

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ
METÁLICA REFORZADOS CON NANOFIBRAS
DE CARBONO.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Nuria Merino del Amo

Bajo la dirección de los doctores

María Isabel barrena Pérez

José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos

Madrid, 2010

ISBN: 978-84-693-7725-3

© Nuria Merino del Amo, 2010

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



Tesis Doctoral

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA
REFORZADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO

NURIA MERINO DEL AMO

MADRID, 2010

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA
REFORZADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO

Memoria que, para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas, presenta
Nuria Merino del Amo

MADRID, 2010

DIRECTORES:
MARÍA ISABEL BARRENA PÉREZ
JOSÉ MARÍA GÓMEZ DE SALAZAR Y CASO DE LOS COBOS

Dña. María Isabel Barrena Pérez, Profesora Titular del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y

D. José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos, Catedrático del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

Certifican:

Que Dña. Nuria Merino del Amo, Licenciada en Ciencias Químicas, ha realizado bajo su dirección, en el departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, el trabajo que con el título “Fabricación y Caracterización de Materiales Compuestos de Matriz Metálica Reforzados con Nanofibras de Carbono” constituye su memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, reuniendo a su juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a todos los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente certificado en Madrid, a 18 de noviembre de 2009.

Fdo. María Isabel Barrena Pérez

Fdo. José María Gómez de Salazar y
Caso de los Cobos

Índice

Índice

	Pág.
1. Objetivos y justificación.....	1
2. Introducción teórica.....	5
2.1. Materiales grafiticos.....	7
2.1.1. Grafito.....	7
2.1.2. Nanofibras de carbono (NFC).....	9
2.1.2.1. Fabricación de NFC.....	11
2.1.2.2. Propiedades de NFC.....	15
2.1.2.3. Aplicaciones de NFC.....	15
2.2. Nanopartículas metálicas.....	17
2.3. Tecnología de recubrimientos.....	20
2.3.1. Deposición en fase vapor.....	21
2.3.1.1. Deposición física.....	22
2.3.1.2. Deposición química.....	23
2.3.2. Proyección térmica.....	25
2.3.3. Técnicas en las que se parte de soluciones sólidas.....	27
2.3.3.1. Electrodeposición.....	27
2.3.3.2. Electroless o reducción autocatalítica.....	28
2.3.3.2.1. Mecanismo general.....	29
2.3.3.2.2. Baños de metalización.....	32
2.3.3.2.3. Electroless en superficies no catalíticas.....	33
2.3.3.2.4. Propiedades de los recubrimientos.....	36
2.3.3.3. Pirólisis térmica.....	39
2.4. Materiales compuestos de matriz metálica (MCMM).....	40
2.4.1. Características de los MCMM.....	40
2.4.2. Compatibilidad entre matriz y refuerzo.....	43
2.4.3. Métodos de fabricación de los MCMM.....	50

	Pág.
2.4.3.1. Procesos en estado líquido.....	51
2.4.3.2. Procesos en estado sólido. Procesos pulvimetalúrgicos.....	52
2.4.3.2.1. Procesos de compactación.....	53
2.4.3.2.1.1. Técnicas de compactación.....	56
2.4.3.2.2. Procesos de sinterización.....	60
2.4.3.2.2.1. Mecanismos de transporte de materia.....	62
3. Procedimiento experimental.....	67
3.1. Materiales de partida.....	69
3.1.1. Grafito.....	69
3.1.2. Nanofibras de carbono (NFC).....	69
3.2. Obtención de recubrimientos.....	70
3.2.1. Técnica de electroless.....	71
3.2.1.1. Recubrimiento sobre grafito (Ensayos previos).....	71
3.2.1.1.1. Etapa de funcionalización.....	72
3.2.1.1.2. Etapa de sensibilización.....	72
3.2.1.1.3. Etapa de activación.....	73
3.2.1.1.4. Etapa de metalización.....	73
3.2.1.2. Recubrimiento de Cu sobre NFC.....	74
3.2.1.2.1. Etapa de funcionalización.....	75
3.2.1.2.2. Etapa de sensibilización.....	76
3.2.1.2.3. Etapa de activación.....	76
3.2.1.2.4. Etapa de metalización.....	76
3.2.1.3. Recubrimiento de Ni(Ni-P) sobre NFC.....	80
3.2.1.3.1. Etapa de funcionalización.....	80
3.2.1.3.2. Etapa de sensibilización.....	81
3.2.1.3.3. Etapa de activación.....	81
3.2.1.3.4. Etapa de metalización.....	81
3.2.1.4. Recubrimiento de Cu/Ni (Ni-P) sobre NFC.....	84
3.2.2. Pirólisis térmica.....	85
3.2.2.1. Ensayos previos.....	87
3.2.2.2. Recubrimiento de Cu.....	90
3.2.2.3. Recubrimiento de Ni.....	91

	Pág.
3.2.2.4. Recubrimiento de Cu/Ni.....	92
3.3. Proceso pulvimetalúrgico.....	94
3.3.1. Compactación.....	94
3.3.2. Sinterización.....	97
3.4. Caracterización microestructural.....	102
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	102
3.4.2. Difracción de rayos X.....	103
3.4.3. Análisis termogravimétrico (ATG).....	104
3.4.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	104
4. Resultados y discusión.....	107
4.1. Recubrimientos de Cu mediante la técnica de electroless.....	109
4.1.1. Ensayos previos.....	109
4.1.1.1. Estudio de la modificación superficial del sustrato.....	109
4.1.1.2. Estudio del tamaño de grano del recubrimiento.....	111
4.1.1.3. Variación del baño de activación.....	114
4.1.1.4. Influencia del pH en el espesor del recubrimiento.....	116
4.1.2. Optimización del proceso de electroless.....	122
4.1.2.1. Influencia de la concentración de los baños de sensibilización y activación.....	123
4.1.2.2. Influencia del pH en el baño de metalización.....	125
4.1.2.3. Influencia del volumen del baño de metalización.....	128
4.1.2.4. Influencia de la concentración del baño de metalización en función del valor de pH al que se introducen las NFC activadas.....	130
4.1.2.4.1. Ajuste del valor de pH del baño de metalización después de añadir las NFC a la disolución.....	130
4.1.2.4.2. Ajuste del valor de pH del baño de metalización antes de añadir las NFC a la disolución.....	132
4.1.2.4.3. Estudio comparativo de ambos mecanismos de trabajo.....	133
4.2. Recubrimientos de Cu mediante la técnica de Pirólisis Térmica.....	137
4.2.1. Estudio de la influencia de la etapa de reducción.....	137
4.2.2. Estudio de la influencia de los reactivos en la disolución de impregnación.....	144
4.2.2.1. Recubrimientos de Cu utilizando $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146
4.2.2.2. Recubrimientos de Cu utilizando $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	151
4.2.2.3. Estudio comparativo de las dos sales.....	154

	Pág.
4.3. Estudio comparativo de los recubrimientos de Cu obtenidos mediante las dos técnicas.....	156
4.4. Recubrimientos de Ni(Ni-P) mediante la técnica de electroless.....	160
4.4.1. Ensayos previos.....	160
4.4.2. Optimización del proceso de electroless.....	170
4.4.2.1. Estudio de la influencia del pH	170
4.4.2.2. Estudio de la influencia de la temperatura	174
4.4.2.3. Estudio de la influencia de la fuente de calor.....	177
4.5. Recubrimientos de Ni mediante la técnica de pirólisis térmica.....	182
4.5.1. Influencia del reactivo de impregnación.....	182
4.5.2. Influencia de la concentración del baño de impregnación.....	189
4.6. Recubrimientos de Ni/Cu.....	191
4.6.1. Ensayos previos.....	191
4.6.1.1. Recubrimientos obtenidos aplicando la técnica de electroless.....	191
4.6.1.2. Recubrimientos obtenidos aplicando la técnica de pirólisis térmica.....	194
4.6.2. Obtención de la aleación Ni _x /Cu _y sobre NFC.....	196
4.7. Procesos pulvimetalúrgicos.....	206
4.7.1. Ensayos previos.....	206
4.7.1.1. Influencia de la limpieza en la etapa de compactación.....	207
4.7.1.2. Influencia del tiempo y temperatura en la etapa de sinterización.....	209
4.7.1.3. Influencia de la presión de compactación en la densidad del material sinterizado.....	214
4.7.2. Pulvimetalurgia del material compuesto Cu/NFC.....	215
4.7.2.1. Estudio de la compactación del material compuesto Cu/NFC.....	217
4.7.2.2. Estudio de la sinterización del material compuesto. Cu/NFC.....	222
4.7.3. Pulvimetalurgia del material compuesto Aleación Ni _x Cu _y /NFC.....	229
5. Conclusiones.....	233
6. Bibliografía.....	247

1. Objetivos y justificación

1. Objetivos y justificación

El objetivo principal de este trabajo de investigación consiste en la obtención de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanofibras de carbono (NFC). Con el fin de deducir el mecanismo por el cual se recubran las NFC, se evaluará el comportamiento sobre otro sustrato de similitud estructural con estas. A partir de estos ensayos, se buscarán las condiciones óptimas del proceso de recubrimiento para obtener materiales compuestos Me/NFC, siendo Me cobre, níquel o la aleación Ni_xCu_y , con las proporciones de ambos materiales deseables de cara a consolidar el composite mediante procesos pulvimetalúrgicos, y poder ser aplicados industrialmente.

El descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC) en 1991 supuso un futuro muy prometedor a escala industrial debido a las enormes posibilidades que presentan estos materiales en el campo de la nanotecnología y posteriores aplicaciones a escala macroscópica en distintas industrias (electrónica, energía bioingeniería, transporte tanto terrestre como aéreo y naval). Sin embargo, y aún presentando estos materiales propiedades muy superiores a las que presentan las NFC, estas últimas competirán frente a determinadas aplicaciones, debido a que tienen un coste de fabricación inferior al de los NTC y por tanto un gasto al consumo menor.

Con el fin de explorar al máximo las posibilidades que ofrecen las NFC, tanto desde el punto de vista de sus propiedades como de la viabilidad económica de los procesos de fabricación en los que se vean implicados, surge la idea de utilizarlas como refuerzo en materiales compuestos tanto de matriz metálica como polimérica.

La mayor dificultad que presenta la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con NFC radica en la formación de la interfase refuerzo/metal, debido a la escasa mojabilidad que presenta este sustrato por metales en estado fundido. Con el fin de obtener una interfase óptima entre materiales tan disimilares como son éstos que nos ocupan, surge la necesidad de llevar a cabo el recubrimiento de las NFC

ya sea por métodos químicos, físicos o fisicoquímicos. De este modo, se aseguraría la obtención de una interfase que presente una baja resistividad eléctrica y térmica, al mismo tiempo que permita una correcta transmisión de esfuerzos mecánicos entre la matriz y el refuerzo.

Las técnicas elegidas para llevar a cabo el recubrimiento y desarrollar una tecnología competitiva basada en materiales compuestos Me/NFC, se conoce con el nombre de **Electroless o Reducción Autocat alítica y Pirólisis Térmica**, ya que permiten recubrimientos metálicos homogéneos a lo largo de toda la superficie del sustrato, así como la obtención de materiales compuestos in situ. Se evaluará la influencia de las modificaciones superficiales de las NFC, con el fin de determinar la mejora tanto en las tasas de deposición como en homogeneidad y continuidad en los recubrimientos sobre el sustrato.

Para llevar a cabo la obtención de las condiciones óptimas de metalización, aplicando ambas técnicas y teniendo en cuenta que el sustrato a recubrir, (ya sea grafito o NFC), no presenta una superficie catalítica como requieren estos métodos de recubrimiento, se realizarán modificaciones tanto en composición como en concentración de los baños o disoluciones utilizadas en las distintas etapas del proceso de electroless y de temperaturas, tiempos y atmósferas en el caso de la pirólisis térmica. De cara a la fabricación de piezas aplicando las condiciones óptimas del procesado mediante procesos pulvimetalúrgicos, se evaluarán tanto la presión a aplicar como el ciclo de la misma, en la etapa de compactación, y en la de sinterización tanto la temperatura, como el tiempo y las atmósferas a las que se lleva a cabo.

Todas las variaciones que va a sufrir el proceso, van a ser estudiadas con el fin de abaratar costes en la producción del material compuesto, y por tanto ofrecer un material base que sea viable económicamente y competitivo a escala industrial.

2. Introducción Teórica

2. Introducción Teórica

Teniendo en cuenta que el objetivo de esta tesis doctoral era obtener materiales compuestos de matriz metálica reforzadas con nanofibras de carbono (NFC), en este capítulo será recogido el estado del arte tanto de los materiales componentes de estos materiales compuestos, así como de los procesos que deben ser llevados a cabo para lograr el diseño final del material permitiendo a su vez la existencia de una buena interfase refuerzo/matriz, de tal manera que se garanticen tanto las propiedades físicas como mecánicas necesarias para su posterior aplicación a nivel industrial.

2.1. Materiales Grafíticos

2.1.1. Grafito

El grafito es un material que está compuesto por láminas de átomos de carbono (*Fig. 2.1*) en cuyo interior, dichos átomos se mantienen unidos por enlaces covalentes formando anillos de seis átomos de carbono, siendo la longitud del enlace C-C de 142pm ;Error! No se encuentra el origen de la referencia.. La distancia interatómica que presenta el sistema implica que existen enlaces múltiples entre los átomos de las capas o láminas, pudiendo extrapolarse que, el grafito tiene un sistema de electrones *p* deslocalizados en el plano de los anillos de C, al igual que ocurre en el caso del benceno, dando como resultado $1\frac{1}{3}$ enlaces netos entre cada par de átomos. La distancia entre las láminas de C es de 335pm [2,3], valor que es más del doble del correspondiente al radio de Van der Waals de un átomo de C, de modo que la atracción existente entre las capas es muy débil. La estructura cristalina más común del grafito es la hexagonal, alineándose las láminas alternadas en una disposición *abab*, de tal modo que si se miran las capas en secuencia, se ve que la mitad de los átomos de C están en línea con los átomos tanto del plano superior como inferior, y la otra mitad se encuentra situada encima y debajo del centro de los anillos.

La estructura laminar interna del grafito explica una de sus propiedades más interesantes: su capacidad para conducir la electricidad. En términos más específicos, la conductividad en el plano de las láminas es 5000 veces superior al valor obtenido en la dirección perpendicular a las mismas. Una situación semejante se observa en el caso del módulo elástico y la resistencia, siendo los valores en la dirección a de 1050 GPa y 106 GPa respectivamente, frente a los 36 GPa de módulo que se obtienen en el plano transversal (dirección c), ya que los enlaces que se forman en esta dirección son de tipo Van der Waals. Igualmente y debido a que las láminas de átomos de C pueden deslizarse unas sobre otras, el grafito es un excelente lubricante, además de poseer la capacidad de absorber moléculas de gas [4-7] debido al deslizamiento laminar.

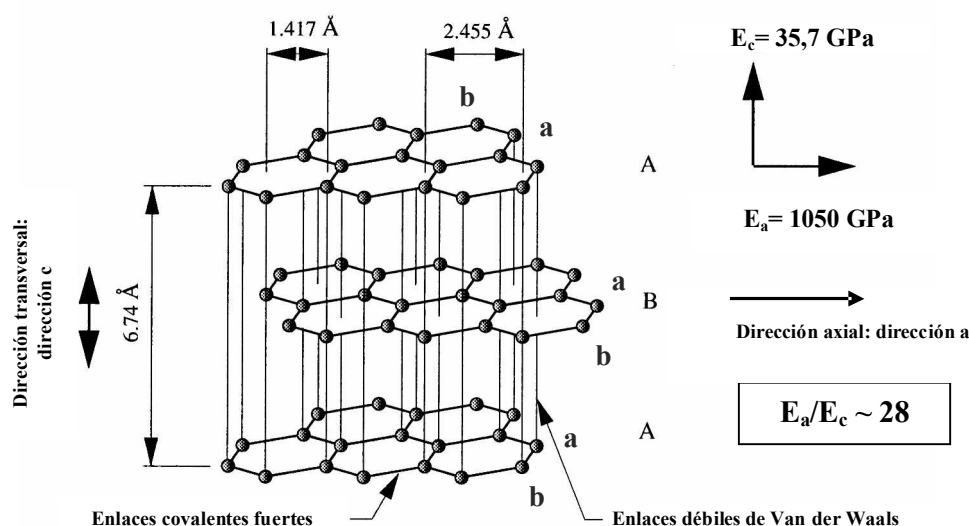


Fig. 2.1. Esquema de la estructura cristallográfica hexagonal que presenta el grafito [3].

De las formas alotrópicas del C [8], el carbono diamante es el más estable desde el punto de vista termodinámico, sin embargo, el grafito es cinéticamente más reactivo que él, debido a la pequeña separación existente entre las láminas de C de la estructura. Se sabe que el grafito es capaz de reaccionar con gran cantidad de elementos, desde los metales alcalinos hasta los halógenos y los halogenuros metálicos. En los productos de reacción resultantes se conserva, en esencia, la estructura cristalina del grafito, ya que los átomos o iones que se introducen en ella, se acomodan dentro de las capas en una relación estequiométrica. De este modo, los productos de reacción pueden ser descritos como compuestos de intercalación, debido a la inserción en las capas de átomos distintos a los que forman la estructura base.

El consumo de grafito a escala mundial va a ser tanto de origen natural como artificial. La mayor parte del grafito natural se extrae de minas del Lejano Oriente, siendo China, Siberia y las dos Coreas los principales productores, si bien, en América del Norte (Ontario) también existen depósitos importantes.

La síntesis de grafito artificial se lleva a cabo utilizando como materia prima C amorfo, aplicando el proceso Acheson, [9,10] en el cual se calienta coque pulverizado (C amorfo) en un horno eléctrico a 2500°C durante aproximadamente 300 horas, utilizando varillas de C como elementos de calentamiento. De este modo, se obtiene un material cristalino puro a partir de un polvo impuro, pudiendo asemejar la morfología resultante a la de un material que haya sido obtenido mediante sublimación. El C amorfo de partida se cubre con una capa de arena para impedir que se oxide a dióxido de carbono. El proceso no es muy eficaz ya que el horno eléctrico utilizado implica un consumo de energía elevado, sin embargo, en servicio, presenta menos problemas de operación que otros tipos de hornos. Gracias a los avances en tecnología química, los nuevos hornos producen menos contaminantes y utilizan energía con más eficiencia que sus antecesores.

Las aplicaciones de un material como el grafito son muy amplias, ya que posee unas excelentes propiedades, bien sea como lubricante o como conductor eléctrico y térmico. Además, recientes investigaciones le sitúan como un material precursor para la fabricación de otros, como pueden ser los nanotubos de carbono (NTC).

2.1.2. Nanofibras de carbono (NFC)

El carbono presenta distintas formas alotrópicas en función de la hibridación que presentan sus átomos dentro de la estructura del material, de modo que se puede considerar al fullereno como el precursor de los NTC [8], puesto que en ambos casos, los átomos de C presentan una hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3 , considerando su estructura como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos (*Fig. 2.2*). El descubrimiento de los NTC se produjo de modo accidental al intentar dopar con metales la estructura del fullereno, abriéndose de este modo un campo de investigación en torno a ellos, si bien no fue hasta que Iijima en 1991 descubrió los nanotubos de C

de pared múltiple (MWNT) [12] y los de pared simple (SWNT) en 1993 [13,14] cuando realmente se impulsó su estudio debido a las potenciales aplicaciones que presentaban [15].

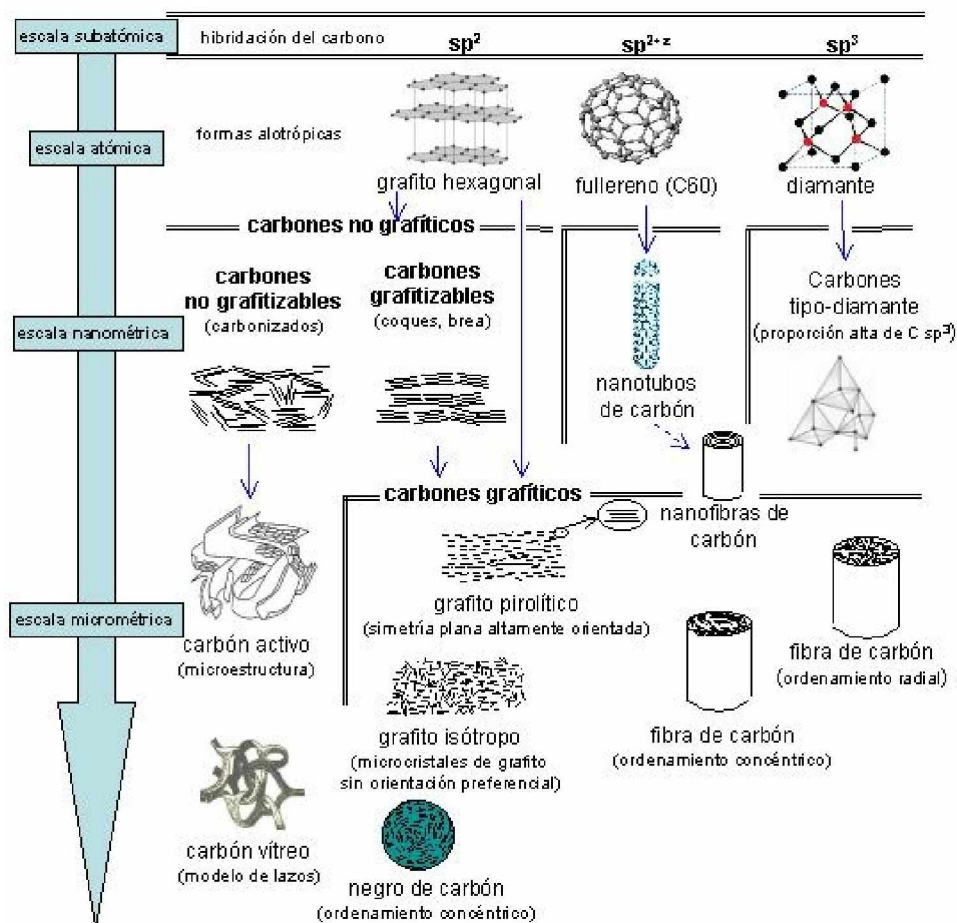


Fig. 2.2. Carbones y sus diferentes estructuras microscópicas [8].

Las nanofibras de carbono (NFC) son filamentos submicrométricos de estructura altamente grafitica, obtenidas por la interacción de distintos catalizadores con hidrocarburos gaseosos [2, 16, 17] cuyo crecimiento se produce en fase de vapor con un tamaño que las sitúa entre los NTC y las fibras de C comerciales, si bien el límite entre NFC y NTC multicapa no está claramente definido.

Las NFC presentan un diámetro comprendido entre 50 y 500nm y una longitud entre 50 y 100µm [17-19], pudiendo clasificarlas en función de la disposición de las capas de grafeno de las que están constituidas: disposición perpendicular con respecto a la dirección longitudinal de las NFC, disposición paralela y disposición oblicua (*Fig. 2.3*).

Las NFC del primer tipo se denominan platelet o “nanowires”, las del segundo tipo se denominan de tipo “ribbon” o cinta, y las del tercer tipo son denominadas de tipo “fishbone” o raspa de pescado [20,21].

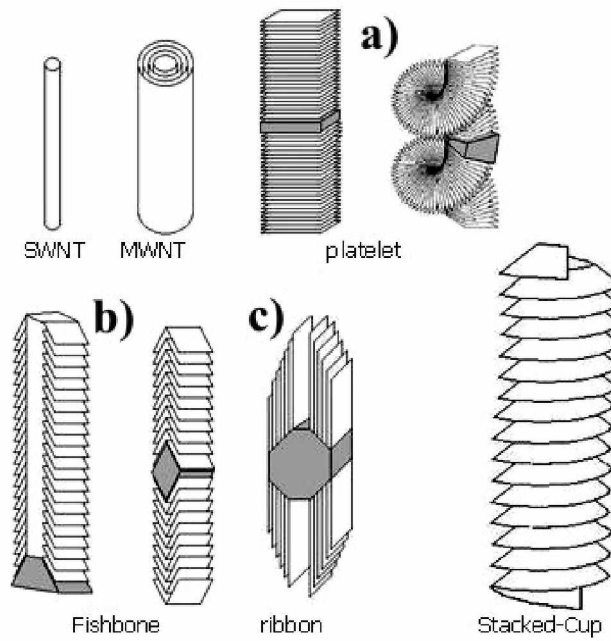


Fig. 2.3. Disposición de las capas de grafeno en las nanofibras de carbono: a) tipo nanowires, b) tipo ribbon y c) tipo fishbone [21].

Las NFC, debido a su estructura altamente gráfitica, a sus características morfológicas y a sus excepcionales propiedades mecánicas y de transporte tanto eléctrico como térmico, tienen un potencial excelente como material ingenieril.

2.1.2.1. Fabricación de NFC

Las técnicas de producción de NFC están siendo investigadas de forma intensiva desde hace más de treinta años, por investigadores como Hammer (1974), Endo (1985) y Yates (1986), si bien la tecnología de producción de este tipo de materiales data de 1889, cuando Hugues y Chambers [23] patentaron en EE.UU, la fabricación de filamentos de carbono utilizando un crisol de hierro y como gases precursores, hidrógeno y metano.

Las investigaciones llevadas a cabo en los años setenta permitieron proponer diferentes modelos de crecimiento de las NFC sobre partículas catalíticas metálicas. En 1972, Baker [24], estudió mediante microscopía electrónica, el crecimiento de filamentos de carbono en atmósfera controlada, realizando la pirólisis de acetileno sobre partículas de níquel. Como conclusión de estos trabajos propuso un modelo de crecimiento basado en la difusión de carbono a través de partículas catalíticas (*Fig. 2.4*). El proceso de crecimiento de los filamentos se detiene cuando la partícula catalítica es envenenada, es decir, cuando es recubierta por un exceso de carbono.

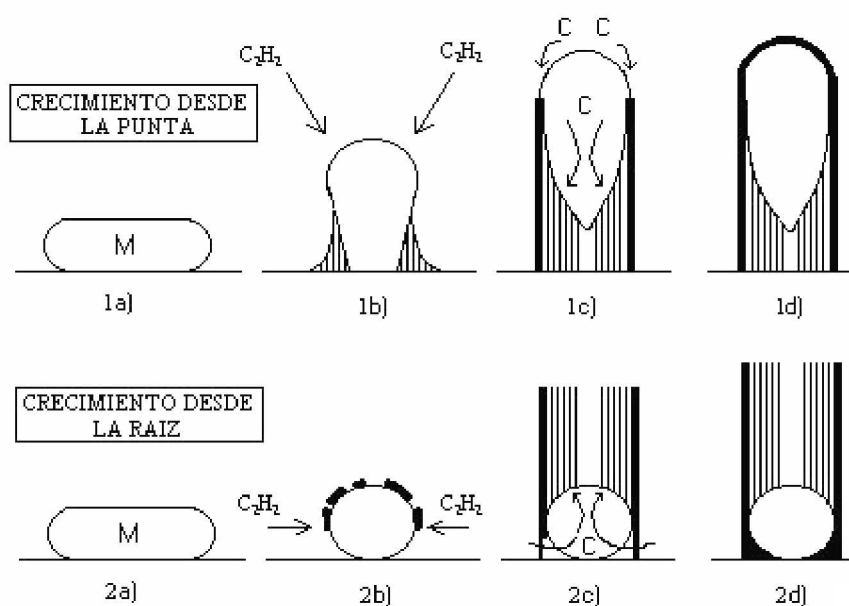


Fig. 2.4. Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas propuesto por Baker (1972) [24].

Algunos investigadores [25] han llevado a cabo excelentes estudios sobre crecimiento de filamentos de carbono, a partir de partículas catalíticas metálicas por microscopía electrónica de transmisión. De esta forma, Oberlin [26], propuso un modelo de crecimiento basado en la difusión de carbono alrededor de la superficie de las partículas catalíticas, en lugar de a su través, hasta que la superficie de las partículas es envenenada por un exceso de carbono (*Fig. 2.5*). Explicó también que la deposición pirolítica de carbono es responsable del engrosamiento de los filamentos, y que dicho proceso de engrosamiento es concomitante con el proceso de crecimiento, y en consecuencia muy difícil de evitar. Una vez que el proceso de crecimiento llega a su término, tiene lugar un proceso de engrosamiento pirolítico que es responsable de un aumento continuado del diámetro de los filamentos de carbono.

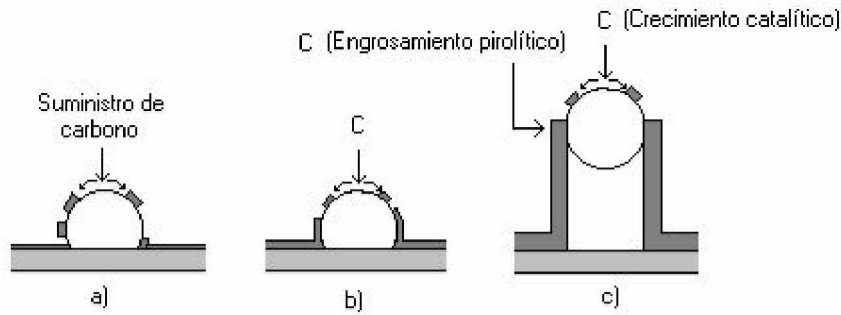


Fig. 2.5. Modelo de crecimiento y engrosamiento de filamentos de C sobre partículas catalíticas metálicas propuesto por Oberlin (1976) [26].

En los años ochenta varios grupos de investigación trabajaron sobre estas cuestiones, y quedaron establecidos dos modelos de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas a partir de hidrógeno y gases hidrocarburos a temperaturas de unos 1000°C. Tibbetts [27] en 1987 propuso un modelo de crecimiento vapor-sólido (VS) similar al de Baker [24]. En este modelo se considera que la partícula catalítica permanece en estado sólido y que el proceso de crecimiento se debe a un gradiente de concentración de carbono en el interior del catalizador. A finales de los ochenta Benissard y Gadelle [28,29] propusieron un modelo de crecimiento denominado vapor-líquido-sólido (VLS), en el que tiene lugar un cambio en el estado físico de la partícula catalítica.

En la actualidad la producción de NFC se lleva a cabo de forma masiva y en continuo a partir de la descomposición de gases hidrocarburos, lo que requiere del desarrollo de métodos apropiados para la introducción en el horno (Fig 2.6) de la cantidad deseada de partículas metálicas que catalicen el crecimiento de las nanofibras [18,30]. Existen dos métodos para que tenga lugar el proceso dentro del horno:

- Los productos catalíticos son vaporizados previamente y arrastrados, posteriormente, por un gas inerte al interior del horno.
- Los catalizadores son disueltos en un disolvente apropiado, y posteriormente, la disolución es introducida en el horno.

Se pueden utilizar diferentes compuestos químicos como fuente de partículas catalíticas metálicas para la producción en continuo de NFC, tales como compuestos inorgánicos y organometálicos (acetatos, nitratos, sulfatos, óxidos, titanatos, acetilacetatos,

cloruros, carbonilos, metallocenos y oxalatos). Se considera que las partículas catalíticas más adecuadas para la producción de NFC son metales de transición con número atómico entre:

- 21 y 30 como Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.
- 39 y 48 como Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd.
- 73 y 78 como Ta, W, Re, Os, Ir, Pt.

También es posible usar Al, Sn, Ce y Sb, si bien, las partículas catalíticas más adecuadas debido a la actividad que presentan son Fe, Co y Ni [31,32]. Usando combinaciones binarias de catalizadores se han obtenido resultados excelentes [31,33,34], observándose igualmente, efectos beneficiosos desde el punto de vista de la calidad y de la cantidad de las NFC producidas con el uso de combinaciones ternarias y cuaternarias de catalizadores [35].

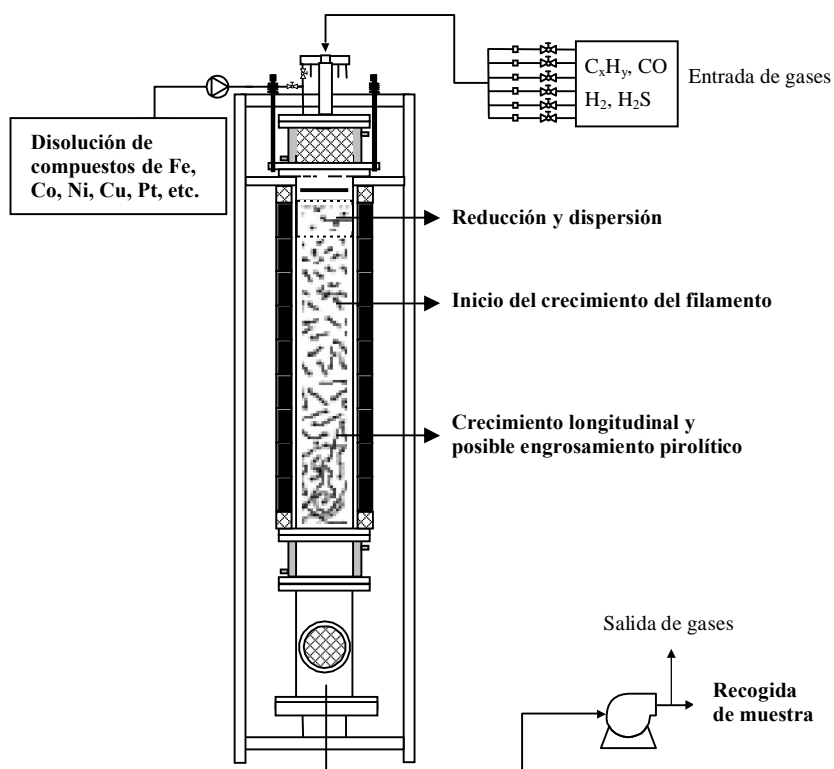


Fig. 2.6. Esquema de un horno de producción industrial para la fabricación de NFC.

Si bien es cierto que se ha conseguido optimizar el proceso de obtención de NFC desde el punto de vista de los catalizadores sobre los cuales tendrá lugar el crecimiento de las mismas, se considera necesario someterlas, posteriormente, a procesos de purificación.

Diversos autores han investigado sobre este tema, pudiendo determinar que este proceso se puede llevar a cabo, bien mediante tratamientos térmicos, bien mediante oxidación de las NFC con CO₂ en atmósfera de oxígeno [36], de manera que se homogeneíce el tamaño de las NFC y desde el punto de vista de la fabricación de materiales compuestos, se mejore la interacción entre la superficie de las NFC y la matriz.

2.1.2.2. Propiedades de NFC

Las características que poseen las NFC hacen de ellas un material con un gran potencial desde el punto de vista de la fabricación de materiales compuestos. Entre las principales propiedades que presentan las NFC se encuentran:

- Alta conductividad eléctrica.
- Alta conductividad térmica.
- Alta resistencia a la tracción.
- Alto módulo elástico.
- Baja densidad.
- Bajo coeficiente de expansión térmica.
- Son materiales reciclables.
- Propiedades anticorrosivas.
- Alta superficie específica.
- Gran capacidad de adsorción y de lubricación.

Todas estas propiedades hacen que las NFC sean utilizadas en numerosas aplicaciones dentro de diferentes sectores industriales.

2.1.2.3. Aplicaciones de NFC

Las principales aplicaciones de estos materiales están relacionadas con la introducción de las NFC en matrices poliméricas, ya que ejercen una doble función, por un lado, actuarán como refuerzo de la matriz, y por otro, aportarán al material compuesto sus propiedades térmicas y eléctricas. En la *tabla I.I*, se resumen las principales propiedades

conseguidas y mejoradas en materiales compuestos de matriz polimérica, utilizando NFC como material de refuerzo. Así mismo, se presenta una relación de los sectores industriales que podrían estar interesados en el desarrollo de este tipo de materiales [35]. Existen otra serie de aplicaciones relacionadas, principalmente, con el sector del almacenamiento de energía [36], las cuales requieren de procesos posteriores más complejos para adecuar las nanofibras de carbono a los requerimientos necesarios.

Tabla I.I. *Propiedades de materiales compuestos (MC) de matriz polimérica reforzados con NFC y los distintos sectores industriales en los que pueden ser aplicados*

PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITES	SECTOR INDUSTRIAL
Incremento de rigidez a baja densidad.	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de resistencia a tracción a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de la temperatura de distorsión térmica a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, electrónico, industria de componentes de procesos industriales
Estabilidad dimensional a cargas bajas	Automóvil, aeronáutico, eléctrico
Apantallamiento electromagnético con cargas, densidades y precio bajos	Eléctrico, automóvil, aeronáutico, defensa, telecomunicaciones
Reciclabilidad mejorada (cargas bajas, sin fibra de vidrio ni carbonatos)	Todos
Miniaturización (micromoldeado)	Eléctrico, médico, defensa, equipos de precisión.
Materiales con propiedades de transporte térmico diferentes a las de los materiales convencionales	Eléctrico, doméstico, piezas sometidas a rozamiento
Resistencia al desgaste	Transporte, maquinaria industrial
Absorción de ondas de radar	Defensa, turbinas de energía eólica
Propiedades eléctricas a cargas bajas (pintado electrostático, disipación de cargas estáticas)	Automóvil, aeronáutico, doméstico, electrónico
Mejora de la calidad superficial en comparación con polímeros tradicionales	Automóvil, marina, doméstico, muebles
Mejora de la eficiencia en RTM	Aeronáutica, energía eólica, defensa
Reducción del desgaste de equipos de procesado	Procesadores de polímeros

Existen otro tipo de aplicaciones potenciales para las nanofibras de carbono muy atractivas por el alto volumen de mercado o por su carácter innovador, si bien, la utilización de las mismas en este tipo de aplicaciones requiere de un abaratamiento tanto del proceso de producción del material, como de los posibles procesos posteriores de tratamiento superficial específicos para cada aplicación [37].

Las aplicaciones de los materiales compuestos en el sector de la construcción, suponen una parte muy significativa del mercado para este tipo de materiales, y dicha relevancia irá incrementándose en los próximos años. El mercado del cemento mejorado es especialmente importante para las estructuras de alto coste, donde el ciclo de vida del material es muy importante. Las NFC presentan ventajas particulares para este tipo de matrices debido a sus dimensiones, (ya que permiten la inclusión de las mismas durante el procesado del material), a su alto grado de enmarañamiento y a la posibilidad de formar agregados, pudiendo evitar la propagación de microgrietas. Otra de las propiedades que hacen atractivas a las NFC en el mercado de la construcción es su capacidad para impartir conductividad eléctrica a bajos niveles de carga y a sus propiedades anticorrosivas.

Otra posible aplicación de las nanofibras de carbono que está generando una gran controversia, es la relacionada con su capacidad para almacenar hidrógeno y metano [38-39]. La viabilidad de esta aplicación supondría una auténtica revolución en la industria del transporte. Para esta aplicación es necesario que el material presente una relación alta de superficie frente a volumen, así como de un control exquisito de sus propiedades estructurales. El pequeño diámetro de las NFC y la posibilidad de modificar su estructura variando los parámetros de fabricación del material, llevan a que parte de la comunidad científica sea optimista con respecto a esta aplicación, si bien el estudio del control exacto de la estructura de las NFC en función de los parámetros de fabricación es una tarea muy ambiciosa.

2.2. Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas son materiales con un tamaño de grano del orden de los nanómetros, cuyo confinamiento espacial es menor a los 100nm, al menos en una dimensión. En comparación con materiales de la misma composición, pero de tamaño de grano del orden de los micrómetros, este tipo de materiales exhiben propiedades mecánicas y químicas muy distintas [40-42]. Por ejemplo, las nanopartículas de metales muestran hasta cinco veces más dureza que los materiales normales. Este fenómeno se atribuye, en este tipo de materiales, a que entre el 10-50% de los átomos están situados en

regiones próximas a los bordes de grano, siendo a temperatura ambiente más resistentes que los granos mismos. Por otra parte, se ha demostrado que es posible modificar ciertas propiedades, como por ejemplo las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, químicas (reactividad) y mecánicas [43]. Así pues, es posible crear nuevos materiales, controlando sus propiedades al variar el tamaño de los granos y la manera en que éstos se ensamblan, lo que abre toda una nueva posibilidad de crear materiales con propiedades únicas o mejoradas.

Existen diversas formas de obtener nanopartículas metálicas, siendo las técnicas más comunes: condensación desde fase vapor, reacción química y molienda mecánica, escogiendo entre cada una de ellas en función de las propiedades requeridas para la aplicación final del material obtenido. Los agregados de átomos (clusters) son generalmente sintetizados vía condensación desde fase vapor, técnica que consiste esencialmente en la evaporación de un sólido metálico seguido por una condensación rápida con el fin de formar agregados de átomos metálicos con un tamaño de grano del orden de nanómetros [44]. Por este método es posible formar polvos metálicos o cerámicos nanoestructurados (nanopartículas), los cuales pueden ser utilizados, por ejemplo, en la fabricación de materiales compuestos (nanocomposites). La gran ventaja que presenta la utilización de este método frente a otros a la hora de obtener materiales metálicos pulverulentos se centra en el extremado bajo nivel de contaminación y la posibilidad de controlar el tamaño final de los agregados, al llevar a cabo la modificación de parámetros del proceso tales como la temperatura, el tipo de gas utilizado y la velocidad de evaporación. Además de lo señalado anteriormente, la técnica de condensación desde el vapor tiene las siguientes características:

- El tamaño y la limpieza de los agregados permiten que ciertas restricciones cinéticas y de equilibrio sean superadas, debido a la combinación de distancias de difusión cortas, elevadas fuerzas y superficies, e interfases limpias, lo que es compatible con la construcción de agregados (clusters).
- Una gran variedad de materiales pueden ser obtenidos aplicando esta técnica, incluyendo metales, aleaciones, compuestos intermetálicos, materiales cerámicos y semiconductores.
- La gran posibilidad para reaccionar, cubrir y mezclar “in situ” varios tipos de agregados con tamaños y morfologías distintas, creando un gran potencial en el

futuro desde el punto de vista de sintetizar una gran variedad de nuevos compuestos multicomponentes con microestructura de tamaño del orden de los nanómetros.

Las nanopartículas son partículas ultrafinas y como ya hemos indicado tienen un diámetro de 1 a 100nm, y sus propiedades son diferentes en relación a sus correspondientes macropartículas. La síntesis de nanopartículas es un campo de la química y de la física que va creciendo en concordancia con el desarrollo de la nanotecnología. Las propiedades de tamaño inducidas por las nanopartículas posibilitan el desarrollo de nuevas aplicaciones. En las últimas dos décadas, se han dedicado muchos esfuerzos en la síntesis de nanopartículas metálicas, debido a sus propiedades inusuales y a su potencial en aplicaciones ópticas, electrónicas, catalíticas, materiales magnéticos y nuevas aleaciones [43]. Con este fin, se han desarrollado una gran cantidad de métodos para la preparación de nanopartículas metálicas tales como la reducción fotolítica, reducción radiolítica, reducción mediante la extracción con solventes, método sonoquímico, técnicas de microemulsión, proceso de polyol, reducción con alcohol y la ablación láser entre otros [45-46].

De entre todos los metales que se usan en circuitos eléctricos modernos, el cobre es el más común debido a sus excelentes propiedades de conductividad eléctrica y su bajo coste. Lógicamente, el Cu es un componente esencial en el desarrollo de futuros nanodispositivos [47]. Las partículas de cobre tienen una considerable atención debido a sus propiedades catalíticas, ópticas y de conductividad. Su síntesis se ha llevado a cabo a través de varias rutas, incluyendo métodos de radiación, técnicas de microemulsión, técnicas supercríticas, reducción térmica, reducción sonoquímica, ablación láser, síntesis en fase vapor, deposición en fase vapor a vacío, reducción química, etc. Para evitar la oxidación del cobre, estos métodos se llevan a cabo normalmente en un medio no acuoso, a una baja concentración del precursor y bajo una atmósfera inerte (Ar, N₂ o H₂) [45].

El interés que ha suscitado la utilización de nanopartículas de Ni se debe a sus propiedades tanto conductoras como magnéticas [48-49], si bien las aplicaciones están estrechamente ligadas al tamaño de las mismas, así como su utilización como catalizador [30].

2.3. Tecnología de los recubrimientos

Una de las posibles vías de fabricación del material compuesto de matriz metálica es por fundición del metal y adición de la fase de refuerzo en esa etapa, pero la escasa mojabilidad existente entre la NFC y los metales en estado fundido dificulta su obtención por este método [50,51]. La adición de elementos como Mo, Cr, V, Fe, y Co, en porcentajes inferiores al 1% atómico, mejoraría el mojado entre la matriz y el refuerzo, pero sin ser suficiente como para considerar viable este proceso.

La escasa mojabilidad es destacable para las fibras de alta resistencia y/o de alto módulo, ya que sus planos grafiticos están alineados de forma paralela a la superficie de las mismas. Las aristas de los planos grafiticos poseen una mayor reactividad con el metal en estado fundido de la que presentan los planos grafiticos en si mismos. Sin embargo, las fibras con bajo módulo presentan una mejor mojabilidad al ser más reactivas. La reacción que tiene lugar entre los planos grafiticos y el metal en estado fundido, mejora el proceso de mojado, si bien, se producen carburos frágiles en la interfase del material compuesto, reduciendo la resistencia de las fibras por su degradación [52]. Esta falta de mojabilidad es la responsable de la descohesión existente de las fibras de carbono embebidas en la matriz de cobre, cuando el material compuesto por ejemplo, trabaja a elevadas temperaturas [53].

Debido a la falta de mojado y los problemas derivados de la fabricación de materiales compuestos Me/NFC, utilizando como matriz metales en estado fundido, se considera la mejor opción para llevar a cabo la fabricación de este tipo de materiales proceder al recubrimiento del sustrato.

El objetivo fundamental de los recubrimientos es la modificación de las propiedades de superficie de un material, dirigido a obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa-sustrato o, en otros casos, para realizar una función específica (recubrimientos funcionales). Se obtiene así, un “composite” en el que el material base o sustrato aporta unas características básicas, bien sea como soporte mecánico, o bien con unas propiedades específicas (resistencia mecánica, polarización magnética, etc.), mientras que el recubrimiento ofrece propiedades distintas, y a menudo muy superiores a las del propio sustrato sobre el que está depositado [54]. Es interesante señalar que en muchas

de las aplicaciones, la pequeña cantidad de masa contenida en el recubrimiento es suficiente para determinar las propiedades de todo el material compuesto.

Llevar a cabo la metalización de materiales cerámicos implica el que no puedan ser utilizadas técnicas electroquímicas debido a la falta de conductividad eléctrica que presentan este tipo de sustratos. Las técnicas que se describen a continuación permiten llevar a cabo el procesado de múltiples sustratos y distintos recubrimientos metálicos debido a su versatilidad, ya que en ningún caso es necesario que presenten conductividad eléctrica. La elección de una u otra técnica dependerá de las características requeridas para las potenciales aplicaciones de dicho material y de la viabilidad económica del producto final.

2.3.1. Deposición en fase vapor

Estas técnicas se clasifican normalmente en dos categorías, dentro de las cuales existen muchas técnicas de recubrimiento basados en los principios de transferencia de materia de una fuente a otra, y sus principales aplicaciones son la protección frente a la corrosión, oxidación y desgaste, así como la fabricación de componentes electrónicos y ópticos.

2.3.1.1. Deposición física

Aplicando la técnica de deposición física o “Physical Vapour Deposition” (PVD), la formación de depósitos metálicos o aleaciones se realiza mediante transporte y posterior condensación sobre la superficie del sustrato de los vapores obtenidos, bien por evaporación bien por sublimación a vacío, sin la necesidad de que se produzca una reacción química en la superficie del material a recubrir. En ellas, se parte del material sólido que se pretende depositar convirtiéndolo en fase vapor mediante calentamiento o bombardeo con partículas energéticas (iones, electrones, fotones) [55].

Entre estas técnicas se encuentran la evaporación térmica, pulverización catódica o sputtering y depósito por láser pulsado (PLD)

La técnica de deposición por láser pulsado (PLD) se basa en la capacidad de un haz láser para “arrancar” material de una superficie. Si bien, el equipo necesario para llevar

a cabo la deposición PLD, es una técnica sencilla, puesto que tan sólo se necesita un láser, una cámara de vacío, un sustrato y un blanco, se considera que es un proceso complejo debido a que en él intervienen distintos mecanismos físico-químicos que en conjunto reciben el nombre de ablación [56]. El material del que se quiere obtener el recubrimiento es enfocado por el haz de láser pulsado produciéndose una lámina o blanco. Esta ablación del blanco genera un plasma perpendicular a la superficie de dicho material, por lo que el sustrato se debe colocar enfrente y paralelo al mismo con el fin de que se produzca el crecimiento del depósito. La atmósfera de la cámara donde se sitúan tanto el blanco como el sustrato ha de ser controlada, fenómeno que se consigue realizando la síntesis en una cámara que se evacúe gracias a un grupo de bombeo a presiones de 10^{-8} a 10^{-6} mbar. Sin embargo, esta técnica presenta una limitación, ya que el láser no debe impactar de modo continuo sobre la misma área de la superficie del blanco, ya que se produciría un desgaste total en esa zona y el proceso terminaría. Para evitar este fenómeno es necesario mover el blanco o el haz, de forma que la ablación ocurra sucesivamente en puntos distintos del blanco y éste se vaya consumiendo de forma homogénea. La práctica habitual es la rotación del blanco, puesto que es la que mantiene las condiciones ópticas del sistema.

Cuando se trata de evaporar aleaciones y compuestos de varios elementos, pueden surgir problemas serios, ante la dificultad de conseguir la misma composición a lo largo de todo el depósito, e incluso por la falta de homogeneidad en la composición a lo largo del espesor, siendo necesario para este tipo de materiales aplicar la técnica de pulverización catódica o sputtering. En el caso de aleaciones y mezclas de elementos estos problemas suelen estar asociados a las diferencias en la presión de vapor de cada componente, lo cual implica que el componente más volátil será el primero en evaporar (o lo hace a una mayor velocidad), razón por la cual, el vapor condensado no tendrá la misma composición que presentaba el material de partida. Este hecho se conoce como evaporación incongruente. En general la técnica más apropiada para obtener una evaporación congruente de aleaciones y mezclas es la de sputtering o bombardeo iónico. Para llevar a cabo la formación de recubrimientos mediante la técnica de bombardeo iónico es necesaria la existencia de una diferencia de potencial entre dos electrodos así como la presencia de atmósfera de Ar. De este modo, se produce la ionización parcial de los átomos de gas, así como la aceleración de los mismos hacia el cátodo, donde se

sitúa el material a depositar. El ánodo puede estar formado por el sustrato a recubrir, aunque no siempre es así, ya que tan sólo es necesaria la existencia de un ánodo para conseguir la diferencia de potencial para llevar a cabo la deposición. Durante el bombardeo de los iones incidentes, estos alcanzan una energía suficientemente elevada como para provocar la interacción con la superficie del cátodo, a través del intercambio del momento cinético, y generar la salida a la superficie de los átomos metálicos con una energía muy superior a la que se consigue con los átomos evaporados térmicamente [57,58], debido a que se produce la liberación de átomos y de electrones retrodifundidos, emisión de Rayos X, generación de fotones, emisión de electrones secundarios y desorción de los átomos de gas sobre la superficie del cátodo. En el caso de que en la atmósfera se introduzcan gases reactivos la técnica recibe el nombre de sputtering reactivo. A diferencia de la evaporación térmica, la trayectoria de las partículas pulverizadas no es rectilínea ya que, a las presiones de trabajo (alrededor de 10^{-3} mbar), el recorrido libre medio es del orden de unos pocos mm. Los átomos evaporados pueden alcanzar al sustrato desde cualquier dirección después de sufrir una serie de colisiones en la atmósfera de sputtering, en las cuales sufren una pérdida de su energía inicial. Por tanto, los problemas de direccionalidad y los de homogeneidad del espesor de la capa depositada son menores que en el caso de utilizar la técnica de evaporación térmica.

Las principales aplicaciones de esta técnica son el desarrollo de componentes microelectrónicos, el recubrimiento de productos empleados en óptica, metalización de piezas de plástico empleadas en la industria del automóvil, soportes magnéticos, y ópticos para almacenar información, recubrimientos de elevada dureza para la fabricación de herramientas, etc [59-60].

2.3.1.2. Deposición química.

El proceso de deposición química o “Chemical Vapour Deposition” (CVD) consiste en la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para dar un producto sólido [61]. Los materiales de partida o fuentes precursoras utilizadas en esta técnica se encuentran en fase gaseosa (a veces en forma de líquido que pasa a estado de vapor), produciéndose la descomposición de algunos constituyentes de la mezcla gaseosa a alta temperatura. Las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso pueden ser de

descomposición térmica, reducción, oxidación o hidrólisis [62]. Los gases reactivos son introducidos por uno de los extremos del reactor y tanto los subproductos de la reacción como los gases que no han reaccionado son eliminados mediante un sistema de evacuación adecuado. Por tanto, para llevar a cabo este proceso es necesario contar con una fuente de gases precursores, una cámara en la cual se produzca la reacción y un sistema de salida de gases. El producto de reacción se condensa en forma de una película delgada sobre la superficie del sustrato dentro del reactor. Los gases precursores suelen ser gases inertes tales como el N_2 o el Ar y los gases reductores, el hidrógeno y una gran variedad de gases reactivos como el CH_4 , CO_2 , H_2O (g), etc.

Un aspecto importante de los procesos de CVD es la necesidad de que los gases precursores sean activados para que tenga lugar la reacción química, ya que en condiciones normales de trabajo (presión y temperatura) la velocidad de reacción suele ser muy baja. Es precisamente el método empleado en la activación de los precursores los que distinguen a las diferentes técnicas de CVD [63,64]:

- Activación térmica: Cuando se hace por calentamiento directo de los reactivos. Este calentamiento se puede llevar a cabo bien mediante una resistencia externa, bien por inducción de radiofrecuencia utilizando un sustrato conductor, o bien por radiación de infrarrojo mediante iluminación con lámparas de cuarzo. Atendiendo a la presión del reactor existen dos tipos de técnicas: presión atmosférica (“atmospheric pressure CVD” o APCVD) o presión reducida (“low pressure CVD” o LPCVD).
- Activación por plasma: En este caso la activación se produce mediante una descarga eléctrica o plasma (de tipo luminoso) producida por dos electrodos o una bobina de inducción situados en la zona de reacción. Entre estas técnicas se encuentran: PECVD (“plasma-enhanced CVD”) [65] y RPCVD (“CVD asistido por plasma remoto”).
- Activación por fotones: La activación se produce mediante la excitación de las moléculas reactivas por iluminación con fotones de energía elevada (luz ultravioleta producida por la lámpara de mercurio, photo-CVD o PCVD) o de intensidad elevada (radiación láser, láser-CVD).

2.3.2. Proyección térmica

Se denomina proyección térmica a un conjunto de procesos cuyos materiales de partida son alimentados en forma de polvo, cordón o varilla a través de una fuente de alta energía generada por una pistola, mediante la cual se calienta el material ya sea metálico, cerámico o polímero hasta temperaturas próximas a su punto de fusión. El material fundido parcial o totalmente adopta una morfología de pequeñas gotas (*Fig. 2.7*), las cuales son aceleradas mediante una corriente de gas y proyectadas sobre la superficie del sustrato donde impactan, adoptando la forma de finas partículas laminares que quedan adheridas a la superficie y entre ellas, según va creciendo la capa de depósito, y se solidifican [66].

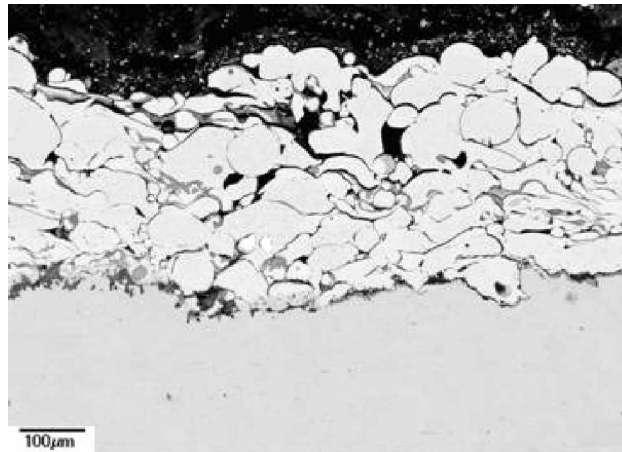


Fig. 2.7. Recubrimiento obtenido mediante la técnica de proyección térmica.

Entre las ventajas de la proyección térmica hay que citar la amplia variedad de materiales que pueden ser depositados, pudiendo, a priori, obtener depósitos de cualquier material que no se descomponga antes de la fusión, como ocurre con los materiales refractarios. Uno de los inconvenientes que presenta esta técnica es la direccionalidad en la trayectoria de las partículas fundidas durante el proceso de proyección, de modo que dificulta la aplicación de esta técnica para llevar a cabo el recubrimiento de piezas tridimensionales, desde el punto de vista de obtener depósitos homogéneos y continuos a lo largo de la superficie de las mismas. Debido a ello y con el fin de obtener recubrimientos óptimos, se deben realizar varias pasadas de la pistola o antorcha de plasma sobre la superficie a recubrir.

Las principales aplicaciones de los recubrimientos así obtenidos consisten en protección frente al desgaste, frente a la corrosión, lubricación de materiales sólidos y protección térmica de implantes médicos [67-69].

Existen distintos procesos de activación de las partículas en el plasma, que permiten clasificar las diferentes técnicas de proyección térmica en dos grandes grupos: a) Las técnicas de “antorcha”, basadas en la combustión de gases a altas temperaturas y, a menudo, a altas presiones, y b) las técnicas de arco, basadas en una descarga en arco eléctrico de alta intensidad. Atendiendo a la fuente de energía empleada en el proceso, la técnica de proyección térmica se puede clasificar en:

- Proyección de baño fundido. Mediante una corriente de gas precalentado el material a depositar, el cual ha sido calentado a temperatura próxima a su punto de fusión, proyecta sobre la superficie del sustrato.
- Proyección por arco. En este caso, el material a proyectar se localiza como dos hilos que bien pueden ser del mismo material o de materiales diferentes entre los que se establece un arco eléctrico fundiéndose los extremos de los mismos, siendo la corriente de gas la encargada de impulsar las pequeñas gotas del material a la superficie del sustrato.
- Proyección por llama. En este caso una llama de “oxi fuel” es la encargada tanto de calentar el material a proyectar como de proyectarlo sobre la superficie del sustrato.

HOVF o proyección por llama a alta velocidad es una variante de este tipo de proyección. En este caso se emplea una cámara de combustión en continuo, en la cual se genera una alta presión de tal forma que a través de la boquilla de salida se genera una corriente de gas a alta velocidad.

- Proyección por plasma. El material en forma de polvo se calienta con un chorro de plasma y es arrastrado por un gas inerte (Ar o He) hasta el punto de inyección, pudiéndose realizar tanto en aire o en cámara con atmósfera controlada.

2.3.3. Técnicas en las que se parte de soluciones sólidas

2.3.3.1. Electrodeposición

El proceso de la electrodeposición consiste en la descarga de un metal sobre un electrodo (cátodo), el cual está en contacto con una disolución (electrolito) que contiene fundamentalmente los iones del metal a depositar. A través del sistema se hace pasar una corriente continua, lo que implica que el otro electrodo (ánodo) se disuelva, pasando así iones a la disolución y de ahí a la superficie del cátodo [70]. Los iones del metal pueden estar en forma simple, como por ejemplo Ni^{2+} o Cu^{2+} o bien en forma de iones complejados. Independientemente de la forma iónica en que se encuentren los iones metálicos, al aplicar la diferencia de potencial entre los electrodos, los iones presentes en el baño, migrarán hacia un electrodo u otro en función de su carga.

De este modo, los iones metálicos se dirigen al cátodo (electrodo positivo), y los aniones hacia el ánodo (electrodo negativo) (Fig. 2.8). Esta técnica para que tengan lugar requiere de fenómenos electroquímicos, es decir, las reacciones de oxidación (en el ánodo) y de reducción (en el cátodo), así como el paso de corriente eléctrica. Al mismo tiempo que ocurren estas reacciones se producen fenómenos electroquímicos mucho más complicados, ligados a la existencia de la doble capa, en los que intervienen tanto la polarización, como sobretensión y difusión.

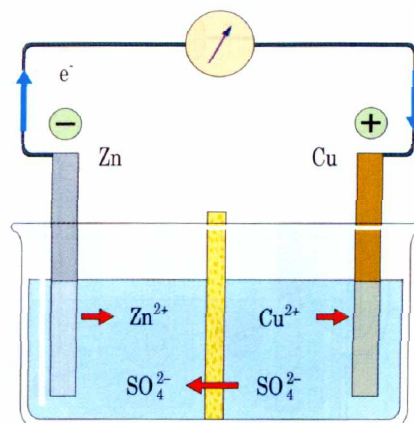


Fig. 2.8. Esquema de la pila Daniels, en la cual se observa el movimiento de los electrones así como los procesos catódicos y anódicos que tienen lugar.

Una de las ventajas que presenta esta técnica es el acabado superficial de las piezas, lo que implica la eliminación de la etapa intermedia de pulido, reduciéndose por consiguiente la pérdida del metal depositado y por tanto el coste del producto final.

La electrodeposición de recubrimientos metálicos es una técnica que se utiliza en un amplio número de sectores industriales, desde la automoción hasta la fabricación de herramientas, joyería y sistemas de comunicación. Los depósitos de níquel han sido los

que mayor interés han generado, sin embargo, desde hace unos años, se ha producido un aumento en la obtención de recubrimientos de cobre, zinc, cadmio, estaño, rodio, etc, tanto desde el punto de vista decorativo como de protección.

2.3.3.2. Electroless o reducción autocatalítica

Por ser la reducción autocatalítica o electroless la técnica utilizada en el presente trabajo de investigación, se considera conveniente dedicarle un apartado más amplio, con el fin de describir con más profundidad tanto sus mecanismos y como las posibles aplicaciones. Estudios previos realizados sobre la obtención de recubrimientos de Cu [71–75], concluyen que el proceso de electroless es el que aporta los mejores resultados desde el punto de vista de la obtención de los recubrimientos metálicos de Cu sobre NFC.

La **reducción autocatalítica** o **electroless** es una técnica, a través de la cual se obtienen depósitos metálicos mediante una reacción redox, que tiene lugar en el seno de la disolución entre los iones del metal a depositar y el agente reductor, sin el aporte de corriente externa. El recubrimiento sólo se forma sobre la superficie del sustrato a recubrir y no en toda la extensión que esté en contacto con la solución (ej: las paredes del recipiente donde se produce la reacción). El proceso de metalización es autocatalítico, ya que una vez que el metal empieza a depositarse, éste será el encargado de catalizar la reacción de reducción.

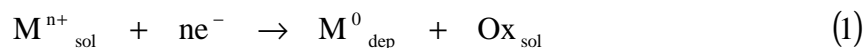
El término electroless fue utilizado por primera vez por Brenner y Riddell [76] en 1946, los cuales llegaron a conseguir las mejores condiciones para obtener recubrimientos de aleaciones de níquel y cobalto sin utilizar una fuente externa de corriente eléctrica. Realmente, los primeros depósitos de níquel se obtuvieron en la primera mitad del siglo XX. En 1916, Roux [77] realizó la primera patente del baño de metalización, no obstante, dicho baño no era estable y formaba depósitos sobre cualquier superficie en contacto con la solución. A principios de la segunda mitad del siglo XX aparecen las primeras aplicaciones comerciales para recubrimientos de cobre obtenidos mediante la técnica de electroless [78].

2.3.3.2.1. Mecanismo general

La reducción autocatalítica ocurre mediante un mecanismo electroquímico, en el cual la reacción catódica y anódica se producen de forma simultánea. La reacción catódica da lugar a la deposición del metal, por reducción de los iones metálicos presentes en el baño de metalización, mientras que la reacción anódica consiste en la oxidación del agente reductor [79,80]. Las condiciones electroquímicas para que tenga lugar la deposición del metal vienen influenciadas por dos factores:

- Los potenciales de reducción de los reactantes. El agente reductor debe tener un potencial menor que el potencial del metal a depositar.
- La cinética de la reacción. La velocidad de las reacciones de oxidación y reducción debe ser la adecuada, con el fin de obtener un recubrimiento homogéneo, uniforme y libre de porosidad provocada por la existencia de burbujas de hidrógeno en el interior del depósito.

Así, la reacción global de la reducción autocatalítica puede describirse como la combinación de las dos reacciones antes mencionadas:



donde M^{n+} son los iones del metal en solución, M el metal en estado sólido y Ox el producto de oxidación del agente reductor.

La reacción global del proceso de electroless para el caso de que el metal a depositar sea el Cu es la siguiente:



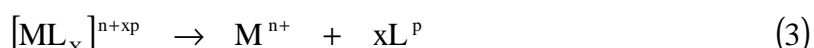
El mecanismo de las semireacciones catódica y anódica que tienen lugar en la etapa de metalización es distinto, por ese motivo van a ser explicados por separado.

A. Reacción Catódica

La velocidad a la que tiene lugar la reacción catódica va a estar condicionada por 3 factores, la concentración tanto de los iones metálicos como del agente complejante utilizado, el pH del baño de metalización y, el tipo y concentración de los aditivos presentes en dicho baño.

Los iones metálicos suelen estar complejados con un ligando, L, siendo la función principal del agente complejante la de reducir la concentración de los iones metálicos libres en el medio, evitando su precipitación en el seno de la disolución. Por tanto, la reacción catódica implica la reducción de los iones complejados del metal pudiendo describirse el mecanismo a través de varias etapas:

- Formación de las especies electroactivas, M^{n+} , por disociación del complejo $[ML_x]^{n+xp}$:

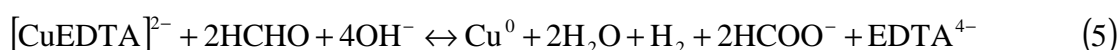


- Transferencia de carga desde la superficie catalítica a la especie electroactiva M^{n+} :



donde p es la carga del ligando L, n es la carga del ión metálico y (n + xp) es la carga del ión metálico complejado.

En el caso específico de la obtención de recubrimientos de Cu, el agente complejante es el EDTA. En el caso de que los iones estén complejados, la reacción global para obtener las especies electroactivas sería:



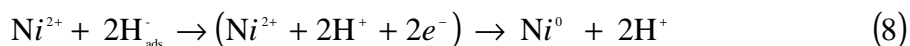
La reacción catódica es la reducción de los iones Cu^{2+} , presentes en la superficie del sustrato a recubrir, a su estado fundamental, formulándose de este modo:



Para el caso de obtener recubrimientos de Ni, la concentración de hipofosfito sódico determina el espesor de los depósitos obtenidos, ya que este reactivo será el que sufra la reacción de oxidación, como veremos más adelante:



Sin embargo, y aunque la reacción global se pueda describir siguiendo la *ecuación 7*, la reducción de los iones de Ni^{2+} van a estar asociados a la existencia de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie del sustrato a recubrir, procedente de la reacción de oxidación [81]:



B. Reacción Anódica

Los principales factores que influyen en la velocidad de oxidación del agente reductor son el pH y los aditivos del baño de metalización. Los iones OH^- participan en la reacción de transferencia de carga, por lo que el efecto del pH es muy significativo. La reacción de oxidación del agente reductor ocurre a través de dos pasos elementales:

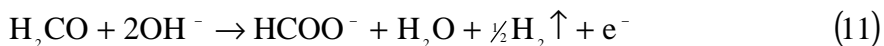
- Formación de las especies Red'' , normalmente a través de un intermedio Red' :



- Transferencia de las especies electroactivas a la superficie catalítica :



La reacción anódica más estudiada, en el caso de metalización de Cu mediante el proceso de electroless, es la oxidación del formaldehído, el cual se utiliza como agente reductor de los iones Cu^{2+} . La reacción global que tiene lugar en la oxidación del formaldehído se puede formular de la siguiente forma:



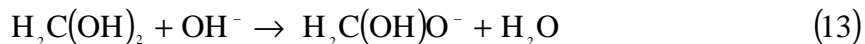
El mecanismo de esta reacción implica una serie de etapas elementales:

- Formación de la especie electroactiva Red'' en tres etapas:

1. Hidrólisis del formaldehído formándose metilenglicol:



2. Disociación del metilenglicol para dar el intermedio Red' :



3. Adsorción del intermedio Red' sobre la superficie del sustrato mediante una deshidrogenación para dar la especie Red'' :



- Oxidación de la especie electroactiva Red":

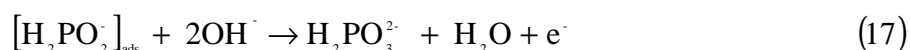


Para el caso de obtener recubrimientos metálicos de Ni, el proceso de electroless implica que dichos depósitos vayan asociados a la existencia de P, el cual procede del hipofosfito sódico responsable de la reacción anódica que tiene lugar durante el proceso de metalización. En este caso no se forma la especie Red', sino que a partir del hipofosfito se forma la especie Red'' mediante el siguiente mecanismo:

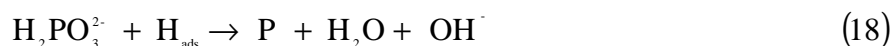
- Formación de la especie Red":



- Oxidación de la especie Red":



La existencia de P en los depósitos se debe a la codeposición del mismo con el Ni ya que se produce la reacción entre la especie Red'' con los átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie del sustrato a recubrir:



2.3.3.2.2. Baños de metalización

Los baños utilizados en la reducción autocatalítica son bastante complejos, ya que en su composición, además de los correspondientes iones del metal a depositar y el agente reductor, intervienen una serie de aditivos que contribuyen a darles características de fiabilidad de uso, duración y constancia en la composición del depósito metálico obtenido. Para formular un baño adecuado, con el fin de conseguir la correcta deposición de los metales, es preciso tener en cuenta los componentes químicos, siendo los más influyentes, tanto en la deposición como en la morfología del depósito obtenido, los siguientes [82,83]:

- Los iones metálicos son introducidos en el baño en forma de sales metálicas, proporcionando el metal a depositar sobre la superficie del sustrato. Una alta

concentración de iones metálicos favorece la velocidad de deposición, pero en contrapartida, la estabilidad del baño puede verse comprometida.

