, y a la derecha se muestra la misma imagen mediante ETD.

Imagen obtenida en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

En esta capa superficial también se observan diferentes tonalidades y morfologías que podrían indicar que existen heterogeneidades a nivel composicional que analizamos mediante microanálisis. Se analizan en primer término las zonas identificadas como 1 y 2 de la figura 9.5.10. La zona 1 es la más abundante y se caracteriza por sus formas poligonales con un tamaño de cristales ligeramente superior al observado sobre la zona 2.

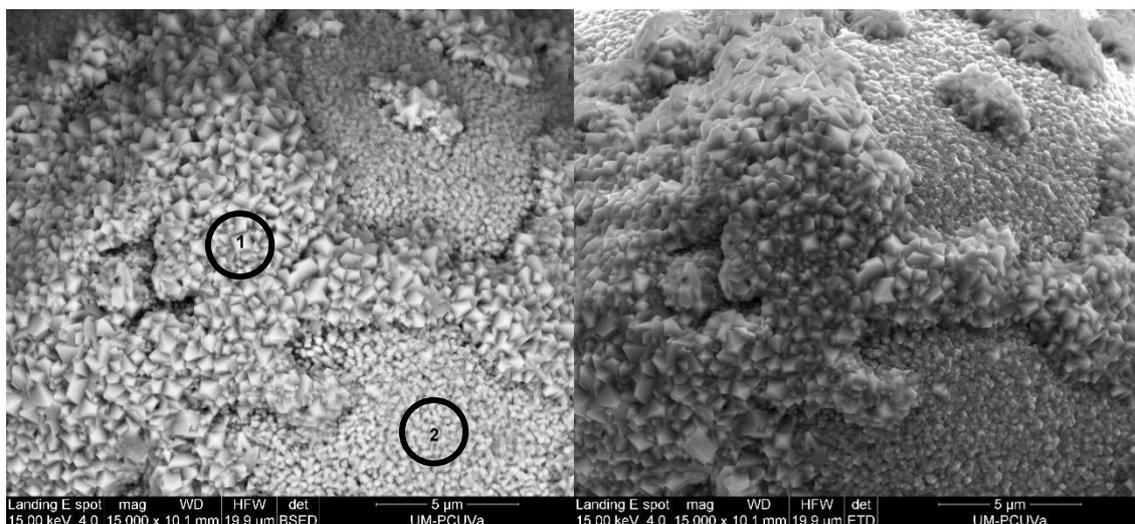
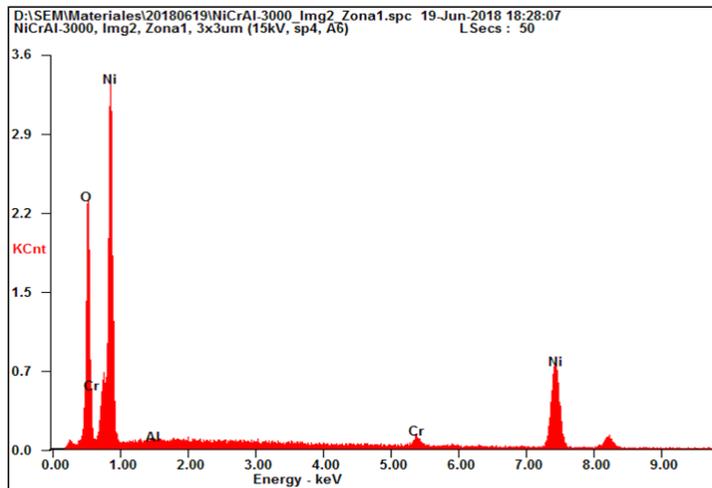


Fig. 9.5.10. Imágenes SEM a grandes aumentos de la espuma NiCrAl 3000. A la izquierda se observa la imagen tomada mediante BSD, y a la derecha se muestra la misma imagen mediante ETD.

*Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la
Universidad de Valladolid.*

El espectro de difracción y el análisis composicional de la zona 1, mostrados en la fig. 9.5.11, indican la presencia de gran cantidad de oxígeno lo que hace suponer que el compuesto es un óxido de níquel básicamente dado el reducido contenido de aluminio o de cromo sobre esta capa.

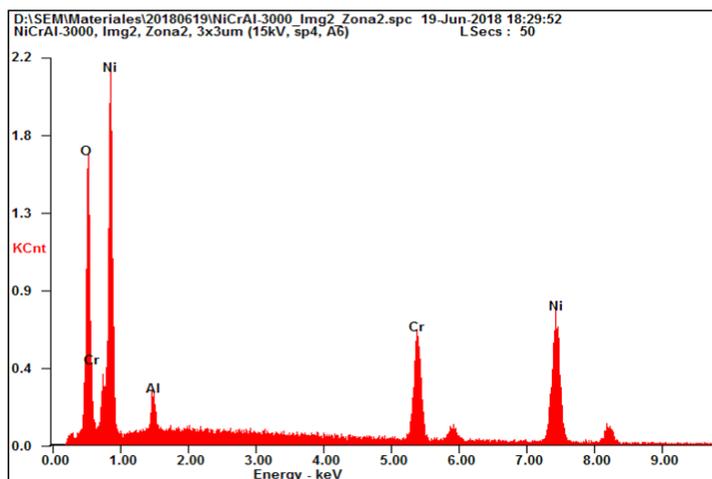


Element	Wt %	At %
O K	19.02	46.05
Al K	00.38	00.55
Cr K	02.52	01.88
Ni K	78.08	51.53

Fig. 9.5.11. Espectro resultado del análisis DRX sobre la zona 1 apreciable en la Fig. 9.5.10 izquierda, junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

*Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la
Universidad de Valladolid.*

Por el contrario, el análisis de la zona 2, mostrado en la fig. 9.5.12, revela la presencia de cantidades mayores de aleantes en la capa de óxido; en este caso es el cromo el elemento que junto con el níquel aparece en mayores porcentajes.



Element	Wt %	At %
O K	12.07	32.15
Al K	02.58	04.08
Cr K	19.64	16.09
Ni K	65.70	47.68

Fig. 9.5.12. Espectro resultado del análisis DRX sobre la zona 2 apreciable en la Fig. 9.4.10 izquierda, junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

*Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la
Universidad de Valladolid.*

Finalmente hay que indicar que es posible distinguir una tercera zona, figura 9.5.13, algo más interna que aparece con una tonalidad más oscura con el detector de retrodispersados y con una morfología más fina con el detector de secundarios que ocupa los espacios entre las partículas depositadas que hemos analizado como zona 1 y zona 2.

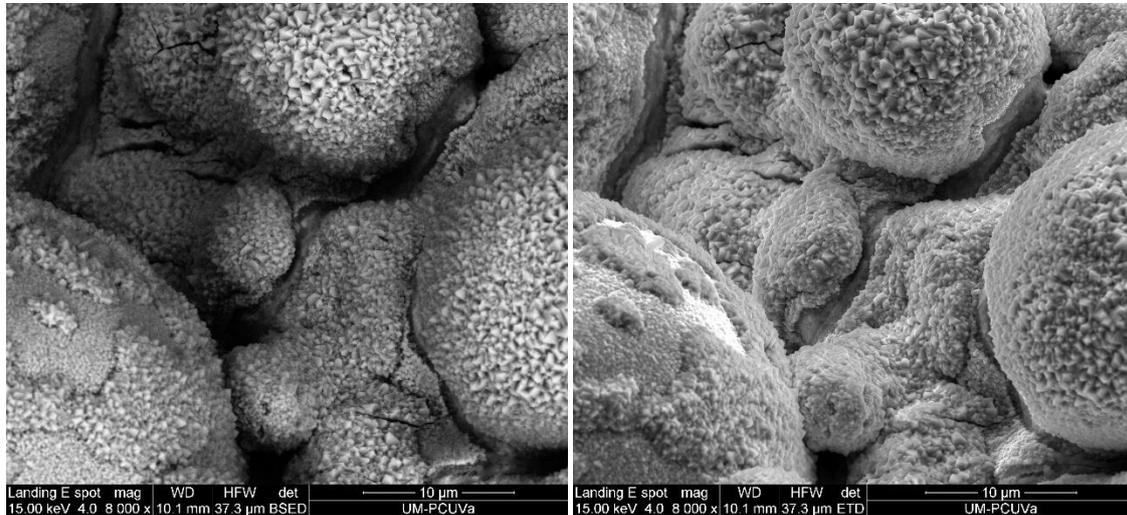


Fig. 9.5.13. Imágenes SEM a grandes aumentos de la espuma NiCrAl 3000. A la izquierda se observa la imagen tomada mediante BSD, y a la derecha se muestra la misma imagen mediante ETD.

Imagen obtenida en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

En la figura 9.5.14 a mayores aumentos se identifica esta tercera zona y se procede a su análisis composicional. El espectro de difracción y los datos cuantitativos, figura 9.5.15, indican que es una zona muy rica en aluminio con lo que podría tratarse de una capa de alúmina, lógicamente también aparece cromo y níquel que fácilmente se explica teniendo en cuenta el reducido espesor de esta capa.

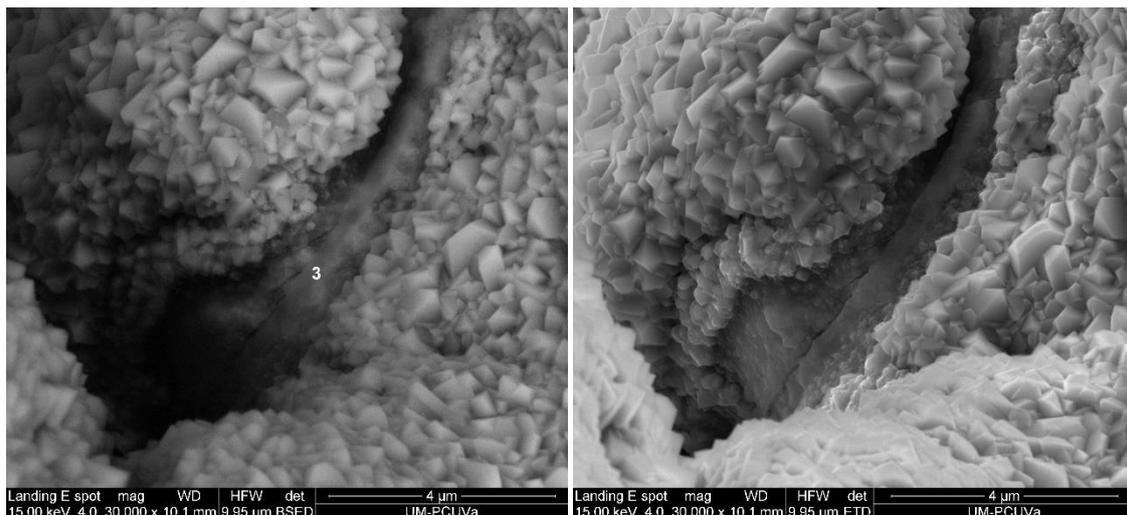


Fig. 9.5.14. Imágenes SEM a grandes aumentos de la espuma NiCrAl 3000. A la izquierda se observa la imagen tomada mediante BSD, y a la derecha se muestra la misma imagen mediante ETD.

Imagen obtenida en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

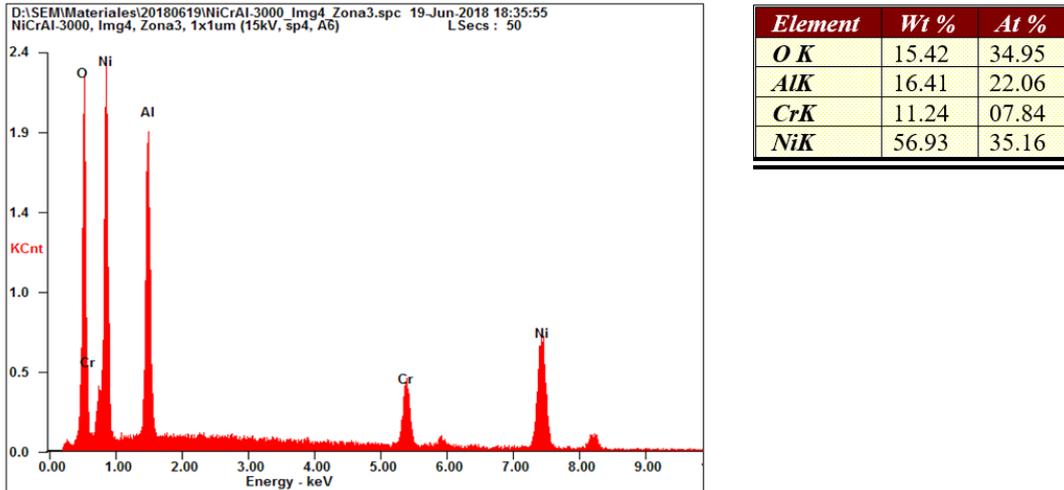


Fig. 9.5.15. Espectro resultado del análisis DRX sobre la zona 3 apreciable en la Fig. 9.5.14 izquierda, junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

Por tanto, podemos concluir que el tratamiento de preoxidación origina un importante cambio en la superficie y genera capas de óxido que en función de la heterogeneidad química de la superficie de las espumas son más ricas en aluminio, cromo o níquel.

- NiFeCrAl 3000: Espuma sometida a un tratamiento de preoxidación.

Finalmente se ha realizado el análisis de una espuma equivalente a la anterior, de idéntico tamaño de celda y con tratamiento de preoxidación, pero con diferente composición química. La figura 9.5.16 corresponde muestra el aspecto superficial de esta espuma que también aparece recubierta de óxido como en la equivalente con hierro y que al igual que esta también presenta algunas zonas de aspecto y tonalidad diferentes que indica igualmente heterogeneidad.

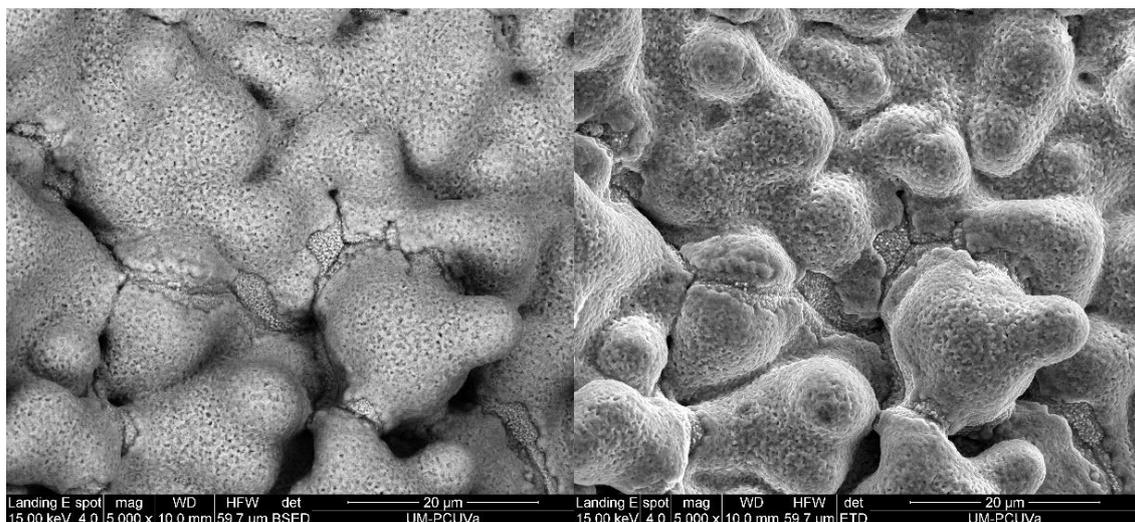


Fig. 9.5.16. Imágenes SEM a grandes aumentos de la espuma NiFeCrAl 3000. A la izquierda se observa la imagen tomada mediante BSD, y a la derecha se muestra la misma imagen mediante ETD.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

Tal y como se observa en la figura 9.5.17 la mayoría de la superficie está recubierta de una capa continua rugosa que es la fase mayoritaria que recubre la espuma. Existen otras áreas de tonalidad más brillante y formas más globulares que aparecen en algunos intersticios de la primera capa siendo especialmente visibles en forma de retícula rodeando algunas de las protuberancias más externas de la espuma.

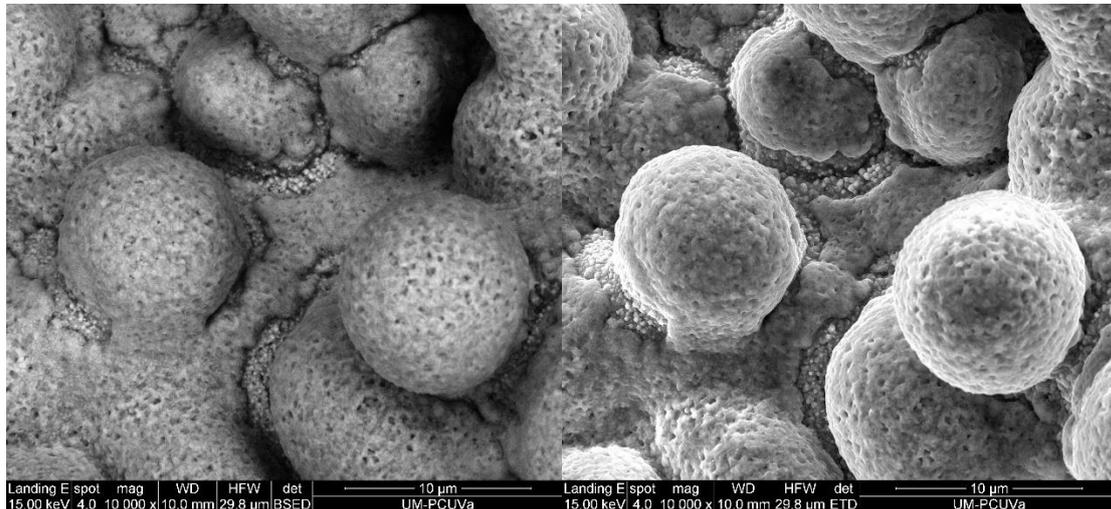


Fig. 9.5.17. Imágenes SEM a grandes aumentos de la espuma NiFeCrAl 3000. A la izquierda se observa la imagen tomada mediante BSD, y a la derecha se muestra la misma imagen mediante ETD.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

Se realizó el microanálisis sobre las zonas 1 y 2 mostradas en la figura 9.5.18 correspondientes a la retícula mayoritaria y a la intersticial respectivamente.

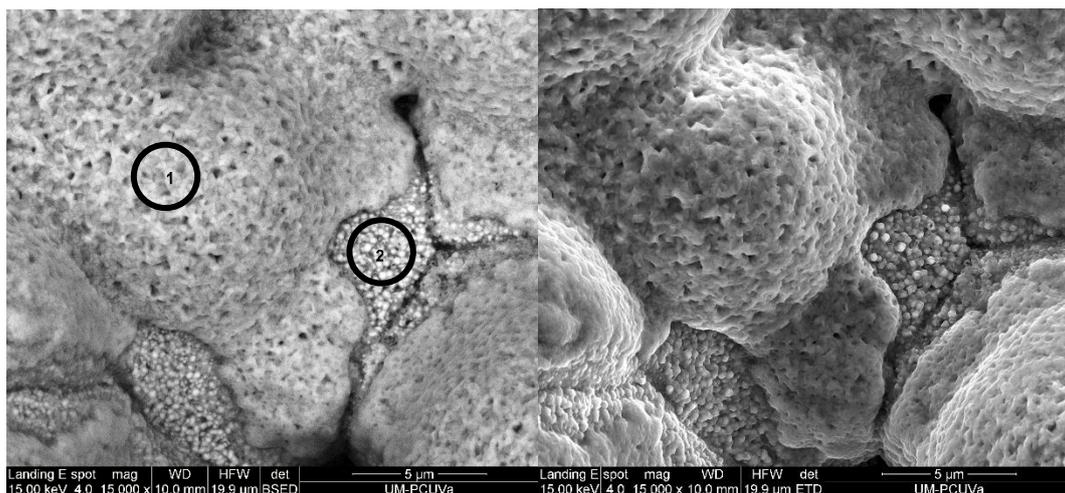
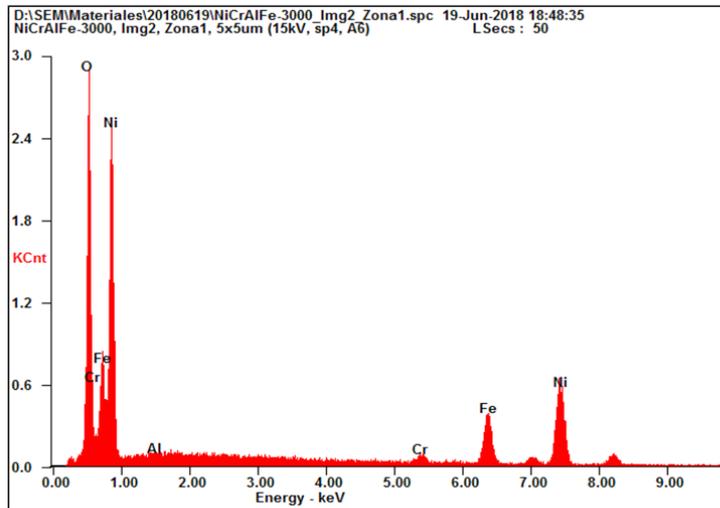


Fig. 9.5.18. Imágenes SEM a grandes aumentos de la espuma NiFeCrAl 3000. A la izquierda se observa la imagen tomada mediante BSD, y a la derecha se muestra la misma imagen mediante ETD.

Imagen obtenido en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

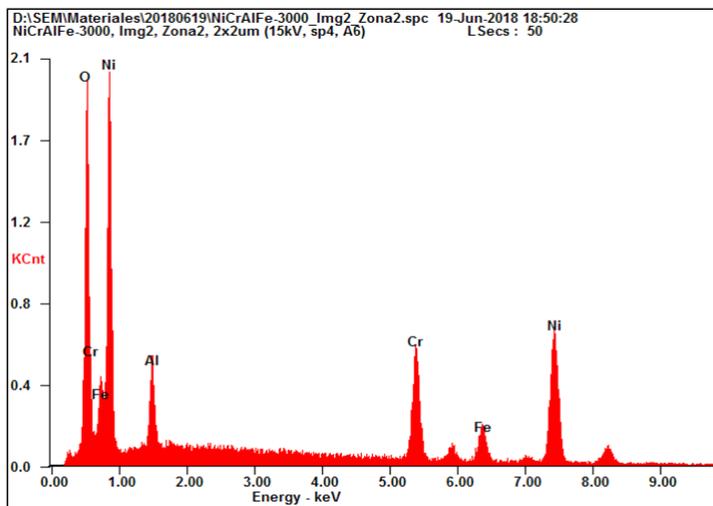
El microanálisis sobre la zona 1, figura 9.5.19, revela que para esta aleación la capa que se forma mayoritariamente sobre la superficie es un óxido combinado de hierro y níquel con escaso contenido en el resto de aleantes que tal y como observamos en la figura 9.5.20, se concentran en la zona 2 donde la composición indica que se trata de un óxido mucho más rico en aluminio y cromo.



Element	Wt %	At %
O K	20.78	48.62
AlK	00.15	00.21
CrK	01.71	01.23
FeK	18.51	12.41
NiK	58.84	37.52

Fig. 9.5.19. Espectro resultado del análisis DRX sobre la zona 1 apreciable en la Fig. 9.5.18 izquierda, junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

Imagen obtenida en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.



Element	Wt %	At %
O K	12.81	33.11
AlK	04.42	06.78
CrK	16.60	13.20
FeK	08.13	06.02
NiK	58.03	40.88

Fig. 9.5.20. Espectro resultado del análisis DRX sobre la zona 1 apreciable en la Fig. 9.5.18 izquierda, junto a tabla resumen de los datos arrojados por el ensayo.

Imagen obtenida en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

Los resultados del estudio mediante SEM-EDX nos ha confirmado la heterogeneidad superficial de nuestro material para ambas composiciones. La superficie no está constituida por una única solución sólida base níquel como se observaba en el estudio metalográfico de un corte de la

espuma, sino que por el propio proceso de electrodeposición en capas se generan capas más ricas en los diferentes elementos de aleación y el proceso de sinterización no es capaz de conseguir homogenización completa. Esta heterogeneidad se mantiene tras el posterior tratamiento de preoxidación que da lugar a una mezcla de óxidos de diferentes composiciones, morfología y textura que podrían tener también un diferente comportamiento en servicio.

9.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

Tras caracterizar microestructuralmente nuestro material procedemos a su caracterización mecánica. Para ello, además de tener en cuenta la información que al respecto se dispone del suministrador, se han realizado ensayos de microdureza y de flexión dinámica que exponemos a continuación.

El suministrador nos ha proporcionado información sobre el comportamiento de las muestras objeto de estudio a tracción y compresión. Al respecto, indicar que se realiza un estudio comparativo de las dos espumas base níquel con y sin hierro, pero no se dispone de información sobre el tipo exacto de espumas, esto es tamaño de poro, que han sido objeto del ensayo.

En la figura 9.6 se observan los resultados obtenidos en el ensayo de tracción en los que podemos observar que la espuma sin hierro posee mayor módulo elástico, mayor límite elástico y mayor resistencia mecánica mientras que la espuma con hierro posee mayor ductilidad.

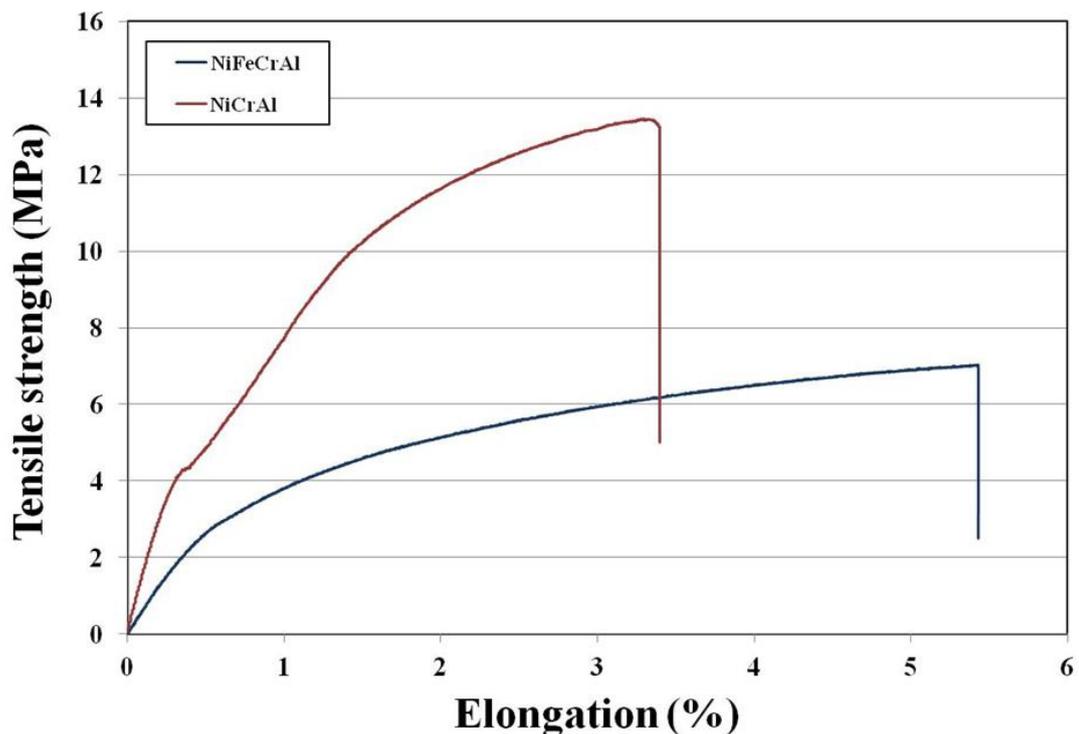


Fig. 9.6. Curva experimental tensión-elongación para las espumas de estudio.

Imágen cedida por Alantum para la caracterización de sus espumas.

El comportamiento observado a compresión es similar, mostrado en la figura 9.7, si bien en este caso las diferencias entre las dos composiciones son mucho menos evidentes. La muestra menos aleada es más resistente de acuerdo con los datos del suministrador y menos dúctil que la aleada con hierro y con mayores porcentajes en otros elementos de aleación.

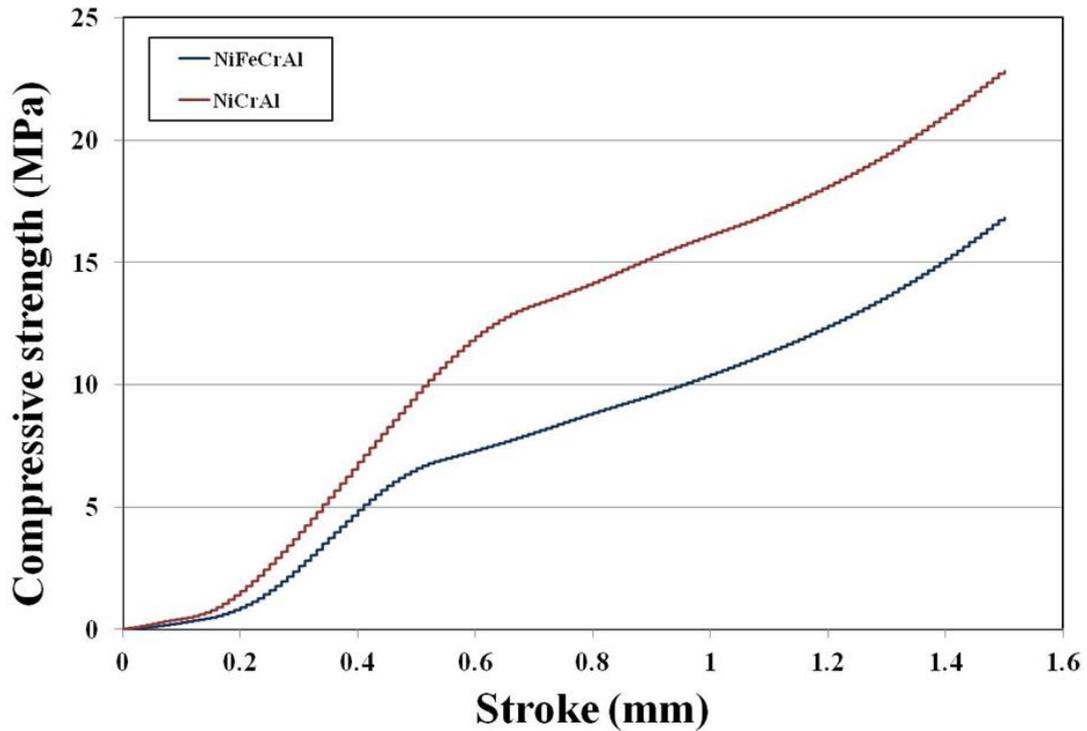


Fig. 9.7. Curva experimental tensión a compresión-deformación para las espumas de estudio.

Imagen cedida por Alantum para la caracterización de sus espumas.

Para tratar de corroborar estos resultados y dado que no se disponía de material suficiente para llevar a cabo ensayos de tracción y compresión se decidió realizar ensayos de microdureza Vickers sobre las probetas empastilladas y ensayos de flexión dinámica que son especialmente recomendables para materiales espumados y que fueron realizados en las instalaciones del Departamento de Física de la Material Condensada de la Facultad de Ciencias.

9.3.1 Ensayo de microdureza.

La dureza es un de las características básicas desde el punto de vista mecánico de un material ya que se relaciona directamente con otras muchas propiedades y características mecánicas. Para conocer la dureza de las espumas de estudio se procedió a realizar ensayos de microdureza Vickers sobre las muestras de estudio, la alta porosidad de nuestro material hizo inviable la realización de ensayos de macrodureza. Tal como se comentó en el apartado de procedimiento experimental, las espumas presentan una dificultad elevada para realizar esta medición de microdureza con precisión, es por ello que se realizaron múltiples mediciones en múltiples áreas, de manera que se seleccionaron las diez mediciones más similares entre sí para cada espuma.

Los valores de estas mediciones filtradas pueden observarse en la Tabla 9.6, en la cual también se muestra el valor promedio calculado para cada muestra.

Medida	NiCrAl			NiFeCrAl		
	0800 um	2000 um	3000 um	0800 um	2000 um	3000 um
1	170,2	233,1	106,3	152,1	125,9	113,6
2	195,4	234,8	141,5	164,2	127	130,7
3	285,1	161	143,8	141,5	128,4	157,6
4	106,6	136,1	174,4	201,9	125,1	147,9
5	176,6	84,6	172,3	174,4	117,6	114,7

6	250,6	217,4	190,4	125,7	143,8	149,6
7	136,9	97,8	113	166,2	164,2	142,2
8	306,4	101,7	129	194,2	139,9	163,2
9	116,4	105,6	160,4	119,4	178,8	145,5
10	158,5	135,4	123,4	138,4	174,4	153,2
Promedio HV	179,44	141,14	142,98	155,64	141,02	140,85

Tabla 9.6. Valores arrojados por las mediciones de microdureza.

A la vista de la Tabla 9.6 se puede observar como la composición química apenas tiene relevancia sobre la microdureza de las espumas. Las dos espumas tienen una microdureza ligeramente superior a 140 HV. Tampoco se observan como es lógico diferencias entre los diferentes tamaños de celda ya que hemos observado que a nivel microestructural en la sección interna todas las espumas presentan una microestructura similar y un tamaño de grano parecido. Todo ello se observa en los datos de microdureza obtenidos que presentan valores casi idénticos para tamaños de celda de 2000 y 3000 μm , difiriendo únicamente en el tamaño de 800 μm , en el que también varía el tratamiento entre ellas. Este último punto lleva a creer que el efecto del tratamiento térmico puede tener cierta importancia en la dureza de las espumas. No obstante, debemos tener en cuenta que el tratamiento térmico es un tratamiento superficial y en nuestro ensayo estamos midiendo la dureza de la sección interna de los materiales. Por otra parte también se debe considerar que entre los valores de celdas de 2000 y 3000 μm sin tratamiento y con tratamiento apenas hay diferencias. Por ello es más factible que la mayor dureza observada en la muestra Ni-Cr-Al 800 esté relacionada con la presencia de fases más duras como la fase γ' (AlNi_3) detectadas microestructuralmente que pueden explicar las grandes diferencias de microdureza detectadas entre una zonas y otras de la superficie ensayada. Estas diferencias son igualmente visibles en los datos registrados en la espuma con tamaño de celda de 2000 micras pero dado que hay menos zonas con durezas elevadas el dato medio no aumenta como en el primer caso.

Por tanto podemos concluir que a nivel de microdureza interna las dos composiciones tienen valores de microdureza similares si bien la aleación sin níquel es mucho más heterogénea a nivel de microdureza encontrándose datos sensiblemente más elevados que pueden corresponder con la mayor heterogeneidad microestructural observada para esta composición.

9.3.2 Ensayo de flexión a tres puntos.

Para tratar de poseer un conocimiento más exhaustivo sobre el comportamiento y características mecánicas de las espumas de estudio, se realizaron ensayos de microflexión dinámica sobre probetas de 18x4mm.

Se realizaron los ensayos por duplicado para las dos composiciones y para tres tamaños de celda, 800, 1200 y 3000. También se han incluido con y sin tratamiento de preoxidación para ver también el posible efecto de este tratamiento superficial. Los datos obtenidos de estos ensayos se recogen en la Tabla 9.7, y en la Tabla 9.8 se muestran los mismos valores promediados para cada tipo de espuma.

Material	Nº Exp	Espesor [mm]	FS [mN]	FD [mN]	Desplazamiento [μ]	Modulo [Pa]	Tan δ
NiCrAl 800	1	5,91	600	500	28	1,98E+08	0,029
	2	5,34	600	500	30	3,35E+08	0,024
NiCrAl 1200	1	5,48	600	500	18	2,49E+08	0,025
	2	5,7	600	500	15	3,08E+08	0,027
NiCrAl 3000 Preox	1	6,85	600	500	40	1,64E+08	0,123
	2	6,16	600	500	40	7,41E+07	0,006
NiFeCrAl 800 Preox	1	5,01	600	500	16	4,36E+08	0,035
	2	6,03	600	500	18	2,49E+08	0,024
NiFeCrAl 1200 Preox	1	5,46	600	500	15	2,74E+08	0,038
	2	6,2	600	500	18	2,34E+08	0,045
NiFeCrAl 3000 Preox	1	5,95	600	500	30	8,12E+07	0,055
	2	6,01	600	500	40	7,55E+07	0,060

Tabla 9.7. Valores arrojados por los ensayos de microflexión.

Material	Celda	Desplazamiento [μ]	Módulo [Pa]
NiCrAl	800	29,00	2,67E+08
	1200	16,50	2,79E+08
	3000 preox	40	1,1E+08
NiFeCrAl	800 preox	17,00	3,42E+08
	1200 preox	16,50	2,54E+08
	3000 preox	35,00	7.83E+07

Tabla 9.8. Valores promediados arrojados por los ensayos de microflexión.

F_S es la Fuerza Estática, medida en mN, aplicada. Esto es, la carga de sujección que se aplica a todos los materiales, que resulta idéntica y toma un valor de 600mN. F_D es la fuerza dinámica o variable aplicada que alcanza un valor de 500mN en todos los ensayos.

Los experimentos del ensayo de flexión a tres puntos se realizaron a temperatura ambiente con un frecuencia de 1 Hz y con un desplazamiento de 15 mm.

Como resultado del ensayo se obtiene el módulo elástico de almacenamiento expresado en P que viene dado por la ecuación eq 9.1:

$$\text{Eq 9.1: } E = \frac{\sigma}{\epsilon} \tan \delta$$

Donde el desplazamiento del material es expresado en micras.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto una vez más que las dos composiciones tienen un comportamiento mecánico similar. La espuma aleada con níquel que tiene mayor número y cantidad de aleantes no tiene desde el punto de vista mecánico una mayor rigidez, sino que incluso para idéntico tamaño de celda e idéntico tratamiento de preoxidación es la muestra Ni-Cr-Al la que presenta mayor módulo elástico. Esto es coherente con los resultados del suministrador y podría estar relacionado con la presencia de la fase γ' rica en aluminio que no aparece en la composición aleada con hierro.

En cuanto al efecto del tamaño de celda se observa que las diferencias entre las espumas de 800 y 1200 no son muy importantes, pero sí se produce una clara disminución del módulo elástico de almacenamiento, así como un claro aumento del desplazamiento para la espuma de mayor tamaño de celda ensayada.

Por último en lo que respecta al posible efecto del tratamiento de preoxidación si bien no es posible observar un efecto claro puesto que las diferencias no son demasiado significativas si se observa que la muestra preoxidada con tamaño de celda de 800 micras correspondiente a la aleación sin hierro tiene un módulo elástico ligeramente superior al de la aleación sin hierro de tamaño de celda 800 y preoxidada aunque en general se ha observado que la primera aleación es menos resistente que la segunda. También el mayor desplazamiento observado en la muestra sin preoxidar hace pensar que el tratamiento puede también contribuir a aumentar la resistencia de muestras espumas.

9.4 COMPORTAMIENTO EN SERVICIO.

Una vez que se ha caracterizado microestructural y mecánicamente nuestro material se procede a evaluar su comportamiento en servicio. Para ello se estudia en una primera fase su comportamiento frente a procesos de corrosión seca, esto es, oxidación y en una segunda fase su comportamiento frente a procesos de corrosión húmeda de tipo electroquímico.

9.4.1 Ensayos de Oxidación.

Como ya se expuso en correspondiente capítulo de Procedimiento Experimental se han sometido muestras de las dos composiciones, con diferentes tamaños de celda, con y sin tratamiento superficial de preoxidación a una atmosfera oxidante a alta temperatura durante tiempos variables con objeto de conocer el efecto que la composición del material, el tamaño de celda y el tratamiento superficial pueden tener en el comportamiento frente a la oxidación de nuestro material.

Para evaluar este comportamiento se han utilizado dos metodologías diferentes. Una de ellas son las ganancias de masa que experimentan las muestras como consecuencia de la formación de óxidos sobre su superficie. La otra evalúa el efecto de este tratamiento de oxidación sobre las características mecánicas de las piezas, para ello una vez que se han sometido al ensayo de oxidación a alta temperatura se realiza de nuevo el ensayo de flexión dinámica y se evalúan los cambios observados en las características mecánicas.

9.4.1.1 Ensayos gravimétricos.

Tal como se comentó en el apartado de procedimiento experimental, se llevó a cabo un experimento de oxidación gravimétrico de cara a valorar el grado de oxidación sufrido por las muestras a lo largo de un determinado periodo de tiempo. Para ello se estudia la ganancia en peso de las muestras, lo que indica la formación de óxidos. A mayor ganancia, mayor es la oxidación sufrida y por tanto menor la resistencia de nuestro material.

En la tabla 9.9. se muestran los resultados del ensayo realizado a 1000°C en el horno eléctrico al aire en función del tiempo de ensayo para las diferentes muestras ensayadas. Datos que, tras ser procesados para mostrar la ganancia relativa en peso, de cara a normalizar el dato para todas las probetas y permitir una correcta comparación, se muestran en la fig. 9.8, que permite una comparación rápida de la tendencia de la ganancia en masa para las diferentes muestras.

NiCrAl

tiempo [h]	NiCrAl 800 µm		NiCrAl 2000 µm		NiCrAl 3000 µm	
	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa
0	0,1618	0	0,1858	0	0,1909	0
25	0,1709	0,056242274	0,1982	0,066738428	0,2031	0,06390781
48,5	0,173	0,069221261	0,2013	0,083423036	0,2051	0,07438449
68	0,1744	0,077873918	0,2035	0,095263724	0,2064	0,08119434
136	0,1759	0,087144623	0,209	0,124865447	0,2102	0,10110005
191	0,1768	0,092707046	0,2104	0,132400431	0,2127	0,11419591

Tabla 9.9.1. Valores arrojados por las mediciones del ensayo de oxidación gravimétrico de las espumas NiCrAl.

NiFeCrAl

tiempo [h]	NiFeCrAl 800 µm		NiFeCrAl 2000 µm		NiFeCrAl 3000 µm	
	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa
0	0,1857	0	0,2871	0	0,1972	0
25	0,2038	0,097469036	0,3222	0,122257053	0,2186	0,10851927
48,5	0,2108	0,135164243	0,3287	0,144897248	0,2235	0,13336714
68	0,2152	0,158858374	0,3357	0,169278997	0,2298	0,1653144
136	0,2252	0,21270867	0,3587	0,249390456	0,2489	0,26217039
191	0,2292	0,234248788	0,3728	0,298502264	0,2548	0,29208925

Tabla 9.9.2. Valores arrojados por las mediciones del ensayo de oxidación gravimétrico de las espumas NiFeCrAl.

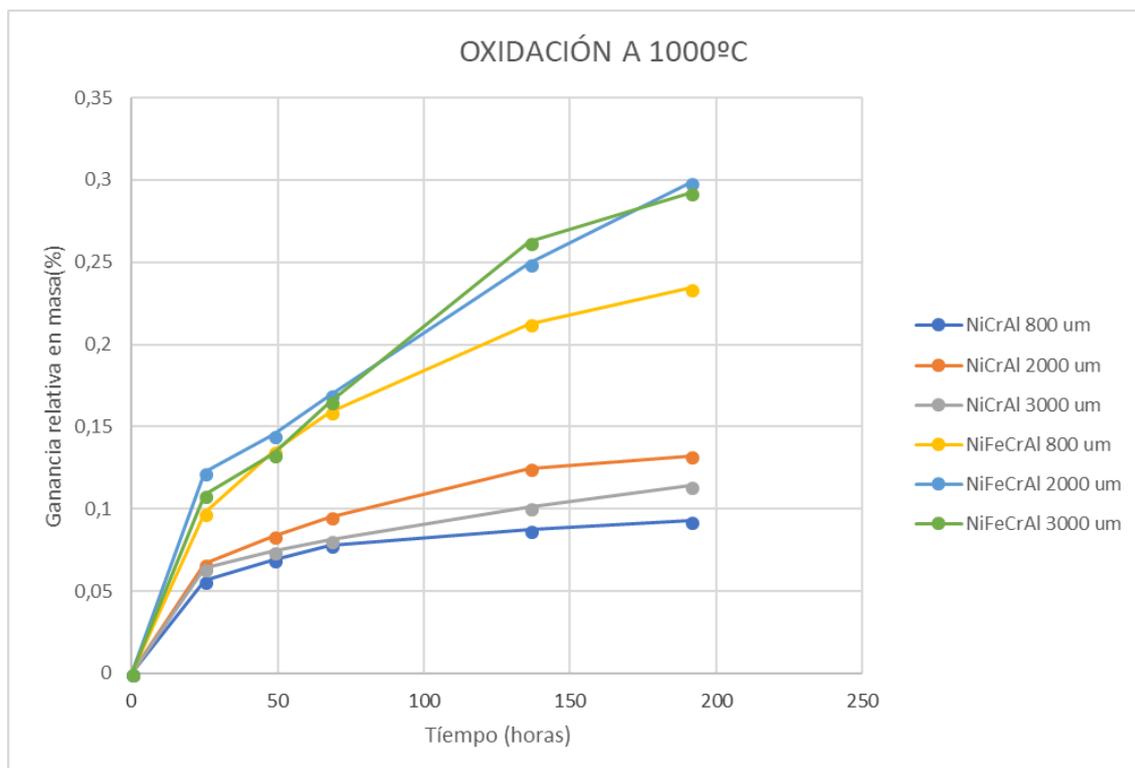


Fig. 9.8. Gráfica Ganancia en masa-Tiempo para el ensayo gravimétrico de oxidación.

Imagen propia.

A la vista de la fig. 9.8, se puede observar que todas las espumas presentan un comportamiento similar. Todas ellas presentan una primera etapa en la que el proceso de oxidación resulta más acuciado, dando lugar a una pendiente más elevada que indica que el material se está oxidando rápidamente. Tras este primer periodo, similar en todas las muestras, se observa que tras un periodo de crecimiento más lento las curvas de oxidación tienden a estabilizarse en torno a un determinado valor. Este comportamiento es fácilmente explicable, pues muestra en la zona de rápida oxidación la aparición y crecimiento de una pátina de óxido, que a su vez genera un efecto protector en el resto del material. Este hecho frena el avance de la oxidación, provocando una reducción de la pendiente de la gráfica, hasta que finalmente esta capa se estabiliza completamente y protege a la espuma, dando lugar a curvas asintóticas horizontales, tal como se aprecia que es la tendencia de las curvas. Esta tendencia es mucho más evidente para la espuma Ni-Cr-Al menos aleada.

Como se ha dicho anteriormente, el gráfico permite discernir claramente una diferencia de comportamiento entre las espumas que presentan hierro y las que no es su composición. Se puede apreciar que las tres curvas pertenecientes a espumas con hierro se encuentran agrupadas ostensiblemente a mayores ganancias en masa que las de las curvas de las espumas sin hierro. Este hecho claramente indica que la presencia del hierro en la composición resulta un factor determinante, pues facilita la oxidación de las espumas, induciéndolas un peor comportamiento y una mayor oxidación. Esto sin duda tiene que ver con la presencia de alúmina que se ha observado en la caracterización superficial mediante SEM-EDX de las espumas Ni-Cr-Al que no se pudo detectar en las Ni-Fe-Cr-Al. La formación de óxido de aluminio, capa pasiva de gran resistencia a la oxidación, podría explicar este mejor comportamiento.

Además, se puede observar el efecto del tratamiento de preoxidación y del tamaño de celda en la resistencia a la oxidación. En las tres curvas de las espumas sin hierro, Ni-Cr-Al, se observa que la oxidación en la espuma de tamaño de celda 2000 es mayor que la de la de tamaño 800, y dado que ambas presentan ausencia de tratamiento de preoxidación, se puede concluir que a mayores tamaños de celda se tienen mayores tasas de oxidación. Este hecho resulta lógico pues mayores tamaños inducen una mayor facilidad para la difusión de los átomos de oxígeno en la espuma. Este hecho es también contrastable en las espumas que presentan hierro, Ni-Fe-Cr-Al, pues sucede lo mismo entre las de tamaño 800 y 3000 (ambas sometidas a tratamiento de preoxidación).

En cuanto al tratamiento de preoxidación, tras la conclusión que justo se acaba de abstraer, se puede ver que genera un efecto beneficioso en lo que respecta al comportamiento frente a la oxidación. Se observa en las espumas sin hierro, Ni-Cr-Al, la espuma de tamaño de celda 3000, preoxidada, presenta un mejor comportamiento que la de 2000, no preoxidada. Tal como se acaba de abstraer, un tamaño de celda mayor debería significar una mayor oxidación, sin embargo, dado el tratamiento de preoxidación, se aprecia que este factor es más importante y lo anula, lo que es evidentemente síntoma de ser una protección ante la oxidación. Lo mismo sucede entre las mismas espumas con hierro en su composición, Ni-Fe-Cr-Al, por lo que el hecho es contrastable. En estas espumas, se aprecia además que la de tamaño de celda 800 presenta un comportamiento bastante mejor que las de 2000 y 3000, aumentando la diferencia de comportamiento existente entre las espumas sin hierro. Este hecho concuerda con lo expuesto, pues al estar preoxidada y presentar el menor tamaño de celda, su comportamiento es mejorado por ambos factores.

Finalmente decir que estos resultados son coherentes con las ganancias de masa que el fabricante proporciona, figura 9.9, en las que se evidencia que es la aleación con hierro la que experimenta ganancias claramente superiores y por tanto las de menor resistencia a la oxidación

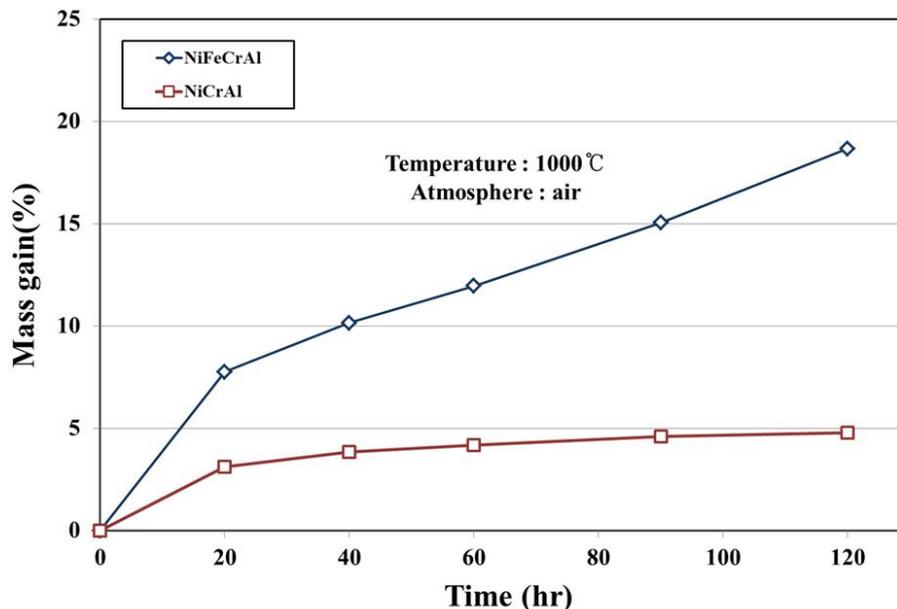


Fig. 9.9. Curva proporcionada por el fabricante de la relación ganancia en masa – tiempo en un proceso de oxidación a 1000°C.

Imagen cedida por Alantum para la caracterización de sus espumas.

9.4.1.2 Ensayos mecánicos.

Tras la realización de los ensayos gravimétricos de oxidación y el consecuente conocimiento de cómo afecta de diferente forma a las diferentes espumas, se realizó el mismo proceso de oxidación durante un tiempo de 190 horas sobre las probetas que previamente fueron sometidas al ensayo de microflexión, de cara a caracterizar como afecta la oxidación a las características mecánicas de estos materiales.

En la Tabla 9.10.1 se recogen los datos arrojados por los ensayos de microflexión sobre las espumas una vez que habían sido oxidadas. En estos ensayos se hizo necesario variar tanto las cargas de sujeción como la fuerza variable aplicada en función del tipo de espuma para poder obtener resultados fiables.

Material	Nº Exp	Espesor [mm]	FS [mN]	FD [mN]	Desplazamiento [μ]	Modulo [Pa]	Tan δ
NiCrAl 800	1	5,98	300	250	10	4,08E+08	0,018
	2	5,59	300	250	10	3,25E+08	0,036
NiCrAl 1200	1	5,85	700	583	10	4,89E+08	0,009
	2	5,89	700	583	9,5	4,04E+08	0,007
NiCrAl 3000 Preox	1	5,95	600	500	30	8,12E+07	0,055
	2	6,01	600	500	40	1,11E+08	0,051
NiFeCrAl 800 Preox	1	5,04	100	83	5	Rompe	-
	2	6,07	100	83	5	Rompe	-
NiFeCrAl 1200 Preox	1	5,43	1000	833	10	5,78E+08	0,034
	2	Rota	-	-	-	-	-
NiFeCrAl 3000 Preox	1	6,68	300	250	10	1,78E+08	0,018
	2	Rota	-	-	-	-	-

Tabla 9.10.1. Valores arrojados por las mediciones del ensayo de microflexión sobre las probetas oxidadas.

Material	Celda	Estado	Espesor [mm]	FS [mN]	FD [mN]	Desplazamiento [μ]	Modulo [Pa]	Tan δ
NiCrAl	800	Serie	5,63	600	500	29,00	2,67E+08	0,027
		Oxidada	5,79	300	250	10,00	3,67E+08	0,027
	1200	Serie	5,59	600	500	16,50	2,79E+08	0,026
		Oxidada	5,87	700	583	9,75	4,46E+08	0,008
	3000 preoxidada	Serie	6,62	600	500	36,67	1,45E+08	0,087
		Oxidada	5,98	600	500	35,00	9,59E+07	0,053
NiFeCrAl	800 preoxidada	Serie	5,52	600	500	17,00	3,42E+08	0,030
		Oxidada	5,56	100	83	5,00	Rompe	-
	1200 preoxidada	Serie	5,83	600	500	16,50	2,54E+08	0,042
		Oxidada	5,43	1000	833	10,00	5,78E+08	0,034
	3000 preoxidada	Serie	5,99	600	500	35,00	8,91E+07	0,055
		Oxidada	6,68	300	250	10,00	1,78E+08	0,018

Tabla 9.10.2. Valores arrojados por las mediciones del ensayo de microflexión sobre las probetas oxidadas.

En la Tabla 9.10.2 se recogen los datos arrojados por el ensayo de microflexión sobre las espumas oxidadas en comparación con el mismo ensayo sobre las mismas probetas antes de la oxidación. Según los resultados se puede observar que algunas probetas rompen durante el ensayo, lo cual es un claro indicio sobre la reducción de sus características mecánicas. Analizando el global de los resultados obtenidos en el ensayo de microflexión en las muestras oxidadas, parece que en general, la oxidación genera un efecto de reducción de las características mecánicas. No obstante, este hecho no es totalmente cumplido para los diferentes parámetros medidos, habiendo casos en los que se produce lo contrario, y se observa que las probetas oxidadas presentan mejores características, como en el ejemplo de las muestras NiCrAl 800 y 1200 no preoxidadas. En ella vemos como los parámetros tras la oxidación presentan valores mayores de módulo elástico y la subsiguiente disminución de desplazamiento.

Por otra parte, resulta destacable que la mayoría de las probetas correspondientes a la composición Ni-Fe-Cr-Al se rompen durante el ensayo o ya están rotas antes de poder llevarlo a cabo con lo que se confirma el peor comportamiento de esta aleación frente a los procesos de oxidación. Al margen de ello decir que en los dos ensayos en los que se ha podido realizar el ensayo sin rotura si se observa un efecto positivo similar al observado en algunas de las probetas de la aleación Ni-Cr-Al.

Este fenómeno podría ser explicado en base a dos conceptos. El primero es la ausencia de un mayor número de mediciones en cada probeta para poder cerciorarse de que los datos arrojados son repetibles. Con únicamente dos o tres mediciones por probeta no se puede garantizar la representatividad de las mediciones sobre el total de la espuma, no obstante, dado lo limitado del material que se disponía, no se pudieron realizar más repeticiones. La segunda explicación sería en base a la acritud producida en la probeta durante el ensayo previo a la oxidación. Al haber sido deformada la probeta en el primer ensayo, aunque en muy baja medida, es cierto que en alguna probeta puede que se haya producido algún tipo de pequeña acritud que aumentara las características resistentes, aunque en un principio se ha considerado que este fenómeno debía ser despreciable.

Como conclusión, cabe decir que parece existir cierta tendencia hacia la disminución de las características mecánicas tras la oxidación, tal como las probetas que han roto durante el ensayo demuestran. Se confirman los resultados del ensayo gravimétrico que indican que son las muestras de la aleación con hierro, Ni-Fe-Cr-Al, las que tienen peor comportamiento. No obstante, dado el reducido número de mediciones realizadas dados los limitados recursos, no se puede extrapolar este resultado con plena seguridad a todas las espumas.

9.4.2 Ensayos de corrosión.

9.4.2.1 Ensayos gravimétricos.

Como primer paso en la caracterización del comportamiento de las aleaciones de níquel en estudio frente a la corrosión se realizaron ensayos gravimétricos de pérdida en peso en los que se sumergieron las espumas durante horas en diferentes disoluciones, con diferentes composiciones y grados de agresividad, y se analizaron las posibles pérdidas de material debidas a la disolución de los materiales metálicos como primer paso a la hora de cara a caracterizar su evolución en medios corrosivos. Se estudiaron dos tipos de medios, una disolución neutra rica en cloruros y una disolución ácida con cloruros.

9.4.2.1.1 Disolución 3.5% NaCl.

En primer lugar, se sumergieron en una disolución acuosa de NaCl, tal como se indica en el correspondiente apartado de procedimiento experimental. Las mediciones arrojaron los resultados mostrados en las Tablas 9.11, en función de la composición química de la espuma y del tamaño de celda de las mismas.

NiCrAl						
tiempo [h]	NiCrAl 800 μm		NiCrAl 2000 μm		NiCrAl 3000 μm	
	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa
0	0,1828	0	0,195	0	0,1566	0
38	0,1824	-0,00218818	0,195	0	0,1565	-0,00063857
130	0,1825	-0,00164114	0,1949	-0,00051282	0,1552	-0,00893997
466	0,1828	0	0,1951	0,00051282	0,155	-0,01021711

Tabla 9.11.1. Valores medidos en el experimento de corrosión gravimétrica en disolución NaCl de las espumas de NiCrAl.

NiFeCrAl

tiempo [h]	NiFeCrAl 800 μm		NiFeCrAl 2000 μm		NiFeCrAl 3000 μm	
	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa
0	0,1947	0	0,4038	0	0,2207	0
38	0,195	0,00154083	0,4032	-0,00148588	0,2207	0
130	0,1944	-0,00154083	0,4035	-0,00074294	0,2205	-0,00090621
466	0,1942	-0,00256805	0,4034	-0,00099059	0,2207	0

Tabla 9.11.2. Valores medidos en el experimento de corrosión gravimétrica en disolución NaCl de las espumas de NiFeCrAl.

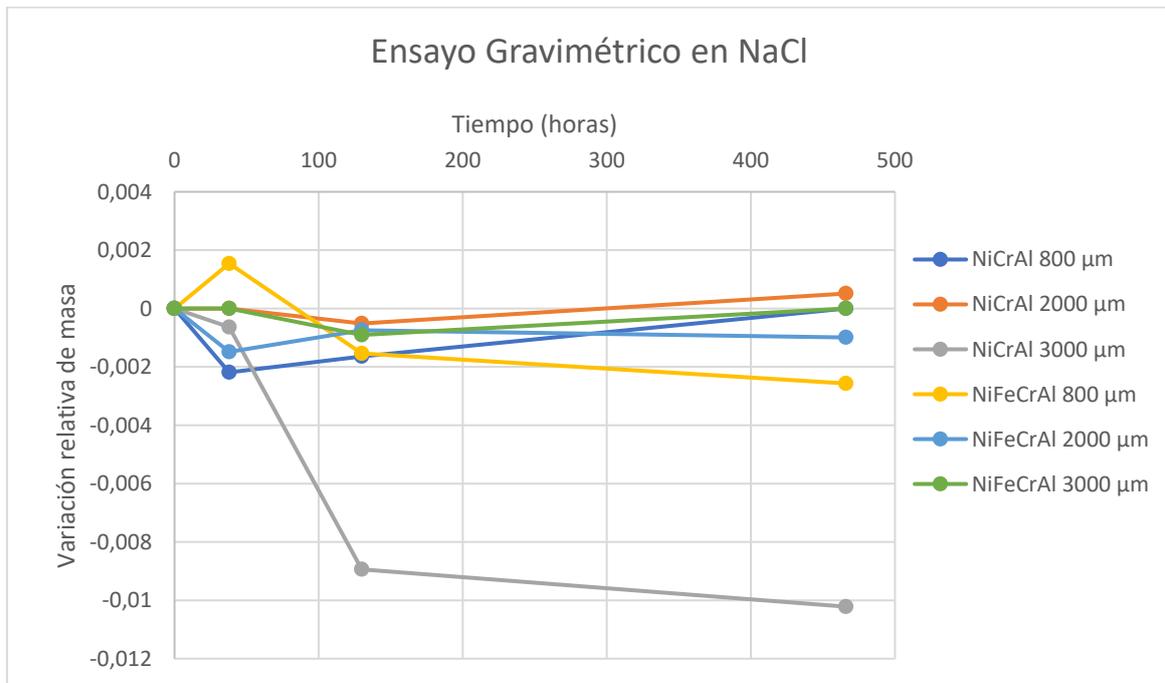


Fig. 9.10. Gráfica Ganancia en masa-Tiempo para el ensayo gravimétrico de corrosión en NaCl.