- El agente reductor reduce los iones metálicos de la disolución a su estado atómico. La característica primordial que debe cumplir un agente reductor, utilizado en un baño de electroless, es la de ser capaz de reducir al ión metálico a su estado atómico y no reducirlo meramente a un compuesto intermedio, y al mismo tiempo, debe dejar actuar al metal como autocatalizador, permitiendo que la reacción se produzca autocatalíticamente.
- El agente o los agentes complejantes deben evitar la formación de hidróxidos metálicos y su posterior precipitación, ya que se trabaja en un medio fuertemente alcalino. En el caso de trabajar en medios ácidos, con un agente reductor estable en ese medio, los agentes complejantes evitarán la formación de lodos procedentes de las sales de metal insolubles, actuando como un regulador de pH o tampón. Los agentes complejantes que podrían ser utilizados en este tipo de baños son: cianuros, amoniacos y aminas, tartratos alcalinos, ácido etilendiamintetra-acético (EDTA) y otros semejantes.
- Los agentes estabilizantes prolongan la vida industrial del baño de metalización haciéndolo más estable, ya que disminuye el potencial de descomposición del mismo. Entre estos compuestos cabe citar los siguientes: tiourea, cianuros, sulfuros, gelatina, dextrina, compuestos de mercurio y de plomo y compuestos orgánicos heterocíclicos. La concentración del agente estabilizante puede influir en la velocidad de deposición del metal, de tal manera que una concentración elevada de éste, suficiente como para estabilizar la disolución, puede disminuir la velocidad de deposición del metal. Para controlar la velocidad de deposición es conveniente añadir el agente estabilizante, en función de las variaciones de los otros parámetros que pueden afectar a esa velocidad, tales como pH o la temperatura.

2.3.3.2.3. Electroless en superficies no catalíticas

Se conocen como sustratos no catalíticos a cualquier material metálico, polimérico, cerámico o compuesto que sea incapaz de catalizar la reacción de reducción, la cual

es imprescindible para llevar a cabo el proceso de electroless. Esta característica hará necesario realizar previamente, un tratamiento superficial del sustrato a recubrir [84-86].

En primer lugar se realiza una etapa de pretratamiento o de oxidación superficial, con la cual se pretende eliminar los posibles agentes contaminantes de la superficie tales como lubricantes, partículas procedentes del proceso de fabricación del material, óxidos y productos de corrosión. Con este pretratamiento además de limpiar, se consigue modificar ligeramente la superficie del sustrato, mejorando así, la mojabilidad y adhesividad entre el material base y el recubrimiento. Así mismo, se consigue un aumento de la rugosidad superficial, aumentando los puntos de anclaje para las especies que actúan como activadores. Esta etapa puede llevarse a cabo con una gran variedad de reactivos químicos, tanto como sustratos no catalíticos existen, si bien, los más utilizados son disolventes orgánicos y disoluciones o muy ácidas o muy básicas. Así mismo, se puede llevar a cabo esta etapa modificando parámetros como la temperatura y el pH de los baños utilizados. En la *tabla I.II* se muestran las condiciones de trabajo que han sido empleadas por varios autores a este respecto tanto sobre NFC como sobre NTC, pudiendo observar las modificaciones tanto de los reactivos como de las condiciones de trabajo en función del material metálico a depositar.

Tabla I.II. Pretratamientos utilizados en la obtención de recubrimientos metálicos obtenidos mediante el proceso de electroless sobre NFC y NTC.

Material	Reactivo Pretratamiento	Surfactante	pH	T (°C)
Co + MWCNTs[87]	K ₂ Cr ₂ O ₇ +H ₂ SO ₄	No	9	35
Ag + MWCNTs [88]	H ₂ SO ₄ +HNO ₃ (1:3)	No	8.5	20
Cu+ MWCNTs [89]	H ₂ SO ₄ +HNO ₃ (3:2)	No	7	25
Cu+ MWCNTs [90]	H ₂ SO ₄ +HNO ₃	No	12.2	-
Cu+ MWCNTs [91]	HNO ₃	PDMA	-	60
Cu+ VGCNFs [92]	No	PAA+US	13	25
Cu+ VGCNFs [93]	No	No	-	65
Cu+ VGCNFs [94]	H ₂ SO ₄ +HNO ₃ (3:2)	No	12	25
Ni+ MWCNTs [89]	H ₂ SO ₄ +HNO ₃ (3:2)	No	8.25	25
Ni+ VGCNFs [95]	HCl 1h	No	8.25	25
Ni+ VGCNFs [96]	No	PAA+US	9	35
Ni Fe Co P+ VGCNFs [97]	HNO ₃	SDS	-	80

La etapa de activación es quizás la más importante de todo el proceso de electroless, ya que con ella se consigue hacer catalítica la superficie del sustrato mediante la producción de pequeños núcleos de un metal noble (del grupo VIIIB), los cuales actúan como centros activos facilitando la deposición del metal. El metal que forma estos centros activos tiene que tener orbitales d o s parcialmente ocupados, que le permitan generar enlaces con el agente reductor adsorbido en la superficie del sustrato durante la etapa de metalización. Los métodos comúnmente empleados para llevar a cabo la transformación de la superficie del sustrato son:

- Activación en dos etapas. La primera etapa es la sensibilización de la superficie, mediante la inmersión del sustrato en una solución de SnCl_2 , de modo que las partículas de Sn^{2+} quedan adheridas a la superficie formando una capa uniforme. Después de sensibilizar, el sustrato se lava con agua destilada para eliminar los posibles restos de disolución de sensibilización y se introduce en la solución de activación, compuesta de PdCl_2 . Los iones Pd^{2+} son reducidos a Pd^0 por los iones Sn^{2+} , los cuales se oxidan a iones Sn^{4+} . Mediante este procedimiento se obtienen núcleos de Pd^0 que favorecen la adhesión del recubrimiento metálico sobre la superficie a recubrir. El esquema de este proceso es el mostrado en la *figura 2.9a*.
- Activación en un paso. En este caso se utiliza un único baño de activación compuesto de SnCl_2 y PdCl_2 , formándose simultáneamente, núcleos catalíticos de estaño y paladio, protegidos por una película de estaño. De la misma manera que en el caso de realizar la activación superficial en dos etapas, las partículas de Sn^{2+} provocan la reducción de los iones Pd^{2+} a Pd^0 . Los iones Sn^{4+} obtenidos del producto de la oxidación del Sn^{2+} , actúan como agentes tensoactivos, facilitando la adsorción de los iones Pd^0 sobre la superficie del sustrato. En el baño de activación debe haber una cantidad suficiente de iones Sn^{2+} para reducir todos los iones de Pd^{2+} (en general el número de iones estaño es entre 50 y 100 veces superior al del paladio). Generalmente, cuando se activa el sustrato mediante un sólo paso, se realiza una etapa posterior denominada aceleración, cuyo objetivo radica en la eliminación de parte de los iones estaño que rodean los átomos de paladio, aumentando de esta manera su actividad catalítica. Estas disoluciones suelen estar formadas por compuestos que disuelven o complejan las especies Sn^{2+} y Sn^{4+} (*Fig.2.9b*).

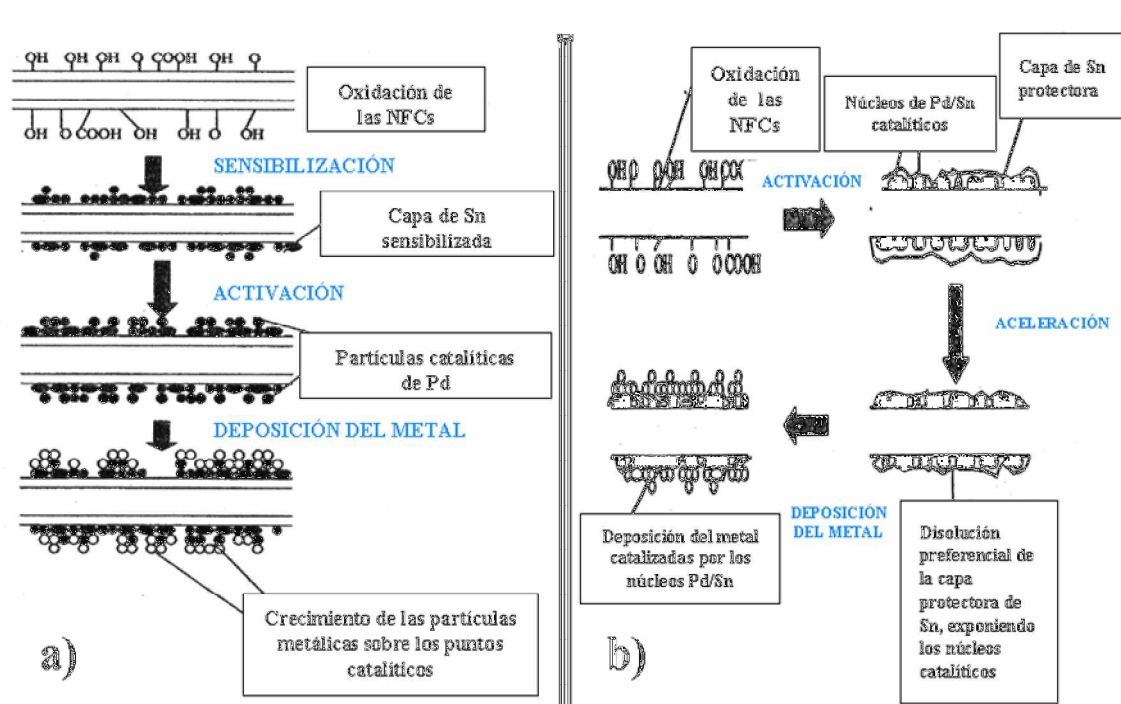


Fig. 2.9. Esquema del proceso de activación superficial para el caso de sustratos no catalíticos realizado en: a) dos etapas y b) una etapa.

2.3.3.2.4. Propiedades de los recubrimientos

En general, los recubrimientos obtenidos mediante reducción autocatalítica son uniformes y homogéneos, formados por cristales muy finos y poseen una elevada adherencia con el sustrato [98]. Una característica común a casi todos los recubrimientos obtenidos por esta técnica, es la presencia de hidrógeno en el depósito, como consecuencia del desprendimiento producido durante la oxidación del agente reductor. Esto implica una disminución de la ductilidad del recubrimiento final, provocada por la incorporación de burbujas de gas al depósito a través de dos mecanismos:

- Las burbujas de H_2 quedan retenidas en los límites de grano, actuando como concentradores de tensiones, potenciando la formación y propagación de grietas.
- Las burbujas de menor tamaño, queden retenidas en el interior del grano sirviendo de obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, aumentando la dureza del material.

Los factores que más influyen en las propiedades de los depósitos obtenidos son:

- Velocidad de metalización. Una excesiva velocidad de metalización da lugar a recubrimientos con baja adherencia, una alta porosidad y mayor fragilidad. Algunos componentes de la disolución de metalización pueden mejorar las propiedades del depósito sin afectar la cinética del proceso.
- Distribución de núcleos activos. Una distribución homogénea de estos núcleos, favorece un depósito uniforme por toda la superficie del sustrato. Cuando la superficie no es conductora, la reducción del metal se produce sólomente junto a los núcleos activos, en cambio si la superficie es conductora, el inicio de la metalización puede producirse sobre zonas próximas a ellos.
- Temperatura y pH. Estas variables condicionan en gran medida la cinética del proceso de electroless, por lo que hay que ajustarlas de tal manera que la cinética del proceso no sea muy elevada, evitando así depósitos con malas propiedades.

Las principales ventajas que ofrece este proceso de metalización frente a otras técnicas de recubrimiento, se centran por un lado en las características del mismo y por otro en su procesado, de manera que los recubrimientos obtenidos mediante esta técnica se caracterizan por:

- Gran uniformidad del recubrimiento sobre toda la superficie.
- Depósitos menos porosos, proporcionando una mejor barrera contra la corrosión.
- Posibilidad de recubrimientos de superficies con formas complejas, sin alterar la uniformidad del recubrimiento.
- Posibilidad de ahorro energético, puesto que el proceso de recubrimiento sólo requiere los reactivos químicos necesarios para producir las reacciones correspondientes sobre la superficie del sustrato sin la aplicación de corriente externa.

Los campos de aplicación de los recubrimientos obtenidos por la técnica de electroless son muy amplios, entre los que cabe destacar los siguientes: anticorrosión, decorativos, y recubrimientos funcionales (electrotecnia, antifricción y soldadura). Los recubrimientos de Cu obtenidos mediante la técnica de electroless son empleados principalmente en aplicaciones eléctricas y electrónicas, además de con fines

mecánicos [99]. Algunos ejemplos de las aplicaciones más habituales de este tipo de recubrimientos son las siguientes:

- En el proceso de fabricación de circuitos impresos, denominado metalización a través de huecos (“Plating through holes”, PTH). En la fabricación de contactos eléctricos.
- Como barrera a las interferencias producidas por campos electromagnéticos.
- En recubrimientos de cables de acero, para la fabricación de cables eléctricos de alta tensión.
- Dentro de industria de la pintura los recubrimientos de cobre suponen un incremento de la ductilidad, facilitando su posterior gravado.

El electroless de níquel se emplea en diferentes tipos de industria [100], como por ejemplo la industria aeroespacial, por sus propiedades anticorrosivas, en la industria automovilística por sus propiedades frente al desgaste (mediante tratamientos térmicos pueden obtenerse valores de dureza próximos a 1000 HV₁₀₀), también es utilizado en la fabricación de discos de memoria para ordenadores, además de otras aplicaciones como por ejemplo:

- Industria petrolífera: se utiliza en equipamientos para la producción de petróleo, ya que se mejora la vida de los equipos y permite reemplazar aleaciones caras, lo que supone una reducción en los costes de aplicación. Los principales componentes sobre los que se aplica son válvulas, bombas, válvulas de seguridad, herramientas, etc.
- En utensilios y herramientas, puesto que proporciona elevada dureza, resistencia al agua y facilidad de limpieza, por lo que se utiliza en utensilios para la industria alimenticia.
- Equipamientos en la industria química, como por ejemplo en recubrimientos de vasijas para el transporte de líquidos corrosivos, gases licuados, plásticos, ácidos, álcalis y componentes de energía nuclear, ya que los recubrimientos de níquel ofrecen una buena resistencia química excepto a sales y ácidos fuertemente oxidantes. Se utiliza también para válvulas, tanques interiores, equipos de mezcla e intercambiadores de calor, turbinas, etc. En la industria del plástico se utiliza como recubrimientos de moldes, para aumentar el mojado y la lubricidad.

2.3.3.3. Pirólisis térmica

Mediante esta técnica lo que se intenta conseguir es el recubrimiento de una superficie mediante depósitos metálicos [101,102]. Se parte de una disolución que contiene el metal del que se va a obtener el recubrimiento, por lo que será importante que el reactivo de partida sea fácilmente soluble en agua o en un alcohol. Ese metal se incorpora a la superficie mediante anclajes de tipo físico y químico.

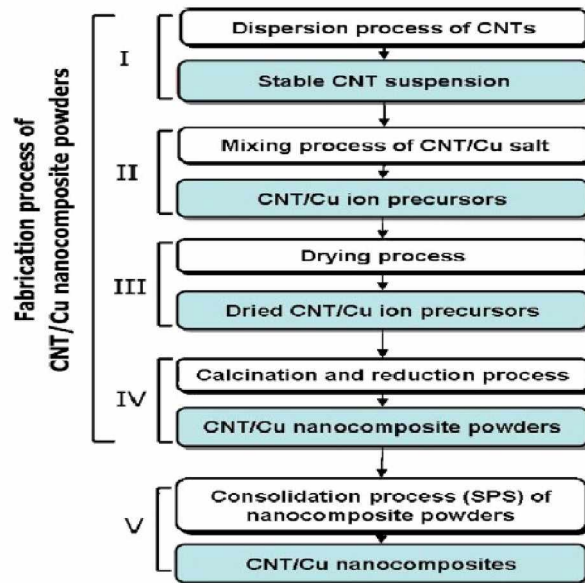
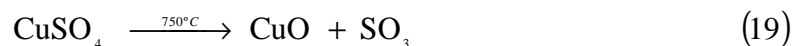
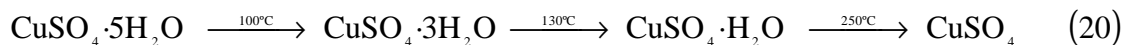


Fig. 2.10. Esquema del proceso de pirólisis térmica seguido en la fabricación de materiales compuestos Cu/NTC [101].

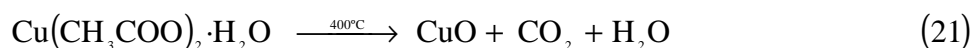
Mediante la técnica de pirolisis térmica, el metal se oxida sobre la superficie a temperaturas próximas a los 400°C. La obtención del metal en forma reducida sobre la superficie a recubrir se obtiene mediante técnicas de reducción. De este modo, lo que se consigue es la descomposición del compuesto en el óxido del metal correspondiente sobre la superficie del sustrato. Si partimos del sulfato de cobre, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



El sulfato de cobre comercialmente viene hidratado como $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Las moléculas de agua se pierden en el calentamiento según la siguiente reacción:



Si partimos del acetato de cobre entonces la reacción que tiene lugar es la siguiente:



El CuO se reduce fácilmente con H_2 . La reducción tiene lugar en un reactor por el que circula en su interior una corriente hidrógeno, donde tiene lugar la siguiente reacción:



A modo de resumen de las dos técnicas que han sido utilizadas para obtener recubrimientos en el desarrollo de este trabajo de investigación, se presenta la *tabla I.III*. En ella se establece una comparación entre los factores a tener en cuenta en cada una de ellas a la hora de obtener depósitos metálicos sobre la superficie del sustrato.

Tabla I.III. Comparación de los factores a tener en cuenta en los procesos de recubrimiento utilizados.

	ELECTROLESS	PIRÓLISIS TÉRMICA
FACTORES	Velocidad de metalización.	Solubilidad del reactivo.
	Distribución de núcleos activos.	Temperatura y tiempo de descomposición.
	Temperatura y pH.	Temperatura y tiempo de reducción

2.4. Materiales compuestos de matriz metálica (MCMM)

2.4.1. Características de los MCMM

Los materiales compuestos de matriz metálica (MCMM) son materiales que están constituidos por dos materiales diferentes y se obtienen por incorporación en una matriz metálica, de uno o más elementos “reforzantes”, los cuales pueden estar presente en forma de fibras, partículas cerámicas o metálicas [103, 104]. De modo que sus propiedades, tanto mecánicas como termofísicas, no son la suma de las propiedades que presentan cada uno de los materiales por separado, sino que dependen de la existencia de una intercara. Por tanto, los MCMM combinan las propiedades de los materiales o elementos que la forman, de manera que presentan las principales propiedades de cada uno de sus constituyentes, lo que permite, en cierta manera, la fabricación de materiales a medida en función de las futuras aplicaciones.

El carbono es uno de los materiales de refuerzo de mayor interés, debido no sólo a las altas propiedades mecánicas que presenta sino a su bajo peso específico, lo que hace de él un material con un amplio campo de aplicación cuando sea necesario que el material compuesto presente ambas propiedades. Si a este hecho se une el avance tanto en la

tecnología para su fabricación como el coste del producto, hace que este material sea, si cabe, aún más atractivo a la hora de ser utilizado como material de refuerzo [105].

A la hora de llevar a cabo la fabricación de materiales compuestos en general, se determinan las propiedades que dicho material debe tener, y a partir de ahí, comienza una profunda selección tanto de los materiales que van a ser utilizados como refuerzo, como de la matriz que mejor se adecue a dichas necesidades, así como el porcentaje de refuerzo que será necesario y el mejor proceso de fabricación para ello. Sin embargo, el hecho de que los materiales que constituyen los MC sean heterogéneos entre sí, supone un grave problema a la hora de llevar a cabo la fabricación de los mismos, ya que pueden existir problemas debidos a la falta de mojado entre componentes y diferencia de densidades, lo que implica una mala distribución del refuerzo dentro de la matriz, hecho que se traduce en una deficiente transmisión de esfuerzos entre la matriz y el refuerzo. Por otra parte, las propiedades termofísicas y termomecánicas que un MCM mostrará durante su uso están intrínsecamente ligadas a la naturaleza de los microconstituyentes presentes en el composite, y por la cinética de las transformaciones de fase de la matriz metálica, que tienen lugar durante su solidificación y enfriamiento, como etapas en el proceso de fabricación [103,106-108]. Con el fin de mejorar las propiedades tanto mecánicas como térmicas y eléctricas que presenten este tipo de materiales, se considera necesario la existencia de una continuidad entre la matriz y el refuerzo, bien obtenida por unión química bien por unión mecánica [109]. En el caso de que la unión entre la matriz y el refuerzo sea de carácter químico recibe el nombre de interfase. Se obtiene atendiendo a la reactividad que presenten la matriz y el refuerzo, siendo necesario favorecer la reacción entre ambos aplicando temperatura, como ocurre cuando se trata de obtener materiales compuestos Al/NCF, ya que se obtiene carburos metálicos en la interfase [110]. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la unión de tipo mecánico, recibe el nombre de intercara y es menos efectivo que el anterior. El anclaje matriz-refuerzo se produce por contacto físico, bien por infiltración, bien por la penetración de la matriz en los defectos superficiales que presente el refuerzo, por lo que es imprescindible que este último presente cierta rugosidad, es decir, muy alta superficie específica.

La superficie de NTC o NFC son bastante inertes en cuanto a la reactividad que presentan, sin embargo, su comportamiento químico es similar al que presenta el

grafito, por lo que son materiales propensos a la formación de carburos en su superficie [111]. Si como ocurre en el caso de los materiales compuestos Cu/C [111-113], entre la matriz y el refuerzo no existe reacción o bien la difusión y mojabilidad es limitada, es necesario generar una capa entre ellos que actúe de intermediario. Con el fin de evitar la necesidad de generar esta capa, muchos autores han tratado de obtener este tipo de materiales añadiendo la matriz metálica en estado de polvo, sin embargo, los resultados obtenidos en cuanto a la conductividad que presenta este tipo de material se ha determinado que es mucho menor a la que presenta el cobre en estado puro [114].

El porcentaje de refuerzo que se añade a la matriz a la hora de obtener el material compuesto puede variar entre un 5-10% en el caso de que el proceso de fabricación se lleve a cabo con una matriz en estado líquido, y entre un 65-80% en el caso de que el proceso de fabricación sea mediante procesos pulvimetalúrgicos.

La principal ventaja que ofrecen los materiales compuestos es la posibilidad de ajustar sus propiedades en función del tipo de matriz y refuerzo empleados. La amplia variedad que existe de MCMM hace que las propiedades de estos materiales presenten un amplio intervalo de valores y por consiguiente de aplicaciones. Numerosos son los metales empleados como matrices, siendo los más comunes el Al, Ti, Mg, aleaciones de Cu y superaleaciones. La morfología de los refuerzos empleados pueden ser tipo fibra continua, fibra discontinua, whiskers y partículas.

Las características que presentan los MMC van a estar influenciadas por una serie de factores, que se pueden enumerar del siguiente modo:

- Propiedades del refuerzo, forma y distribución.
- Fracción de volumen de refuerzo en el material compuesto.
- Propiedades de la matriz, incluyendo el efecto de la porosidad.
- Propiedades de la interfase refuerzo/matriz. La calidad de la interfase está determinada por la mojabilidad, que varía en función del tratamiento superficial al que haya sido sometido el refuerzo, previamente a la fabricación del material compuesto.
- Tensiones residuales existentes en el material debido a tratamientos térmicos y mecánicos a los que ha sido sometido.

- Posible degradación del refuerzo debido a reacciones químicas a alta temperatura, daño mecánico durante el procesado, impactos, etc.

La gran diferencia que existe entre los coeficientes de expansión térmica de la matriz y el refuerzo constituye un factor de gran influencia en el comportamiento del material compuesto de matriz metálica [115]. Esto puede causar grandes tensiones residuales cuando el material se encuentra sometido a importantes cambios de temperatura. De hecho, durante el enfriamiento desde las temperaturas a las que ha sido procesado el material, las tensiones residuales en la matriz son suficientes como para provocar deformación plástica.

2.4.2. Compatibilidad entre matriz y refuerzo

Uno de los factores más importantes a tener en cuenta en los materiales compuestos es la compatibilidad entre la matriz y el refuerzo, es decir, que no existan reacciones químicas en la interfase que puedan dar lugar a compuestos intermetálicos. La existencia de compuestos intermetálicos en la interfase impide la correcta transmisión de carga entre la matriz y el refuerzo, lo que supone una disminución de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas [116,117]. Además, estos productos de reacción podrían actuar como zonas de nucleación de grietas y posterior fractura del material compuesto.

A priori, podría ser establecida la compatibilidad entre el refuerzo y la matriz, estudiando el diagrama de fases (temperatura vs concentración) de cada sistema en particular. Para el caso del material compuesto Cu/refuerzo grafitico debería ser evaluada la compatibilidad entre el Cu y el C, mediante el diagrama de fases Cu-C (*Fig.2.11*). En él se puede observar la baja solubilidad del C en matrices de Cu (inferior al 0,01% en peso) y una ausencia de formación de fases carburo (fases secundarias), lo que permitiría la formación de una interfase refuerzo/matriz sin la degradación de sus propiedades [118-121]. Sin embargo, en el caso de la formación de recubrimientos de Ni, la solubilidad de dicho elemento en una matriz de C es entorno a un 6%, con la formación de carburos metaestables (*Fig. 2.12*).

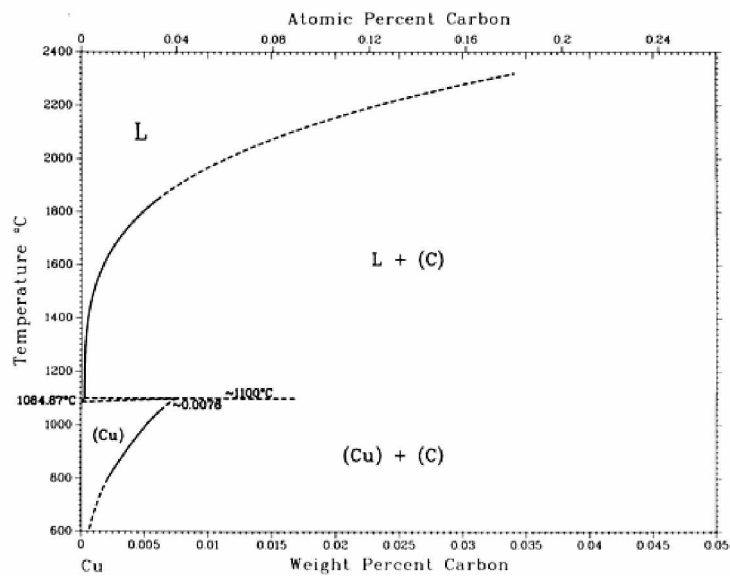


Fig. 2.11. Diagrama de fases del sistema Cu-C [118].

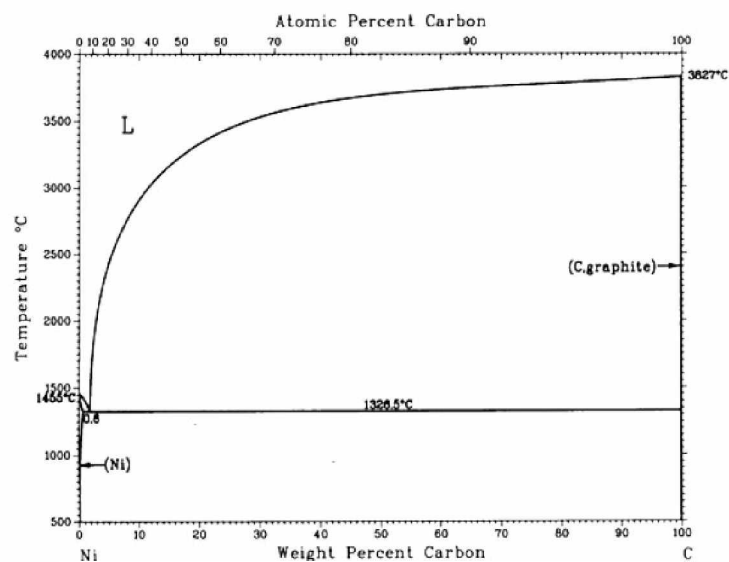


Fig. 2.12. Diagrama de fases del sistema Ni-C [122].

Además, las NFC/NTC al ser introducidas como refuerzo en matrices metálicas, dan lugar a materiales compuestos que tienen la ventaja de poder ser utilizados a alta temperatura, siendo, a corto plazo, la opción más viable para la mejora de los equipos eléctricos y electrónicos [115]. Esta mejora podría evaluarse comparando la relación existente entre los valores de los coeficientes de expansión térmica y conductividad térmica de materiales, actualmente empleados en la industria electrónica para almacenamiento y empaquetado, tal y como muestra la figura 2.13. En esta figura se observa que existe un amplio margen entre los metales y el C, tanto en forma diamante

como de grafito pirolítico. Este margen podría ser ocupado por un material compuesto Cu/NFC, el cual presenta, frente al Cu no reforzado, una menor expansión térmica y mayor conductividad, tanto térmica como eléctrica. Por lo tanto, los materiales de matriz metálica están en una situación industrial de florecimiento y con mayores expectativas para un futuro cercano en los diversos campos de aplicación, entre ellos los sectores eléctrico y electrónico. Se espera entonces, un gran avance en estos sectores y un desarrollo de estos materiales compuestos tal que se genere un crecimiento ascendente en su utilización.

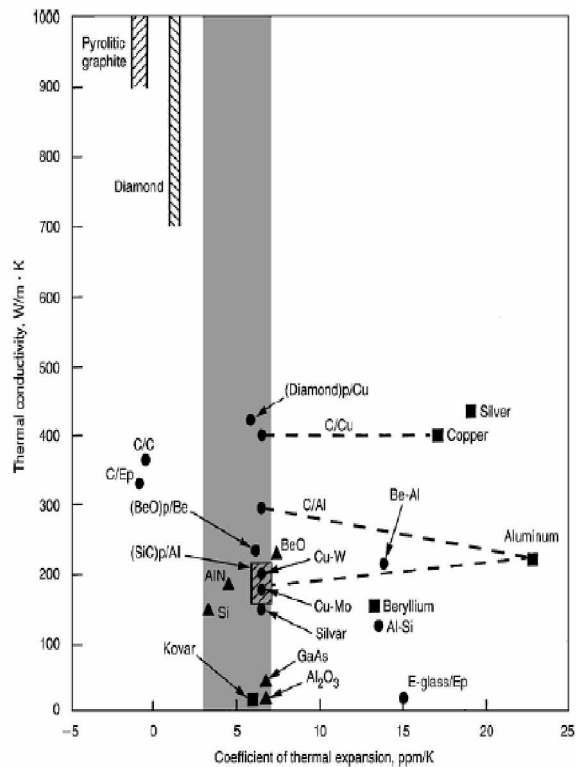


Fig. 2.13. Relación entre los coeficientes de conductividad térmica y de expansión térmica para distintos materiales empleados en la industria electrónica [115].

Teniendo en cuenta las propiedades térmicas y eléctricas principales requeridas por los materiales para uso en la industria eléctrica y electrónica, se destaca el uso de materiales compuestos de matriz de aluminio y de matriz de cobre, como los de mayor avance en los sectores eléctrico y electrónico, los cuales pueden obtenerse mediante técnicas de conformado no muy costosas y con posible producción en serie. Se puede pronosticar un futuro prometedor para estas familias de materiales, pues la industria se ha concentrado en la obtención de MCMM a bajo coste, pero de igual manera para un alto rendimiento.

Los materiales compuestos de matriz metálica (MCMM) han sido objeto de numerosas investigaciones, tanto científicas como tecnológicas, durante las dos últimas décadas. Su atractivo reside en la variedad de materiales que se pueden obtener a partir de la combinación de un metal con los distintos tipos de refuerzos [123,124]. Numerosas investigaciones se han realizado utilizando como matriz metales como el Ti y aleaciones ligeras de Al y Mg [105], si bien es cierto que la tendencia actual es la búsqueda de

materiales compuestos de matriz de Zn [127-130], Cu y Ni [131-136], ya que se abre un nuevo campo con este tipo de MCMM en la industria de la electrónica.

En cuanto a los materiales compuestos de matriz metálica reforzada con NTC y NFC, se han llevado a cabo numerosas investigaciones en los últimos años con el fin de determinar sus propiedades en función de la matriz metálica (Al, Mg, Ti, Cu, etc). En el caso de que la matriz sea Ti [137], se ha observado que tan sólo con un 3% de refuerzo, el material compuesto presenta 5.5 veces mayor microdureza Vickers que el Ti puro, así como un módulo de Young 1.7 veces superior.

En cuanto al los materiales compuestos de matriz de Mg, se ha observado que con un 2% en peso de NTC se consigue un 9% más en el valor del módulo de Young [138]. Así mismo, se determina que fabricar estos materiales usando la matriz en estado pulverulento mejora las propiedades térmicas respecto a los obtenidos partiendo de la matriz en estado líquido [139-140]. En el caso de materiales compuestos con matriz de Cu, se observa que se mejoran los resultados obtenidos en cuanto a sus propiedades siempre que se interponga entre la matriz y el refuerzo una capa de Zr. Respecto al desgaste, se observa que el coeficiente de fricción depende de la cantidad de refuerzo y del material de fricción utilizado durante el ensayo, considerando algunos autores [141] que el mecanismo de desgaste que sufre el material es de tipo oxidativo. Un comportamiento similar en cuanto a la mejora de las propiedades mecánicas al añadir una capa de Zr entre el Cu y NFC, ocurre al incorporar Ni al material compuesto [142], ya que dicho elemento mejora de su comportamiento frente al desgaste del material inicial. De este modo, al añadir a la intercara Ni se produce un incremento en el coeficiente de fricción respecto al Cu puro y al material compuesto Cu/NFC.

En las siguientes tablas (*Tablas I.IV, I.V, I.VI y I.VII*) se recogen a modo de resumen, las propiedades mecánicas y eléctricas que presentan los distintos materiales compuestos de distintas matrices metálicas reforzadas con diferentes materiales gráficos en función del proceso de fabricación utilizado.

Tabla I.IV. *Propiedades mecánicas de MCMM en función tanto de los materiales de refuerzo como del metal depositado.*

Material	Proceso de Fabricación	Fracción en Vol. (%)	Módulo de Young (GPa)	Carga a tracción (MPa)	Dureza (Hv)
Ti +MWCNTs [137]	UHP	3	198	-	1216
Mg+MWCNTs [138]	UHP+HIP	2	-	140	38.6
Mg+ MWCNTs [138]	DMD+Extrusión	0.25	-	194	-
Mg+MWCNTs [139,140]	Sinterización Extrusión	0.25	-	210	238
Al(nm)+SWCNTs [143]	UHP	5	-	-	2890
Al+SWCNTs [144]	BM+ Extrusion	2	79.3	134	-
Al+MWCNTs [145]	UHP+Extrusión	10	-	90	-
Al+MWCNTs [146]	NSD	1.6	-	275 (compr.)	-
Al+MWCNTs [147]	BM+Spray Plasma	7	-	-	146
Al+MWCNTs [144]	BM+ Extrusion	2	85.85	138	-
Al+MWCNTs [148]	NSD+Hot Extrusion	1.6	-	230	55
Al+ VGCNFs [149]	BM+ Extrusion	3	-	-	125
2024Al+SWCNTs [150,151]	MA+CIP+Extrusion	1	103	520	135
Cu+SWCNTs [152]	Spraying+Rolling+ Annealing	3.1	132	361	-
Cu+MWCNTs [141]	Sintering	12	-	-	118
Cu+MWCNTs [153]	Molecular mixing+SPS	10	135	550	-
Cu(nm)+MWCNTs [154]	BM+SPS+Soling	10	135	190	1750
Cu+MWCNTs [155]	Molecular mixing+SPS	10	-	-	110
Cu+VGCNFs [72]	Infiltration (HIP)	13	-	476	-
Cu+Zr+ VGCNFs [156]	Infiltration (HIP)	13	-	593	-

Tabla I.V. Propiedades tribológicas de MCMM en función tanto de los materiales de refuerzo como del metal depositado.

Material	Proceso de Fabricación	Fracción en Vol. (%)	Coef. de fricción	Perdida de masa (g)
Cu+Ni+SWCNTs[157]	Electroless Plating +Sintering	0.5	0.2	-
Cu+Ni+SWCNTs[157]	Electroless Plating +Sintering	0.5	0.8	-
Cu+MWCNTs[141]	PM+Sintering	Mayor de 25	0.29	0.0025
NiP+MWCNTs [158]	Electroless Plating	-	0.063	0.006
Cu+Ni+MWCNTs[158]	Electroless Plating +Sintering	Mayor de 16% en Vol.	0.10	0.0005
Cu+MWCNTs [101]	Molecular mixing +SPS	10	-	0.002

Tabla I.VI. Propiedades termofísicas de MCMM reforzados con nanofilamentos.

Material	Proceso de Fabricación	Fracción en Vol. (%)	Cond. Térmica (w/mK)	Coef. Expan. Térmica (ppm/K)
Mg+MWCNTs[139]	DMD + Extrusion	0.25	-	27.82
Mg+MWCNTs[139,140]	Sintering + Extrusion	0.25	-	25.90
NanoAl+SWCNTs[159]	UHP	20	-	2.5
Al+VGCFs [160]	Gas Pressure Infiltration	36.5	642	-
Cu+Alloys+ VGCNFs [161]	HIP	20	280	16
Cu+Alloys+ VGCNFs [161]	Extrusion	20	280	14

Tabla I.VII. Propiedades eléctricas de MCMM de filamentos de C reforzados con distintos metales.

Material	Proceso de Fabricación	Fracción en Vol. (%)	Resistividad Eléctrica (Ωm)
Al+MWCNTs[162]	UHP	10	$0.0004 \cdot 10^{-4}$
Al+VGCFs[163]	Gas Pressure Infiltration	36.5	$55 \cdot 10^{-4}$
Cu+VGCNFs [156]	Infiltration (HIP)	13	$0.0196 \cdot 10^{-6}$
Cu+Ti VGCNFs [156]	Infiltration (HIP)	13	$0.1670 \cdot 10^{-6}$
Cu+Zr+VGCNFs [156]	Infiltration (HIP)	13	$0.0278 \cdot 10^{-6}$

La adición de un refuerzo permite aumentar el nivel de prestaciones de los metales utilizados como matriz, especialmente si se trata de propiedades específicas, propiedades a altas temperaturas o resistencia al desgaste [105]. Si establecemos una comparación de las propiedades entre metales en estado puro y materiales compuestos se puede decir que estos últimos presentan:

- Mayor resistencia específica (resistencia vs densidad).
- Mayor dureza específica (dureza vs densidad).
- Mayor resistencia a la fatiga.
- Mejores propiedades a elevada temperatura.
- Mayor resistencia.
- Menor fluencia.
- Menores coeficientes de expansión térmica.
- Mayor resistencia al desgaste.

Los materiales compuestos de matriz metálica implican métodos de fabricación mucho más complejos que los que son necesarios para la obtención de materiales compuestos de matriz polimérica, lo que implica que los MCMM presenten un mayor coste del producto final. En contra posición si establecemos una comparación entre las propiedades de los MCMM y los MCMP, se puede observar que los materiales de matriz metálica presentan mejoras importantes respecto a los de matriz polimérica en propiedades tales como:

- Resistencia al fuego.
- Mayor rigidez y resistencia.
- No absorben humedad.
- Mayores conductividades térmicas y eléctricas.
- Mejor resistencia a la radiación electromagnética.
- Posibilidad de fabricación de materiales compuestos reforzados con whiskers y partículas, con las técnicas convencionales empleadas para la fabricación de aleaciones metálicas.

En particular, los materiales compuestos Cu/C poseen excelentes propiedades mecánicas, buena conductividad térmica y eléctrica, y son susceptibles de ser utilizadas a altas temperaturas en atmósferas con un alto contenido en oxígeno.

2.4.3. Métodos de fabricación de los MCMM

Muchos han sido los procesos que se han utilizado a lo largo del tiempo a la hora de llevar a cabo la fabricación de MCMM, desde procesos pulvimetalúrgicos, a coladas por gravedad o fundiciones a alta y baja presión. Sin embargo, a la hora de escoger el proceso de fabricación, que mejor se adapte a los materiales de los que va a estar formado el material compuesto, hay que tener en cuenta una serie de factores:

- Los materiales utilizados como refuerzo pueden reaccionar con la matriz, sobre todo si esta está en estado fundido o a alta temperatura en atmósfera oxidante, viéndose la necesidad de llevar a cabo el recubrimiento del refuerzo o la adición de ciertos elementos aleantes con el fin de eliminar estas reacciones secundarias.
- Debe existir buena mojabilidad entre la matriz y el refuerzo, con el fin de que la intercara matriz-refuerzo sea lo más homogénea y continua posible, de manera que se asegure una óptima transferencia de carga a lo largo de la misma.
- Se debe minimizar el porcentaje de refuerzos que sufre ruptura durante el proceso ya que las propiedades mecánicas se verían disminuidas. Del mismo modo, se debe tener en cuenta la direccionalidad del refuerzo en el caso de que este sea tipo fibra, desde el punto de vista de que las propiedades que presente el material compuesto sean isotrópicas.
- El material compuesto debe ser totalmente denso, es decir, porosidad cero, con el fin de prevenir la formación de zonas preferentes de nucleación de grietas.

La elección del proceso de fabricación supone establecer un compromiso entre los distintos factores descritos anteriormente, así como de la elección del material de refuerzo y de las propiedades buscadas.

En función del estado físico de la matriz cuando ha de unirse al refuerzo, los procesos de fabricación se pueden dividir en procesos en estado líquido o en estado sólido. Los MCMM fabricados, partiendo de la matriz en estado líquido, presentan menores prestaciones, ya que existe una gran complejidad en el control de los parámetros que intervienen, tales como la mojabilidad o un reparto heterogéneo del refuerzo entre otros. Sin embargo, en el caso de llevar a cabo la fabricación de estos materiales mediante procesos en estado sólido, los MCMM mejoran considerablemente, siendo el mayor

inconveniente, en comparación con los métodos en estado líquido, el alto coste del producto final.

2.4.3.1. Procesos en estado líquido

Los MCMM fabricados utilizando procesos en estado líquido, si bien no presentan unas altas prestaciones, las propiedades que se consiguen cumplen una relación de compromiso con la viabilidad económica del proceso, lo que hace que este método tenga una gran aplicabilidad a escala industrial. Dentro de este tipo de procesos se engloban los siguientes:

- Procesos de dispersión tanto en estado líquido como semilíquido. Los MCMM así fabricados se limitan a refuerzos discontinuos y en porcentajes muy bajos, ya que se pueden producir rechazos entre el refuerzo y la matriz, falta de mojado y de homogeneidad del refuerzo dentro de la pieza, exceso de reactividad entre refuerzo-matriz, rotura del refuerzo, formación de clusters, alta porosidad, por lo que es necesario llevar a cabo la mezcla del MCMM mediante agitación mecánica [164-167]. Obtenido el material compuesto, la mezcla es sometida a distintos procesos de colada y conformación, por fundición [168,169], gravedad [170], inyección [171], centrifugación [172] o baja y alta presión [173-176].

Infiltración de preformas. Este proceso supone que el metal en estado líquido se infiltra en una preforma porosa del material de refuerzo [177-186]. Es uno de los procesos más extendidos a nivel industrial desde el punto de vista de fabricar este tipo de materiales, ya que son procesos relativamente rápidos, permiten la automatización para producir en serie, admiten altos porcentajes de refuerzo, obteniendo piezas de baja porosidad con buenos acabados superficiales y con todo tipo de refuerzos. La técnica más extendida es la llamada forja líquida o “squeeze casting”, en la cual, el metal líquido es obligado por presión mecánica a llenar los poros de la preforma. Mediante este proceso se disminuyen los problemas derivados de la mojabilidad y porosidad, obteniéndose microestructuras muy finas al producirse un enfriamiento rápido provocado por la presión.

- Composites in-situ. Este proceso consiste en que dentro de la matriz crezca la fase reforzante, obteniéndose tanto distribuciones como tamaño de refuerzo más

homogéneos, siendo el sistema por tanto mucho más estable termodinámicamente [187-190]. El refuerzo se nuclea y crece bien por reacción del metal líquido con un metal sólido o cerámico [191,192], bien con un gas inyectado en el seno del metal líquido [193-194], de modo que se puedan obtener MCMM con porcentajes de refuerzo superiores al 50%.

- Fabricación por plasma. Este proceso consiste en la desintegración del material fundido por la acción de un gas atomizado (N_2 o Ar) y su posterior descomposición en el colector [195-199]. Los parámetros a controlar son la presión del gas, la velocidad de flujo del metal y el movimiento tanto del sustrato como del atomizado, entre otros. Los materiales así obtenidos presentan problemas tanto por porosidad como por oxidación de las partículas metálicas, sin embargo, sus microestructuras son muy finas y con muy baja segregación.

2.4.3.2. Procesos en estado sólido. Procesos pulvimetalúrgicos

Los procesos en estado sólido como ya se ha comentado, permiten fabricar MCMM con muy altas prestaciones pero con elevados costes. Dentro de este tipo de procesos se encuentran los de soldadura por difusión y los procesos pulvimetalúrgicos. Así mismo se han llegado a obtener MCMM aplicando procesos de deposición física, bien por evaporación, por el llamado “ion plating”, o por plasma “sputtering” [200-203].

La soldadura por difusión o diffusion bonding, consiste en la unión de dos piezas mediante la aplicación de un ciclo de presión y temperatura, de manera que se produce la interdifusión de átomos entre ambas sin llegar al punto de fusión para generar la unión [204]. Es un proceso muy caro pero se justifica debido a que se obtienen piezas con muy altas prestaciones y un alto valor añadido [205-208, 135], pudiendo incluso obtenerse MCMM con una dirección determinada del refuerzo y altos porcentajes del mismo.

Por otro lado, los procesos pulvimetalúrgicos son procesos de fabricación utilizando como material de partida un material en forma de polvo y empleando técnicas diferentes a las de fundición y forja. El material pulverulento puede ser obtenido bien por métodos químicos (ya sea por descomposición o por reacción química), métodos físicos (los cuales suponen llevar a cabo la atomización del metal fundido), métodos electrolíticos o

métodos mecánicos. La elección de un método u otro va a depender de la viabilidad económica y de las características deseadas para el MCMM en cuanto a su pureza y morfología.

El proceso de pulvimetalurgia, en general se describe mediante dos etapas, la etapa de compactación y la etapa de sinterización. Sin embargo, hay autores que consideran que la etapa de mezcla previa a la de compactación también forma parte del proceso [209], influyendo tanto en las características físico-químicas como en las propiedades del material compuesto. Las etapas del proceso se pueden describir, en líneas generales como:

- **Etapas de mezclado:** Si el material a obtener consiste en una aleación de dos o más elementos, se debe realizar un mezclado para garantizar la homogeneidad del polvo empleado en las sucesivas etapas del proceso.
- **Etapas de compactación :** En ella, el polvo se somete a un proceso de compresión, obteniendo lo que se conoce como compacto en verde. La compactación debe proporcionar la suficiente resistencia al material como para su manipulación, pero no será suficiente para su aplicación en ingeniería.
- **Etapas de sinterización:** El compacto en verde se calienta con el fin de conseguir la soldadura de las partículas, y por tanto, su consolidación.

2.4.3.2.1. Procesos de compactación

La etapa de compactación consiste en llevar a cabo la consolidación del material pulverulento de partida aplicando para ello una presión externa. De esta forma se obtiene una pieza (llamada compacto en verde) con la forma y dimensiones finales, a excepción de los posibles cambios que pueden ser introducidos durante el proceso de sinterización. Así mismo, presenta densidad y porosidad determinadas en función de la aplicación y una resistencia suficiente como para poder manipular la pieza sin que esta se desmorone [210-213]. La presión externa aplicada junto con el movimiento relativo, la deformación y fractura de las partículas, permite la densificación del polvo, la cual depende de la presión de compactación, características del material, cantidad de material lubricante, etc [210, 214,215].

El término de compresibilidad se define como la medida de la capacidad de densificación del material pulverulento al aplicarle presión [216]. Esta propiedad va a venir definida por las características propias del material de partida [209], tales como:

- La composición del material va a determinar su compactabilidad en función de la plasticidad y deformación del mismo, y de la sinterizabilidad, ya que ciertos aleantes favorecen esta etapa. La dureza inherente al propio material (metal o aleación) condiciona el endurecimiento por deformación en frío durante la etapa de compactación.
- El tamaño de grano determinará la microestructura, de modo que cuanto menor sea el tamaño de grano, mayor será la superficie específica y mejor será la compactabilidad, ya que durante la etapa de sinterización, a medida que aumenta la temperatura aumenta el tamaño de grano. Igualmente, la forma de las partículas va a influir en el proceso, ya que cuanto más irregular sea esta, mayor resistencia presenta el compacto en verde.
- Tanto la densidad aparente como la velocidad de fluencia viene definida por el material, su forma, tamaño y superficie de partícula, así como la distribución granulométrica. Respecto a esta última la presencia de granos de distintos tamaños hace que el material posea mejor compresibilidad [217].

En esta etapa podrá ser requerida la adición de un material que actúe como lubricante, afectando tanto a la matriceria como al propio material. Su misión es reducir el desgaste de las paredes de la matriceria, así como la fricción entre la matriceria y el propio material y entre las partículas del mismo, permitiendo que durante la etapa de compactación sea más efectiva la transmisión de carga [218].

Los lubricantes más empleados son materiales, que en general son fácilmente eliminados durante los primeros estadios de la etapa de sinterización, tipo estearatos metálicos, ácidos esteáricos y ceras [210].

Otro efecto del lubricante es la reducción de la densidad aparente del material a compactar, debido a que el lubricante ocupa un espacio dentro del molde. Además, los lubricantes reducen la fluidez de las partículas. Como se puede observar en la *figura 2.14*, se produce un aumento de la densidad con el contenido de estearato de Zn. A medida que aumenta su concentración se observa un descenso de la densidad debido

al volumen ocupado por el lubricante, impidiéndose la densificación. Cuanto más alta sea la presión de compactación, menor el contenido de lubricante para el cual se alcanza un máximo de densidad en el sistema.

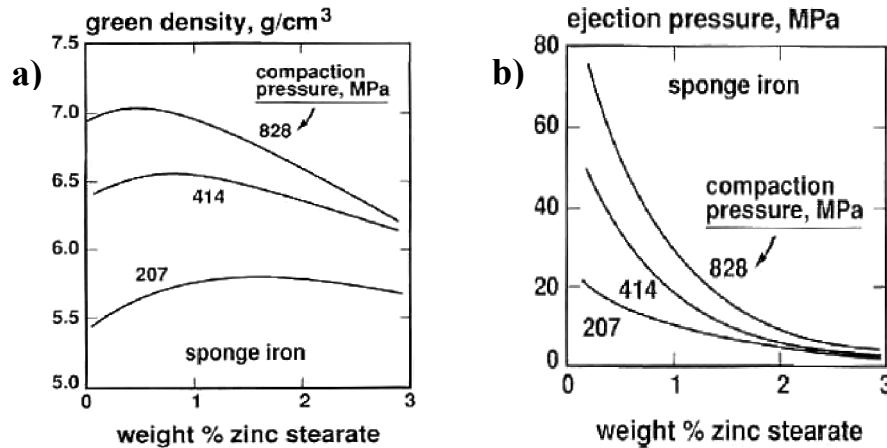


Fig.2.14. Influencia del estearato de Zn a) En la densidad del compuesto en verde y b) Con la presión de compactación utilizada [218].

Junto a la adición de lubricantes, es fundamental tener en cuenta en la etapa de compactación el parámetro de presión aplicada. Los dos procesos básicos que tienen lugar durante la etapa de compactación son el movimiento de las partículas y la deformación y fractura de las mismas, la fricción entre ellas y el molde se enfrenta con la presión de trabajo y su ductilidad.

La densificación se inicia por el movimiento relativo de las partículas, uniéndose por soldadura en frío y rotura de las capas de óxido en los puntos de contacto entre ellas. Las partículas inician una deformación elástica seguida de una deformación plástica formándose una superficie de contacto. El mecanismo de densificación más importante es la deformación plástica [219,220], siendo función de la ductilidad de las partículas de polvo. Es evidente que cuanto mayor sea la presión aplicada, mayor será el grado de deformación plástica, sin embargo, el endurecimiento por deformación hace que la densificación no se vea incrementada aunque se aumente la presión de compactación aplicada. Esta etapa corresponde al comportamiento asintótico de la curva de densificación mostrada en la figura 2.15 [221,222].

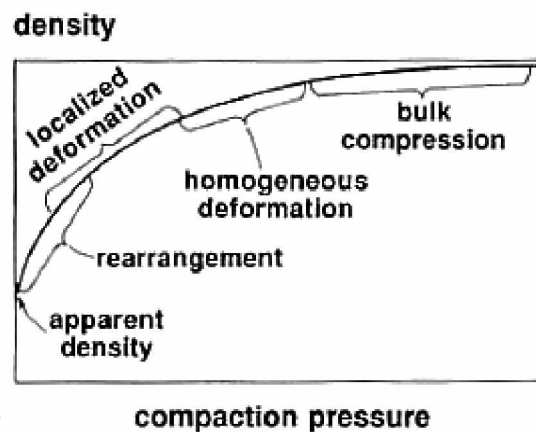


Fig. 2.15. Curva presión/densidad durante el proceso de compactación [220].

2.4.3.2.1.1. Técnicas de compactación

Existen multitud de técnicas para realizar el proceso de compactación, de las cuales, las más empleadas a nivel industrial son la compactación en matriz rígida y la compactación isostática en frío [223].

• **Compactación en matriz rígida (Die compaction)**

Las prensas más utilizadas aplicando esta técnica son uniaxiales (*Fig. 2.16*), aplicándose presión al polvo en una sola dirección mediante una serie de émbolos [224]. Las limitaciones que presenta este tipo de técnica es que no se puede aplicar valores de presión superiores a 800MPa o 1000MPa, sólo pudiéndose rebasar estos márgenes en casos muy excepcionales. Esta limitación mecánica es fundamentalmente debido a la matriceria, siendo necesaria la utilización de lubricantes. Sin embargo, las ventajas que presenta este método frente a otros, son su bajo coste y alta productividad, obteniendo piezas listas para su sinterización sin requerir un procesado entre ambas etapas del proceso pulvimetalúrgico [210, 225].

Un inconveniente de la compactación uniaxial es la baja relación longitud/diámetro que puede obtenerse en las piezas debido al gradiente de densidad que se produce entre el centro de la pieza y las zonas más próximas al émbolo. Para obtener un compacto con mayor densidad se emplean prensas de doble émbolo (*Fig. 2.17*), en el cual, se aplica presión a través de ambos punzones.

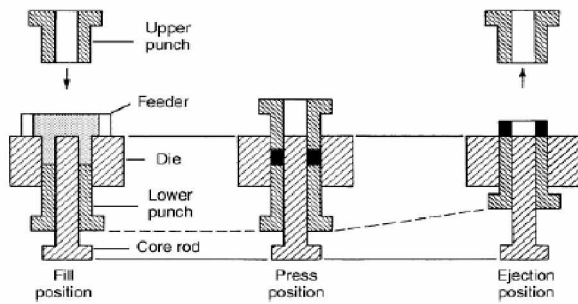


Fig. 2.16. Proceso de compactación uniaxial simple [224].

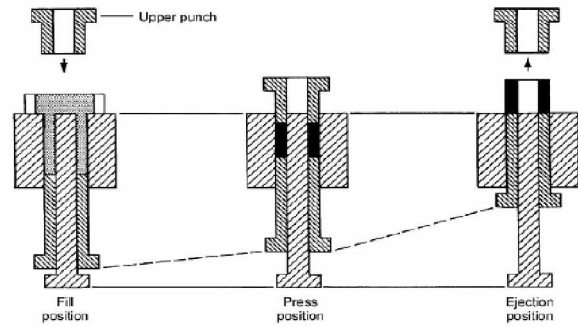


Fig. 2.17. Proceso de compactación uniaxial doble [224].

La relación entre la altura y el diámetro (H/D) de las muestras compactadas determina el gradiente de presiones alcanzado en el interior de la pieza durante la compactación (Fig. 2.18). Cuanto menor sea la relación H/D , mayor es la presión efectiva que sufren las zonas interiores de la pieza, al ser menor su gradiente (Fig. 2.19) [226]. Mediante la compactación uniaxial no es abordable la obtención de piezas cuya relación altura diámetro sea superior a 5, por el amplio gradiente de presiones en el interior de la pieza.

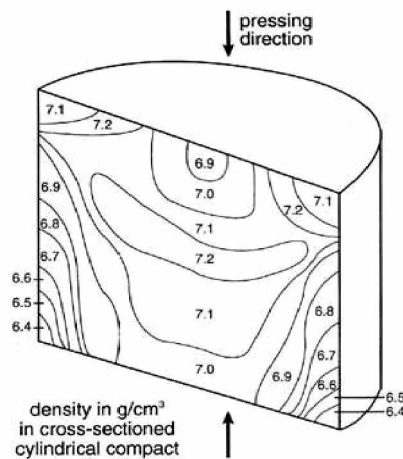


Fig. 2.18. Corte longitudinal de una muestra compactada mostrando el gradiente de densidad por efecto del gradiente de presiones en el interior [225].

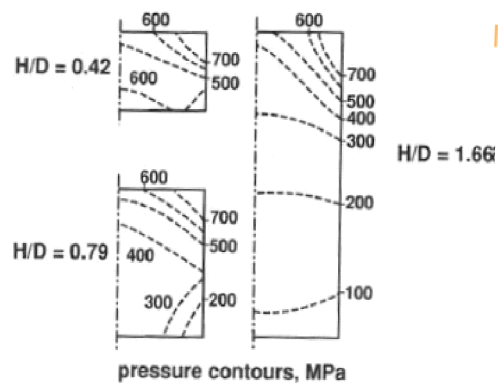


Fig. 2.19. Gradiente de presiones en el interior de una pieza cilíndrica en función de la relación H/D [225].

Otro factor que afecta a la compactación de la pieza es el tipo de compactación empleado. En la compactación uniaxial, existen dos tipos en función de si se aplica presión por la parte superior (compactación uniaxial simple), o si se realiza por la parte superior e inferior simultáneamente (compactación uniaxial doble).

La compresión doble produce una mejor compactación al ser más homogéneo el gradiente de presiones alcanzado en el interior de la pieza, debido a una mejora en el movimiento relativo de las partículas (*Fig. 2.20*).

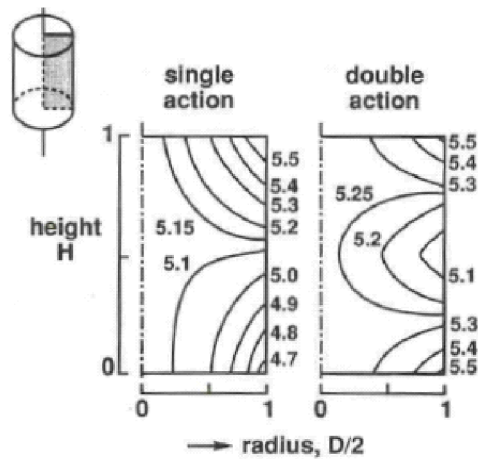


Fig. 2.20. Gradiente de presiones de pieza cilíndrica con relación $H/D = 1$ obtenida por compactación uniaxial simple y doble [225].

- **Compactación isostática en frío (Cold Isostatic Pressing, CIP)**

Es un método basado en la Ley de Pascal, en el cual el polvo se introduce en moldes de naturaleza elástica como la goma, el látex o el PVA, totalmente herméticos, aplicándose una presión hidrostática, igual presión en todas las direcciones, mediante un fluido que puede ser agua o aceite [227]. Como se puede observar en la *figura 2.21* la presión se aplica sobre el fluido de modo que ésta se reparte por igual a todo el molde [228-231].

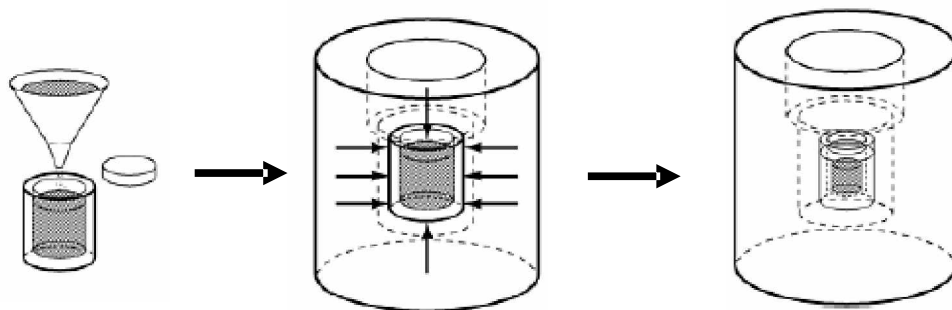


Fig. 2.21. Proceso de compactación isostático en frío.

Las piezas en verde obtenidas por este sistema poseen una distribución uniforme de densidad, como consecuencia de que en todos los puntos de la pieza se aplique la misma

presión, de manera que se deducen propiedades uniformes e isotrópicas. El proceso CIP reduce las tensiones internas en el material eliminando las grietas y tensiones que se producían en la compactación uniaxial.

Otra de las ventajas de este método de compactación es la alta relación longitud/diámetro, que puede obtenerse en las piezas con respecto a la compactación uniaxial. Sin embargo, el principal inconveniente es su baja productividad y el coste del proceso.

Si se compara la densificación obtenida por estos métodos, se observa como el proceso CIP genera mayor densidad que la compactación uniaxial cuando se aplica la misma presión (*Fig. 2.22*). Cuando se requiere mayor densidad de compactación se emplean otros métodos de consolidación en caliente como son: presión [232], extrusión [217], presión isostática (HIP) [233] y forjado. El aumento de la temperatura en el proceso de compactación favorece la deformación plástica del material, alcanzándose una mayor densificación.

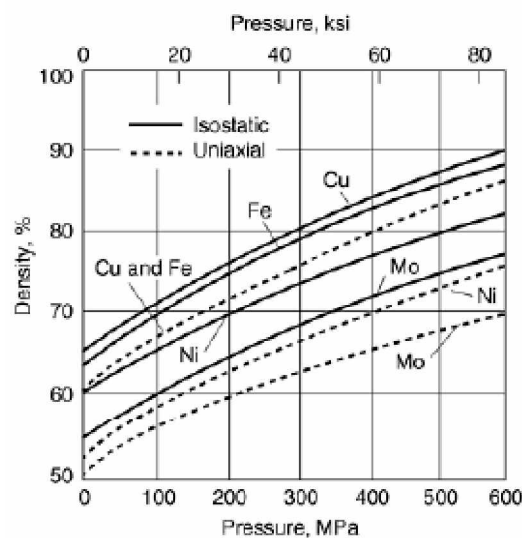


Fig. 2.22. Densidad de compactación (en % respecto de la teórica) para diversos metales, en función de la presión y tipo de compactación (isostática o uniaxial) [227].

Por tanto, y a modo de conclusión, cabe destacar que para una presión de compactación determinada, la densidad del compacto en verde será mayor cuanto:

- Mayor sea el tamaño de partícula.
- Menor la dureza del material.

- Con el uso de lubricantes aunque no se conozca con exactitud la cantidad óptima del mismo.
- Y con una técnica de compresión de tipo isostático.

Las técnicas de compactación más empleadas se llevan a cabo en matrices de compactación rígidas y con la aplicación de presión de forma mecánica o hidráulica, obteniendo un producto que se conoce como compacto en verde. La duración del ciclo de compactación varía en función del tamaño de la pieza, siendo de apenas un par de segundos para piezas de pequeño tamaño. Las densidades de compactación que se obtienen suelen estar comprendidas entre el 80 y 90% de la densidad en volumen del material.

2.4.3.2.2. Proceso de sinterización

La sinterización es la etapa más importante del proceso pulvimetalúrgico, y consiste en la consolidación del material compacto a alta temperatura debido a procesos de transporte de materia. Durante la sinterización, las partículas se sueldan por difusión y, en general, el material densifica por reducción y contracción de la porosidad inherente al proceso de compactación.

La sinterización es definida por Hirschhorn [210] como, “el proceso por el cual un conjunto de partículas compactadas a una cierta presión o no compactadas, se aglomeran o unen químicamente formando un cuerpo coherente bajo la influencia de una elevada temperatura”. La temperatura necesaria para que tenga lugar la sinterización se encuentra entre $2/3$ y $4/5$ de la temperatura de fusión del material a sinterizar, manteniéndose durante un tiempo suficiente como para que se produzca la soldadura entre las partículas y el material adquiera propiedades mecánicas. La difusividad y la movilidad atómica son dos factores necesarios para que tenga lugar el proceso de sinterización.

En el proceso de sinterización las variables que más influyen son la temperatura y el tiempo, siendo la primera la más importante al ser la difusión un mecanismo activado térmicamente. El tamaño de partícula, la porosidad del compacto y el tipo de polvo (mezclado, prealeado y aleado por difusión) también poseen cierta influencia. No existe

una teoría establecida para la sinterización [234], sin embargo, este proceso consta de una serie de etapas dentro de las cuales se producen los siguientes fenómenos:

- **Etapa inicial.** Se produce un acercamiento y unión entre las partículas, y al elevar la temperatura se aceleran los fenómenos de difusión. A partir de la superficie de contacto entre las partículas se forma un volumen de contacto entre ellas conocido como cuello (*Fig. 2.23*).

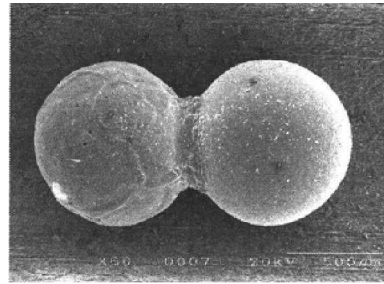


Fig. 2.23. Formación de cuello entre dos partículas.

- **Etapa intermedia.** Se produce el crecimiento de los cuellos, dando lugar a cambios en la forma y tamaño de las partículas, así como la interconexión de la porosidad del material, adoptando formas redondeadas, ya que así tienen una mínima energía superficial. En esta etapa comienza el proceso de densificación del material, ya que los poros pequeños tienden a contraerse y algunos de los grandes a crecer debido a los mecanismos de transporte de materia (*Fig. 2.24*).
- **Etapa final:** En la etapa final se produce el crecimiento de grano, así como la eliminación de poros o su aislamiento, tanto en el límite de grano como en su interior, por la desaparición de las estructuras porosas creadas durante la etapa intermedia (*Fig. 2.24*).

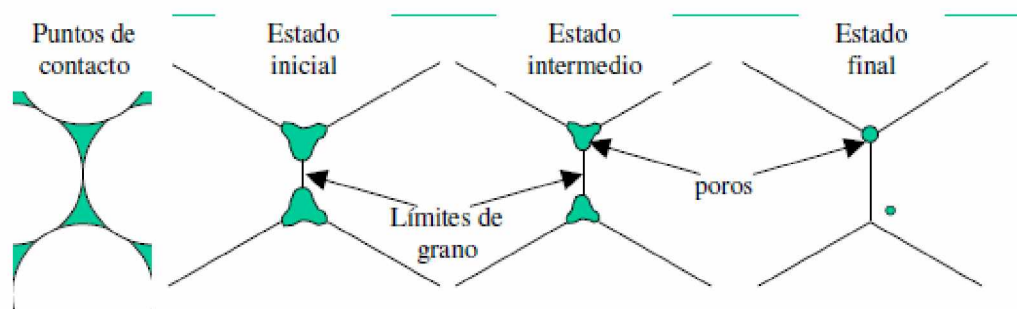


Fig. 2.24. Evolución de la porosidad en las distintas etapas del sinterizado.

2.4.3.2.2.1. Mecanismos de transporte de materia.

La consolidación del material durante el proceso de sinterización requiere la transferencia de materia entre las partículas de polvo, que ocurre a través de los siguientes mecanismos [209, 235] (Fig. 2.25):

1. Mecanismo de evaporación–condensación. Al aumentar la temperatura, se verifica un cambio de estado que dependerá de la presión de vapor, siendo mayor en la superficie cóncava que en la convexa.
2. Difusión de átomos de la superficie a través de la superficie. Para temperaturas de $0.3T_f$ (donde T_f es la temperatura de fusión), los átomos superficiales tienen suficiente movilidad como para desplazarse debido a la tensión superficial, desde la zona convexa a la zona cóncava de la región de contacto.
3. Difusión de átomos de la superficie a través del volumen. Las partículas presentan una concentración de vacantes en su interior, a través de las cuales los átomos de la superficie difunden, pudiéndose considerar como un mecanismo autodifusivo, el cual se puede expresar a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_o \cdot e^{(-Q/RT)} \quad (23)$$

4. Difusión en límite de grano. El valor del coeficiente de difusión en la límite de grano se encuentra entre los valores de difusión en volumen y en superficie. Generalmente, los procesos de difusión en metales son mas rápidos a lo largo de los límites de grano, y la frecuencia de salto de los átomos difundiendo en límite de grano suele ser un millón de veces mayor que la que poseen los átomos de la red a temperaturas de $2/3T_f$.

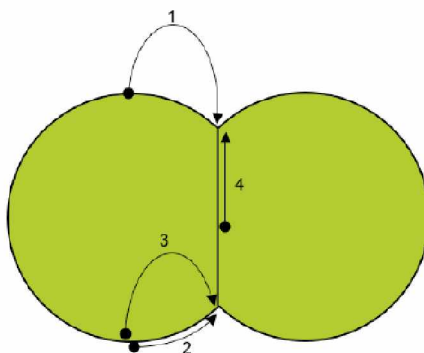


Fig. 2.25. Mecanismos de transporte de materia.

La fuerza motriz que impulsa estos fenómenos es la disminución de la energía libre superficial durante el proceso de unión de partículas, y las fuerzas de capilaridad y reducción de la tensión superficial durante la contracción de poros, como consecuencia del aumento de temperatura y rotura del equilibrio existente. De este modo, el conjunto de partículas de polvo presenta un exceso de energía, tanto de energía superficial como de la energía relacionada con los defectos intrínsecos del material. Por debajo de la temperatura de fusión, existe un potencial termodinámico para el proceso de sinterización en el sentido de reducir dicho exceso de energía, hecho que se traduce en reducir la superficie del sistema, disminuir y eliminar la porosidad y la esferoidicidad.

Si el transporte de materia se produce desde la superficie hacia la zona de contacto entre partículas, la densidad del producto sinterizado no aumenta respecto del compactado, al no modificarse la distancia entre los centros de las partículas (*Fig. 2.26*), ya que se produce el crecimiento de los cuellos y el redondeo de los poros. Este hecho se produce en los mecanismos de difusión en superficie y evaporación–condensación.

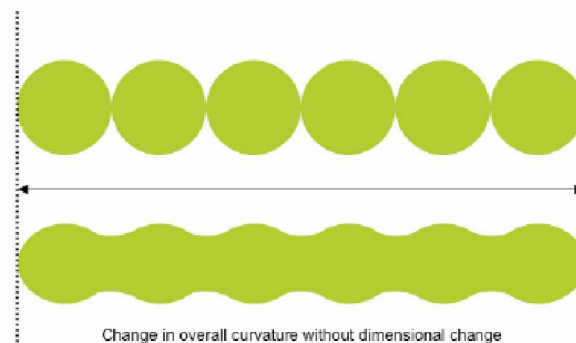


Fig. 2.26. Variación de forma y tamaño de partículas sin variación de la distancia entre sus centros.

La densificación tiene lugar cuando el transporte de material se produce desde el volumen hacia el cuello (*Fig. 2.27*), aumentando su radio de curvatura y disminuyendo la distancia entre los centros de las partículas. Durante la etapa de sinterización el sólido ejerce una presión mayor sobre el gas que el gas sobre el sólido, de manera que el sólido tiende a reducir el volumen ocupado por el gas reduciendo la porosidad del material. Sin embargo, el gas ejercerá mayor presión sobre el sólido en las zonas convexas que en las cóncavas, es decir, en los cuellos, lo que provoca el engrosamiento del material, siendo

mayor, por otra parte, la concentración de vacantes en esa zona, favoreciendo el desplazamiento de los átomos hacia la parte cóncava.

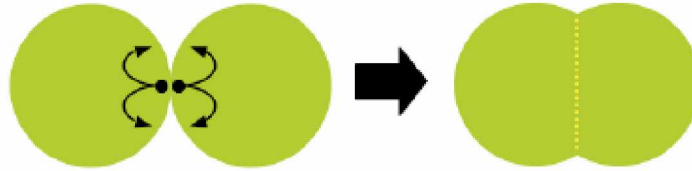


Fig. 2.27. Densificación del material por transferencia de materia desde el volumen hacia el cuello.

Cuando el producto metálico compactado se sinteriza sufre una variación de volumen debido a los fenómenos que se producen durante este proceso. La *figura 2.28* muestra la variación de volumen durante el sinterizado en particular de productos compactados de polvo de Cu [236]. En la etapa inicial, según aumenta la temperatura, el material se expande como lo haría si se tratase de Cu sólido. Los gases atrapados y la vaporización del lubricante contribuyen a esta expansión. Cuando comienza el sinterizado propiamente dicho, el material comienza a contraerse alcanzando el máximo a la temperatura de sinterización. Durante el enfriamiento, el producto se contrae como lo haría el material masivo.

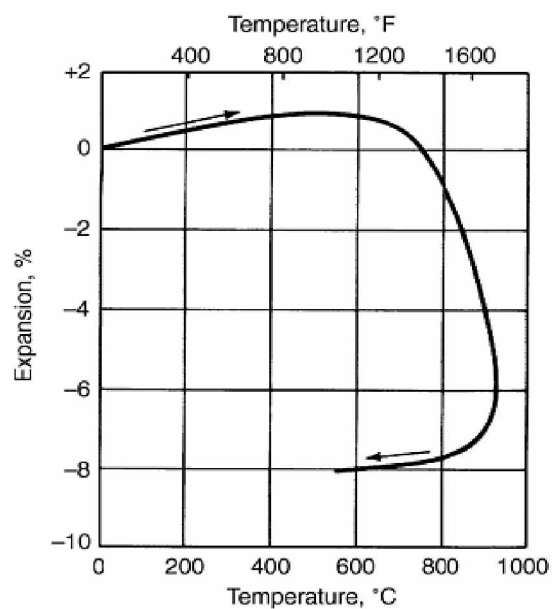


Fig. 2.28. Variación de volumen durante el sinterizado de compactos de polvo de Cu. Presión de compactación 138 MPa; velocidad de calentamiento 3.9°C/min. hasta 925°C y enfriado a la misma velocidad [236].

El resultado final de estas tres etapas es la contracción y aumento de la densidad del material sinterizado frente al compactado. Durante el sinterizado, el gas atrapado en los poros anclados se expande en vez de fluir al exterior, por lo que la contracción del material será menor cuanto mayor sea la presión de compactación (*Fig. 2.29*). Sin embargo, por encima de un valor de la presión de compactación y temperatura de

sinterización, específicos en cada caso, la presión del gas en los poros anclados es suficiente para aumentar el volumen del poro, lo que supone un aumento del volumen final del material sinterizado respecto del compactado, disminuyendo igualmente su densidad (*Fig. 2.30*).

La cinética del proceso esta relacionada tanto con la temperatura como con el tiempo de sinterización, estableciendo una relación directa con el coeficiente de difusión. En la práctica, los procesos de sinterización, pueden variar desde 30 minutos hasta 8 horas, dependiendo en gran medida del tipo de material, y de la temperatura de sinterización utilizada.

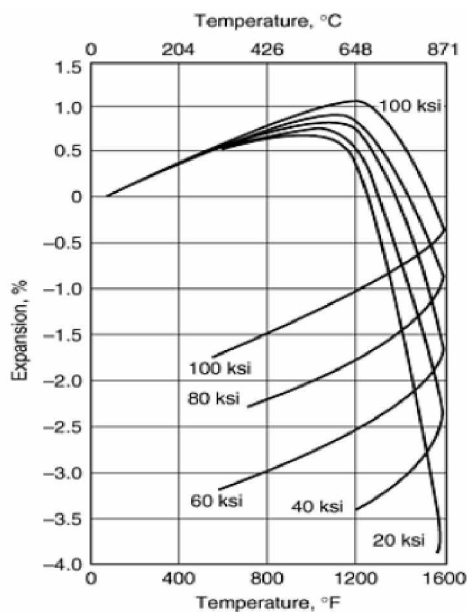


Fig. 2.29. Expansión de polvo de Cu compactado a diferentes presiones y sinterizado a 871 °C [236].

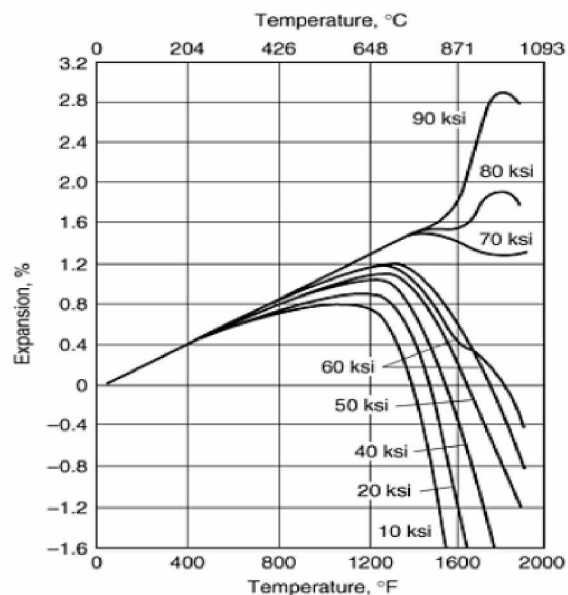


Fig. 2.30. Variación de volumen de sinterización en función de la presión de compactación para muestras de Cu [236].

Además de los aspectos comentados, la atmósfera del horno en la cual se lleva a cabo la sinterización del material tiene gran importancia, debido a que se pueden producir fenómenos de corrosión a alta temperatura, además de que el producto final no tenga las propiedades adecuadas. Las funciones principales de la atmósfera de sinterización son las siguientes:

- Evitar los procesos de oxidación o nitruración, como ocurre en procesos donde no exista control sobre la atmósfera.

- Reducir los óxidos presentes en la superficie de las partículas ya que limitan la difusión.

De este modo se consiguen mayores tasas de sinterizado y homogeneidad del material [234]. La influencia que posee la atmósfera en los anteriores procesos se debe a los siguientes factores físico-químicos:

- Reacciones químicas directas, ya que atmósferas reductoras reducirán los óxidos formados en la superficie aumentando el contacto metal-metal.
- Interacciones físico-químicas, dando lugar a cambios en la tensión superficial.

Por otro lado, la velocidad de enfriamiento incide fundamentalmente sobre las propiedades mecánicas del producto final obtenido tras la sinterización. Si el enfriamiento es lento resultará un material recocido con las propiedades típicas que se obtendrían con este tratamiento térmico, además de requerir mayor tiempo de sinterización.

Si por el contrario el enfriamiento es rápido, las estructuras obtenidas y las propiedades corresponderán a un tratamiento térmico de templado. Además, no se producirá en condiciones de equilibrio termodinámico, produciéndose a menudo la congelación de la estructura a alta temperatura.

3. Procedimiento

Experimental

3. Procedimiento Experimental

3.1. Materiales de partida

3.1.1. Grafito

Con el fin de determinar las condiciones óptimas con las que obtener un recubrimiento homogéneo a lo largo de toda la superficie del sustrato, y con tamaño de grano adecuado a la demanda de las posibles aplicaciones futuras, se han llevado a cabo estudios previos a la metalización de las NFC utilizando grafito como sustrato.

Los ensayos se han realizado con dos tipos de grafito diferentes desde el punto de vista de la porosidad superficial que presentan, ya que cuanto mayor porosidad presente el material, mayor rugosidad, y por tanto mayor superficie específica. El material de partida ha sido suministrado por la empresa AMI DODUCO ESPAÑA S.A., en forma de varillas de 5mm de diámetro y 30cm de longitud.

3.1.2. Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono (NFC) que han sido utilizadas en este trabajo de investigación fueron suministradas por el Grupo Antolín Ingeniería, S.A. La fabricación a escala industrial de este material se realiza a través de un proceso continuo de descomposición de hidrocarburos en fase gaseosa y en presencia de partículas catalíticas metálicas. Este proceso de fabricación recibe el nombre de técnica del catalizador flotante [30] y en ella se alcanzan temperaturas cercanas a los 1100°C. Los reactivos precursores de las partículas catalíticas son disueltos en un disolvente apropiado, y la disolución se introduce en el horno por medio de un inyector regulable. Este método permite llevar un mayor control en la cantidad de partículas catalíticas que son introducidas en el horno de fabricación [237, 238].

Las NFC de Grupo Antolín Ingeniería se caracterizan por presentar un diámetro muy pequeño y una estructura altamente gráfica, así como un coste, tanto de fabricación como de venta, que hace que sean un material muy competitivo a nivel de mercado. Las NFC que han sido utilizadas en este trabajo reciben el nombre comercial de GANF1 [20], y las características principales se presentan en la *tabla III.I*.

Tabla III.I. Características principales de NFC tipo GANF1.

PROPIEDADES	GANF1
Diámetro de fibra (TEM)	20-80nm
Longitud de fibra (SEM)	>30µm
Densidad real	>1,97g/cm ³
Densidad aparente (sin tratamiento)	0,009g/cm ³
Densidad aparente (purificadas y fluidizadas)	0,060g/cm ³
Superficie específica BET (N ₂)	150-200m ² /g
Energía superficial (purificadas y fluidizadas)	≈120mJ/m ²
Grado de Grafitización	≈70%
Resistividad eléctrica	1·10 ⁻³ Ohm·m
Contenido en catalizador	6-8%
Módulo de Young (teórico)	230GPa
Resistencia a la tracción (teórico)	2,7GPa

3.2. Obtención de recubrimientos

Con el fin de obtener un material compuesto Me/NFC se han llevado a cabo 2 procesos de recubrimiento, la técnica de electroless y la pirolisis térmica o técnica de calcinación-reducción como es denominada por otros autores [101]. De este modo, se determinará cual de las dos técnicas empleadas satisface los principios básicos que debe cumplir todo proceso para poder ser desarrollado a escala industrial. Por un lado, los depósitos obtenidos deben ser homogéneos y continuos a lo largo de la interfase matriz-refuerzo, presentando un tamaño de grano adecuado, y por otro, el proceso de fabricación debe ser viable económicamente.

Aplicando por tanto este esquema de trabajo, se han obtenido materiales compuestos de matriz metálica in situ, siendo la matriz de Cu, Ni-P, Ni y aleaciones de CuNi(Ni-P) y

Cu/Ni con distintos porcentajes de cada uno de ellos, reforzados, en todos los casos con NFC.

3.2.1. Técnica de electroless

La obtención de recubrimientos metálicos aplicando la técnica de electroless se ha realizado, tanto sobre muestras de grafito como sobre las NCF, de tal modo, que las condiciones de proceso que garanticen el cumplimiento de los objetivos en cuanto a la obtención de un material compuesto sobre grafito, van a poder ser extrapoladas a las NFC. Por esta razón, y con el fin de estudiar la morfología del recubrimiento obtenido sobre las NFC, independientemente del tipo de crecimiento que éstas puedan haber tenido en el proceso de fabricación, se han utilizado dos tipos de grafito, uno poroso y otro no poroso, ya que el grafito poroso se asemeja a un crecimiento en las NFC tipo platelet y fishbone, y el no poroso a un crecimiento tipo ribbon (ver apartado 2.1.2, *figura 2.3*).

La técnica de electroless se puede dividir en varias etapas, tales como funcionalización o pretratamiento, sensibilización, activación y la propiamente denominada etapa de metalización. Con el fin de facilitar el seguimiento de las variaciones que ha sufrido el proceso de electroless convencional durante la búsqueda de las condiciones óptimas de metalización, se van a explicar cada una de las etapas que lo componen por separado, atendiendo en cada caso al material utilizado como sustrato, diferenciando al mismo tiempo el metal a depositar Cu o Ni (Ni-P). Así mismo, al final de cada apartado se adjunta una tabla en la que quedan recogidos todos los ensayos realizados.

3.2.1.1. Recubrimiento sobre grafito (Ensayos previos)

Las muestras de grafito utilizadas corresponden a cilindros de 10mm de longitud y 5mm de diámetro. Con el fin de que la totalidad de la muestra de grafito esté en contacto con cada una de las disoluciones correspondientes a las diferentes etapas del proceso de metalización, se han dispuesto las muestras en los distintos baños, tal y como se indica en el esquema de la *figura 3.1*.

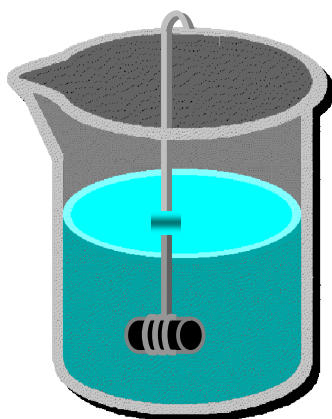


Fig. 3.1. Esquema del dispositivo utilizado para introducir las muestras de grafito en los distintos baños del proceso de electroless.

3.2.1.1.1. Etapa de funcionalización

Con el fin de estudiar la influencia de los reactivos de pretratamiento en la superficie específica del sustrato, se han escogido tres disoluciones ácidas que presenten diferente poder oxidante, preparadas en medios distintos:

- Disolución de ácido nítrico $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2. (Disolución H)
- Disolución de KMnO_4 0.17M en $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2. (Disolución M)
- Disolución de K_2CrO_4 0.06M en $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:4. (Disolución C)

Las muestras, en primer lugar, fueron introducidas en 50ml de acetona comercial, en un baño de ultrasonidos (P. SELECTA) durante 10min, con el fin de eliminar todas las posibles impurezas (grasas) que pudieran existir en su superficie. Después de secar en estufa a 110°C (TRADE RAYPA), se introducen en 50ml de la disolución de funcionalización H, M o C durante 10min con agitación magnética (AGIMATIC-N). Posteriormente, las muestras se lavan con agua desionizada, secándose nuevamente en estufa a 110°C .

3.2.1.1.2. Etapa de sensibilización

En el proceso convencional de electroless, la etapa de sensibilización se realiza con una disolución de SnCl_2 , sin embargo, en este trabajo de investigación, se ha optado por sustituirla por una disolución de NiCl_2 , con el fin de abaratar costes de cara a la fabricación de materiales compuestos Me/NFC a escala industrial [71-75], tanto en el

caso de que el Me a depositar sea Cu como Ni(Ni-P). Las muestras se introducen en 50ml de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2M, durante 30min con agitación magnética, y posteriormente se lavan con agua desionizada y se secan en estufa a 110°C.

3.2.1.1.3. Etapa de activación

En la etapa de activación los baños utilizados van a ser diferentes en función del metal a depositar, ya que los iones en estado metálico que quedan adsorbidos en la superficie del sustrato condicionan la etapa de metalización, puesto que están estrechamente ligados a las reacciones redox que tienen lugar en dicho baño.

De igual modo que en el caso de la etapa de sensibilización, la etapa de activación ha sufrido una modificación respecto al proceso de electroless convencional para el caso de obtener recubrimientos de Cu, ya que se ha sustituido el baño de PdCl_2 , por una disolución de KBH_4 en medio básico (NaOH) mediante la cual, los iones Ni^{2+} adsorbidos en la superficie de la muestra, durante la etapa de sensibilización, pasarán a Ni^0 . Las muestras son introducidas en 50ml de una disolución KBH_4 0.1M+ NaOH 0.1M durante 60 min. Sin embargo, en el caso de obtener recubrimientos de Ni(Ni-P), el baño de activación utilizado ha sido el que se especifica en el proceso de electroless convencional (PdCl_2) [76]. Las muestras son introducidas en 50ml de una disolución de PdCl_2 0.08M ajustando el pH de dicho baño a pH=2.0 mediante la adición de HCl , durante 60min. De manera análoga a lo que ocurre en el caso de que las muestras sean sensibilizadas con SnCl_2 y activadas con PdCl_2 , cabe pensar, a priori, que los iones Ni^{2+} que han sido adsorbidos en la superficie del sustrato durante la etapa de sensibilización son sustituidos por Pd^0 durante la etapa de activación.

En ambos casos, una vez agotado el tiempo de permanencia en el baño de activación estipulado, las muestras se filtran y lavan con agua desionizada, secándose en estufa a 110°C.

3.2.1.1.4. Etapa de metalización.

El baño de metalización utilizado consiste en una disolución compleja de distintos reactivos [90], los cuales tienen una función muy definida a la hora de obtener recubrimientos metálicos de Cu y de Ni(Ni-P) óptimos, mediante la técnica de

electroless (*Tabla III.II y III.III*). En el caso de llevar a cabo la metalización con Cu, el pH inicial que presenta esta disolución es aproximadamente 4, siendo ajustado mediante la adición de NaOH a valores de pH básicos (11.90, 12.20 y 12.50). Las muestras de grafito son tratadas con 100ml de la disolución de metalización manteniendo el valor del pH correspondiente durante 15min mediante la adición de NaOH. Posteriormente, las muestras se lavan con agua desionizada y se secan en estufa a 110°C.

Tabla III.II. Composición del baño de metalización de Cu utilizado en la técnica de electroless. (Disolución 1A).

REACTIVO	CONCENTRACIÓN (M)	FUNCIÓN
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.04	Fuente de cationes
Polietilenglicol 400 (HO(C ₂ H ₄ O) _n H)	0.04	Abrillantador
HCOONa	0.30	Prevención de reacciones laterales
Na ₂ H ₂ AEDT·2H ₂ O	0.12	Agente Complejante
Formaldehído (HCHO)	0.65	Agente reductor

Tabla III.III. Composición del baño de metalización de Ni utilizado en la técnica de electroless

REACTIVO	CONCENTRACIÓN (M)	FUNCIÓN
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.18	Fuente de cationes
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.14	Agente reductor
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.50	Agente Complejante
NH ₄ Cl	1.34	Prevención de reacciones laterales
NH ₄ OH	--	Ajuste de pH

En cuanto a las condiciones estudiadas en el caso de llevar a cabo la formación de depósitos de Ni(Ni-P), el pH del baño de metalización es próximo a 6. Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura del baño de metalización en la morfología de los depósitos obtenidos, se lleva a cabo la deposición manteniendo la temperatura del baño de metalización mediante una placa calefactora en valores de 80, 85, 90 y 95°C, ajustando previamente mediante la adición de NH₃ el pH de la disolución a valores próximos a pH=9 [239, 240].

3.2.1.2. Recubrimiento de Cu sobre NFC

Las NFC presentan una mayor superficie específica en comparación a las muestras de grafito que han sido utilizadas en los ensayos previos, por lo que se ha aumentado el

volumen de disolución utilizado en cada una de las etapas del proceso de electroless. En todos los casos estudiados, se ha trabajado con 1g de NFC (GANF1) como material (sustrato) de partida.

3.2.1.2.1. Etapa de funcionalización

Se han reproducido las condiciones de pretratamiento utilizadas sobre el sustrato de grafito en la etapa de funcionalización de las NFC, utilizando en cada caso 250ml de disolución, si bien es cierto que la disolución de KMnO_4 ha sufrido una disminución en su concentración, ya que se observó que la concentración inicial utilizada era demasiado oxidante y degradaba excesivamente la superficie de las NFC. Por lo tanto, las concentraciones utilizadas han sido:

- Disolución de ácido nítrico $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2. (Disolución H)
- Disolución de KMnO_4 $4.7 \cdot 10^{-5}\text{M}$ en $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2. (Disolución M')
- Disolución de K_2CrO_4 0.06M en $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:4. (Disolución C)

Las muestras, en primer lugar, fueron introducidas en 100ml de acetona en un baño de ultrasonidos, durante 10min, con el fin de eliminar todas las posibles impurezas que puedan quedar retenidas en su superficie durante el proceso de fabricación de las mismas, como por ejemplo, negro de humo. Después de secar en estufa a 110°C , se introducen en 250ml de la disolución de funcionalización H, M' o C durante 10min con agitación magnética, se filtran, se lavan con agua desionizada, secándose posteriormente en estufa a 110°C .

Una vez comprobado que las mejores condiciones de pretratamiento de las estudiadas corresponden a la disolución H, se lleva a cabo la modificación del proceso de metalización. A partir de este momento, las muestras de NFC se introducen en 100ml de acetona en ultrasonidos durante 20min, y posteriormente en 250ml de la disolución H con agitación magnética durante 20min, con el fin de aumentar el número de grupos funcionales existentes en su superficie y que están directamente relacionados con la eficacia de las posteriores etapas del proceso de recubrimiento. Una vez terminado el proceso de funcionalización, se filtran, se lavan con agua desionizada y se secan en estufa a 110°C .

3.2.1.2.2. Etapa de sensibilización

Con el fin de mejorar la sensibilización de la superficie de las NFC, se ha modificado esta etapa respecto a la utilizada en los ensayos previos con muestras de grafito, aumentándose el tiempo de inmersión del sustrato en la disolución, así como la concentración de la misma. Por tanto, las nuevas condiciones de trabajo consisten en mantener las NFC 1h con agitación magnética en 200ml del baño de sensibilización de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, aplicándose dos concentraciones 0.2M y 0.4M. De este modo se estudiará la influencia que tiene la concentración del baño de sensibilización en el tamaño de grano de los recubrimientos de Cu obtenidos.

3.2.1.2.3. Etapa de activación

Con el fin de evaluar la influencia que tiene el reactivo de activación en el recubrimiento obtenido, se han utilizado dos baños diferentes. Por un lado, se han tratado las NFC con una disolución de PdCl_2 0.08M en medio HCl para ajustar el pH del baño a 2.0, según indica el proceso convencional de electroless, y por otra parte, una disolución de KBH_4 en medio NaOH cuyo pH es próximo a 13. Esta última se ha utilizado con dos concentraciones diferentes:

- KBH_4 0.1M + NaOH 0.1M.
- KBH_4 0.2M + NaOH 0.5M.

Por lo tanto, el procedimiento seguido consiste en mantener las NFC durante 2h con agitación magnética en 200ml del baño de activación correspondiente. Una vez pasado el tiempo estimado, las muestras se filtran, se lavan con agua desionizada, secándose en estufa a 110°C.

3.2.1.2.4. Etapa de metalización

La obtención de los recubrimientos de Cu se ha llevado a cabo utilizando varias disoluciones de metalización, tomando como base la disolución 1A cuya composición quedó recogida en la *tabla III.II*. Para explicar como se ha llevado a cabo la etapa de metalización, se va a dividir esta etapa en varios ensayos.

En primer lugar se ha utilizado la disolución 1A para obtener recubrimientos de Cu sobre NFC aplicando todas las modificaciones que ha sufrido el proceso de electroless. De este modo, se podrá evaluar la influencia tanto de la etapa de funcionalización, como de sensibilización y activación. Para realizar este estudio, se han utilizado 200ml de disolución 1A ajustando el pH del baño de metalización a 12.50, controlándolo durante 30min mediante la adición de NaOH.

Así mismo, se podrá evaluar la influencia, tanto del pH y como del volumen del baño de metalización utilizado en cada caso. Para el primero de ellos, se han obtenido recubrimientos utilizando 200ml de disolución 1A ajustando el pH del baño a valores de 12.50 y 13.70, respectivamente. Por otro lado, se ajustará el pH del baño de metalización a 12.50 utilizando para ello 200ml y 500ml, respectivamente. En todos los casos, el tiempo de metalización ha sido de 30min controlando el pH durante todo el proceso mediante la adición de NaOH.

Finalmente, se ha estudiado la influencia que tiene sobre el recubrimiento de Cu, el hecho de introducir las NFC en el baño de metalización antes o después de llevar a cabo el ajuste del pH del mismo a valores próximos a 11.00. Por otro lado, y procediendo a ajustar el pH, tal y como se ha descrito anteriormente, se han obtenido recubrimientos de Cu utilizando baños de metalización de distinta concentración, tomando como disolución base para esta modificación, la solución 1A. Por tanto, se ha trabajado con disoluciones que han sido preparadas aumentando la concentración en 1.5, 2 y 2.5 veces, los valores descritos para el caso de la disolución 1A, tal y como se recoge en la *tabla III.IV*. Para todos los casos, ha sido utilizado como volumen de disolución, 1L, controlando el pH del baño mediante la adición de NaOH, en valores próximos a 12.50, durante 30min, tiempo suficiente como para agotar el baño y asegurando la reducción de todos los iones Cu^{2+} (libres y complejados) presentes en él.

Tabla III.IV. Composición del baño de metalización utilizado para estudiar la influencia del valor del pH al que se introducen las NFC, así como la morfología del recubrimiento obtenido en función de la concentración de la disolución.

REACTIVO	CONCENTRACIÓN (M)			
	1A	1.5A	2A	2.5A
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.04	0.06	0.08	0.1
Polietilenglicol 400 ($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$)	0.04	0.06	0.08	0.1
HCOONa	0.30	0.45	0.6	0.75
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{AEDT} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.12	0.18	0.24	0.5
Formaldehído (HCHO)	0.65	0.9	1.3	1.63

A modo de resumen y con el fin de facilitar el seguimiento de los ensayos realizados en función de las modificaciones que han sido introducidas en el proceso de electroless convencional, se presenta la *tabla III.V*. En esta tabla se indican, tanto los reactivos utilizados en cada una de las etapas, así como las concentraciones estudiadas de cada uno. Así mismo, se indican las condiciones de pH y volumen, aplicadas en cada uno de los ensayos y para cada tipo de sustrato que ha de ser metalizado con Cu.

Tabla III.V. Resumen de las condiciones de ensayo, en función tanto de la concentración de los baños como del tipo de sustrato a metalizar con Cu.

	FUNCIONALIZACIÓN				SENSIBILIZACIÓN			ACTIVACIÓN			METALIZACIÓN (DISOLUCIÓN A)					
	K ₂ C ₂ O ₇	KMnO ₄	HNO ₃	NiCl ₂	PdCl ₂	KBH ₄ /NaOH		1A	1.5A	2A	2.5A					
		↑[] ↓[]				0.2M	0.4M						0.1M/0.1M	0.2M/0.5M		
GRAFITO															pH	
															pH	
															pH	
NFCs															pH	
															pH	
															pH	
															pH	
															pH	
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		
														pH		

3.2.1.3. Recubrimiento de Ni(Ni-P) sobre NFC

Del mismo modo que ha ocurrido en el caso de obtener recubrimientos de Cu, en el caso de obtener recubrimientos de Ni(Ni-P), se ha aumentado el volumen de las disoluciones utilizadas respecto a los volúmenes usados cuando el sustrato a metalizar era grafito. Análogamente se ha trabajado con 1g de NFC (GANF1) como material, sustrato de partida.

3.2.1.3.1. Etapa de funcionalización

Con el fin de estudiar la influencia de los reactivos de pretratamiento en la superficie específica del sustrato, se han escogido dos de las tres disoluciones ácidas utilizadas anteriormente, debido a que se observó que no existían demasiadas diferencias en los resultados entre la disolución KMnO_4 y K_2CrO_4 en cuanto al tamaño de grano obtenido y si respecto a la contaminación que puede provocar la utilización del último de ellos. De manera que se escogieron dos disoluciones que presentan diferente poder oxidante, preparadas en medios distintos:

- Disolución de ácido nítrico $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2. (Disolución H)
- Disolución de KMnO_4 0.17M en $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2. (Disolución M)

Se han reproducido las condiciones de pretratamiento utilizadas sobre el sustrato de grafito en la etapa de funcionalización de las NFC, utilizando en cada caso 250ml de disolución, si bien tan sólo se ha realizado la etapa de funcionalización con la disolución de ácido nítrico $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2. (Disolución H), ya que se ha comprobado que de las condiciones estudiadas, llevar a cabo el pretratamiento con esta disolución supone las condiciones más óptimas.

Las muestras de NFC se introducen en 100ml de acetona en ultrasonidos durante 20min, y posteriormente en 250ml de la disolución H con agitación magnética durante 20min, con el fin de aumentar el número de grupos funcionales existentes en su superficie y que están directamente relacionados con la eficacia de las posteriores etapas del proceso de recubrimiento. Una vez terminado el proceso de funcionalización, se filtran, se lavan con agua desionizada y se secan en estufa a 110°C.

3.2.1.3.2. Etapa de sensibilización

Con el fin de mejorar la sensibilización de la superficie de las NFC, se ha modificado esta etapa respecto a la utilizada en los ensayos previos con muestras de grafito, aumentándose el tiempo de inmersión del sustrato en la disolución, así como la concentración de la misma. Por tanto, las nuevas condiciones de trabajo consisten en mantener las NFC 1h con agitación magnética en 200ml del baño de sensibilización de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, aplicándose una concentración de 0.4M

3.2.1.3.3. Etapa de activación

Como ya se ha comentado a lo largo de los ensayos previos en los que muestras de grafito han sido metalizadas con Ni(Ni-P), el baño de activación ha sido preparado con el reactivo convencional utilizado en el proceso de electroless. Las muestras han sido introducidas en 200ml de la disolución de activación PdCl_2 0.08M, a la cual se añade HCl hasta un valor de $\text{pH}=2$, durante 2h con agitación mecánica.

Con el fin de poder evaluar la posibilidad de obtener recubrimientos metálicos de Ni llevando a cabo la parada del proceso de metalización, se han realizado muestras tanto en continuo como en parada. Es decir, una vez finalizado el tiempo estimado que debía permanecer las muestras en el baño de activación, estas se filtran y se secan, bien mediante aire caliente (procesos en continuo), bien en estufa a 110°C durante 24h (proceso en parada).

3.2.1.3.4. Etapa de metalización

La obtención de recubrimientos de Ni(Ni-P) sobre NFC se ha llevado a cabo utilizando en todo los casos la misma disolución de metalización que ha sido utilizada en los ensayos previos sobre grafito (*Tabla III.III*), siendo las variables objeto de estudio el pH y la temperatura del baño de metalización, así como el medio por el cual se mantiene constante la temperatura durante la deposición. En todos los casos estudiados, se ajusta el pH del baño mediante la adición de NH_3 , adicionando más cuando el pH fuera inferior al valor óptimo, previamente determinado en los ensayos previos.

Con el fin de realizar el estudio de la influencia de la temperatura del baño de metalización, se ajustó el pH del mismo a valores próximos a 9, obteniendo depósitos a temperaturas de 60, 85 y 95 °C. Una vez obtenida la temperatura óptima de trabajo, se obtuvieron muestras a distintos valores de pH próximo a 6 (valor del pH inicial del baño) y a pH=9, siendo este valor el que ha sido considerado como óptimo.

De este modo se fijaron los valores óptimos de las dos variables que a priori son las que mayor influencia presenta a la hora de obtener depósitos de Ni(Ni-P). Aplicando estas condiciones se estudiarán 2 parámetros:

- La posibilidad de parar el proceso después de la etapa de activación.
- La fuente de calor aplicada para mantener la temperatura del baño de metalización constante, siendo bien por medio de una placa calefactora, bien mediante un baño termostático.

A modo de resumen y con el fin de facilitar el seguimiento de los ensayos realizados en función de las modificaciones que han sido introducidas en el proceso de electroless convencional, del mismo modo que se ha realizado con los recubrimientos de Cu, se presenta la *tabla III.VI*. En ella, se indican tanto los reactivos utilizados en cada una de las etapas, como las concentraciones estudiadas de cada uno. Así mismo y para cada tipo de sustrato que ha de ser metalizado con recubrimientos de Ni(Ni/P), se indican las condiciones de pH y de la fuente de calor aplicada para cada uno de los ensayos.

Tabla III.VI. Resumen de las condiciones de ensayo, en función tanto de la concentración de los baños como del tipo de sustrato a metalizar con Ni/P.

[illegible]

3.2.1.4. Recubrimiento de Cu/Ni(Ni-P) sobre NFC

Una vez comprobada la posibilidad de obtener recubrimientos tanto de Cu como de Ni(Ni-P) utilizando como sustrato NFC mediante la técnica de electroless, se intenta obtener un material compuesto Cu/Ni(Ni-P)/NFC. Para ello se han aplicado las condiciones consideradas como óptimas para este proceso obtenidas para cada metal por separado. Para obtener el recubrimiento de la aleación sobre las NFC fueron realizados dos procesos de síntesis, con el fin de determinar la viabilidad del proceso, así como las condiciones óptimas para obtener un recubrimiento con las propiedades y morfologías adecuadas.

Como material de partida para llevar a cabo este estudio se utilizó el material compuesto Cu/NFC obtenido aplicando las condiciones óptimas descritas en el apartado 3.2.1.1. y se estudiaron dos métodos para llevar a cabo la deposición de los iones Ni^0 sobre los iones Cu^0 del recubrimiento previo:

- Las NFC recubiertas con Cu se introducen en el baño de metalización de níquel, detallado en la *tabla III.III*; llevando a cabo la etapa de metalización a $\text{pH}=9$ y $T^a=95^{\circ}\text{C}$, con el fin de depositar dicho metal sobre el recubrimiento de cobre, aplicando la técnica de electroless.
- Las NFC recubiertas con Cu se introducen en el baño de sensibilización ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.4M) y posteriormente en de la disolución de activación KBH_4/NaOH especificado en la *tabla III.V*; con el fin de que en el primer baño se absorban los iones Ni^{2+} sobre la superficie del material compuesto Cu/NFC, los cuales durante la etapa de activación son reducidos a Ni^0 , depositándose dicho metal sobre la NCF, previamente metalizada con cobre.

La razón de que se utilice como sustrato NFC recubiertas con Cu y no con Ni(Ni-P) para obtener la aleación, se debe a que el cobre es el elemento que mejor se va a depositar cuando el agente reductor del baño de metalización sea formaldehído, ya que este metal es el que presenta un valor de potencial más próximo al del agente reductor [80,82].

3.2.2. Pirólisis térmica

Con el fin de obtener recubrimientos metálicos con buenas propiedades, así como disminuir el coste final del material compuesto de matriz metálica, se han realizado estudios utilizando el método de pirólisis térmica como técnica de recubrimiento alternativa al proceso de electroless. Con este método se obtiene un MCM in situ, con una morfología y propiedades similares, a priori, a los depósitos que han sido obtenidos mediante la técnica de electroless. Sin embargo, usar la técnica de pirólisis térmica como proceso alternativo a la técnica de electroless supone reducir el número de etapas de las que consta el proceso y por tanto, se disminuye el número de variables a controlar durante la etapa de recubrimiento [101,241]. De manera análoga a como se ha procedido en el caso de obtener recubrimientos metálicos mediante la técnica de electroless, se han llevado a cabo ensayos previos utilizando muestras de grafito como sustrato, con el fin de determinar condiciones óptimas, tanto del proceso en sí (tales como temperaturas y atmósferas de las distintas etapas), como de los reactivos (fuentes de iones) y disolventes a utilizar para impregnar las NFC utilizadas como sustrato.

El proceso puede dividirse en 3 etapas:

- **Funcionalización.** La etapa de funcionalización del sustrato se ha llevado a cabo de manera análoga a la realizada en el caso de obtener recubrimientos mediante la técnica de electroless, es decir, utilizando 250ml de la disolución de ácido nítrico $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2 (Disolución H), durante 20min. Una vez finalizada la etapa de funcionalización, el material se filtra, se lava con agua desionizada y se introduce en la estufa a 110°C.
- **Impregnación.** Se denomina impregnación a la etapa en la cual se pretende que sobre la superficie del sustrato queden adheridos los iones metálicos precursores del recubrimiento en forma de sales. De manera general, el modo de trabajo en esta etapa consiste en preparar una disolución de los iones de la sal metálica precursora del recubrimiento final del sustrato, en la que se introduce el material a recubrir y se mantiene con agitación mecánica durante 1h. Finalmente la mezcla se introduce en la estufa a 90°C, con el fin de que el disolvente utilizado para preparar la disolución de impregnación se evapore y los iones que no han sido

adheridos a la superficie del sustrato, queden depositados sobre ella, contribuyendo de igual modo a la formación del depósito.

- **Oxidación/Reducción.** En esta etapa mixta lo que se consigue es oxidar previamente los iones adsorbidos a la superficie del sustrato y posteriormente llevar a cabo la reducción de los mismos. De este modo, aseguramos el anclaje tanto físico como mecánico del recubrimiento sobre la superficie del sustrato.

Los iones del metal depositado sobre la superficie se oxidan en un horno en atmósfera oxidante (O_2). El óxido obtenido es reducido a $550^\circ C$ durante 2h en atmósfera mixta de Ar- H_2 al 10%, condiciones que son suficientes como para llevar al estado metálico el óxido de partida, sin que existan problemas de trazas de óxido, que disminuirían la calidad del MCMM debido a que la interfase generada no permitiría la transmisión de carga homogénea a lo largo de todo el material. En la *figura 3.2* se muestra la imagen del horno utilizado en esta pseudo-etapa de reducción, así como el portamuestras de cuarzo donde se introduce el material pulverulento a reducir.

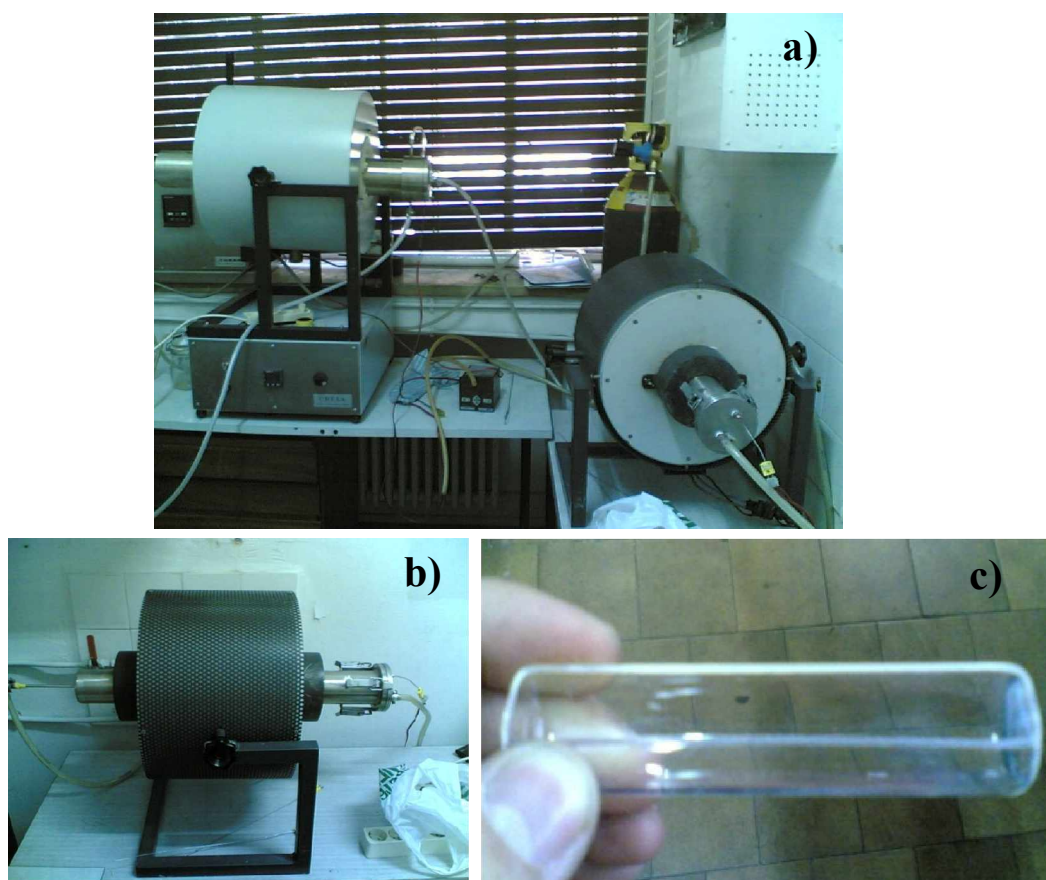


Fig. 3.2. Horno de reducción utilizado: a) montaje general del horno, donde se observa la entrada de gas reductor, b) detalle del mismo y c) portamuestras de cuarzo.

Con el fin de optimizar el proceso se ha llevado a cabo la búsqueda de los reactivos de partida más adecuados que actúen como fuente de iones metálicos en las disoluciones (cloruros, sulfatos y nitratos), así como los valores óptimos de temperatura y tiempo, tanto para llevar a cabo la oxidación de los iones metálicos adheridos a la superficie, como su posterior reducción al estado metálico. Para ello se realizaron los siguientes estudios:

- Atendiendo a la solubilidad de cada uno de los reactivos, tanto en medio alcohólico como en medio acuoso, fue determinado el mejor disolvente en función de las sales inorgánicas elegidas como fuentes de iones.
- Análisis Termogravimétrico (TGA), con el objetivo de determinar la temperatura de descomposición de cada una de las distintas sales inorgánicas, de cara a la obtención de los óxidos metálicos durante la etapa de oxidación.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC), con el fin de confirmar las temperaturas de transformación, que se han obtenido aplicando la técnica de TGA.

Una vez obtenidas las condiciones consideradas óptimas para cada uno de los metales por separado, se buscan las de la formación de materiales compuestos cuya matriz metálica sea una aleación de Ni/Cu con distintas proporciones de los mismos.

3.2.2.1. Ensayos previos

Teniendo en cuenta que en el proceso denominado pirolisis térmica se obtienen recubrimientos metálicos en base a etapas de oxidación y reducción, se llevaron a cabo ensayos en los cuales se realizó una modificación de esta etapa, respecto al modo de trabajo que se ha descrito anteriormente. Es decir, en lugar de obtener la forma oxidada y reducida de los iones precursores adheridos en la superficie, por medio de temperatura en hornos con distintas atmósferas, se obtuvieron por medios químicos con el fin de determinar si el proceso es tanto más viable económicamente, como desde el punto de vista del recubrimiento obtenido por medio de oxidación-reducción química, que por método térmico. Para ello, la oxidación se realizó utilizando una disolución de NaOH 0.02M a pH=8 durante 1h con agitación magnética (AGIMATIC-N). Una vez seca la muestra se procede a llevar a cabo la reducción de los óxidos obtenidos y para ello se aplican dos métodos de trabajo:

- Reducción química. Se utiliza una disolución de $\text{KBH}_4 + \text{NaOH}$ (0.2M+0.5M) durante 2h con agitación magnética [242]. Esta disolución es la misma que era utilizada en la etapa de activación de la técnica de electroless para obtener recubrimientos de Cu.
- Reducción térmica. Las muestras se introducían en un horno a 550-600°C durante 2h en una atmósfera de Ar/10H₂.

La razón de llevar a cabo ensayos en los que se procede con una modificación de la etapa de oxidación y reducción de las muestras radica en la utilización en la disolución de impregnación un agente plastificante como la polivinilpirrolidona (PVP). Este agente plastificante es un polímero sintético (*Fig. 3.3*), higroscópico, soluble en agua e inocuo, y debido a la facilidad que presenta a la hora de formar complejos favorece la adherencia entre el sustrato y los iones metálicos presentes en el baño [243].

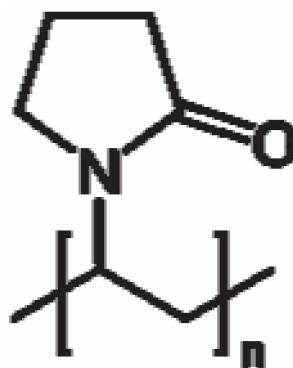


Fig. 3.3. Esquema de la molécula de PVP.

Teniendo en cuenta la función que puede desempeñar este reactivo a la hora de obtener recubrimientos metálicos, se obtuvieron depósitos de Cu y Ni/Cu sobre NFC introduciéndolas en el baño de impregnación PVP, oxidando la superficie mediante la adición de NaOH y reduciendo, posteriormente el sustrato con $\text{KBH}_4 + \text{NaOH}$. También fueron obtenidos recubrimientos de Ni/Cu sin PVP, oxidando las muestras con NaOH y reduciendo a 550-600°C durante 2h en atmósfera de Ar/H₂.

La obtención de recubrimientos de Cu y Ni/Cu se ha llevado a cabo utilizando como sustrato 1g de NFC, las cuales son introducidas en 50ml de la disolución de impregnación que ha sido preparada en medio alcohólico. En el caso de obtener recubrimientos de Cu, la concentración de iones Cu^{2+} de la disolución de impregnación ha sido de 0.008M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, variando la concentración de PVP (1,25g y 0,75g). De esta manera ha sido posible estudiar la influencia del agente plastificante en la morfología y homogeneidad del recubrimiento. Una vez que ha pasado el tiempo estimado que ha de permanecer el sustrato en la disolución, la suspensión se introduce en la estufa a 110°C hasta obtener un producto sólido. La etapa de oxidación se ha

realizado introduciendo las $\text{NFC}/\text{Cu}^{2+}$ previamente molidas, en una disolución de NaOH 0.02M a $\text{pH}=8$ durante 1h con agitación mecánica y posteriormente introducidas en la disolución de reducción KBH_4+NaOH ($0.2\text{M}+0.5\text{M}$), durante 2h y con agitación mecánica, nuevamente con el fin de facilitar la reducción de todos los óxidos formados sobre la superficie.

En vista de los resultados obtenidos para el caso de obtener recubrimientos de Cu sobre las NFC , se lleva a cabo la obtención de recubrimientos de Ni/Cu (aleación $1/1$), tanto añadiendo a la disolución de impregnación PVP como sin ella, llevando a cabo la pseudo-etapa de reducción, tanto por medios químicos como térmicos. Con el fin de estudiar la influencia de la presencia de este agente plastificante, así como del modo en el que tenga lugar la reducción de los óxidos, las muestras se prepararon, oxidaron y redujeron de manera diferente en función de si la disolución de impregnación contenía o no PVP . La concentración de la disolución de impregnación genérica era de 0.008M , $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.004M + $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.004M , de modo que podemos separar la preparación de las muestras:

- Disolución de impregnación con 0.75g de PVP . La pseudo etapa de oxidación se realizó en una disolución de NaOH 0.002M durante 1h , reduciéndose los óxidos en una disolución de KBH_4+NaOH ($0.2\text{M}+0.5\text{M}$), durante 2h y con agitación mecánica.
- Disolución de impregnación sin PVP . La pseudo etapa de oxidación se realizó en una disolución de NaOH 0.002M durante 1h , reduciéndose la muestra en horno a $550\text{-}600^\circ\text{C}$, durante 2h en atmósfera de Ar/H_2 al 10% .

Así mismo, se llevó a cabo la obtención de recubrimientos Ni/Cu en relación ($3/1$), siendo la concentración de la disolución de impregnación 0.016M , libre de PVP , llevando a cabo la reducción de los óxidos en horno de manera análoga a la anteriormente descrita, de manera que se puede evaluar la influencia de la concentración en el depósito obtenido, ya que se mantienen constantes todas las condiciones de trabajo. Como ya se ha realizado a lo largo del procedimiento experimental, la *tabla III.VII* representa a modo de esquema, las distintas modificaciones que ha ido sufriendo el método de trabajo a lo largo de los ensayos previos.

Tabla III.VII. Resumen de las condiciones de ensayo, en función tanto de la concentración de los baños como del tipo de sustrato a metalizar utilizando PVP como agente plastificante.

	FUNCIONALIZACIÓN	IMPREGNACION		OXIDACIÓN	REDUCCION			
	HNO ₃	CuCl ₂	NiCl ₂	NaOH	Químico	Térmico		
NFC							Distinta masa de PVP	
							Con	PVP
							Sin	

3.2.2.2. Recubrimientos de Cu

Con el fin de obtener un material compuesto en el cual las NFC estuvieran recubiertas con partículas de Cu, y cuyo método de fabricación fuese económicamente viable y competitivo, desde el punto de vista de poder ser utilizado a escala industrial, se llevó a cabo la búsqueda de los reactivos idóneos para este fin. Para ello se llevó a cabo la obtención de recubrimientos de Cu utilizando CuSO₄·5H₂O y Cu(CH₃COOH)₂·H₂O como fuentes de iones Cu²⁺. Si bien es cierto que en los ensayos previos se ha utilizado CuCl₂·2H₂O como reactivo en la disolución de impregnación, en el estudio de los recubrimientos de Cu obtenidos sobre NFC se ha prescindido de él, debido a que análisis termogravímetros realizados a este compuesto han demostrado la alta estabilidad que presenta el cloruro, siendo poco viable económicamente su transformación a óxido, ya que se requiere temperaturas muy altas para obtenerlo, lo que supone un encarecimiento del producto final de cara a la posible aplicación a escala industrial.

Las NFC son sometidas a la etapa de funcionalización del mismo modo que se ha llevado a cabo a lo largo de todos los métodos y ensayos realizados. Una vez secas y molidas, son introducidas en la disolución de impregnación durante 30 min con agitación mecánica, la cual ha sido preparada con dos disoluciones distintas, por un lado con CuSO₄·5H₂O y por otro con Cu(CH₃COOH)₂·H₂O. Con el fin de estudiar la

influencia, tanto de los reactivos utilizados como de las concentraciones utilizadas, se prepararon, en ambos casos, disoluciones de concentración 0.04, 0.02, $8 \cdot 10^{-3}$ y $8 \cdot 10^{-4}$ M en medio alcohólico, pudiendo establecer una comparación entre la homogeneidad, continuidad y tamaño de grano de los depósitos con otros métodos de recubrimiento. Las muestras son introducidas en la estufa a 110°C con el fin de evaporar el disolvente de la disolución de impregnación, una vez secas y molidas se introducen en el horno a 300°C durante 1h con atmósfera oxidante con el fin de obtener los óxidos de Cu, los cuales serán reducidos en un horno a 550°C durante 2h en atmósfera reductora Ar/H₂.

Tabla III.VIII: Composición de las disoluciones utilizadas para obtener los recubrimientos de Cu de las muestras, obtenidas por impregnación, oxidación/reducción.

REACTIVO DE PARTIDA	[] (M)	ETAPA OXIDACIÓN	ETAPA DE REDUCCIÓN
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.04	400°C, 2h	---
Cu SO ₄ ·5H ₂ O	0.02	300°C, 1h	550°C, 2h
Cu SO ₄ ·5H ₂ O	0.04	300°C, 1h	550°C, 2h
Cu SO ₄ ·5H ₂ O	$8 \cdot 10^{-3}$	300°C, 1h	550°C, 2h
Cu SO ₄ ·5H ₂ O	$8 \cdot 10^{-4}$	300°C, 1h	550°C, 2h
Cu(CH ₃ COOH) ₂ ·H ₂ O	0.02	300°C, 1h	550°C, 2h
Cu(CH ₃ COOH) ₂ ·H ₂ O	0.04	300°C, 1h	550°C, 2h
Cu(CH ₃ COOH) ₂ ·H ₂ O	$8 \cdot 10^{-3}$	300°C, 1h	550°C, 2h
Cu(CH ₃ COOH) ₂ ·H ₂ O	$8 \cdot 10^{-4}$	300°C, 1h	550°C, 2h

3.2.2.3. Recubrimientos de Ni

Los recubrimientos de Ni utilizando NFC como sustrato se han obtenido utilizando, como en el caso de obtener recubrimientos de Cu, distintas disoluciones de impregnación, con el fin de determinar qué fuente de iones es la óptima de las que han sido utilizadas. Se han obtenido muestras utilizando las disoluciones de NiSO₄·6H₂O y Ni(NO₃)₂·6H₂O de concentración 9M en medio alcohólico (Tabla III.IX), introduciendo las NFC durante 30 min con agitación mecánica, pasado el cual, se introducen en la estufa a 90°C hasta que el disolvente se evapora por completo. Respecto a los recubrimientos de Cu se ha observado que la utilización de NiCl₂·6H₂O como fuente de iones Ni²⁺ no es viable, debido a la alta estabilidad que presenta este reactivo, dificultando, por consiguiente, la formación de la fase oxidada por cualquiera de los dos

métodos oxidantes utilizados. Tanto la etapa de oxidación como la de reducción se realizan en horno, la primera a 300°C durante 1h en atmósfera oxidante y la de reducción a 550°C durante 2h en atmósfera de Ar/H₂ al 10%.

De las dos disoluciones de impregnación estudiadas se considera como óptima la que ha sido preparada con Ni(NO₃)₂·6H₂O, tanto desde el punto de vista de la solubilidad que presenta en medio alcohólico como de la viabilidad económica y homogeneidad en el recubrimiento. Una vez obtenidas las condiciones óptimas respecto a la disolución de impregnación se modifica la concentración de la misma con el fin de obtener materiales compuestos con distinto porcentaje de Ni metálico en la superficie de las NFC. De manera que las concentraciones utilizadas han sido 0,18, 9 y 18M (*Tabla III.IX*). La etapa de oxidación reducción se realiza de manera análoga a la realizada en los recubrimientos de Cu (oxidación en horno a 300°C durante 1h en atmósfera oxidante, y reducción de las sales en horno a 550°C durante 2h en atmósfera reductora Ar/H₂ al 10%).

Tabla III.IX: Composición de las disoluciones utilizadas para obtener los recubrimientos de Ni de las muestras, obtenidas por impregnación, oxidación/reducción.

REACTIVO DE PARTIDA	[] (M)	ETAPA OXIDACIÓN	ETAPA DE REDUCCIÓN
NiCl ₂ ·6H ₂ O	5,4	400°C, 2h	---
NiSO ₄ ·6H ₂ O	9	300°C, 1h	550°C, 2h
Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	9	300°C, 1h	550°C, 2h
Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	300°C, 1h	550°C, 2h
Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.18	300°C, 1h	550°C, 2h

En el caso de utilizar como reactivo de partida el NiCl₂·6H₂O no se lleva a cabo la etapa de reducción por la elevada estabilidad que presenta dicho compuesto, esto hace que una parte del producto depositado no pase a estado de óxido por completo como podrán ser deducidos de los estudios TGA realizados.

3.2.2.4. Recubrimientos de Cu/Ni

Una vez obtenidas las condiciones óptimas para la obtención de MC NFC/Ni(Ni-P), se intentarán reproducir para la preparación de un MC NFC/Cu, pero utilizando una

disolución de impregnación de $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aplicando las condiciones consideradas óptimas para el primero de ellos. Este hecho se debe a que el reactivo que proporcione recubrimientos óptimos de Ni asegura la formación de recubrimientos de Cu, ya que es el Ni el que presenta mayor dificultad de deposición, debido a los valores de potencial.

Con el fin de determinar la viabilidad del proceso, para la obtención de recubrimiento de $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{NFC}$ se lleva a cabo el proceso de pirolisis térmica sobre barras de grafito utilizando las condiciones de concentración de baños de impregnación, tiempo y temperaturas, tanto de oxidación como de reducción, consideradas como óptimas, es decir, 300°C 1h en el horno de oxidación en atmósfera oxidante y 550°C 2h en el horno de reducción en atmósfera Ar/H_2 al 10%. Para ello y a fin de obtener el recubrimiento con la aleación Ni_xCu_y se preparó una disolución de impregnación que contenía las proporciones deseadas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en medio alcohólico.

Una vez estudiada la viabilidad de obtención del recubrimiento con la aleación Ni_xCu_y sobre el sustrato de grafito, se procede a su reproducción sobre la NFC. Para ello se ha seguido el mecanismo descrito para la pirolisis térmica, utilizando en la etapa de impregnación una disolución que contiene ambos metales. Con el fin de estudiar cómo afecta la proporción de cada metal, al recubrimiento de la NFC con la aleación Ni_xCu_y se obtuvieron muestras con diferentes proporciones de Ni/Cu, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70, 20/80; variando para ello la concentración de cada una de las sales en la disolución de impregnación especificadas en la *tabla III. X*, siendo las concentraciones utilizadas de 18, 9 y 0.12M. De este modo, se evaluará la influencia de la concentración tanto en el tamaño de grano, como en la morfología del recubrimiento, pudiendo a la vez establecer una comparación con los depósitos obtenidos mediante la técnica de electroless.

Tabla III.X. Composición de las disoluciones utilizadas en la etapa de impregnación para obtener los recubrimientos con distintas proporciones de Ni_xCu_y .

PROPORCIÓN DE ALEACIÓN Ni/Cu	DISOLUCIÓN DE IMPREGNACIÓN	ETAPA OXIDACIÓN	ETAPA REDUCCIÓN
80/20	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	300°C , 1h	550°C , 2h
70/30	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	300°C , 1h	550°C , 2h
50/50	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	300°C , 1h	550°C , 2h
30/70	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	300°C , 1h	550°C , 2h
20/80	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	300°C , 1h	550°C , 2h

3.3. Proceso pulvimetalúrgico

El proceso pulvimetalúrgico se ha realizado tanto para polvo de Cu obtenido por vía electrolítica, de la casa Panreac, como para el material compuesto Cu/NFC obtenido tanto por la técnica de electroless como por medio de la pirolisis térmica, así como $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{NFC}$ de distinto porcentaje. Se ha llevado a cabo la búsqueda de las condiciones óptimas tanto de la etapa de compactación como de sinterización, utilizando para ello Cu electrolítico.

Teniendo en cuenta la posibilidad que ofrece el proceso de electroless de un estrecho control de las variables que influyen en la obtención de recubrimientos de Cu, se ha llevado a cabo el estudio de la influencia del porcentaje de matriz de cobre en el material compuesto, a la hora de llevar a cabo el proceso pulvimetalúrgico. Con el fin de poder establecer una comparación entre las muestras que han sido obtenida mediante esta técnica y mediante el proceso de pirólisis térmica, se han aplicado a estas últimas las condiciones consideradas como óptimas para la misma concentración de sal de cobre utilizada en la técnica de electroless.

El proceso pulvimetalúrgico se inicia con la etapa de mezclado del material, que en este caso ha sido omitida, ya que el material de partida ya es en sí mismo un material compuesto, ya que ha sido obtenido in situ, presentando homogeneidad tanto en composición como en tamaño y distribución de los granos metálicos sobre la matriz.

3.3.1. Compactación

La etapa de compactación en el caso de llevar a cabo el proceso pulvimetalúrgico para materiales de matriz de Cu se suele realizar mediante compactación en frío, utilizando matrices rígidas asociadas a un émbolo sobre el que se aplica la carga de compresión. En todos los casos estudiados se ha llevado a cabo la aplicación de carga de modo uniaxial simple, es decir, con un único émbolo. El equipo utilizado para realizar el proceso de compactación es una máquina universal de ensayos Servosis Mod. ME-402, controlada por software PCD 2K (*Fig. 3.4*).



Fig. 3.4. Máquina de universal de ensayos utilizada para obtener compacto en verde.

Se han utilizado 2 matrices de distinto diámetro interior (15 y 10mm), ambas fabricadas en acero F522 templado y revenido (*Fig. 3.5 a*) y *b*) respectivamente). De este modo se obtuvieron muestras de Cu electrolítico de 5 y 2g, en función de la matriz utilizada, con el fin de estudiar tanto la influencia de la presión de compactación aplicada, como el tiempo y temperatura de sinterización. Así mismo, y con el fin de evaluar si la tendencia observada para el caso de utilizar Cu electrolítico se cumple cuando se trata de materiales compuestos de matriz de Cu reforzados con NFC se realiza un estudio análogo (1g de material), aplicando las mismas cargas de compactación sobre materiales obtenidos aplicando la técnica de electroless usando baños de metalización en el intervalo 1-2.5A. La tendencia que se ha observado en las muestras así obtenidas es que la relación altura/diámetro (h/d) oscila entre 0.2-0.5, de modo que a priori, cuanto mayor sea la carga aplicada menor será la relación H/D .



Fig. 3.5. Troquel de compactación de diámetro a) 15mm y b) 10mm.

La secuencia seguida en todos los ensayos de compactación, que aparece esquematizado en la *figura 3.6*, ha sido la siguiente:

1. Introducción del polvo en la matriz.
2. Lubricación del vástago aplicando estearato de zinc en su superficie.
3. Compresión del material en la prensa hidráulica.
4. Extracción de la probeta compactada.

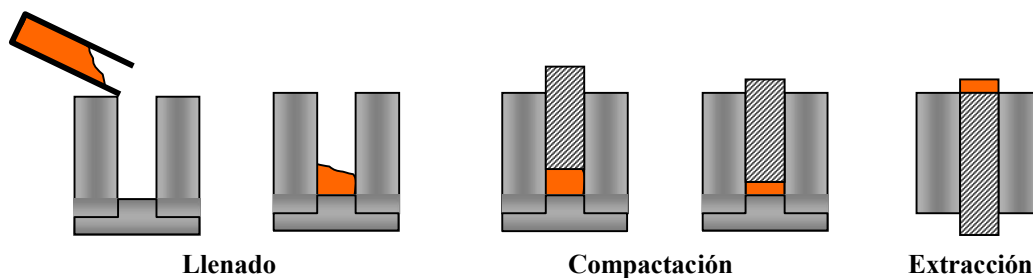


Fig. 3.6. Proceso general de compactación.

El ciclo de compactación utilizado, independientemente de la carga aplicada, se muestra en la *figura 3.7*. Como se puede observar en ella, la velocidad de subida es de 60Kg/s hasta alcanzar el valor máximo (P_{max}), el cual se aplica durante 20 min. Con el fin de relajar tensiones residuales en el interior del compacto en verde, la presión aplicada se disminuye en dos etapas. En la primera de ellas, mediante una rampa de bajada de 25Kg/s se disminuye la presión hasta el 60% P_{max} , aplicándola durante 3 min., y posteriormente se aplica durante 5min el 30% P_{max} con una rampa de bajada de 20Kg/s.

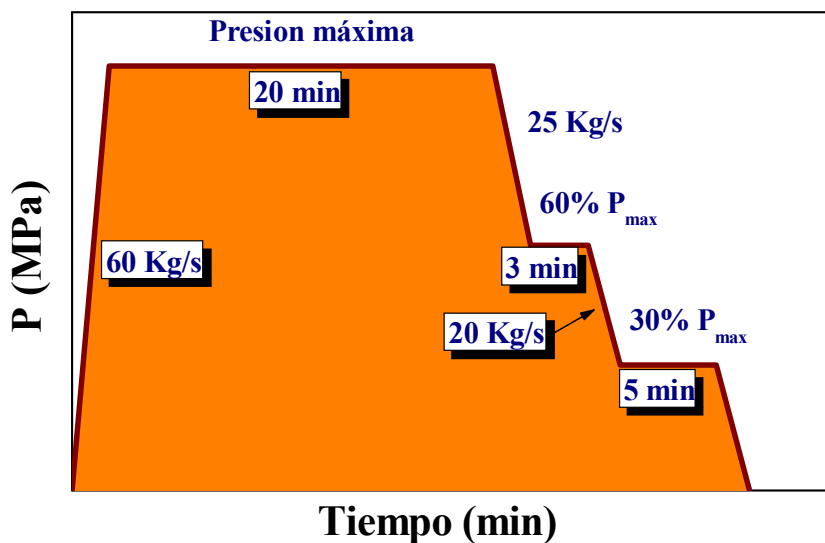


Fig. 3.7. Ciclo de compactación empleado para todas las muestras.

El estudio de la influencia de la presión de compactación se realiza sobre muestras de Cu electrolítico y sobre Cu/NFC (con distinto porcentaje en volumen de Cu/NFC) aplicando valores de carga entre 100-1000MPa. En función de los resultados obtenidos, se determinó que los estudios de tiempo y temperatura de la etapa de sinterización se realizaban sobre compactos en verde de Cu electrolítico obtenido aplicando 400MPa, ya que a ese valor se evita la formación de porosidad retenida.

Tras el proceso de compactación, todas las muestras de Cu obtenidas presentan una rebaba que es necesario eliminar para dimensionarlas correctamente. Para ello, se procede al desbaste con papel abrasivo de 1200 μ m, empleando alcohol como agente lubricante. Las impurezas generadas en este paso se eliminan introduciendo la muestra en un baño de acetona con agitación por ultrasonidos durante 10min. A continuación, se procede a su secado en estufa durante 24 horas a 90°C para eliminar completamente la humedad. Este proceso genera una gama de tonalidades en las muestras desde el morado hasta el verde, sin que afecte al resultado final al tratarse de un fenómeno superficial de oxidación (*Fig. 3.8*) En el caso del compacto en verde obtenido del material compuesto no requiere esta etapa por ser insignificante la rebaba producida por la compactación.

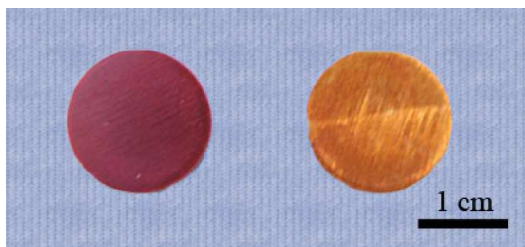


Fig. 3.8. Muestras de Cu compactadas, desbastadas y limpias.

Una vez realizada la compactación y la limpieza, las muestras fueron dimensionadas y pesadas para determinar su densidad. Se calculó el volumen a partir de la altura y el diámetro de las probetas empleando un calibre. La medida del peso fue realizada en una balanza de precisión de 5 ceros Sartorius BO211D.

3.3.2. Sinterización

Las atmósferas recomendadas para la sinterización del Cu y sus aleaciones [244, 245] son hidrógeno, amonía disociada, gases exotérmicos y gases endotérmicos. Para el Cu,

la temperatura y el tiempo de sinterización recomendados se encuentran en el intervalo 845–900°C y 12–45 min. respectivamente. Sin embargo, y con el fin de optimizar el proceso, se llevará a cabo un estudio en un amplio intervalo de tiempo, manteniendo los valores de temperatura utilizados dentro del margen recomendado en la bibliografía.

El proceso de sinterización se ha realizado en dos tipos de crisoles, de acero inoxidable y recubiertos con grafito (*Fig. 3.9 a)* y *b)* respectivamente). El hecho de utilizar estos últimos radica en la generación, tanto en el interior de él como en el exterior, de una atmósfera reductora, impidiendo el consumo del carbono de las NFC durante la etapa de sinterización, si bien es cierto que la vida útil de los mismos no es demasiado alta debido al consumo que se produce de ellos.



Fig. 3.9. Crisol en el que se lleva a cabo el proceso de sinterización siendo el material del que esta hecho a) acero inoxidable y b) grafito.

Los hornos utilizados para llevar a cabo el proceso de sinterización fueron horno de mufla de la marca Carbolite y horno Pyrox, los cuales se muestran en la *figura 3.10* respectivamente.



Fig. 3.10. Horno en el que se ha llevado a cabo la etapa de sinterización a) Mufla y b) Pirox de mufla.

La muestra compactada, tanto del Cu como del material compuesto, se introduce en el crisol y se recubre con carbón activo, que será el agente encargado de generar la atmósfera reductora en el interior del crisol, y se introduce en el horno (*Fig. 3.11*), siendo las condiciones de trabajo: temperaturas de sinterización entre 850 y 950°C y el tiempo de permanencia entre 1–8 horas.