Imagen propia.

Tal como se aprecia en la fig. 9.10, en la cual se representa la evolución de la variación en peso de las espumas según el tiempo de modo gráfico, la mayoría de los materiales no experimentan disolución tras más de 450 horas de exposición al medio, lo que indica que nuestras son muy resistentes a la corrosión en este medio. Como se aprecia, los valores de variación relativa de las masas son despreciables, y sus valores no nulos se deben únicamente a las posibles imprecisiones cometidas en el proceso de medida. Por tanto, se puede concluir que las espumas de estudio, ante la ausencia de corriente eléctrica, no sufren apenas corrosión en una disolución de cloruro sódico acuosa, es decir, en ambientes acuosos salinos. Solo la espuma NiCrAl de mayor tamaño de celda experimenta unas pérdidas ligeramente superiores, pero poco significativas.

9.4.2.1.2 Disolución de 0.5 M NaCl + 0.1 M H₂SO₄.

Tras la inmersión en cloruro sódico y la observación de su falta de efecto sobre las probetas, se repitió el ensayo, pero esta vez sumergiendo las espumas en una disolución más agresiva, compuesta por una mezcla de ácido sulfúrico y cloruro sódico, la composición del medio y el proceso seguido se comenta en el apartado del procedimiento experimental. Las medidas realizadas y la variación relativa para cada espuma, en función de su composición y tamaño de celda, se explicitan en las Tablas 9.12.

NiCrAl

tiempo [h]	NiCrAl 800 µm		NiCrAl 2000 µm		NiCrAl 3000 µm	
	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa
0	0,1828	0	0,195	0	0,1566	0
38	0,1651	-0,09682713	0,1862	-0,04512821	0,1492	-0,04725415
130	Disuelta	-	0,1821	-0,06615385	0,1475	-0,05810983
178	Disuelta	-	0,1806	-0,07384615	0,1448	-0,07535121
250	Disuelta	-	0,1789	-0,08256410	0,1441	-0,07982120
336	Disuelta	-	0,1786	-0,08410256	0,1433	-0,08492976

Tabla 9.12.1. Valores medidos en el experimento de corrosión gravimétrica en disolución H₂SO₄+NaCl de las espumas de NiCrAl.

NiFeCrAl

tiempo [h]	NiFeCrAl 800 µm		NiFeCrAl 2000 µm		NiFeCrAl 3000 µm	
	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa	Peso	Var relativa
0	0,1942	0	0,4034	0	0,2207	0
38	0,1926	-0,00823893	0,4013	-0,00520575	0,2165	-0,01903036
130	0,1919	-0,01184346	0,4008	-0,00644522	0,2159	-0,02174898
178	0,1916	-0,01493306	0,4006	-0,00768468	0,2151	-0,03171726
250	0,1914	-0,01441813	0,4003	-0,00768468	0,2145	-0,02809243
336	0,1913	-0,01493306	0,4003	-0,00768468	0,2137	-0,03171726

Tabla 9.12.2. Valores medidos en el experimento de corrosión gravimétrica en disolución H₂SO₄+NaCl de las espumas de NiFeCrAl.

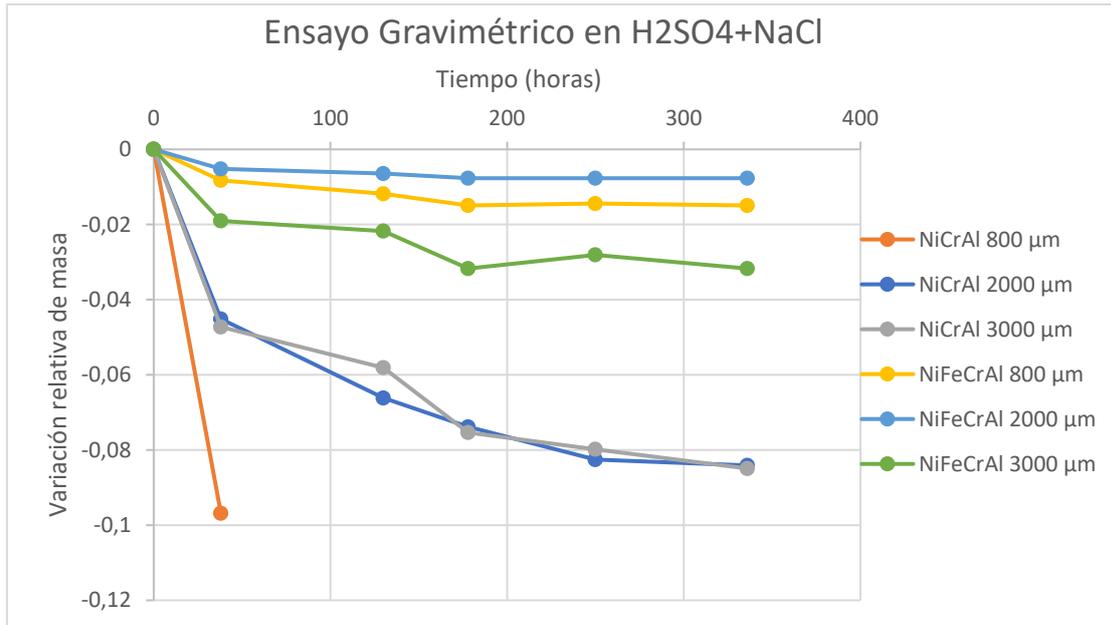


Fig. 9.11. Gráfica Ganancia en masa-Tiempo para el ensayo gravimétrico de corrosión en H2SO4+NaCl.

Imagen propia.

A la vista de la fig. 9.11, se puede observar claramente como para este electrolito sí se produce un claro efecto corrosivo lo que indica lógicamente una mayor agresividad de este medio. De hecho, el efecto es bastante acusado, y se observa que en la probeta de NiCrAl 800, resulta tan acusado que acaba por disolver la espuma en unas horas.

Tal como se aprecia a través de la gráfica, las espumas sin hierro en su composición, esto es NiCrAl, presentan peores comportamientos ante la corrosión en este ambiente que las equivalentes con mayor porcentaje de aleación, pues tal como se aprecia fácilmente sus pérdidas en masa son ostensiblemente más altas que las presentadas por las espumas con hierro en la composición para idénticos tamaños de celda.

Entre las espumas con hierro se observa que la de tamaño de celda 800 presenta un mejor comportamiento que la de 3000, por lo que teniendo en cuenta que ambas se encuentran preoxidadas se puede abstraer que el aumento del tamaño de celda empeora el comportamiento en ambientes corrosivos. Este hecho es lógico, al igual que pasaba con el ensayo de oxidación, la mayor área de material expuesto al medio agresivo podría explicar este efecto.

Por otra parte, en lo que se refiere al efecto del tratamiento de preoxidación, se observa un efecto complejo. En el caso de las espumas sin hierro, NiCrAl, se aprecia que la espuma que primero y más rápido se corroe es la de tamaño de celda 800, que no está preoxidada, y presenta el menor tamaño de celda, lo que a su vez debería aportarle un mejor comportamiento; esto nos llevaría a pensar que el tratamiento de preoxidación tiene un efecto positivo. Pero debido a lo anómalo de su disolución comparando con el resto de espumas, es quizás adecuado no considerar esta probeta para la comparación. Sin embargo y siguiendo con esta hipótesis vemos entre las espumas sin hierro que la de 3000 preoxidada y la de 2000 sin preoxidar presentan idéntico comportamiento. Si se considera que mayor tamaño de celda supone peor comportamiento, esto lleva a pensar que el tratamiento de preoxidación ha producido un efecto de protección ante la corrosión. Si se observan ahora las que presentan hierro en su

composición, NiFeCrAl, en cambio, se comprueba que no hay grandes diferencias entre las espumas de 800 y de 2000 e incluso la espuma de 2000 no preoxidada tiene mejor comportamiento incluso que la de 800 de menor tamaño de celda y preoxidada con lo que en este caso el efecto positivo del tratamiento no es evidente.

Por tanto, no se puede extraer una conclusión clara sobre el efecto del tratamiento de preoxidación en el comportamiento en ambientes agresivos con esta metodología de ensayo. No obstante, sí que parece claro que el comportamiento mejora cuanto menor es el tamaño de celda, aparte de mejorar con la presencia de hierro en la composición de la espuma.

9.4.2.2 Ensayos de Espectroscopía de impedancias (EIS).

Para tener un conocimiento mejor de la resistencia a la corrosión de las espumas de níquel y determinar el efecto que la composición, el tamaño de celda y el tratamiento superficial pudieran tener al respecto, se realizaron ensayos de impedancia en los que se aplica una señal sinusoidal y se registran los cambios de impedancia en función de la frecuencia siguiendo el método descrito en el procedimiento experimental. La información será básica para conocer la naturaleza de las capas pasivas que se forman sobre las espumas analizadas. Como etapa previa a la realización del ensayo se lleva a cabo un ensayo de acondicionado en el que se registra la evolución del potencial en los medios de ensayo. Se han utilizado tres medios: un medio neutro con cloruros, un medio ácido y finalmente un medio ácido y con cloruros para analizar la influencia del grado de agresividad del medio en la formación de capas pasivas sobre la superficie de nuestro material.

9.4.2.2.1 Disolución 3.5% NaCl.

Las figuras 9.12 registran las variaciones de potencial en este medio para las espumas NiCrAl y NiFeCrAl respectivamente durante la fase de acondicionado.

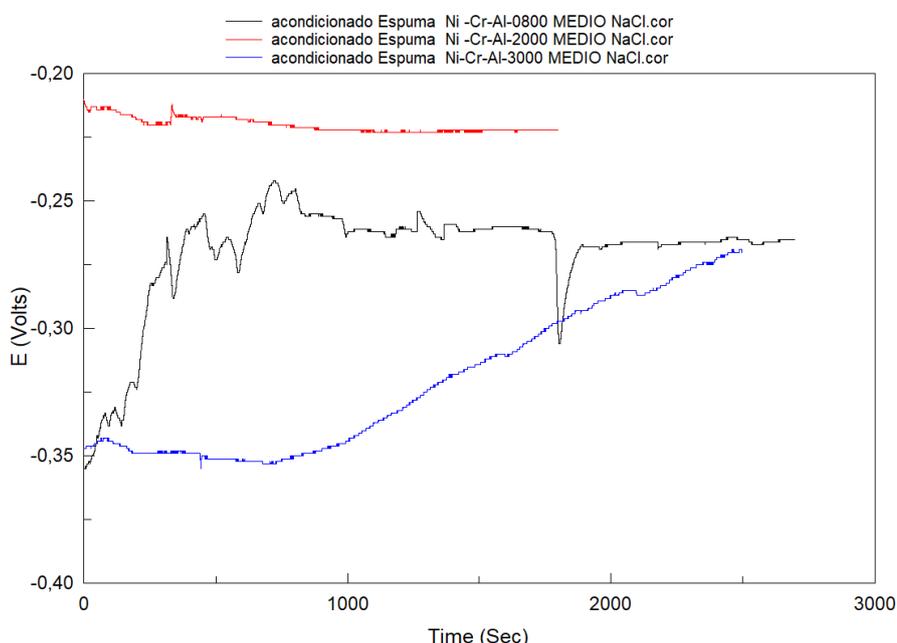


Fig. 9.12.1. Evolución del potencial en circuito abierto en medio neutro con cloruros para espumas sin hierro.

Imagen propia.

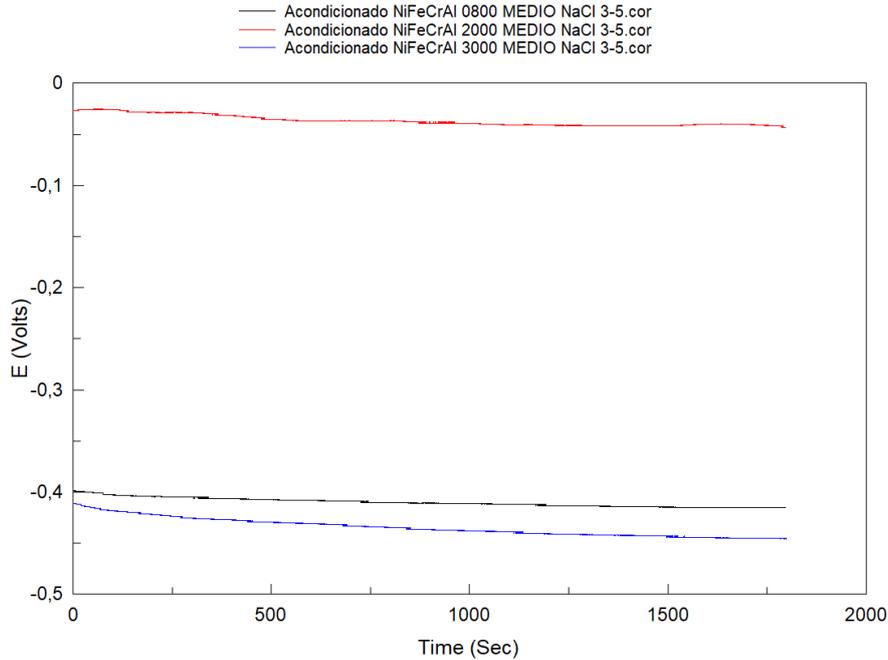
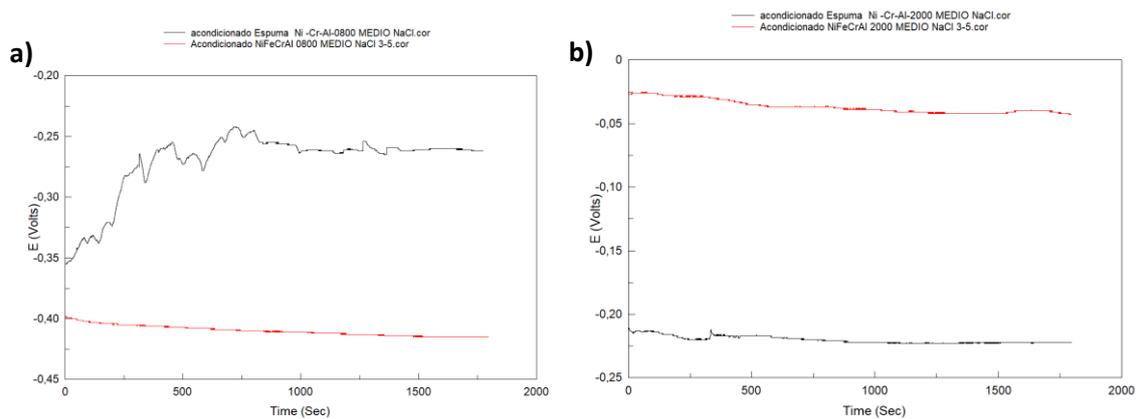


Fig. 9.12.2. Evolución del potencial en circuito abierto en medio neutro con cloruros para espumas con hierro.

Imagen propia.

Se observa que el potencial es mucho más estable para la espuma más aleada, por otra parte, se observa que la espuma de tamaño de celda de 2000 que no presenta tratamiento de preoxidación para ninguna de las dos composiciones es la que tiene un potencial más noble y más estable también para la composición sin hierro. Se observa también que en las dos composiciones la espuma de estructura de celda mayor es la que tiene un potencial más negativo.

Las figuras cc y ccc nos permiten comparar las dos composiciones de nuestro material para idéntico tamaño de celda.



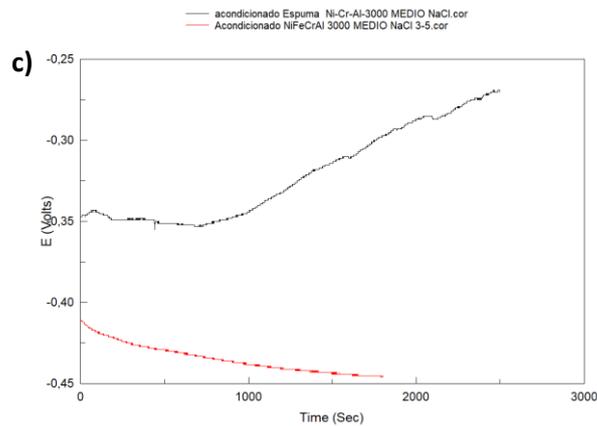


Fig. 9.13. Evolución del potencial en circuito abierto en medio neutro con cloruros, comparando de dos en dos espumas con idéntico tamaño de celda. a) 800 μm , b) 2000 μm y c) 3000 μm .

Imágenes propias.

Se observa un comportamiento diferente en función del tamaño de celda. En el caso de las muestras con menor tamaño de celda se observa un potencial más noble en la muestra no aleada con hierro que además es la que no presenta un tratamiento de preoxidación. En el caso de tamaño de celda de 2000 la muestra aleada con hierro es mucho más noble y ninguna de las muestras tienen tratamiento superficial mientras que finalmente para las espumas de tamaño de celda de 3000 es de nuevo la espuma sin hierro la de potencial ligeramente más noble y en ambos casos las muestras están preoxidadas.

Por tanto, podemos concluir que el efecto de la composición es complejo y diferente para los diferentes tipos de espumas en función de su tamaño y grado de porosidad. Este análisis se completará en el siguiente apartado en el que se analizarán los resultados de los ensayos a circuito abierto de mayor duración.

Los resultados de los ensayos de impedancias se muestran en forma de los diagrama de Nyquist y de Bode. El primero nos muestra la evolución de la impedancia real e imaginaria con la frecuencia; mientras que el segundo nos permite conocer el valor de módulo de impedancia y del desfase con la frecuencia.

La figura 9.14 nos muestra los diagramas de Nyquist y de Bode obtenidos para las espumas NiCrAl de diferente tamaño de celda.

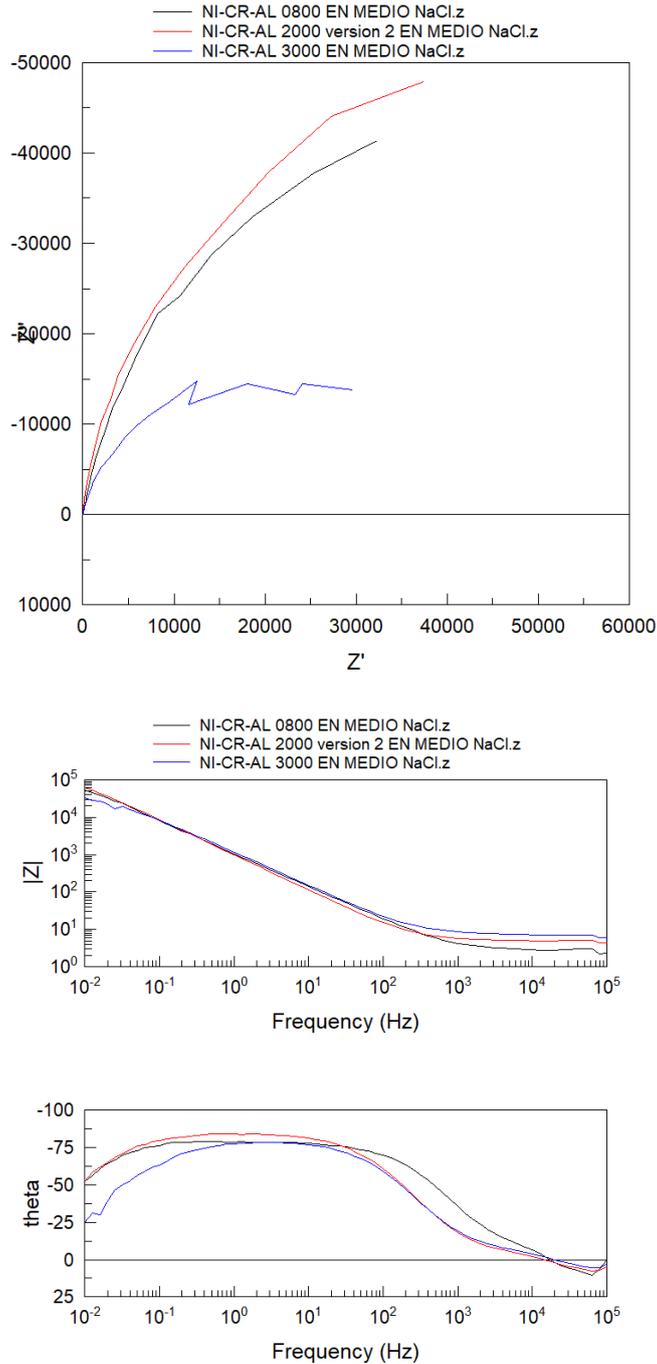


Fig. 9.14. Diagramas de Nyquist y Bode para el ensayo EIS de las espumas sin Fe en medio con neutro con cloruros.

Imágenes propias

Para las tres espumas observamos un semicírculo incompleto en el diagrama de Nyquist, el punto de corte con el eje de abscisas indica la resistencia de la solución mientras que el radio del semicírculo es una indicación de la resistencia a la transferencia electrónica y por tanto de la resistencia a la corrosión. En el diagrama de Bode observamos una línea recta en la región de alta frecuencia que responde a la resistencia de la solución y una línea recta de pendiente positiva que indica una constante de tiempo que se relaciona con la capacitancia y la resistencia del sistema. El mayor módulo de impedancia y el máximo ángulo de desfase son también indicaciones de una mayor resistencia a la corrosión de la capa pasiva del material.

Los resultados muestran el importante efecto del grado de porosidad de la espuma, la espuma de tamaño de celda de 3000 es la que muestra claramente menor resistencia a la transferencia electrónica, menor módulo de impedancias y menor ángulo de desfase durante la mayor parte del barrido de frecuencias. Las diferencias entre las espumas de 800 y 2000 son poco significativas. También en la interpretación de estos datos debemos considerar que la espuma de 3000 es también la única que tiene tratamiento de preoxidación de las tres ensayadas.

La figura 9.15 nos muestra el comportamiento de las espumas de la aleación NiFeCrAl.

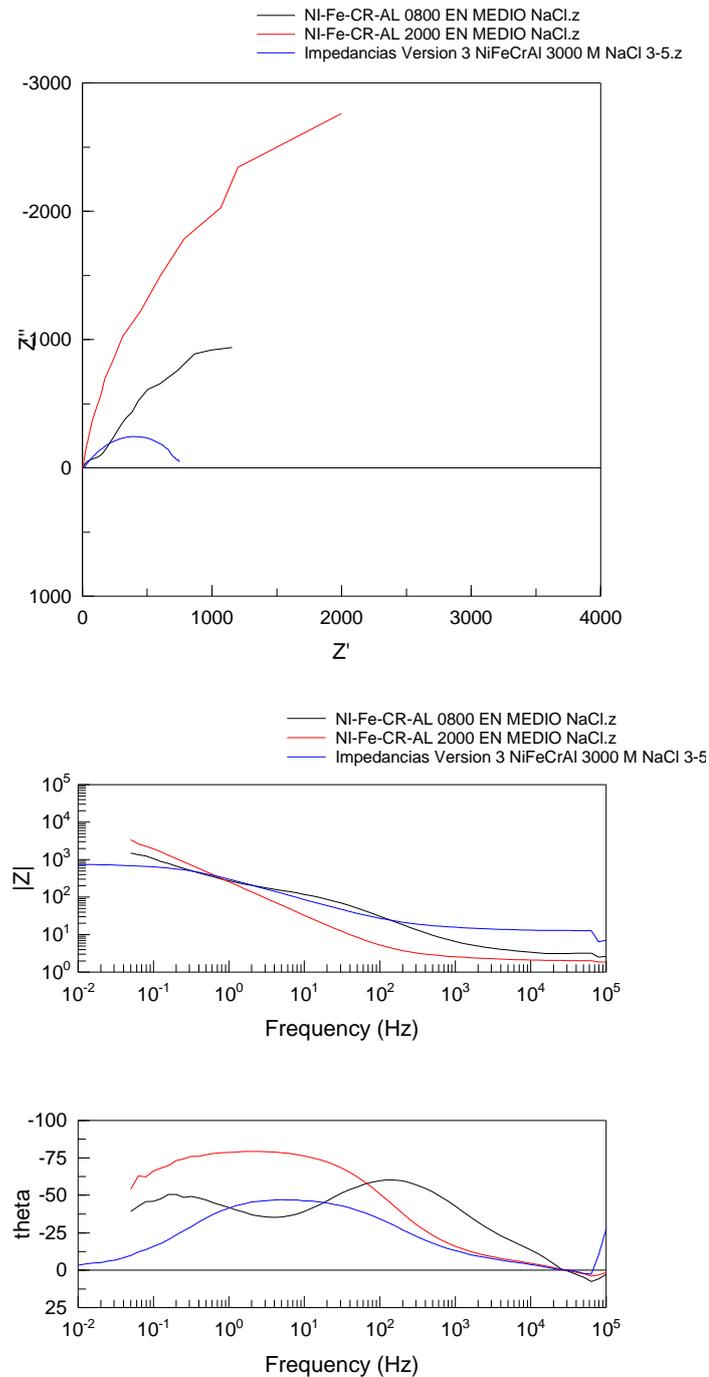


Fig. 9.15. Diagramas de Nyquist y Bode para el ensayo EIS de las espumas con Fe en medio con neutro con cloruros.

Imágenes propias

Los resultados evidencian un comportamiento similar al observado en las muestras sin hierro, también en este caso la muestra de tamaño de celda mayor tiene un módulo de impedancia y una resistencia a la transferencia electrónica inferiores al resto. Por otra parte, también se aprecia un comportamiento diferente en la espuma de menor tamaño de poro, para esta composición, la espuma de 800 muestra claramente dos constantes de tiempo que indican dos elementos de capacitancia y resistencia distintos, esto podría explicarse teniendo en cuenta que para esta composición la espuma tienen tratamiento superficial que no existía en la NiCrAl, este tratamiento hace que la espuma de tamaño de celda 2000 tenga un mejor comportamiento lo que coincide con un potencial más noble en el acondicionado.

Las figuras 9.16 nos permiten observar claramente las diferencias entre las dos composiciones en función del tamaño de celda de las espumas.

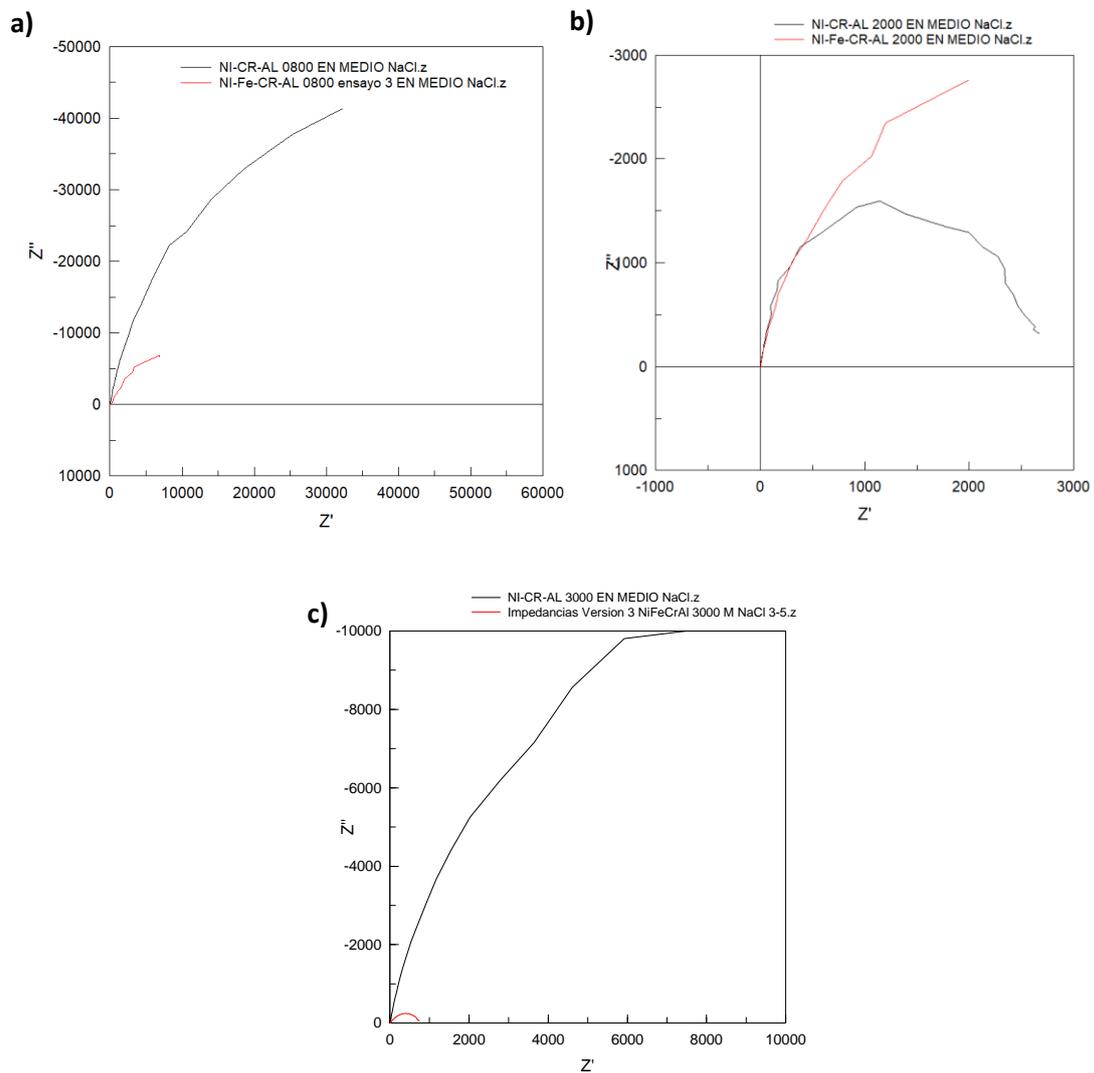


Fig. 9.16. Comparativa de los diagramas de Nyquist de dos en dos para espumas con idéntico tamaño de celda pero diferente composición, ensayadas en medio neutro con cloruros. a) 800 μm , b) 2000 μm y c) 3000 μm .