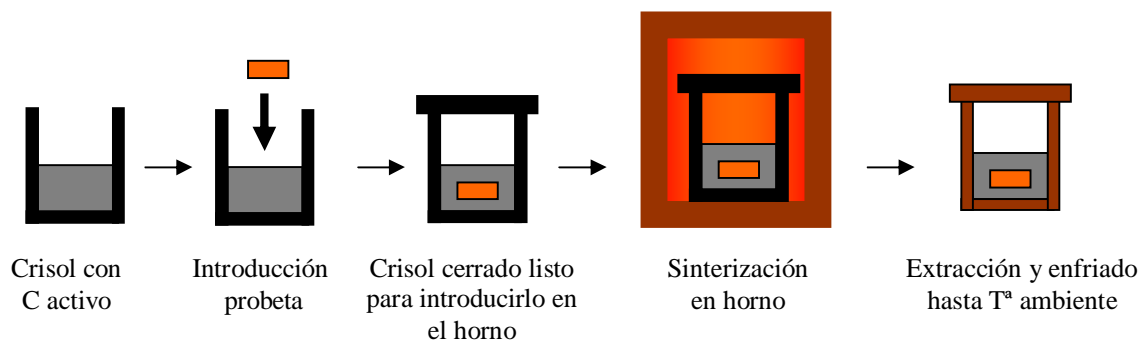


Fig. 3.11. Secuencia del proceso de sinterización desde que se prepara el crisol hasta que éste, una vez extraído del horno, se enfría hasta temperatura ambiente.

Se han utilizado distintos ciclos de sinterización en función del horno utilizado para tal fin, estando exentos en todos los casos de aplicación de carga durante esta etapa. De este modo se va a poder evaluar la influencia, tanto del horno utilizado como de las distintas condiciones de enfriamiento a los que son sometidos los materiales compuestos una vez sinterizados, ya que el enfriamiento del material condicionará tanto el crecimiento como la formación de nuevas grietas. A modo de resumen, en la *figura 3.12* aparecen las distintas condiciones aplicadas en los ciclos de sinterización aplicados a los materiales, no obstante, estos han sido los siguientes:

- **Ciclo 1** : Realizado en horno Pyrox. Rampa de subida de 15°C/min., mantenimiento a la temperatura de sinterización, enfriado en horno hasta 500°C y posterior enfriamiento al aire.
- **Ciclo 2** : Realizado en mufla. Introducción del crisol en el horno a la temperatura de sinterización, mantenimiento de 1 hora, enfriamiento al aire.
- **Ciclo 3** : Realizado en mufla. Rampa de subida de 15°C/min., mantenimiento 1h a la máxima temperatura y enfriamiento al aire.
- **Ciclo 4** : Realizado en horno Pyrox. Rampa de subida de 15°C/min., mantenimiento a la máxima temperatura durante 4h y enfriamiento en horno hasta 100°C.

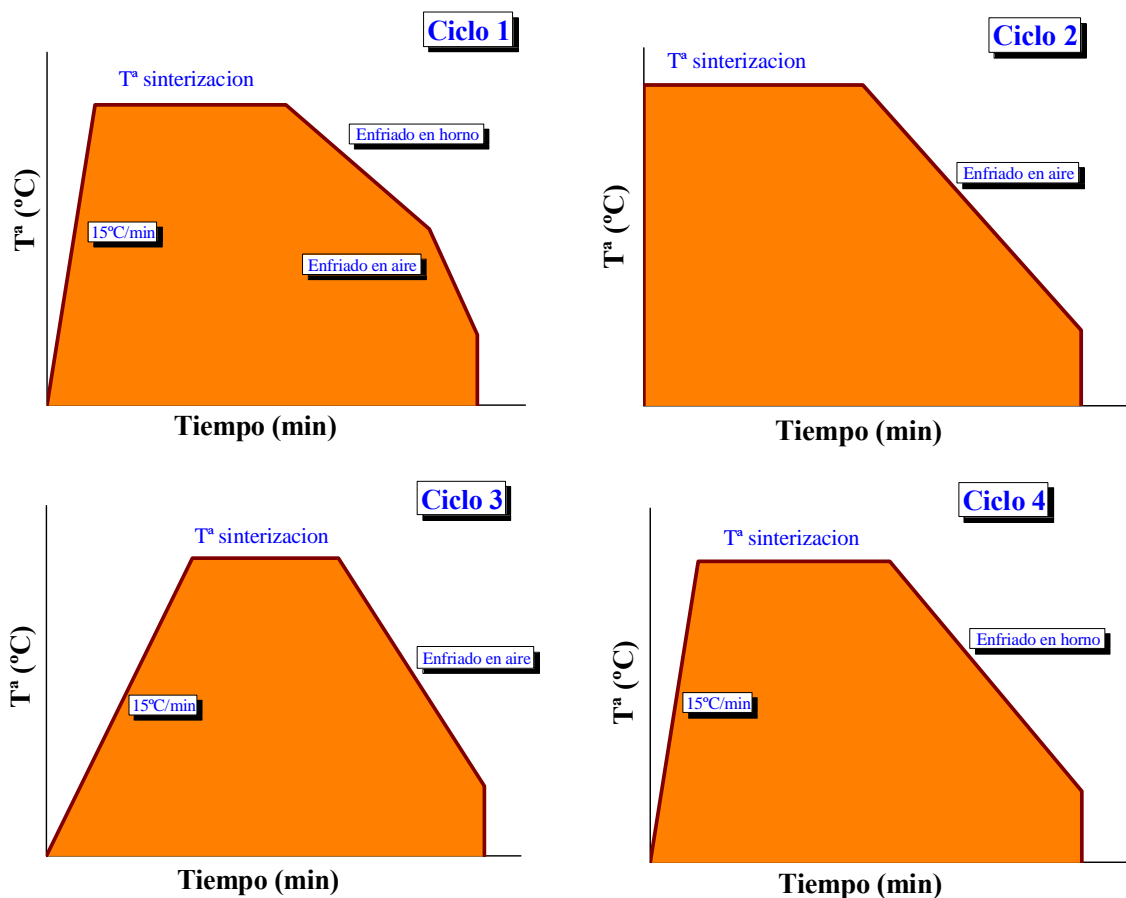


Fig. 3.12 Distintos ciclos de sinterización utilizados durante la búsqueda de las condiciones óptimas de sinterización en los ensayos previos realizados con Cu electrolítico.

La práctica totalidad de los ensayos fueron realizados con el crisol cerrado, consiguiendo así en su interior una atmósfera reductora por la presencia del C activo, de modo que la atmósfera del horno no afecta al proceso de sinterización. Sin embargo, en el horno Pyrox se trabajó a vacío de $2 \cdot 10^{-4}$ torr con el fin de evitar el consumo del crisol de grafito que se produciría en el caso de utilizar la mufla, al ser la atmósfera del horno oxidante.

Una vez enfriado el crisol se extrae la muestra ya sinterizada y se somete a un proceso de limpieza en baño de acetona, con agitación por ultrasonidos durante 10 minutos y secado en estufa a 60°C durante 24 horas. Con el fin de evaluar la densidad del material, en función tanto de la carga aplicada como de los parámetros estudiados durante la etapa de sinterización, las muestras fueron pesadas y mediadas antes y después de cada una de las etapas del proceso de sinterización. De igual forma y con el fin de evaluar la influencia de los recubrimientos obtenidos en función de la concentración de las

disoluciones metálicas, se realizó el estudio microestructural de los materiales sinterizados.

Una vez obtenidas las condiciones consideradas como óptimas, tanto de la etapa de compactación como de sinterización, tanto en las muestras de Cu/NFC obtenidas mediante la técnica de electroless (reducido previamente a 550°C en atmósfera de Ar/H₂ al 10%) como por pirolisis térmica, ambas obtenidas con disolución de 0.06M de Cu²⁺, así como las aleaciones Ni_xCu_y/NFC con distinto porcentaje de Ni/Cu (20/80, 50/50 y 80/20), se compactaron aplicando un ciclo de compactación cuya carga máxima fue de 400MPa y se sinterizaron a 850°C durante 1h.

3.4. Caracterización microestructural

3.4.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) fue utilizada con el fin de estudiar microestructuralmente los recubrimientos metálicos (Cu y Ni/P) obtenidos mediante la técnica de electroless, tanto si el sustrato utilizado era grafito como NFC, así como los recubrimientos de Cu, Ni y Ni_xCu_y , obtenidos mediante pirólisis térmica.

En el caso de las muestras de grafito, se procedió a cortar el sustrato transversalmente a la disposición del recubrimiento obtenido, con el fin no sólo de poder estudiar la morfología del depósito superficial, sino evaluar tanto las características de la interfase grafito/Me, como el espesor obtenido. El estudio microestructural de la sección transversal a la superficie requiere una preparación metalográfica de las muestras, siendo desbastadas con papel abrasivo de 1200 μm , pulidas con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (de la casa Presi) de granulometría 6 y 3 μm , usando un disco giratorio con un paño de nylon (Buheler), y posteriormente recubiertas con una fina capa de Au mediante la técnica de “sputtering”, con el fin de aumentar la conductividad.

De manera análoga se prepararon las muestras de Cu electrolítico y NFC/Cu o $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{NFC}$ sinterizadas. Previamente a ser cortadas transversalmente, se sometieron a un proceso de limpieza con acetona durante 10min en ultrasonidos, con el fin de eliminar todas las impurezas superficiales. Realizar sobre estas muestras un corte transversal permite por un lado estudiar las secciones longitudinales y transversales a la carga aplicada, así como la distribución del material compuesto, tanto en los granos como en los límites de grano. La preparación metalográfica fue exactamente igual en el caso de las muestras de grafito.

En el caso de utilizar las NFC como sustrato, la preparación fue llevada a cabo de forma diferente, dado el pequeño tamaño que presenta este material. Para ello se depositó en un portamuestras una pequeña cantidad de NFC/Me o NFC/Aleación, que fueron dispersadas en acetona con ayuda del equipo de ultrasonidos, y posteriormente recubiertas con una capa de oro mediante la técnica de “sputtering”, con el fin de aumentar la conductividad de la superficie del material compuesto obtenido in situ.

Para llevar a cabo esta caracterización microestructural se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400, y análisis EDX mediante captador Link Oxford Pentafet, con ventana de berilio para detección de elementos ligeros, con el fin de determinar si en el recubrimiento metálico obtenido existen impurezas metálicas que hayan podido quedar retenidas en los distintos baños sucesivos que han sido utilizados a lo largo de todo el proceso de metalización, ya sea mediante la técnica de electroless o por pirólisis térmica.

Además, la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FEG-SEM) ha sido utilizada con el fin de determinar la morfología que presentan los distintos recubrimientos metálicos obtenidos, en función de las variaciones que ha sufrido ambos procesos de metalización, ya que esta técnica permite obtener imágenes de mayor resolución para el tipo de materiales que se están estudiando. Para ello se depositó en un portamuestras una pequeña cantidad de NFC/Me que fue dispersada en acetona con ayuda del equipo de ultrasonidos, y posteriormente recubiertas con una capa de oro mediante la técnica de “sputtering”, de forma similar a como fueron preparadas las muestras para ser observadas por SEM. El equipo utilizado en este caso, ha sido un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6335F.

3.4.2. Difracción de rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X ha sido utilizada con el objeto de identificar, tanto la estructura cristalina, como las fases presentes en los distintos recubrimientos metálicos obtenidos en cada uno de los ensayos realizados, aplicando las respectivas modificaciones al proceso de electroless convencional. Así mismo, se han realizado análisis mediante esta técnica de cada una de las etapas de dicho proceso, con el fin de determinar si sobre las NFC han quedado adsorbidos los iones correspondientes a los distintos baños utilizados, evaluando a la vez, la eficacia de todas y cada una de las variaciones que se ha realizado en las distintas etapas de las que consta el proceso. Las muestras analizadas fueron dispersadas con acetona en un portamuestras de Si monocristalino (el cual ha sido cortado con los planos de difracción en dirección perpendicular a la superficie) para poder ser introducidas y analizadas en el equipo de difracción. En el caso de las muestras obtenidas mediante pirólisis térmica, se han

llevado a cabo análisis de las muestras oxidadas y reducidas con el fin de determinar tanto si los reactivos utilizados como el procedimiento seleccionado era óptimo.

El equipo de difracción de rayos X que se utilizó, fue un Philips modelo X`Pert PD P3040 con una fuente de $K\alpha_1$ Cu α , a 40 Kv y 40 mA, y que trabaja con un monocromador curvado de cobre monocristalino, con el fin de eliminar la contribución $K\beta$ y $K\alpha_1=1.5405$ y $K\alpha_2=1.54439$. El programa que ha sido utilizado para realizar el análisis de los diagramas de difracción es X`Pert HihgScore Plus de PANalytical (versión 2.1b).

3.4.3. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) mide la cantidad y el cambio de peso de un material como función de la temperatura. Las mediciones se utilizan principalmente, para determinar la composición de materiales y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1100°C. La técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación. El equipo en el que fueron llevados a cabo los análisis termogravimétricos de las distintas sales inorgánicas, tanto de Cu como de Ni, utilizadas en latécnica de pirólisis térmica, fue Perkin Elmer Pyris7.

El tratamiento al que fueron sometidas las muestras es el siguiente:

- Mantener 1 min a 50°C.
- Calentar 50-900 °C a una velocidad de 20°C/min.
- Mantener 60 min a 900°C.
- Enfriar de 900°C a 50°C a 20°C/min.

3.4.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite identificar cambios de fase en función de la temperatura, llevando a cabo el calentamiento de la muestra con un gradiente de 10°C/min. Es una técnica muy adecuada para la determinación del flujo

calorífico diferencial necesario para mantener una muestra de un material y una referencia inerte a la misma temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica empleada para el estudio de transformaciones de fase en materiales. Es una técnica térmica en la que se miden las diferencias de cantidad de calor entre el material estudiado (en este caso sales inorgánicas tanto de Cu como de Ni) y un patrón en función de la temperatura. Por lo tanto ésta permite definir las transformaciones que se producen durante el tratamiento térmico así como, determinar las temperaturas a las cuales ocurren dichas transformaciones, pudiéndose obtener valores termodinámicos del proceso.

El estudio fue realizado en un equipo DSC 25 Mettler Toledo y los datos fueron recogidos mediante un sistema informático (Stare software) y, posteriormente tratados en hojas de cálculo.

4. Resultados y discusión

4. Resultados y discusión

4.1. Recubrimientos de Cu mediante la técnica de electroless

4.1.1. Ensayos previos

4.1.1.1. Estudio de la modificación superficial del sustrato

Con el fin de evaluar la influencia que tiene la etapa de pretratamiento o funcionalización a la que son sometidas las muestras, como un paso previo a la activación catalítica de la superficie del sustrato, se han utilizado 3 disoluciones ácidas de distinto poder oxidante $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ 1:2, KMnO_4 0,17M en $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ 1:2 y K_2CrO_4 0,06M en $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}$ 1:4. De este modo, y atendiendo a las condiciones oxidantes que presentan cada una de ellas, se realiza el estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), tanto de la superficie específica adquirida por el material durante esta etapa, como del tamaño de grano de los recubrimientos de Cu obtenidos aplicando cada una de las disoluciones.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas de la superficie de las muestras de grafito que han sido pretratadas con estas 3 disoluciones ácidas se muestran en la *figura 4.1*. Como se puede observar en ellas, las muestras que han sido pretratadas con la disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (*Fig. 4.1a*) son las que presentan una mayor rugosidad superficial, con una morfología de crestas y valles. Asimismo, mediante el análisis EDX (*Fig. 4.1b*), se observa que en la superficie de la muestra es detectado Cr, por lo que puede ser supuesta la existencia de cationes Cr^{3+} , los cuales actuarán como puntos preferentes de anclaje, tanto químico como mecánico, para los iones presentes en los distintos baños del proceso de metalización. En el caso de que las muestras sean pretratadas con la disolución de KMnO_4 , la rugosidad superficial es menor de la esperada, así como menor que en el caso anteriormente estudiado, ya que en este caso, la disolución ha sido preparada en medio HNO_3 y no H_2SO_4 , lo que implica que el poder oxidante de la misma sea menor (*Fig. 4.1c*). Sin embargo, al igual que pasaba en el caso de trabajar con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en la superficie de las muestras de grafito se ha detectado Mn,

por lo que puede ser deducida la existencia de iones Mn^{2+} , los cuales actuarán de modo similar a los iones Cr^{3+} (Fig. 4.1d). Finalmente, de las tres disoluciones ácidas estudiadas, la preparada con $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ (1:2), es la que menor poder oxidante presenta, por lo que es la que menor rugosidad otorga a la superficie del sustrato (Fig. 4.1e). Del mismo modo, mediante análisis EDX (Fig. 4.1f) no han sido detectados elementos que puedan estar en forma iónica y que potencialmente actúen como puntos de anclaje, por lo que en la superficie tan sólo existen grupos funcionales procedentes del proceso de oxidación superficial que ha sufrido el sustrato.

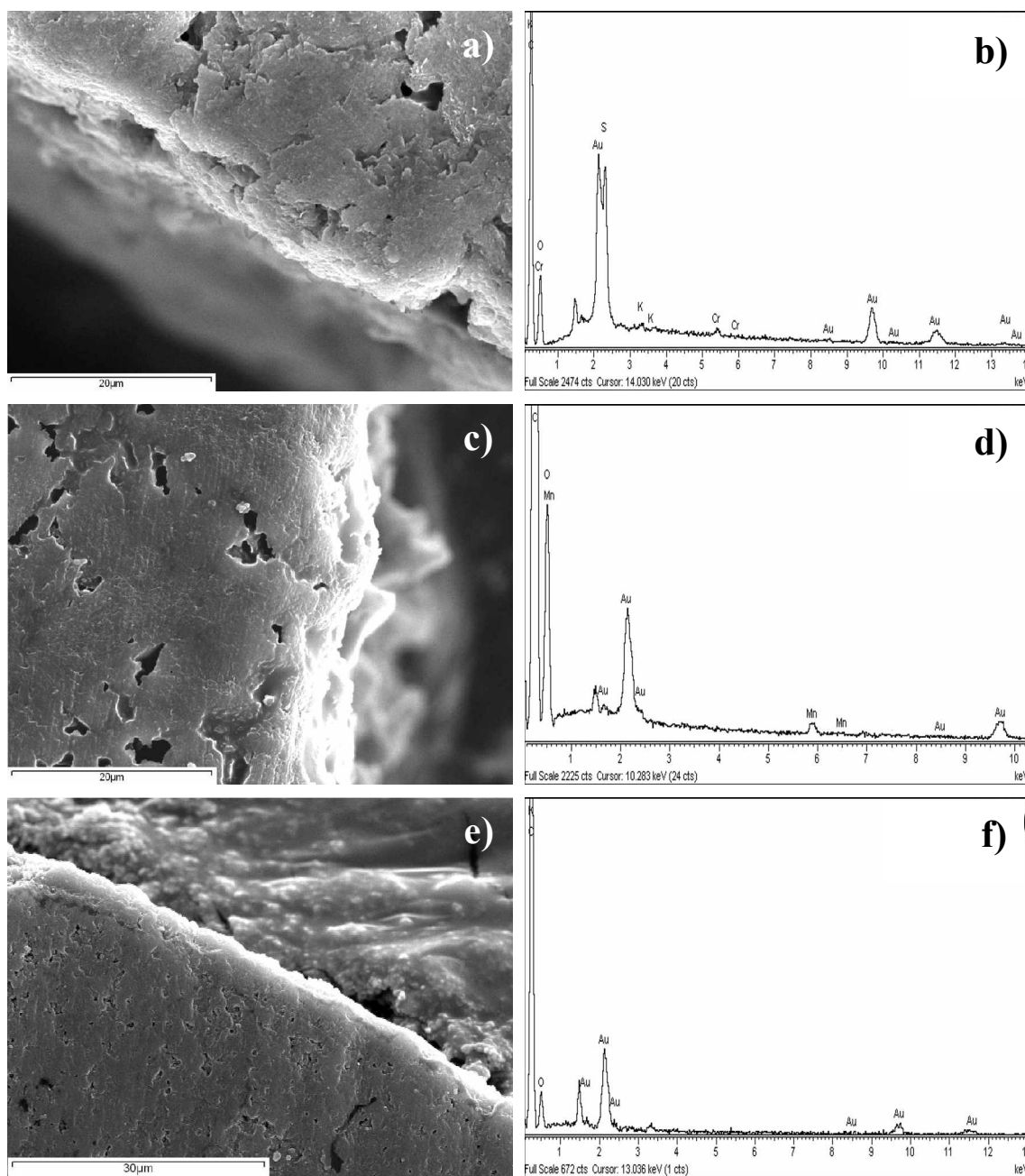


Fig. 4.1. Morfología y análisis EDX de la superficie de grafito que han sido pretratadas con: a) y b) K_2CrO_4 0,06M en $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}$ 1:4, c) y d) KMnO_4 0,17M en $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ 1:2 y e) y f) $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ 1:2.

Estudios realizados por otros autores han verificado, que una disolución preparada sólo con ácidos, contribuye a la eliminación total de la contaminación superficial que puede llevar adherida este tipo de material, así como a la formación de grupos funcionales tipo $-C=O$, $\equiv C-OH$ en la superficie, debido al proceso de oxidación que sufre la muestra durante la etapa de pretratamiento, activando de este modo, la superficie de este tipo de sustratos (sustratos no catalíticos) [246, 247]. Por este motivo, aunque la disolución de HNO_3 es la que proporciona menor rugosidad superficial, cabe pensar que de las 3 disoluciones estudiadas es la que otorgará mayor número de grupos funcionales libres en la superficie de los sustratos a recubrir.

En vista de la modificación que sufre la superficie del sustrato de grafito y que se traduce, tanto en un aumento de la rugosidad como en la formación de grupos funcionales a lo largo de toda la muestra, cabe destacar que se mejorará el grado de mojado de la superficie. De este modo, se obtendrán recubrimientos de Cu más homogéneos a lo largo de la superficie, así como con un mejor anclaje tanto químico como físico, de las partículas del mismo sobre el sustrato.

4.1.1.2. Estudio del tamaño de grano del recubrimiento

Con el fin de evaluar la influencia que tiene la disolución utilizada en la etapa de pretratamiento en el tamaño de grano del recubrimiento de Cu obtenido, se ha llevado a cabo la metalización de NFC a $pH=12.5$, utilizando $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.2M en el baño de sensibilización y $PdCl_2$ 0.08M que es el baño de activación utilizado en el proceso de electroless convencional (Ver condiciones de ensayo en la *tabla III.V*).

En este caso, la variación que sufre el proceso de electroless radica en la utilización de $NiCl_2$ en el baño de sensibilización en lugar de $SnCl_2$, si bien el recubrimiento de Cu obtenido presenta características, tanto químicas como físicas, similares al obtenido con $SnCl_2$, reduciéndose el coste final del proceso considerablemente. Por tanto, la reacción global que tiene lugar sobre la superficie de las NFC durante la etapa de activación, consiste en la sustitución de los iones Ni^{2+} que han quedado adsorbidos en la superficie durante la etapa de sensibilización, por iones Pd^0 . El pH ácido del baño de activación se ajusta a 2.0 mediante la adición de HCl, medio que favorece la existencia de paladio metálico.

Se puede predecir, a priori y en base a la modificación superficial observada en las muestras de grafito, que a medida que disminuye el poder oxidante de la disolución, el tamaño de grano del recubrimiento de Cu obtenido es mayor, ya que disminuye la rugosidad superficial, no presentando la superficie morfología de crestas y valles, por lo que no se ve favorecido el proceso de nucleación. De las 3 disoluciones ácidas estudiadas, se puede determinar que la disolución de $K_2Cr_2O_7$ será la que proporcione un recubrimiento de Cu con el menor tamaño de grano de los obtenidos, en función de la etapa de pretratamiento. Como se puede observar en la *figura 4.2*, el recubrimiento de Cu obtenido utilizando esta disolución ácida, es heterogéneo a lo largo de toda la superficie de las NFC y con un tamaño de grano comprendido entre 15-25nm.

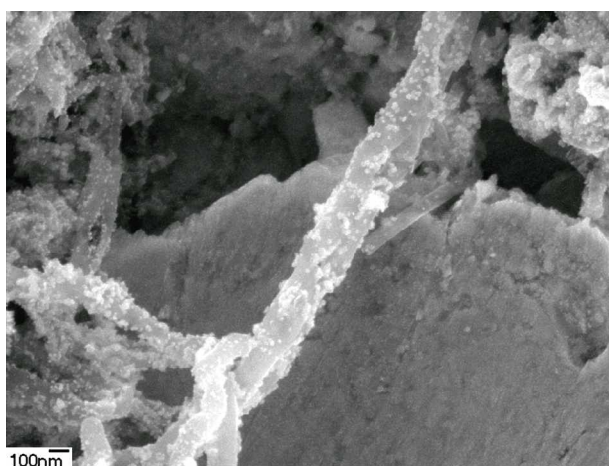


Fig. 4.2. NFC recubiertas con Cu, obtenido utilizando la disolución de $K_2Cr_2O_7$ en la etapa de pretratamiento.

El recubrimiento de Cu obtenido sobre las NFC utilizando la disolución de $KMnO_4$, resulta ser también heterogéneo a lo largo de toda la superficie, presentando un tamaño de grano del mismo orden que el que ha sido obtenido pretratando las muestras con la disolución de $K_2Cr_2O_7$. Sin embargo, se puede apreciar la existencia de pequeños agregados de nanopartículas de Cu entre las NFC (*Fig. 4.3a*). La existencia de agregados de nanopartículas de Cu localizados entre las NFC, también es observado cuando se realiza el pretratamiento superficial de las mismas con la disolución de HNO_3 . Sin embargo, en el caso de utilizar esta disolución, el tamaño de grano del recubrimiento de Cu obtenido es mayor que en los dos casos anteriormente estudiados (40-60nm), presentando una distribución más homogénea a lo largo de las superficies a recubrir (*Fig. 4.3b*), si bien existen NFC totalmente exentas de depósito.

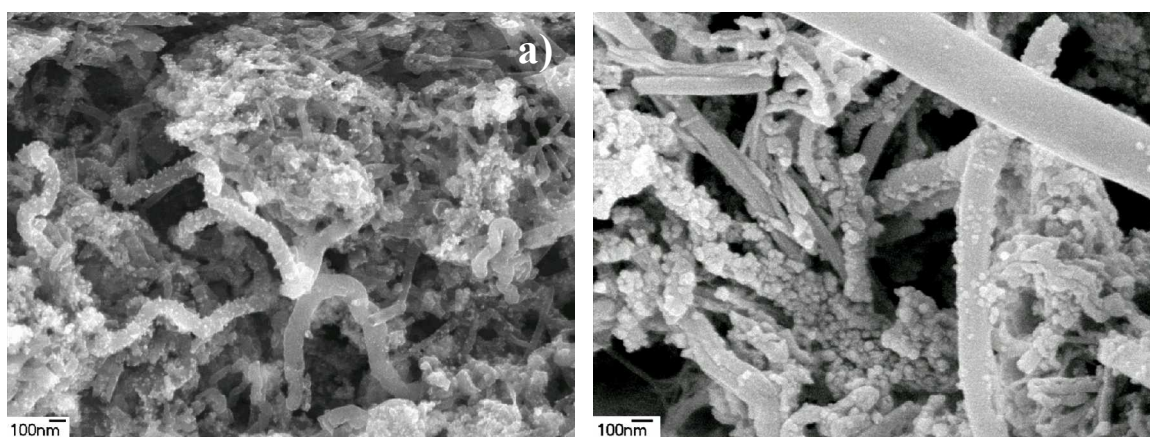


Fig. 4.3. Recubrimiento de Cu sobre NFC, las cuales han sido funcionalizadas en la etapa de pretratamiento con una disolución: a) KMnO_4 0,17M en $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2 y b) $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2.

La figura 4.4 muestra los diagramas de difracción de los recubrimientos de Cu obtenidos en función de la disolución ácida utilizada en la etapa de pretratamiento. Como se puede observar, los depósitos de Cu son cristalinos en los tres casos estudiados, estando asociados a los planos (111), (200) y (220). Sin embargo, en el caso particular de trabajar con la disolución de KMnO_4 , se detecta la existencia de un óxido mixto Ni-Mn, el cual disminuye el número de iones Ni^{2+} adsorbidos en la superficie, impidiendo la reacción con los iones Pd^{2+} y posterior adsorción de los iones Pd^0 durante la etapa de activación. Por tanto, este óxido disminuye el número de puntos de anclaje potenciales para la metalización de las NFC con Cu, obteniéndose un recubrimiento heterogéneo a lo largo de la superficie de las mismas, como se ha podido observar en el estudio microestructural.

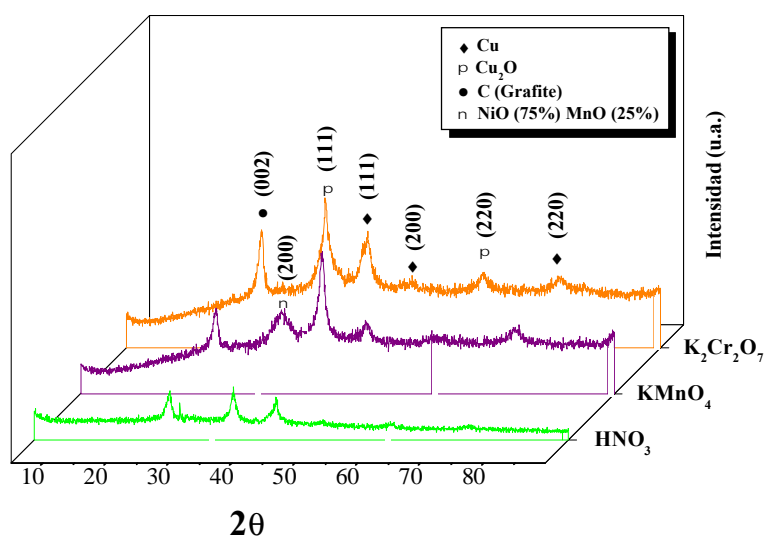


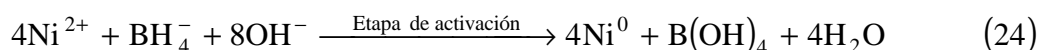
Fig. 4.4. Diagramas de difracción de las NFC recubiertas con Cu, en función de la disolución ácida utilizada en la etapa de pretratamiento.

Como conclusión al estudio realizado sobre la influencia de la disolución ácida utilizada en la etapa de pretratamiento, se puede decir que cuanto mayor sea el poder oxidante de la disolución utilizada, más favorecido está el mecanismo de nucleación durante la etapa de metalización, obteniéndose recubrimientos de pequeño tamaño de grano. Por el contrario, cuanto menor sea dicho poder, mayor será el tamaño de grano obtenido, favoreciéndose por tanto, el mecanismo de crecimiento, así como la formación de agregados de nanopartículas de Cu entre las NFC.

Por otro lado, se puede concluir que la disolución de activación de PdCl_2 , utilizando en el baño de sensibilización NiCl_2 , no proporciona, en ningún caso de los estudiados, un recubrimiento total y homogéneo de las NFC, pudiendo determinar que la reacción redox que tiene lugar en el baño de activación no esta favorecida. Por esta razón, se debe buscar un nuevo reactivo para el baño de activación.

4.1.1.3. Variación del baño de activación

Con el fin de abaratar el coste del producto final y obtener un recubrimiento homogéneo, total y uniforme de la superficie del sustrato, se sustituye el baño de activación de PdCl_2 en medio HCl , por KBH_4 en medio básico (NaOH). De este modo, en la etapa de activación no se produce la sustitución de los iones Ni^{2+} por Pd^0 , sino que en la superficie del sustrato, dichos iones son reducidos a Ni^0 [248], debido a que el KBH_4 actúa como agente reductor. La reacción global que tiene lugar en el baño de activación se puede describir del siguiente modo [249]:



Se ha realizado el análisis mediante difracción de rayos X, de la superficie activada de una muestra de NFC, que han sido pretratadas con una disolución ácida de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2), sensibilizadas con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4M) y, activadas utilizando en el baño de activación una disolución $\text{KHB}_4 + \text{NaOH}$ (0.2M+0.5M), con el fin de conocer la eficacia de la reducción de los iones Ni^{2+} a Ni^0 . Como se puede observar en el diagrama de difracción que se muestra en la *figura 4.5*, en la superficie del sustrato se detecta la existencia de Ni^0 cristalino, asociado a los planos (111), (200) y (220). Asimismo, se ha detectado la formación de óxido de Ni en muy pequeña proporción, ya que tan sólo es

identificado el plano cristalino correspondiente al pico más intenso de difracción de este óxido (202).

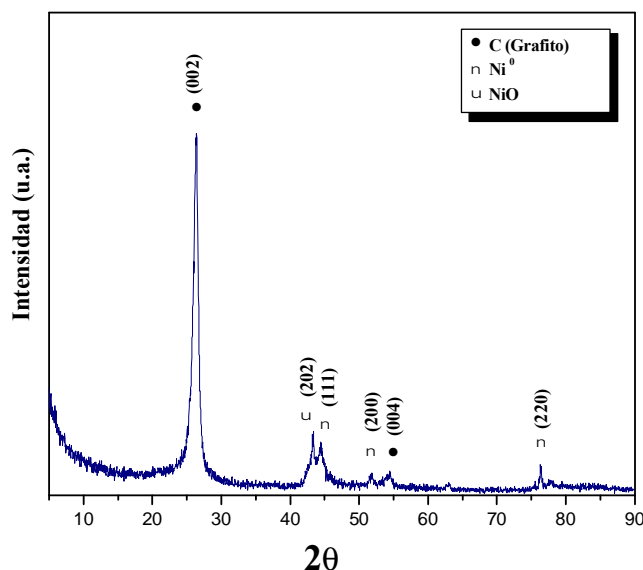


Fig. 4.5. Diagramas de difracción de las NFC activadas con KBH_4 en medio NaOH y pretratadas con $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ 1:2.

El hecho de que en la superficie se haya detectado la presencia de iones Ni^0 , y basándonos en los estudios realizados por Ohno [250] se deduce que el agente reductor óptimo en el baño de metalización para la obtención de recubrimientos de Cu es el HCHO , pudiendo afirmarse que, durante la etapa de metalización se va a producir la sustitución en la superficie del sustrato a recubrir de los iones Ni^0 adsorbidos por Cu^0 del depósito, debido a la diferencia de potencial que existe entre estos dos metales (Fig. 4.6). Así mismo, se puede afirmar que el Cu es el elemento que mejor se va a depositar cuando el agente reductor del baño de metalización sea el formaldehído, ya que este metal es el que tiene el valor de potencial más próximo al que presenta el propio agente reductor.

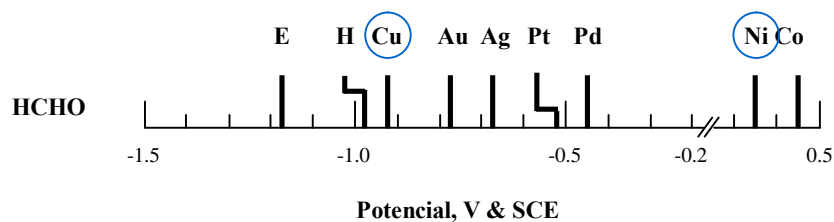


Fig. 4.6. Actividad catalítica de algunos metales nobles para la oxidación utilizando como agente reductor HCHO . E, es el potencial normal de HCHO [250]. ¶

4.1.1.4. Influencia del pH en el espesor del recubrimiento

Con el fin de evaluar el recubrimiento de Cu obtenido usando el nuevo baño de activación, se lleva a cabo el proceso de metalización utilizando como sustrato muestras de grafito. De este modo, y usando en la etapa de pretratamiento las 3 disoluciones ácidas que están siendo estudiadas, se podrá evaluar la influencia de las mismas tanto en el tamaño de grano, como en el espesor del recubrimiento de Cu en función del pH del baño de metalización. Como ya se ha comentado anteriormente, se utilizan dos tipos de grafito con diferente porosidad, con el fin de poder extrapolar los resultados referentes al espesor conseguido a las NFC, independientemente de si éstas han crecido con estructura ribbon o fishbone/platelet.

Desde el punto de vista teórico de la cinética del proceso, quizá sea el pH una de las variables más importantes durante la etapa de metalización, ya que determinará el mecanismo de deposición del recubrimiento obtenido. De este modo, a pH inferiores a 12.20, la reacción redox tiene lugar con una cinética lenta, favoreciéndose el mecanismo de nucleación. A $\text{pH} > 12.20$, la cinética del proceso es rápida, obteniéndose un recubrimiento de tamaño de grano grande al ser favorecido el mecanismo de crecimiento (Fig. 4.7). Sin embargo, si la cinética es demasiado rápida, se puede generar un recubrimiento con huecos en el interior, ya que no hay tiempo suficiente como para obtener un recubrimiento compacto y libre de porosidad.

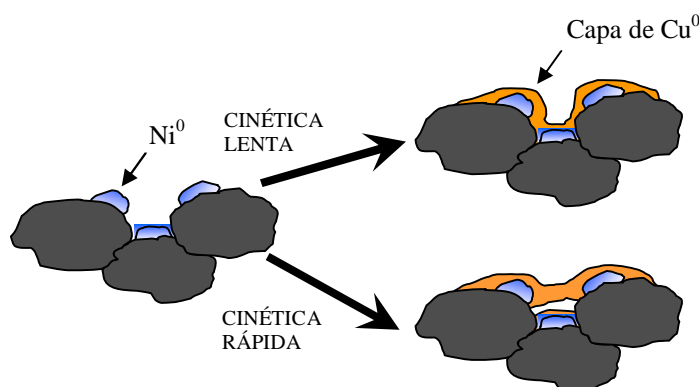


Fig. 4.7. Mecanismo de nucleación y crecimiento de la capa de Cu en función de la cinética del proceso de metalización.

Se han obtenido recubrimientos de Cu fijando el pH del baño de metalización en 3 valores próximos, 11.90, 12.20 y 12.50, con el fin optimizar la etapa de pretratamiento y evaluar la cinética del proceso, ambas en función del tamaño de grano obtenido.

Centrándonos en las muestras que han sido funcionalizadas o pretratadas con la disolución de $K_2Cr_2O_7$ (Fig. 4.8), se puede observar que a medida que aumenta el pH del baño, disminuye el tamaño de grano del recubrimiento obtenido, si bien es cierto, que éste es más homogéneo a lo largo de la superficie, favoreciéndose el mecanismo de nucleación en sentido paralelo a la superficie del sustrato. Los análisis EDX realizados de cada una de las muestras, permite corroborar que el recubrimiento obtenido es más homogéneo y de mayor espesor a medida que aumenta el pH del baño, ya que disminuye la identificación semicuantitativa de C, componente mayoritario del sustrato. Por otra parte, se puede deducir también que un aumento del pH del baño, implica un aumento de la existencia de óxido de Cu en el recubrimiento.

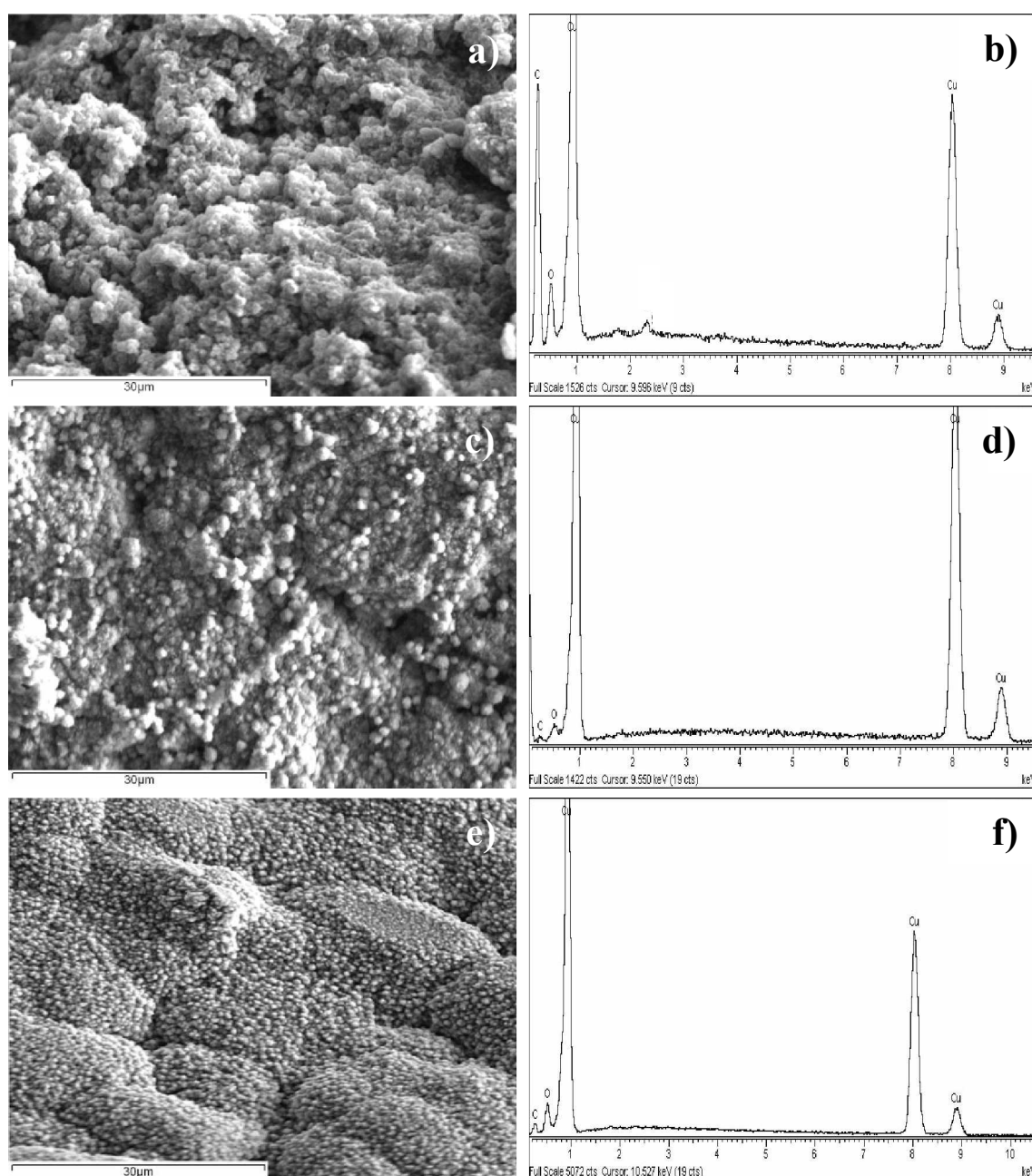


Fig. 4.8. Recubrimientos de Cu sobre grafito obtenidos utilizando la disolución de pretratamiento de $K_2Cr_2O_7$, siendo el pH del baño de metalización: a) y b) 11.90, c) y d) 12.20 y e) y f) 12.50.

Resultados similares se obtienen cuando las muestras son pretratadas con la disolución de KMnO_4 (Fig. 4.9), si bien, el tamaño de grano en este caso es mayor para el valor de pH de 12.50, que el obtenido en el caso de utilizar la disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Mediante análisis EDX se ha evaluado la naturaleza de los recubrimientos obtenidos, pudiendo determinarse que a pH bajos, existe todavía Ni^0 (puntos potenciales de anclaje), que no han sido sustituidos durante la etapa de metalización, favoreciendo por tanto, el proceso de obtención de recubrimientos heterogéneos sobre la superficie del sustrato. Así mismo, se comprueba que para $\text{pH} > 12.20$, no se detecta la existencia de C, hecho del que se deduce que se consigue recubrir totalmente la superficie de las muestras de grafito.

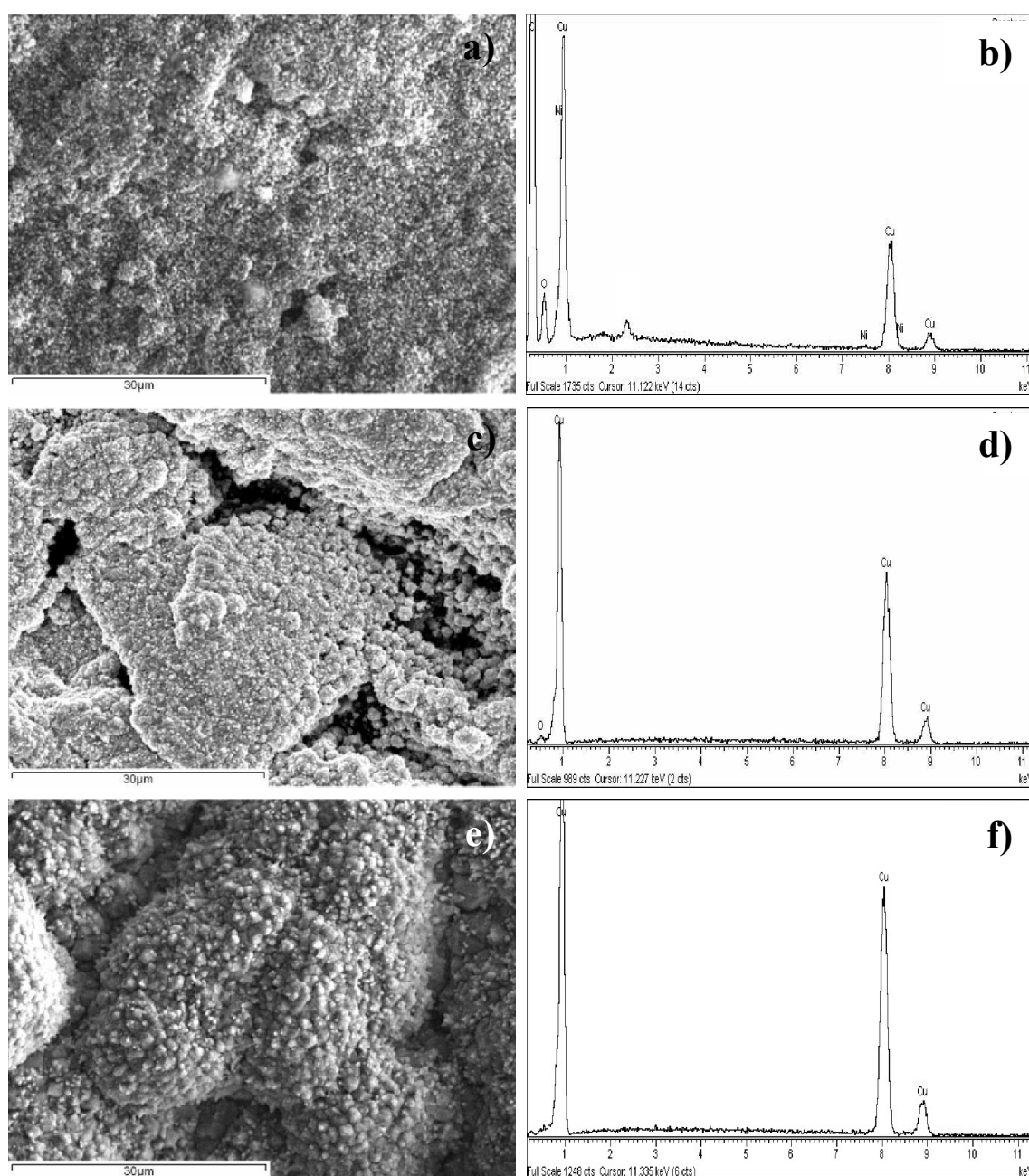


Fig. 4.9. Recubrimientos de Cu sobre grafito obtenidos utilizando la disolución de pretratamiento de KMnO_4 , siendo el pH del baño de metalización: a) y b) 11.90, c) y d) 12.20 y e) y f) 12.50.

Llevar a cabo la obtención de recubrimientos de Cu utilizando la disolución ácida de HNO_3 , permite obtener recubrimientos de mayor tamaño de grano a medida que aumenta el pH del baño de metalización, favoreciéndose el mecanismo de crecimiento en sentido perpendicular a la superficie del sustrato (*Fig. 4.10*). En los análisis EDX realizados a cada una de las muestras obtenidas en función del pH del baño de metalización al que han sido obtenidos, se detecta la existencia de Cu y O, lo que indica que el recubrimiento sufre ligeros procesos de oxidación durante su estancia en el baño de metalización.

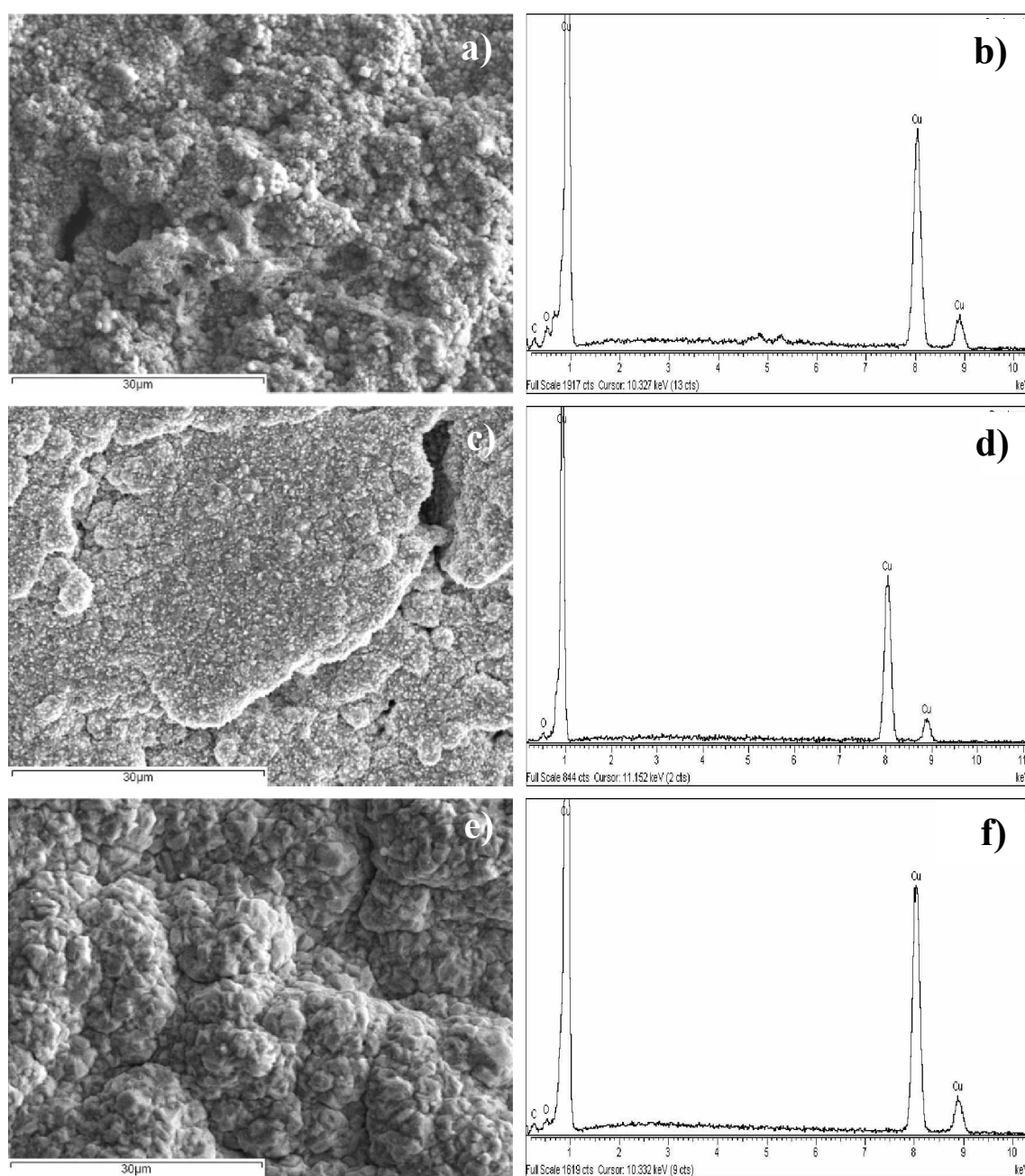


Fig. 4.10. Recubrimientos de Cu sobre grafito obtenidos utilizando la disolución de pretratamiento de HNO_3 , siendo el pH del baño de metalización: a) y b) 11.90, c) y d) 12.20 y e) y f) 12.50.

Con el fin de conocer las condiciones óptimas de metalización de cara a obtener recubrimientos de Cu sobre las NFC, se ha llevado a cabo el estudio del espesor de la capa obtenida sobre muestras de grafito no poroso. De este modo, se ha observado que el espesor oscila entre $0.63\mu\text{m}$ y $10.45\mu\text{m}$, en función del pH del baño de metalización ya que a medida que éste aumenta la reacción redox se ve favorecida, según el principio de Le Chatelier, aumentando por tanto el espesor del recubrimiento. En la *figura 4.11* se muestra la variación que sufre el espesor del recubrimiento en función, tanto del pH del baño de metalización, como de la disolución de pretratamiento utilizada. Como se puede observar, las muestras pretratadas con HNO_3 , son las que presentan el menor espesor, aún cuando se trabaja a pH de 12.5, pudiendo ajustar su crecimiento a una curva polinómica $y = x^n$. Sin embargo, como se ha podido observar en las micrografías correspondientes, el tamaño de grano del depósito es mayor que cuando se usa cualquiera de las otras dos disoluciones. Por otro lado, la tendencia en el crecimiento del depósito en el caso de utilizar las disoluciones de mayor poder oxidante ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y KMnO_4), se puede determinar que es de tipo exponencial $y = e^x$, produciéndose un aumento del espesor muy acusado para $\text{pH} > 12.2$.

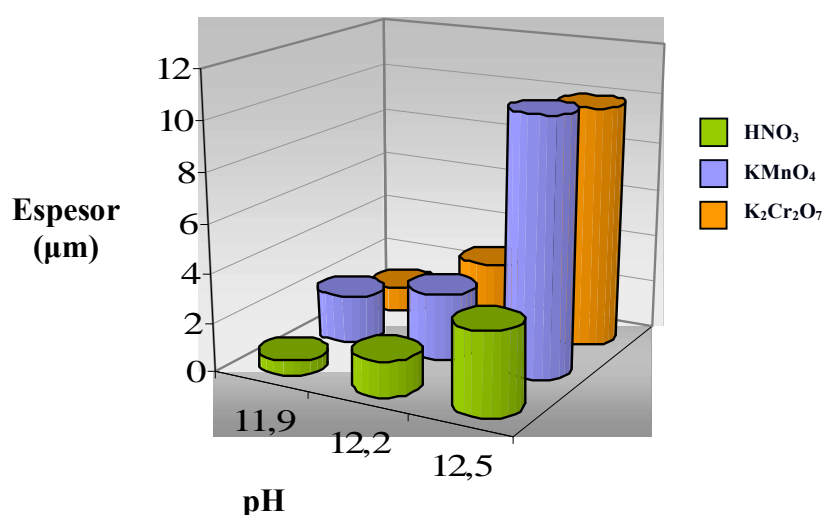


Fig. 4.11. Espesor del recubrimiento de Cu obtenido en función tanto de la disolución ácida utilizada en la etapa de pretratamiento, como del pH del baño de metalización.

Con el fin de conocer la morfología del recubrimiento de Cu sobre las NFC, en función de la estructura de crecimiento que éstas hayan adoptado durante el proceso de fabricación, se ha llevado a cabo la metalización de dos tipos de grafito que presentan rugosidad superficial diferente (uno poroso y otro no poroso). De este modo, se puede

asemejar el grafito denominado como no poroso a las NFC que hayan crecido adoptando una estructura tipo ribbon obteniéndose, por tanto, un recubrimiento compacto sobre la superficie, tanto del grafito (*Fig. 4.12a*) como de las NFC. Sin embargo, en el caso de que el crecimiento haya sido en forma de estructura platelet o fishbone, los distintos iones presentes en las distintas etapas, primero, y los núcleos de Cu del recubrimiento después, entrarán a través de los “canales” que separan los planos cristalinos de la estructura de las NFC, asemejándose el depósito metálico al que se obtiene al recubrir las muestras de grafito denominado como poroso (*Fig. 4.12b*).

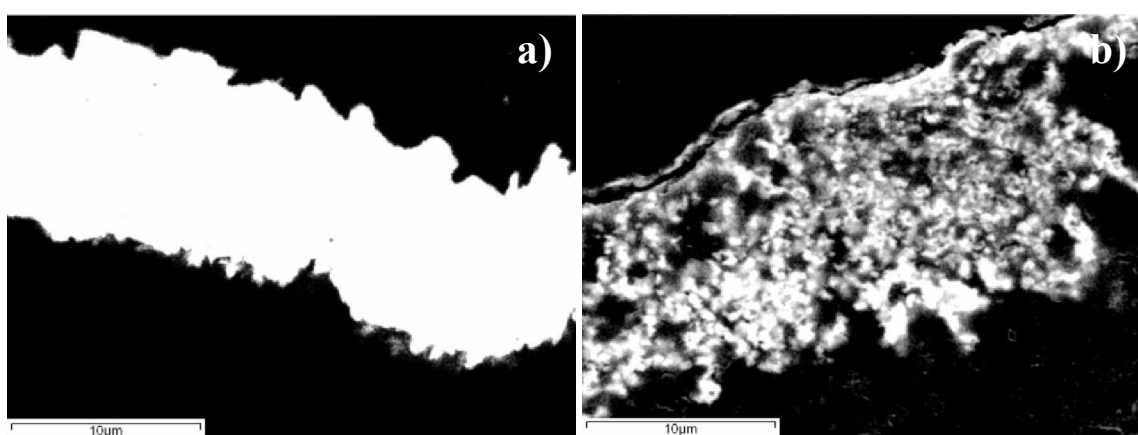


Fig. 4.12 Morfología del recubrimiento de Cu obtenido en función del tipo de grafito (sustrato) utilizando la disolución de KMnO_4 en la etapa de pretratamiento, siendo el pH del baño de metalización 12.5: a) grafito no poroso (NFC tipo ribbon) y b) grafito poroso (NFC tipo platelet o fishbone).

En vista de los resultados obtenidos en el conjunto de ensayos denominados como previos, se puede concluir que las mejores condiciones de trabajo requieren pretratar las muestras con $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ (1:2), sensibilizar con una disolución de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y activar la superficie del sustrato aplicando un baño de KBH_4 en medio básico (NaOH), ajustando el pH del baño de metalización a valores próximos a 12.50, ya que tanto el tamaño de grano como la homogeneidad superficial y el espesor del recubrimiento de Cu se consideran óptimos para la obtención de materiales compuestos NFC/Cu in situ.

Si bien es cierto que la disolución de HNO_3 no es la que presenta mayor poder oxidante, ni los recubrimientos obtenidos son los de mayor espesor, se considera que, además de ser de las 3 estudiadas la menos contaminante, es la que genera mayor número de grupos funcionales en la superficie del material a recubrir, hecho que se traduce en la obtención de recubrimientos de Cu con el mayor tamaño de grano. Por otro lado, utilizar la

disolución de KBH_4 en medio básico, como baño de activación, favorece la adsorción en la superficie del Ni^0 , ya que los iones precursores Ni^{2+} procedentes del baño de sensibilización, ya están adsorbidos en ella y tan sólo deben ser reducidos por el agente reductor presente en esta etapa.

4.1.2. Optimización del proceso de electroless

Con el fin de determinar las condiciones óptimas de metalización mediante la técnica de electroless, utilizando como sustrato las NFC, se estudia la influencia que tienen en el depósito de Cu obtenido:

- La concentración del baño de sensibilización y activación.
- El pH del baño de metalización.
- El volumen del baño de metalización.
- La concentración, así como el pH al que son introducidas las NFC en el baño de metalización.

Serán tomadas como base las condiciones consideradas como óptimas, obtenidas en los ensayos previos.

Antes de realizar el estudio de la influencia de todas las condiciones anteriormente descritas, sería interesante explicar el mecanismo mediante el cual, se obtiene los recubrimientos de Cu. Sobre la superficie activada de las NFC se van a producir procesos de nucleación y crecimiento, tanto de partículas como de agregados de nanopartículas de Cu, a partir de iones de este metal disueltos en el baño de metalización. Lo primero que ocurre es la reducción de los iones Cu^{2+} adsorbidos en la superficie a su estado fundamental, anclándose de manera física y mecánica en puntos preferentes formados por el Ni^0 , donde el mecanismo de nucleación se ve favorecido (*Fig. 4.13a*). Estos puntos preferentes de nucleación son zonas de mayor energía, por lo que a partir de ellos se producirá el crecimiento de las nanopartículas metálicas, formándose el recubrimiento sobre las NFC (*Fig. 4.13b*). De este modo, a medida que transcurre el proceso de metalización, y por tanto, el agotamiento del baño, aumenta el espesor del recubrimiento, y se generan agregados de nanopartículas de Cu, dando lugar a la formación de clusters de material compuesto (*Fig. 4.13c*).

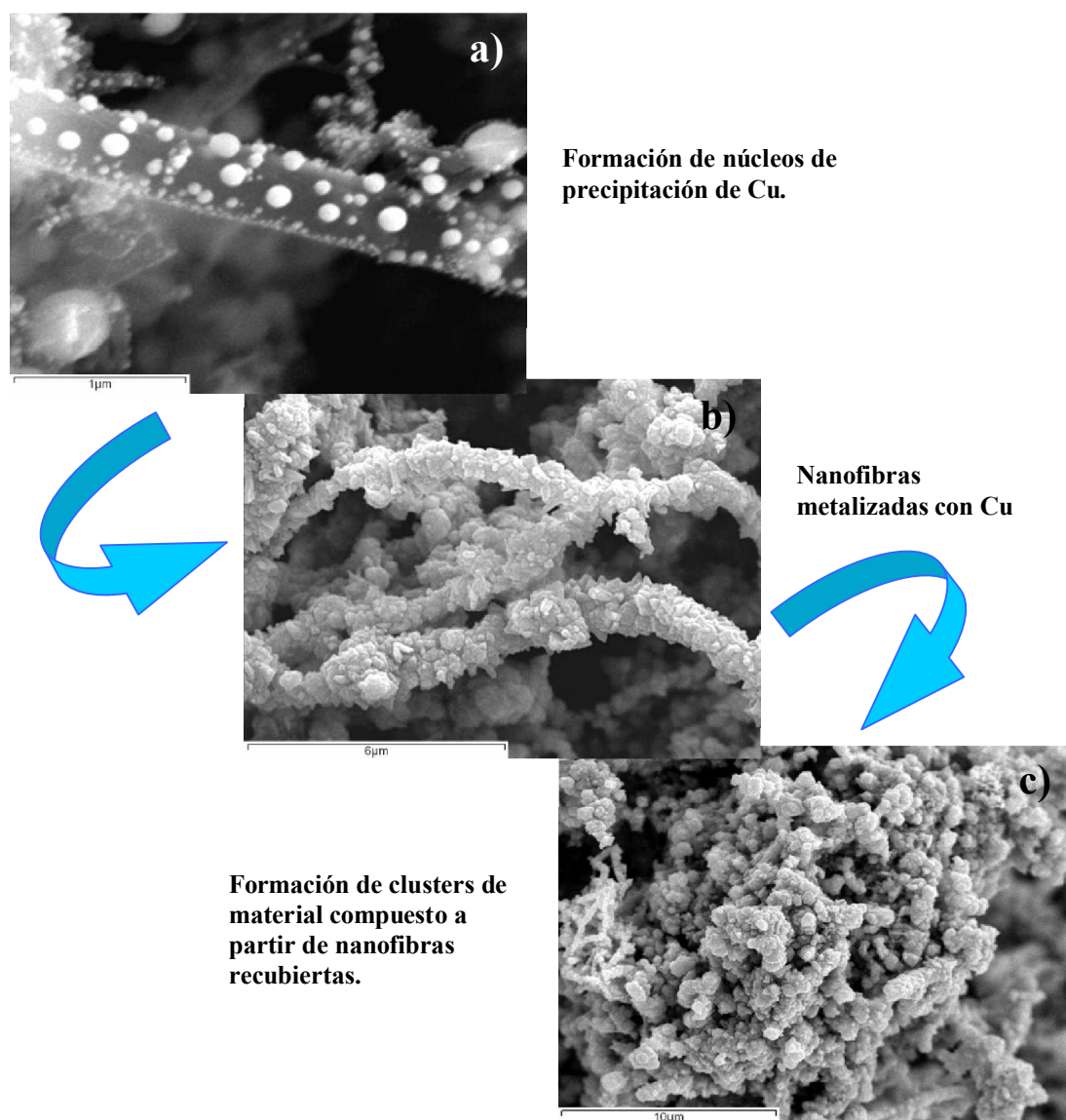


Fig. 4.13. Morfología del recubrimiento de Cu sobre NFC en función del tiempo de metalización, siendo el tiempo de permanencia en el baño de: a) 5 min., b) 30 min. y c) 60 min.

4.1.2.1. Influencia de la concentración de los baños de sensibilización y activación

Con el fin de optimizar el proceso de metalización, se lleva a cabo el estudio de la influencia que tiene la concentración de los baños de sensibilización y activación en los depósitos de Cu obtenidos. Para ello, se realiza el proceso de metalización aplicando dos concentraciones diferentes de dichos baños manteniendo, en ambos casos, el pH de la disolución de metalización en valores próximos a 12.50.

En el caso de llevar a cabo la activación superficial, aplicando una concentración de 0.2M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el baño de sensibilización y 0.1M de KBH_4 +0.1M de NaOH en el de activación, el recubrimiento de Cu que presentan las NFC es heterogéneo, existiendo superficie de las mismas libre de depósito (*Fig. 4.14a*). Sin embargo, un aumento de la concentración de estos baños (0.4M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.2M de KBH_4 +0.5M de NaOH), cuya función es la de transformar un sustrato no catalítico en catalítico, implica que se produce un aumento de los iones Ni^0 adsorbidos en la superficie, núcleos potenciales de anclaje para el Cu^0 . Como se puede observar en la *figura 4.14b*, además de obtener recubrimiento sobre las NFC, se forman agregados de nanopartículas de Cu entre ellas, los cuales tendrán un papel muy importante de cara a un futuro procesado del material compuesto, mediante procesos pulvimetalúrgicos.

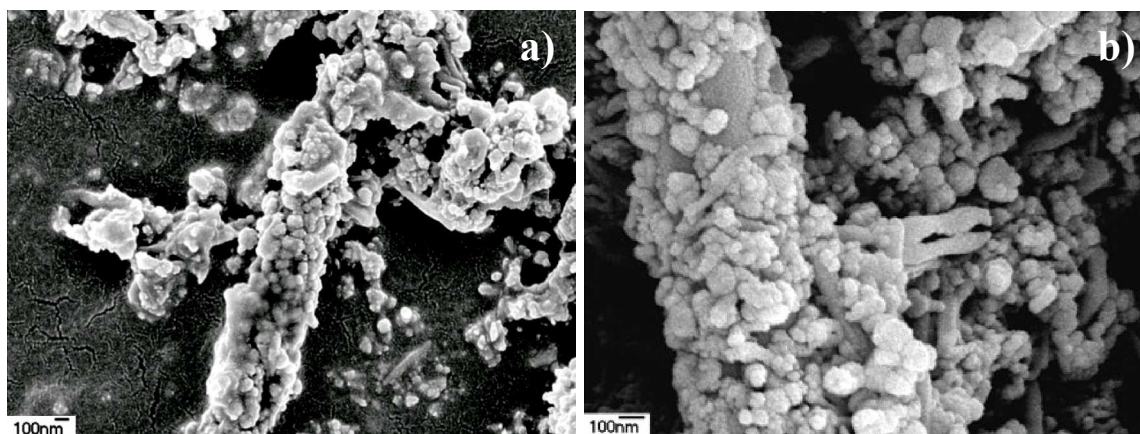


Fig. 4.14. NFC recubiertas con Cu obtenidas aplicando las concentraciones en el baño de sensibilización y activación: a) 0.1M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.1M KBH_4 +0.1M NaOH y b) 0.2M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.2M KBH_4 +0.5M NaOH respectivamente.

Con el fin de conocer las fases cristalinas presentes en el recubrimiento de Cu obtenido en función de la concentración de los baños de sensibilización y activación utilizados, se realizan difracciones de rayos X de ambas condiciones. Como se puede observar en la *figura 4.15*, en ambos casos estudiados, se detecta la existencia de Cu mediante la identificación de los picos correspondientes a la difracción de los planos (111), (200) y (220). Sin embargo, en el caso de utilizar la menor concentración estudiada, se detecta la existencia de C, el cual difracta en el plano (002), lo que indica que esas condiciones son insuficientes para obtener un recubrimiento total y homogéneo de las NFC, debido a la gran superficie específica que éstas presentan, pudiendo por lo tanto afirmar que existe un déficit de iones adsorbidos en el sustrato.

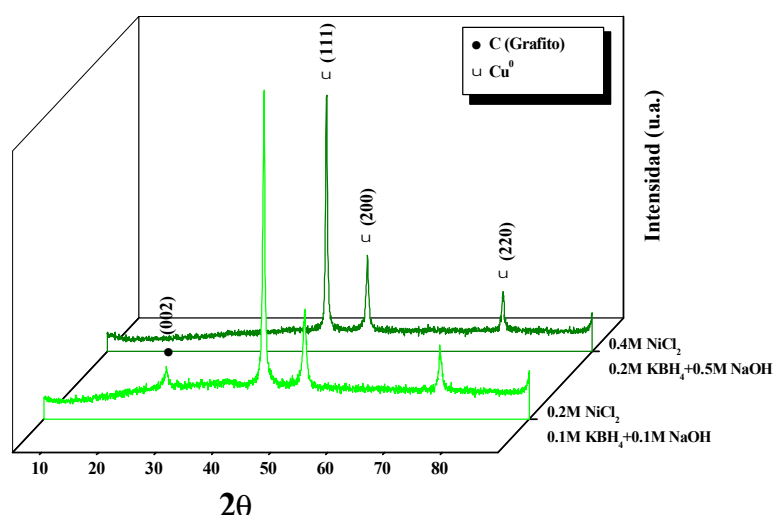


Fig. 4.15. Diagramas de difracción de las NFC recubiertas con Cu en función de la concentración de los baños de sensibilización y activación utilizados.

En función de los resultados obtenidos respecto a la concentración de los baños de sensibilización y activación, se considera que las disoluciones preparadas con 0.2M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.2M de $\text{KBH}_4 + 0.5\text{M}$ de NaOH , proporcionan recubrimientos de Cu homogéneos y uniformes a lo largo de toda la superficie de las NFC. De este modo, se puede concluir que se han optimizado las etapas de sensibilización y activación del proceso de electroless, para un sustrato con estas características, en cuanto a las concentraciones de dichos baños.

4.1.2.2. Influencia del pH en el baño de metalización

Se ha realizado el estudio de la influencia del pH del baño de metalización aplicando en la etapa de sensibilización y activación las concentraciones de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4M y 0.2M $\text{KBH}_4 + 0.5\text{M}$ NaOH , respectivamente, ya que se ha observado que aplicando dichas condiciones y manteniendo el pH del baño en valores ligeramente superiores a 12.50 (apartado 4.2.1), el recubrimiento de Cu obtenido es homogéneo a lo largo de la superficie de las NFC. Con el fin de evaluar esta influencia tanto en la morfología como la homogeneidad de los depósitos, se ha llevado a cabo la obtención de recubrimientos de Cu manteniendo el pH del baño de metalización en valores de 12.50 y 13.70.

Los recubrimientos de Cu obtenidos manteniendo el pH en valores de 12.50, se muestran en la *figura 4.16a*. Como se puede apreciar en ella, además de conseguir un depósito

homogéneo a lo largo de toda la superficie de las NFC se obtienen agregados de nanopartículas de Cu, de modo que las NFC quedan embebidas en la matriz metálica. Así mismo, se puede observar la morfología esférica que presenta el depósito, lo que implica una menor energía superficial de cara a la consolidación de estos materiales por procesos pulvimetalúrgicos. Por otro lado, la obtención de recubrimientos de Cu, manteniendo el pH del baño de metalización en valores de 13.70, no implica una mejora en la homogeneidad del depósito, ya que trabajando a pH inferiores, esta condición ya se cumplía. Sin embargo, se observa que la morfología del recubrimiento obtenido tiende a ser ideomórfica y no esférica, como ocurre al mantener el pH en valores de 12.50 (Fig. 4.16b), viéndose de esta manera favorecido el mecanismo de crecimiento en sentido perpendicular a la superficie a recubrir.

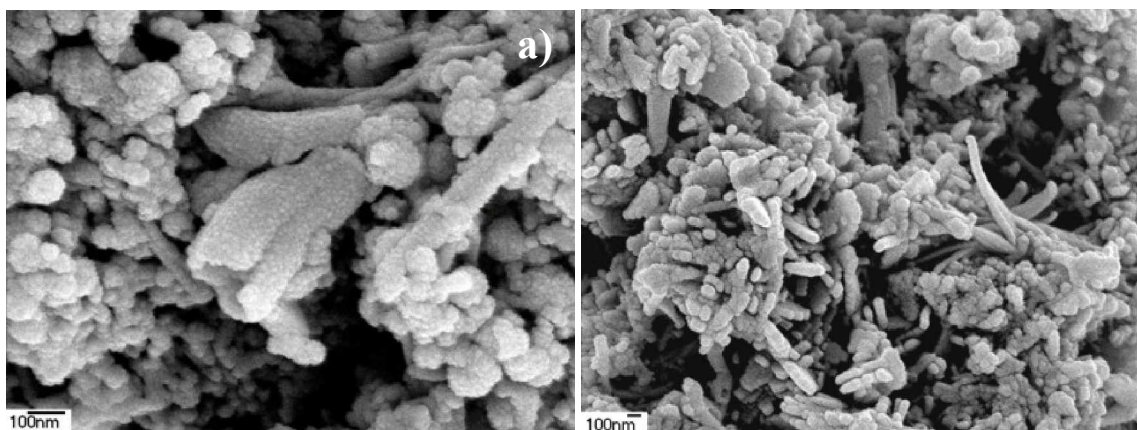


Fig. 4.16. NFC recubiertas con Cu que han sido obtenidas aplicando las concentraciones en el baño de sensibilización y activación 0.2M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.2M $\text{KBH}_4 + 0.5\text{M NaOH}$ y manteniendo el pH del baño de metalización en valores de: a) 12.50 y b) 13.70.

En la figura 4.17 se muestra un detalle del recubrimiento obtenido bajo estas condiciones, (pH=13.70), pudiéndose observar, además de la morfología y homogeneidad del recubrimiento de las NFC, la existencia de partículas de óxidos de Cu de morfología acicular. La existencia de óxidos no es conveniente, ya que la interfase matriz/refuerzo que se generaría con la presencia de impurezas, no tendría suficiente adherencia con el material base, suponiendo un verdadero problema en el caso de querer procesar el MC.

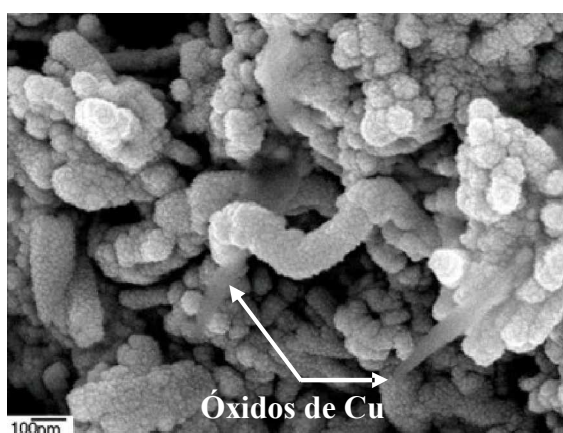


Fig. 4.17. Detalle del recubierto de Cu mostrado en la figura 4.16b, así como la formación de sus óxidos manteniendo el pH del baño de metalización en valores de 13.70.

La difracción de rayos X realizada a los depósitos obtenidos variando el pH del baño de metalización indica que, a medida que aumenta el pH de dicho baño, aumenta la proporción de fases oxidadas en el recubrimiento (*Fig. 4.18*). El óxido Cu_2O se forma de manera inherente, en mayor o menor proporción, a la deposición de Cu, siendo a valores de pH próximos a 12.50, la única fase oxidada existente en el recubrimiento. Sin embargo, para valores de pH mayores (próximos a 13.70), se forma en alta proporción, la fase oxidada CuO, identificándose los planos cristalinos (002), (-111), (111), (200), (-202), (-113), (-311) y (220), lo que implica que las condiciones en el medio de reacción son demasiado oxidantes y agresivas.

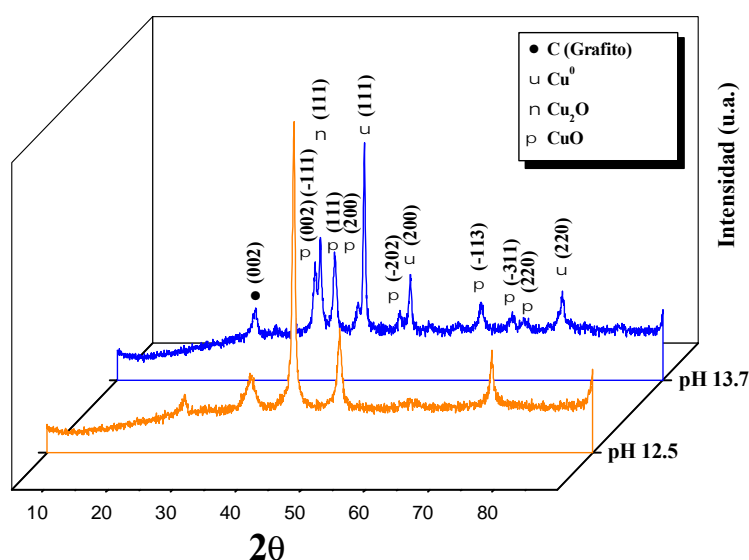


Fig. 4.18. Diagramas de difracción de las NFC recubiertas con Cu en función del pH del baño de metalización.

De los recubrimientos obtenidos bajo estas condiciones, se deduce que el valor del pH a partir del cual el recubrimiento puede ser considerado suficientemente homogéneo sobre la superficie de las NFC y, con tasas de deposición adecuadas es 12.50. Además, la tasa de deposición es lo suficientemente alta, como para no sólo generar recubrimientos sobre las NFC sino, adicionalmente, provocar la aparición de agregados de nanopartículas de Cu y una pequeña proporción de Cu_2O , el cual puede ser reducido a Cu^0 en atmósfera de H_2 , garantizándose así una interfase matriz-refuerzo óptima y continua.

4.1.2.3. Influencia del volumen del baño de metalización

Se ha llevado a cabo la obtención de recubrimientos de Cu, aplicando las condiciones óptimas que se han ido obteniendo en apartados anteriores, variando en este caso el volumen del baño de metalización, con el fin de determinar la influencia que presenta éste, tanto en la homogeneidad como morfología de los depósitos. Para ello, se ha mantenido la concentración molar del baño de metalización, si bien se ha trabajado con 200ml y 500ml de disolución, manteniendo el pH en valores de 12.50, mediante la adición de NaOH. Un aumento en el volumen del baño, a la misma concentración molar, implica que en el seno de la disolución se va a producir un aumento de los iones de Cu^{2+} presentes, y por tanto, existirá una mayor concentración iónica complejada, susceptible de formar parte del depósito obtenido.

Trabajar con el volumen de la disolución de metalización más pequeño de todos los utilizados en este trabajo (200ml), implica que se van a obtener depósitos heterogéneos sobre las NFC, ya que si bien es cierto que existe recubrimiento del sustrato (*Fig 4.19a*) y agregados de nanopartículas de Cu, también se observa superficies de las NFC libres del mismo (*Fig. 4.19b*). En vista de la falta de homogeneidad en el recubrimiento obtenido, aplicando estas condiciones de volumen, cabe destacar que en el seno de la disolución existe una falta de iones Cu^{2+} susceptibles de formar depósito, por lo que en los primeros estadios del proceso, se produce la nucleación en las zonas preferentes sobre la superficie de las NFC. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de permanencia en el seno de la disolución, se favorece el mecanismo de crecimiento, tan sólo en los agregados de nanopartículas de Cu y no sobre los núcleos metálicos de la superficie de las NFC.

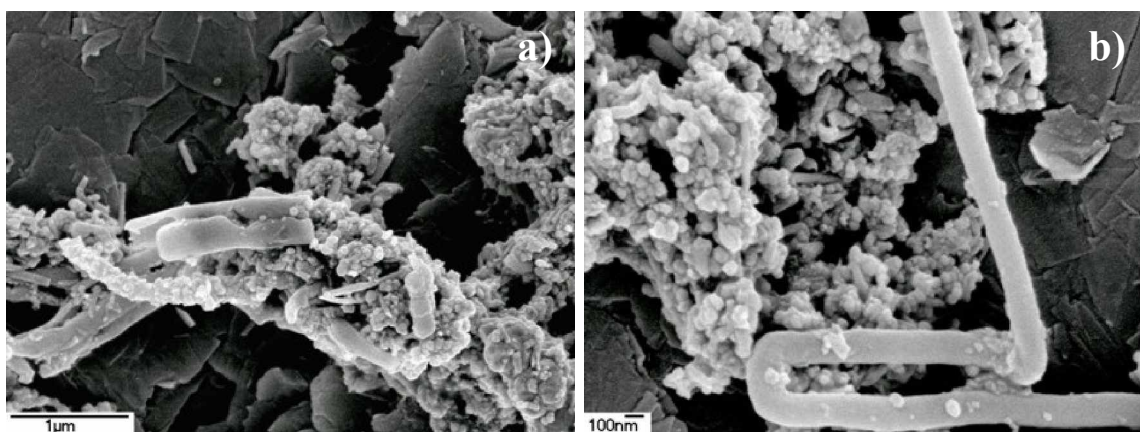


Fig. 4.19. NFC recubiertas con Cu que han sido obtenidas manteniendo el pH del baño de metalización en valores próximos a 12.50 y 200ml de disolución: a) depósitos obtenidos sobre las NFC y b) formación de agregados de nanopartículas Cu así como NFC libres de recubrimiento.

En el caso de llevar a cabo la etapa de metalización del proceso de electroless aumentando el volumen del baño de metalización, respecto al volumen anteriormente estudiado (500ml), los resultados obtenidos desde el punto de vista de la homogeneidad del recubrimiento de las NFC, resultan ser equivalentes a los obtenidos en el caso de mantener el pH del baño en valores próximos a 13.70 (ver apartado 4.2.2.). Sin embargo, aumentar el volumen de la disolución produce al mismo tiempo, la generación de una mayor cantidad de agregados de Cu (*Fig. 4.20a*) y el crecimiento de los granos depositados sobre las NFC (*Fig. 4.20b*), actuando en ambos casos como cementante de cara a realizar el procesamiento del material compuesto obtenido in situ, sin la codeposición masiva de óxidos de Cu observados a altos valores de pH (13.70).

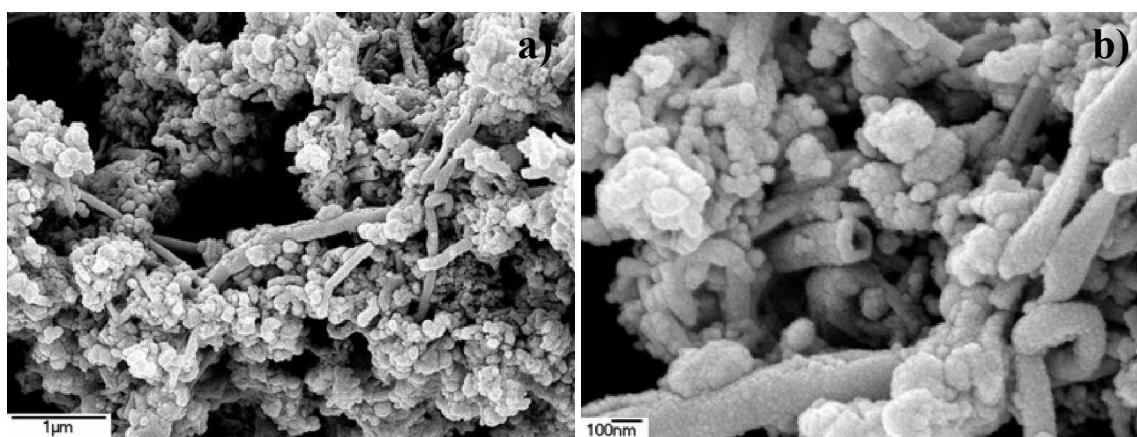


Fig. 4.20. NFC recubiertas con Cu que han sido obtenidas manteniendo el pH del baño de metalización en valores próximos a 12.50 y 500ml de disolución: a) incremento de la formación de agregados de Cu y b) aumento del tamaño de grano del de recubrimiento en ausencia de óxidos de Cu.

En la *figura 4.21* se muestra el diagrama de difracción de rayos X de las muestras recubiertas en función del volumen del baño de metalización utilizado. Como se puede observar en ella, en ambos casos existe recubrimiento de Cu, no detectándose la presencia de C en el caso de trabajar con bajos volúmenes de disolución. Este hecho indica que se consiguen recubrimientos de pequeño espesor sobre las NFC, no viéndose favorecido el mecanismo de crecimiento del depósito de un modo extenso en toda la superficie de las NFC. Sin embargo, para mayores volúmenes, el recubrimiento presenta una pequeña proporción de fase oxidada Cu_2O , ya que al existir mayor volumen de disolución, existe mayor dispersión del sustrato en el medio de reacción, mayor contacto entre la superficie activa y la disolución, y por tanto, mayor susceptibilidad de que se produzca la oxidación del recubrimiento por parte del oxígeno del medio.

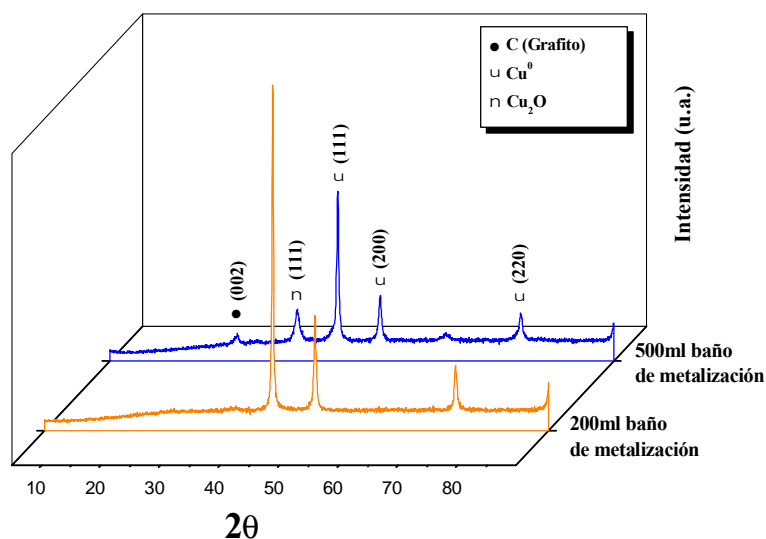


Fig. 4.21. Diagramas de difracción de las NFC recubiertas con Cu en función del volumen del baño de metalización utilizado.

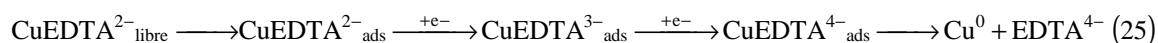
4.1.2.4. Influencia de la concentración del baño de metalización en función del valor de pH al que se introducen las NFC activadas

Con el fin de obtener materiales compuestos NFC/Cu con mayor tasa de deposición, lo que se traduce en una mayor proporción de agregados de nanopartículas de Cu en el seno del material, se estudió la influencia de la concentración del baño de metalización, aumentando para ello la concentración de los reactivos químicos presentes en la disolución 1A (ver apartado 3.2.1.1.4, *tabla III.II*), en 1.5, 2 y 2.5 veces. Al mismo tiempo, se estudio la homogeneidad, morfología y el tamaño de grano del depósito obtenido, en función de que las NFC sean introducidas antes o después de ajustar el pH del baño de metalización, a valores próximos a 12.50. Las tasas de deposición conseguidas vendrán condicionadas por el hecho de que el Ni^0 adsorbido en la superficie de las NFC, puede verse inactivado al introducir el sustrato en el baño de metalización, ya que el pH del medio condicionará el número de puntos de anclaje potenciales sobre la superficie del material a recubrir.

4.1.2.4.1. Ajuste del valor de pH de l baño de metal ización después de añadir las NFC a la disolución

Se ha llevado a cabo el proceso de metalización ajustando el pH del baño, una vez que las NFC activadas están en la disolución, a un valor de pH es 4.31. Esto supone que una

parte proporcional del Ni^0 adsorbido en la superficie, va a pasar a la disolución de trabajo, lo que implica una disminución de los puntos potenciales de nucleación, en los cuales deben anclarse los iones $\text{CuEDTA}^{2-}_{\text{ads}}$, según el mecanismo [251] que tiene lugar en la reacción:



La figura 4.22 muestra la secuencia del recubrimiento de Cu obtenido sobre las NFC, en función de la concentración de la disolución de metalización utilizada. Como se puede observar en ella, independientemente de la concentración utilizada, el depósito obtenido es heterogéneo a lo largo de la superficie de las NFC, ya que existen zonas del sustrato libres totalmente de recubrimiento. Este hecho pone de manifiesto que a bajos pH (próximos a 4.31) disminuye la actividad catalítica de la superficie de las NFC, ya que se produce la oxidación de los iones Ni^0 obtenidos durante la etapa de activación a $\text{pH}=13.3$, disminuyendo por lo tanto, el número de puntos de nucleación para el posterior recubrimiento de Cu. Así mismo, se puede observar que a medida que aumenta la concentración del baño de metalización, aumenta la formación de agregados de nanopartículas de Cu, quedando encerrados en su interior tanto las NFC recubiertas como sin recubrir.

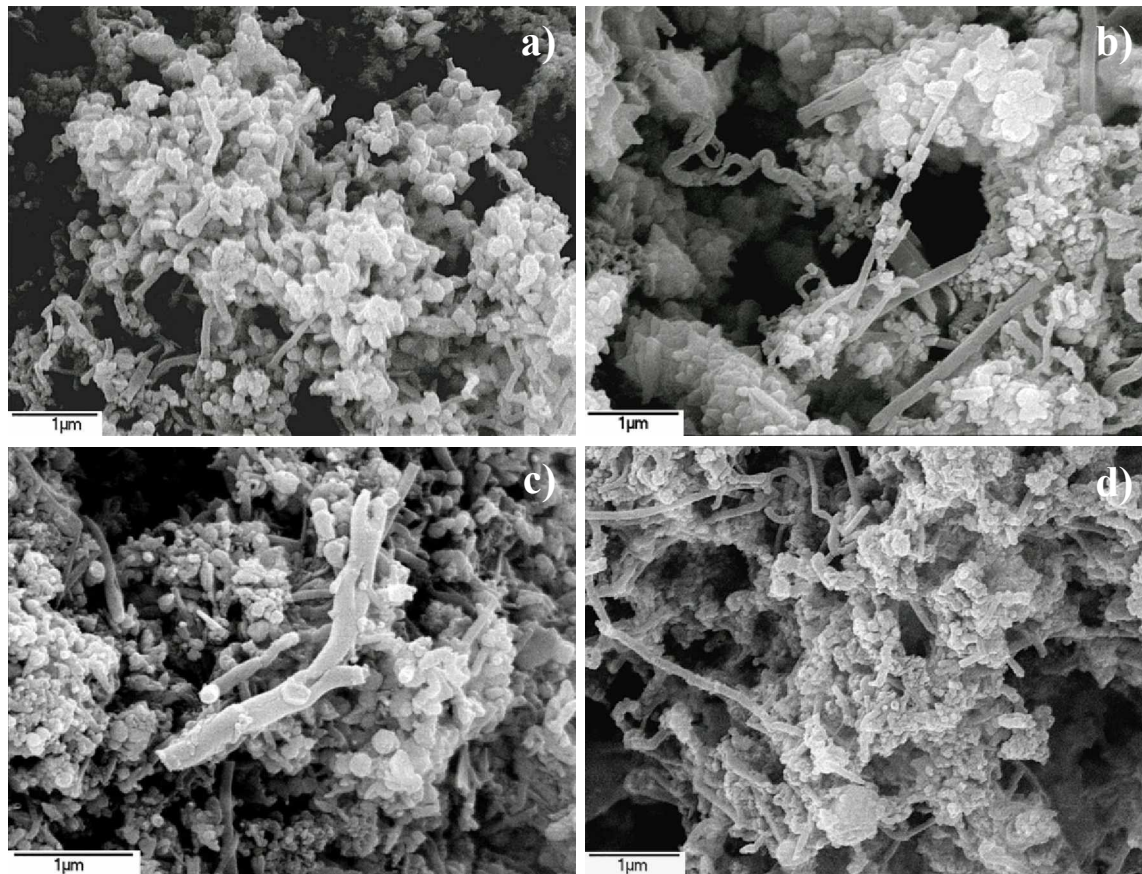


Fig. 4.22. Recubrimientos de Cu obtenidos ajustando el pH del baño de metalización posteriormente a la adición de las NFC en el medio de reacción, siendo la concentración de la disolución: a) 1A, b) 1.5A, c) 2A y d) 2.5A.

De este modo, trabajando bajo estas condiciones y de cara a llevar a cabo el procesado del material compuesto Cu/NFC obtenido aplicando la técnica de electroless como método de recubrimiento, llevar a cabo el ajuste del pH del baño de metalización posteriormente a la adición de las NFC activadas, puede suponer un problema ya que no aseguraría una interfase continua y homogénea a lo largo de todo el material consolidado.

4.1.2.4.2. Ajuste del pH del baño de metalización antes de añadir las NFC a la disolución

Desde el punto de vista de mejorar la interfase NFC/Cu, se ha llevado a cabo el proceso de metalización ajustando previamente el pH del baño mediante la adición de NaOH, a valores próximos a 11.0, adicionando posteriormente el sustrato a recubrir. De este modo, se consigue cumplir dos premisas. Por un lado, se evita la oxidación del Ni^0 adsorbido en la superficie, y por tanto, no disminuir los puntos de anclaje y nucleación de las partículas de Cu del recubrimiento. Y por otro, se asegura que cuando se alcance el pH, a partir del cual se inicia la deposición de los iones Cu complejados, éstos se depositen de un modo homogéneo sobre toda la superficie catalítica, favoreciéndose, por tanto, el mecanismo de nucleación en los primeros estadios de la etapa de metalización.

En la *figura 4.23*, se muestra la microestructura de los recubrimientos de Cu obtenidos en función de las proporciones de la disolución A utilizada. Como se puede observar, los materiales compuestos NFC/Cu obtenidos utilizando las disoluciones de concentraciones más bajas (disolución 1 y 1.5A), presentan un recubrimiento distribuido de manera homogénea a lo largo de la superficie, de pequeño tamaño de grano y morfología esférica (*Fig. 4.23a y b*, respectivamente), viéndose favorecido para estas concentraciones el mecanismo de nucleación durante todo el proceso de metalización. Sin embargo, se puede afirmar, que para concentraciones próximas o mayores a las de la disolución 2A, las nanopartículas de Cu, tanto del recubrimiento como de los agregados metálicos obtenidos, empiezan a crecer, adoptando el ideomorfismo cúbico, propio de la fase cristalina del Cu (*Fig. 4.23c y d*, respectivamente), ya que estas disoluciones de trabajo tienen concentraciones próximas a los valores de saturación.

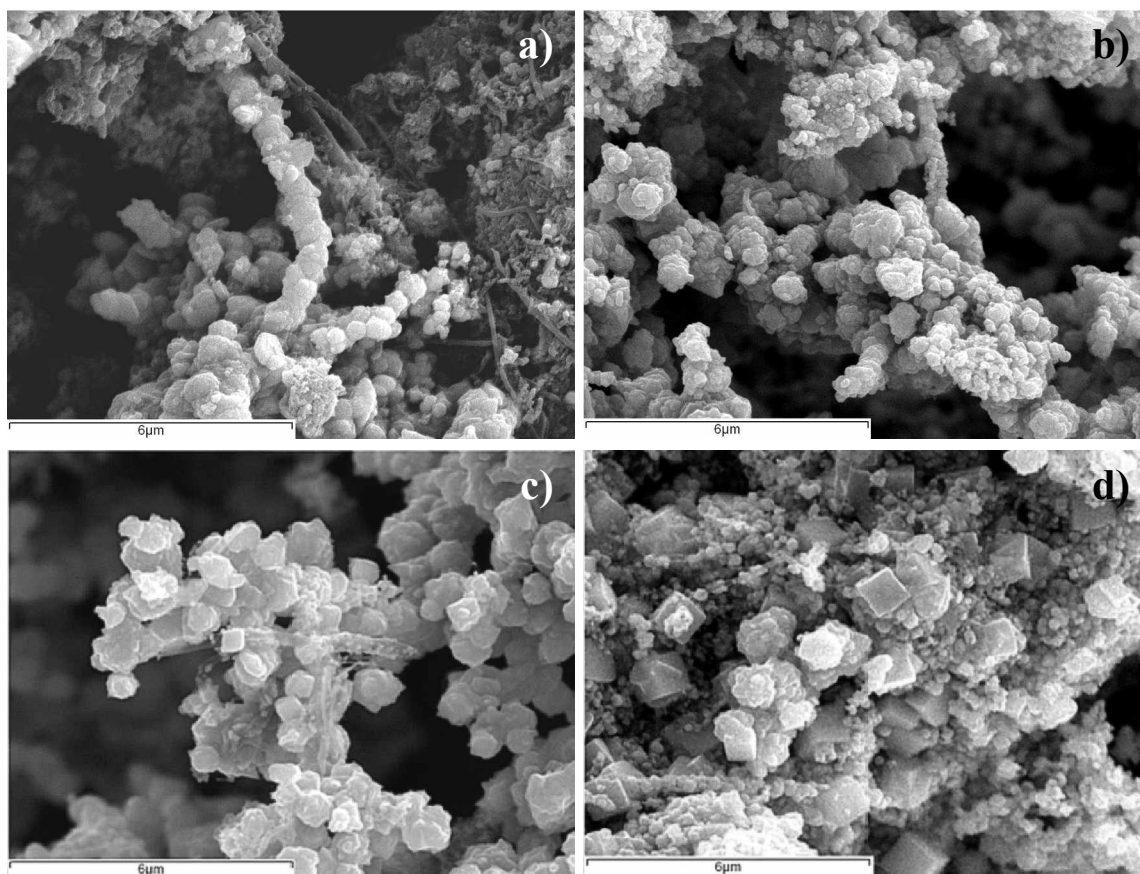


Fig. 4.23. Recubrimientos de Cu obtenidos ajustando el pH del baño de metalización previamente a la adición de las NFC en el medio de reacción, siendo la concentración de la disolución: a) 1A, b) 1.5A, c) 2A y d) 2.5A.

4.1.2.4.3. Estudio comparativo de ambos mecanismos de trabajo

En vista de los resultados obtenidos, del estudio de la influencia en los depósitos de Cu obtenidos tanto de la concentración del baño de metalización, como del valor del pH de la disolución al cual se introduce el sustrato, cabe destacar que los porcentajes de deposición son iguales independientemente del valor de pH al que sean adicionadas las NFC al baño (*Tabla IV.I*). Este hecho se debe a que, la constante de solubilidad de los compuestos químicos depende, tanto de la concentración de los reactivos como del pH del medio de trabajo. De este modo, una vez alcanzado el pH a partir del cual el Cu empieza a precipitar, se conseguirá depositar todos los iones en el seno de la matriz. Sin embargo, este hecho no asegura que las NFC se recubran de un modo homogéneo, como se ha podido comprobar en el estudio microestructural realizado para cada una de las condiciones.

Tabla IV.I. Valores en porcentaje, en peso y en volumen, de los recubrimientos obtenidos en función de la concentración del baño de metalización.

Disolución A de metalización	% peso		% volumen	
	C	Cu	C	Cu
1 A	35	65	70	30
1.5 A	20	80	50	50
2 A	20	80	45	55
2.5 A	15	85	40	60

Se ha llevado a cabo el análisis de las muestras obtenidas variando la concentración del baño de metalización A y la adición de las NFC previa o posteriormente al ajuste del pH del mismo, mediante la técnica de difracción de rayos X. De este modo, se ha podido corroborar, que la mayor parte del Cu depositado está en estado Cu^0 , si bien es cierto que existe óxido de Cu (Cu_2O) en el seno de los recubrimientos. La existencia de dicho óxido, se ve incrementada a medida que aumenta la concentración de la disolución de metalización, independientemente de cuando tenga lugar la adición de las NFC, ya que el aumento de la concentración implica un aumento del valor del pH, a partir del cual se inicia la precipitación de los iones Cu, siendo 11.9 en el caso de utilizar la disolución 1A y 13.0 para el caso de la de 2.5A. Por esta razón, el medio de reacción con valores de pH por encima de 13.0, es más agresivo y por tanto, aumenta la probabilidad de que se oxiden las nanopartículas de Cu^0 , ya depositadas sobre el sustrato catalítico.

En el análisis de las muestras, que han sido obtenidas ajustando posteriormente el pH a la adición de las NFC, se observa que, semicuantitativamente, el óxido de Cu (Cu_2O) detectado es mínimo, en comparación con el Cu^0 existente en el material compuesto (*Fig. 4.24a*). Sin embargo, como se ha podido comprobar en el estudio microestructural, el recubrimiento de las NFC ha sido heterogéneo para todas las concentraciones del baño de metalización estudiadas. Por esta razón, la adición de las NFC en un baño de metalización con pH ácido (próximo a 4.31), no se recomienda para la obtención del recubrimiento de las mismas, debido a una inactivación de los núcleos Ni^0 por la acción del pH.

Respecto a los análisis realizados en el caso de ajustar el pH de la disolución de metalización previamente a la adición de las NFC, se puede afirmar que también existe óxido de Cu (Cu_2O) en todos los casos, observándose las mayores cantidades en las muestras obtenidas utilizando la disolución 2.5A (*Fig. 4.24b*), identificándose los planos de difracción (111), (200), (220) y (311) para dicho óxido. Como se ha podido observar

en el estudio microestructural realizado, a partir de la concentración de la disolución 2A, las nanopartículas de Cu^0 , que forman parte tanto del recubrimiento sobre las NFC como de los agregados, adoptan la morfología propia de la fase cristalina del Cu^0 , lo que implica mayor cristalinidad del recubrimiento, si bien, los valores de pH a partir de los cuales se inicia la deposición son más altos, y por tanto, condiciones más agresivas, dando lugar a una mayor oxidación del recubrimiento de Cu.

La presencia de la fases oxidadas no es conveniente desde el punto de vista de la naturaleza de la interfase entre el recubrimiento de Cu y las NFC, ya que durante el procesamiento del material compuesto obtenido in situ sería necesario que la interfase no presentara fases oxidadas, que originarán falta de mojado entre ambos materiales. Por otro lado, dicha fase provocaría la delaminación del material compuesto por causa de discontinuidades en la interfase NFC/Cu.

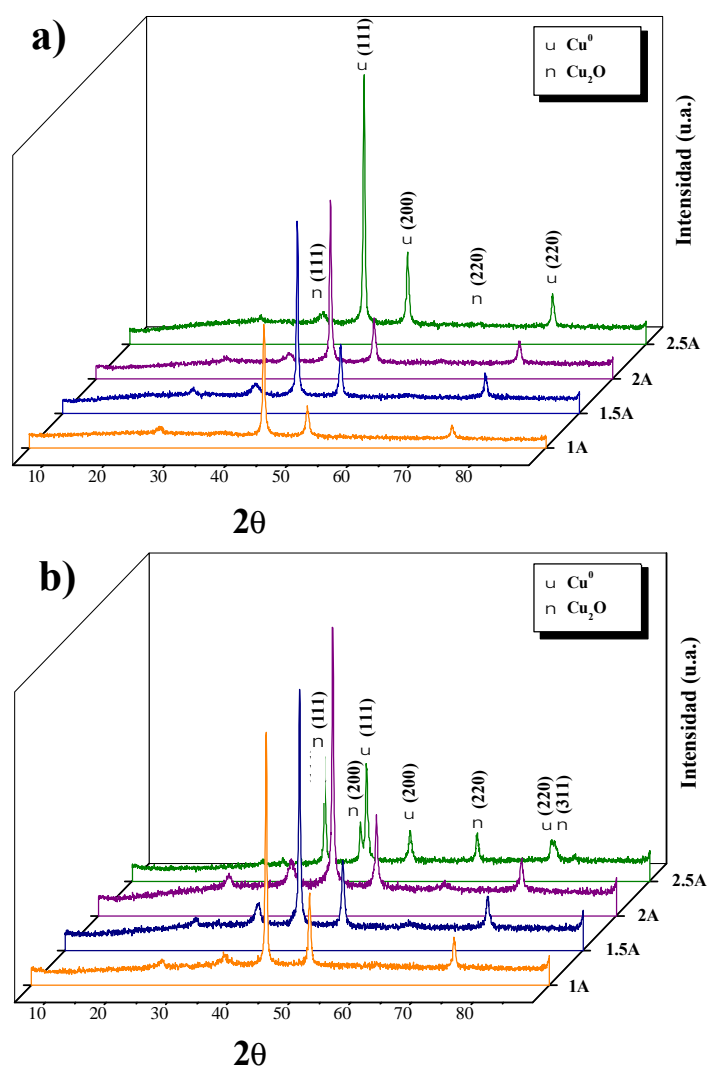


Fig. 4.24. Difracción de Rayos X de las NFC recubiertas con Cu en función de la concentración de la disolución de metalización A: a) Adición de las NFC previamente a ajustar el pH y b) Ajuste del pH previamente a la adición de las NFC.

En base a los resultados obtenidos y con el fin de optimizar el proceso, cabe destacar que las NFC deben adicionarse al medio de reacción cuando el pH del baño sea próximo a 11.0, asegurando de este modo, que los primeros núcleos de Cu^0 se depositan sobre las NFC activadas. Así mismo, se consideran óptimos los recubrimientos de Cu obtenidos utilizando la disolución 1A y 1.5A, ya que son homogéneos a lo largo de la superficie y de similar morfología, basando la elección entre las 2, en el porcentaje en peso o en volumen más adecuado para la aplicación a la que sea destinado el material compuesto NFC/Cu, ya que para concentraciones mayores aumenta el porcentaje de óxido del recubrimiento.

4.2. Recubrimientos de Cu mediante la técnica de pirólisis térmica

4.2.1. Estudio de la influencia de la etapa de reducción

Con el fin de encontrar un método de recubrimiento de NFC con Cu que garantice, como en el caso de utilizar la técnica de electroless, un depósito homogéneo y continuo a lo largo de la superficie del sustrato, se han llevado a cabo ensayos en los cuales el coste económico y los parámetros a controlar son menores. La técnica de pirólisis térmica consiste en llevar a cabo la impregnación de las muestras a recubrir con una solución que contenga los iones que van a formar parte del depósito y, posteriormente someterlas a una etapa de oxidación y reducción, con el fin de obtener primero los óxidos de dicho metal y posteriormente reducirlos a estado metálico. Con el fin de determinar las condiciones óptimas de esta última, se ha llevado a cabo la obtención de depósitos metálicos reduciendo los óxidos bien por vía química, bien por vía térmica. Con objeto de poder establecer una comparación entre los dos métodos utilizados para llevar a cabo la reducción, se han mantenido constante todas las demás variables, tales como la disolución de impregnación (fuente de iones, concentración), a la que se ha adicionado un agente plastificante (PVP) que mejore la adsorción de los iones Cu^{2+} sobre la superficie de las NFC, así como la solución de oxidación utilizada.

A) Reducción por vía química

Con el fin de evaluar la influencia en los depósitos metálicos de Cu obtenidos se han preparado muestras llevando a cabo la etapa de funcionalización con una disolución $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2), la etapa de impregnación de las NFC utilizadas como sustrato con una disolución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.008M) con distintas cantidades de PVP (0.75 y 1.25g), en medio alcohólico con agitación mecánica durante 2h, oxidando con una disolución de NaOH 0.02M a pH=8. Para llevar a cabo la reducción por vía química se ha utilizado un solución de $\text{KBH}_4 + \text{NaOH}$ (0.2M +0.5M) a pH=13.3, ya que como se puede observar en la *figura 4.25* el ión BH_4^- es un buen agente reductor de los iones Cu^{2+} presentes en la superficie del sustrato debido a la diferencia de potencial que presentan ambas especies.

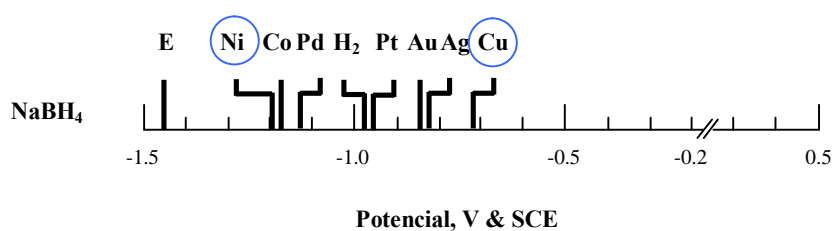


Fig. 4.25. Actividad catalítica de algunos metales nobles para la oxidación utilizando como agente reductor BH_4^- . E, es el potencial normal de BH_4^- [250].

El estudio microestructural realizado de los recubrimientos de Cu obtenidos muestran que en ambos casos la utilización de PVP como agente plastificante, no es efectiva a la hora de obtener los depósitos metálicos sobre la superficie de las NFC. A priori, utilizar un reactivo como la PVP cuya función principal es la de formar complejos con los iones metálicos y favorecer su deposición, será una buena alternativa para obtener materiales compuestos de matriz metálica, ya que obligaría a todos los iones a quedar adheridos a la superficie puesto que actuarían como puente entre los iones Cu^{2+} y los grupos $-\text{C}=\text{O}$, $\equiv\text{C}-\text{OH}$ generados en la superficie, del sustrato durante la etapa de pretratamiento, quedando la PVP unida a ellos. Sin embargo, como se puede observar en la *figura 4.26*, se produce lo que se conoce como efecto piedra, es decir, las NFC recubiertas quedan en el interior de los aglomerados que se forman durante el proceso, hecho que no asegura la formación de una interfase homogénea y continua a lo largo de la superficie del sustrato a recubrir, ya que se produce la formación de aglomerados de PVP, los cuales impiden la difusión de los iones Cu^{2+} presentes en la disolución de impregnación, desde el medio hasta la superficie de las NFC. Así mismo cabe pensar a priori, que por tanto la formación del depósito de Cu se va a producir con mayor facilidad sobre la superficie de los aglomerados y no sobre el sustrato cuyo objeto es recubrir.

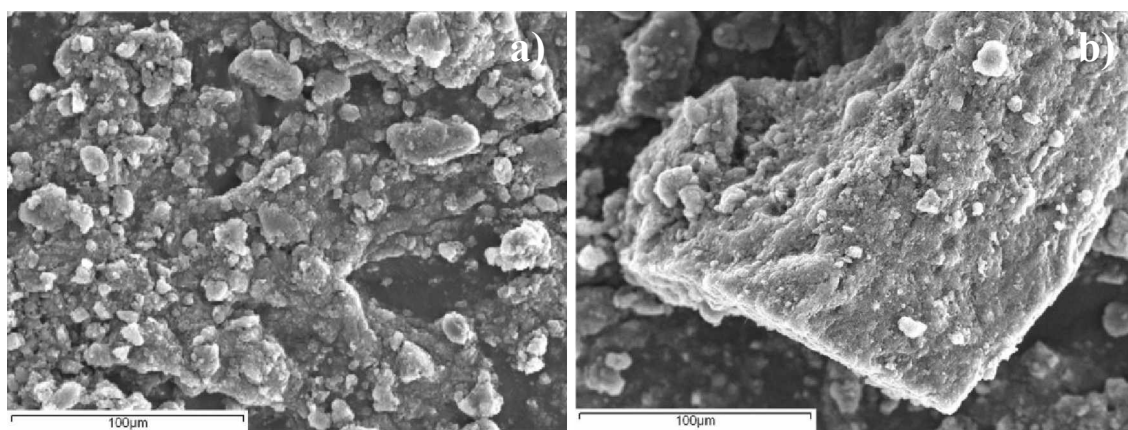


Fig. 4.26. Recubrimientos de Cu obtenidos sobre NFC, mediante un proceso de oxido-reducción químico, modificando la concentración de PVP en la disolución de impregnación: a) 0.75g de PVP y b) 1.25g de PVP.

Por otro lado, si establecemos una comparación entre las muestras obtenidas en función de la cantidad de PVP utilizada en la disolución de impregnación, el estudio de su microestructura indica que a medida que aumenta la masa de la misma en la disolución, aumenta el tamaño de grano de los aglomerados. Sin embargo, si atendemos al tamaño de partícula que presenta el aglomerado en su interior, este es menor a medida que aumenta la concentración del agente plastificante (*Fig. 4.27*). Este hecho se debe a que al existir una mayor concentración de PVP en la disolución de impregnación, un mayor número de iones quedarán cohesionados a su estructura, existiendo por tanto, un mayor número de iones Cu^{2+} susceptibles de formar parte del depósito después de llevar a cabo las etapas de oxidación y reducción.

Los análisis EDX realizados indican que el proceso de reducción llevado a cabo con la mezcla de reactivos $\text{KBH}_4 + \text{NaOH}$ han sido insuficiente, ya que se detecta una alta concentración de oxígeno, lo que indica que en el seno del material compuesto obtenido quedan óxidos de Cu sin reducir, así como restos de los elementos que forman parte de los reactivos utilizados para llevar a cabo la reducción por vía química (potasio). Asimismo, se ha detectado la existencia de Ni, el cual procede del catalizador flotante utilizado durante el proceso de fabricación del sustrato [20,30,36,237], lo que indica que si bien pueden existir partículas de Cu sobre las NFC, tanto el espesor del recubrimiento como el tamaño de partícula es demasiado pequeño como para enmascarar la detección del mismo. El alto contenido en C detectado es el resultado de un efecto sinérgico entre el procedente del propio sustrato y el de las moléculas de PVP, ya que como se indicó, se trata de un polímero y por tanto está formado fundamentalmente por átomos de C, no siendo determinante la detección de este elemento para evaluar si el recubrimiento ha sido efectivo o no a lo largo de toda la superficie del sustrato.

En vista de estos resultados y a priori, se considera que las condiciones utilizadas para llevar a cabo la reducción por vía química no son óptimas como para conseguir recubrimientos de Cu sobre la superficie de las NFC, por lo que se debe buscar un método de reducción alternativo para obtener depósitos metálicos homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato.

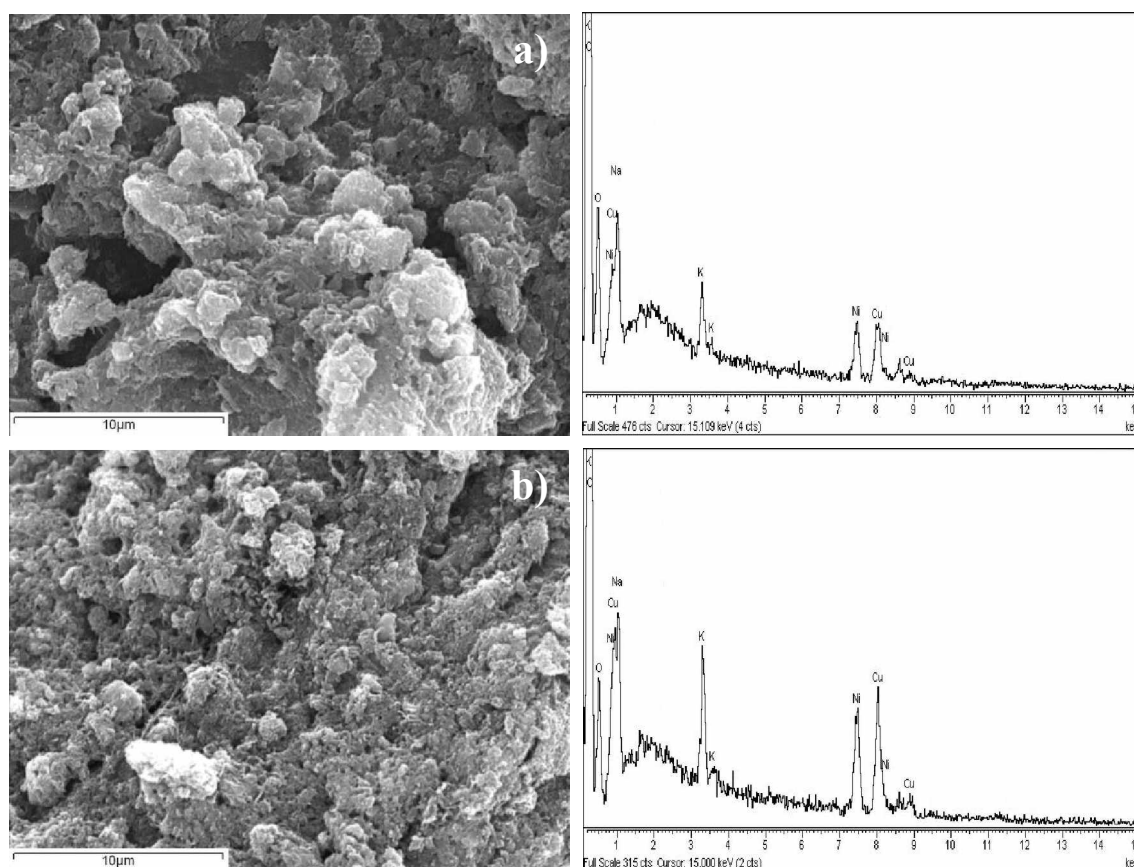


Fig. 4.27. Microestructura y análisis EDX de los recubrimientos de Cu obtenidos mediante un proceso de oxido-reducción químico, modificando la concentración de PVP en la disolución de impregnación: a) 0.75g de PVP y b) 1.25g de PVP.

B) Reducción por vía térmica

Llevar a cabo la reducción de los óxidos metálicos por vía térmica implica un mayor coste energético, y por tanto, un mayor coste económico desde el punto de vista de una futura aplicación a nivel industrial. Sin embargo, aplicando temperatura nos aseguramos por un lado, la eliminación total de los óxidos y moléculas de H_2O presentes en el depósito y por otro, una mayor distribución de los átomos sobre la superficie, ya que aumenta la fluidez, eliminando al mismo tiempo tensiones residuales que pudieran existir en los depósitos obtenidos. Para ello las NFC fueron funcionalizadas con una disolución $HNO_3:H_2O$ (1:2) e impregnadas con una disolución de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.008M), a la que se adiciona 1.25g de PVP, valor que corresponde a la mayor concentración de polímero utilizada para llevar a cabo la oxidación por vía química, ya que se ha observado que la adición de PVP en esta concentración proporciona una tasa de deposición mayor, así como un menor tamaño de partícula en el recubrimiento. De

este modo se podrá evaluar la influencia, tanto en la morfología como en el tamaño de grano de los recubrimientos de Cu obtenidos en función de la etapa de reducción. Con el fin de llevar a cabo la oxidación de los iones Cu^{2+} adsorbidos en la superficie de las NFC, éstas han sido oxidadas introduciendo las muestras en una solución de NaOH 0.02M a pH=8 durante 1h con agitación mecánica y posteriormente reducidas a 550°C durante 2h en una atmósfera mixta Ar/H₂ al 10%.

El estudio microestructural realizado (*Fig. 4.28a*) indica que durante la etapa de reducción el material ha fluido, presentando los aglomerados de PVP, en los que están embebidas tanto las NFC como las partículas metálicas, bordes más suaves, no tan angulosos como se observaban al llevar a cabo la reducción con $\text{KBH}_4 + \text{NaOH}$ (*Fig. 2.27*). Este hecho se debe a que el polímero utilizado como agente plastificante ha pasado de estar en estado sólido a estado fluido, lo que le ha permitido introducirse a lo largo de toda la superficie existente entre las distintas NFC que forman el material de partida. A diferencia de lo que ocurría en el caso de llevar a cabo la reducción por vía química, se observa la existencia de partículas metálicas de pequeño tamaño sobre la superficie de las NFC (*Fig. 4.28b*). De manera que se puede concluir, que si bien este método de reducción mejora los resultados respecto al anterior, la temperatura es insuficiente como para eliminar las moléculas de PVP del material obtenido. Asimismo, se considera que el recubrimiento de Cu obtenido sobre el sustrato es insuficiente como para obtener un material compuesto in situ NFC/Cu con un espesor, morfología y continuidad adecuados como para llevar a cabo el procesado del material por método pulvimetalúrgico.

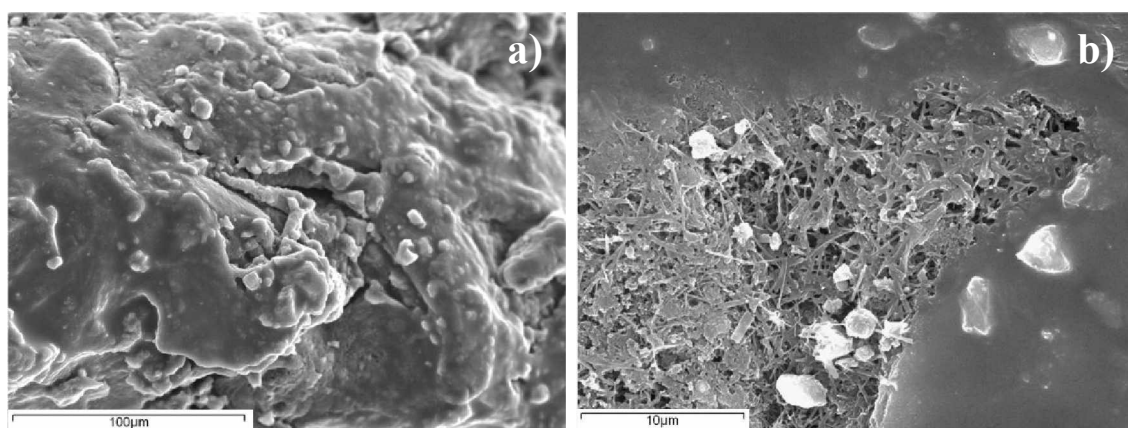


Fig. 4.28. Recubrimientos de Cu obtenidos sobre NFC, mediante un proceso de oxidación química y reducción térmica en atmósfera Ar/H₂ al 10% a 550°C durante 2h, añadiendo a la disolución de impregnación 1.25g de PVP.

En vista de los resultados obtenidos desde el punto de vista de la morfología de los depósitos de Cu^0 conseguidos, cabe destacar que las muestras que fueron preparadas con las mayores concentraciones de PVP, presentan una mayor homogeneidad en cuanto al tamaño de partícula y su distribución sobre la superficie de las NFC, si bien, la formación de los aglomerados del agente plastificante no asegura la continuidad.

Con el fin de comprobar si, como a priori parece en función de la microestructura que presentan las muestras reducidas por vía térmica, llevar a cabo la etapa de reducción a alta temperatura mejora la homogeneidad y continuidad de los depósitos obtenidos sobre las NFC, se ha llevado a cabo análisis mediante difracción de rayos X. Como se puede observar en la *figura 4.29*, a medida que aumenta la concentración de PVP en el seno de la disolución de impregnación aumenta la formación de depósitos de Cu, siendo sus planos cristalinos (111), (200) y (220), ya que hay un mayor número de moléculas de polímero que atrapan en su estructura a los iones de Cu^{2+} presentes en el medio. Así mismo se puede afirmar que llevar a cabo la etapa de reducción por vía química ha sido insuficiente, ya que se detecta la existencia de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [252], el cual es la especie oxidada más estable en el rango de pH en el que se lleva a cabo la etapa, tanto de oxidación como de reducción. Este hecho se debe, bien a que la presencia de PVP impide que la disolución de reducción penetre a lo largo de todo el material no pudiendo reducir los iones de Cu^{2+} adsorbidos en la superficie, bien porque la concentración de la disolución de reducción utilizada fuera insuficiente, o bien a que existiera un defecto en el tiempo estimado para llevar a cabo la etapa. La formación de los lodos de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es debido a que los valores de pH, tanto de la disolución de oxidación como la de reducción, favorecen la formación de hidróxidos y no de los óxidos, al ser los primeros más estables en el rango de pH en el que se está trabajando. Igualmente se puede afirmar que a medida que aumenta la concentración de PVP en la disolución de impregnación, aumenta la concentración de iones adsorbidos en la superficie, prueba de ello es la identificación de un mayor número de planos del $\text{Cu}(\text{OH})_2$, tales como (020), (021) (111), (130), (131) y (150), en las muestras preparadas con 1.25g de PVP.

Por otro lado, si comparamos los diagramas de difracción obtenidos variando el método utilizado en la etapa de reducción, se observa que llevar a cabo esta etapa a alta temperatura supone la obtención de recubrimientos de Cu con la total eliminación de la presencia de hidróxidos y óxidos en el seno del material. Así mismo, se puede concluir

que las partículas de Cu obtenidas son de pequeño tamaño, ya que se identifican los planos cristalinos (021), (111) y (101) del Ni, que ha sido usado como catalizador flotante durante el proceso de fabricación de las NFC [30].

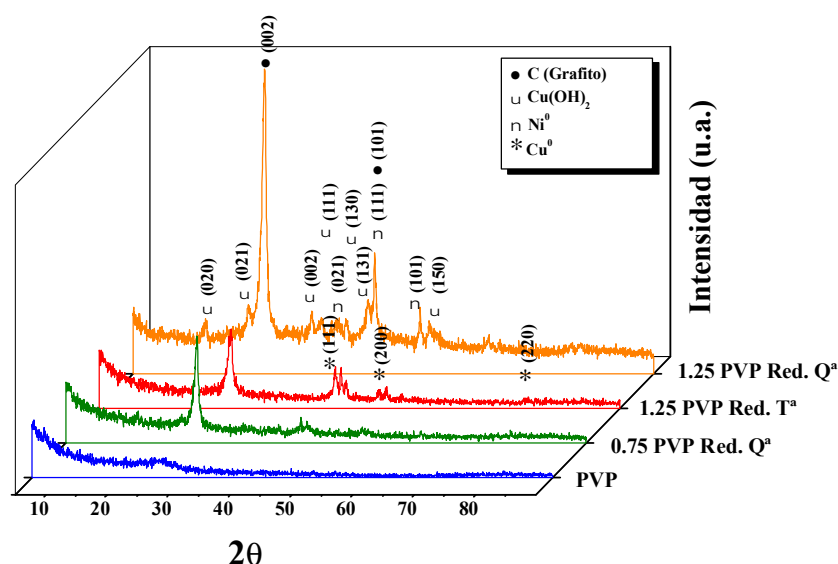


Fig. 4.29. Difracción de Rayos X de las NFC recubiertas con Cu, en función de la concentración de PVP en la disolución de impregnación y del método utilizado en la etapa de reducción.

En vista de los resultados obtenidos, y teniendo en cuenta que la utilización de PVP no favorece la formación de una interfase continua y homogénea a lo largo de la superficie, lo que implica que la transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo no será efectiva, así como la dificultad añadida a la hora de llevar a cabo la consolidación del material mediante procesos pulvimetalúrgicos, se propone como proceso alternativo la técnica de pirolisis térmica, ya que se ha observado que reduciendo el material por vía térmica se consigue la eliminación total de óxidos e hidróxidos procedentes de la etapa de oxidación, obteniéndose recubrimientos totalmente metálicos. Asimismo, se elimina de la disolución de impregnación la presencia de PVP, ya que no ha sido eliminada durante el proceso de reducción, por lo que puede suponer un problema de cara a la consolidación del material. Por tanto, a partir de ahora tanto la etapa de oxidación como la de reducción se llevarán a cabo por vía térmica, con el fin de asegurar la transformación total de los iones presentes en la disolución de impregnación.

4.2.2. Estudio de la influencia de los reactivos en la disolución de impregnación

Llevar a cabo los ensayos previos utilizando PVP en la disolución de impregnación ha permitido determinar que, si bien ha existido deposición metálica sobre el sustrato, ésta no presenta una morfología adecuada como para una futura aplicación a escala industrial, ya que el material compuesto obtenido no es homogéneo ni continuo a lo largo de la superficie del sustrato. Asimismo, ha permitido determinar que llevar a cabo la etapa de oxidación mediante un reactivo químico (NaOH 0.002M), favorece la aparición de hidróxidos metálicos muy estables en el rango de pH en los que tiene lugar la etapa de reducción, por métodos químicos nuevamente. Por esta razón, se ha llevado a cabo la modificación, tanto de la etapa de oxidación como de reducción, siendo las condiciones de trabajo a partir de ahora para ambas etapas, por vía térmica. De este modo, la etapa de oxidación se realiza a 300°C durante 1h en atmósfera oxidante, mientras que la de reducción se realiza a 550°C durante 2h en atmósfera continua de Ar/H₂ al 10%.

Con el fin de estudiar la influencia de la naturaleza de los reactivos de la disolución de impregnación se han utilizado dos sales, una de naturaleza orgánica Cu(CH₃COOH)₂·H₂O y otra de naturaleza inorgánica CuSO₄·5H₂O. De este modo, se evaluará a la vez si el uso de una u otra sal es viable económicamente en función de la morfología de los depósitos obtenidos. Se descarta la utilización de CuCl₂·2H₂O debido a que partir de esta sal supone un coste añadido a la hora de llevar a cabo la etapa de oxidación, ya que los cloruros son termodinámicamente muy estables, siendo necesario para oxidar los iones un aumento de hasta el 50% la temperatura en el interior de horno, respecto a la que se ha de utilizar en el caso de las otras dos sales, como se puede comprobar en los estudios, tanto de DSC como de ATG, que se muestran en las *figuras 4.30 y 4.31*. Como se puede observar durante los primeros estadios de la etapa de oxidación térmica, lo que tiene lugar es la eliminación de las moléculas de agua de cristalización que presentan todos y cada uno de los reactivos estudiados. Lo ideal para que el proceso de oxidación estudiado sea viable económicamente es que la temperatura a la cual se forme el óxido de Cu no sea demasiado alta, es decir, este en el rango entre 250 y 400°C. De este modo se puede concluir, que usar CuCl₂·2H₂O como fuente de

iones Cu^{2+} no es viable, ya que como cabía esperar, la temperatura necesaria para la formación del óxido es superior a 700°C , encareciendo el producto final (Fig. 4.30).

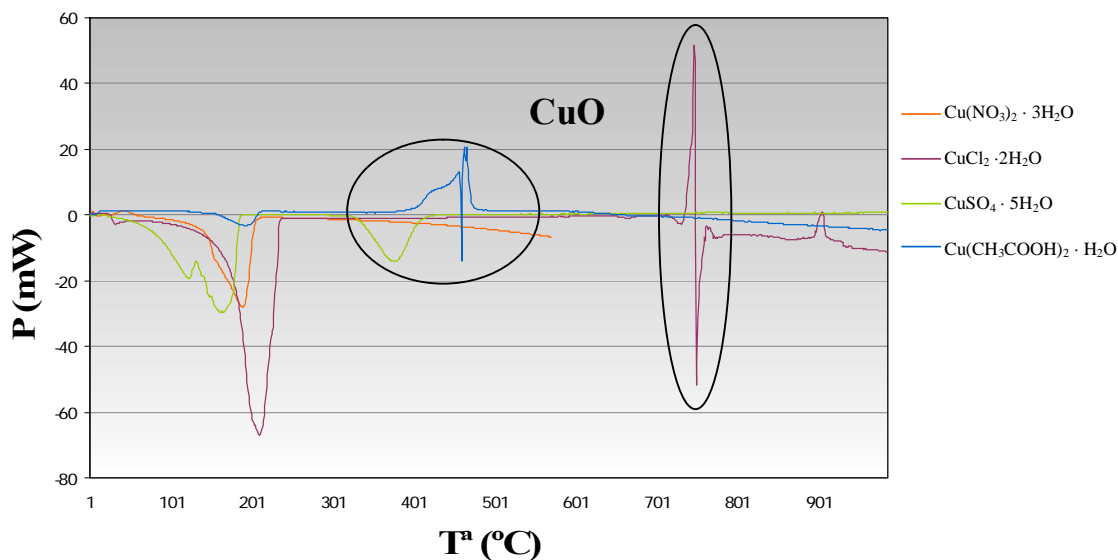


Fig. 4.30. Curvas DSC de los reactivos utilizados como fuentes de iones Cu^{2+} en la disolución de impregnación.

En cuanto al estudio llevado a cabo utilizando la técnica de ATG, éste se ha realizado manteniendo la muestra a 900°C durante 10min. Como se puede observar en la figura 4.31, el reactivo que menor temperatura de oxidación requiere es el $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, estando el valor próximo a los 250°C , siendo para el caso de utilizar el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ligeramente superior.

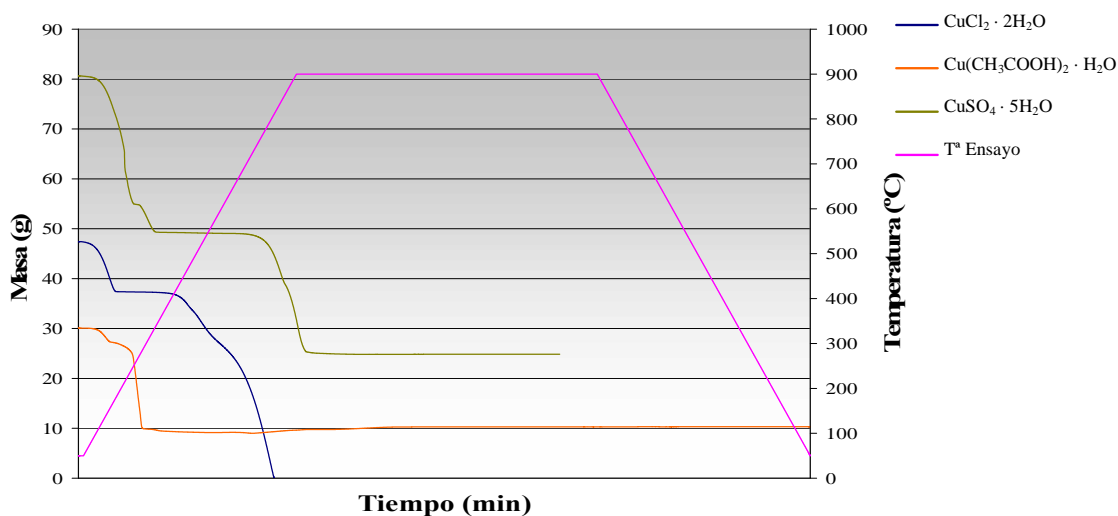


Fig. 4.31. Curvas ATG de los reactivos utilizados como fuentes de iones Cu^{2+} en la disolución de impregnación.

En cuanto a la posible utilización de los tres reactivos estudiados ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cabe destacar que cualquiera de los tres son candidatos, a priori, para la formación de recubrimientos de Cu, aplicando el proceso de pirólisis térmica y llevando a cabo la disolución en medio alcohólico, puesto que es necesaria la evaporación total del disolvente previamente a someter las muestras a la etapa de oxidación. La elección de uno u otro reactivo como fuente de iones Cu^{2+} vendrá condicionada, tanto por la morfología como por homogeneidad y continuidad del recubrimiento de Cu obtenido sobre las NFC, ya que a priori, presentan la misma solubilidad en el medio escogido.

4.2.2.1. Recubrimientos de Cu utilizando $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se ha realizado el estudio de la influencia de la concentración de la sal $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la disolución de impregnación, llevando a cabo el proceso de pirólisis térmica, es decir, oxidar en horno a 300°C 1h en atmósfera oxidante y reducir los óxidos obtenidos en la etapa anterior en horno a 550°C durante 2h en atmósfera Ar/ H_2 al 10%, ya que se ha observado que utilizando tanto $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (como veremos en el apartado siguiente), en estas condiciones de trabajo se obtiene Cu en estado metálico. Con el fin de evaluar la influencia de la concentración de la sal, tanto en la morfología como en el espesor del recubrimiento, se han preparado muestras con una concentración en la disolución de impregnación de $8 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-3}$, 0.02 y 0.04M.

El estudio microestructural realizado a las muestras oxidadas indican una morfología similar a la que se obtiene en el caso de adicionar distintas proporciones de PVP (ver apartado 4.2.1.A) a la disolución de impregnación (*Fig. 4.32a*). Como se puede observar, las NFC quedan embebidas en la matriz de los óxidos obtenidos (*Fig. 4.32b*), cuya morfología responde al término de efecto piedra, no pudiendo asegurar la existencia de un anclaje ni químico ni mecánico de los mismos a la superficie del sustrato.

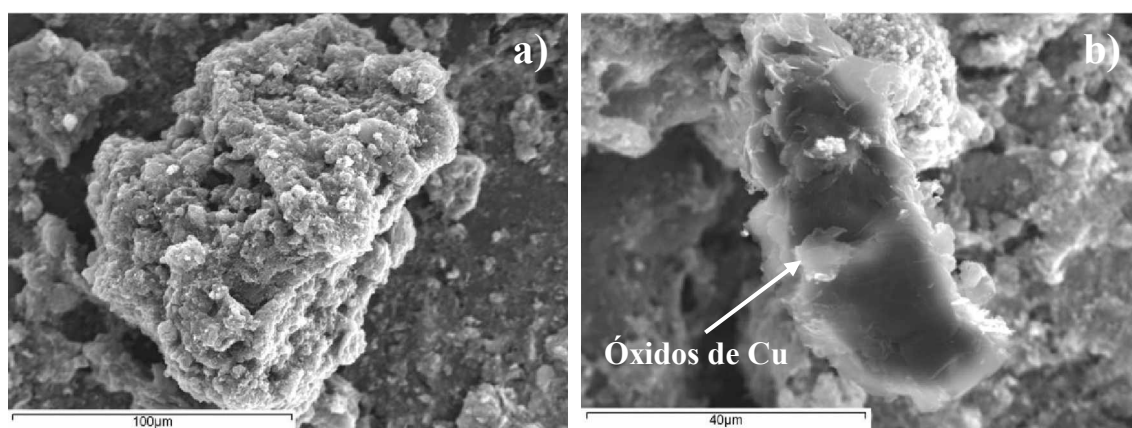


Fig. 4.32. NFC recubiertas con óxidos de Cu obtenidas, con una concentración de $8 \cdot 10^{-3} M$ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la disolución de impregnación, aplicando técnica de pirólisis térmica, oxidando en horno a 300°C durante 1h en atmósfera oxidante.

Los recubrimientos de Cu obtenidos después de llevar a cabo la etapa de reducción en horno a 550°C durante 2h se muestran en la *figura 4.33*. Como se puede observar, aumentar la concentración de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la disolución de impregnación supone un aumento en el tamaño de los granos de Cu depositados sobre la superficie del sustrato, lo que indica que a medida que aumenta la concentración de los iones de Cu^{2+} , en el medio de reacción, se favorece el mecanismo de crecimiento frente al mecanismo de nucleación que tiene lugar para bajas concentraciones de los mismos. Asimismo, se observa que para el caso de trabajar con las mayores concentraciones estudiadas, la etapa de reducción genera depósitos de Cu, libres de óxido, con un mayor tamaño de grano sobre la superficie del sustrato, debido a la coalescencia de los granos de Cu de los que están formados, tanto el recubrimiento como los agregados de Cu que se han formado por el mecanismo de crecimiento.

A priori y en vista de los resultados obtenidos en cuanto a la morfología de los recubrimientos, cabe destacar que este reactivo es óptimo desde el punto de vista de la obtención de depósitos de Cu sobre las NFC aplicando la técnica de pirólisis térmica, ya que en el caso de trabajar a baja concentración (*Fig. 4.33a*), sobre la superficie del sustrato se observa un recubrimiento homogéneo y continuo con un tamaño de grano pequeño, lo que asegurará la transmisión de carga entre la matriz y el refuerzo, en el caso de ser el material compuesto solicitado mecánicamente.