Imágenes propias.

Podemos concluir que las muestras sin hierro poseen resistencias a la transferencia electrónica claramente mayores excepto para el tamaño de celda de 2000 que poseen un comportamiento similar.

9.4.2.2.2 Disolución 0.5M H₂SO₄.

A continuación, se exponen los resultados de los análisis de impedancias realizados sobre los mismos materiales y con idénticas condiciones sólo que utilizando un medio mucho más agresivo al ser un medio ácido de PH=2.0. El estudio se realiza de un modo similar al realizado en medio con cloruros.

En primer término, se llevaron a cabo los ensayos de acondicionado que ponen de manifiesto que tal y como se observa en las figuras 9.17 se alcanzan potenciales suficientemente estables en todos los casos para poder llevar a cabo los ensayos de impedancias.

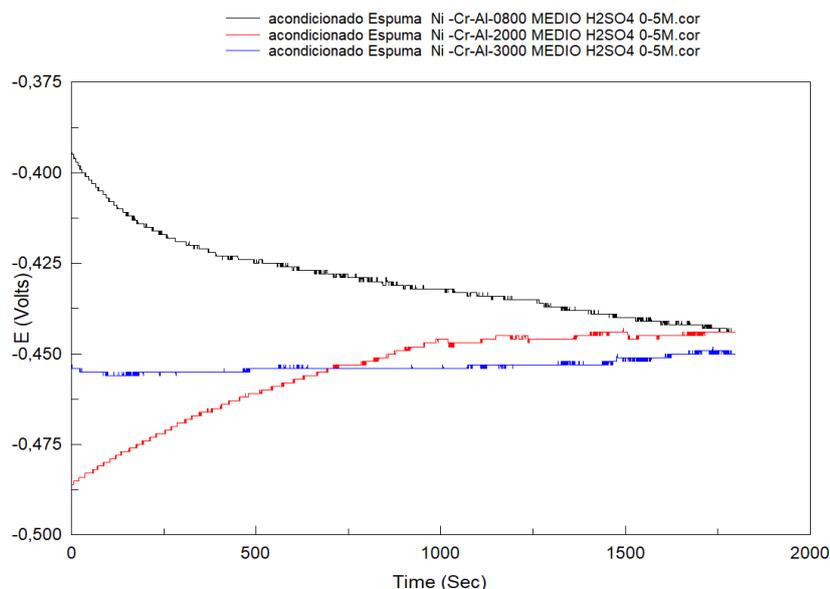


Fig. 9.17.1. Evolución del potencial en circuito abierto en medio ácido para espumas sin hierro.

Imagen propia.

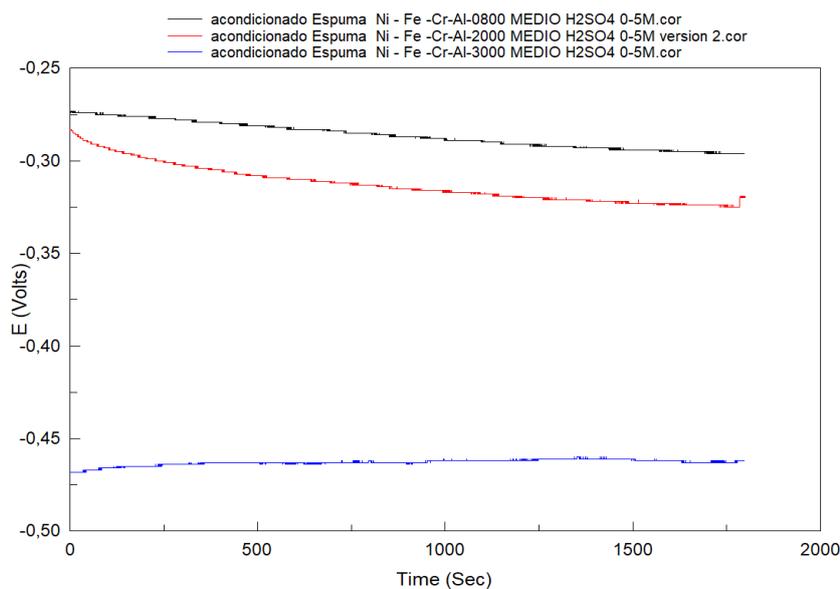


Fig. 9.17.2. Evolución del potencial en circuito abierto en medio ácido para espumas con hierro.

Imagen propia.

Con respecto a los valores obtenidos en el caso de la espuma NiCrAl el efecto del tamaño de celda es insignificante mientras que en el caso de la espuma NiFeCrAl el efecto es mucho más notable observándose un fuerte desplazamiento del potencial hacia valores más negativos a medida que la espuma es más porosa.

Con respecto a la influencia de la composición de la espuma en este medio, se observa en la figura 9.18 que para idéntico tamaño de celda usualmente la composición más aleada tiene un potencial más noble excepto para el caso de la muestra de tamaño de celda mayor en el que los potenciales son muy similares.

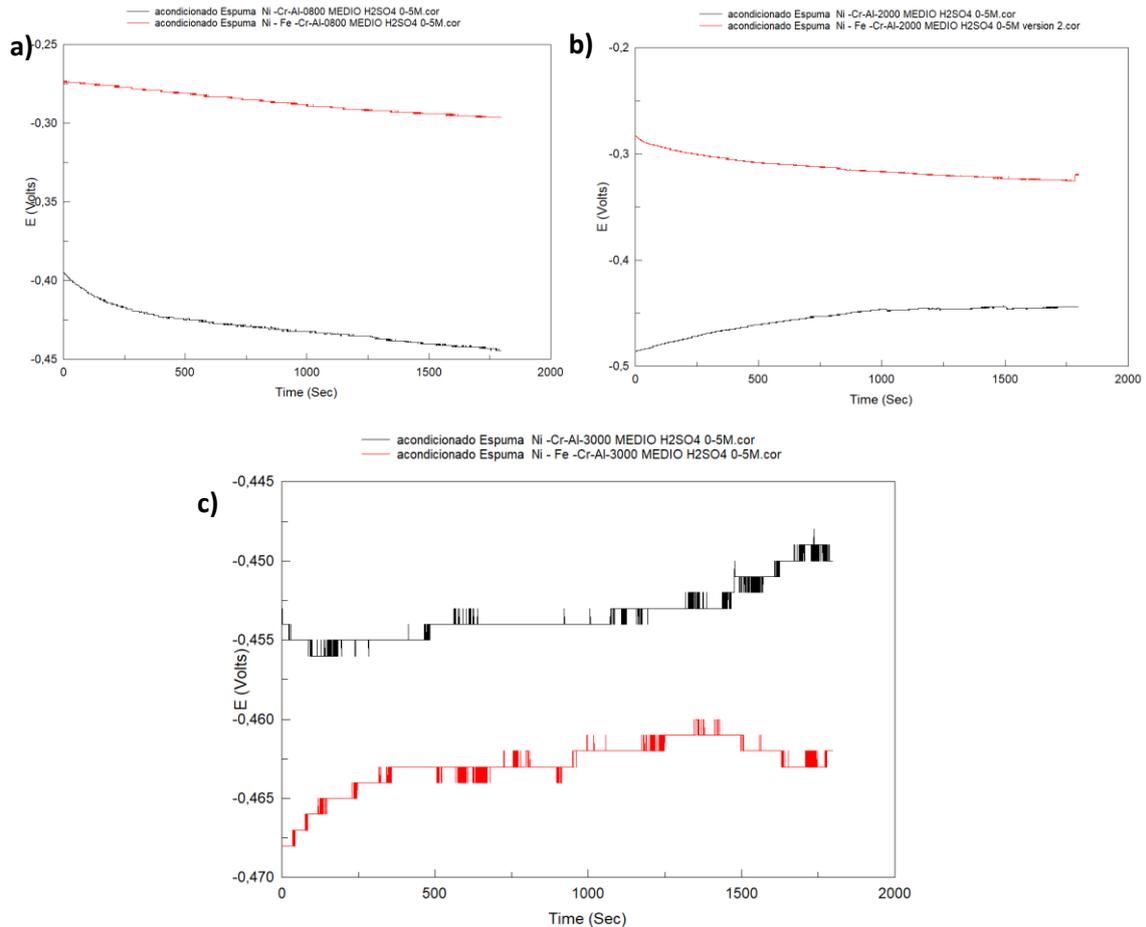


Fig. 9.18. Evolución del potencial en circuito abierto en medio ácido, comparando de dos en dos espumas con idéntico tamaño de celda. a) 800 μm , b) 2000 μm y c) 3000 μm .

Imágenes propias.

En los diagramas de Nyquist y Bode de la figura 9.19. correspondiente a la aleación NiCrAl observamos un comportamiento diferente al observado en cloruro sódico. En este medio se observa que la espuma de mayor tamaño de celda es la que presenta una resistencia a la transferencia electrónica y un módulo de impedancias más elevados y un ángulo de desfase claramente más negativo. Teniendo en cuenta que esta es de las tres muestras la única que presenta tratamiento de preoxidación podemos pensar que este tiene un efecto positivo que compensa la mayor superficie expuesta de esta espuma.

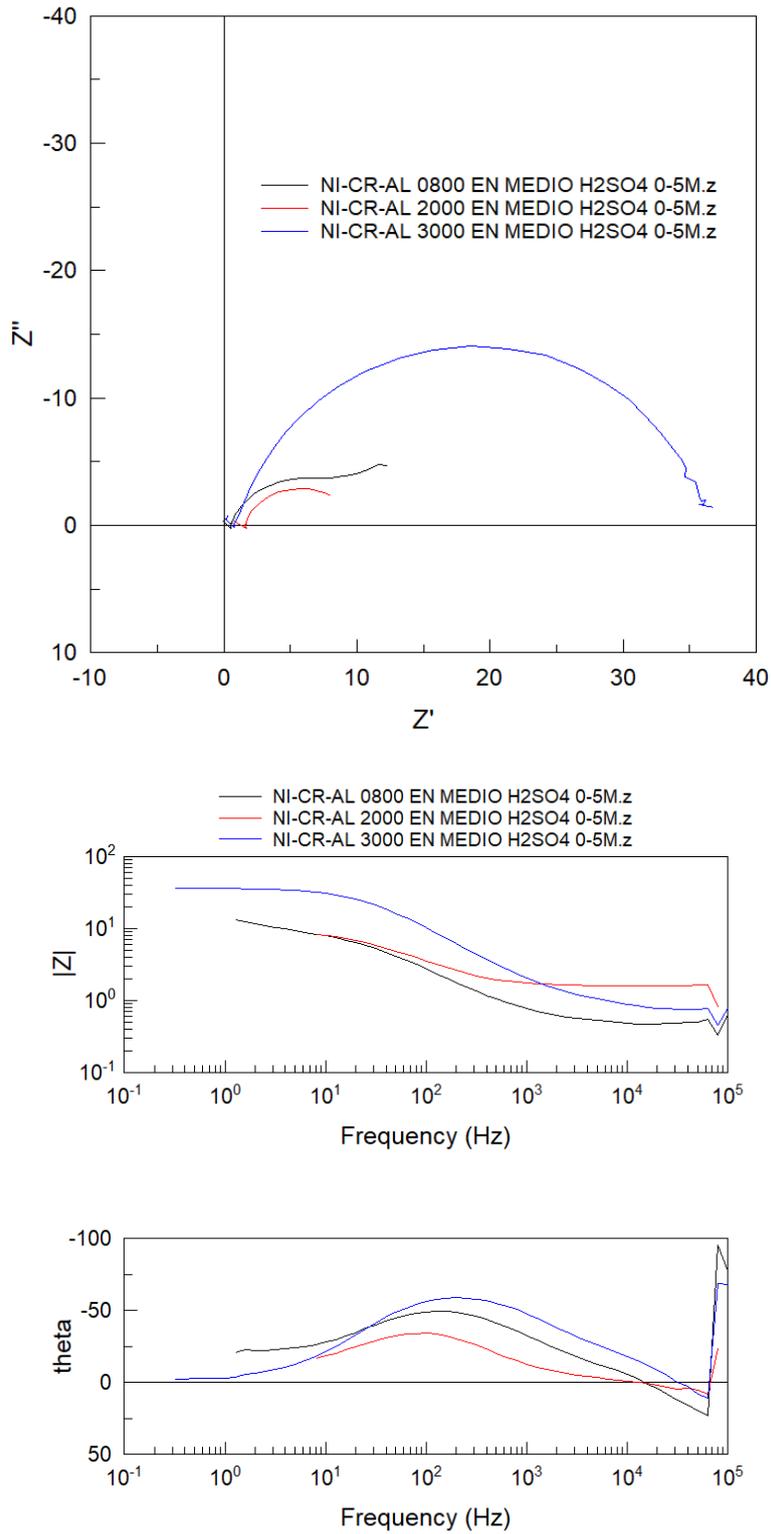


Fig. 9.19. Diagramas de Nyquist y Bode para el ensayo EIS de las espumas sin Fe en medio ácido.

Imágenes propias

En el caso de la espuma NiCrFeAl el mejor comportamiento corresponde a la espuma de menor tamaño de celda, figura 9.20, pero que para esta composición esta muestra tiene tratamiento de preoxidación con lo cual ello confirmaría el efecto beneficioso del tratamiento superficial cuando aumenta la agresividad del medio.

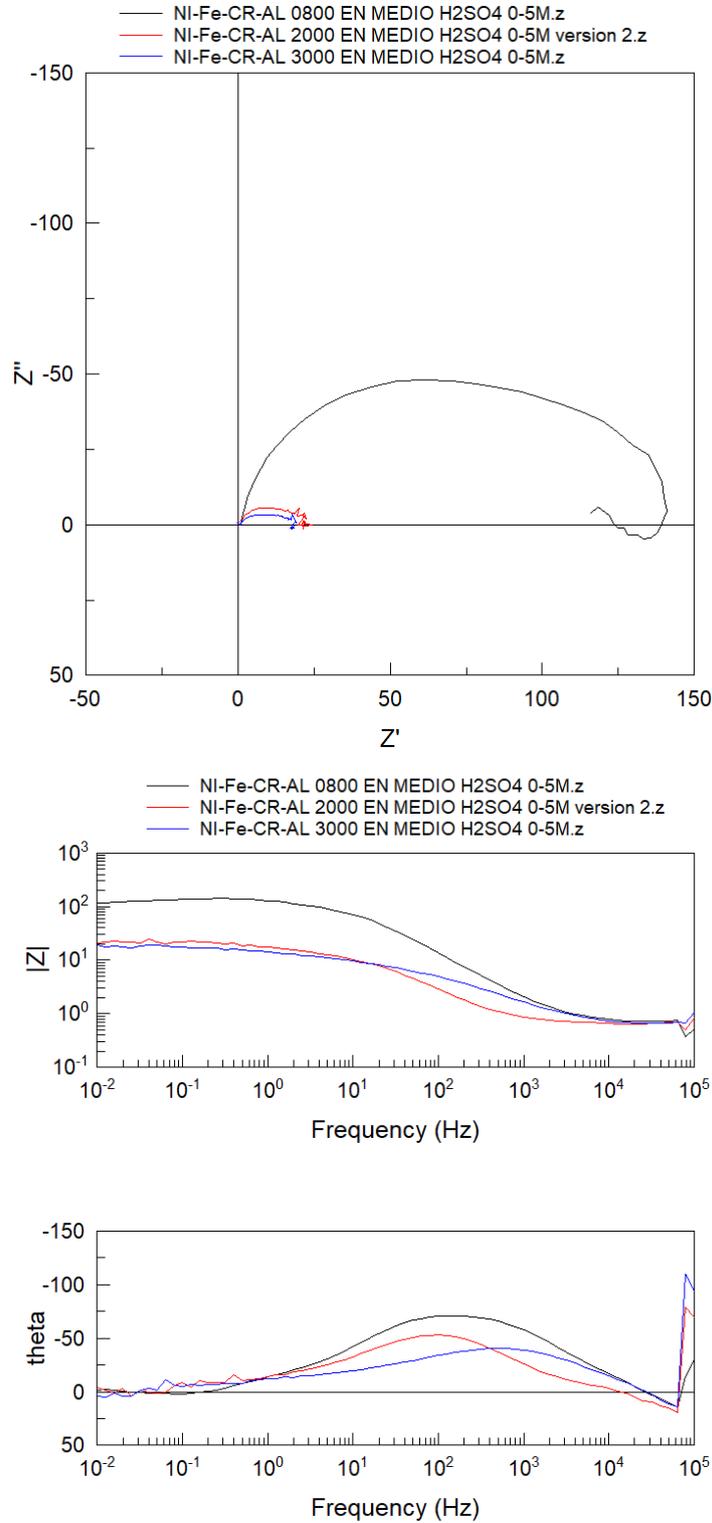


Fig. 9.20. Diagramas de Nyquist y Bode para el ensayo EIS de las espumas con Fe en medio ácido.

Imágenes propias

Finalmente, con respecto al efecto de la composición de la aleación, en la figura 9.21 podemos comprobar que para idéntico tamaño de celda e idéntico estado de tratamiento superficial la espuma más aleada es más resistente en el caso de tamaño de grado de 3000 mientras que para 2000 los cambios son poco significativos o incluso la espuma NiCrAl presenta una resistencia a la transferencia electrónica mayor. Para el tamaño de celda de 800 el efecto del tratamiento superficial es el que hace que la espuma más aleada muestre una resistencia superior ya que la espuma sin hierro no está preoxidada.

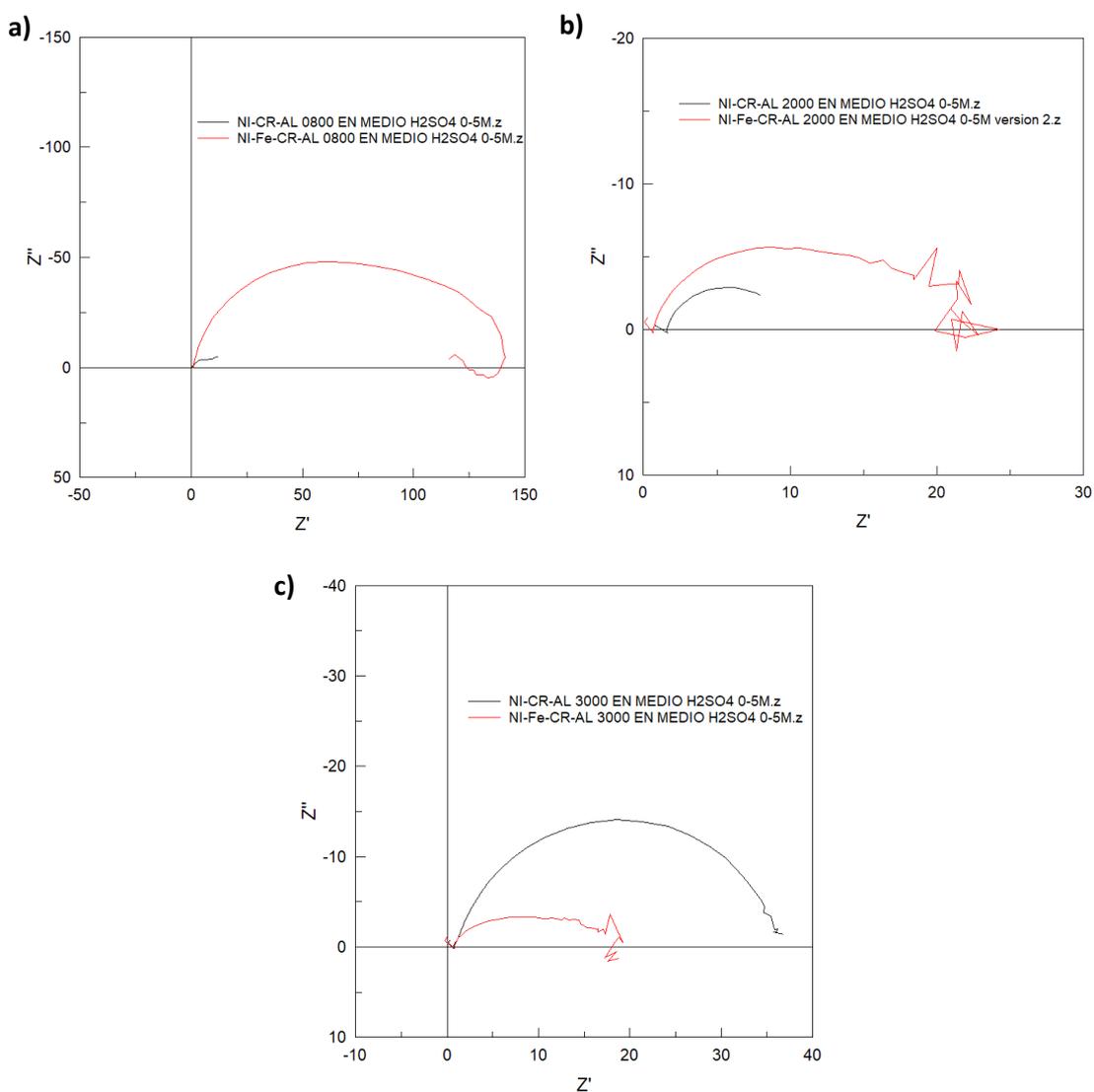


Fig. 9.21. Comparativa de los diagramas de Nyquist de dos en dos para espumas con idéntico tamaño de celda pero diferente composición, ensayadas en medio ácido. a) 800 μm , b) 2000 μm y c) 3000 μm .

Imágenes propias.

De todo lo anterior podemos concluir que en medio ácido el tratamiento de preoxidación y el menor tamaño de celda son los dos factores que más contribuyen a una mejor resistencia a la transferencia electrónica. El efecto de la composición es secundario.

Resulta destacable igualmente el brusco descenso observado tanto en los valores de impedancia real como imaginaria o en el módulo de impedancias para cualquier composición, tamaño de

celda y de tratamiento térmico en este medio en comparación con los obtenidos en medio con cloruros siendo el medio de ensayo la variable de mayor influencia en la resistencia a la corrosión de las espumas.

9.4.2.2.3 Disolución de $0.1\text{MH}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{MNaCl}$.

Por último, analizamos el comportamiento de nuestro material en un medio que además de ser ácido se le ha adicionado una cierta concentración de cloruros. En este caso los ensayos se han realizado sobre las muestras de tamaño de celda de 800 y 2000 teniendo en cuenta que la muestra de tamaño de celda 3000 era la de peor comportamiento en medios con cloruros.

En los registros de potencial de la figura 9.22 se observa, como en el resto de los medios en estudio, estabilización tras los 30 minutos de acondicionamiento y potenciales ligeramente más estables para la composición más aleada, NiFeCrAl.

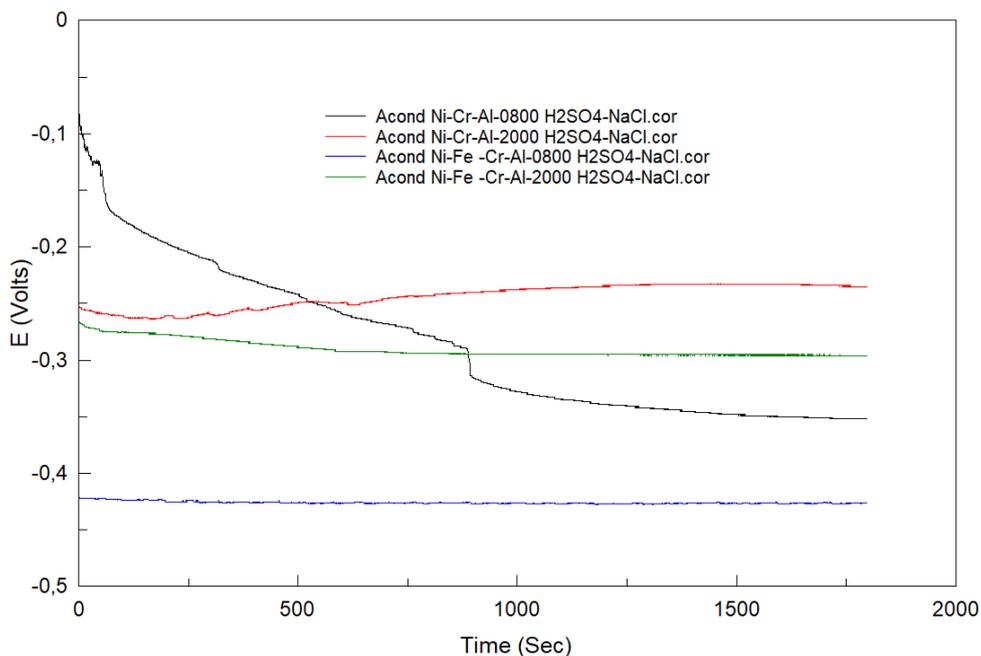


Fig. 9.22. Evolución del potencial en circuito abierto en medio ácido con cloruros para las espumas ensayadas.

Imagen propia.

En los espectros de impedancias de los diagramas de Nyquist y de Bode, figura 9.23, observamos que, en este medio combinado, el efecto de la porosidad es el más importante y son las muestras de menor tamaño de celda las que muestran un semicírculo mayor y además un módulo de impedancias más elevado. En cuanto a la composición las espumas menos aleadas son más resistentes, observaciones ya constatadas en el medio con cloruros.

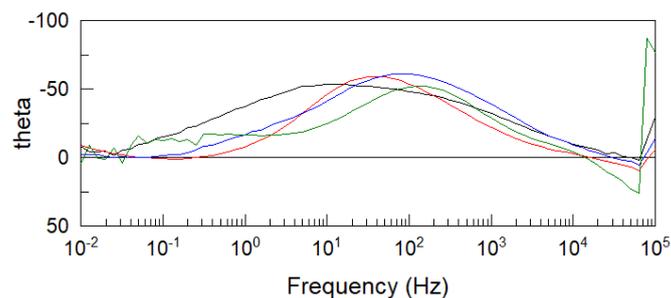
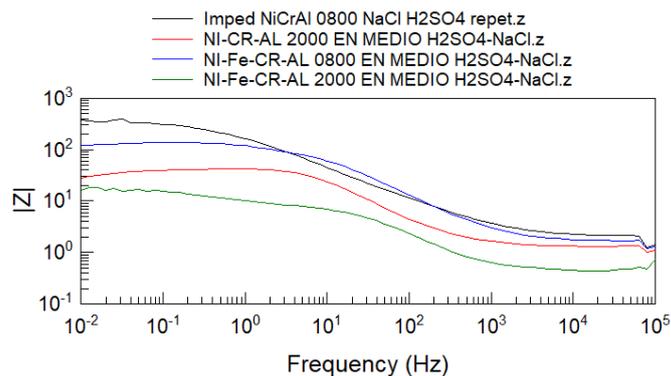
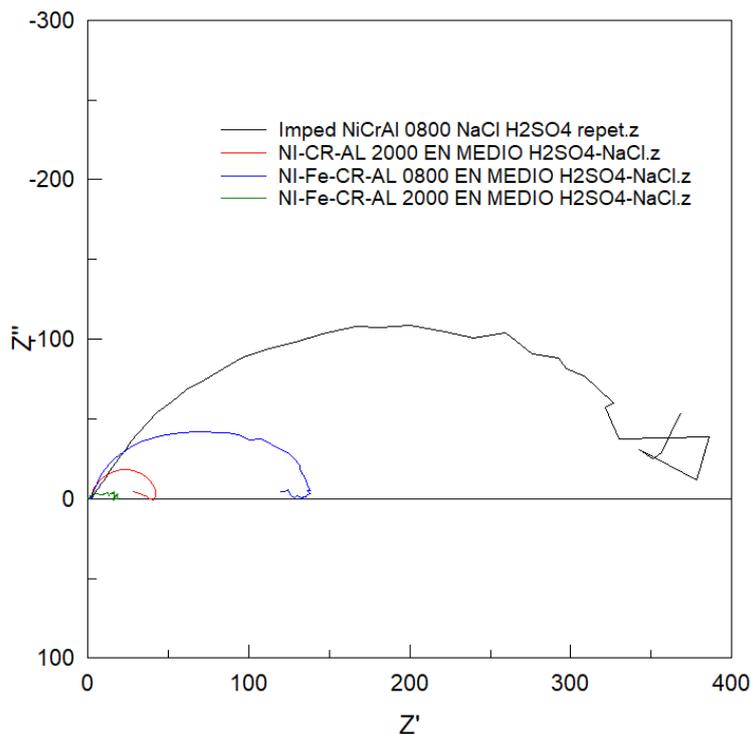


Fig. 9.23. Diagramas de Nyquist y Bode para el ensayo EIS de las espumas ensayadas en medio ácido con cloruros.

Imágenes propias

Respecto a la influencia del medio los valores de impedancias registrados son intermedios entre los observados en los dos medios anteriores, aunque el efecto ácido es el claramente decisivo. El tratamiento de preoxidación de la muestra aleada con hierro no tiene el efecto beneficioso

que se ha observado en medio ácido con lo que podemos concluir que en medio con cloruros el efecto desaparece.

9.4.2.3 Ensayos electroquímicos.

9.4.2.3.1 OCP.

En este apartado se muestran los registros de potencial a circuito abierto que se han obtenido para los tres medios de ensayo. Analizaremos como en el caso anterior el efecto de la composición, del grado de porosidad y del tratamiento térmico en el potencial como una medida de la tendencia termodinámica de nuestro material frente a la corrosión.

9.4.2.3.1.1 Disolución 3.5% NaCl

La figura 9.24 muestra los potenciales observados en la aleación NiCrAl donde el grado de porosidad es la variable más importante, observándose que el potencial disminuye a medida que aumenta el tamaño de celda siendo la muestra con tamaño de celda mayor, 3000, la que presenta un potencial más negativo, esto coincide con una menor resistencia a la transferencia electrónica en los ensayos de impedancia.

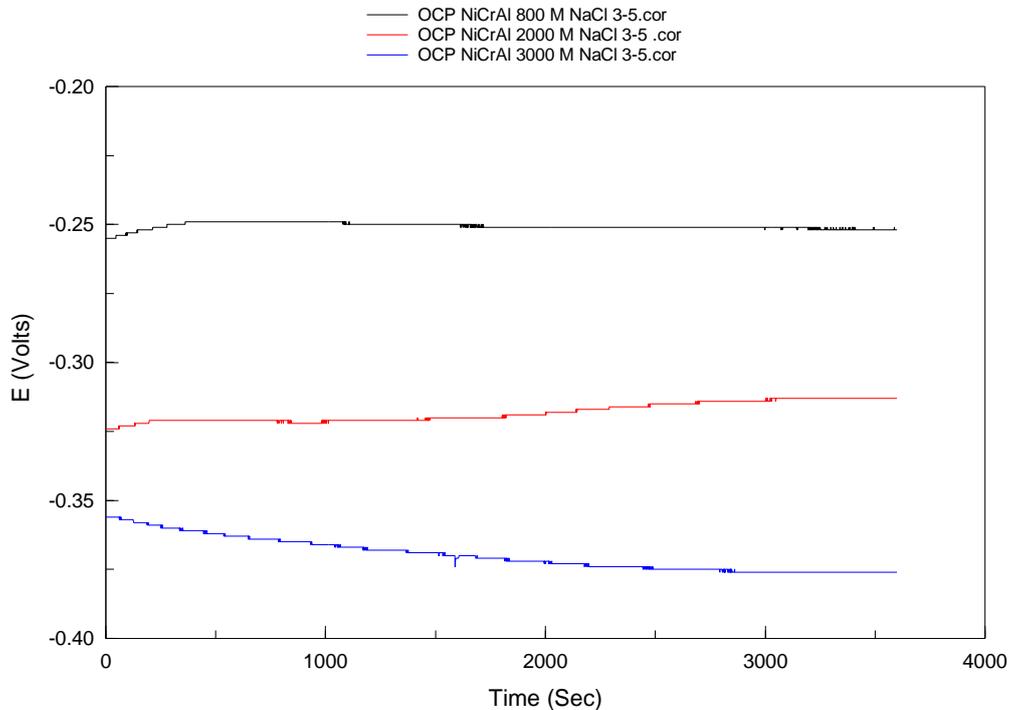


Fig. 9.24. Diagramas de variación de potencial en el ensayo OCP de las espumas sin Fe ensayadas en medio neutro con cloruros.

Imagen propia.

En el caso de la composición NiFeCrAl, figura 9.25, se observa que así mismo es la muestra de tamaño de celda 3000 la que también presenta un potencial más negativo pero en este caso la muestra de tamaño de celda 2000 sin tratamiento de preoxidación es la que posee un potencial más noble mientras que la de 800, que en este caso está preoxidada, tiene un potencial más negativo; por tanto el potencial es más negativo en las muestras preoxidadas y tanto más cuanto mayor es el grado de porosidad.

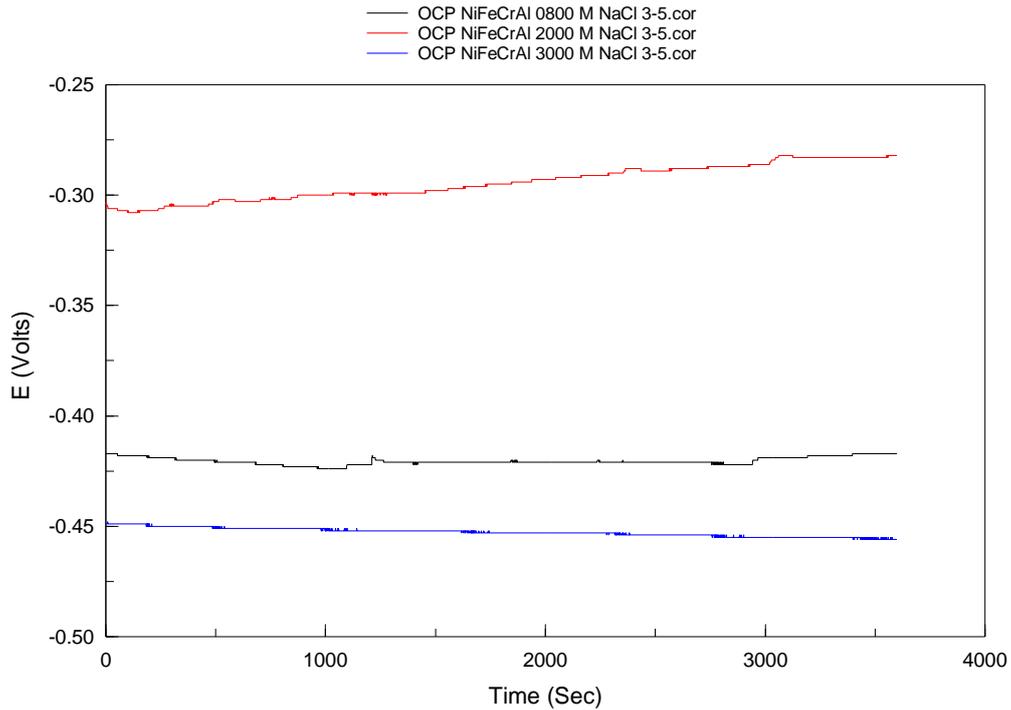
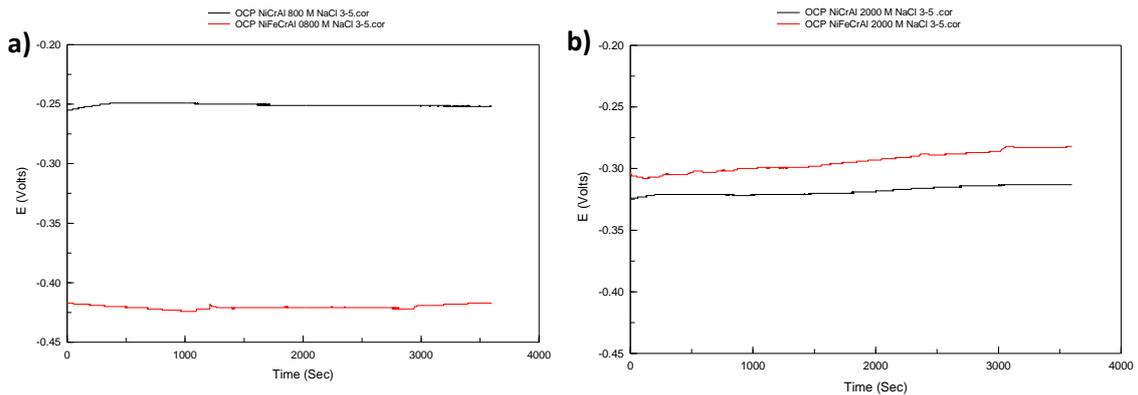


Fig. 9.25. Diagramas de variación de potencial en el ensayo OCP de las espumas con Fe ensayadas en medio neutro con cloruros.

Imagen propia.

Como consecuencia de ello, se observa que el efecto de la adición de aleantes es diferente en función del grado de porosidad y del tratamiento de la espuma. Así, en la figura 9.26 podemos constatar que para 800 y 3000 es la composición sin níquel la más estable termodinámicamente mientras que en el caso de tamaño de celda de 2000, sin preoxidación para ningún composición, es la aleada con hierro la de potencial ligeramente más noble.



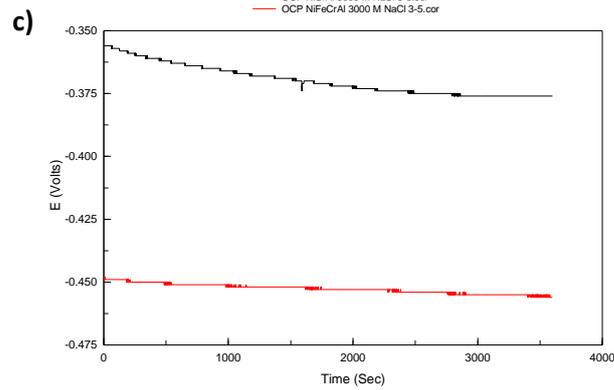


Fig. 9.26. Comparativa de los diagramas de variación de potencial en el ensayo de OCP de dos en dos para espumas con idéntico tamaño de celda pero diferente composición, ensayadas en medio neutro con cloruros. a) 800 μm , b) 2000 μm y c) 3000 μm .

Imágenes propias.

9.4.2.3.1.2 Disolución 0.5M H_2SO_4

En medio ácido podemos observar en la figura 9.27 que el potencial es muy similar para todas las aleaciones NiCrAl independientemente de su grado de porosidad. Los potenciales registrados son más negativos que los observados en cloruro sódico. Este comportamiento coincide con el observado durante los ensayos de acondicionamiento previos a los estudios de impedancia.

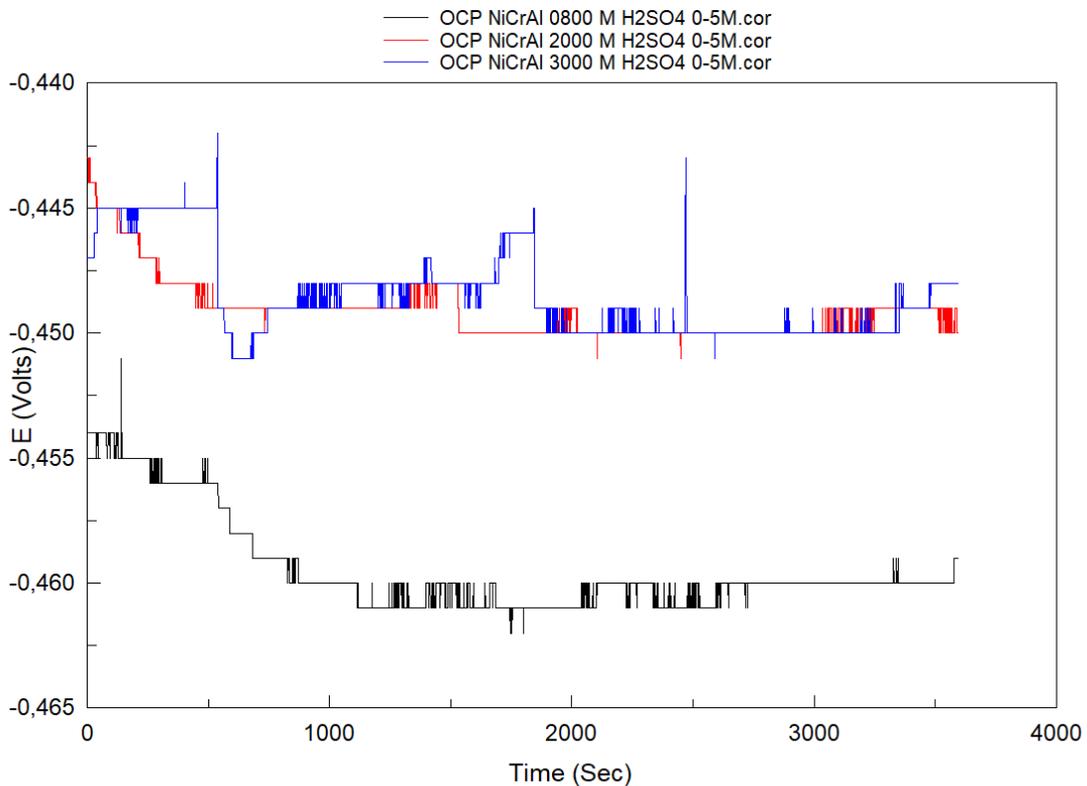


Fig. 9.27. Diagramas de variación de potencial en el ensayo OCP de las espumas sin Fe ensayadas en medio ácido.

Imagen propia.

En el caso de la aleación NiFeCrAl, figura 9.28, las diferencias son más significativas especialmente en la muestra preoxidada y de menor tamaño de celda que es la que presenta un potencial claramente más noble.

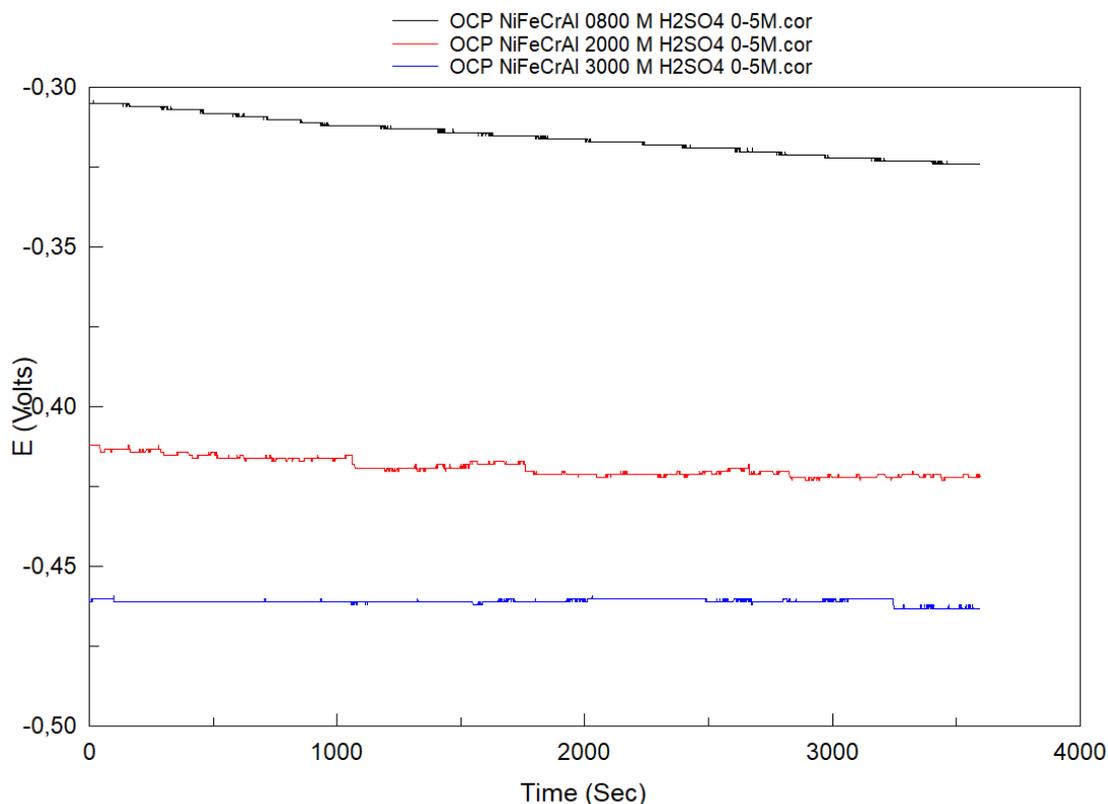
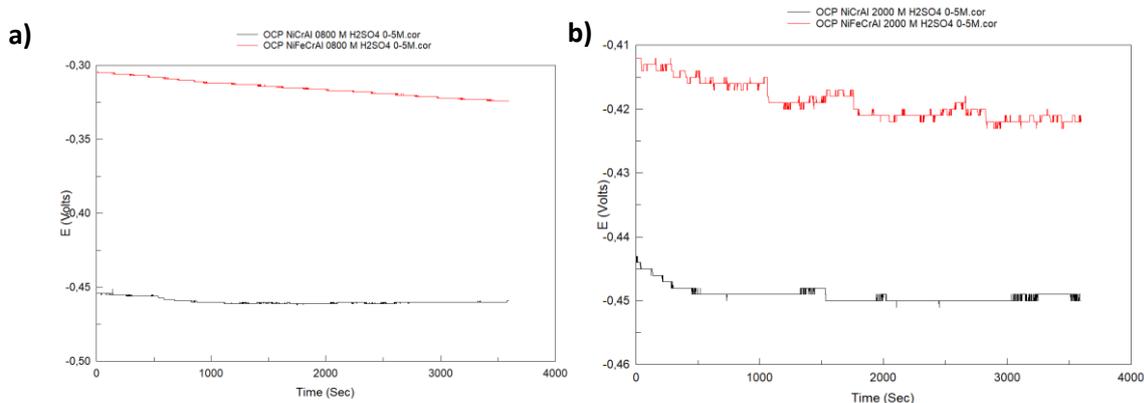


Fig. 9.28. Diagramas de variación de potencial en el ensayo OCP de las espumas con Fe ensayadas en medio ácido.

Imagen propia.

Como consecuencia de ello apenas hay diferencias entre las dos composiciones, figura 9.29, excepto para las muestras de menor grado de porosidad en las que observamos claramente que la muestra aleada con hierro es más resistente termodinámica y probablemente es el tratamiento superficial de preoxidación el responsable de este cambio.



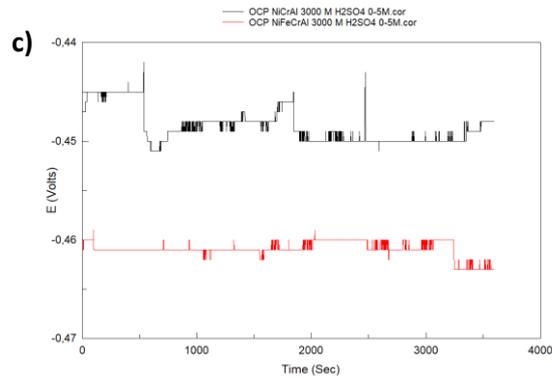


Fig. 9.29. Comparativa de los diagramas de variación de potencial en el ensayo de OCP de dos en dos para espumas con idéntico tamaño de celda pero diferente composición, ensayadas en medio ácido. a) 800 μm , b) 2000 μm y c) 3000 μm .

Imágenes propias.

9.4.2.3.1.3 Disolución $0.1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4+0.5\text{M}\text{NaCl}$

Finalmente analizamos el comportamiento de nuestras aleaciones en un medio ácido con cloruros. La figura 9.30 nos muestra la evolución del potencial con el tiempo para las dos composiciones, en todos los casos se observa una disminución del potencial con el tiempo y tras esa caída inicial el potencial permanece prácticamente constante. Los valores de potencial son intermedios con respecto a los que se han registrado en los dos medios anteriores, en general los valores son más nobles que en medio ácido y más negativos que en medio con cloruros.

No hay diferencias significativas ni entre las dos composiciones ni entre los dos grados de porosidad. En general el potencial es más noble para la aleación NiCrAl, tanto más cuanto menor es el tamaño de celda y el potencial más negativo corresponde a la aleación aleada con hierro que ha sido objeto de un tratamiento de preoxidación, esto concuerda con la menor resistencia a la transferencia electrónica observada en los ensayos de impedancias.

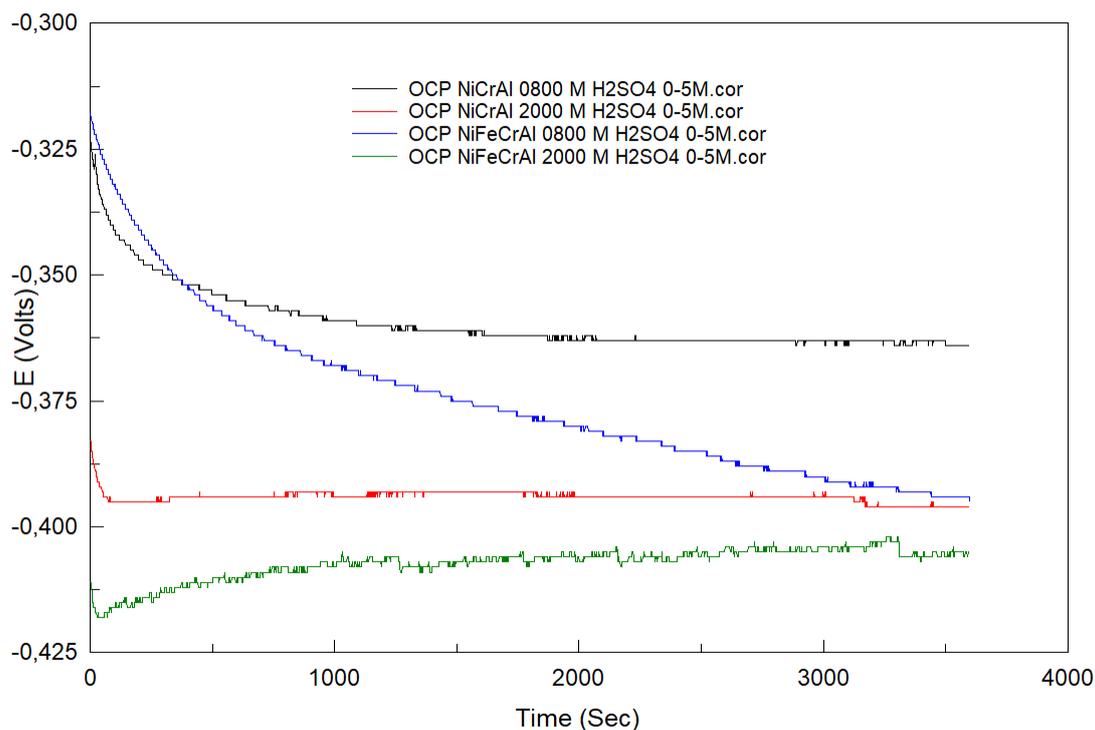


Fig. 9.30. Diagramas de variación de potencial en el ensayo OCP de las espumas ensayadas en medio ácido con cloruros.

Imagen propia.

9.4.2.3.2 POLARIZACIÓN ANÓDICA.

Para completar el estudio del comportamiento en servicio de nuestro material en este apartado se muestran los resultados de los ensayos potenciodinámicos realizados en los tres medios de ensayo.

9.4.2.3.2.1 Disolución 3.5% NaCl

La figura 9.31 muestra las curvas de polarización anódica de la aleación NiCrAl para los tres tamaños de celda analizados. La morfología de todas ellas es similar, a partir del potencial de corrosión se observa una pasividad inestable en la que la intensidad de corriente crece suavemente y a partir de un determinado potencial experimenta un brusco incremento. Se observa que la muestra de tamaño de celda más pequeño es la que presenta un potencial de corrosión más noble y menor densidad de corriente durante todo el barrido anódico mientras que por el contrario la muestra de mayor tamaño de celda y preoxidada tiene densidades de corriente más elevadas.

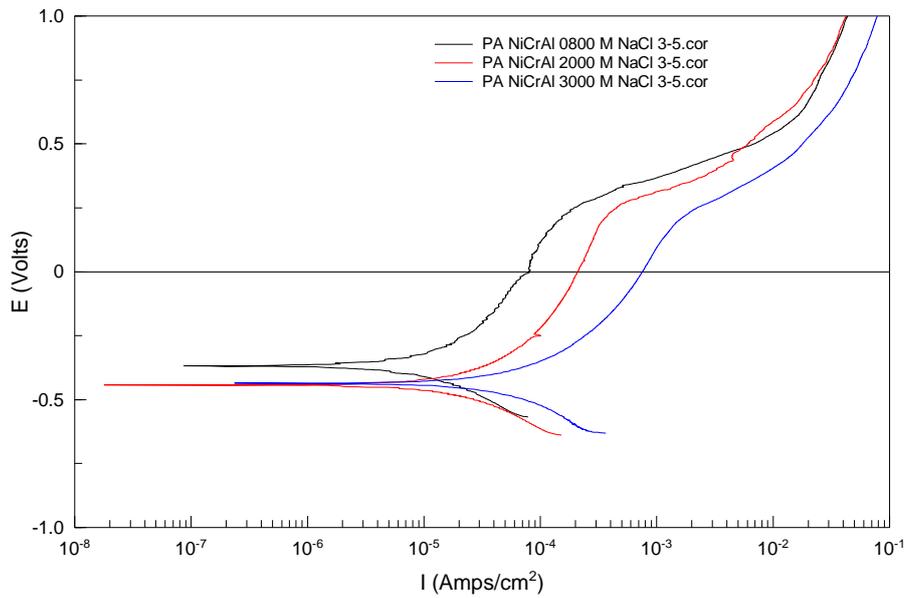


Fig. 9.31. Diagramas de intensidad de corriente-potencial en el ensayo PA de las espumas sin Fe ensayadas en medio neutro con cloruros.

Imagen propia.

En el caso de la aleación NiFeCrAl se observa un comportamiento ligeramente diferente, figura 9.32. En este caso es la muestra de tamaño de celda 2000 la que presenta una curva de morfología claramente diferente con una zona de disolución que presenta intensidad de corriente máxima y con un claro desplazamiento hacia la izquierda y hacia arriba que indica un mejor comportamiento anódico. En este caso el tratamiento superficial de preoxidación parece inducir una mayor susceptibilidad a la corrosión dado que las muestras preoxidadas de 800 y 3000 tienen potenciales de corrosión más negativos y densidades de corriente mayores.

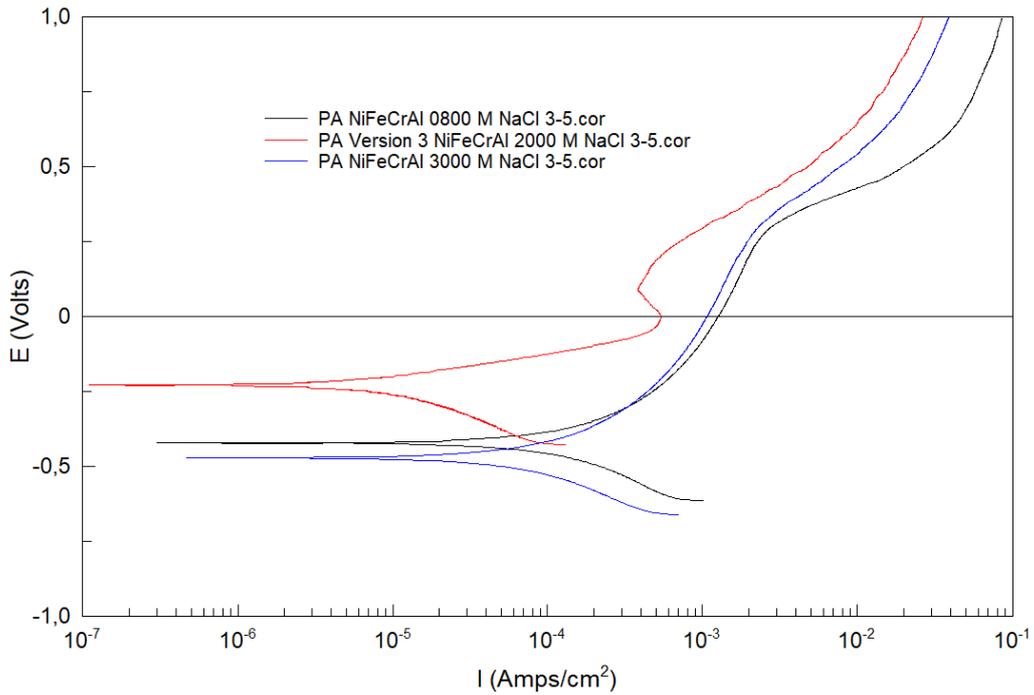
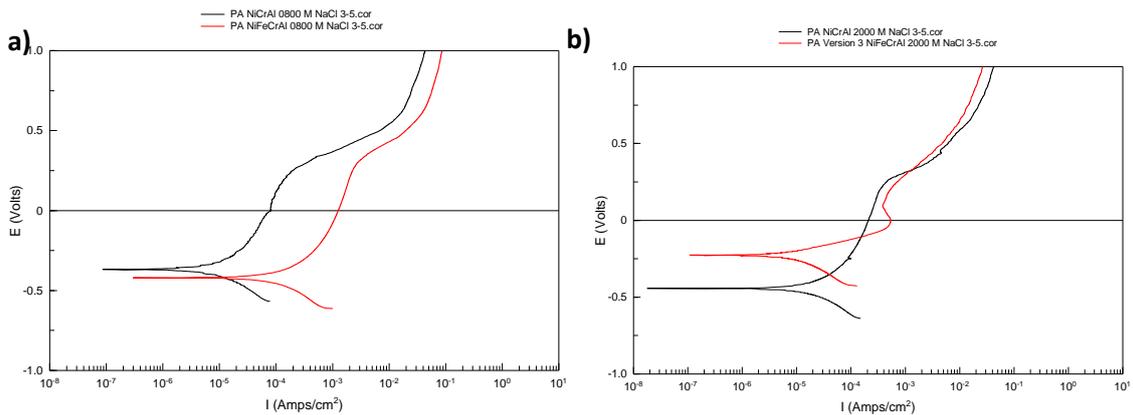


Fig. 9.32. Diagramas de intensidad de corriente-potencial en el ensayo PA de las espumas con Fe ensayadas en medio neutro con cloruros.

Imagen propia.

Con respecto al efecto de la composición, la figura 9.33 muestra que para los tres tamaños de celda la espuma aleada con hierro presenta mayores densidades de corriente siendo la diferencia más significativa en el caso de las muestras de tamaño de celda 800, esto puede ser debido a que tienen diferente estado de tratamiento superficial.



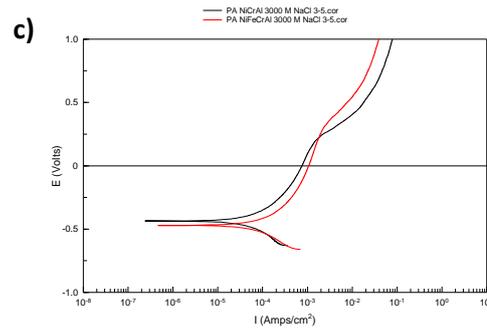


Fig. 9.33. Comparativa de los diagramas de intensidad de corriente-potencial en el ensayo PA de dos en dos para espumas con idéntico tamaño de celda pero diferente composición, ensayadas en medio neutro con cloruros. a) 800 um, b) 2000 um y c) 3000 um.

Imágenes propias.

Finalmente, en la tabla 9.13 se muestran los resultados del análisis de Tafel obtenidos a partir de las curvas de polarización obtenidas en cloruro sódico.

Muestra	E _{corr}	I _{corr}	B anódica	B catódica
NiCrAl 800	-0.368	1.8 E-5	506.3	317.9
NiCrAl 2000	-0.443	2.6 E-5	315.2	267.1
NiCrAl 3000	-0.436	9.2 E-5	378.4	389.5
NiCrFeAl 800	-0.420	2.1 E-4	382.7	363.1
NiCrFeAl 2000	-0.227	6.8 E-6	89.8	159.9
NiCrFeAl 3000	-0.471	1.6 E-4	435.8	426.2

Tabla 9.13. Valores del análisis de Tafel para el ensayo PA de las espumas en medio neutro con cloruros.