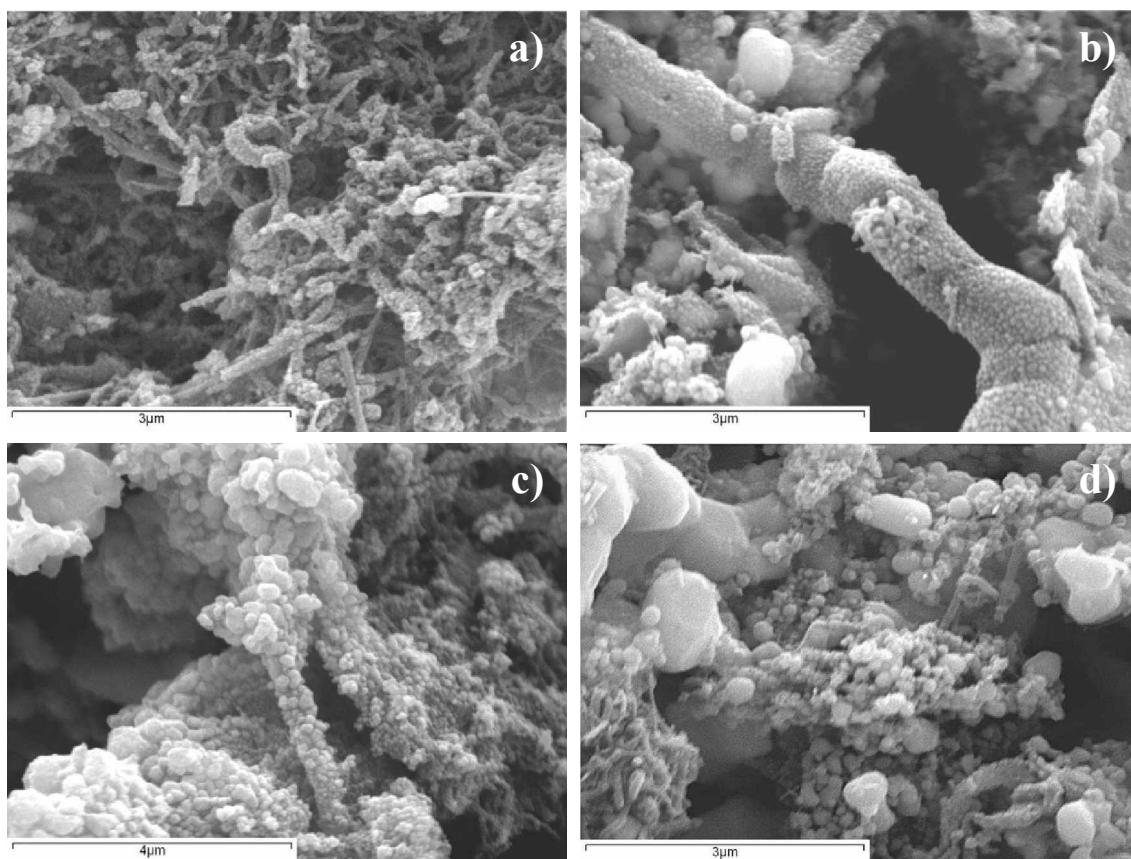


Fig. 4.33. NFC recubiertas con Cu obtenidas mediante pirólisis térmica, variando la concentración de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la disolución de impregnación: a) $8 \cdot 10^{-4}\text{M}$, b) $8 \cdot 10^{-3}\text{M}$, c) 0.02M y d) 0.04M .

Con el fin de garantizar la eficacia del proceso utilizado para la obtención de recubrimientos de Cu, se ha llevado a cabo el análisis mediante difracción de rayos X tanto de las muestras oxidadas como reducidas. Comparando los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X con los aportados por el diagrama de Ellingham (Fig. 4.34) respecto a la estabilidad de los óxidos, cabe destacar que en el caso del estudio de las muestras oxidadas (Fig. 4.35a), se observa la formación de CuO en el seno del material identificando los planos cristalinos (-111), (111), (-202) y (400), ya que este óxido es más estable termodinámicamente en el rango de temperatura en el que se está llevando a cabo la etapa de oxidación. El hecho de que en los análisis de difracción se identifique la existencia de NiO indica que se ha producido la oxidación de los átomos de Ni utilizados como catalizador en la fabricación de las NFC [30], indicando al mismo tiempo, que la concentración de óxidos sobre la superficie del sustrato es de pequeño espesor, por lo que estos átomos sufren también el proceso de oxidación.

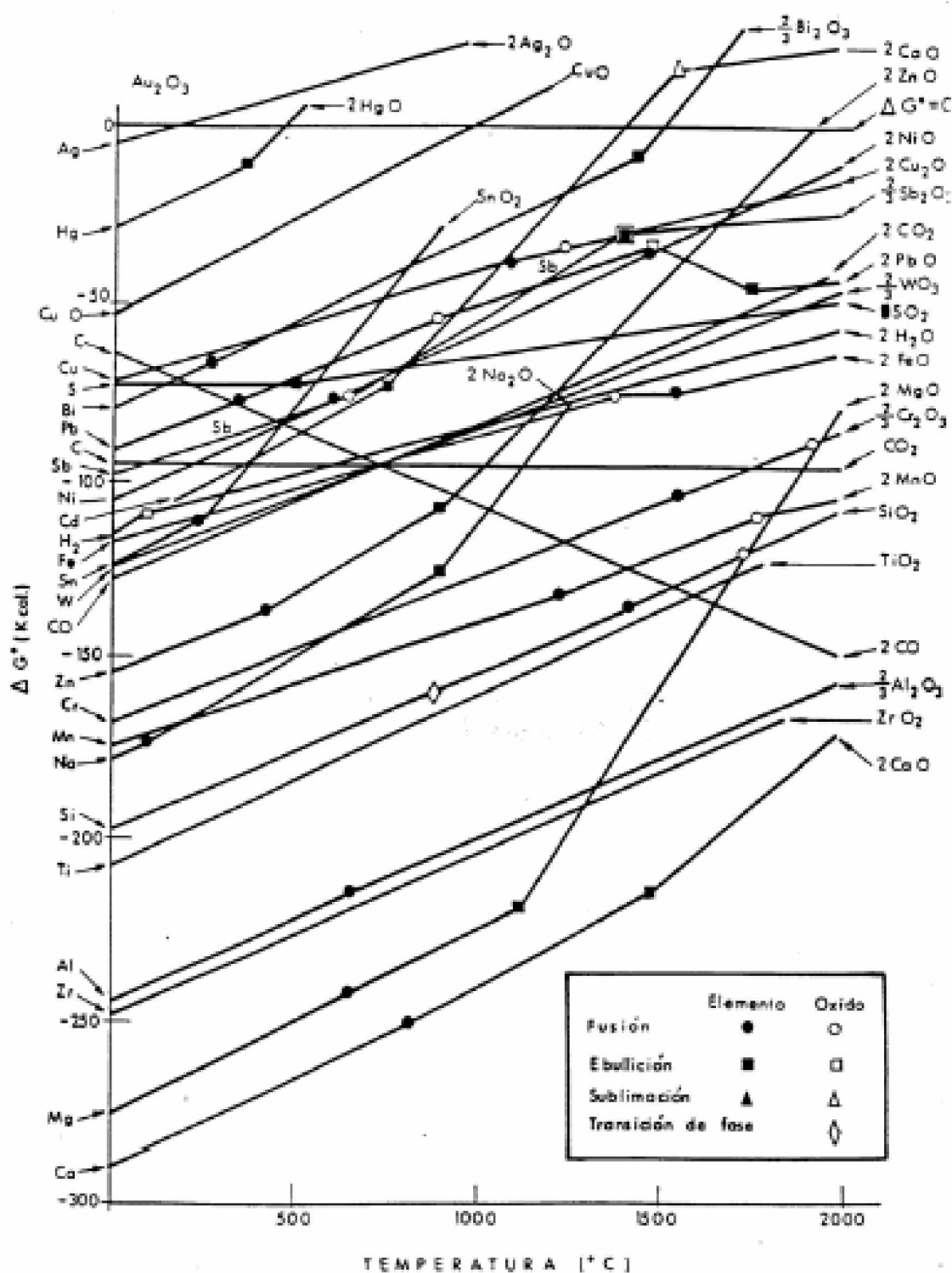


Fig. 4.34. Diagrama de Ellingham para la formación de óxidos.

En vista de los resultados aportados por los diagramas de difracción en cuanto a las muestras reducidas (Fig. 4.35b), cabe destacar que llevar a cabo la reducción térmica supone, la reducción total de los óxidos obtenidos en la etapa anterior, siendo

identificado tan sólo la existencia de Cu sobre las NFC, correspondientes a los planos cristalinos (111), (200) y (220). Observando ambos diagramas, se puede concluir que a medida que aumenta la concentración de iones Cu^{2+} , en el seno de la disolución de impregnación, aumenta la formación de fases cristalinas de Cu y sus óxidos y disminuye la del Ni y sus óxidos.

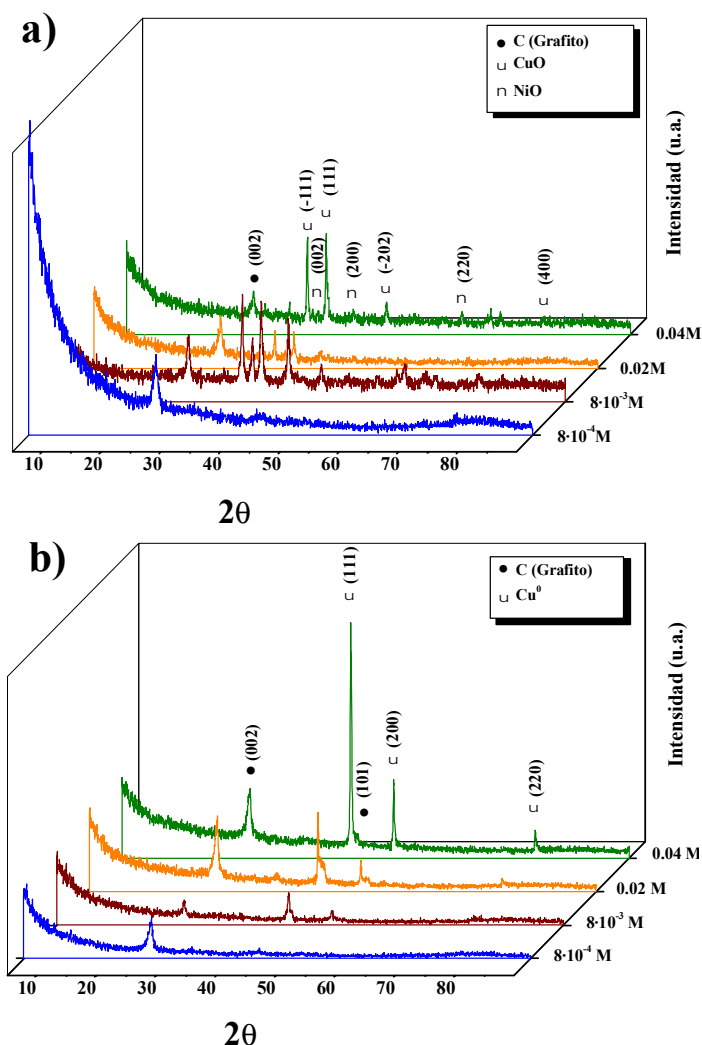


Fig. 4.35. Difracción de Rayos X de las NFC recubiertas con Cu en función de la concentración de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de la disolución de impregnación: a) Posterior a la etapa de oxidación a 300°C durante 1h en atmósfera oxidante y b) Posteriormente a la etapa de reducción con Ar/H_2 al 10%, a 550°C durante 2h.

Por tanto, se puede considerar que las condiciones de reducción utilizadas son óptimas para obtener recubrimientos de Cu libres de óxidos sobre las NFC, así como de Ni procedente del propio material que queda enmascarado por el espesor de los recubrimientos.

4.2.2.2. Recubrimientos de Cu utilizando $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Se ha realizado el estudio de la influencia de la concentración de la sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en la disolución de impregnación, llevando a cabo el proceso de pirólisis térmica de manera análoga a como se ha realizado en el apartado anterior, es decir, oxidar en horno a 300°C 1h en atmósfera oxidante y reducir los óxidos obtenidos en la etapa anterior, en horno a 550°C durante 2h en atmósfera Ar/H_2 al 10%. Con el fin de evaluar la influencia de la concentración de los iones Cu^{2+} presentes en el medio, tanto en la morfología como en el espesor del recubrimiento obtenido, han sido preparadas muestras con una concentración en la solución de impregnación de $8 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-3}$, 0.02 y 0.04M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

El estudio microestructural llevado a cabo indica que a medida que aumenta la concentración de Cu^{2+} en la disolución de impregnación, los depósitos obtenidos presentan una mayor tasa de deposición, obteniéndose recubrimientos de Cu^0 más homogéneos y continuos a lo largo la superficie de las NFC (*Fig. 4.36*). Para bajos valores de concentración se observa que la superficie del sustrato está prácticamente libre de depósitos (*Fig. 4.36a*), si bien es cierto que se observan zonas en las que el recubrimiento presenta un tamaño de partícula nanométrico. Sin embargo, y a pesar de que los depósitos son heterogéneos a lo largo de la superficie, se observa la existencia de agregados de nanopartículas en cuyo interior han quedado embebidas NFC, que a priori presentan recubrimiento. A medida que aumenta la concentración, aumenta la tasa de deposición sobre el sustrato, siendo prácticamente recubiertas por completo para concentraciones mínimas de 0.02M (*Fig. 4.36c*).

La formación de agregados de nanopartículas de Cu observados para bajos valores de concentración disminuye a medida que aumenta la concentración de iones Cu^{2+} en el seno del medio, ya que lo que se forman son nanopartículas de Cu con un tamaño de grano que oscila entre los $0.4\text{-}1.5\mu\text{m}$. Para valores de concentración iguales o superiores a 0.02M, se observa que aumenta el tamaño de las nanopartículas de Cu entre las NFC recubiertas, favoreciéndose por tanto el mecanismo tanto de nucleación como el de crecimiento. Este hecho se puede deber a que durante la etapa de reducción, las partículas de Cu por efecto de la temperatura tienden a coalescer, formando partículas de mayor tamaño, si bien éste es heterogéneo a lo largo de todo el material.

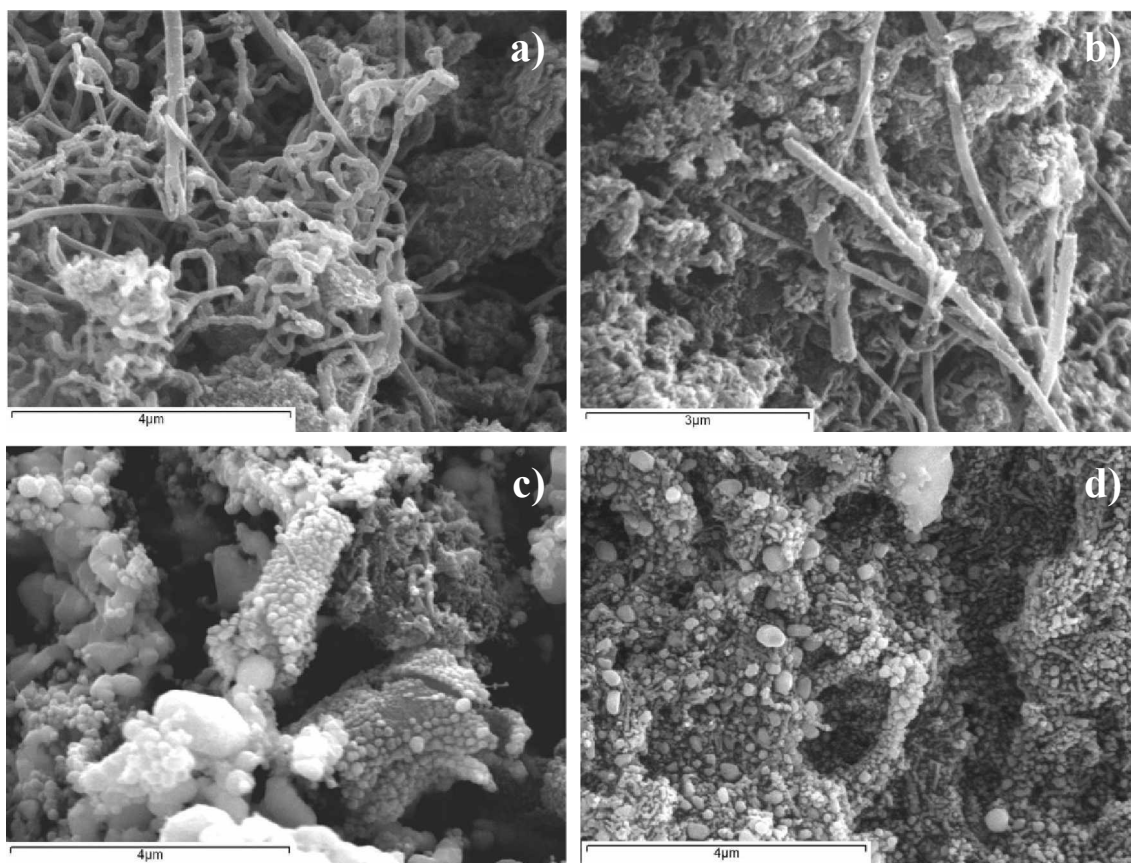


Fig. 4.36. NFC recubiertas con Cu obtenidas mediante pirólisis térmica variando la concentración de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en la disolución de impregnación: a) $8 \cdot 10^{-4} \text{M}$, b) $8 \cdot 10^{-3} \text{M}$, c) 0.02M y d) 0.04M .

Desde el punto de vista de una futura aplicación a escala industrial, es deseable que las NFC presenten un recubrimiento homogéneo y continuo, con un tamaño de grano adecuado, de modo que las partículas puedan actuar de cementante entre las NFC de las que está formado el material compuesto. De modo que utilizando una concentración mínima de 0.02M nos aseguramos, por un lado que los depósitos obtenidos presenten una óptima tasa de deposición, con recubrimientos homogéneos y continuos a lo largo de la superficie y con una distribución homogénea en cuanto al tamaño de grano, y por otro, la formación tanto de agregados como de nanopartículas de Cu de mayor tamaño y con morfología ideomórfica, que actúen como cementante entre las NFC aportando cohesión al material compuesto.

Mediante difracción de rayos X se ha llevado a cabo el análisis, tanto de las muestras oxidadas como reducidas obtenidas por vía térmica, con el fin de comprobar la eficacia del proceso. En el caso de las muestras oxidadas, se desea determinar si se han oxidado todos los iones Cu^{2+} adsorbidos en la superficie, eliminándose la existencia de iones tipo

SO_4^{2-} , procedentes de la disolución de impregnación y que podrían interferir a la hora de llevar a cabo la reducción, y además comprobar, si una vez que han sido reducidas, todos los óxidos presentes en el seno del material han sido eliminados, obteniendo por tanto recubrimientos libres de óxidos (*Fig. 4.37*). Como cabía esperar, las muestras en estado oxidado presentan óxidos tanto de Cu como de Ni, si bien, debido a que ya para concentraciones bajas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se genera tanto depósitos de Cu sobre el sustrato como agregados de nanopartículas, la concentración de óxidos de Ni es menor que en el caso de utilizar acetato como fuente de iones Cu^{2+} , identificándose los planos cristalinos del Ni en estado metálico (111) y (200). Los óxidos tanto de Cu como de Ni que se han obtenido durante la etapa de oxidación son CuO y NiO, ya que son los óxidos más estables termodinámicamente para cada uno de los metales en el rango de temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de oxidación, identificándose los planos cristalinos (-111) y (111) para CuO y (200) para NiO (*Fig. 4.37a*).

En cuanto a las muestras reducidas (*Fig. 4.37b*), se observa de nuevo la eficacia de las condiciones utilizadas en esta etapa, ya que se obtienen recubrimientos de Cu libres de óxidos para todas las concentraciones estudiadas, identificándose los planos cristalinos (111), (200) y (220). Como era de esperar, a medida que aumenta la concentración de los iones Cu^{2+} , aumenta la proporción de Cu metálico detectado mediante difracción de rayos X.

En vista de los resultados obtenidos utilizando la técnica de pirólisis térmica, para llevar a cabo la obtención de depósitos de Cu sobre la superficie de NFC, cabe destacar que se ha optimizado el proceso de recubrimiento, siendo las condiciones óptimas para llevar a cabo la etapa de oxidación 300°C durante 1h en atmósfera oxidante y 550°C durante 2h en atmósfera Ar/H₂ al 10% para la etapa de reducción.

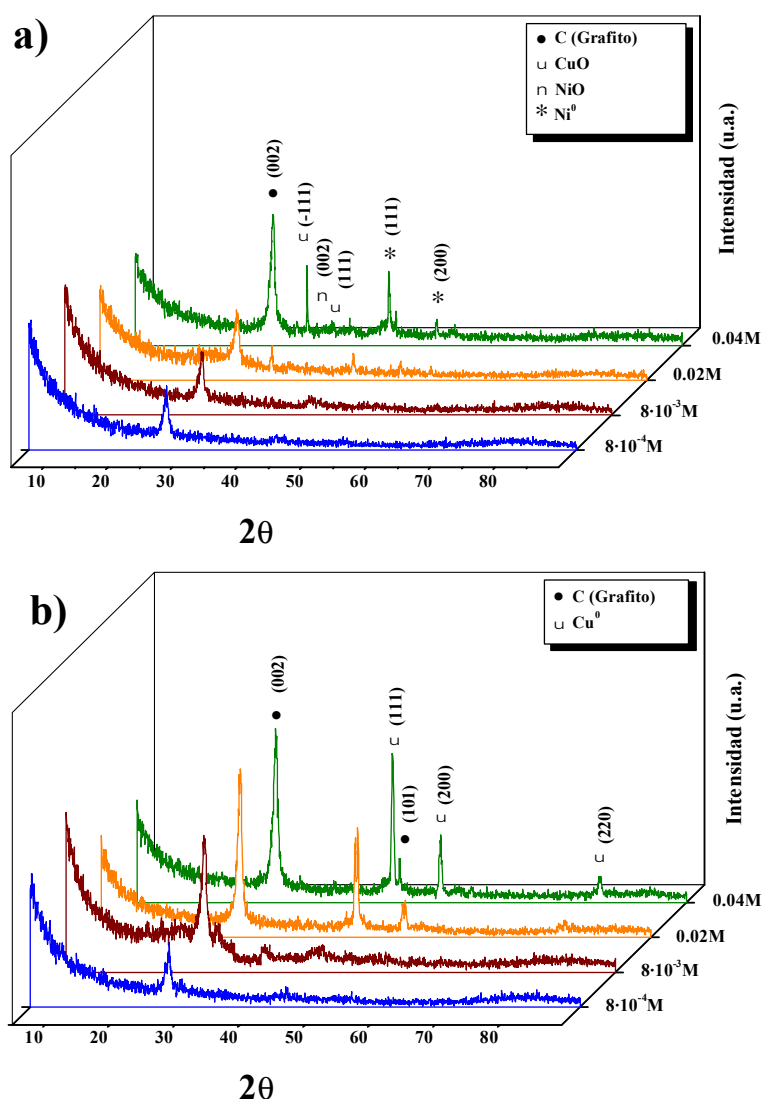


Fig. 4.37. Difracción de Rayos X de las NFCs recubiertas con Cu en función de la concentración de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de la disolución de impregnación: a) posterior a la etapa de oxidación a 300°C durante 1h en atmósfera oxidante y b) posteriormente a la etapa de reducción con Ar/H_2 al 10%, a 550°C durante 2h.

4.2.2.3. Estudio comparativo de las dos sales

Respecto a la utilización de las sales de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como fuentes de iones Cu^{2+} estudiadas, cabe destacar que si bien en ambos casos se obtiene recubrimiento de las NFC para todas las concentraciones estudiadas (Fig. 4.38), en el caso de utilizar la concentración más baja, la sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ genera depósitos más homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato, así como la formación de agregados de Cu que puedan actuar como cementante de cara a llevar a cabo la consolidación del material.

Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de iones Cu^{2+} en el seno de la disolución de impregnación, aumenta la formación de nanopartículas de Cu de morfología esférica. Si bien, este hecho ocurre con la utilización de ambos reactivos, cabe destacar que para el caso de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la formación de estas partículas no asegura el recubrimiento homogéneo y continuo sobre la superficie del sustrato, observándose incluso zonas libres de recubrimiento (*Fig. 4.38a*). Teniendo en cuenta estos resultados así como la obtención de un material compuesto viable económicamente a escala industrial, se considera que de las dos sales estudiadas, será el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ el reactivo óptimo para llevar a cabo el recubrimiento de las NFC bajo las condiciones de trabajo propuestas, utilizando una concentración mínima de 0.02M, ya que a esta concentración nos aseguramos, por un lado la formación de depósitos continuos y homogéneos a lo largo de la superficie, y por otro, la formación de partículas de Cu con un tamaño y morfologías adecuadas (*Fig. 4.38b*) como para actuar de cementante en un proceso pulvimetalúrgico posterior de consolidación del material compuesto, así como un menor coste del producto final.

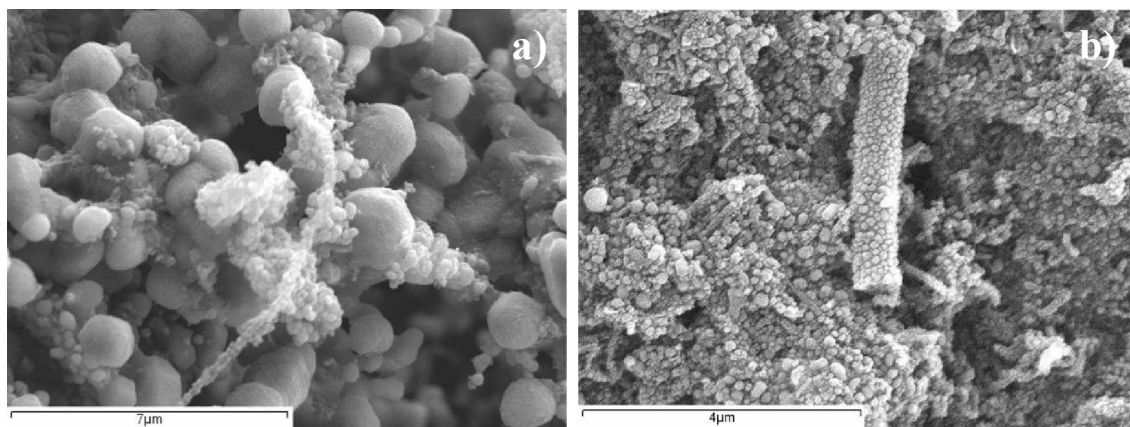


Fig. 4.38. NFC recubiertas con Cu obtenidas mediante pirólisis térmica, utilizando como sal en la disolución de impregnación a) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y b) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4.3. Estudio comparativo de los recubrimientos de Cu obtenidos mediante las 2 técnicas

Con el fin de determinar cuál de las dos técnicas utilizadas para la obtención de recubrimientos de Cu satisface mejor la necesidad de obtener un material compuesto Cu/NFC in situ mediante la deposición de Cu^0 , se realiza un estudio comparativo tanto de la morfología como del tamaño de grano, homogeneidad y continuidad de los recubrimientos obtenidos sobre la superficie del sustrato. Utilizar la técnica de electroless frente a la de pirólisis térmica supone a priori, un encarecimiento del producto final, debido por un lado, al mayor número de etapas de las que consta el proceso, así como de reactivos que deben ser utilizados en los distintos baños para llevar a cabo el proceso de metalización. Sin embargo, desde el punto de vista de los recubrimientos obtenidos, la técnica de electroless ofrece la posibilidad de obtener depósitos más homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato a recubrir, así como una mayor masa de Cu presente en el seno del material compuesto. Es decir, utilizando esta técnica nos aseguramos, durante la etapa de metalización propiamente dicha, que todos los iones Cu^{2+} complejados en el baño de metalización se depositen bien sobre los puntos de nucleación de la superficie, bien sobre átomos de Cu que previamente se han depositado, obteniendo por tanto, materiales con mayor porcentaje de Cu^0 tanto en peso como en volumen. Sin embargo, con la técnica de pirólisis térmica, posteriormente a la etapa de impregnación se debe dejar el material en reposo con el fin de evaporar todo el disolvente del medio y quedar adsorbidos los iones Cu^{2+} sobre la superficie del sustrato, de modo, que no se puede asegurar el reparto equitativo de los mismos a lo largo de todo el material.

Por otro lado, cabe destacar, que a igualdad en la concentración de iones Cu^{2+} en el medio de reacción, los depósitos obtenidos mediante electroless presentan una morfología ideomórfica, así como la presencia de restos de óxidos de Cu (Cu_2O) generados durante la etapa de metalización, sin embargo con la técnica de pirólisis térmica, los recubrimientos de Cu están libres de óxidos. Por tanto, para conseguir depósitos libres de óxidos, los cuales pueden contribuir a no distribuir la carga de manera homogénea a lo largo de la interfase matriz-refuerzo en el caso de ser solicitado mecánicamente el material compuesto obtenido, el material deberá ser sometido a un

etapa de reducción similar a la utilizada en la pirólisis térmica, lo que supone de nuevo un aumento del coste del producto final.

Con el fin de poder comparar tanto la morfología obtenida como el tamaño de partícula en los recubrimientos de Cu utilizando ambas técnicas, se ha llevado a cabo la obtención de depósitos metálicos utilizando 1L de disolución, bien de impregnación para el caso de pirólisis térmica, bien de metalización aplicando la técnica de electroless, con una concentración en ambos casos de 0.06M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ya que así nos aseguramos que la concentración de iones Cu^{2+} susceptibles de formar parte de los depósitos, es la misma. En el caso de que los depósitos hayan sido obtenidos utilizando esta última, se añade una etapa más al proceso, la reducción del material compuesto Cu/NFC, aplicando las condiciones consideradas como óptimas para llevar a cabo la reducción en pirólisis térmica, 550°C durante 2h en atmósfera Ar/H₂ al 10%.

En la *figura 4.39*, se muestra el aspecto microestructural del material compuesto Cu/NFC obtenido mediante la técnica de electroless, siendo la concentración del baño de metalización 1.5A (0.06M), el cual ha sido sometido a una reducción térmica análoga a la que se aplica en el proceso de pirólisis térmica.

Como se puede observar, la superficie de los átomos de Cu presenta una morfología esférica, lo que supone una disminución de la energía superficial de cara al proceso de compactación posterior, ya que durante la etapa de reducción ya se ha producido el crecimiento de los granos del recubrimiento, por lo que a priori cabe pensar que la porosidad del material sinterizado será menor.

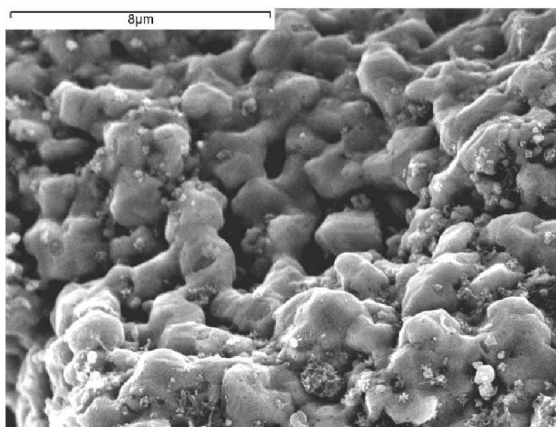


Fig. 4.39. Microestructura del material compuesto Cu/NFCs obtenidos mediante la técnica de electroless reduciendo el material a 550°C durante 2h en atmósfera de Ar/H₂ 10%.

Si llevamos a cabo una comparación entre ambos métodos de deposición, se observa que los recubrimientos obtenidos utilizando el proceso de pirólisis térmica presentan un menor tamaño de partícula, si bien existe una distribución homogénea y continua a lo largo de toda la superficie del sustrato (*Fig. 4.40a*). Sin embargo, los depósitos de Cu

obtenidos reduciendo los materiales compuestos Cu/NFC a 550°C durante 2h en atmósfera de Ar/H₂ al 10% obtenidos por la técnica de electroless, presentan un tamaño de grano mucho mayor, no pudiendo distinguirse las NFC recubiertas, ya que han quedado embebidas en la matriz de Cu (*Fig. 4.40b*), lo que hace que este tipo de material sea un candidato perfecto, para llevar a cabo la consolidación por vía pulvimetalúrgica, ya que existe un mayor % tanto en volumen como en peso de Cu dentro del material. Si bien la concentración de iones Cu²⁺ en ambos casos es la misma, los materiales compuestos obtenidos por electroless aumentan su peso en un 150%.

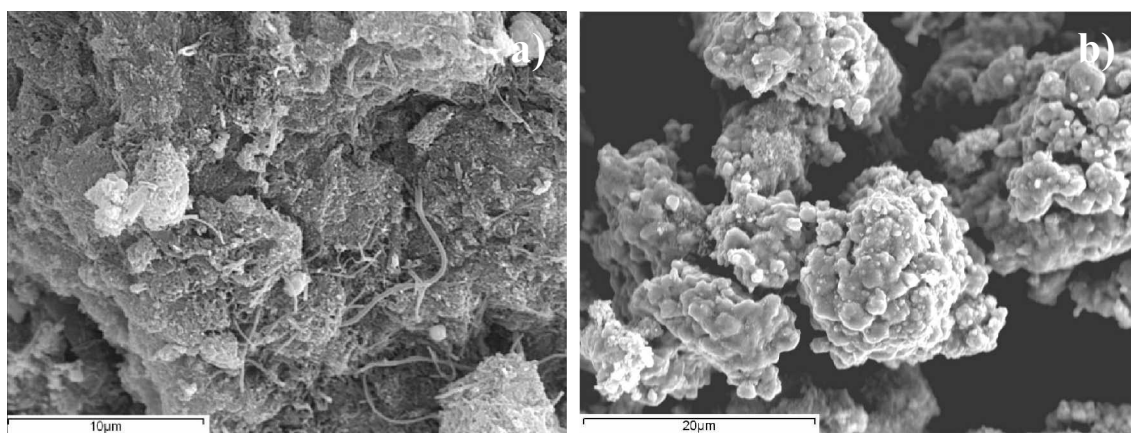


Fig. 4.40. NFC recubiertas con Cu obtenidas con una concentración de CuSO₄·5H₂O de 0.06M mediante: a) pirólisis térmica y b) electroless al que se ha añadido una etapa de reducción en horno posterior (550°C durante 2h en atmósfera de Ar/H₂ al 10%).

Con el fin de comprobar que efectivamente, como cabe pensar al observar la microestructura que presenta la superficie de las NFC recubiertas con Cu mediante el proceso de electroless posteriormente a su reducción térmica, que el sustrato ha quedado embebido dentro de la matriz de Cu, y que ésta está completamente libre de óxidos, se lleva a cabo un análisis mediante difracción de rayos X. Como se puede observar en la *figura 4.41*, el recubrimiento así obtenido presenta una alta tasa de deposición, ya que prácticamente no se detecta la existencia de C en el diagrama de difracción, frente al caso de las muestras obtenidas por pirólisis térmica, en las que el enmascaramiento de las NFC es menor al ser menor también su tamaño de grano. Asimismo, se comprueba que en ambos casos estudiados, los recubrimientos de Cu están completamente libres de óxidos metálicos, identificando Cu⁰ en los planos cristalinos (111), (200) y (220) para ambos.

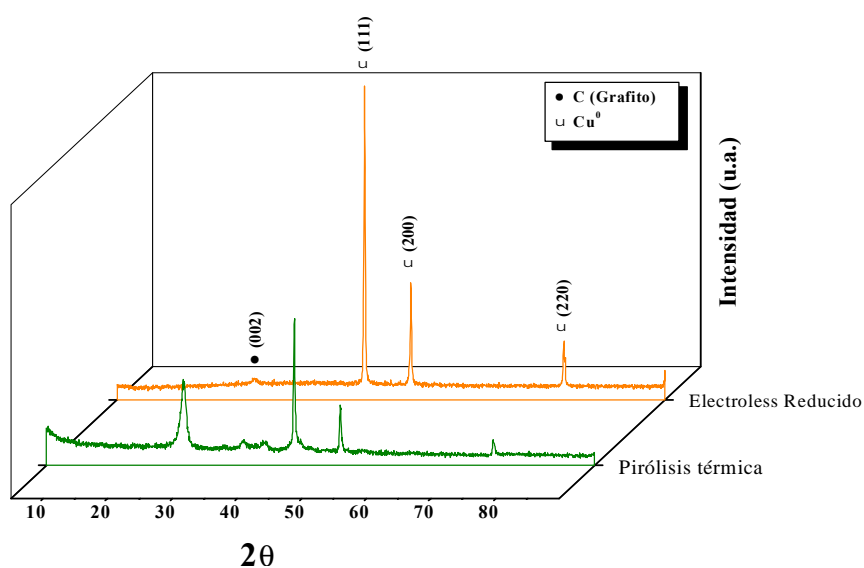


Fig. 4.41. Difracción de Rayos X de las NFC recubiertas con Cu en función de la técnica utilizada para obtener los depósitos metálicos, siendo en ambos casos la concentración de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de 0.06M.

Aun bajo todas y cada una de las consideraciones anteriores, cabe destacar que de las dos técnicas utilizadas, se considera que la técnica de electroless es la mejor de cara a la obtención de recubrimientos de Cu homogéneos y continuos a lo largo de la superficie, así como para la formación de nanopartículas de Cu que actúen como cementante en el material compuesto final, ya que la concentración de iones Cu^{2+} susceptibles de formar parte del depósito es mayor, así como que el anclaje tanto mecánico como físico y químico de los depósitos obtenidos es mucho mejor que el anclaje sólo físico que se produce utilizando la técnica de pirólisis térmica.

4.4. Recubrimientos de Ni(Ni-P) mediante la técnica de electroless

4.4.1. Ensayos previos

Atendiendo a los resultados que se presentan en el apartado dedicado a los recubrimientos de Cu obtenidos mediante la técnica de electroless, en cuanto a la influencia que tiene la etapa de funcionalización en la superficie específica del sustrato a recubrir (ver apartado 4.1.1.1.), se ha llevado a cabo la obtención de depósitos de Ni-P utilizando dos reactivos de funcionalización con distinto poder oxidante $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2, KMnO_4 0,17M en $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2. En este estudio no se incluye la disolución de pretratamiento de K_2CrO_4 0,06M en $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:4, ya que su utilización no suponía una mejora en cuanto a los recubrimientos obtenidos con KMnO_4 , además de ser un reactivo muy contaminante por la formación del ión Cr^{6+} . De modo que utilizando las dos disoluciones escogidas, se evaluará la influencia del poder oxidante de las mismas sobre el sustrato, en función del tamaño de grano y la homogeneidad de los depósitos de Ni-P obtenidos. Cabe destacar que en ambos casos se generarán en la superficie grupos funcionales tipo $-\text{C}=\text{O}$, $\equiv\text{C}-\text{OH}$ [246, 247], que actúen como puntos de nucleación preferentes para los iones presentes en los distintos baños, asegurando tanto un anclaje mecánico como químico de los recubrimientos sobre la superficie de las NFC.

La obtención de depósitos de Ni(Ni-P) mediante la técnica de electroless o reducción autocatalítica usando como agente reductor NaH_2PO_2 implica la codeposición de iones P en el seno del recubrimiento, siendo tan sólo la tercera parte de la concentración de este reactivo, la que puede llegar a formar parte del mismo. En la *figura 4.42* se muestra un esquema del mecanismo que tiene lugar sobre la superficie catalítica de los átomos de Ni y P depositados sobre el sustrato mediante la técnica de electroless [248,253]. Como se puede observar, una vez que se ha producido la nucleación de Ni sobre la superficie del sustrato, éstos presentan una carga negativa respecto a la disolución y pueden ser recubiertos por una gruesa capa de iones OH^- , NiOH^- o $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Así mismo, las moléculas de H_2PO_2^- que se han formado en el seno del baño de metalización son más fuertemente adsorbidos en la superficie catalítica del Ni que otras especies de P presentes en el medio de reacción, tales como H_2PO_3^- , H_2PO_4^- , etc. Estos iones son

adsorbidos sobre átomos de H que forman parte de la capa generada sobre el recubrimiento primario de Ni, de manera que sean estos átomos de H los que sirvan como puente para que se produzca una transferencia de e^- , desde las moléculas de $H_2PO_2^-$ a los átomos de Ni. Por tanto se producirá un exceso de carga negativa sobre la superficie, de modo que la acumulación de e^- sobre ella permitirá que tenga lugar la reducción autocatalítica de especies de Ni que habían quedado retenidas en el depósito (OH^- , $NiOH^-$ o $Ni(OH)_2$) [248].

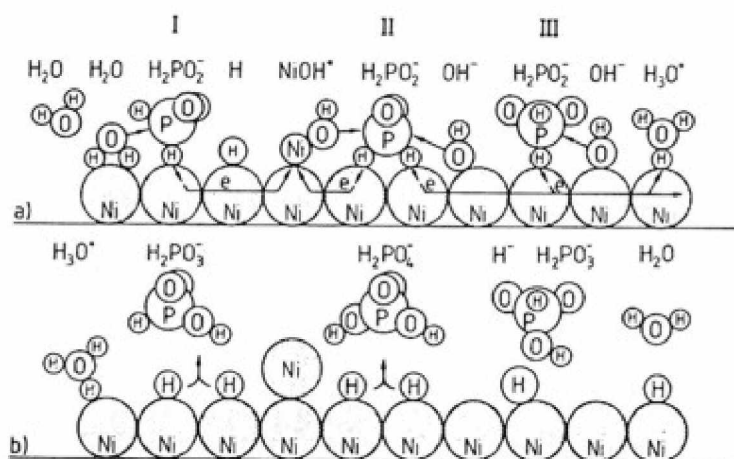
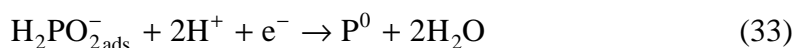
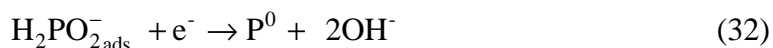
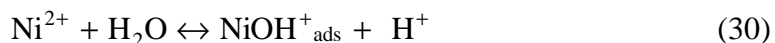
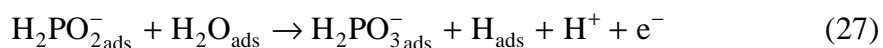
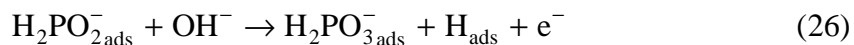
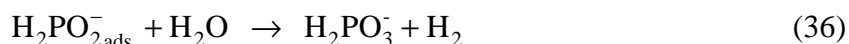
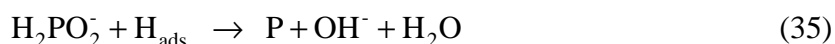


Fig. 4.42. Mecanismos de deposición propuestos para la obtención de recubrimientos de Ni-P [248,253].

Es decir, al mismo tiempo que el NaH_2PO_2 actúa como agente reductor de los iones Ni^{2+} complejados con NH_3 , se genera H_2 gaseoso, el cual actuará como agente reductor en la superficie catalítica de los átomos Ni^0 depositados, pudiendo describir este mecanismo en términos químicos a través de las siguientes reacciones:



Atendiendo a todas estas premisas se puede describir el proceso de recubrimiento como un conjunto de reacciones parciales que tienen lugar a la vez, las cuales se pueden resumir en las reacciones 34-36, y que como resultado generan recubrimientos de Ni-P sobre la superficie del sustrato y moléculas de H₂ como subproducto de la reacción de metalización. La deposición de este metal va a estar condicionada por variables tales como el pH y la temperatura del baño de metalización. En cuanto a la influencia del pH en el proceso de metalización cabe destacar que para bajos valores del mismo, las reacciones 26-33, se ven favorecidas en detrimento de las demás, por lo que para altos valores de pH, disminuye el porcentaje de P en el recubrimiento, aumentando el rendimiento en la deposición del Ni del recubrimiento.



Otro de los parámetros que mayor influencia presentan a la hora de obtener depósitos de esta naturaleza es la temperatura del baño de metalización, ya que un aumento de temperatura supone una mayor velocidad de deposición. Sin embargo, acelerar la velocidad de deposición implica una modificación en la estabilidad del baño, ya que aumentar la temperatura supone acelerar la descomposición del mismo, debido a que simultáneamente a la formación del recubrimiento se produce un exceso de H₂ naciente, el cual actúa como agente reductor del propio metal.

Con el fin de evaluar tanto el tamaño de grano de los recubrimientos de Ni-P como el espesor de los depósitos obtenidos, en función tanto de la disolución de funcionalización como de la temperatura del baño de metalización, se han preparado muestras utilizando grafito como sustrato, con ambas soluciones de pretratamiento (HNO₃:H₂O 1:2, KMnO₄ 0,17M en HNO₃:H₂O 1:2) y llevando a cabo la etapa de sensibilización con una disolución de NiCl₂·6H₂O 0.4M y la de activación con PdCl₂ 0.08M en medio ácido mediante la adición de HCl hasta pH=2.0. La etapa de metalización se ha realizado manteniendo el pH del baño a valores de 9.0 mediante la adición de NH₃, variando en cada uno de los casos la temperatura en el rango de 80, 85, 90 y 95°C.

El estudio microestructural llevado a cabo de las muestras que han sido funcionalizadas con $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2 indica que a medida que aumenta la temperatura del baño de metalización, aumenta el tamaño de grano del recubrimiento de Ni-P obtenido sobre la superficie de grafito, obteniéndose, asimismo, recubrimientos más homogéneos y continuos. En la *figura 4.43*, se observa que en las muestras que han sido obtenidas manteniendo el baño de metalización a la menor temperatura de las estudiadas (*Fig. 4.43a*) se favorece el mecanismo de nucleación, obteniéndose recubrimientos heterogéneos y de pequeño tamaño de grano a lo largo de la superficie del sustrato. A medida que aumenta la temperatura del baño de metalización, aumenta la tasa de deposición, llegándose a obtener recubrimientos con un tamaño de grano entre 10-20 μm (*Fig. 4.43d*) homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato para el caso de la mayor temperatura estudiada. Los análisis EDX realizados indican la existencia en los recubrimientos de P, como cabía esperar al ser un elemento que se codeposita con el Ni y de Pd procedente del baño de activación. La existencia de este último indica que, bien sobre la superficie del sustrato, bien entre los átomos de recubrimiento, existen iones potencialmente activos como para la nucleación de nuevos átomos de Ni-P sobre la superficie del grafito, por lo que a priori cabe pensar que aumentar el tiempo de metalización mejoraría considerablemente el rendimiento de la reacción, obteniéndose depósitos de mayor espesor.

En el caso de que la etapa de pretratamiento se lleve a cabo con la disolución de KMnO_4 en $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2, se observa que para bajos valores de temperatura, el tamaño de grano de los depósitos obtenidos es del orden de 10 μm , favoreciéndose tanto el mecanismo de nucleación como el de crecimiento (*Fig. 4.44a*). A medida que aumenta la temperatura se favorece el mecanismo de crecimiento en detrimento del de nucleación, obteniéndose depósitos con una distribución heterogénea en cuanto al tamaño de grano y discontinua a lo largo de la superficie (*Fig. 4.44d*). Asimismo, y como ya ocurriera en el caso de pretratar las muestras con la disolución de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2, los análisis EDX realizados indican la existencia de P en el seno del recubrimiento, así como la presencia de átomos de Pd potencialmente activos como para continuar la reacción redox en el seno del baño de metalización.

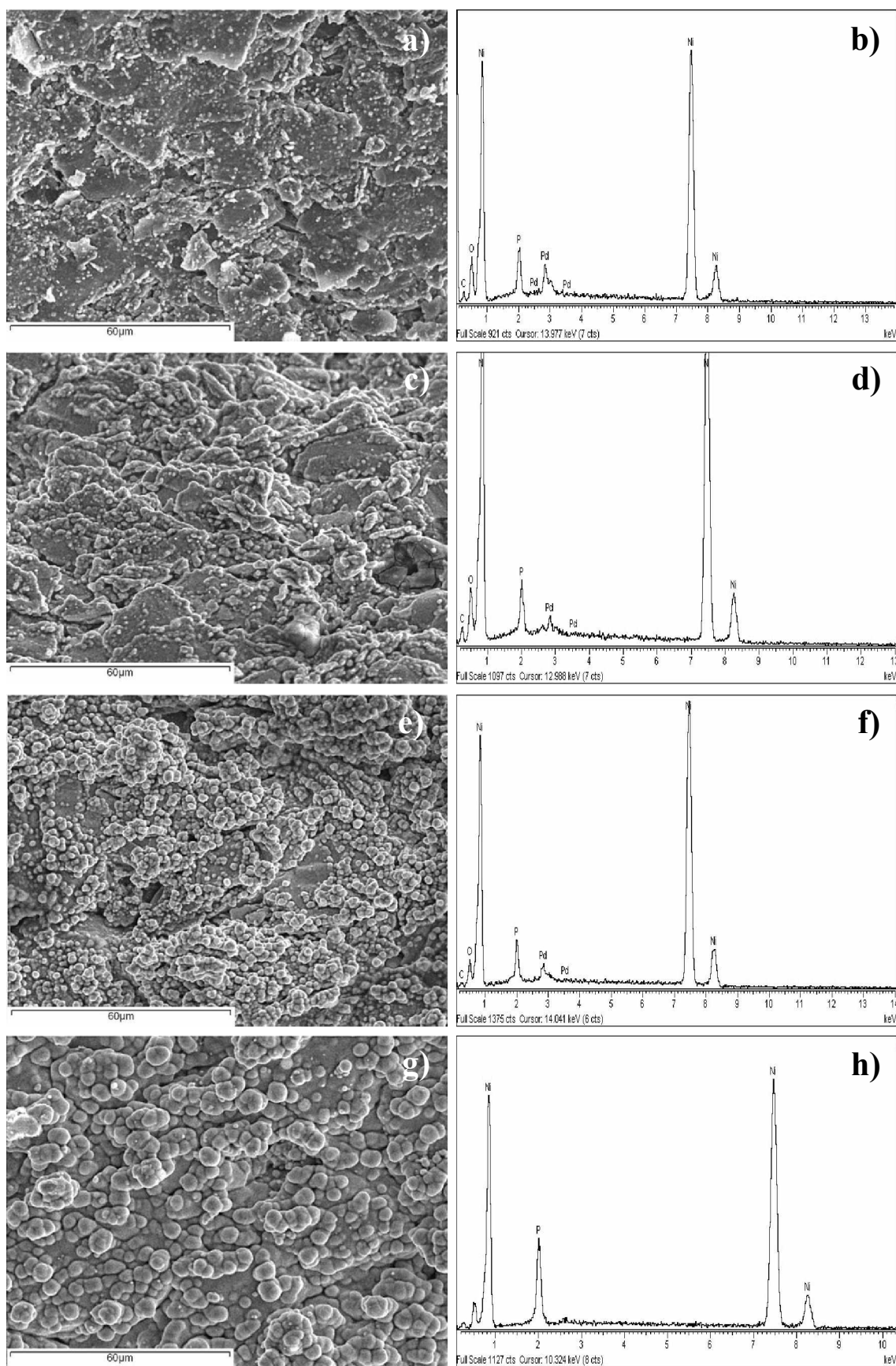


Fig. 4.43. Recubrimientos de Cu obtenidos sobre grafito, utilizando la disolución de pretratamiento de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2, manteniendo el baño de metalización a $\text{pH}=9.0$ y siendo la temperatura del mismo: a) y b) 80°C, c) y d) 85°C, e) y f) 90°C y g) y h) 95°C.

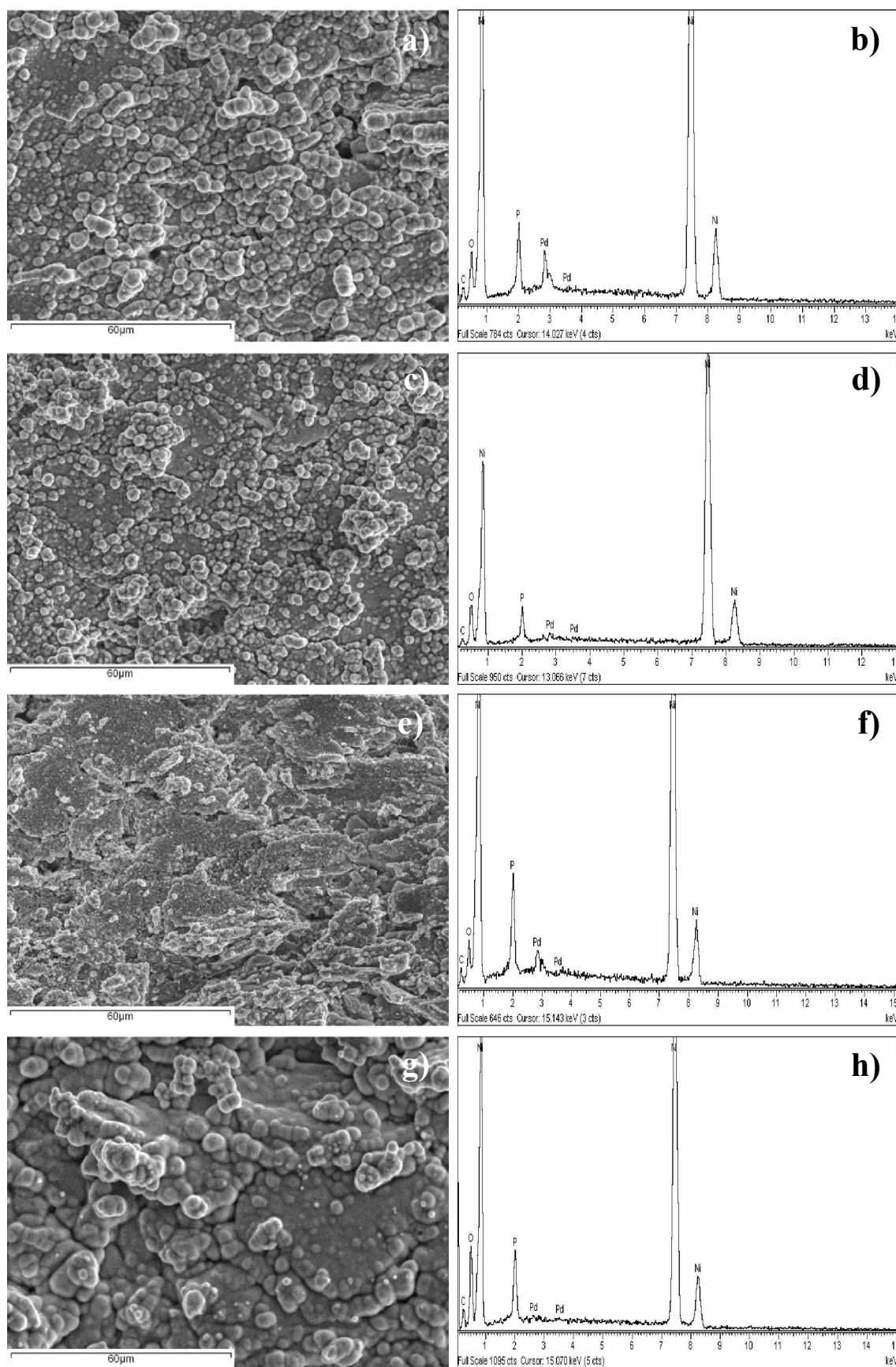


Fig. 4.44. Recubrimientos de Cu obtenidos sobre grafito, utilizando la disolución de pretratamiento de KMnO_4 en $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:2, manteniendo el baño de metalización a $\text{pH}=9.0$ y siendo la temperatura del mismo: a) y b) 80°C, c) y d) 85°C, e) y f) 90°C y g) y h) 95°C.

Con el fin de conocer la morfología del recubrimiento de Ni-P obtenido sobre las NFC, en función de la estructura de crecimiento que éstas hayan adoptado durante el proceso de fabricación, se ha llevado a cabo la metalización de dos tipos de grafito, uno poroso y otro no poroso, de manera análoga a como se realizó en el caso de los recubrimientos de Cu. De este modo, el grafito no poroso presenta una estructura similar a las NFC que presenten una estructura tipo ribbon obteniéndose, por tanto, un recubrimiento compacto sobre la superficie del grafito (*Fig. 4.45a*), también será de la misma naturaleza sobre la superficie de las NFC. Sin embargo, en el caso de que el crecimiento haya sido en forma de estructura platelet o fishbone, los distintos iones presentes en las distintas etapas, primero, y los núcleos de Ni-P del recubrimiento después, entrarán a través de los “canales” que separan los planos cristalinos de la estructura de las NFC, asemejándose el depósito metálico al que se obtiene al recubrir las muestras de grafito denominado como poroso (*Fig. 4.45b*).

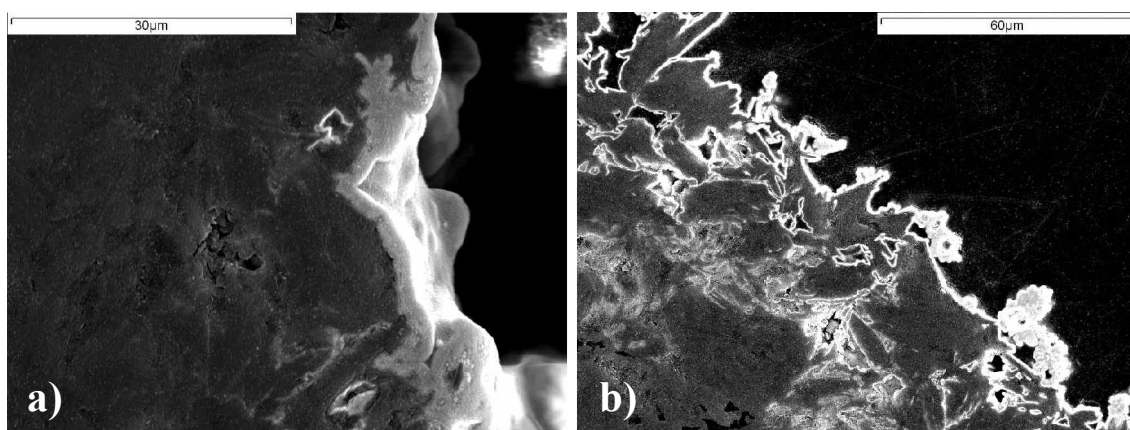


Fig. 4.45. Morfología del recubrimiento de Ni-P obtenido en función del tipo de grafito utilizado la disolución de HNO_3 en la etapa de pretratamiento, manteniendo el baño de metalización a 90°C : a) grafito no poroso (NFC tipo ribbon) y b) grafito poroso (NFC tipo platelet o fishbone).

Desde el punto de vista de obtener las condiciones óptimas de metalización de cara a obtener recubrimientos de Ni sobre las NFC, se ha llevado a cabo el estudio del espesor de la capa obtenida sobre muestras de grafito no poroso a distintas temperaturas, llevando a cabo la funcionalización con las dos soluciones de pretratamiento indicadas anteriormente. Como se puede observar en la *figura 4.46*, llevar a cabo esta etapa con la disolución de KMnO_4 supone obtener recubrimientos de mayor espesor que en el caso de funcionalizar la superficie con HNO_3 . En ambos casos, las disoluciones están preparadas en medio $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2), de manera que el poder oxidante inherente al

propio ácido es el mismo, formándose sobre la superficie del sustrato los mismos grupos funcionales ($-C=O$, $\equiv C-OH$), siendo la causa de que el espesor sea mayor para la muestras funcionalizadas con la solución de $KMnO_4$, la adsorción en la superficie del sustrato de iones Mn^{2+} , los cuales van a ser sustituidos por iones Ni^{2+} durante la etapa de sensibilización, y estos por Pd^{2+} durante la etapa de activación, aumentando, por tanto, los puntos de nucleación.

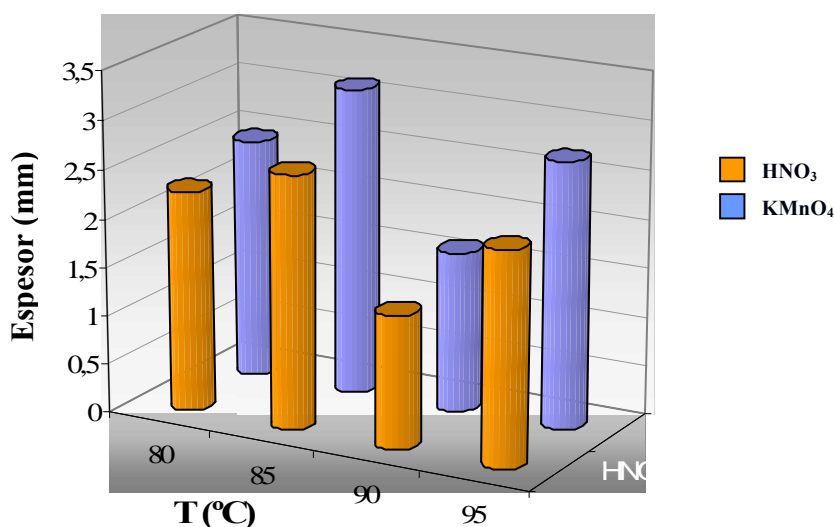


Fig. 4.46. Espesor de los recubrimientos de Ni-P obtenidos llevando a cabo la etapa de metalización a $pH=9.0$ en función tanto de la temperatura de dicho baño, como de la disolución de funcionalización.

Como ya se ha comentado, la codeposición de P en los recubrimientos de Ni obtenidos por vía electroless, utilizando como agente reductor NaH_2PO_2 en el baño de metalización, es inherente al propio proceso, ya que entre el P y el Ni existe una alta afinidad, viéndose rodeados los átomos de P por átomos de Ni durante la formación del depósito [254]. La adición de reactivos estabilizantes en el baño de metalización afectan, como es de suponer, al contenido de P en el depósito de Ni obtenido, así como a su contribución a aumentar la porosidad del mismo [255]. Este hecho queda demostrado en diferentes estudios que concluyen que adicionar al baño de metalización una mezcla de agentes complejantes supone una mejora en los recubrimientos de Ni obtenidos, ya que disminuye el porcentaje de P en los mismos [256]. En este caso, el baño de metalización ha sido preparado con una mezcla de NH_3 y $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, la cual actúa como agente complejante de los iones Ni^{2+} , de manera que, a priori, los recubrimientos que se van a obtener presentarán un porcentaje en peso de P menor

al 7%. Como se puede observa en la *figura 4.47*, para bajos valores de temperatura, llevar a cabo la etapa de funcionalización con la disolución de KMnO_4 proporciona recubrimientos con menor porcentaje de P, si bien no se puede predecir una tendencia entre el aumento de temperatura y el porcentaje de P. Sin embargo, para el caso de funcionalizar con la solución de HNO_3 , a medida que aumenta la temperatura aumenta el porcentaje de P, estando para 95°C próximo a 5.5% en peso.

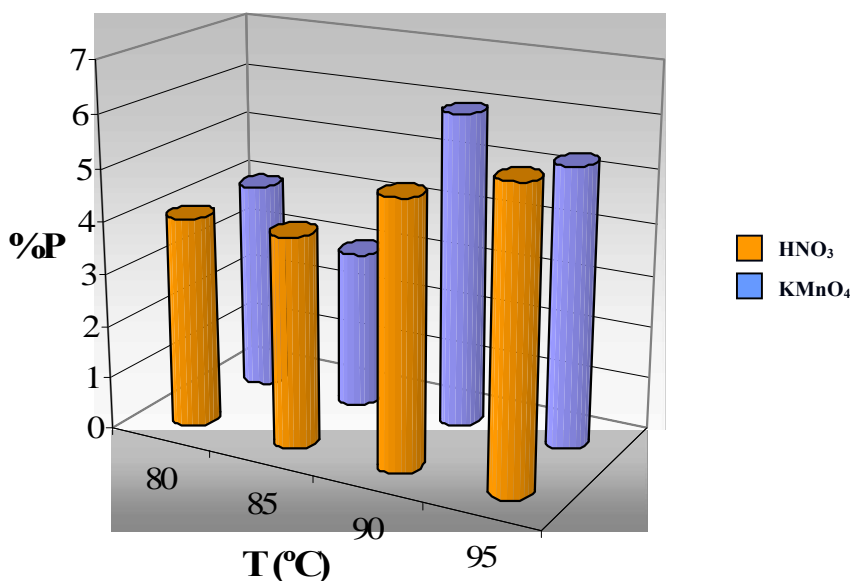


Fig. 4.47. Porcentaje en peso de P en los recubrimientos de Ni-P obtenidos, llevando a cabo la etapa de metalización a $\text{pH}=9.0$ y en función tanto de la temperatura de dicho baño como de la disolución de funcionalización.

En vista de estos resultados, si bien es cierto que pretratando las muestras con KMnO_4 se obtienen recubrimientos de mayor espesor y con un menor porcentaje de P en el seno del recubrimiento, se considera que la solución de $\text{HNO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:2) es la óptima para llevar a cabo la etapa de funcionalización, ya que se establece un equilibrio entre el espesor del recubrimiento y el porcentaje de P, así como desde un punto de vista económico de cara a una futura aplicación industrial, ya que se abaratarían los costes.

Con el fin de evaluar el porcentaje en peso de los átomos de P y de Pd existentes en el seno del recubrimiento de Ni-P, en función de la temperatura del baño de metalización, se ha llevado a cabo una evaluación semicuantitativa de cada uno de los recubrimientos obtenidos utilizando la disolución de funcionalización de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2). Como se puede observar en la *figura 4.48*, a medida que aumenta la temperatura, aumenta el

porcentaje de P en el seno del recubrimiento, como ya se había comprobado anteriormente. La misma tendencia es observada para el caso de los átomos de Pd hasta una temperatura de 90°C, ya que para valores superiores el porcentaje de dicho elemento disminuye hasta en un 66%. De este modo se puede afirmar que para altos valores de temperatura disminuye el porcentaje de Pd en el seno del recubrimiento, hecho que se traduce en un aumento en el espesor del mismo.

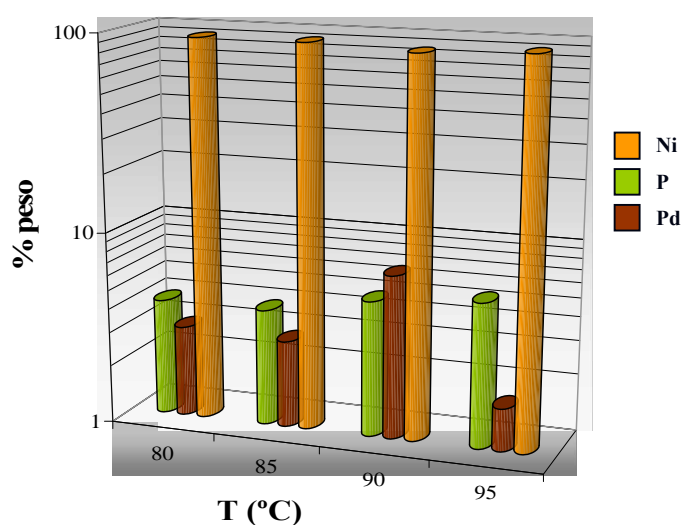


Fig. 4.48. Porcentaje en peso de los átomos presentes en los recubrimientos de Ni-P en función de la temperatura del baño de metalización, llevando a cabo la etapa de funcionalización con la disolución $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2).

En vista de los resultados obtenidos en el conjunto de ensayos denominados como previos, se puede concluir que las mejores condiciones de trabajo requieren pretratar las muestras con $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2), sensibilizar con una disolución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y activar la superficie del sustrato aplicando un baño de PdCl_2 en medio ácido (HCl), ajustando el pH del baño de metalización a valores de 9 y a una temperatura de 95°C, ya que tanto el tamaño de grano como la homogeneidad superficial y el espesor de los recubrimientos de Ni-P se consideran óptimos para la obtención de materiales compuestos NFC/Ni-P in situ, con el contenido en P adecuado como para generar partículas de Ni_2P en pequeña proporción, respecto al total del recubrimiento sin que este compuesto intermetálico afecte de manera importante a las propiedades mecánicas del material final.

Si bien es cierto que la disolución de HNO_3 no es la que presenta mayor poder oxidante, ni con la que se obtienen los recubrimientos de mayor espesor se considera que, además de ser de las disoluciones estudiadas la menos contaminante, genera un número

adecuado de grupos funcionales en la superficie del material a recubrir, hecho que se traduce en la obtención de recubrimientos de Ni-P con un tamaño de grano óptimo incluso para bajos valores de temperatura, favoreciéndose a medida que ésta aumenta, tanto el mecanismo de nucleación como el de crecimiento. Asimismo, el porcentaje de P obtenido es menor al obtenido con otras disoluciones de pretratamiento.

4.4.2. Optimización del proceso de electroless

Con el fin de determinar las condiciones óptimas para la obtención de recubrimientos de Ni-P mediante la técnica de electroless, utilizando NFC como sustrato, se lleva a cabo el estudio de la influencia que tienen sobre los depósitos generados:

- El pH del baño de metalización.
- La temperatura del baño de metalización.
- La fuente de calor utilizada para mantener la temperatura del baño,

tomando como base, las condiciones consideradas como óptimas obtenidas en los ensayos previos.

4.4.2.1. Estudio de la influencia del pH

La formación de depósitos de Ni-P está estrechamente relacionada con el valor de pH del baño de metalización cuando en el baño de metalización este presente H_2PO_2^- [257,258], puesto que el valor del mismo condiciona la reducción de los iones Ni^{2+} así como la formación de H^+ , ya que a medida que se produce la reducción de los iones de Ni^{2+} aumenta la concentración de H^+ , es decir, disminuye el pH. Por esta razón, al baño de metalización debería añadirse una disolución tampón, la cual mantendrá el pH del medio constante, liberando iones OH^- . No obstante, los iones H^+ juegan un papel determinante en el conjunto de semirreacciones que tiene lugar en el baño de metalización (ver apartado 4.4.1), puesto que estará implicado en la formación de moléculas de $\text{H}_2(\text{g})$ y los átomos de P quedarán retenidos en el recubrimiento de Ni [258]. Estudios previos [259] han concluido que, aumentar el pH del baño de metalización supone un aumento en la tasa de deposición y una modificación de las reacciones del H_2PO_2^- con la superficie catalítica, llegando a descomponer la solución,

por lo que disminuye la solubilidad de Ni_2P y se reduce el porcentaje de P de los depósitos obtenidos.