Por tanto, podemos concluir que los ensayos electroquímicos han conseguido diferenciar el comportamiento de la muestras en el medio. Se ha comprobado que un aumento en el tamaño de celda y la realización de tratamientos de preoxidación originan para las dos composiciones un peor comportamiento frente a la corrosión en cloruro sódico. Por otra parte, en general la espuma de níquel sin hierro es la que presenta una mayor resistencia en este medio.

9.4.2.3.2.2 Disolución 0.5M H₂SO₄

El barrido anódico cambia completamente para las espumas de níquel al hacerlo el medio de ensayo. En la figura 9.34 correspondiente a las curvas de polarización anódica obtenidas en medio ácido observamos un importante cambio de morfología respecto a lo observado en cloruro sódico. En este caso tras la zona catódica y el potencial de corrosión se observa una importante disolución con densidades de corriente muy elevadas que alcanzan una intensidad máxima. Posteriormente la densidad de corriente disminuye lo que indica que se forma una capa pasiva. Esta capa pasiva es más o menos inestable en función de la muestra.

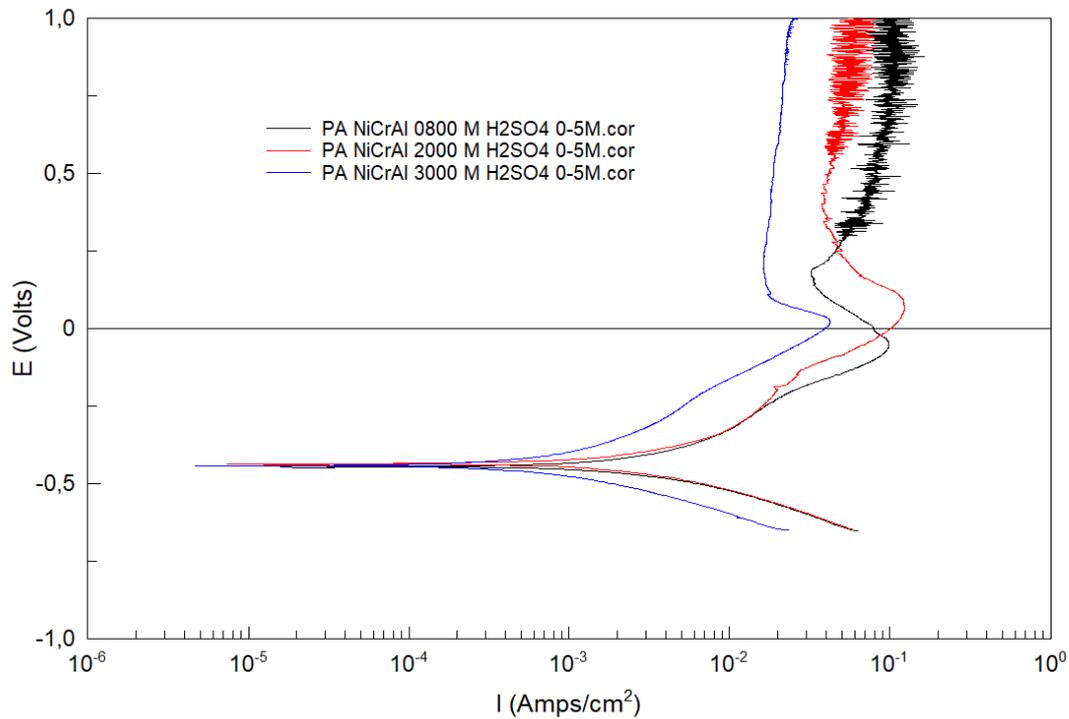


Fig. 9.34. Diagramas de intensidad de corriente-potencial en el ensayo PA de las espumas sin Fe ensayadas en medio ácido.

Imagen propia.

En el caso de las espumas NiCrAl no hay diferencias en el potencial como ya se ha puesto de manifiesto en los ensayos de acondicionado y de circuito abierto, pero sí en cuanto a intensidad. Es la muestra de tamaño de celda mayor, 3000, la que a pesar de su mayor superficie de contacto presenta menores densidades de corriente. Este comportamiento es totalmente coherente con la mayor resistencia a la transferencia electrónica y el mayor módulo de impedancia observados en los ensayos de espectroscopía de impedancias. Teniendo en cuenta que la diferencia básica, al margen de la porosidad, es el tratamiento de preoxidación este puede tener un efecto positivo en medio ácido.

La morfología de las curvas es similar a la anteriormente descrita también para las espumas aleadas con hierro, figura 9.35, si bien y de modo muy especial las densidades de corriente pasivas son mucho menos elevadas.

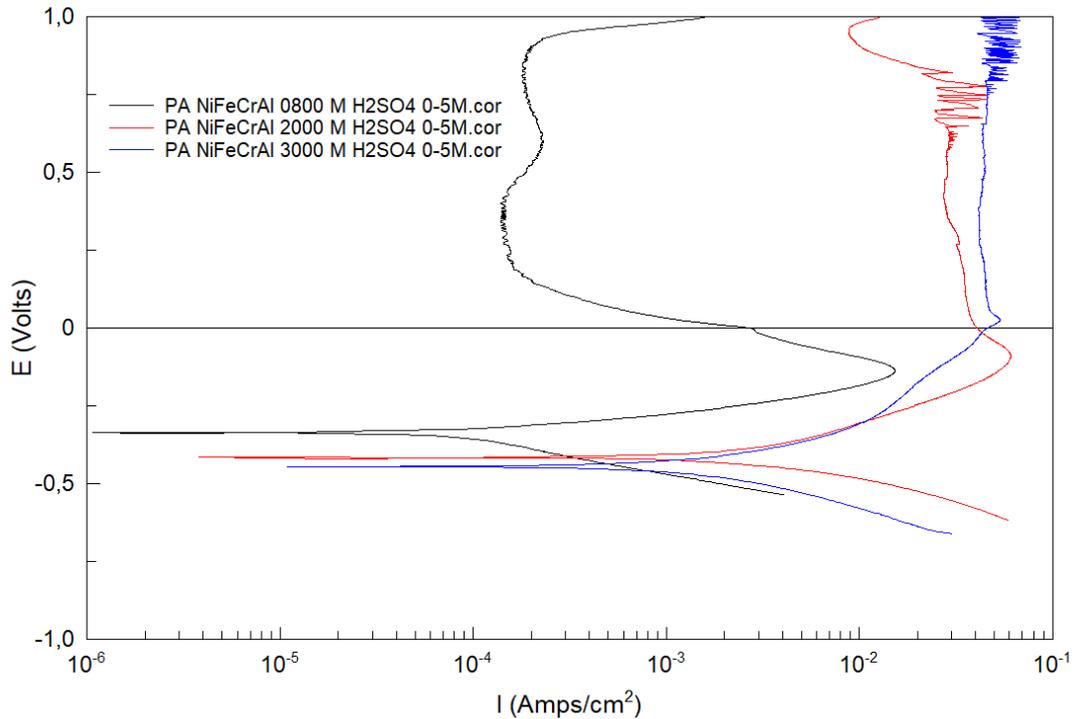
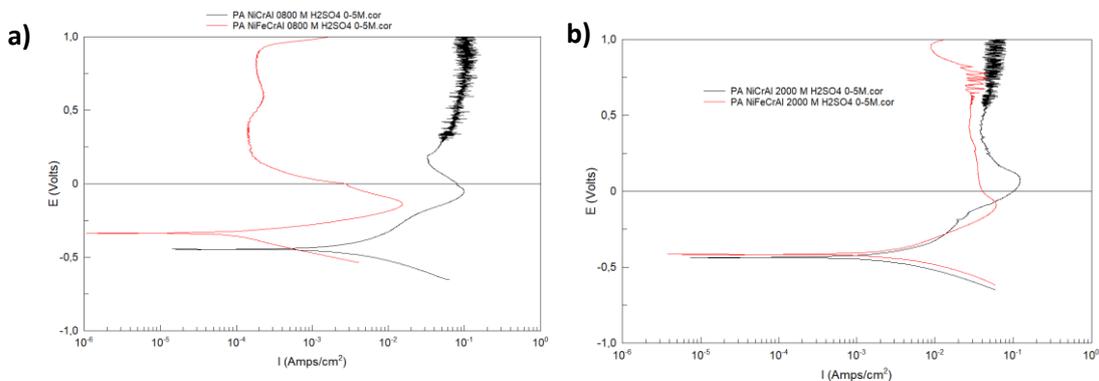


Fig. 9.35. Diagramas de intensidad de corriente-potencial en el ensayo PA de las espumas con Fe ensayadas en medio ácido.

Imagen propia.

En este caso, y también con una muy buena correlación con los datos de impedancias, claramente las muestra de tamaño de celda 800, que a diferencia de lo que ocurría para la otra composición tiene tratamiento de preoxidación, es la que tiene una densidad de corriente pasiva menor y por tanto mejor comportamiento en medio ácido. También el potencial de corrosión es más noble, como a su vez se observa en los ensayos a circuito abierto.

En lo que respecta al efecto de la composición de la espuma, en la figura 9.36 observamos que una vez más este depende del grado de porosidad de la muestra y del estado superficial. En el caso de la muestra de 800 es la composición aleada con hierro que además está preoxidada la de mejor comportamiento anódico mientras que en el caso de las muestras de 2000 y 3000 que tienen el mismo tratamiento superficial en las dos composiciones las diferencias son muy poco significativas.



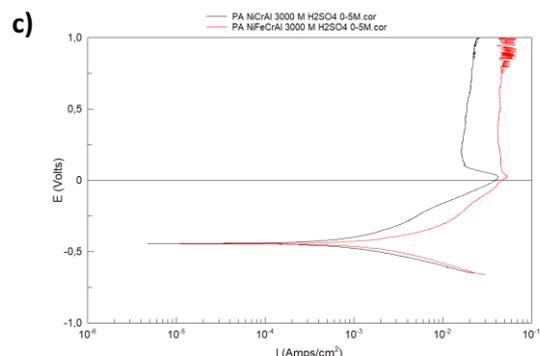


Fig. 9.36. Comparativa de los diagramas de intensidad de corriente-potencial en el ensayo PA de dos en dos para espumas con idéntico tamaño de celda pero diferente composición, ensayadas en medio ácido. a) 800 um, b) 2000 um y c) 3000 um.

Imágenes propias.

Los resultados del análisis de Tafel sobre las curvas anteriores se muestran en la tabla 9.14.

Muestra	E _{corr}	I _{corr}	B anódica	B catódica
NiCrAl 800	-0.444	7.9 E-4	110.7	87.9
NiCrAl 2000	-0.432	2.0 E-4	73.4	65.9
NiCrAl 3000	-0.439	9.0 E-4	225.2	145.8
NiCrFeAl 800	-0.335	5.6 E-5	61.3	106.1
NiCrFeAl 2000	-0.414	3.4 E-4	80.6	68.2
NiCrFeAl 3000	-0.444	1.4 E-3	154.4	155.2

Tabla 9.14. Valores del análisis de Tafel para el ensayo PA de las espumas en medio ácido.

Finalmente, todos los ensayos electroquímicos nos indican que el comportamiento de las espumas en medio ácido es en algunos aspectos diferente al observado en cloruro sódico. En este medio, el efecto de la porosidad sigue siendo negativo pero el tratamiento de preoxidación resulta ser beneficioso y origina un importante aumento de la resistencia a la corrosión de las muestras siendo, por tanto, la muestra de menor tamaño de celda con tratamiento de preoxidación la que claramente presenta un mejor comportamiento. Una vez más las diferencias entre las composiciones de las espumas son poco significativas.

9.4.2.3.2.3 Disolución 0.1M H₂SO₄ + 0.5M NaCl

El efecto del medio resulta ser de nuevo una variable decisiva en el comportamiento anódico de nuestro material. Cuando además de ser un medio ácido adicionamos cloruros se observa un nuevo cambio en la forma de las curvas anódicas de todas las espumas.

En la figura 9.37 observamos que en este medio todas las espumas experimentan una gran zona de disolución y tienen mucha menos capacidad de formar capas pasivas estables y lo hacen a potenciales muy elevados.

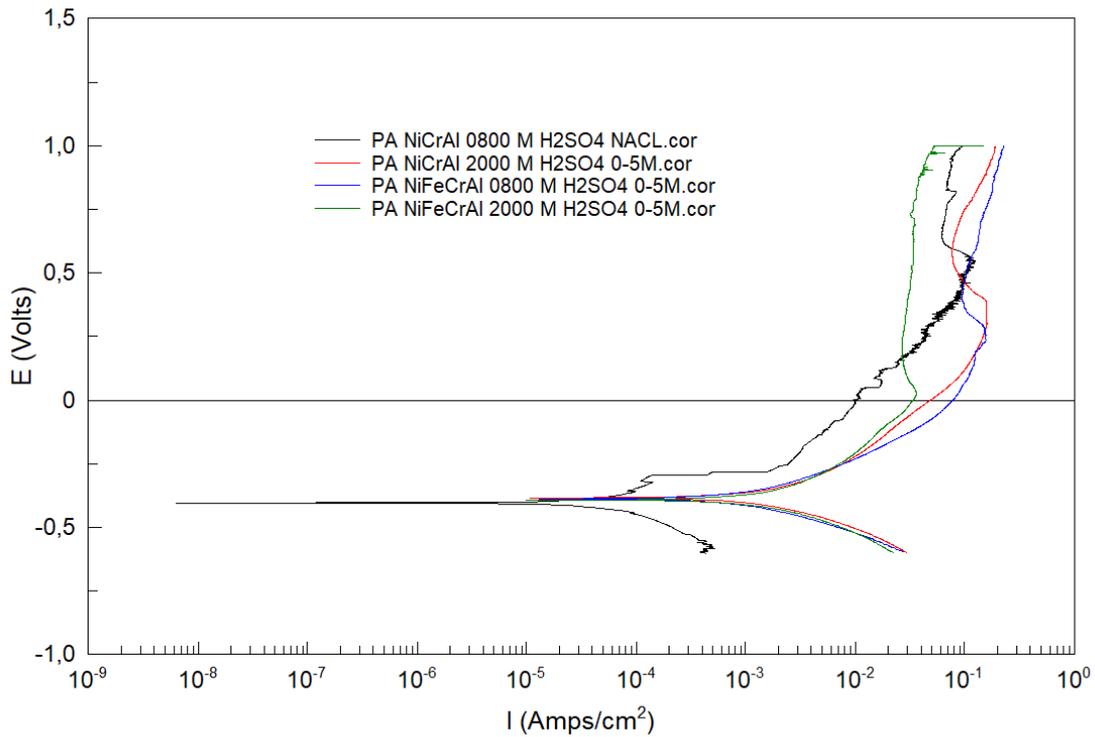


Fig. 9.37. Diagramas de intensidad de corriente-potencial en el ensayo PA de las espumas ensayadas en medio ácido con cloruros.

Imagen propia.

Las diferencias entre las diferentes espumas son mínimas en cuanto a su potencial de corrosión y tampoco son significativas en lo relativo a su densidad de corriente. La espuma aleada con hierro y de tamaño de celda 2000 no preoxidada es la que presenta una menor zona de disolución y una zona de pasividad mayor y más estable. Por otra parte, se confirma que la presencia del tratamiento de preoxidación de la muestra NiFeCrAl 800 no supone una mejora en el comportamiento de la muestra en medios con cloruros.

En cuanto a los datos del análisis de Tafel de la tabla 9.15, no se observan grandes diferencias en el potencial, pero, en el caso de las densidades de corriente, son un orden de magnitud mayor para las muestras aleadas con hierro.

Muestra	E _{corr}	I _{corr}	B anódica	B catódica
NiCrAl 800	-0.4038	2.3 E-4	875.8	389.4
NiCrAl 2000	-0.3840	1.2 E-4	167.6	135.1
NiCrFeAl 800	-0.3880	1.3 E-3	176.3	151.0
NiCrFeAl 2000	-0.3920	2.0 E-3	236.0	170.6

Tabla 9.15. Valores del análisis de Tafel para el ensayo PA de las espumas en medio ácido con cloruros.

9.4.2.4 Efecto del medio de ensayo.

Por último y para concluir analizamos el efecto de medio de ensayo. En primer lugar, analizamos las muestras de menor tamaño de celda, 800, de las dos composiciones. Para las dos espumas el medio neutro es en el que la espuma presenta mayores valores de resistencia. Para la espuma

aleada con hierro y preoxidada las diferencias entre los dos medios ácidos son poco significativas mientras que para la espuma sin hierro el medio más agresivo es el medio ácido, figura 9.38.

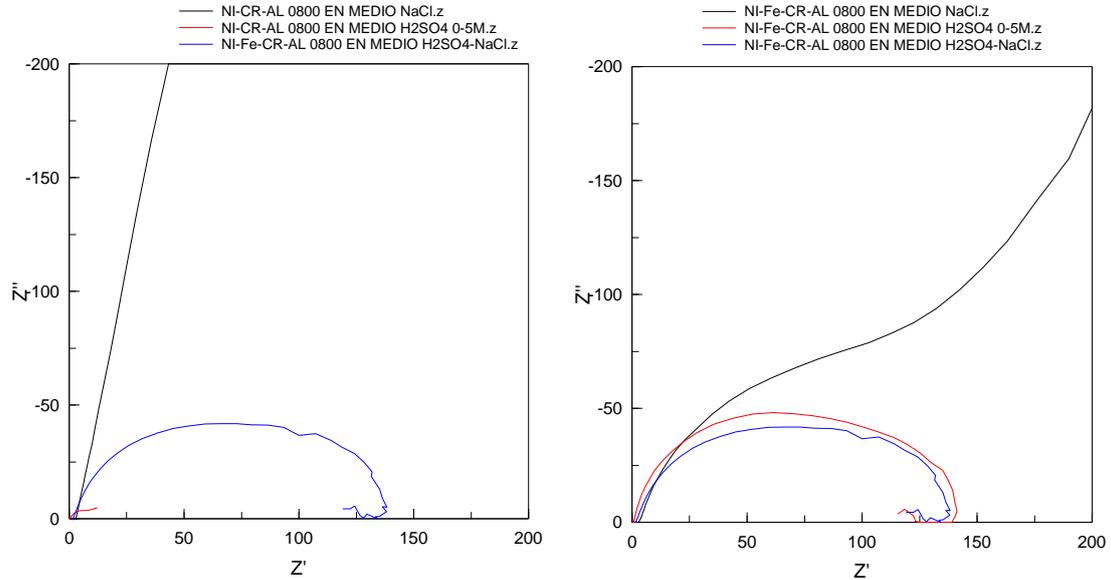


Fig. 9.38. Comparativa de los diagramas de Nyquist obtenidos en el ensayo de espumas de tamaño de celda 800 μm e idéntica composición para los tres medios estudiados. Izquierda espumas sin Fe, derecha espumas con Fe

Imágenes propias.

Los registros de potencial a circuito abierto ponen de manifiesto el diferente efecto del medio para las dos composiciones y de modo muy especial el diferente efecto del medio sobre la muestra con tratamiento de preoxidación, esto es la muestra aleada con hierro. La figura 9.39 indica que para la espuma NiCrAl sin tratamiento de preoxidación los medios ácidos originan una fuerte caída del potencial a circuito abierto. En el caso de la espuma aleada con hierro y preoxidada el medio ácido da lugar a un potencial más noble y es especialmente negativo en el medio con cloruros.

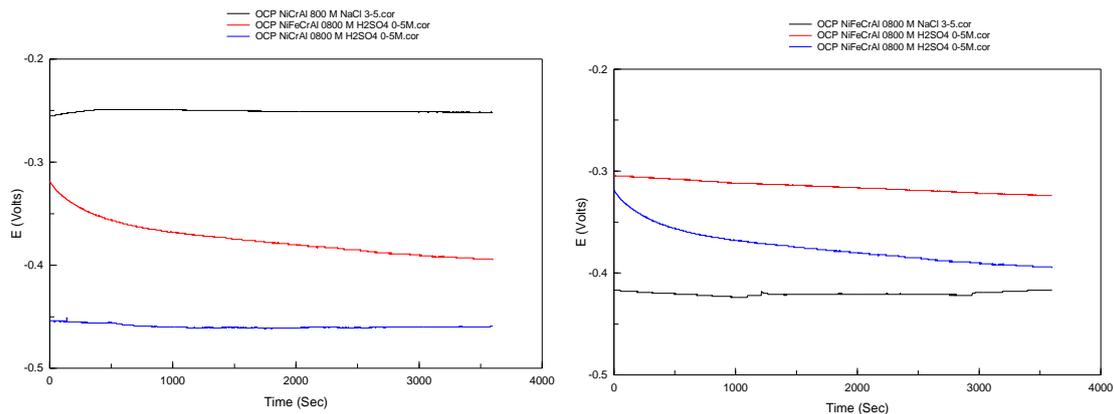


Fig. 9.39. Comparativa de los diagramas de variación de potencial obtenidos en el ensayo OCP de espumas de tamaño de celda 800 μm e idéntica composición para los tres medios estudiados. Izquierda espumas sin Fe, derecha espumas con Fe

Imágenes propias.

En el caso de los ensayos de polarización anódica se confirman los mismos resultados anteriores, la figura 9.40 indica que para la espuma NiCrAl el medio con cloruros es el menos agresivo mientras que por el contrario para la espuma NiFeCrAl preoxidada el medio ácido es capaz de general una capa pasiva más estable.

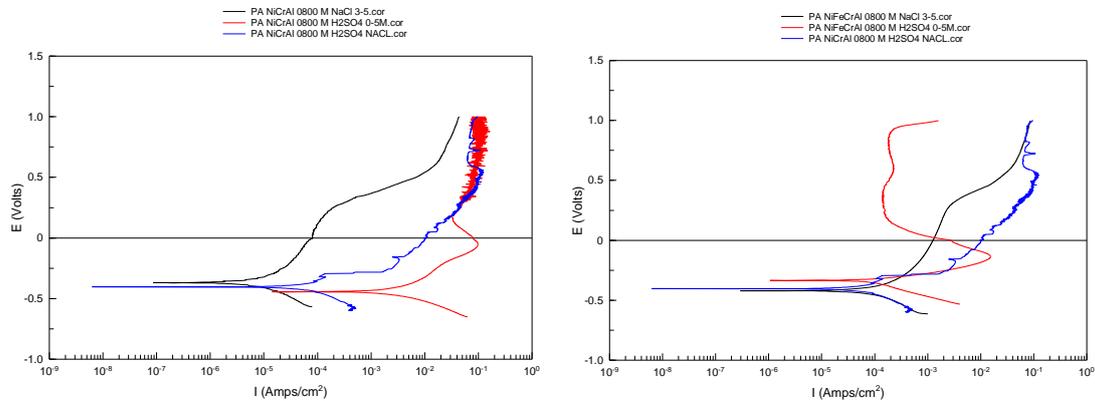


Fig. 9.40. Comparativa de los diagramas de intensidad de corriente-potencial en el ensayo PA de espumas de tamaño de celda 800 um e idéntica composición para los tres medios estudiados. Izquierda espumas sin Fe, derecha espumas con Fe

Imágenes propias.

Por tanto, podemos concluir que el medio de ensayo es una variable decisiva en el comportamiento anódico de las espumas pero que la influencia es diferente en función de otros parámetros como la composición, la porosidad o el tratamiento de preoxidación.

En el caso de las espumas de tamaño de celda 2000 para las dos composiciones y sin tratamiento de preoxidación se observa que el medio ácido al igual que ocurría con la espuma de menor tamaño de celda es el que origina menor resistencia a la transferencia electrónica y por tanto el de mayor agresividad, figuras 9.41 y 9.42. Para la aleación con hierro el medio más agresivo es el medio ácido con cloruros.

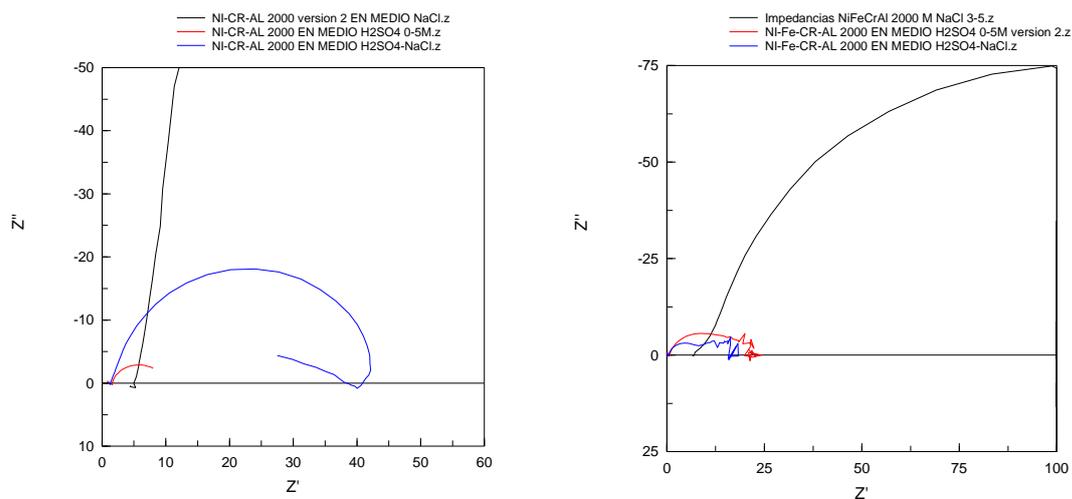


Fig. 9.41. Comparativa de los diagramas de Nyquist obtenidos en el ensayo de espumas de tamaño de celda 2000 um e idéntica composición para los tres medios estudiados. Izquierda espumas sin Fe, derecha espumas con Fe

Imágenes propias.

Los registros de potencial a circuito abierto coinciden con el resultado anterior y muestran potenciales más negativos para los registros en medio ácido.

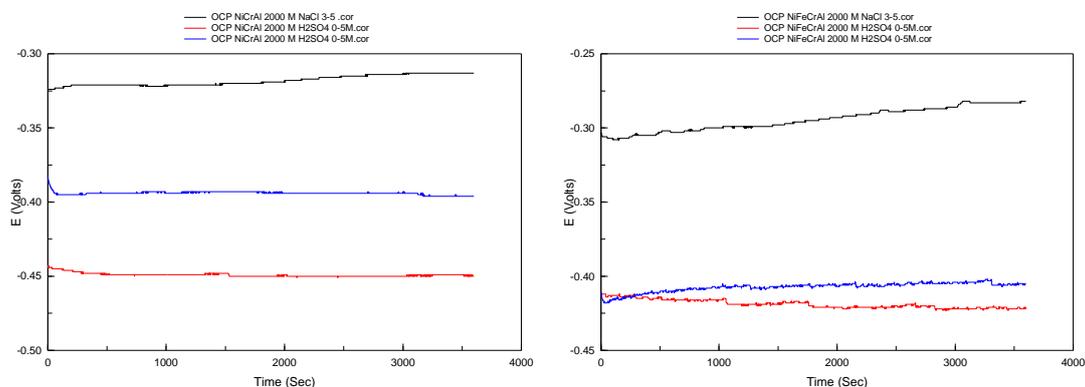


Fig. 9.42. Comparativa de los diagramas de variación de potencial obtenidos en el ensayo OCP de espumas de tamaño de celda 2000 μm e idéntica composición para los tres medios estudiados. Izquierda espumas sin Fe, derecha espumas con Fe

Imágenes propias.

En el caso de los ensayos de polarización anódica también se aprecia claramente que los ensayos en medios con cloruros sin ácido son los de potencial más noble y menores densidades de corriente durante todo el barrido anódico de ambas espumas indicando que el medio ácido es el que origina una mayor disolución del material, figura 9.43. Las diferencias entre los dos medios ácidos, con y sin cloruros, son mucho menos significativas.

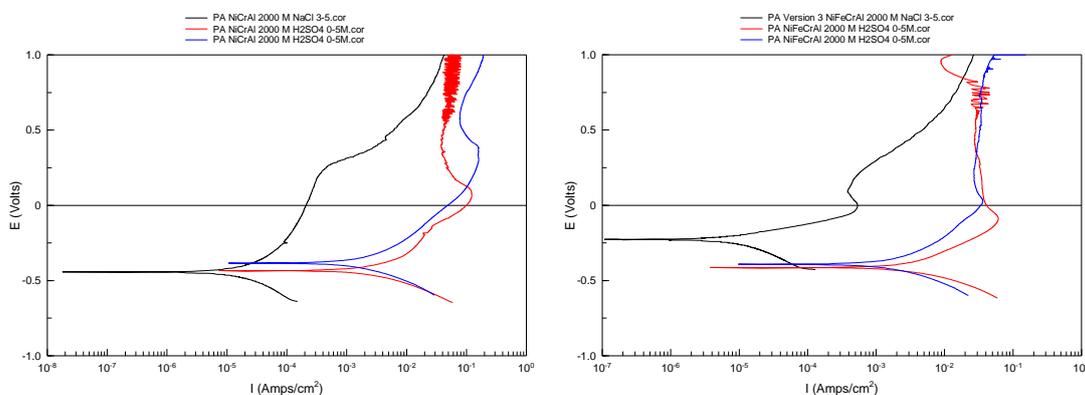


Fig. 9.43. Comparativa de los diagramas de intensidad de corriente-potencial en el ensayo PA de espumas de tamaño de celda 2000 μm e idéntica composición para los tres medios estudiados. Izquierda espumas sin Fe, derecha espumas con Fe

Imágenes propias.

Por tanto, podemos concluir que la acidez es una de las variables más importantes en el comportamiento en servicio de las espumas. En el caso de los tamaños de celda de 2000 las diferencias entre las dos composiciones son menos significativas que las observadas para las espumas de tamaño de celda 800 y esto es debido a que en este caso las dos muestras tienen el mismo tratamiento de preoxidación.

9.5 MEJORA DEL COMPORTAMIENTO EN SERVICIO. RECUBRIMIENTOS DE POLIPIRROL

9.5.1 Generación de recubrimientos.

Tal y como se ha descrito en el procedimiento experimental se llevó a cabo la deposición de un recubrimiento sobre las espumas con objeto de mejorar su comportamiento frente a la corrosión. En todos los casos se utilizó la técnica de electropolimerización por cronoamperometría que consiste en la creación del revestimiento de polipirrol a partir de una disolución de pirrol y DBSA como dopante a un potencial constante de 0.8V durante 800 segundos. La figura 9.44 nos muestra la variación de densidad de corriente que se registran durante el proceso de electrodeposición para las cuatro espumas en estudio correspondientes a las dos composiciones y con dos grados de porosidad diferentes.

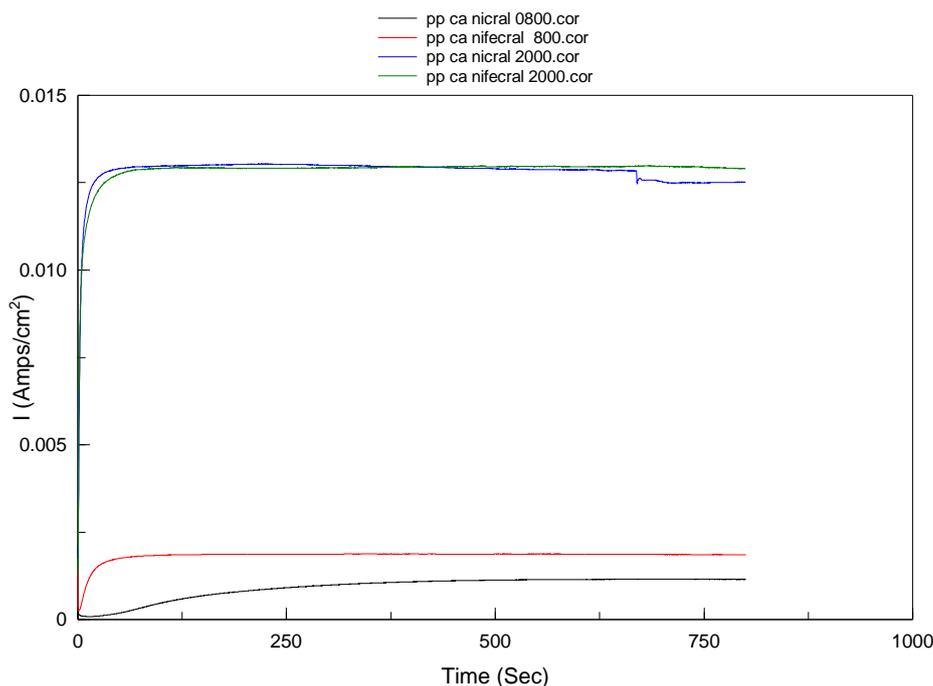


Fig. 9.44. Variación densidad de corriente frente al tiempo al realizar la electrodeposición de polipirrol sobre las espumas mediante metodología CA.

Imágenes propias.

Tras el proceso se consiguió depositar sobre todas las espumas una fina capa de polipirrol homogénea en apariencia, y de tonalidad muy oscura. Se observa que las densidades de corriente son muy diferentes en función del tamaño de celda, lo que sin duda tiene que ver con la penetración del electrolito mucho más fácil para la espuma de mayor tamaño de celda que es la que muestra una densidad de corriente superior. Una vez más, las diferencias entre las dos composiciones no son muy significativas.

9.5.2 Ensayos de corrosión

Como última etapa de trabajo se llevaron a cabo ensayos de corrosión sobre las espumas recubiertas con objeto de analizar el efecto del revestimiento en la resistencia a la corrosión. Se eligió como medio de ensayo un medio ácido con cloruros que como ya hemos comentado es suficientemente agresivo para nuestro material. Se han realizado ensayos de impedancias y ensayos electroquímicos de potencial a circuito abierto y de polarización anódica.

9.5.2.1 Ensayos de impedancias (EIS).

Como en el resto de ensayos de espectroscopía de impedancias previo al barrido de frecuencias se realiza una etapa de acondicionamiento a potencial a circuito abierto que pone de manifiesto, según podemos observar en la figura 9.45, tras una etapa de disolución, la estabilización de potenciales más nobles que los observados en las espumas sin revestimiento. A pesar del revestimiento idéntico para todas las muestras se observan potenciales diferentes en función de la composición y del grado de porosidad del material que indican que el electrolito difunde hasta el material base a través del revestimiento. Nos encontramos que las muestras más porosas tienen un potencial más positivo y la espuma sin hierro tiene un potencial algo más noble.

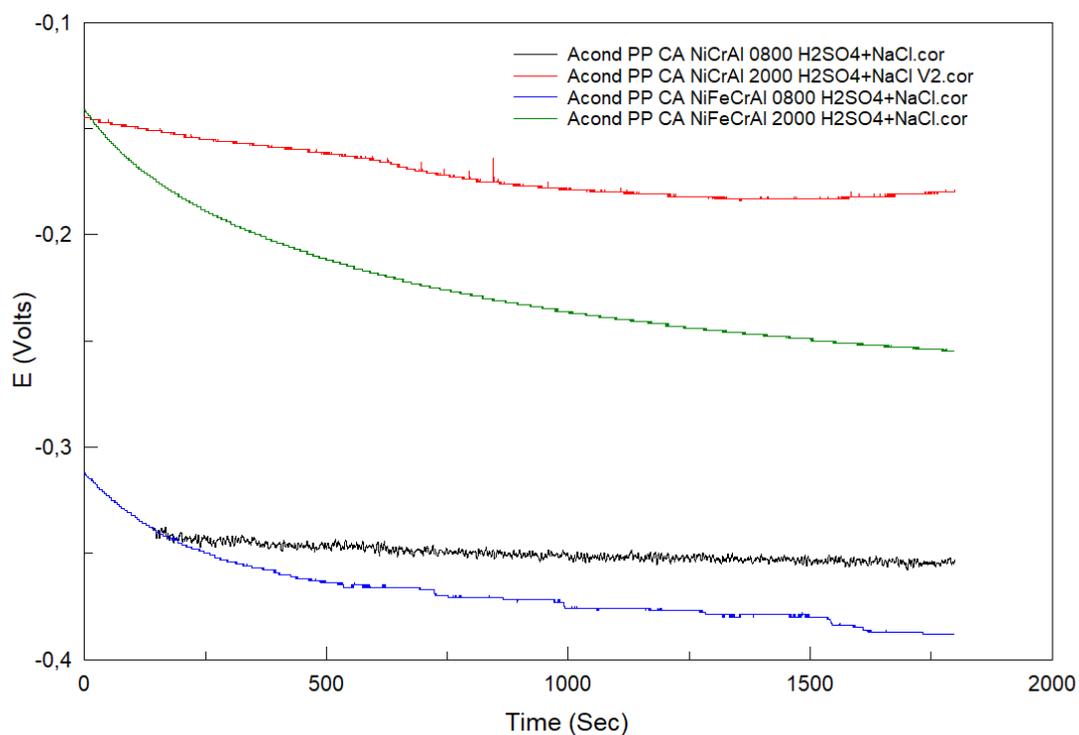


Fig. 9.45. Evolución del potencial en circuito abierto en medio ácido con cloruros para las espumas recubiertas.

Imagen propia.

En general, los potenciales de estabilización de las muestras recubiertas son más positivos que los de las espumas sin recubrimiento como podemos observar en las figuras 9.46 y 9.47 correspondientes a las espumas NiFeCrAl y NiCrAl respectivamente. Pero es en las espumas de tamaño de celda mayor se consigue un desplazamiento en dirección más noble mucho más acusado.

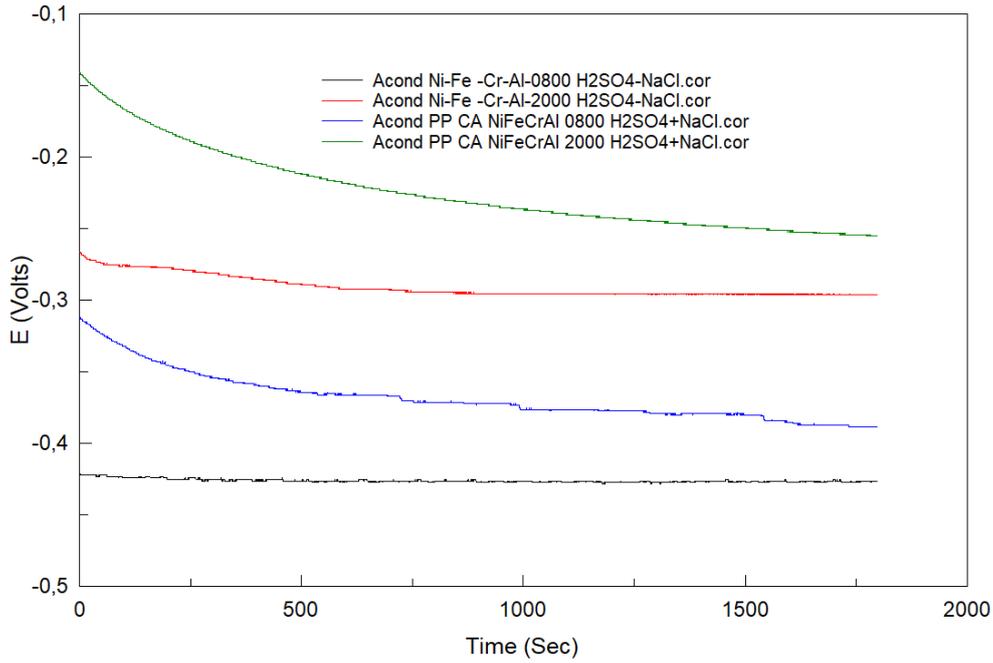


Fig. 9.46. Comparativa de la evolución del potencial en circuito abierto en medio ácido con cloruros para las espumas con hierro recubiertas y las no recubiertas.

Imagen propia.

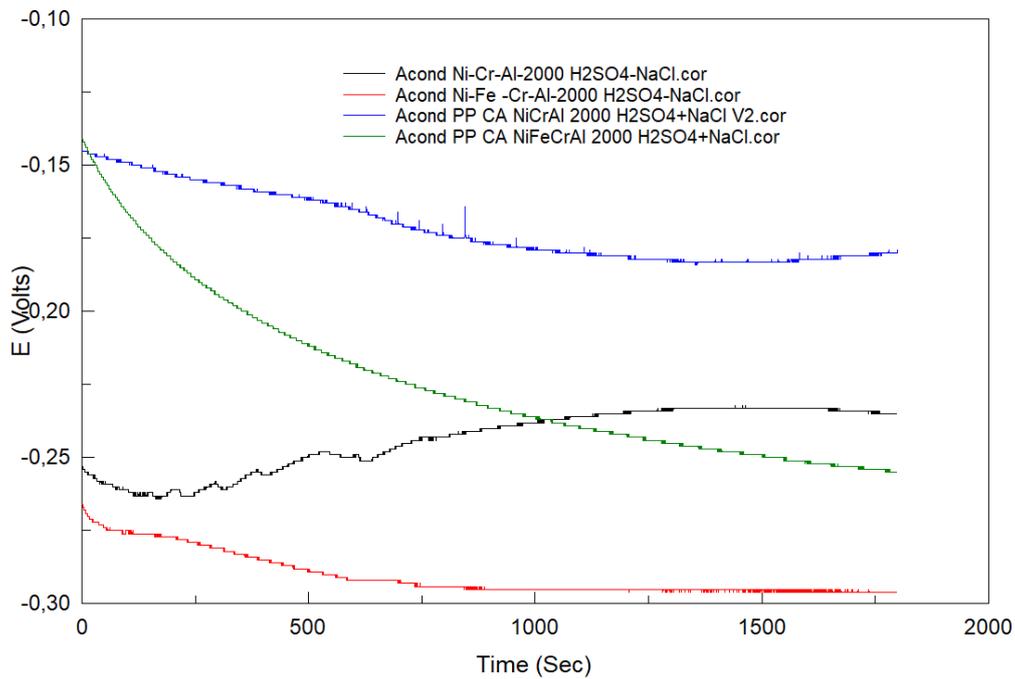


Fig. 9.47. Comparativa de la evolución del potencial en circuito abierto en medio ácido con cloruros para las espumas de tamaño de celda 2000 um recubiertas y no recubiertas.

Imagen propia.

En lo que respecta al espectro de impedancias, figura 9.48, se observa también que las espumas de mayor grado de porosidad son las que presentan en el diagrama de Nyquist un semicírculo de radio mayor y mayor módulo de impedancias. Apenas hay diferencias entre las dos

composiciones para las espumas de tamaño de celda mayor. En el diagrama de Bode del desfase se observan múltiples constantes de tiempo que ponen de manifiesto la presencia de diversas capas sobre la superficie de la espuma

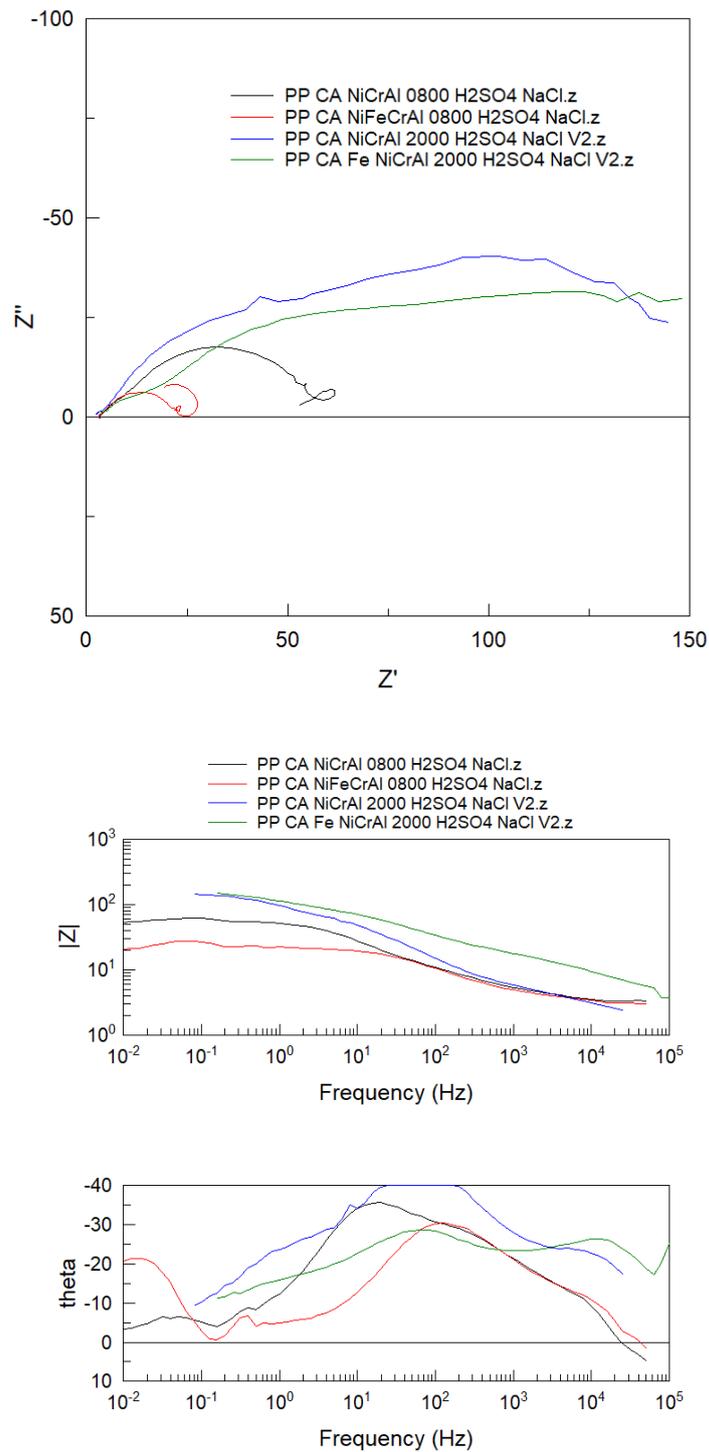


Fig. 9.48. Diagramas de Nyquist y Bode del ensayo EIS en medio ácido con cloruros para las espumas recubiertas.

Imagen propia.

En el estudio comparativo con las muestras sin revestimientos se obtiene una clara mejora de comportamiento para las espumas de tamaño de celda mayor. En la figura 9.49 podemos

observar que las muestras revestidas de tamaño de celda 2000 presentan un semicírculo mayor y mayor módulo de impedancias.

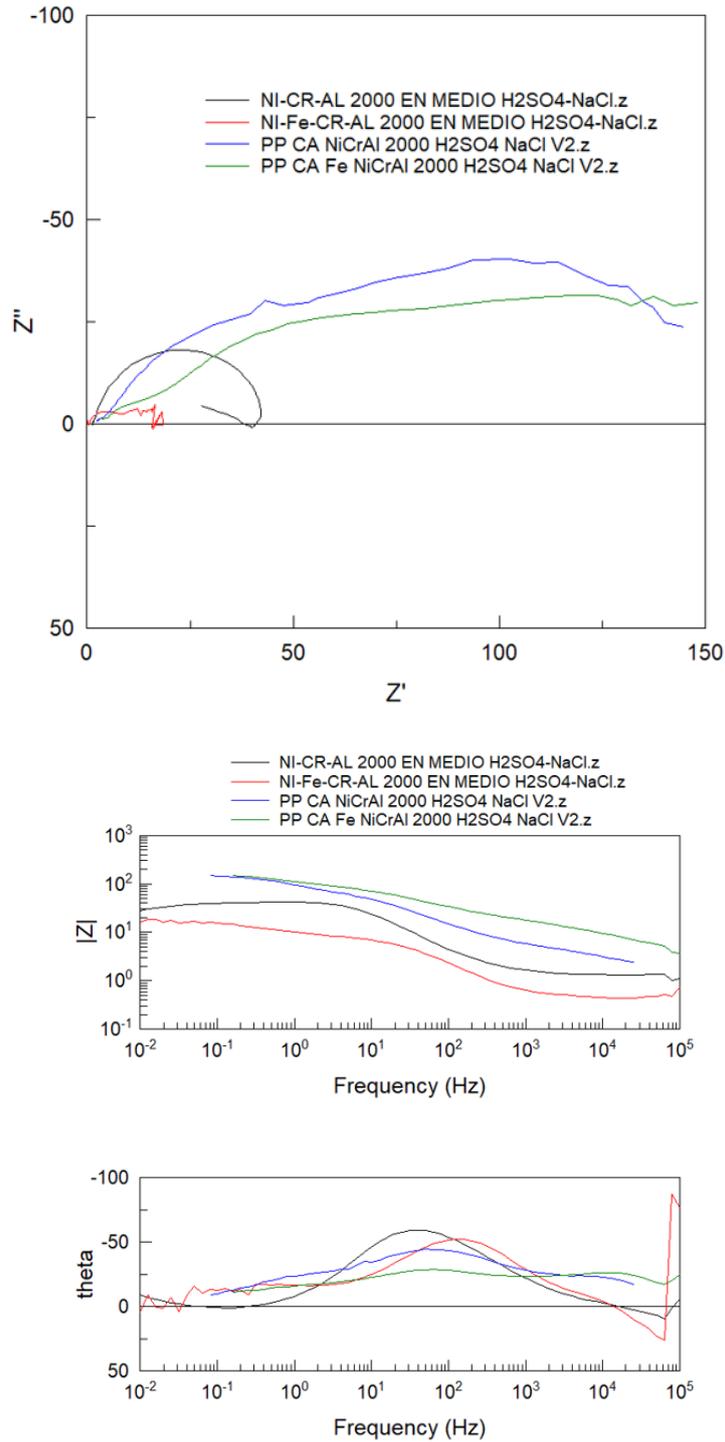


Fig. 9.49. Comparativa diagramas de Nyquist y Bode del ensayo EIS en medio ácido con cloruros para las espumas de tamaño de celda 2000 μm con y sin recubrimiento.

Imagen propia.

9.5.2.2 Ensayos electroquímicos.

9.5.2.2.1 Ensayo de OCP

Los ensayos de potencial a circuito abierto ponen de manifiesto que el potencial es muy estable para todas las muestras y no hay grandes diferencias entre las mismas, tan sólo la espuma aleada con hierro de tamaño de celda menor y preoxidada es la que presenta un potencial ligeramente más negativo, figura 9.50. En general hay buena correlación con los ensayos de impedancias, las muestras más porosas son las que tienen potenciales más nobles.

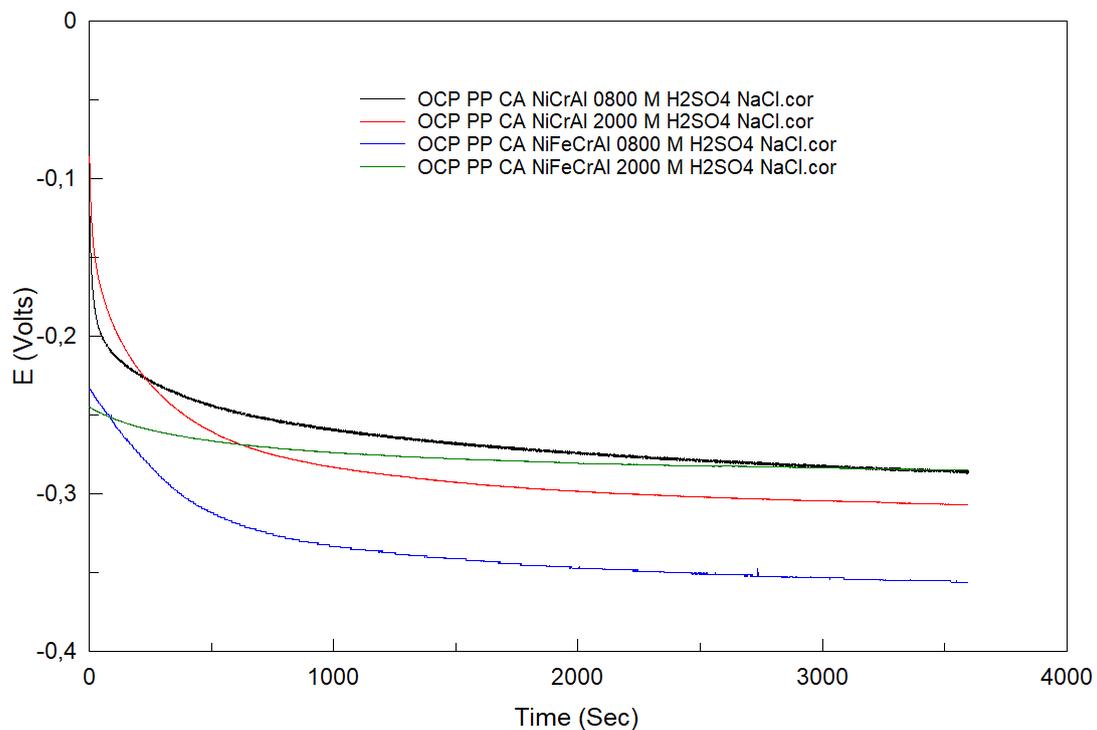


Fig. 9.50. Evolución del potencial en ensayo OCP en medio ácido con cloruros para las espumas recubiertas.

Imagen propia.

La mejora de comportamiento que conlleva la aplicación de revestimiento es clara para las dos composiciones, figuras 9.51 y 9.52. Son las muestras revestidas las de potencial más noble para las dos composiciones y para los dos tamaños de celda ensayados, aunque son más evidentes para la muestra aleada con hierro y de mayor tamaño de celda.

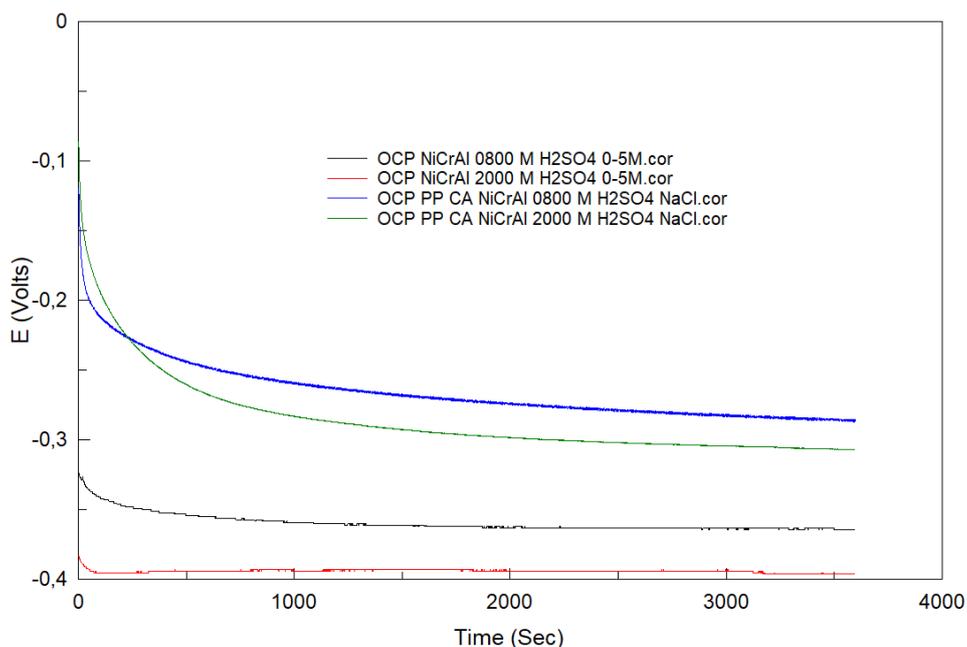


Fig. 9.51. Comparativa de la evolución del potencial en ensayo OCP en medio ácido con cloruros para las espumas sin Fe con y sin recubrimiento.

Imagen propia.

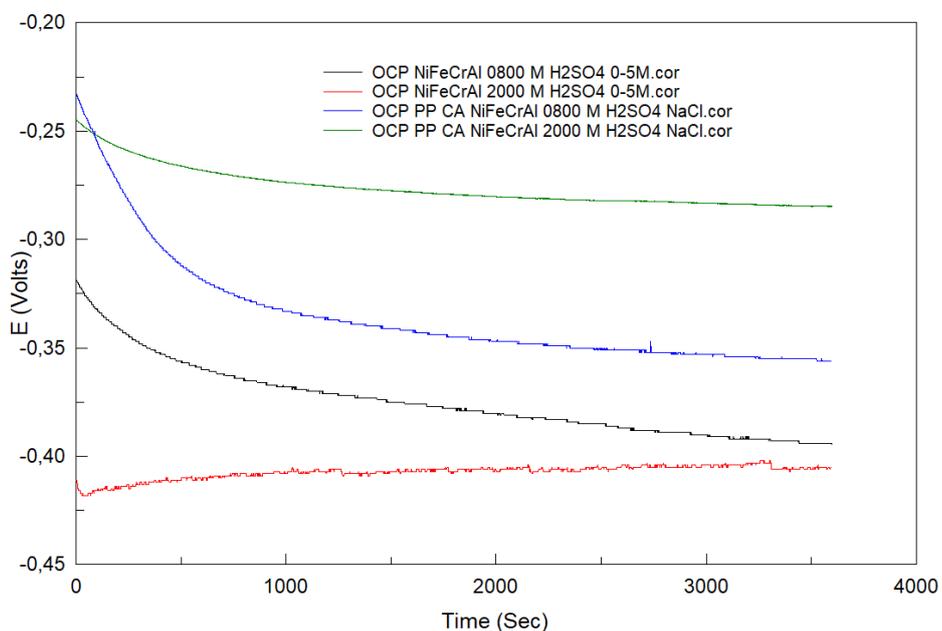


Fig. 9.52. Comparativa de la evolución del potencial en ensayo OCP en medio ácido con cloruros para las espumas con Fe con y sin recubrimiento.

Imagen propia.

9.5.2.2.2 Ensayo de Polarización Anódica

Las curvas de polarización anódica coinciden en señalar el buen comportamiento de las espumas más porosas de las dos composiciones con densidades de corriente muy bajas y es también la espuma aleada con hierro, de tamaño de celda 800, que además tiene tratamiento de

preoxidación, la que presenta potenciales algo menores y densidades de corriente tanto de disolución como de pasividad mayores. Se observa en la figura 9.53.

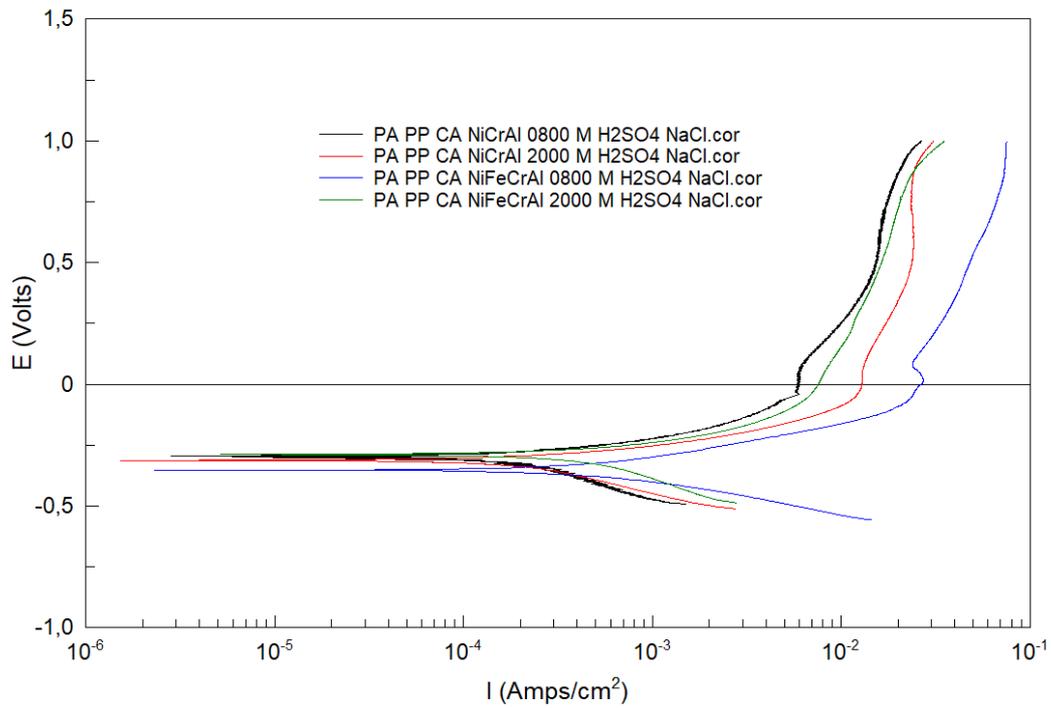


Fig. 9.53. Evolución de la intensidad de corriente-potencial en ensayo PA en medio ácido con cloruros para las espumas recubiertas.

Imagen propia.