Con el fin de evaluar cómo afecta el valor del pH del medio a los recubrimientos Ni-P obtenidos, se ha llevado a cabo la preparación de muestras utilizando NFC como sustrato, manteniendo el pH del baño de metalización en 6 y 9, siendo la temperatura del baño de 85°C en ambos casos, ya que a priori, y en función de los resultados obtenidos sobre las muestras de grafito, era la temperatura que cumplía las dos condiciones, obtener recubrimientos con espesor, homogeneidad y continuidad adecuados, así como bajos valores de % de P en su interior. Para ello, las NFC han sido preparadas aplicando las condiciones consideradas como óptimas, funcionalización con una solución de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2), sensibilización con NiCl_2 (0.2M) y activación con PdCl_2 (0.008M) en medio ácido. En vista de los resultados obtenidos cabe destacar que a medida que aumenta el pH del baño de metalización los recubrimientos de Ni-P son más homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato a recubrir. En la *figura 4.49a* se observa la deposición de los primeros átomos de Ni en los puntos de nucleación preferentes, es decir, en los puntos activos de la superficie donde se encuentran los átomos de Pd^0 , ya que para bajos valores de pH la tasa de deposición es pequeña, obteniéndose depósitos metálicos heterogéneos. Asimismo, se observa que para las muestras preparadas con el valor de pH más alto de los estudiados, es decir, metalizadas a $\text{pH}=9.0$ (*Fig. 4.49b*), aumenta la tasa de deposición, existiendo una mayor proporción de agregados de nanopartículas de Ni-P, ya que el pH del medio condiciona la solubilidad de los iones Ni^{2+} . En ambos casos el mecanismo de nucleación se ve favorecido, si bien a medida que aumenta el pH del medio de reacción, aumenta la velocidad de deposición, favoreciéndose, por tanto, el mecanismo de crecimiento.

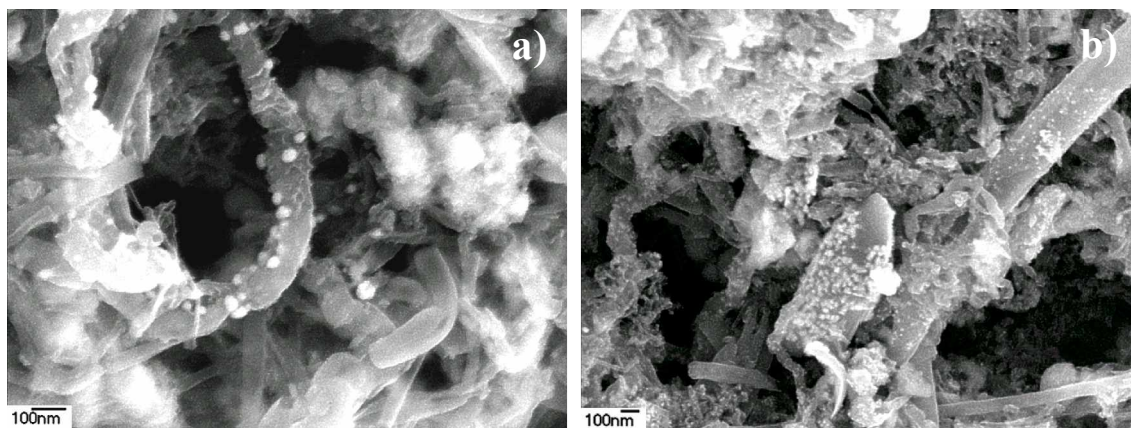


Fig. 4.49. Recubrimientos de Ni-P sobre NFC obtenidos, llevando a cabo la metalización a $T^a=85^\circ\text{C}$, manteniendo el pH del baño mediante adición de NH_4OH : a) $\text{pH}=6.0$ y b) $\text{pH}=9.0$.

En vista de estos resultados, se considera que el valor de pH óptimo de los estudiados, para llevar a cabo la metalización es de pH=9.0, ya que se establece un equilibrio entre la tasa de deposición, la homogeneidad y continuidad de los depósitos, la velocidad de deposición y la estabilidad del baño. Sin embargo, en cuanto a la temperatura óptima del medio, se observa que, si bien para el caso de llevar a cabo el recubrimiento de un sustrato como el grafito, el valor de 85°C otorgaba buenos resultados en cuanto al espesor, no ocurre lo mismo cuando el sustrato a recubrir son las NFC, ya que la superficie específica de éstas es mayor, siendo necesario aumentar la temperatura, con el fin de que se incremente la concentración de iones Ni^{2+} libres en el baño de metalización, susceptibles de formar parte del depósito.

Una vez optimizado el valor del pH del baño de metalización y teniendo en cuenta que se debe aumentar la temperatura del mismo, se lleva a cabo el estudio de la influencia en los depósitos obtenidos, de utilizar un proceso en continuo o en parada posteriormente a la etapa de activación, puesto que parar el proceso después de la etapa de sensibilización no afecta a los recubrimientos de Ni-P obtenidos. Es decir, una vez que las NFC han sido activadas, se filtran y se secan mediante aire caliente, o bien realizando el proceso en parada, las NFC se filtran y se secan en estufa a 110°C durante 24h, manteniendo el pH del baño a pH=9.0 y temperatura de 90°C. A priori, llevar a cabo la parada del proceso no debería suponer ninguna modificación en los recubrimientos de Ni-P obtenidos, como ocurre cuando se realiza posteriormente a la etapa de sensibilización. Sin embargo, los resultados demuestran que para el caso de obtener estos depósitos metálicos, el proceso de metalización debe hacerse en continuo, ya que las muestras que han sido metalizadas después de permanecer en la estufa a 110°C durante 24h (proceso en parada), presentan un recubrimiento de pequeño tamaño de grano, heterogéneo y discontinuo a lo largo de la superficie (*Fig. 4.50a*). Este hecho puede deberse a que durante el tiempo de permanencia en la estufa, se ha producido la oxidación de los átomos adsorbidos en la superficie, lo que dificulta la reducción de los iones durante la etapa de metalización. Sin embargo, en el caso de que las muestras sean metalizadas en continuo, aumenta el espesor y el tamaño de grano de los recubrimientos, obteniéndose depósitos homogéneos y continuos, sin la existencia de NFC libres de recubrimiento(*Fig. 4.50b*). Asimismo se observa la morfología esférica

que adoptan las nanopartículas de Ni-P, favoreciéndose además el mecanismo de crecimiento.

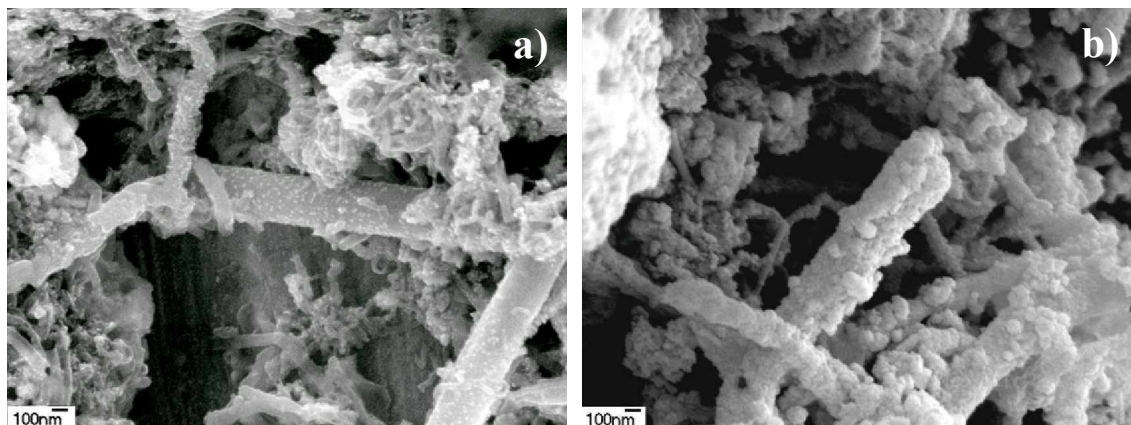


Fig. 4.50. Recubrimientos de Ni-P obtenidos sobre NFC, llevando a cabo la metalización a $\text{pH}=9.0$ $T^{\circ}=90^{\circ}\text{C}$: a) en parada y b) en continuo.

En cuanto a la estructura que pueden presentar estos recubrimientos, estudios anteriores han demostrado que para porcentaje de P menores del 7%, los depósitos obtenidos presentan una estructura cristalina totalmente definida [260-263], la cual consiste en una solución granular de P en Ni α , (hexagonal compacta), presentando en la sección transversal una estructura laminar. De modo que, a medida que disminuye el porcentaje de P en el recubrimiento, éste es más cristalino, presentando para valores de hasta un 13% una estructura mixta de depósitos amorfos y cristalinos, y totalmente amorfos para porcentajes de P superiores al 17% [254,264]. En los ensayos previos en los cuales se obtuvieron recubrimientos de Ni-P, utilizando como sustrato muestras de grafito, se determinó que en todos los casos, el porcentaje de P presente en los depósitos de Ni era inferior al 7%, por lo que se puede afirmar que la estructura que presenta es totalmente cristalina.

Como se puede observar en el análisis de difracción de rayos X realizado (Fig. 4.51), a medida que aumenta el pH del baño de metalización, el recubrimiento presenta una estructura más cristalina puesto que los picos de difracción son más altos y estrechos. Se ha comprobado que los depósitos obtenidos están libres de óxidos e hidróxidos que pudieran haberse formado durante la etapa de metalización, como consecuencia del valor de pH al que se lleva a cabo la deposición [252], identificándose los planos de difracción para el Ni del recubrimiento obtenido (200), (111) y (220). Como era de

esperar, durante la etapa de metalización se ha introducido P en el depósito de Ni, formándose el intermetálico Ni_2P , difractando en los planos (111), (201), (210) y (300).

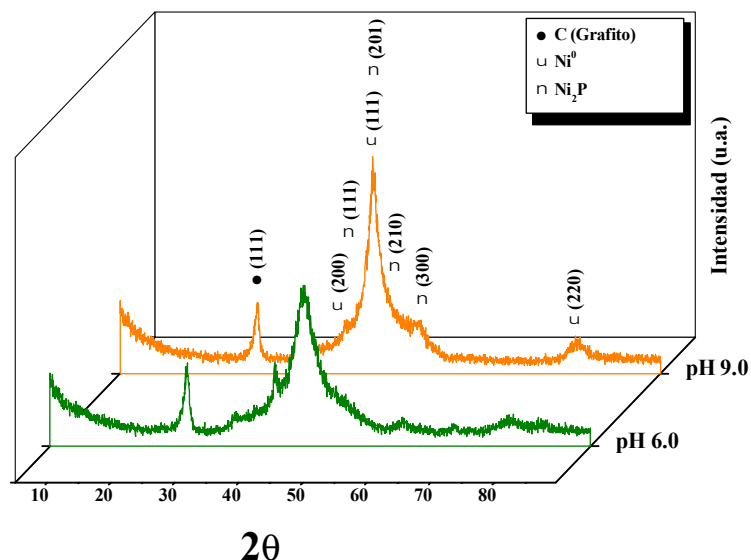


Fig. 4.51. Diagramas de difracción de las NFC recubiertas con Ni-P, en función del pH del baño de metalización, llevándola a cabo a $T=90^\circ\text{C}$.

En vista de los resultados obtenidos, cabe destacar que a medida que aumenta, tanto el pH del baño de metalización como la temperatura a la cual se lleva a cabo la reducción autocatalítica, los recubrimientos son más homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato, siempre y cuando el proceso de electroless se realice en continuo. Por lo tanto, se ha optimizado el proceso de metalización respecto a una de las variables que condicionan la deposición, el pH, el cual debe alcanzar el valor de 9.0 y mantenerlo constante hasta el final de la etapa de metalización.

4.4.2.2. Estudio de la influencia de la temperatura

Con el fin de comprobar si la tendencia observada respecto a la temperatura, en los depósitos obtenidos sobre grafito se reproduce en otro sustrato como son las NFC, se lleva a cabo el estudio de la influencia que presenta la temperatura en la tasa de deposición de Ni-P sobre estas últimas. Para ello, las NFC fueron funcionalizadas con una solución de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2), sensibilizadas con NiCl_2 (0.2M) y activadas con PdCl_2 (0.008M) en medio ácido y metalizadas manteniendo el pH del baño de metalización en un valor de 9.0 y modificando la temperatura del mismo, a 60 y 90°C .

El estudio microestructural llevado a cabo demuestra que a estos valores de pH, incluso a baja temperatura, se obtiene un recubrimiento homogéneo y continuo a lo largo de la superficie del sustrato (*Fig. 4.52a*), si bien, a medida que aumenta el valor de la temperatura, además de obtenerse el recubrimiento del sustrato se generan agregados de nanopartículas Ni-P, los cuales van a permitir una consolidación más eficaz del material compuesto de cara al procesamiento del material (*Fig. 4.52b*).

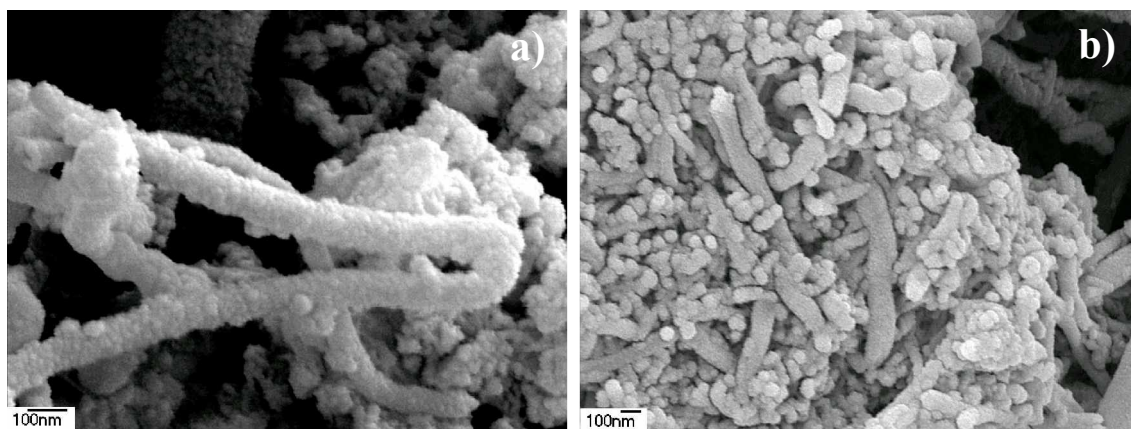


Fig. 4.52. Recubrimientos de Ni-P obtenidos sobre NFC, llevando a cabo la metalización a pH=9.0 siendo la temperatura del baño: a) $T^a=60^{\circ}\text{C}$ y b) $T^a=90^{\circ}\text{C}$.

Comparando las muestras obtenidas a pH=9 y 85°C de temperatura, estudiadas en el apartado anterior, con las muestras que han sido preparadas para este estudio se observa que aún aplicando las mismas condiciones, llevar a cabo la metalización a 85°C proporciona unos recubrimientos heterogéneos y discontinuos a lo largo de la superficie. Estos resultados pueden llevar a una contradicción, ya que de este estudio se deduce que a medida que aumenta la temperatura del baño, aumenta tanto el espesor, la homogeneidad y continuidad del depósito, así como la formación de agregados. Pero no es así, ya que los recubrimientos en estos casos se obtuvieron hasta el agotamiento total del baño de metalización, frente al caso de trabajar a 85°C , en el que se estimó un tiempo determinado de permanencia en él similar al que se aplicó cuando el sustrato a recubrir era grafito (ver apartado 4.4.1.).

Con el fin de comprobar si realmente existe un punto de inflexión en la formación de depósitos en el rango de $80-85^{\circ}\text{C}$, se han preparado muestras a esta temperatura manteniendo las mismas condiciones de trabajo en el baño de metalización (*Fig. 4.53*).

De este modo, se comprueba que efectivamente, aumentar la temperatura del baño implica la mejora en los recubrimientos obtenidos que a priori se consideró, siendo por tanto la razón de los resultados anteriormente mencionados a 85°C el defecto de tiempo de permanencia en el baño de metalización.

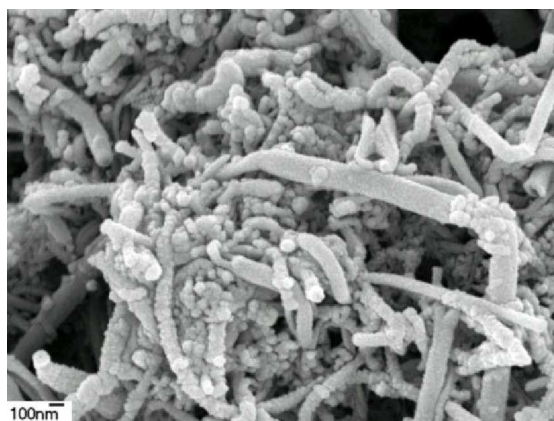


Fig. 4.53. Recubrimientos de Ni-P obtenidos siendo las condiciones de metalización $\text{pH}=9.0$ y $T^a=85^\circ\text{C}$.

A priori y basándonos en los estudios previos realizados sobre muestras de grafito, cabe pensar que los recubrimientos de Ni-P obtenidos presentan un porcentaje de P similar al obtenido anteriormente, es decir, inferior al 7%. Mediante difracción de rayos X (Fig. 4.54) se detecta la existencia de Ni hexagonal, estructura cristalina que a priori presentan los recubrimientos con bajos porcentaje en peso de P en su interior [254]. Por lo tanto, se reproducen las condiciones consideradas como óptimas. Asimismo, se identifican los planos cristalinos para el Ni (100), (002), (101) y (112) e igualmente se determina la existencia de Ni_2P identificándose sus planos (210), (300) y (220).

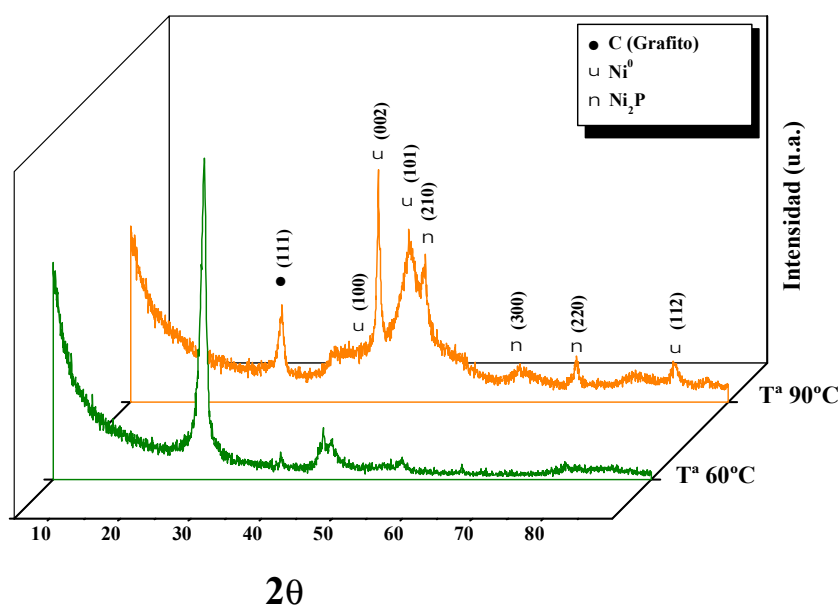


Fig. 4.54. Difracción de rayos X de las NFC recubiertas con Ni-P en función de la temperatura del baño de metalización, manteniendo el pH del mismo a $\text{pH}=9.0$.

Se ha comprobado por tanto, que la temperatura es una variable determinante en el proceso de electroless para obtener depósitos metálicos de Ni-P, pero no sólo desde el punto de vista del valor al que se lleve a cabo la deposición, sino que una vez determinada la temperatura del mismo, ésta debe ser constante, sin existir un calentamiento puntual, ya que un aumento de la temperatura implica la desnaturalización del baño de metalización [258].

4.4.2.3. Estudio de la influencia de la fuente de calor

Con el fin de determinar las condiciones óptimas en cuanto a la fuente de calor utilizada [248], se realizaron ensayos manteniendo en todo momento la temperatura constante a un valor de 90°C, utilizando bien una placa calefactora, bien un baño termostático. De este modo se tratará de evaluar la influencia que tiene uno u otro sistema de calentamiento, tanto en el espesor como en la morfología de los recubrimientos de Ni-P así obtenidos. Para ello, las NFC fueron funcionalizadas con una solución de HNO₃:H₂O (1:2), sensibilizadas con NiCl₂ (0.2M) y activadas con PdCl₂ (0.008M) en medio ácido, siendo el pH del baño de metalización pH=9.0 mediante la adición de NH₃ y 90°C la temperatura.

El estudio microestructural, llevado a cabo para cada una de la muestras, revela que en el caso de utilizar como fuente de calor la placa calefactora, se obtiene un recubrimiento generalizado a lo largo de la superficie con un morfología esférica, hecho que se puede observar en la *figura 4.55a*. Asimismo, el análisis semicuantitativo del recubrimiento revela la presencia de fósforo, indicando a priori que el recubrimiento de níquel obtenido así, está formado por una mínima cantidad de intermetálico Ni₂P, el cual puede ser eliminado por un posterior tratamiento térmico del material obtenido.

En el caso de llevar a cabo la etapa de metalización controlando la temperatura mediante un baño termostático, a una temperatura exterior de 85°C supone que la temperatura de la propia disolución sea ligeramente superior a la considerada óptima de 90°C, de manera que se observa en el seno de la disolución de metalización, la aparición de un precipitado de color verde. De este hecho se puede decir que, por un lado se produce la pérdida de iones de Ni²⁺ susceptibles de formar parte del depósito, y por

otro, implica la desnaturalización del baño, lo que conlleva la obtención de un recubrimiento más heterogéneo a lo largo de la superficie del sustrato, así como de un tamaño de grano menor que en el caso de utilizar la placa calefactora (*Fig. 4.55b*). Así mismo, mediante el baño termostático no se puede asegurar una homogeneidad de temperatura en la disolución, ya que la agitación de la misma, no podía realizarse de manera continua como si ocurre en el caso de utilizar la placa calefactora.

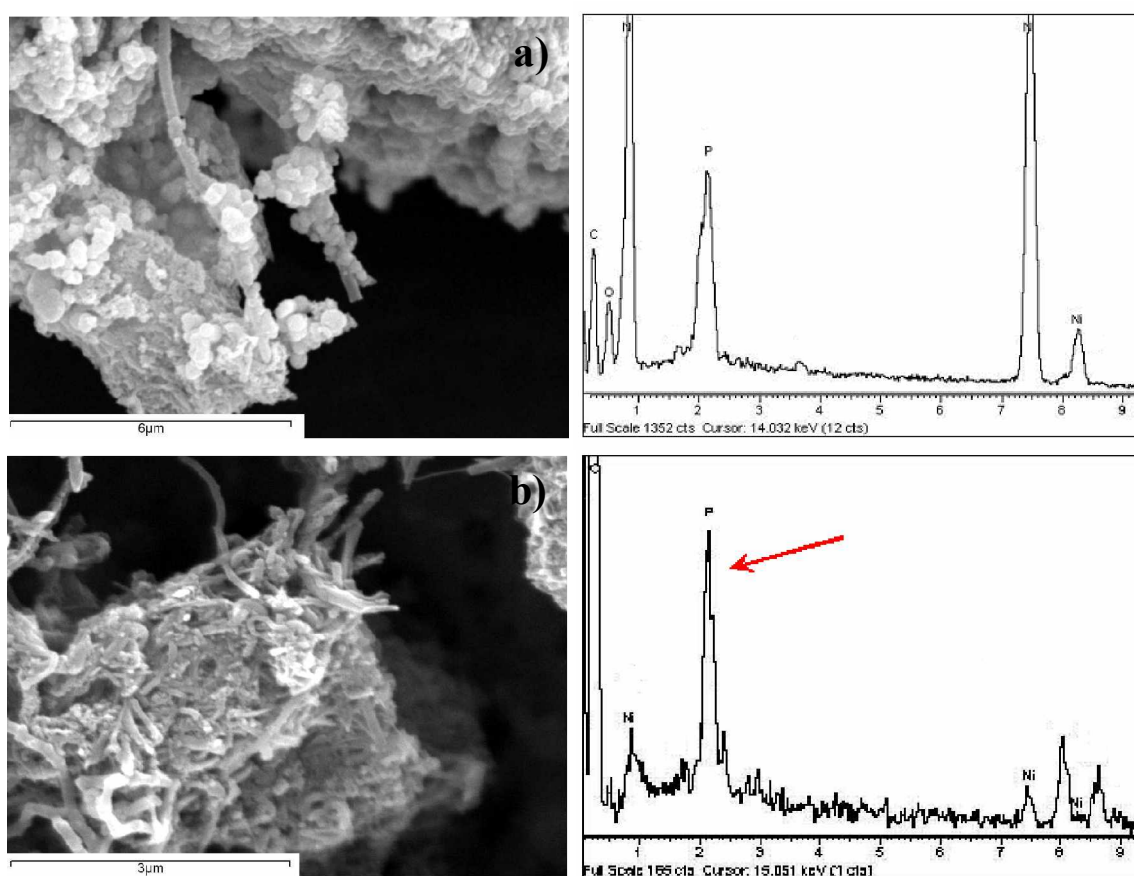


Fig. 4.55. Recubrimientos de Ni-P obtenidos sobre NFC, manteniendo el baño de metalización a $pH=9.0$ y $T^a=90^{\circ}C$, siendo la fuente de calor utilizada: a) Placa calefactora y b) Baño termostático.

Como se puede observar en la *figura 4.55b* existen NFC prácticamente libres de depósito, por lo que la tasa de deposición ha sido menor que en el caso de utilizar la placa calefactora. Asimismo, se observa la formación de agregados de Ni/NFC en cuyo interior no se puede asegurar la existencia de interfase matriz-refuerzo continua. El análisis EDX realizado muestra un menor contenido de Ni en el recubrimiento cuando la fuente de calor es el baño, debido a que durante la etapa de metalización se han producido picos térmicos en el seno de la disolución, llegando a alcanzar valores próximos a $100^{\circ}C$, lo que supone la evaporación del disolvente y por tanto, una

disminución de la solubilidad de los iones Ni^{2+} , los cuales precipitan en forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, disminuyendo la concentración de iones Ni^{2+} libres y susceptibles de formar parte del depósito. Por lo tanto, aplicando el baño termostático durante la etapa de metalización, se comprueba que se han obtenido depósitos con pequeñas tasas de deposición y alto contenido en P, por lo que a priori cabe pensar que serán recubrimientos más porosos que aquellos que presentan menor porcentaje de P ya que la porosidad aumenta a medida que aumenta el contenido en P. Realizando una comparativa con dicho caso se puede decir que, en el caso de utilizar el baño electrostático, por un lado el grado de metalización ha sido mucho menor y por otro, existe una mayor proporción de fósforo y por tanto será más susceptible de contener intermetálico.

Con el fin de ajustar la temperatura interior de la disolución utilizando el baño termostático, se realizaron ensayos variando la temperatura exterior entre los 80°C y 85°C . De este modo se observó, que para valores mayores de 85°C , se producía un gradiente de temperatura en la disolución que desnaturalizaba el baño, ya que se alcanzaban temperaturas superiores de 95°C . De manera que se considera oportuno para estas condiciones, mantener la temperatura del baño exterior a 80°C . La morfología de las muestras así obtenidas indica, tanto la existencia de un recubrimiento de morfología esférica, como la formación de agregados de nanopartículas metálicas (*Fig. 4.56*). El análisis EDX realizado indica la existencia de iones de Pd absorbidos sobre la superficie, los cuales son puntos preferentes de nucleación del depósito y su existencia indica que el proceso de metalización ha sido incompleto debido, principalmente, a que la temperatura del baño es insuficiente como para que se produzca la deposición total de los iones, viéndose favorecido en este caso el mecanismo de crecimiento frente al de nucleación, obteniendo depósitos con un tamaño de partícula entre $0.5\text{-}1.5\mu\text{m}$. Al igual que en los casos anteriores se detecta la existencia de fósforo en el interior del depósito, lo que indica la posible formación de Ni_2P .

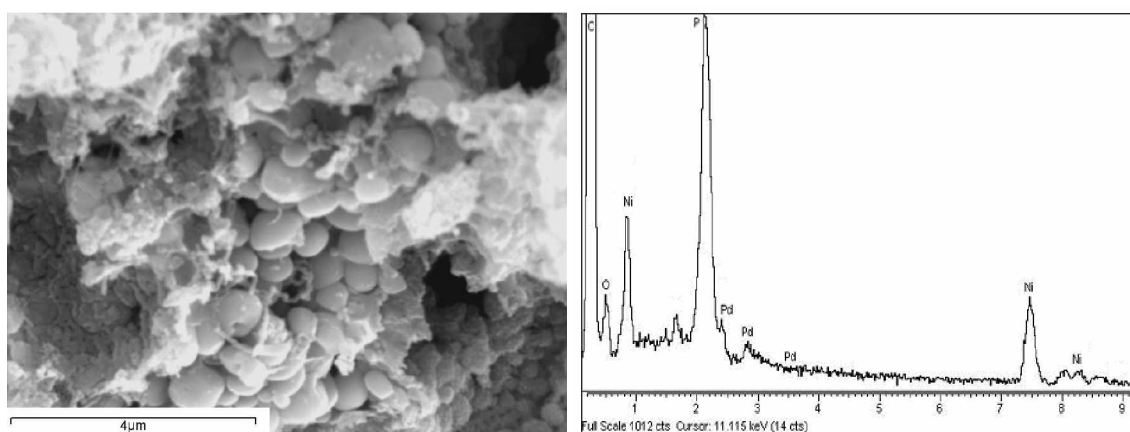


Fig. 4.56. Recubrimientos de Ni-P obtenidos sobre NFC, manteniendo el baño de metalización a pH=9.0 siendo la fuente de calor utilizada baño termostático con una temperatura en el baño exterior de 80°C.

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos a partir de microscopia electrónica y de los análisis EDX, se realiza un estudio mediante difracción de rayos X de los recubrimientos obtenidos (Fig. 4.57). En el caso de utilizar la placa calefactora como fuente de calor, cuyo objetivo es el de mantener el baño de metalización a una temperatura de 90°C, se obtiene un recubrimiento de Ni generalizado sobre de la superficie del sustrato. Sin embargo, si el aporte de calor se realiza mediante un baño termostático, tanto para el caso de mantener el baño exterior a una $T=85^{\circ}\text{C}$ como para $T=80^{\circ}\text{C}$, el recubrimiento es bien distinto. En estos casos se puede observar que el depósito obtenido no es continuo y homogéneo ya que, si bien es cierto que el diagrama de difracción de rayos X indica la existencia de un pequeño depósito de Ni cristalino sobre la NFC, el cual difracta en los planos (200), (111) y (220), existiendo una elevada cantidad de sustrato sin recubrir, caracterizado por la identificación del plano cristalino (111) del C. Asimismo, y como era de esperar, se genera en el interior del recubrimiento el intermetálico Ni_2P debido a que la codeposición del P es inherente al propio proceso de metalización, si bien el contenido de intermetálico es pequeño ya que tan sólo difracta en los planos cristalinos más intensos, tales como (111) y (201).

De las dos condiciones estudiadas utilizando el baño termostático, se puede decir que, obteniéndose en ambas un escaso recubrimiento de Ni-P sobre la superficie, en el caso de llevar a cabo la etapa de metalización a una $T=80^{\circ}\text{C}$ se obtiene una mayor tasa de deposición que cuando la temperatura se mantiene constante a $T=85^{\circ}\text{C}$, ya que a esta temperatura se produce un mayor gradiente de temperatura, desnaturalizándose el baño. Por lo tanto, se puede decir que de todas las condiciones estudiadas, utilizar la placa

calefactora a $T=90^{\circ}\text{C}$ es la que proporciona recubrimientos de Ni-P con mayores tasas de deposición, obteniéndose depósitos homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato con un menor contenido en P.

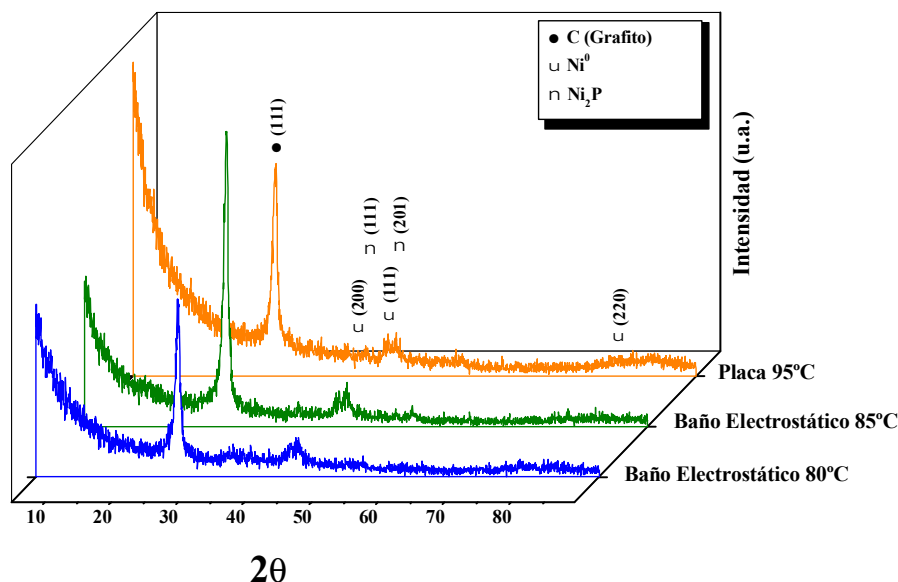


Fig. 4.57. Difracción de rayos X de las NFC recubiertas con Ni-P en función de la fuente de calor utilizada para mantener la temperatura del baño de metalización.

En vista de los resultados obtenidos cabe destacar que se ha optimizado el proceso de electroless para el caso de llevar a cabo la obtención de recubrimientos metálicos Ni-P, utilizando NFC como sustrato. Para ello, las NFC deben ser funcionalizadas con una disolución de pretratamiento de $\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1:2), sensibilizadas con NiCl_2 (0.2M) y activadas con PdCl_2 (0.008M) en medio ácido, llevando a cabo la etapa de metalización a $\text{pH}=9.0$ y 90°C de temperatura, utilizando como fuente de calor una placa calefactora. Aplicando estas condiciones se obtienen recubrimientos con una alta tasa de deposición, homogéneos y continuos a lo largo de la superficie, con una distribución en cuanto al tamaño de partículas, adecuado, y de morfología esférica, como para poder llevar a cabo el procesado del material obtenido in situ mediante procesos pulvimetalúrgicos. Asimismo, los recubrimientos obtenidos presentan un bajo porcentaje de P, próximo al 6% en peso, lo que les confiere una estructura cristalina e indica una baja concentración del compuesto intermetálico Ni_2P , obtenido de manera inherente al propio proceso de deposición, siendo, no obstante, en todos los casos necesario someter a este material a procesos térmicos posteriores con el fin de eliminarlo, lo que supone un encarecimiento del producto final obtenido.

4.5. Recubrimientos de Ni mediante pirólisis térmica

Con el fin de encontrar un método de recubrimiento que proporcione depósitos de Ni libres de P, se lleva a cabo la obtención de materiales compuestos Ni/NFC utilizando el proceso de pirólisis térmica, ya que se ha observado que para el caso de obtener depósitos de Cu es una alternativa viable desde el punto de vista de la homogeneidad y continuidad del mismo sobre la superficie del sustrato. A priori, este proceso ofrece la posibilidad de llevar a cabo el recubrimiento de las NFC, obteniendo una interfase continúa y homogénea a lo largo de la superficie del sustrato. Con el fin de conseguir las condiciones óptimas para llevar a cabo la obtención de recubrimientos de Ni utilizando NFC como sustrato, se han realizado estudios tanto de los reactivos a utilizar en la disolución de impregnación como de la temperatura y tiempo de la etapa necesario para llevar a cabo la oxidación de los iones adsorbidos en la superficie. Así mismo, una vez determinado el reactivo con el cual se va a llevar a cabo la impregnación del sustrato, se realiza un estudio sobre la influencia de la concentración de los iones Ni^{2+} presentes en el medio, tanto en la tasa de deposición como en la morfología de los recubrimientos obtenidos.

4.5.1 Influencia del reactivo de impregnación

Para llevar a cabo el proceso de pirólisis térmica se han seleccionado 3 reactivos (fuentes de iones Ni^{2+}) para preparar la disolución de impregnación, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A priori, las tres sales inorgánicas son consideradas como óptimas para que los iones Ni^{2+} queden adsorbidos sobre la superficie durante la etapa de impregnación y posteriormente sean oxidados y reducidos a su estado metálico (Ni^0).

Con el fin de obtener una primera aproximación, tanto de la temperatura como del tiempo necesarios para llevar a cabo la etapa de oxidación, la cual va a ser la que determine la viabilidad de utilizar uno u otro de los reactivos seleccionados, se han estudiado los reactivos de partida mediante dos técnicas termoanalíticas, con las que se evaluará tanto la temperatura, como las transformaciones de fase y las pérdidas de peso, en función del tiempo y la temperatura de tratamiento (ATG y DSC). De este modo, se

podrá determinar cuál de los tres reactivos utilizados es el que mejor responde en la etapa de oxidación, es decir, con cual de los tres requiere un menor coste energético para conseguir el óxido de níquel a partir de los iones Ni^{2+} adsorbidos en la superficie del sustrato.

En la *figura 2.58* se muestra el estudio ATG realizado a los reactivos de partida seleccionados como fuente de iones, y como se puede observar en ella, lo primero que se produce es la pérdida de las moléculas de agua de hidratación. Esta pérdida de masa es atribuible a la disminución de peso que sufre el reactivo al pasar de su estado de sal hidratada al estado oxidado, siendo la pérdida de masa del 45-60%, respecto del valor inicial cuando se trata tanto de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [265] y de aproximadamente un 25% para el caso de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

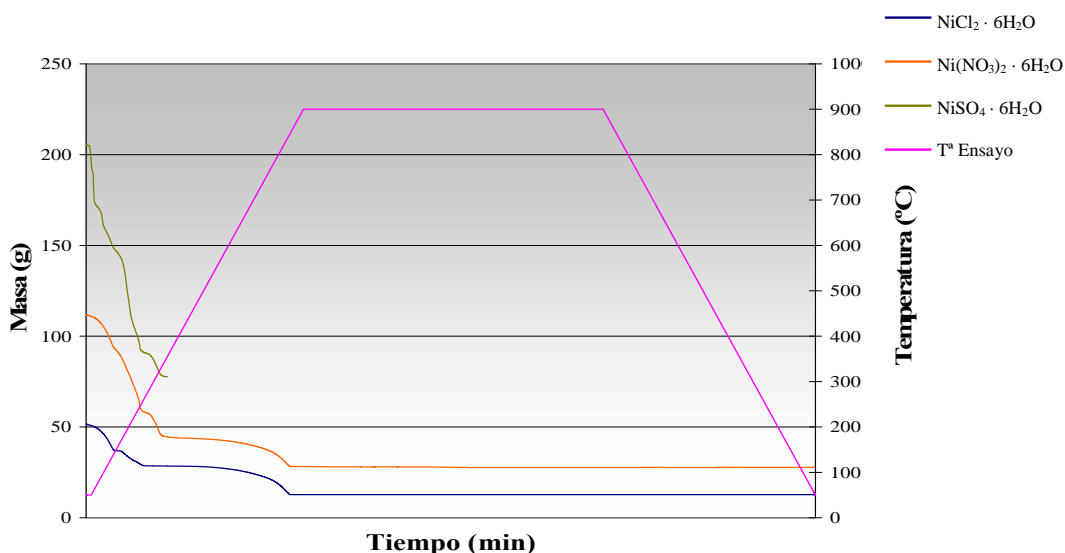


Fig. 2.58. Curvas ATG de los reactivos utilizados como fuentes de iones Ni^{2+} en la disolución de impregnación.

Por tanto, el comportamiento tanto de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ frente a la temperatura es similar, ya que ambos presentan características semejantes. Asimismo, se puede observar que de los tres reactivos el que mayor estabilidad presenta es el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ya que para que tenga lugar la oxidación de los iones Ni^{2+} se requieren temperaturas superiores a 700°C , produciéndose la transformación total del compuesto en valores próximos a los 850°C , mientras que para el caso del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y del $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ las temperaturas de transformación son de aproximadamente 300°C .

Con el fin de confirmar los resultados obtenidos respecto a las temperaturas de transformación se lleva a cabo el estudio mediante DSC, de los tres reactivos que van ser usados como fuentes de iones metálicos en el proceso de impregnación. Como se puede observar en los primeros estadios del ensayo lo que tiene lugar es la pérdida de las moléculas de H_2O de cristalización, siendo la temperatura de transformación a óxidos de Ni para el caso de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en valores próximos a 300°C . Asimismo, en la *figura 4.59* se puede corroborar que la temperatura de transformación del $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es superior a 600°C , por lo que utilizar este reactivo en la disolución de impregnación no sería viable económicamente, desde el punto de vista de obtener las fases oxidadas del recubrimiento.

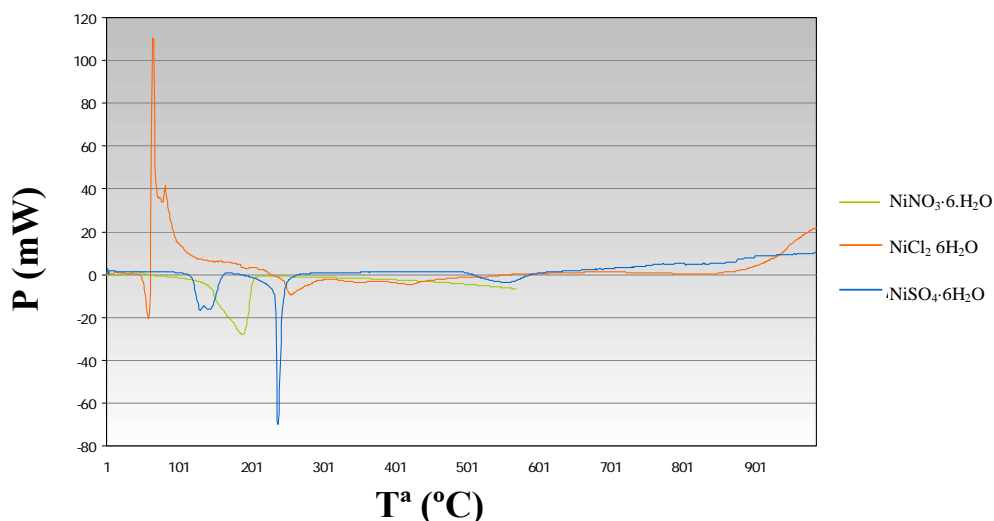


Fig. 4.59. Curvas DSC de los reactivos utilizados como fuentes de iones Ni^{2+} en la disolución de impregnación.

En función de los estudios termoanalíticos realizados, se establecen las condiciones óptimas para llevar a cabo la oxidación en una atmósfera oxidante, siendo la temperatura de oxidación 300°C durante 1h, obteniendo así el producto deseado, óxido de níquel. En este punto es muy importante destacar que todos los iones depositados sobre la superficie del sustrato deben pasar a su estado oxidado, ya que la presencia de trazas de iones metálicos implica una disminución del recubrimiento. Así mismo, la presencia de iones Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} implican una disminución de las propiedades mecánicas finales obtenidas, ya que pueden provocar la aparición de microcavidades en el interior del depósito por la formación de moléculas gaseosas, que no pueden difundir hacia la superficie durante la etapa de reducción.

En vista de estos resultados se puede decir que la utilización de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como reactivo de partida es poco viable, ya que desde el punto de vista económico, supone un encarecimiento del proceso, debido al mayor gasto energético que implica alcanzar temperaturas tan elevadas. A priori, tanto el $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, constituyen reactivos de partida óptimos para ser utilizados en la disolución de impregnación. Sin embargo, la optimización del proceso de metalización mediante pirólisis térmica, implica la búsqueda de unas condiciones de trabajo que supongan una alta calidad del recubrimiento, con un mínimo coste final del producto obtenido. Por ello, la elección del reactivo de partida, se realizó en función de la solubilidad de cada uno de los reactivos $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando para ello tanto un medio acuoso como un medio alcohólico (etanol), teniendo en cuenta a su vez las temperaturas de ebullición para cada uno de los disolventes estudiados.

En cuanto al disolvente a utilizar, se determina que el más adecuado es el medio alcohólico (etanol), ya que su punto de ebullición es próximo a 70°C , de manera que el aporte energético requerido para llevar a cabo la evaporación del disolvente será menor. Analizados dichos estudios, en cuanto a la elección del reactivo, se concluye que si bien es cierto que ambos son solubles, tanto en medio acuoso como en medio alcohólico, la solubilidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es mayor por lo que se determina que es el reactivo de partida óptimo para llevar a cabo la preparación de la disolución de impregnación.

Aún habiendo sido elegido el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como reactivo de partida por el hecho de que en medio alcohólico presenta mayor solubilidad, se obtuvieron recubrimientos de Ni utilizando la disolución de impregnación en la que la fuente de iones Ni^{2+} fuera $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con el fin de evaluar la influencia que posee el reactivo utilizado en dicha disolución, tanto en la tasa de deposición como en la morfología del recubrimiento obtenido. Para ello las NFC fueron funcionalizadas con una solución de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2), una vez filtradas y secas se introdujeron en la disolución de impregnación bien de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9M), bien de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9M) durante 1h con agitación mecánica, se oxidaron a 300°C durante 1h y se redujeron, a 550°C durante 2h en atmósfera de Ar/H_2 al 10%.

Se ha llevado a cabo el estudio microestructural tanto de las muestras oxidadas como reducidas con el fin de conocer la morfología que presentan los recubrimientos

en función del estado de oxidación en el que se encuentre el Ni. Como se puede observar en la *figura 4.60* que corresponde a las muestras que han sido oxidadas, las nanopartículas de óxidos se encuentran formando agregados entre los que han quedado embebidas las NFC, no distinguiéndose los granos de óxidos entre si. Si bien en ambos casos existe superficie del sustrato sin capa de óxidos, en el caso de utilizar $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la microestructura indica una mejor distribución a lo largo del material, así como un menor tamaño de partícula.

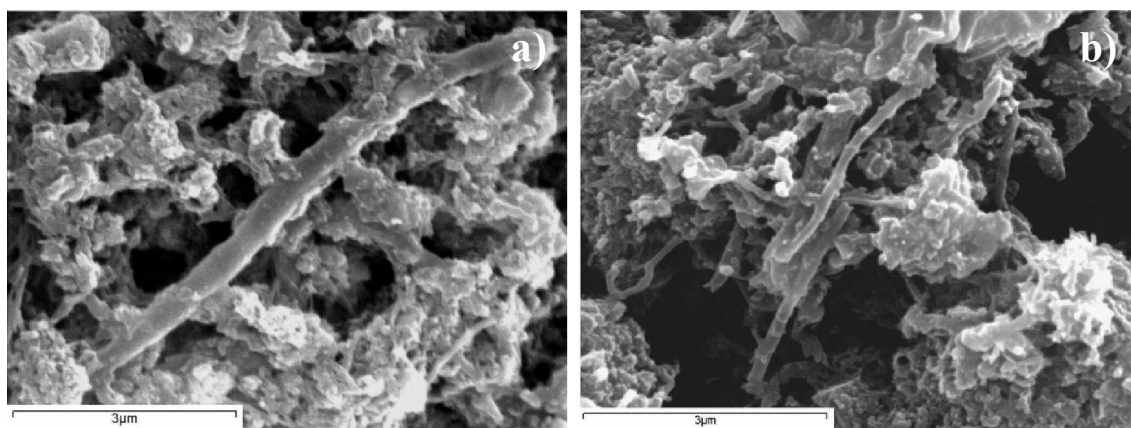


Fig. 4.60. Recubrimientos de NiO obtenidos sobre NFC, después de la etapa de oxidación mediante pirólisis térmica, utilizando en la disolución de impregnación: a) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Llevar a cabo la etapa de reducción supone, no sólo la transformación de los óxidos de níquel a Ni^0 , sino la formación de un recubrimiento continuo y homogéneo sobre las NFC a priori libre de porosidad. En vista de los resultados obtenidos al estudiar los recubrimientos formados por los óxidos de Ni, cabe destacar que los depósitos de Ni metálico que han sido obtenidos, llevando a cabo la etapa de impregnación con $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, proporciona recubrimientos de mayor espesor y tamaño de partícula, por lo que este reactivo favorece tanto el mecanismo de nucleación como el de crecimiento, frente a los que han sido obtenidos utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en el cual se favorece tan sólo el mecanismo de nucleación. Como se puede observar en la *figura 4.61*, el depósito obtenido con este último presenta un menor tamaño de grano que cuando la sal precursora es $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, si bien, el recubrimiento obtenido no es homogéneo ni continuo a lo largo de la superficie, cosa que no ocurre cuando el precursor es la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sin embargo, en ambos casos se forman de agregados de nanopartículas metálicas que actúan como cementante entre las NFC.

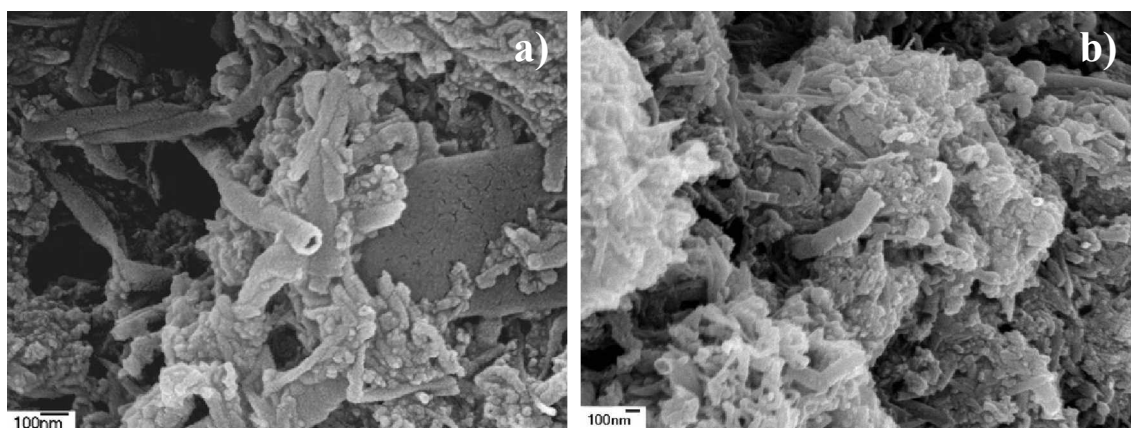


Fig. 4.61. Recubrimientos de Ni obtenidos sobre NFC, mediante pirólisis térmica después de llevar a cabo la etapa de reducción, utilizando en la disolución de impregnación: a) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Se ha llevado a cabo el estudio mediante difracción de rayos X de los depósitos obtenidos en función del reactivo utilizado en la disolución de impregnación. Como se puede observar en la *figura 4.62*, en ambos casos se ha detectado la existencia de Ni^0 difractando en los planos (111), (200) y (220). La detección de un plano de difracción del C (002) tan marcado como el que se observa, confirma que debido, tanto al pequeño espesor que presentan estos recubrimientos así como a su pequeño tamaño de partícula, no se enmascara la detección de las NFC. Por otro lado, cabe destacar que para el caso de los recubrimientos obtenidos utilizando la disolución de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la reducción de los óxidos de Ni obtenidos durante la etapa de oxidación no ha sido completa, ya que se identifican los planos cristalinos de NiO (110), (-111) y (111), frente a los obtenidos usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en los que los depósitos están prácticamente libres de óxidos.

Se puede concluir por tanto, que los dos reactivos de partida utilizados, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, son muy similares entre si, en cuanto a temperatura de transformación y a solubilidad en medio alcohólico. Los análisis EDX revelan que se ha conseguido en ambos casos, un recubrimiento de las NFC con Ni. Sin embargo, en el caso de que la fuente de iones utilizada sea el $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se puede apreciar la existencia de restos de óxido níquel después de someterla a la etapa de reducción, lo que indica que la reducción no ha sido completa a lo largo de toda la superficie. En cuanto a la morfología del recubrimiento, el estudio microestructural revela, que en ambos casos, el recubrimiento está formado por nanopartículas de níquel.

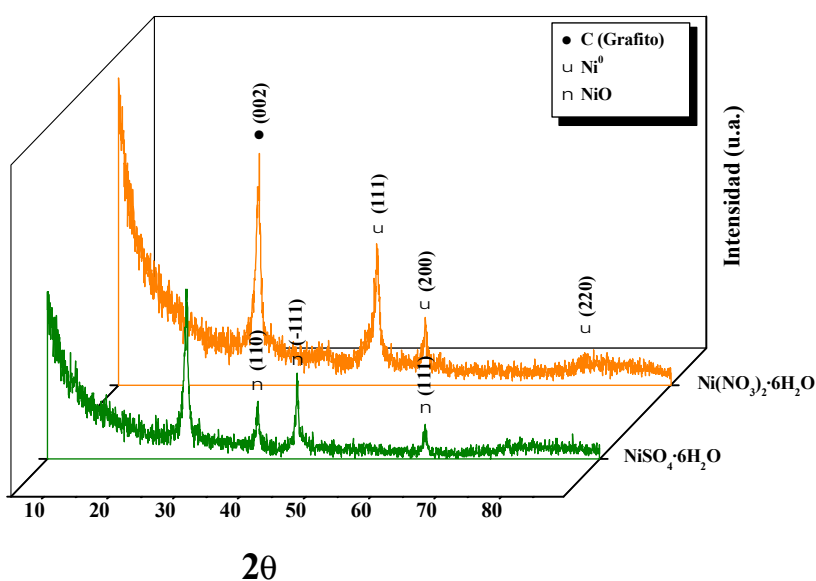


Fig. 4.62. Difracción de rayos X de las NFC recubiertas con Ni en función de la sal utilizada para llevar a cabo la impregnación del sustrato.

En vista de estos resultados se puede concluir, que si bien es cierto que desde el punto de vista de la morfología de los depósitos obtenidos, no se podría descartar la aplicación a ninguno de los dos reactivos estudiados como fuente de iones, puesto que tanto con el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como con el $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se obtienen recubrimientos homogéneos y continuos a lo largo de la superficie de las NFC con un tamaño de partícula similar y con la formación de agregados de nanopartículas metálicas, no se puede olvidar el hecho de que en el caso de utilizar el $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como reactivo de partida, se detecta la existencia de trazas de óxido de níquel una vez que ha concluido la etapa de reducción. La presencia de dicho óxido en el MCM (NFC/Ni) implica una disminución de las propiedades finales del material, ya que de cara a llevar a cabo el procesamiento del mismo mediante procesos pulvimetalúrgicos, pueden provocar la delaminación de la capa de recubrimiento, no pudiendo por tanto asegurar la transmisión efectiva de carga entre la matriz y el refuerzo a lo largo de todas las interfaces.

Por lo tanto, se considera que las condiciones óptimas para llevar a cabo la obtención de recubrimientos de Ni metálicos libres de óxidos, consisten en utilizar como reactivo en la disolución de impregnación $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oxidando los iones Ni^{2+} adsorbidos en la superficie a 300°C durante 1h en atmósfera oxidante y reducir los óxidos a 550°C durante 2h en atmósfera Ar/H_2 al 10%.

4.5.2. Influencia de la concentración del baño de impregnación

Con el fin de evaluar la influencia de la concentración del baño de impregnación, con respecto al volumen del depósito final obtenido (NFC/Ni), se llevaron a cabo estudios de los recubrimientos obtenidos en función de la concentración de iones Ni^{2+} presentes en la disolución de impregnación. Para ello, tomando como referencia la disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 9M, se obtuvieron muestras tanto con concentraciones superiores como inferiores (18M y 0.18M), ya que se pretendía evaluar no sólo la morfología de los depósitos, sino también el porcentaje en volumen de depósito obtenido en función de la concentración de la sal utilizada en la disolución de partida.

En el estudio microestructural llevado a cabo se observa que van a existir recubrimientos homogéneos y continuos a lo largo de la superficie de las NFC aun cuando la concentración de iones Ni^{2+} en el seno de la disolución de impregnación sea la menor de las estudiadas (*Fig. 4.63a*). Asimismo, se observa que para bajos valores de concentración se favorece el mecanismo de nucleación y a medida que esta aumenta se obtienen recubrimientos de mayor tamaño de grano, así como la formación de agregados de Ni/NFC, por lo que se favorece tanto el de nucleación como el de crecimiento. Tanto es así, que para el caso de la concentración mayor de las estudiadas (18M), no sólo se detectan los agregados, sino que estos tienden a agruparse formando clusters de material (*Fig. 4.63b*), aumentándose, por tanto, el porcentaje de matriz metálica que actúe como cementante, de cara a llevar a cabo el procesado del material.

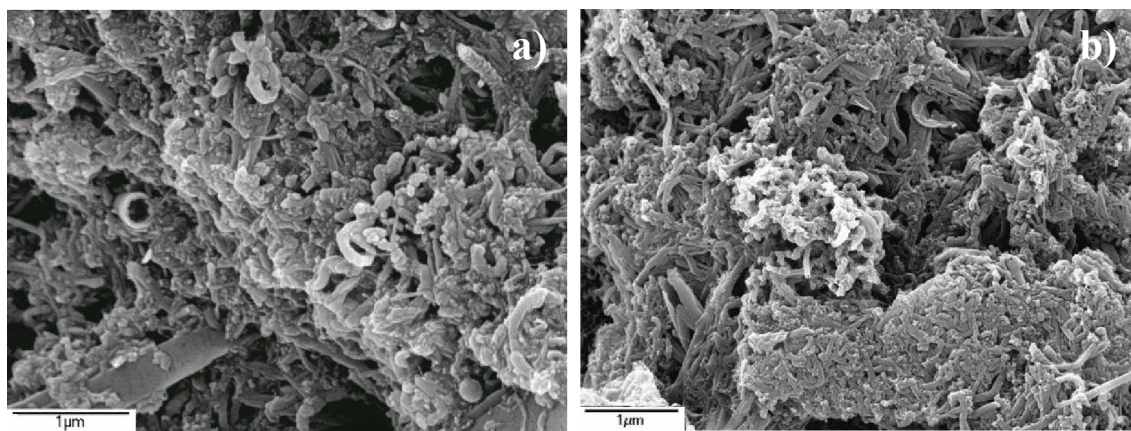


Fig. 4.63. Recubrimientos de Ni obtenidos sobre NFC, mediante pirólisis térmica utilizando como fuente de iones Ni^{2+} en la disolución de impregnación $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en concentración: a) 0.18M y b) 18M.

El análisis de difracción de rayos X muestra resultados bien parecidos a los obtenidos en el estudio microestructural, ya que a medida que la concentración del baño de impregnación aumenta, el número de iones Ni^{2+} susceptibles de formar parte del depósito es mayor y por consiguiente el espesor del recubrimiento de Ni (Fig. 4.64). Es destacable el hecho de que en el caso de utilizar la menor de las concentraciones estudiadas (0.18M), el recubrimiento obtenido está libre de óxido, siendo en su totalidad Ni metálico, identificándose los planos cristalinos (111), (200) y (220). Si bien es cierto que el espesor obtenido con concentraciones de 0.18M es el menor de todos, las NFC están recubiertas en su totalidad, lo que asegura una transferencia de carga óptima entre la matriz y el refuerzo, cuando el material compuesto sea sometido a algún tipo de sollicitación mecánica. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de Ni depositado, o lo que es lo mismo, el espesor del depósito aumenta, la cantidad de NiO (-111) también lo hace, puesto que al aumentar la concentración, aumenta la cantidad de agregados de nanopartículas presentes, lo que dificulta que la reducción sea uniforme a lo largo de toda la superficie, ya que existirá un gradiente de temperatura no transfiriéndose el calor por igual en todos los puntos del material, por lo que será necesario aumentar el tiempo para llevar a cabo la etapa de reducción, con el fin de que todo el material alcance la temperatura óptima de reducción.

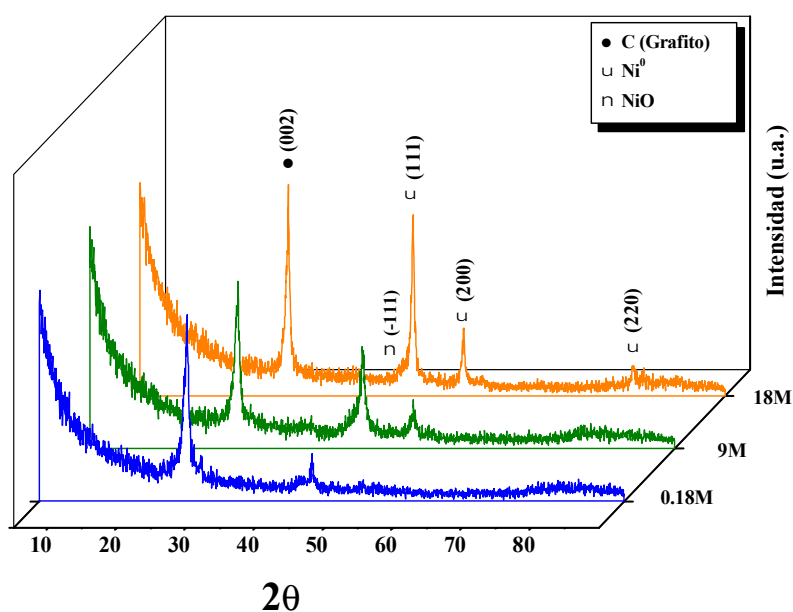


Fig. 4.64. Difracción de rayos X de las NFC recubiertas con Ni en función de la concentración de sal utilizada ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para llevar a cabo la impregnación del sustrato.

En vista de los resultados obtenidos, cabe destacar que se ha optimizado el proceso de pirólisis térmica para el caso de obtener recubrimientos de Ni sobre las NFC, los cuales presentan un tamaño de grano menor que los depósitos obtenidos mediante la técnica de electroless. Llevar a cabo este proceso, utilizando como fuente de iones Ni^{2+} la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, asegura por un lado la formación de depósitos de Ni^0 libres de óxidos a lo largo de la superficie, siendo las condiciones de oxidación 300°C 1h y de reducción 550°C 2h y por otro, la formación de agregados de nanopartículas de pequeño tamaño, que actúen como cementante de cara a un posterior procesamiento del material mediante procesos pulvimetalúrgicos.

4.6. Recubrimientos de Ni/Cu

4.6.1. Ensayos previos

Con el fin de obtener un material compuesto por la aleación Ni_xCu_y sobre las NFC, se ha llevado a cabo la búsqueda de las condiciones óptimas de metalización, que aseguren la formación de un depósito metálico con la proporción deseada de cada uno de los metales, en función de la futura aplicación para la que han sido fabricados. De este modo, se han obtenido depósitos metálicos llevando a cabo la metalización, tanto mediante la técnica de electroless como aplicando el proceso de pirólisis térmica, puesto que se ha comprobado la viabilidad de ambos métodos para la obtención de recubrimientos tanto de Cu como de Ni por separado.

4.6.1.1. Recubrimientos obtenidos aplicando la técnica de electroless

Con el fin de determinar la viabilidad del proceso basado en la utilización del método de electroless, desde el punto de vista de la formación de una aleación Ni_xCu_y , se utilizó como material de partida NFC recubiertas previamente con Cu mediante la técnica de electroless, ya que llevar a cabo la obtención de este material compuesto requiere un menor número de variables a controlar durante el proceso de reducción autocatalítica, ya que tan sólo depende del valor de pH del baño de metalización. De este modo, partiendo del material compuesto Cu/NFC nos aseguramos que la superficie del

material sea catalítica, así como que sobre las NFC ya existe un anclaje mecánico y químico sobre el que sustentar los átomos de Ni que se van a depositar posteriormente para formar la aleación. Teniendo en cuenta las altas tasas de deposición que se consiguen utilizando la técnica de electroless, así como la morfología de los recubrimientos, se decide utilizar como material de partida a recubrir con Ni^0 , aquel material compuesto Cu/NFC que ha sido obtenido utilizando una concentración en el baño de metalización de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de 0.06M.

Partiendo pues de esta condición, se lleva a cabo el proceso de metalización con Ni^0 utilizando dos métodos químicos distintos, por un lado el material se introduce en el baño de metalización de Ni^{2+} utilizado en el proceso de electroless de Ni (ver apartado 3.2.1.1.4.), manteniendo el pH del baño a $\text{pH}=9.0$ y 90°C de temperatura, y por otro, se llevará a cabo la sensibilización con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4M y activación de la superficie con una disolución de $\text{KHB}_4 + \text{NaOH}$ (0.2M+0.5M) a $\text{pH}=13.3$, de manera análoga a como se ha realizado en el caso de obtener recubrimientos de Cu^0 (ver apartado 3.2.2.2.3).

Con el fin de evaluar la influencia de la utilización de una u otra vía química para recubrir, en función de la formación de la aleación sobre las NFC, se ha llevado a cabo un estudio mediante difracción de rayos X. En la *figura 4.65* se puede observar que en el caso de los recubrimientos que han sido obtenidos introduciendo el material Cu/NFC en el baño de metalización, no se ha formado la aleación ya que tan sólo se detecta la existencia de NiO, el cual difracta en los planos cristalinos (-111) y (110). Así mismo, se puede afirmar que ha desaparecido por completo el depósito de Cu^0 inicial, debido a que al introducir las NFC recubiertas en el baño de metalización de Ni^{2+} , los átomos de Cu^0 actúan como puntos de nucleación preferente, como ocurriera con los átomos de Pd^0 , siendo sustituidos por átomos de Ni^0 durante reducción autocatalítica. Asimismo, y debido al pH al que se lleva a cabo la etapa de metalización, los átomos de Cu^0 eliminados del recubrimiento se disuelven siendo su forma más estable a estos valores $\text{Cu}(\text{OH})_2$, lo que supone al mismo tiempo una disminución de los puntos de nucleación. Por esta razón, el depósito de Ni obtenido no está formado, como a priori es de suponer, por Ni-P sino que será un recubrimiento formado esencialmente por NiO, debido a la inhibición de la reducción autocatalítica que tiene lugar.

Por el contrario, llevar a cabo la sensibilización y activación de la superficie de las NFC recubiertas con Cu supone una mejora respecto al proceso anterior, ya que sensibilizar la superficie supone que sobre ella queden adsorbidos iones Ni^{2+} , lo cuales posteriormente serán reducidos a Ni^0 por la acción de $\text{KBH}_4 + \text{NaOH}$. Como se puede observar en el diagrama de difracción, si bien no se ha formado la aleación Ni_xCu_y sobre la superficie, cabe pensar que si se somete a este material a un tratamiento térmico posterior, a priori, si se formará, ya que existen óxidos tanto de Cu (111) como de Ni (110), (-111) y (111), que actuarán como precursores de la misma. Asimismo, se observa la existencia de átomos de Cu cuyos planos cristalinos difractan en (111), (200) y (220).

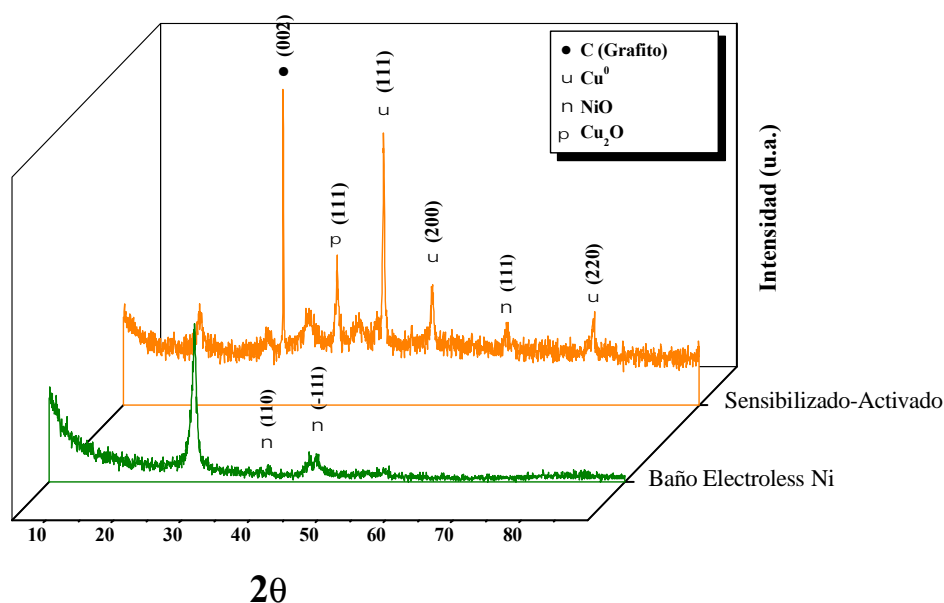


Fig. 4.65. Difracción de rayos X de Cu/NFC recubiertas con Ni en función del método químico utilizado para obtener la aleación Ni_xCu_y .

En vista de estos resultados, se puede concluir que no se considera óptimo ninguno de los dos métodos químicos empleados para llevar a cabo la deposición sobre las Cu/NFC ya que, o bien no se obtiene aleación en el recubrimiento, el cual está formado únicamente por NiO sin la presencia de Cu^0 , o bien, en el caso de que se obtenga la aleación, no se puede controlar el porcentaje de cada metal dentro de la misma, obteniéndose por tanto, un material compuesto de proporciones variables, de difícil control en sus propiedades y con un alto contenido en óxidos metálicos, lo que supone tener que aplicar un tratamiento térmico posterior, con el fin de reducirlos a su estado metálico.

Por lo tanto, se llega a la conclusión, de que la obtención de MCM (Ni_xCu_y/NFC) aplicando el método de electroless no es viable, debido al alto coste económico que implica el proceso en sí, así como el estrecho control que requieren las variables implicadas en cada una de las etapas del proceso. De manera que se hace necesaria la búsqueda de una nueva vía de investigación, que permita por un lado llevar a cabo el proceso con un menor número de etapas, así como la obtención de un recubrimiento metálico de proporciones adecuadas para ser un material competitivo a nivel tanto de propiedades mecánicas como térmicas y con un bajo coste de fabricación.