El efecto beneficioso de la aplicación del revestimiento es igualmente visible para las dos composiciones y para los dos tamaños de celda, si bien es en el caso de las espumas más porosas y las espumas más aleadas donde se observa un mayor desplazamiento de las curvas hacia arriba y hacia la izquierda con la aplicación del revestimiento, figuras 9.54 y 9.55. Esto también es visible a partir de los resultados del análisis de Tafel mostrados en la tabla 9.16.

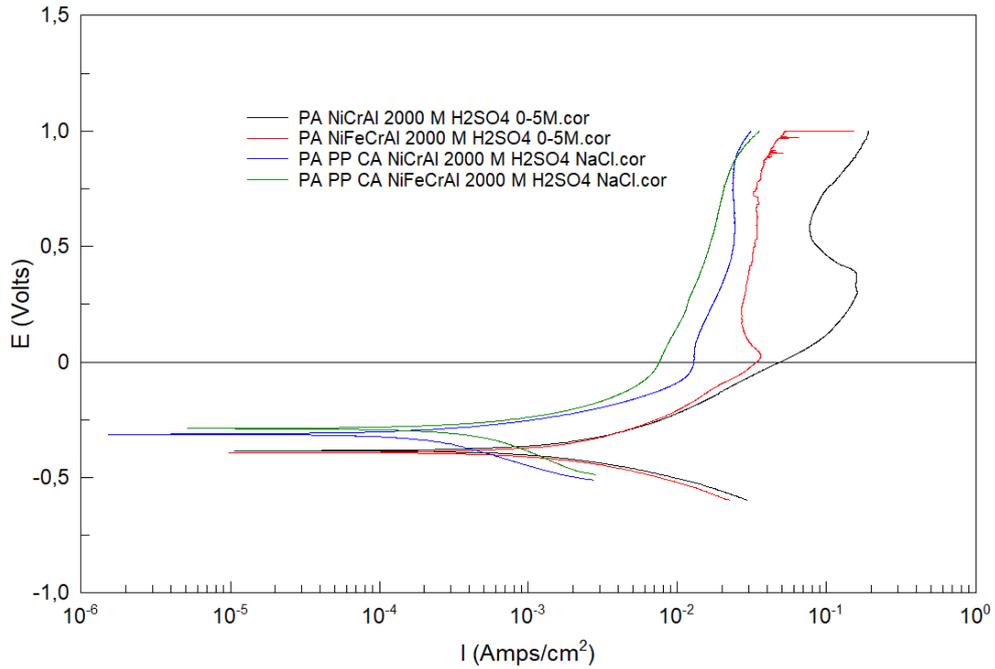


Fig. 9.54. Comparativa de la evolución de la intensidad de corriente-potencial en ensayo PA en medio ácido con cloruros para las espumas de tamaño de celda 2000 μm con y sin recubrimiento.

Imagen propia.

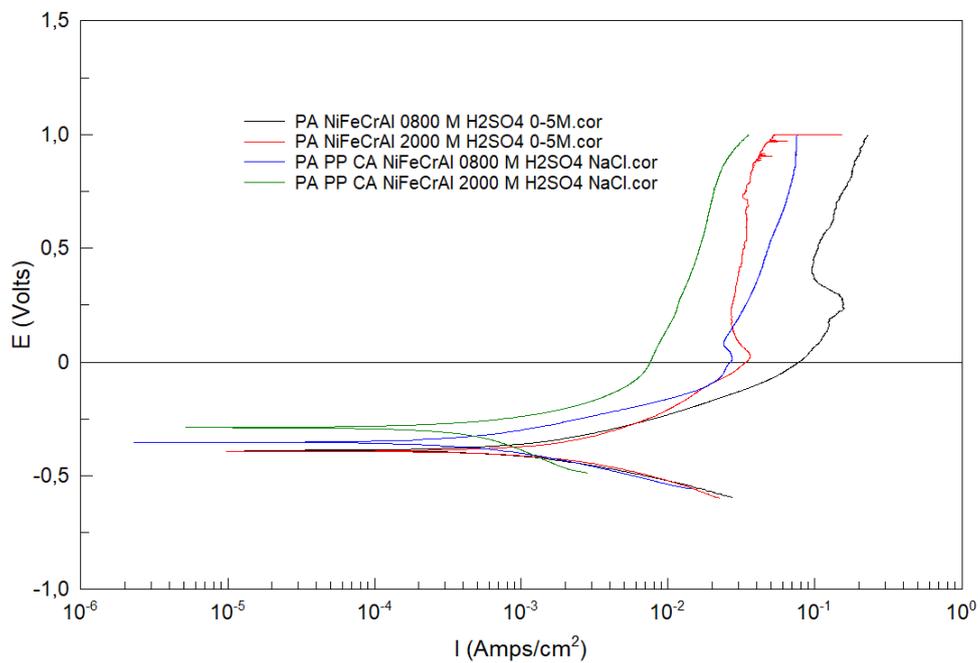


Fig. 9.55. Comparativa de la evolución de la intensidad de corriente-potencial en ensayo PA en medio ácido con cloruros para las espumas con hierro con y sin recubrimiento.

Imagen propia.

Muestra	E _{corr}	I _{corr}	B anódica	B catódica
PP NiCrAl 800	-0.2976	1.1 E-4	94.59	164.75
PP NiCrAl 2000	-0.3123	3.6 E-4	121.27	337.25
PP NiCrFeAl 800	-0.3518	5.1 E-4	144.95	136.04
PP NiCrFeAl 2000	-0.2870	6.8 E-4	131.46	458.94

Tabla 9.16. Valores del análisis de Tafel para el ensayo PA de las espumas recubiertas en medio ácido con cloruros.

Por tanto, podemos concluir que el revestimiento de polipirrol ha sido especialmente efectivo en el caso de las espumas más porosas de tamaño de celda 2000 lo que puede estar relacionado con la mayor facilidad de difusión del electrolito dentro de la malla que puede hacer que se genere un revestimiento mucho más homogéneo que en las espumas de tamaño de celda 800 donde el electrolito podría tener mayores dificultades para difundir.

Respecto a la composición la espuma aleada con hierro tiene potencial más noble y menor densidad de corriente que su equivalente para tamaño de celda de 2000 mientras que para las espumas más densas es la espuma no aleada con hierro la de mayor resistencia. Finalmente concluir que es la espuma aleada con hierro y preoxidada la que tiene mayor tendencia desde el punto de vista termodinámico y cinético a la corrosión con lo que este tratamiento no resulta aconsejable como paso previo a la electropolimerización.

10 CONCLUSIONES

10.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

Según los resultados obtenidos, se puede concluir que en la medición de la densidad a través de los diferentes métodos no se aprecian diferencias considerables debidas a la diferente composición. No obstante, si que se aprecia una clara influencia del tamaño de celda sobre los valores de densidad geométrica especialmente.

10.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

10.2.1 Porosidad y caracterización de la espuma.

A la vista de los resultados se aprecia una buena correlación entre los datos experimentales y los suministrados con el fabricante.

10.2.2 Microscopía óptica.

Mediante el análisis mediante microscopía óptica se determina que la estructura de los struts es hueca. Además, es fácil observar la rugosidad e irregularidad superficial que las espumas estudiadas presentan. Tras atacar los bordes de grano, se determina también que las diferentes espumas presentan una estructura granular muy similar, de carácter nada equiáxico de granos finos y con bajos índices de esfericidad. Tamaño de grano muy fino. Se observa que no existe influencia ni de la composición ni de la estructura celular sobre la estructura granular de la espuma.

10.2.3 Microscopía electrónica de barrido.

A través de la utilización de un microscopio electrónico de barrido, con mucha mayor resolución que uno óptico convencional, se puede observar como todas las espumas presentan una estructura altamente heterogénea y hay diferencias en función de su composición y del tratamiento final. Es visible a través de las imágenes obtenidas que la composición de la espuma no es homogénea a lo largo de toda la estructura, y que de hecho se observan diferentes tipos de agregados esféricos según la composición de la espuma y su estado de pretratamiento. Comparando espumas preoxidadas y no preoxidadas, se parecía claramente como parte de los agregados esféricos cambian su apariencia, lo que es indicador de que estas partículas sufren una transformación durante el proceso de oxidación. Además, se aprecia que las partículas heterogéneas brillantes no están presentes en las espumas de aleación con hierro, por lo que dichos agregados esféricos parecen ser una fase de la aleación Ni-Cr-Al.

10.2.4 Difracción de Rayos X.

Mediante la difracción de rayos X se confirma en gran medida las conclusiones del análisis mediante el microscopio óptico. Al estudiar los espectros obtenidos para espumas sin preoxidar y sin hierro en la composición, se aprecia que principalmente tres fases son distinguibles. Si se estudia la espuma con hierro y preoxidada se observan únicamente dos fases principales. Por último, analizando la espuma con hierro en su composición, pero sin preoxidar, se encuentra principalmente una única fase. Esto lleva a determinar que los aglomerados brillantes observados en las espumas sin preoxidar y sin hierro, que no existen en las espumas con hierro sin preoxidar, deben de ser una de estas fases diferentes exclusivas de la espuma sin hierro. Concretamente, parece ser la fase rica en aluminio la que se encuentra presente en las espumas sin hierro, mientras que desaparece ante la presencia de hierro y disminución de porcentaje de

aluminio en la composición. Se observan también óxidos complejos en la superficie de las muestras peroxidadas.

10.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis

Mediante el empleo del segundo microscopio electrónico de barrido de mayor potencia y resolución, junto con la capacidad de realizar análisis EDX focalizados, se ha podido confirmar la heterogeneidad microestructural presente en las diferentes espumas. Al analizar los agregados esféricos de una de las espumas sin preoxidar y sin hierro, se ha visto que existen agregados de óxidos de cromo y aluminio, mientras que otros agregados resultan ser una fase compleja metálica compuesta de otras subfases, en las que se encuentra principalmente níquel y aluminio. Analizando a mayores aumentos se determina que esta fase compleja está a su vez formada por alúmina, fase de cromo y Ni_3Al .

Analizando una espuma de la misma composición, pero preoxidada se observa que en la superficie se encuentran óxidos de níquel y cromo, destacando la ausencia del aluminio. No obstante, el análisis más profundo en una grieta de la capa de óxido permite averiguar que el óxido de aluminio realmente se encuentra bajo esta primera capa de óxidos. Por lo tanto, se arroja el resultado de una composición heterogénea en dirección transversal a la superficie de los agregados.

Para la espuma preoxidada con hierro en su composición se determina que la superficie de los agregados presenta un óxido rico en hierro y níquel, sin presencia del cromo y el aluminio, los cuales se concentran en la capa que parece estar inmediatamente bajo la primera.

Por tanto, a la luz de los resultados se expone que la estructura de las espumas no es homogénea en ningún punto, y que fruto del proceso de fabricación mediante electrodeposición y sinterizado, se tiene una estructura formada por capas de diferentes composiciones y microconstituyentes. Esta heterogeneidad estructural y superficial puede jugar un papel clave en aplicaciones de interés, tal como el comportamiento en servicio ante fenómenos de corrosión y oxidación.

10.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

10.3.1 Ensayo de microdureza.

Los ensayos de microdureza muestran valores similares para todas las espumas. Este hecho concuerda perfectamente con lo observado mediante la microscopía óptica, en las cuales todas las espumas presentaban tamaños y morfologías de grano similares, factor fundamental en la dureza de un material. Además, es destacable como las espumas de aleación sin hierro muestran mayor variabilidad en la medida, lo que cuadra con lo estudiado en cuanto a microconstituyentes, pues estas espumas presentan una mayor variabilidad de fases, con sus consecuentes variaciones de dureza, a nivel microestructural.

10.3.2 Ensayo de flexión a tres puntos.

Tras el estudio de los datos arrojados en el ensayo se observa que ambas aleaciones presentan comportamientos muy similares. Si bien es cierto, la espuma menos aleada sin hierro presenta valores ligeramente superiores, lo que podría ser explicado por la diferencia de fases existente entre ambas composiciones. Se observa a su vez una ligera influencia del tratamiento de preoxidación, que aumenta en una ligera medida las características mecánicas de los materiales.

También queda de manifiesto, como era esperado, que un aumento del tamaño de celda, es decir, un aumento de la porosidad debilita a la espuma haciéndola perder resistencia mecánica.

10.4 COMPORTAMIENTO EN SERVICIO.

10.4.1 Oxidación o corrosión seca.

Tras el estudio de los datos obtenidos en los ensayos de oxidación a alta temperatura se puede concluir que tanto la composición como el tamaño de celda juegan un papel fundamental en el comportamiento ante el fenómeno de oxidación de las espumas. Se ha observado que la presencia del hierro en la composición empeora el comportamiento facilitando la oxidación. Según se ha visto en los ensayos EDX localizados, precisamente estas espumas no poseen capa de alúmina en su superficie, óxido altamente estable y protector. El hierro reduce la concentración de aluminio y por tanto limita el efecto de la alúmina, empeorando el comportamiento. Por otro lado, se ha visto como el tamaño de celda influye de manera que mayores tamaños de celda facilitan la oxidación., lo cual resulta lógico, pues la mayor porosidad ayuda a una mejor difusión del aire oxidante en la espuma. En cuanto al tratamiento de preoxidación, se observa que genera un efecto protector ante la oxidación. Además, parece que la preoxidación tiene una mayor importancia que el tamaño de celda, aunque, no obstante, serían necesarios más ensayos de cara a caracterizar cuál de estos factores ostenta mayor importancia.

Tras caracterizar el comportamiento ante el fenómeno de oxidación, se ha estudiado como este proceso afecta a las características resistentes de las espumas, para lo que se volvieron a realizar ensayos de microflexión. En general en ellos se aprecia una reducción de las características mecánicas, especialmente en las espumas de aleación con hierro, lo que confirma la anterior afirmación sobre su peor comportamiento ante oxidación. En estas espumas se ve que incluso rompen al ser ensayadas debido a su brusca caída de características mecánicas. No obstante, se observa en algunas espumas sin hierro en su composición que las características mejoran, lo que no parece en principio lógico. No obstante, este hecho podría ser explicado en base a una posible acritud sucedida durante el ensayado antes del proceso de oxidación. De cara a poder abstraer alguna conclusión definitiva serían necesario realizar un mayor número de experimentos.

10.4.2 Corrosión

10.4.2.1 Ensayos gravimétricos.

En los ensayos gravimétricos se aprecia como la disolución acuosa de cloruro sódico (NaCl) apenas afecta a las espumas. Sin embargo, una disolución más agresiva como una disolución ácida de cloruro sódico sí que produce un efecto corrosivo. De este ensayo se puede ver que ante este medio ácido con cloruros el comportamiento de las espumas menos aleadas resulta ostensiblemente peor que el de las espumas con hierro en su composición. Además, se observa cómo, al igual que en los procesos de oxidación, un mayor tamaño de celda facilita el proceso corrosivo, ya que aumenta la difusión del agente corrosivo hacia el interior de la espuma. Por otro lado, con los datos obtenidos se hace difícil arrojar un veredicto sobre el efecto que tiene la preoxidación en los procesos corrosivos.

10.4.2.2 Ensayos electroquímicos EIS

Al analizar el resultado de los acondicionados de las diferentes espumas en los diferentes medios observamos que los resultados dependen ampliamente del medio y de la porosidad. Para el medio rico en cloruros se ve que las espumas más estables son las que presentan hierro en la

composición salvo alguna excepción. En el medio ácido las espumas más aleadas presentan potenciales más nobles, para las espumas sin hierro no influye el tamaño de celda mientras que en las espumas con hierro la más porosa es la que presenta una menor potencial. Si por último se analiza el medio ácido rico en cloruros se aprecia que el comportamiento es similar en las cuatro espumas, con una ligera mayor resistencia en las espumas con hierro.

Si se analizan ahora los resultados del ensayo de impedancias, se aprecia que en general para el medio rico en cloruros son las muestras sin hierro las que presentan mayores resistencias, y en términos globales el comportamiento es peor cuanto mayor es el tamaño, aunque este resultado es difícil de diagnosticar pues también parece afectar de modo negativo el tratamiento de preoxidación. Para el medio ácido se observa que el comportamiento es mejor para tamaños de celda pequeños. Además, para este medio el tratamiento de preoxidación parece mejorar el comportamiento de manera ostensible. Resultan más resistentes las espumas con hierro para este medio. Por último, analizando el medio ácido con cloruros, se observa que la porosidad es el factor determinante, presentando mayores resistencias los menores tamaños de celdas, observándose a su vez un mejor comportamiento en las espumas menos aleadas, al igual que sucedía en el medio rico en cloruros. Cabe destacar que el efecto beneficioso de la preoxidación se pierde en este último medio combinado.

Si analizamos los medios, se puede ver que el medio ácido presenta valores de resistencias muy reducidas en comparación con el medio rico en cloruros, posicionándose el medio combinado entre medias de ambos. Hecho lógico, pues resulta menos agresivo por presentar un PH algo más elevado.

10.4.2.3 OCP

Analizando los resultados para el medio rico en cloruros, se observa que la porosidad resulta ser el factor más determinante, encontrando potenciales más bajos para tamaños de celda más grandes. En las espumas con hierro, se observa también que el tratamiento de preoxidación empeora el comportamiento.

En medio ácido se observa que los potenciales obtenidos son notablemente más bajos que para el medio rico en cloruros. En las espumas sin hierro en la composición no se aprecia diferencia de comportamiento según varía el tamaño de celda. En las espumas de mayor aleación sí que se aprecia como una reducción del tamaño y el tratamiento de preoxidación mejoran el comportamiento. En cuanto a la composición, no se aprecia diferencia de comportamiento reseñable por la presencia o no del hierro.

Por último, el medio combinado muestra potenciales intermedios entre los dos que se acaban de estudiar, mostrando potenciales más nobles para las espumas de menor aleación y para los tamaños de celda más pequeños. Se aprecia a su vez un efecto negativo de la preoxidación.

10.4.2.4 PA

Analizando los datos obtenidos en el medio rico en cloruros podemos concluir que un aumento en el tamaño de celda y la realización de tratamientos de preoxidación originan para las dos composiciones un peor comportamiento frente a la corrosión en este medio. Por otra parte, en general la espuma de níquel sin hierro es la que presenta una mayor resistencia en este medio.

Para el medio ácido se observa que el comportamiento de las espumas es en algunos aspectos diferente al observado en cloruro sódico. En este medio, el efecto del aumento del tamaño de celda sigue siendo negativo, no obstante, el tratamiento de preoxidación resulta ser beneficioso

y origina un importante aumento de la resistencia a la corrosión de las muestras, siendo, por tanto, la muestra de menor tamaño de celda con tratamiento de preoxidación la que claramente presenta un mejor comportamiento. Una vez más las diferencias entre las composiciones de las espumas son poco significativas.

Para el medio combinado de ácido con cloruros, las diferencias entre las diferentes espumas son mínimas en cuanto a potencial de corrosión y en lo relativo a su densidad de corriente. Se puede confirmar que la presencia del tratamiento de preoxidación no supone una mejora en el comportamiento de la muestra en medios con cloruros. Por último, se puede observar como las espumas carentes de hierro en la composición presentan intensidades de corriente de un orden de magnitud menor a las que sí que tienen hierro.

10.4.2.5 Medio corrosivo

Comparando el comportamiento de espumas de 800 con y sin hierro en los diferentes medios, se aprecia que para la espuma NiCrAl sin tratamiento de preoxidación los medios ácidos originan un fuerte efecto corrosivo. En el caso de la espuma aleada con hierro y preoxidada el medio ácido genera una pátina protectora estable que reduce el efecto corrosivo. No obstante, este efecto se pierde con la presencia de cloruros en el agente ácido.

Si se comparan las espumas de 2000, ambas sin preoxidación, se observa que ambas son atacadas de manera más importante en medio ácido, siendo bastante menos agresivo el medio neutro con cloruros.

Por tanto, podemos concluir que la acidez es una de las variables más importantes en el comportamiento en servicio de las espumas.

10.5 MEJORA DEL COMPORTAMIENTO EN SERVICIO. RECUBRIMIENTOS DE POLIPIRROL

10.5.1 Ensayos de impedancias (EIS).

Se aprecia a través de los ensayos de acondicionamiento que se consigue una estabilización de las espumas a potenciales más nobles que los existentes sin el recubrimiento de polipirrol. Se consigue mejorar más el potencial en las espumas más porosas, y también resulta algo más aconsejable en las espumas sin hierro en su composición.

Mediante los diagramas de Bode al realizar el ensayo de impedancias se aprecia claramente la existencia de varias constantes de tiempo, lo que no es más que otro hecho que muestra la existencia de varias capas de material aumentan la resistencia a la corrosión, lo que genera una clara mejora en las espumas de gran tamaño de celda, probablemente porque en estas la difusión del polipirrol se realiza de manera más adecuada.

10.5.2 Ensayo de OCP

Mediante los ensayos de OCP se observa como al aplicar el polipirrol efectivamente se consigue una mejora del comportamiento, pues se obtienen potenciales más nobles. El potencial se ve mejorado en todas las configuraciones de espuma estudiadas, sin importar tamaño de celda o composición.

10.5.3 Ensayo de Polarización Anódica

El revestimiento de polipirrol ha sido especialmente efectivo en el caso de las espumas más porosas de mayor tamaño de celda. Respecto a la composición la espuma aleada con hierro tiene potencial más noble y menor densidad de corriente que su equivalente para tamaño de

celda de 2000 mientras que para las espumas más densas es la espuma no aleada con hierro la de mayor resistencia. Finalmente concluir que es la espuma aleada con hierro y preoxidada la que tiene mayor tendencia desde el punto de vista termodinámico y cinético a la corrosión con lo que este tratamiento no resulta aconsejable como paso previo a la electropolimerización.

11 REFERENCIAS

- [1] Anand, A., Prakash, S. y Sharma, S. S. (). "Development of Aluminum Metal Foam, and Study of its Properties."; *Innovative Trends in Applied Physical, Chemical, Mathematical Sciences and Emerging Energy Technology for Sustainable Development*, ISBN: 978-93-83083-71-8
- [2] Malekjafarian, M., Sadrnezhaad, S.K., Abravi, M.S., Golestanipour, M. y Amini Mashhadi, H. (). "Manufacturing Aluminum Foams by Melt Gas Injection Process"; *Materials Research Group, Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Mashhad Branch, P.O. Box 91775-1376, Azadi Square, Mashhad, Iran Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology Azadi Ave., PO Box 11365-9466, Tehran, Iran.*
- [3] Koizumi, T., Kido, K., Kita, K., Mikado, K., Gnyloskurenko, S. y Nakamura, T. (2011). "Foaming Agents for Powder Metallurgy Production of Aluminum Foam."; *Materials Transactions, Vol. 52, No. 4 (2011) pp. 728 to 733; The Japan Institute of Metals.*
- [4] Shapovalov V.I. (1991), *US Patent 5, 181, 549*
- [5] Banhart, J. (). "Production Methods for Metallic Foams."; *Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research, Bremen, Germany.*
- [6] Yu, C. J., Eifert, H., Banhart, J. y Baumeister, J. (1998). "Metal foaming by a powder metallurgy method: Production, properties and applications."; *Mat Res Innovat (1998). 2: 181-188.*
- [7] Banhart, J. y Baumeister, J. (1998). "Production Methods for Metallic Foams."; *Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research (IFAM), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 521, 1998 Materials Research Society 121-132.*
- [8] Srivastava, V. C. y Sahoo, K.L. (2006). "Metallic Foams: Current Status and Future Prospects."; *IIM Metal News. VOL. 9 NO.4 AUGUST 2006, 9-13.*
- [9] Cardoso, E. y Oliveira, B. F. (2010). "Study of the use of metallic foam in a vehicle for an energy-economy racing circuit."; *Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2010, 41, No. 5; 257-264.*
- [10] Wojdyla, B. (2012). Aluminum Foam Coming to Production Cars. *Popular Mechanics*; <https://www.popularmechanics.com/cars/a7900/aluminum-foam-8385126/>
- [11] Srivastava, V. C. y Sahoo, K.L. (2007). "Processing, stabilization and applications of metallic foams. Art of science."; *Metal Extraction and Forming Division, National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur-831007, India. Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 3, 2007.*
- [12] Kornei, K. (2014). "New Aluminum 'Foam' Makes Trains Stronger, Lighter, and Safer."; *Wired.com.* <https://www.wired.com/2014/12/aluminum-foam-trains/>
- [13] García-Moreno, F. (2015). "Commercial Applications of Metal Foams: Their Properties and Production."; *Institute of Applied Materials, Helmholtz Centre Berlin and Institute of Materials Science and Technologies, Technical University Berlin. Materials (Basel). 2016 Feb; 9(2): 85.*
- [14] Matassi, F., Botti, A., Sirleo, L., Carulli, C. y Innocenti, Massimo (2013). "Porous metal for orthopedics implants."; *Clin Cases Miner Bone Metab. 2013 May-Aug; 10(2): 111-115.*
- [15] Lenntech. "Nickel-Ni. Chemical properties of nickel - Health effects of nickel - Environmental effects of nickel." <https://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm>
- [16] "Nickel: health effects." *Metalpedia of Asian Metal.* <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/nickel/health.shtml>
- [17] Pang, Q., Xiu, Z.Y., Wu, G.H., Jiang, L.T., Sun D.L. y Hu, Z.L. (2012). "Synthesis and properties of open-cell Ni-Cr-Fe-Al alloy foams by pack co-deposition process."; *School*

- of *Materials Science and Engineering*, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, PR China *Journal of Materials Processing Technology* 212 (2012) 2219–2227.
- [18] Queheillalt, D. T., Katsumura, Y. y Wadley, H. N.G. (2003). "Synthesis of stochastic open cell Ni-based foams."; *Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering and Applied Science, University of Virginia. Scripta Materialia* 50 (2004) 313–317.
- [19] Gondolini, A., Mercadelli, E., Sangiorgi, A. y Sanson, A. (2016). "Integration of Ni-GDC layer on a NiCrAl metal foam for SOFC application."; *Institute of Science and Technology for Ceramics (ISTEC-CNR). Journal of the European Ceramic Society* 37 (2017) 1023–1030.
- [20] Tietz, F., Buchkremer, H.P. y Stover, D. (2002). "Components manufacturing for solid oxide fuel cells."; *Forschungszentrum Julich, Institute for Materials and Processes in energy Systems (IWV-1), D-52425 Julich, Germany Solid State Ionics* 152–153 (2002) 373–381.
- [21] Chi, S.S., Liu, Y., Song, W.L., Fan, L.Z. y Zhang, Q. (2017). "Prestoring Lithium into Stable 3D Nickel Foam Host as Dendrite-Free Lithium Metal Anode."; *Advanced Functional Materials, Volume 27, Issue 24*.
- [22] Nice, K. y Bryant, C.W. (2000). "How Catalytic Converters Work"; *HowStuffWorks.com*. <https://auto.howstuffworks.com/catalytic-converter.htm>
- [23] Zhao, Y., Liu, X., Wang, X., Zhang, P. y Shi, J. (2017). "Peony petal-like 3D graphene-nickel oxide nanocomposite decorated nickel foam as high-performance electrocatalyst for direct glucose alkaline fuel cell"; *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 42, Issue 50, 14 December 2017, Pages 29863-29873*
- [24] Ho Park, K., Hyuk Yim, J., Ha Koh, K. y Lee, S. (2005). "High current field emission from carbon nanotube films grown using electroplated Ni catalyst."; *Journal of vacuum science & technology B* 23(2): 776- 780.
- [25] Wang, J., Li, L.L. y Chen, Z. (2016). "In Situ Rapid Formation of a Nickel–Iron-Based Electrocatalyst for Water Oxidation."; *Shanghai Key Lab of Chemical Assessment and Sustainability, School of Chemical Science and Engineering, Tongji University; ACS Catal., 2016, 6 (10), pp 6987–6992*.
- [26] Xia, K., Yang, C., Chen, Y., Tian, L., Su, Y., Wang, J. y Li, L. (2017). "In situ fabrication of Ni(OH)₂ flakes on Ni foam through electrochemical corrosion as high sensitive and stable binder-free electrode for glucose sensing."; *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 240, March 2017, Pages 979-987*.
- [27] Pierozynski, B. y Mikolajczyk, T. (2017). "Platinum dissolution and ethanol oxidation reaction on Pt-activated nickel foam in sodium hydroxide solution"; *Polish Journal of Chemical Technology* 19(3).
- [28] Liu, Q., Yan, Z., Wang, E., Wang, S. y Sun, G. (2017). "A high-specific-energy magnesium/water battery for full-depth ocean application."; *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 42, Issue 36, 7 September 2017, Pages 23045-23053*.
- [29] Li, Y., Liu, Z., Jiang, Y., deGlee, B. Li, D. y Zeng, J. (2017). "Controlled synthesis of carbon nanofibers over electrolessly plated metal foam catalysts on polyurethane for fuel cell applications."; *Journal of Materials Science, January 2018, Volume 53, Issue 1, pp 479–491*.
- [30] Malaie, K., Ganjali, M.R., Alizadeh, T. y Norouzi, P. (2017). "Hydrothermal growth of magnesium ferrite rose nanoflowers on Nickel foam; application in high-performance asymmetric supercapacitors."; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, January 2018, Volume 29, Issue 1, pp 650–657*.

- [31]Zu, M.Y., Liu, P.F., Wang, C., Wang, Y., Zheng, L.R., Zhang, B., Zhao, H. y Yang, H.G. (2017). “Bimetallic Carbide as A Stable Hydrogen Evolution Catalyst in Harsh Acidic Water.”; *ACS Energy Letters*. 3. 10.1021/acseenergylett.7b00990.
- [32]Gangoso I. (2018). Trabajo fin de grado, “Espumas Metálicas de Níquel. Caracterización y Comportamiento en servicio.”; *Departamento de Ciencia de Materiales y Metalotecnia, Escuela de Ingenieros Industriales de la Universidad de Valladolid*.
- [33]Ruiz Iglesias, R. (2015). “Los polipirroles”. *Dep. Ciencia de Materiales – UPM. Materiales al día Novedades en Ingeniería de Materiales* en: <http://www.madrimasd.org/blogs/>
- [34]Esacademic.com. “Sulfonato de alquilbenceno lineal”, a través de <http://www.esacademic.com/dic.nsf/eswiki/687764>
- [35]Banhart, J. (2013). *Advanced Engineering Materials*. 15. 10.1002/adem.201200217.
- [36]Norma ASTM G15. *Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing Corrosion and Corrosion Testing. Designation: G 15 – 07*