4.6.1.2. Recubrimientos obtenidos aplicando pirólisis térmica

En función de los resultados obtenidos, aplicando técnicas de recubrimiento por vía química, se propone como método alternativo de deposición la pirólisis térmica, ya que a priori, un menor número de etapas se ven implicadas en la obtención de los depósitos, así como que es posible obtener la aleación con la proporción de Cu y Ni, en función de las aplicaciones futuras del material, ya que tan sólo es necesario preparar la disolución de impregnación con la concentración de iones Cu²⁺ y Ni²⁺ deseada.

Una vez optimizado el proceso de metalización, de cara a la obtención de recubrimientos tanto de Cu como de Ni sobre la NFC, y con el objeto de determinar la viabilidad para conseguir la aleación Ni_xCu_y, se llevaron a cabo estudios previos utilizando muestras de grafito como sustrato. Para ello se realiza el recubrimiento en conjunto de igual modo, tanto para el Cu como para el Ni, que de manera individual, siendo las sales utilizadas Cu(NO₃)₂·3H₂O y Ni(NO₃)₂·6H₂O, respectivamente. Posteriormente se estudiará la reproducibilidad de las condiciones consideradas como óptimas para cada uno de los casos anteriores sobre sustrato de grafito, cuando el sustrato a recubrir sean NFC.

Realizar los blancos de cada uno de los recubrimientos, de Ni y de Cu por separado, permite conocer la morfología característica de cada uno de los depósitos, así como la viabilidad del proceso. Como se puede observar en la *figura 4.66*, la morfología que presentan ambos depósitos es claramente distinta, ya que en el caso de que el recubrimiento sea de Cu (*Fig. 4.66a*), el depósito presenta granos ideomórficos, muy

angulosos (morfología característica del óxido de cobre). Sin embargo, para el caso de que el depósito sea de Ni, éste presenta granos de morfología esférica (*Fig. 4.66b*). Asimismo, se puede observar que los recubrimientos de Cu son más homogéneos y continuos a lo largo de la superficie, favoreciéndose en este caso tanto el mecanismo de nucleación como el de crecimiento, frente a los depósitos de Ni en los que se favorece tan sólo el mecanismo de nucleación, obteniéndose partículas de menor tamaño de grano.

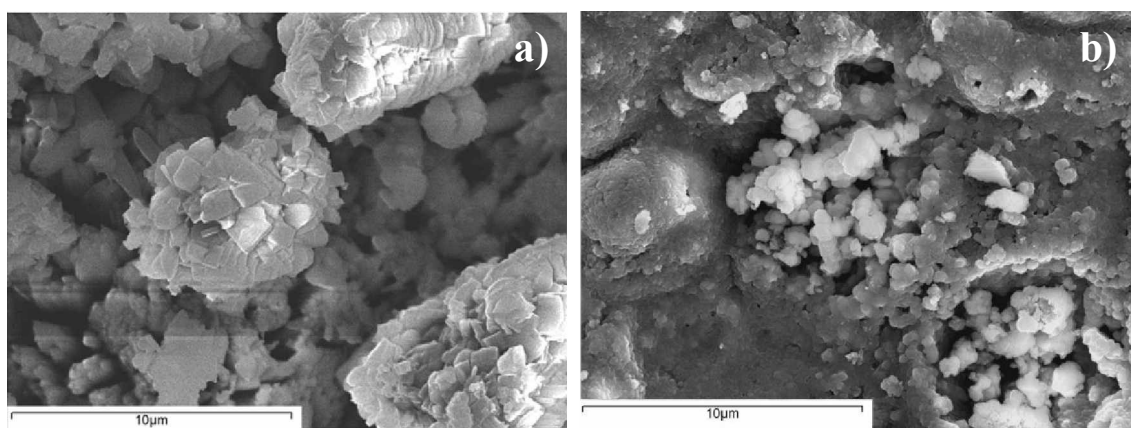


Fig. 4.66. Recubrimientos metálicos obtenidos mediante pirólisis térmica sobre muestras de grafito, siendo estos recubrimientos de: a) Cu^0 y b) Ni^0 .

Una vez garantizada la posibilidad de obtener recubrimientos, tanto de Cu como de Ni por separado se lleva a cabo la obtención de recubrimientos de Ni_xCu_y en proporción 80/20, utilizando grafito como sustrato. Para ello se prepara una disolución de impregnación que contiene tanto $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en proporción 4:1. Como se puede observar en el estudio microestructural realizado (*Fig. 4.67*), se obtiene un recubrimiento sobre la superficie del sustrato formado por la aleación Ni_xCu_y en la proporción deseada, tal y como indica el análisis semicuantitativo llevado a cabo. En cuanto a la morfología que presenta la aleación, se puede apreciar la existencia de diferencias morfológicas apreciables, con respecto a los recubrimientos de Ni y de Cu obtenidos de forma individual. Si comparamos los tres casos, se puede observar que para el caso de la aleación 80/20 la morfología que presenta es intermedia entre las encontradas para cada metal por separado. No obstante no se debe olvidar que se trata de una aleación Ni_xCu_y (80/20), es decir que la proporción de Ni es mucho mayor que la del Cu, por ello la morfología se acerca más a la obtenida para el caso del recubrimiento de Ni, es decir, morfología de grano esférico. Con respecto a la

cuantificación realizada, se puede observar que las proporciones de cada uno de los metales de aleación en el recubrimiento final obtenido, se mantienen, por lo que el control de la concentración de la disolución de impregnación es un parámetro decisivo, ya que controlará la proporción de la aleación, y por tanto determinará las futuras aplicaciones del MC Ni_xCu_y /NFC.

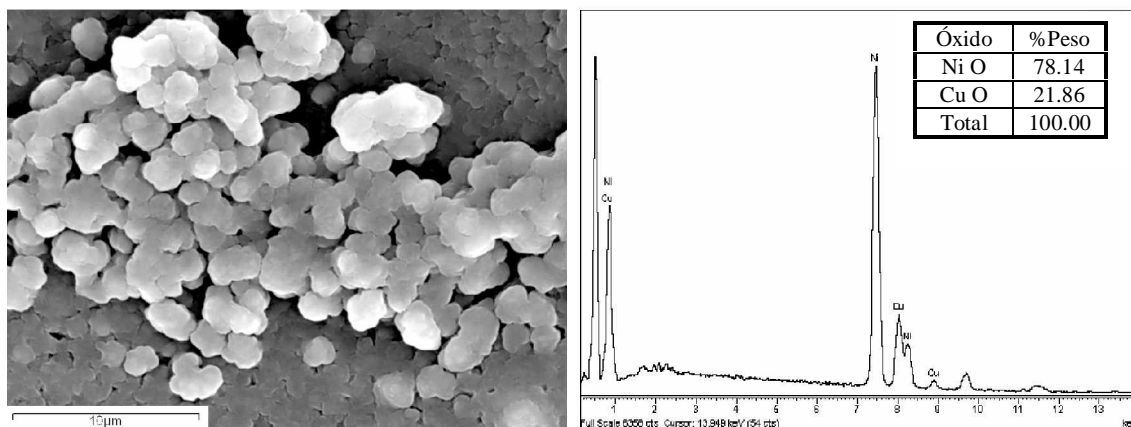


Fig. 4.67. Recubrimientos de Ni/Cu sobre grafito, obtenidos mediante pirólisis térmica utilizando una disolución de impregnación preparada con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4:1).

4.6.2. Obtención de aleación Ni_xCu_y sobre NFC

A partir de los resultados obtenidos utilizando grafito como sustrato para ambos metales por separado, se pretende determinar la viabilidad de la obtención de la aleación Ni/Cu sobre NFC, utilizando para ello una disolución de impregnación que contenga sales de ambos metales ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de concentración total 0.12M, en distintas proporciones 80/20, 70/30, 50/50, 30/70 y 20/80, ya que esta proporción de recubrimiento permite obtener depósitos con un estricto control de la proporción de cada uno de los metales según la concentración utilizada.

Con el fin de evaluar la influencia que tiene el contenido de cada metal en la morfología de los recubrimientos se realiza el estudio comparativo entre los extremos, es decir, se analizan en conjunto las aleaciones 80/20 y 20/80, 70/30 y 30/70 y por último 50/50. Del estudio microestructural llevado a cabo sobre los recubrimientos se observa que, para el caso en el que la proporción de Ni^{2+} en la disolución de impregnación sea

mayor, el recubrimiento obtenido presenta un menor tamaño de grano, ya que la deposición de Ni^0 está favorecida por un mecanismo de nucleación, no diferenciándose los granos de Cu existentes en el seno del depósito (*Fig. 4.68a*), ya que han quedado embebidos entre las partículas de Ni. Sin embargo, la aleación que ha sido preparada con la mayor concentración de Cu^{2+} presenta un tamaño de grano mucho mayor, viéndose favorecido el mecanismo de crecimiento (*Fig. 4.68b*). Por otro lado cabe destacar que en este caso sí se observa la existencia de nanopartículas de Ni^0 de morfología esférica entre los recubrimientos de Cu^0 .

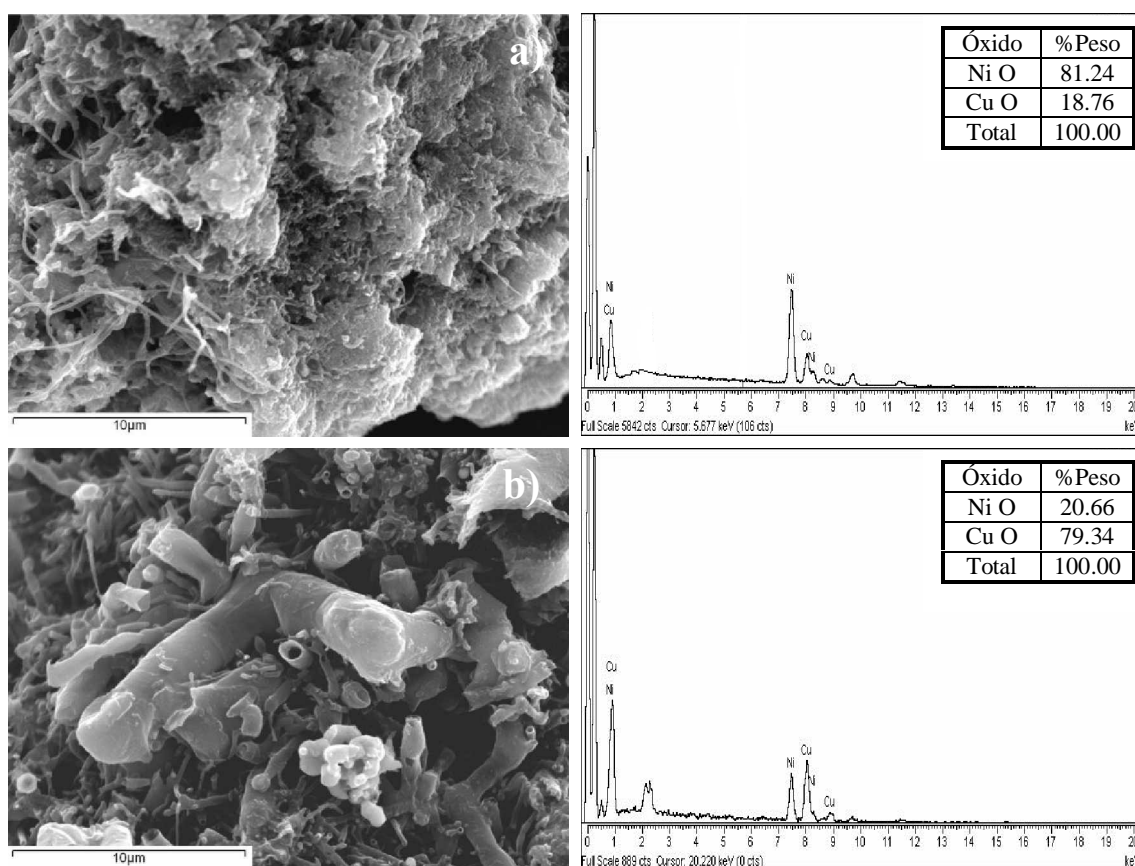


Fig. 4.68. Recubrimientos metálicos obtenidos mediante pirólisis térmica sobre NFC, siendo la composición de la disolución de impregnación $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a) 80/20 y b) 20/80.

En vista de estos resultados cabe destacar que la morfología que presenta cada una de las aleaciones es función de la concentración de cada uno de los iones Ni^{2+} y Cu^{2+} en la disolución de impregnación de partida, siendo en ambos casos homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato a recubrir, las NFC. Por tanto, la aleación 80/20 presentará nanopartículas metálicas ricas en Ni^0 , con morfología esférica y de pequeño

tamaño de grano, siendo de mayor tamaño y de morfología ideomórfica para el caso de la aleación 20/80.

Si establecemos ahora la comparación entre las aleaciones 70/30 y 30/70, se observa la misma tendencia que se ha observado anteriormente, es decir, a medida que aumenta el contenido de Ni^0 aumenta el tamaño de partícula. Como se puede observar en la figura 4.69, la morfología que presentan ambas aleaciones no difieren de manera importante, aún presentando una proporción de metal distinta, si bien se observa que en el caso de la aleación que ha sido preparada con 70% de Ni^{2+} , el tamaño de partícula es mayor que cuando se trata de la aleación 80/20, ya que al aumentar el contenido en Cu se favorece el crecimiento de las partículas de recubrimiento. Sin embargo, se comprueba que en la aleación 30/70 el tamaño de partícula es menor que en la aleación 20/80, viéndose favorecido en este caso el mecanismo de nucleación en detrimento del de crecimiento, siendo más evidente la existencia de nanopartículas esféricas de Ni distribuidas a lo largo de la superficie.

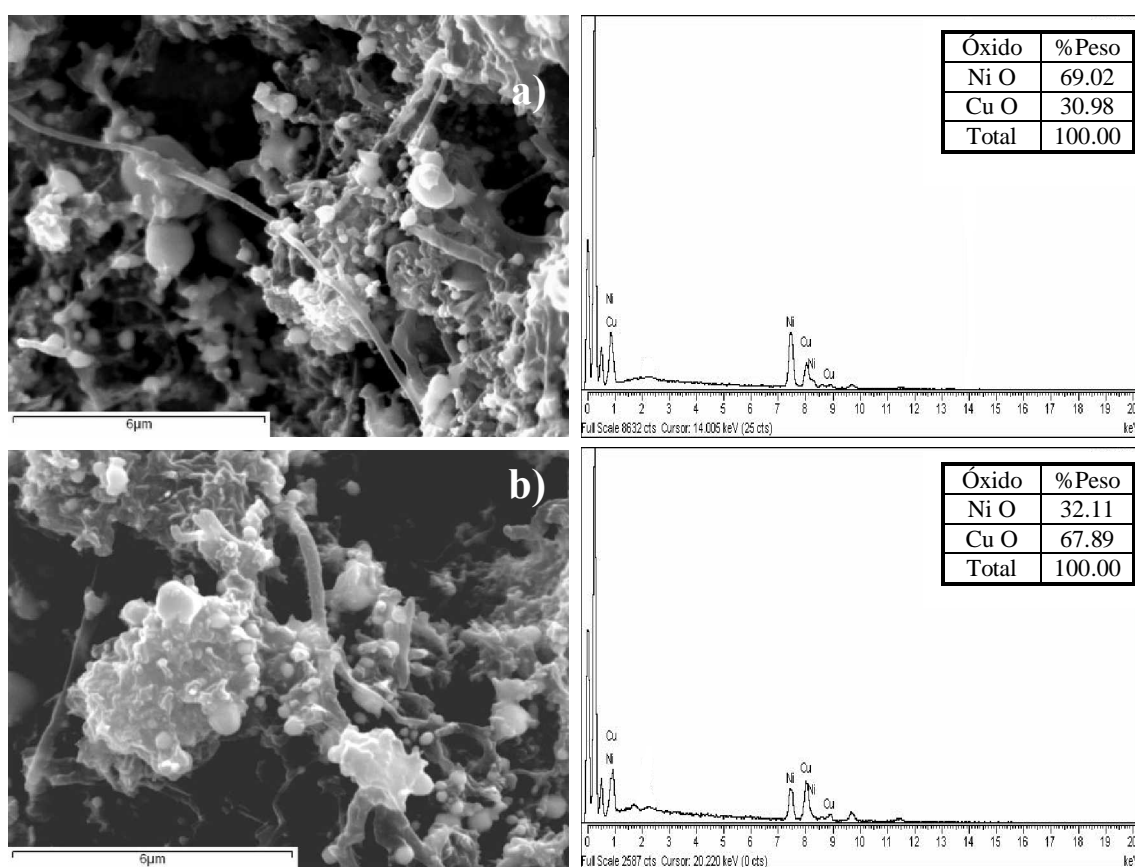


Fig. 4.69. Recubrimientos metálicos obtenidos mediante pirólisis térmica sobre NFC, siendo la composición de la disolución de impregnación $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a) 70/30 y b) 30/70.

En vista de los resultados obtenidos cabe destacar que, a medida que la concentración en el baño de impregnación de ambas sales se aproxima entre si, los recubrimientos que se obtienen presentan una morfología más homogénea a lo largo de la superficie, en cuanto a la distribución del tamaño de grano, perdiéndose tanto la esferoidicidad de las partículas de Ni como el ideomorfismo de las del Cu. Esta tendencia se verifica en el caso de utilizar en la disolución de impregnación una proporción de sales del 50/50.

Como se puede observar en la *figura 4.70*, los recubrimientos obtenidos presentan un tamaño de grano menor al que ha sido obtenido para cualquiera de las otras aleaciones estudiadas, así como una menor formación de agregados de nanopartículas, puesto que la formación de éstas disminuye a medida que aumenta la concentración de Ni^{2+} en el baño de impregnación.

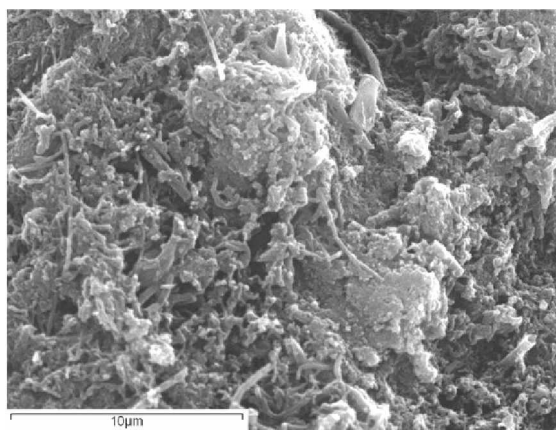


Fig. 4.70. Recubrimientos metálicos obtenidos mediante pirólisis térmica sobre NFC, siendo la composición de la disolución de impregnación $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 50/50

Con el fin de comprobar si, mediante la técnica de pirólisis térmica, se han obtenido recubrimientos metálicos formados por la aleación y no por una mezcla en estado sólido de nanopartículas de Cu y Ni, se ha llevado a cabo el análisis mediante difracción de rayos X, tanto de las muestras oxidadas, ya que los óxidos serán los precursores de la solución sólida, como de las muestras reducidas. Como se puede observar en la *figura 4.71*, en todos los casos se produce la formación de un recubrimiento formado tanto por NiO, como por CuO, clara evidencia de que el recubrimiento se encuentra en toda la superficie, de forma continua y homogénea. Por lo tanto, los iones adsorbidos en la superficie de las NFC se han oxidado formando un recubrimiento compuesto por una mezcla de NiO, el cual difracta en los planos (021), (202) y (024), y CuO, identificando sus planos cristalinos (11-1) y (111). Asimismo, se puede observar que al disminuir la proporción de Ni de la aleación aumenta el óxido de cobre, siendo destacable el hecho de que para concentraciones con mayor proporción de Ni que de Cu, la presencia de dicho óxido es perfectamente apreciable, principalmente para el caso de la muestra

70/30, ya que el Cu presenta una mayor avidez por el oxígeno que el Ni. Cabe destacar que para el caso de la aleación 50/50, la presencia de NiO y CuO, es muy similar, ya que se trata de una situación de equilibrio, puesto que ambos se encuentran en la misma proporción en la disolución de impregnación. Si bien es cierto, que no en todos los casos el grado de recubrimiento es el mismo, será tras la etapa de reducción con la aparición de la aleación Ni_xCu_y sobre la superficie del sustrato, cuando se pueda determinar de manera más objetiva qué proporción de aleación proporciona un depósito continuo, homogéneo y uniforme.

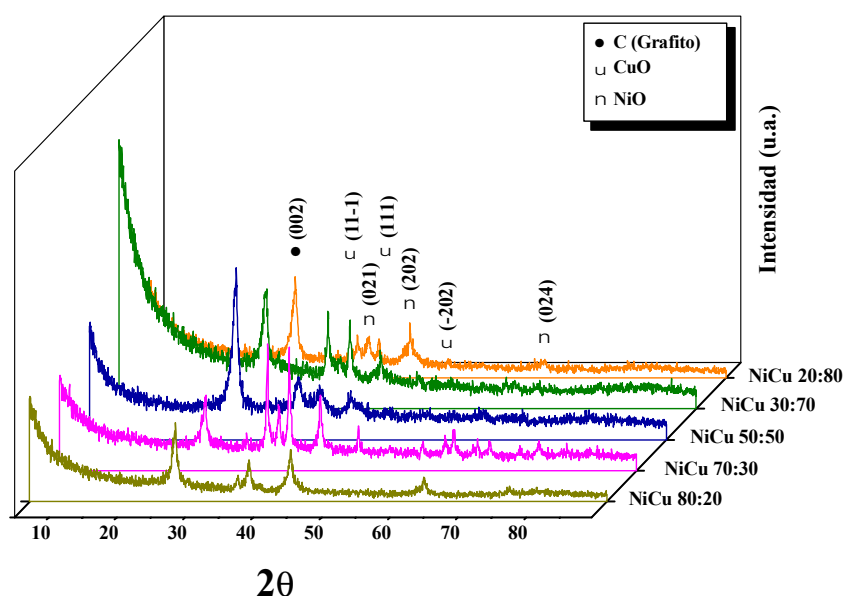


Fig. 4.71. Difracción de rayos X de NFC recubiertas con los óxidos precursores de la aleación Ni_xCu_y en función de la proporción de cada uno de los metales en la disolución de impregnación.

Llevar a cabo la etapa de reducción de los recubrimientos obtenidos, supone la formación de una solución sólida Ni_xCu_y a partir de los óxidos precursores de cada uno de los metales. Como se puede observar en el análisis de difracción de rayos X (Fig. 4.72), en todos los casos se ha formado la aleación Ni_xCu_y , si bien es cierto que para las aleaciones 80/20 y 20/80 se obtiene un recubrimiento totalmente libre de óxido, evidencia de que la reducción ha sido completa. Para el caso de las aleaciones 70/30, 50/50 y 30/70 la reducción no se ha conseguido totalmente, ya que se pueden observar restos de óxido en el recubrimiento final, siendo los planos de difracción detectados para el caso del CuO (-111) y (111) y para NiO (002). Este hecho se debe a que en estos

casos, como se observó en los estudios microestructurales, tiene lugar la formación de agregados, hecho que impide que la reducción se realice de manera completa, ya que estos clusters dificultan la transferencia de calor de manera uniforme a lo largo de la superficie, causando por tanto, un gradiente térmico dentro de las muestras. Sin embargo, para el caso de las aleaciones 80/20 y 20/80, no se detecta la existencia de los óxidos precursores, ya que en estos casos la formación de agregados es menor que para otras concentraciones, favoreciendo por tanto, la transferencia de calor, distribuyéndose la temperatura de manera uniforme a lo largo de toda la superficie del material, capaz de llevar por completo, en las condiciones de tiempo utilizadas, al estado metálico los óxidos tanto de Ni como de Cu. Resultados similares se obtienen en el caso de que la aleación se forme a partir de la disolución de impregnación de concentración $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 50/50, si bien se observa que el recubrimiento es mayor ya que existe un mayor número de iones de cada metal adsorbidos en la superficie susceptibles de formar parte del recubrimiento, siendo los planos cristalinos detectados para la aleación Ni_xCu_y de estequiometría 1:1 (111), (200) y (220).

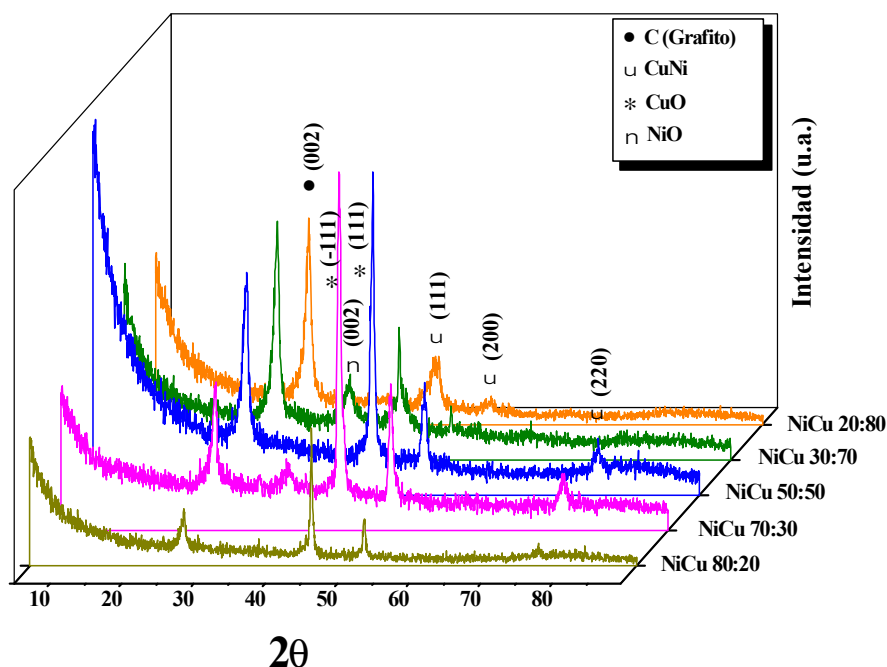


Fig. 4.72. Difracción de rayos X de NFC recubiertas con la aleación Ni_xCu_y , en función de la proporción de cada uno de los metales en la disolución de impregnación.

En vista de estos resultados cabe destacar que se ha conseguido obtener recubrimientos metálicos formados por la aleación Ni_xCu_y con la composición deseada para todos los casos estudiados, en función de la concentración de los iones Cu^{2+} y Ni^{2+} en el seno de la disolución de impregnación mediante la técnica de pirólisis térmica. Asimismo, se puede determinar que para amplios gradientes de concentración entre ambos metales, la microestructura que presenta el recubrimiento obtenido se asemeja más a la morfología que presenta el metal que esté mayoritariamente presente en la disolución, siendo por tanto, esférico si el elemento mayoritario es Ni e ideomórfica si es el Cu. A medida que aumentamos la concentración de uno de los iones en detrimento del otro, el recubrimiento obtenido presenta una morfología intermedia entre la de ambos metales por separado, con un menor tamaño de grano y libre de óxidos precursores de la solución sólida obtenida.

Con el fin de obtener una mayor tasa de deposición sobre las NFC, se ha llevado a cabo la obtención de recubrimientos aumentando el volumen de la disolución de impregnación a igual concentración. De este modo se aumenta el número de iones tanto Ni^{2+} y Cu^{2+} susceptibles de formar parte de la aleación. Para ello se llevó a cabo la obtención de aleaciones 80/20, 50/50 y 20/80, descartando las de 70/30 y 30/70, ya que no aportaban, a priori, información relevante sobre los depósitos obtenidos.

Como se puede observar en el estudio microestructural llevado a cabo (*Fig. 4.73*), los recubrimientos obtenidos son más homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato, no existiendo en ninguno de los casos NFC sin recubrir. Asimismo se observa que a medida que aumenta el contenido de Cu en el seno de la disolución de impregnación, el tamaño de partícula obtenido es mayor, encontrando partículas de hasta $1.5\mu\text{m}$, siendo más abundante en el seno del recubrimiento la formación de agregados metálicos que actúen como cementante de cara a llevar a cabo el procesado del material por vía pulvimetalúrgica. En el caso de que la disolución de impregnación se haya realizado con una concentración de 50/50, se observa que a diferencia de los otros casos, la distribución en cuanto al tamaño de partícula es mejor, presentando prácticamente en su totalidad un tamaño de entre 0.25 y $0.5\mu\text{m}$, lo que indica que a priori, es la que mejores prestaciones a nivel de propiedades va a presentar.

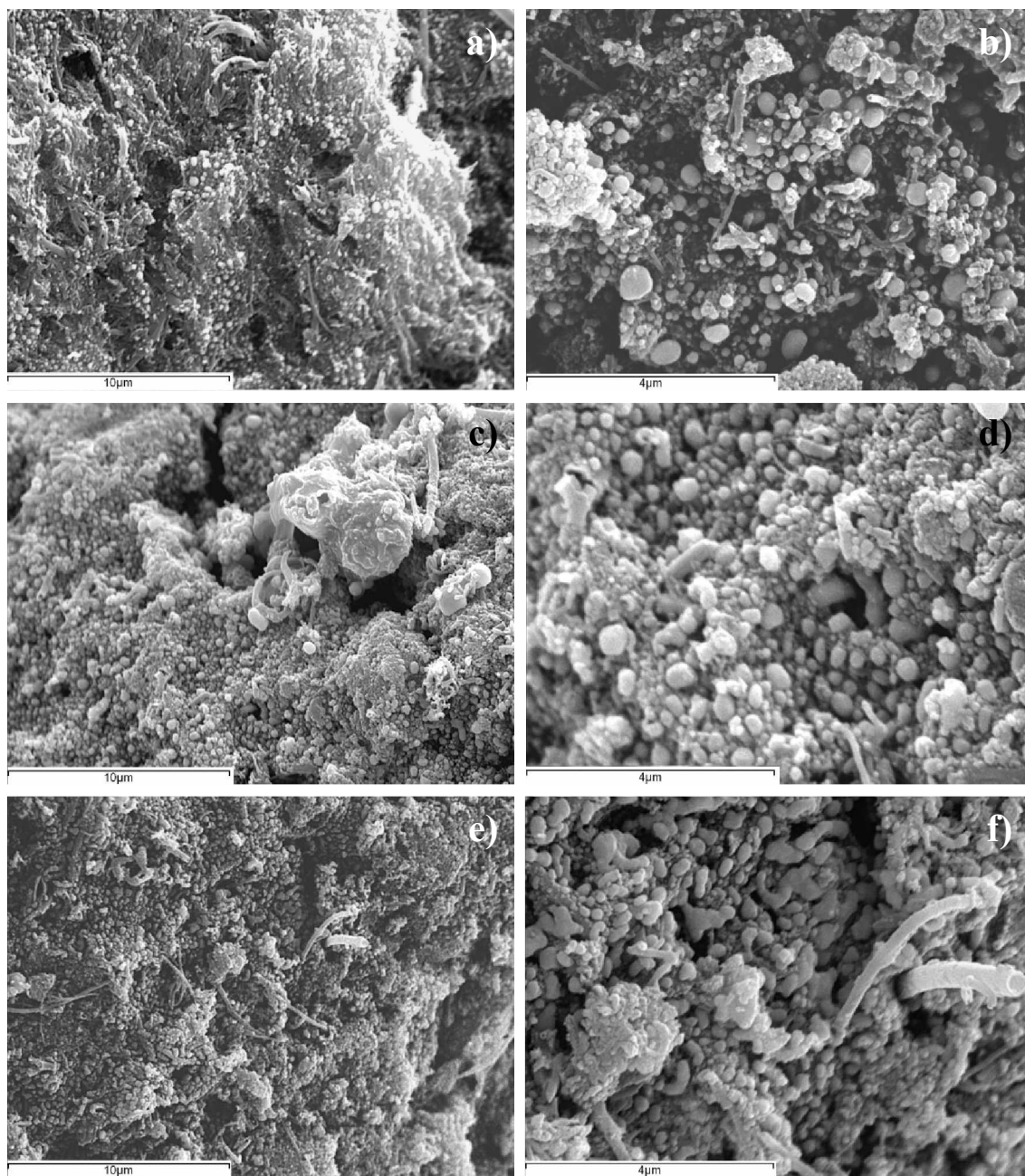


Fig. 4.73. Recubrimientos metálicos obtenidos mediante pirólisis térmica sobre NFC, aumentando el volumen de la disolución de impregnación, siendo la composición $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a) y b) 20/80, c) y d) 50/50 y e) y f) 80/20.

Se puede afirmar que se ha obtenido un recubrimiento formado por la aleación Ni_xCu_y continuo, homogéneo y uniforme a lo largo de toda la superficie del sustrato. En cuanto a la elección de la aleación más adecuada, cabe destacar que no se puede decir a priori cual de las muestras estudiadas es la más adecuada, ya que las propiedades finales del material dependerán en gran medida de la proporción de cada uno de los metales dentro de la aleación. Así, en cuanto a las propiedades mecánicas se puede decir que las

aleaciones de Ni_xCu_y son dúctiles en todo el rango de composiciones, y a medida que aumenta la proporción de níquel se produce un mayor grado de endurecimiento por solución sólida, pero manteniendo su elevada ductilidad. En cuanto a las propiedades eléctricas de la aleación Ni_xCu_y , el níquel aumenta la resistividad eléctrica del material de manera que por ejemplo, una aleación 45%Ni/55%Cu tiene una alta resistencia pero posee un extremadamente bajo coeficiente de resistividad térmica [266]. Estas diferencias en las propiedades termoeléctricas en función de la aleación que se trate, hace que determinar cual de las aleaciones será la que mejor se comporte, dependerá de la futura aplicación del MCMM.

El análisis mediante difracción de rayos X (Fig. 4.74) indica que se ha formado en todos los casos la aleación Ni_xCu_y identificándose los planos cristalinos (111), (200) y (220). Asimismo se observa que tan sólo en el caso de que la disolución de impregnación contenga un alto porcentaje de iones Cu^{2+} , el recubrimiento obtenido presenta el óxido precursor CuO, el cual no ha sido eliminado durante la etapa de reducción, formándose en gran medida por la elevada avidez que presenta el Cu por el oxígeno del medio, siendo los planos de difracción identificados (11-1) y (111).

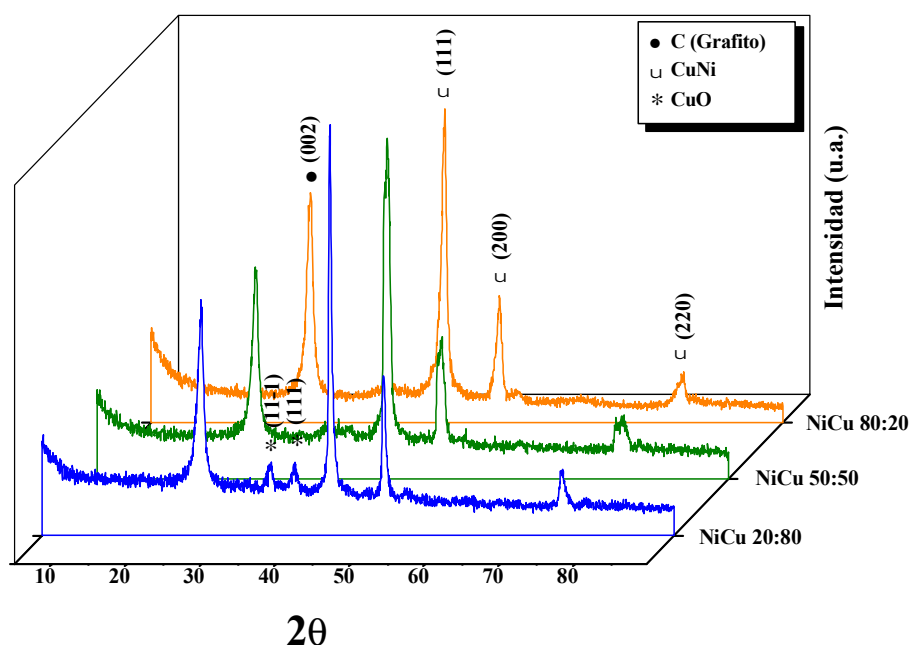


Fig. 4.74. Difracción de rayos X de NFC recubiertas con la aleación Ni_xCu_y en función de la proporción de cada uno de los metales en la disolución de impregnación llevando a cabo el aumento del volumen de la misma a igualdad de concentración.

En vista de todos los resultados obtenidos se puede concluir que se ha conseguido optimizar el proceso de recubrimiento mediante la técnica de pirólisis térmica, desde el punto de vista obtener depósitos metálicos formados por la aleación Ni_xCu_y , con una proporción distinta y controlada de metales, lo que hace de esta técnica una buena alternativa de cara a obtener materiales compuestos NFC/Me a la carta, en función de las futuras aplicaciones del mismo, tanto desde el punto de vista mecánico como térmico. Además cabe destacar la viabilidad económica que frente al método de electroless supone la técnica de pirólisis térmica, ya que no sólo se disminuye el número de etapas del proceso, con el ahorro de tiempo que ello supone, sino que además permite obtener el MCMM in situ, con recubrimientos formados por una aleación metálica, que en el caso del método de electroless, no ha sido conseguido. Por otro lado, los depósitos obtenidos están prácticamente exentos de óxidos precursores y presentan un tamaño de partícula menor que el que se obtendría por la técnica de electroless, así como una distribución más homogénea a lo largo de la superficie.

4.7. Procesos pulvimetalúrgicos

En este capítulo, se ha llevado a cabo la búsqueda de las condiciones óptimas de consolidación del material compuesto Me (o aleación)/NFC aplicando, para este fin, un proceso pulvimetalúrgico. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en capítulos anteriores respecto a la formación de recubrimientos de naturaleza metálica, tanto aplicando la técnica de electroless como la de pirólisis térmica, se ha realizado el estudio pulvimetalúrgico tan sólo para el caso de que el metal que forma parte del depósito sea Cu. Este hecho se debe a que, si bien es cierto que aplicando ambas técnicas de recubrimiento se han obtenido depósitos de Ni(o Ni-P), tanto el espesor como el tamaño de grano y su distribución a lo largo de la superficie del sustrato no son los adecuados como para actuar de cementante entre las partículas del mismo, por lo que no nos aseguraría una transferencia de carga continua a lo largo del material compuesto consolidado en el caso de ser solicitado mecánicamente. Además, en el caso de que el material sea obtenido aplicando la técnica de electroless, existe una dificultad añadida, la reproducibilidad del proceso, debido a la facilidad que tiene el baño de metalización de desnaturalizarse durante el proceso de recubrimiento.

4.7.1. Ensayos previos

Con el fin de llevar a cabo la consolidación de un material compuesto Cu/NFC obtenido por vía electroless, ya que se ha observado que es la técnica que mejor tasa de deposición ofrece, así como que presenta un tamaño de partícula adecuado para este tipo de método de procesado, se ha realizado un estudio preliminar. Con el fin de optimizar cada una de las etapas implicadas en el proceso pulvimetalúrgico, se lleva a cabo el estudio de cada una de ellas, utilizando Cu electrolítico como material de partida. De este modo se evaluará la influencia de las condiciones de presión y temperatura en la matriz, ya que si bien el material compuesto presenta una alta proporción de C, éste no se verá afectado por ninguna de ellas, por lo que tan sólo será función de la concentración de Cu en el seno del material.

El estudio microestructural realizado sobre el polvo de Cu electrolítico utilizado como material de partida, empleado en el estudio previo de las condiciones óptimas del proceso pulvimetalúrgico, presenta una morfología dendrítica con partículas de distinto

tamaño como se puede observar en la *figura 4.75*. Con el fin de determinar la distribución del tamaño de partículas, que presenta el material de partida, se ha llevado a cabo un estudio de la misma. Según muestra la gráfica de la distribución de tamaño de partícula metálica se puede comprobar que, su tamaño medio es del orden de $10\ \mu\text{m}$, de modo que en función del tamaño de partícula y de la morfología del mismo se puede determinar la densidad aparente, que para el caso particular del Cu electrolítico de partida utilizado será de 2.99g/cm^3 .

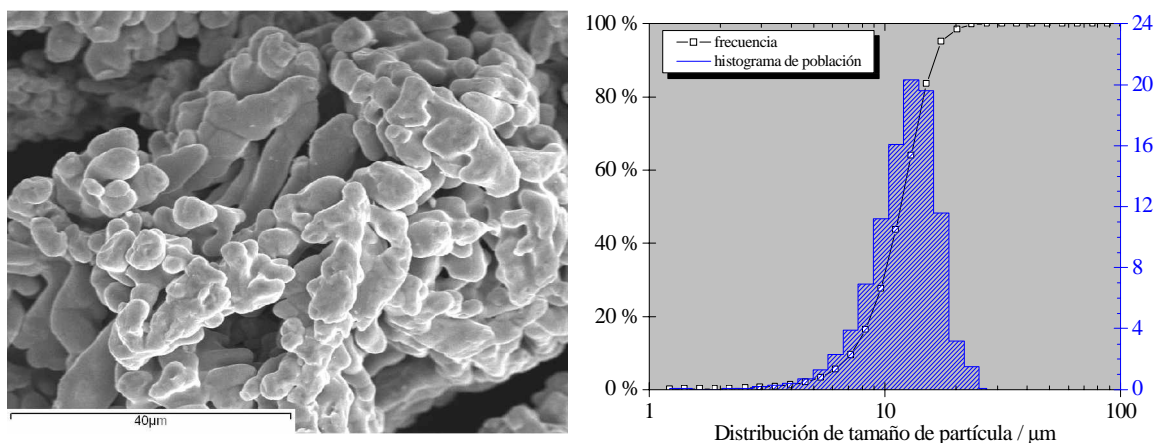


Fig. 4.75. Morfología y distribución del tamaño de partículas de Cu electrolítico utilizado como matriz para determinar las condiciones óptimas del proceso pulvimetalúrgico.

4.7.1.1. Influencia de la limpieza en la etapa de compactación

El valor de densidad de compactación depende, tanto de la presión de compactación como de otras variables, como puede ser el tamaño de partícula. Según la curva de compactación para distintos metales [267] la densidad alcanzada para el polvo de Cu en el caso de que la presión aplicada sea de 400MPa es de aproximadamente $7,6\text{ g/cm}^3$, correspondiente a una densificación del 85% respecto del valor teórico (8.96 g/cm^3). Con el fin de comprobar si estos valores son reproducibles aplicando Cu electrolítico de morfología irregular del que se parte, se han realizado muestras aplicando una presión de compactación uniaxial de 400 MPa .

Para ello se obtuvieron compactos en verde llevando a cabo la limpieza del Cu electrolítico de partida o sin ella. Como se puede observar en la *figura 4.76*, en el caso de que las muestras no hayan sido sometidas a un proceso de limpieza, la densidad

obtenida tiene un valor medio de 7.75g/cm^3 presentando una fuerte dispersión respecto al valor medio en torno a un 4%. Sin embargo, las muestras compactadas que han sido previamente limpiadas con acetona, si bien disminuyen el valor de la densidad 7.65g/cm^3 , se consigue una mejora, puesto que la dispersión que presentan respecto al valor medio es tan sólo del 1%. En vista de estos resultados se puede concluir que los valores de densidad del compacto en verde obtenidos son entorno a un 84-86% inferiores al valor teórico, si bien se encuentran dentro del rango de la densificación obtenida en otros estudios previos.

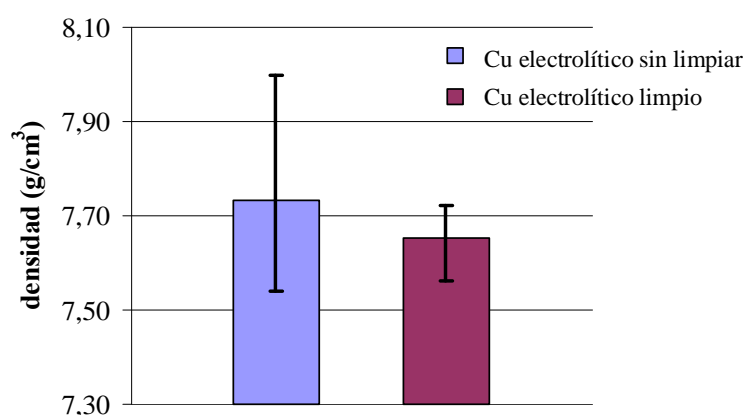


Fig. 4.76. Efecto de la limpieza del polvo de Cu frente a la densidad del compactado.

Con el fin de determinar la influencia que tiene el proceso de limpieza previo a la etapa de compactación del material de partida, se ha llevado a cabo la sinterización de las muestras compactadas a 400MPa, a 850°C durante 4h dentro de un crisol al que se ha añadido C activo, con el fin de generar una atmósfera reductora. Las muestras se han enfriado en el horno hasta una temperatura de 500°C , a partir de la cual se han sacado y han sido enfriadas al aire. Como se puede observar en la *figura 4.77* en la cual se muestra la sección longitudinal a la dirección de aplicación de carga, en el caso de que el material de partida no haya sido sometido a la etapa previa de limpieza, se generan en el interior cavidades de tamaño considerable teniendo en cuenta el espesor del compacto (*Fig. 4.77a*). Llevar a cabo la limpieza del material supone una mejora respecto a los resultados anteriores, ya que se elimina por completo la existencia de porosidad (*Fig. 4.77b*), lo que unido a la pequeña dispersión que se consigue en la densidad media del compacto en verde, se considera necesario aplicar esta etapa previa, ya que la causa

principal de la existencia de porosidad se debe a la expansión de gases creados en el interior del material por la existencia de impurezas.

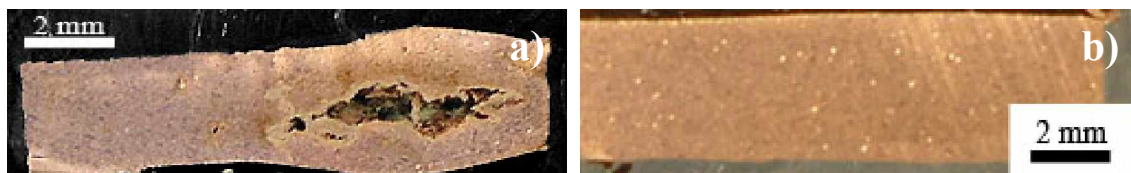


Fig. 4.77. Corte longitudinal de muestras de Cu compactado a 400 MPa y sinterizados a 850°C durante 4h en atmósfera reductora, estando el Cu electrolítico: a) sin limpiar y b) sometido a proceso de limpieza con acetona.

Se ha realizado el estudio microestructural de la grieta observada en las muestras obtenidas sin llevar a cabo la etapa de limpieza previa del material de partida. En el interior de la grieta, la compactación de las partículas dendríticas no ha sido completa ya que se distinguen partículas con esta morfología parcialmente soldadas entre sí, como se puede observar en la figura 4.78.

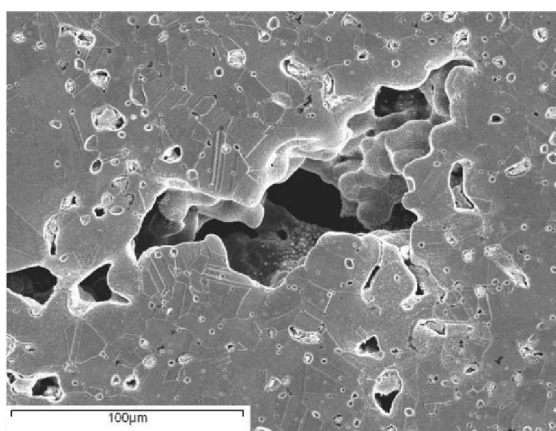


Fig. 4.78. Detalle de la grieta observada en el corte longitudinal de la muestra de Cu electrolítico sin limpiar, compactado a 400MPa y sinterizados a 850°C durante 4h en atmósfera reductora.

Este hecho indica, que llevar a cabo la etapa de compactación a 400MPa, a priori, resulta ser una carga insuficiente para la soldadura total del material de partida, generándose una acumulación de gas inherente al propio proceso, y durante la etapa de sinterización, los gases se expanden creciendo el tamaño del poro inicial.

4.7.1.2. Influencia del tiempo y temperatura en la etapa de sinterización

Con el fin de obtener las condiciones óptimas de la etapa de sinterización se han llevado a cabo ensayos variando, tanto la temperatura como los tiempos necesarios para consolidar las muestras de Cu compactadas. El objetivo del proceso de sinterización consiste en obtener un material consolidado con una mayor densidad que la que es obtenida posteriormente a la etapa de compactación, llegando a obtener materiales con

una densificación de hasta el 97% respecto del valor teórico [267], con el fin de alcanzar las propiedades en volumen que presenta el metal. Con el fin de reproducir estos valores de densificación, se ha llevado a cabo el proceso de sinterización en un horno de vacío introduciendo las muestras en un crisol con C activo, manteniendo la temperatura a 850, 900 y 950°C durante 2 y 4h. En la *figura 4.79* se muestra una comparación entre la densidad adquirida por el compacto en verde y el material sinterizado a distintas temperaturas y tiempos. Como se puede observar, en todos los casos, el valor de la densidad del compacto en verde de Cu es superior a la densificación adquirida por los materiales sinterizados, independientemente de la temperatura y el tiempo. Asimismo se observa que a medida que aumenta tanto el tiempo, como la temperatura a la que se lleva a cabo la sinterización del material, disminuye la densidad, siendo las condiciones consideradas como óptimas 850°C durante 2h.

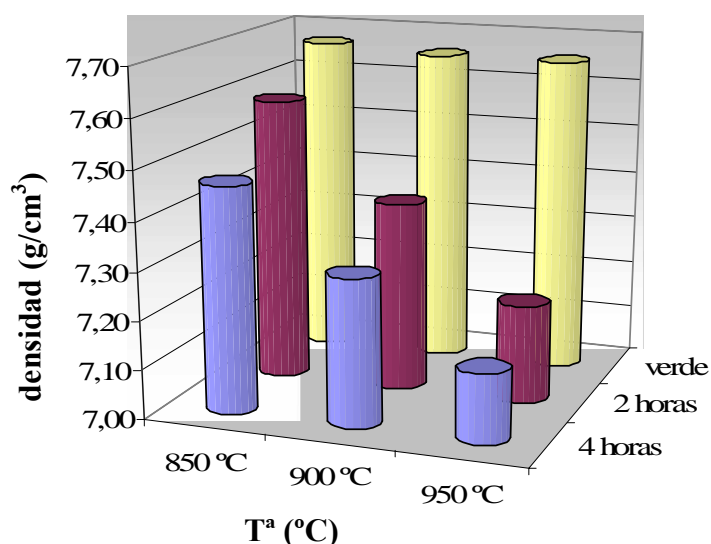
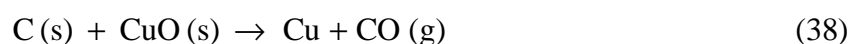
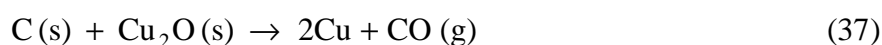


Fig. 4.79. Variación de la densidad del sinterizado en función tanto del tiempo como de la temperatura de la etapa de sinterización.

Llevar a cabo la etapa de sinterización generando alrededor de las muestras compactadas una atmósfera reductora de CO, por la acción del C activo que es introducido en el horno, supone que entre él y el propio material de Cu se generen una serie de reacciones entre el C y las partículas de óxidos de Cu de la superficie:



lo que supone la formación de gases, que pueden quedar ocluidos en el interior del

material, aumentando el volumen del mismo y disminuyendo en consecuencia, la densidad del sinterizado.

Llevar la etapa de compactación aplicando la carga en dirección uniaxial y en frío, supone que en el interior del material va a tener lugar una soldadura en frío por la acción de la presión de compactación aplicada, la cual será mayor a medida que la carga aplicada así lo sea. De este modo, en el interior del material compactado desaparecen los caminos de alta difusión de los gases que hayan podido quedar atrapados en los poros, de manera que durante la etapa de sinterización pueden ocurrir los siguientes fenómenos:

- La presión del gas atrapado en el interior durante la etapa de compactación es suficiente como para deformar los granos y abrirse el poro entre ellos al sinterizar el material (*Fig. 4.80*)

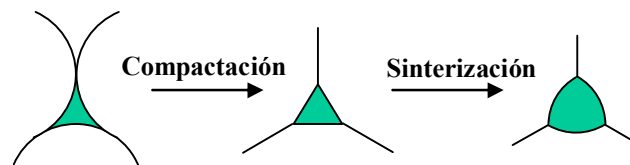


Fig. 4.80. Deformación de la frontera de grano por expansión de los gases atrapados en los poros.

- Si el tiempo o temperatura de sinterización son elevados, puede ocurrir que no sólo aumente el tamaño del poro, sino que éste crezca y se genere la descohesión de los granos implicados, lo cual supondría la aparición de microgrietas en el interior del material (*Fig. 4.81*):

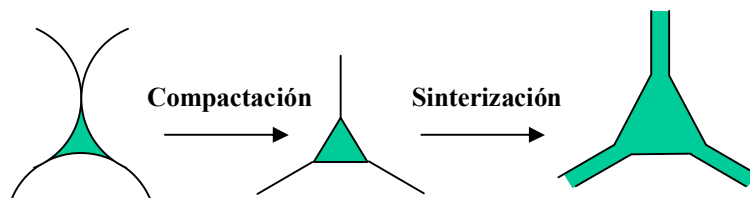


Fig. 4.81. Descohesión granular y aparición de microgrietas por expansión de los gases atrapados en los poros.

El estudio microestructural realizado al compacto en verde muestra que en el interior del material se genera porosidad entre las partículas soldadas en frío por acción de la carga aplicada (*Fig. 4.82a*), así como maclas en el interior de los granos debido a las

tensiones residuales que se generan en los límites de grano por efecto de la presión durante la etapa de compactación. La *figura 4.82b* muestra un claro ejemplo de la expansión del poro durante la etapa de sinterización entre la frontera de 3 granos. Asimismo se puede observar la porosidad intergranular, así como la formación de las maclas en el interior de los granos por efecto de la presión y de la temperatura.

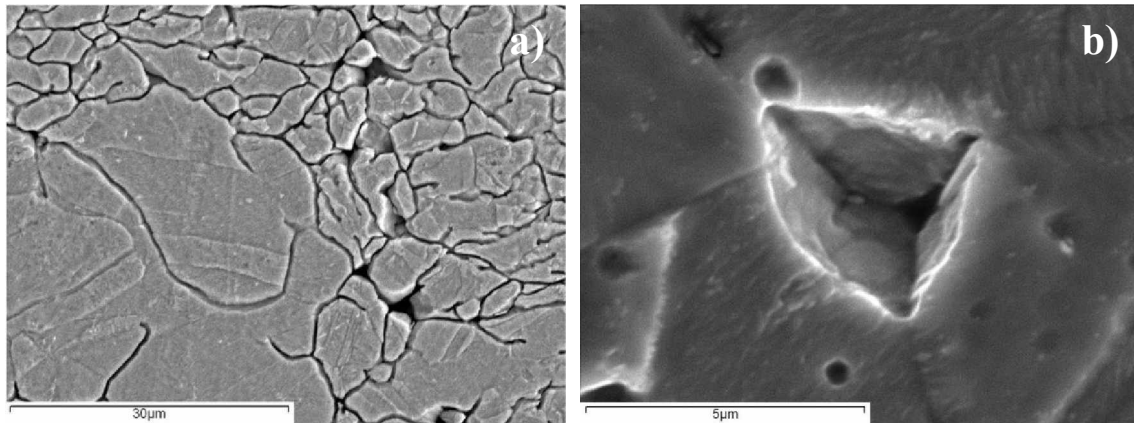


Fig. 4.82b. Microestructura del Cu: a) deformación de la frontera de grano entre las partículas soldadas en frío y b) expansión del poro generado entre tres granos durante la etapa de sinterización.

Con el fin de comprobar si los dos mecanismos propuestos anteriormente respecto al crecimiento de la porosidad en el interior del material durante la etapa de sinterización tiene lugar, se lleva a cabo el estudio microestructural de muestras que han sido tratadas a distintas temperaturas y tiempos. Para ello se ha llevado a cabo el estudio microestructural de muestras que han sido sinterizadas a 850°C durante 2 y 4h y como se puede observar (*Fig. 4.83*), la porosidad generada es tanto inter como intragranular, y a medida que aumenta el tiempo de sinterización, aumenta la formación de poros entre los granos por la expansión de los gases atrapados, siguiendo el patrón propuesto en el primero de los mecanismos descritos anteriormente.

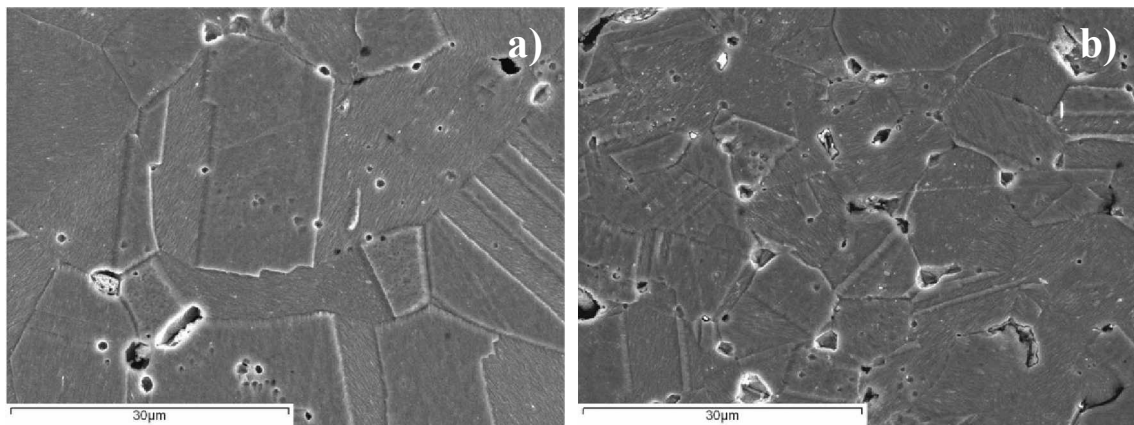


Fig. 4.83. Deformación de la frontera de grano por expansión de los gases atrapados en los poros, llevando a cabo la etapa de compactación a 400 MPa y sinterizado a 850°C durante: a) 2h y b) 4h.

A medida que aumenta el tiempo de sinterización, los poros generados en el interior crecen y los gases se expanden a lo largo de la frontera de grano, llegando a descohesionarlos (*Fig. 4.84*). Asimismo, se observa que a medida que aumenta el tiempo de sinterización, aumenta la fluencia del material por efecto de la temperatura obteniéndose un menor tamaño de grano durante la recrystalización, lo que supone un aumento en la formación de maclas deformadas provocadas por el choque térmico durante el enfriamiento de las muestras a lo largo del tiempo.

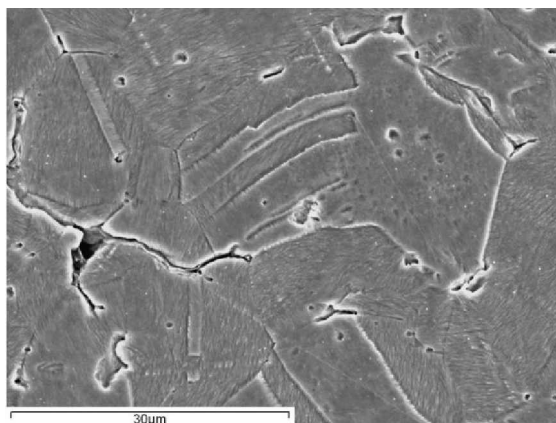


Fig. 4.84. Descohesión granular y aparición de microgrietas por expansión de los gases atrapados en los poro, así como la formación de maclas deformadas, llevando a cabo la etapa de compactación a 400 MPa y sinterizado a 850°C durante 2 h.

En función de los resultados obtenidos en cuanto a la microestructura de los materiales sinterizados a distintas temperaturas y tiempos, llevando a cabo la etapa de compactación a 400MPa, se puede concluir que después de la etapa de sinterización las muestras sufren un aumento del volumen relativo respecto al valor del compacto en verde, debido a la expansión de los gases atrapados en el interior del material por cualquiera de los dos mecanismos propuestos. Estableciendo una comparación entre los valores de dicho volumen, en función tanto de las temperatura como del tiempo aplicados en la etapa de sinterización, se puede concluir que, a igualdad de temperatura, a medida que aumenta el tiempo de sinterización, aumenta el volumen de los poros en el interior del material, favoreciéndose el mecanismo de deformación de la frontera de grano. Sin embargo, para el mismo tiempo llevando a cabo la variación de la temperatura de sinterización, el aumento de volumen se debe a un efecto sinérgico entre el mecanismo de deformación de la frontera de grano, y de la expansión de los gases a lo largo de los límites de grano provocando la descohesión de los mismos (*Fig. 4.85*).

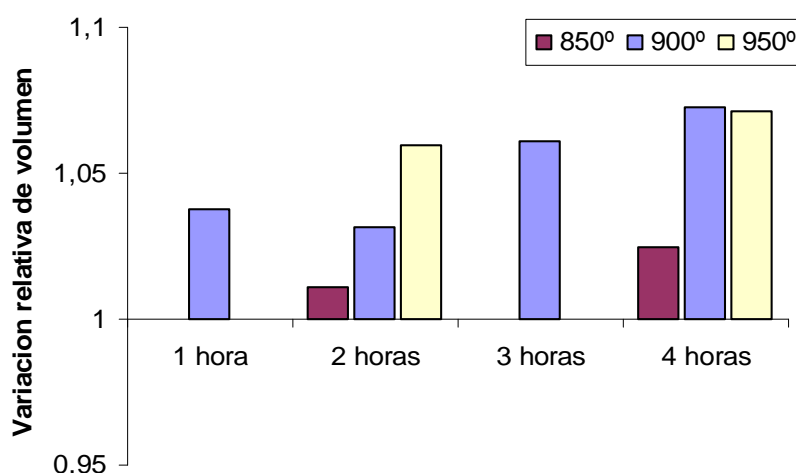


Fig. 4.85. Variación relativa de volumen del sinterizado respecto del verde en función del tiempo y la temperatura.

En vista de estos resultados se considera que las condiciones óptimas de sinterización son llevar a cabo esta etapa a 850°C durante 2h, puesto que aplicando estas condiciones, cabe pensar a priori que es de las estudiadas la que menor porosidad interna genera.

4.7.1.3. Influencia de la presión de compactación en la densidad del material sinterizado

Con objeto de evaluar la influencia de la presión de compactación, tanto en los valores de densidad del compacto en verde como en los obtenidos después de llevar a cabo la etapa de sinterización, se han compactado muestras aplicando una carga durante la etapa de compactación en el intervalo de presiones de 100 y 1000MPa. De este modo se podrá determinar a partir de que valores se obtiene la mayor densificación posible, tanto en una etapa como en la otra. Las condiciones de sinterización aplicadas han sido las consideradas como óptimas en función de la porosidad interna del material y de los valores de volumen relativo que han sido estudiados anteriormente. Como se puede observar en la *figura 4.86*, para valores inferiores a 500MPa, la densidad del material sinterizado es superior a la del compacto en verde, por lo que los gases atrapados en el interior del material fluyen a través de los canales que han quedado entre las partículas soldadas en frío, disminuyéndose por tanto la porosidad en el interior del material. Sin embargo, para valores superiores se produce una inversión en los valores de densidad, siendo mayor la densidad del compacto que la del material sinterizado, lo que hace

pensar que aplicar mayores presiones de compactación supone un aumento de la microporosidad entre las partículas del material, de modo que durante la etapa de sinterización estas partículas coalescen, formando poros de mayor tamaño, y que por razones estérica no pueden fluir y, por lo tanto, quedan atrapados en el interior. Asimismo se observa que a partir de 600MPa, tanto los valores de densidad del compacto como del material sinterizado se mantienen constantes, siendo la densidad de este último un 13% inferior a la obtenida para el verde.

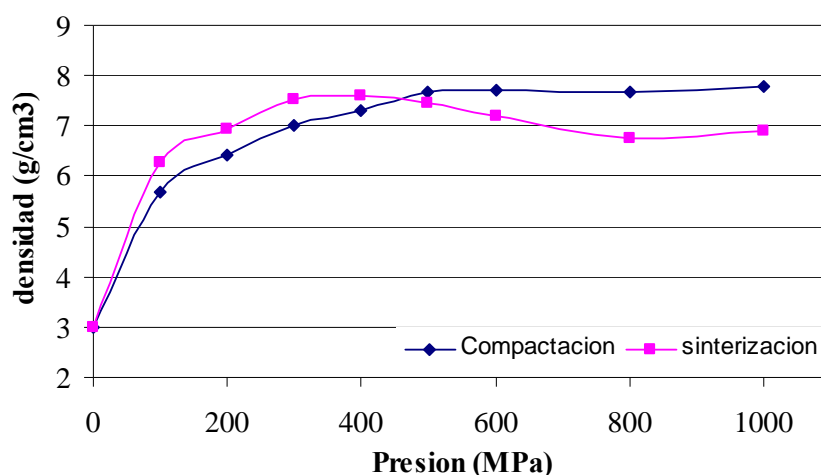


Fig. 4.86. Densidades del material compuesto compactado y sinterizado en función de la presión de compactación.

Por esta razón se descarta la utilización de altas cargas para llevar a cabo la etapa de compactación, considerando como óptimo llevar a cabo el proceso pulvimetalúrgico a 400MPa de presión de compactación y 850°C durante 2h en atmósfera de vacío para la etapa de sinterización.

4.7.2. Pulvimetalurgia de material compuesto Cu/NFC

En apartados anteriores se ha llevado a cabo la obtención de recubrimientos de Cu, Ni y Ni_xCu_y sobre NFC, utilizando dos técnicas de deposición, una por vía química como el electroless y otra, térmica como la pirólisis. De todos los materiales compuestos Me/NFC que han sido obtenidos se selecciona como material para realizar el estudio pulvimetalúrgico el compuesto Cu/NFC obtenido mediante la técnica de electroless, ya que se ha observado que éste proporciona unos recubrimientos homogéneos y continuos

a lo largo de la superficie, con un alto porcentaje de Me en el seno del material compuesto, con un tamaño de grano adecuado como para la matriz de este material actúe como cementante. Por esta razón se lleva a cabo el estudio de la consolidación del material Cu/NFC, no realizándose para los materiales obtenidos mediante pirólisis térmica, ya que si bien los recubrimientos obtenidos son homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato, el porcentaje en C es muy alto respecto al del metal, no siendo éste suficiente como para consolidar el material y después de la etapa de sinterización se desmorona.

Para el caso del material compuesto Ni-P/NFC obtenido mediante la técnica de electroless, si bien se obtienen de igual modo depósitos homogéneos y continuos a lo largo de la superficie, con una tasa de deposición óptima para futuras aplicaciones, se descarta debido a la dificultad que existe a la hora de reproducir las condiciones consideradas como óptimas a escala industrial. Durante la etapa de metalización, se debe llevar un control exhaustivo de parámetros tales como temperatura y pH, con el fin de evitar la desnaturalización del baño, así como que a escala industrial, el producto final tiene un alto coste de fabricación debido a la necesidad de utilizar en el baño de activación PdCl_2 .

Con el fin de obtener un material compuesto Cu/NFC consolidado por vía pulvimetalúrgico se aplican, a priori, las condiciones consideradas como óptimas obtenidas cuando el material de partida es Cu electrolítico, para ello llevar a cabo el proceso de compactación aplicando distintos valores de carga y la sinterización a 850°C durante 2h. Estudios previos realizados [268] sobre la sinterización de MC de matriz Cu con fibra de C indican que se produce una disminución de la densidad del compacto en verde a medida que aumenta el porcentaje en peso de fibra de carbono en la mezcla. Asimismo se observa que llevando a cabo la etapa de compactación a 690MPa y el proceso de sinterización en una mufla empleando grafito en polvo para crear la atmósfera reductora, el material sinterizado presenta una densidad un 9% menor que la obtenida durante la compactación (*Fig. 4.87*)

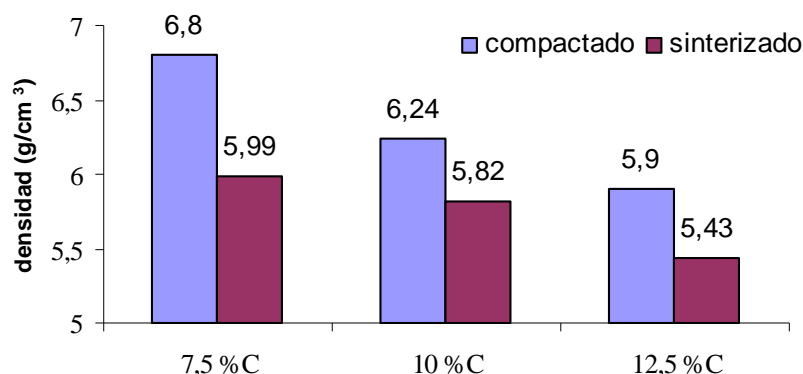


Fig. 4.87. Densidad vs. Porcentaje de fibra de carbono en sinterización de MC Cu/C [268].

Para llevar a cabo el proceso pulvimetalúrgico del material Cu/NFC se han realizado estudios sobre la influencia del porcentaje de Cu en el compuesto, en función de la carga de compactación aplicada, utilizando para ello los materiales compuestos Cu/NFC obtenidos, cuando en el baño de metalización se utilizan concentraciones de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de 0.04, 0.06, 0.08 y 0.12M. Posteriormente, y atendiendo a los resultados obtenidos del estudio de la etapa de compactación, se lleva a cabo la etapa de sinterización utilizando el material Cu/NFC obtenido usando la disolución de 0.06M. Asimismo, se estudio la influencia de someter al material a una etapa de reducción a 550°C durante 2h en atmósfera Ar/H₂ al 10% previa al proceso pulvimetalúrgico y fueron analizados los factores que intervienen en los procesos de compactación y sinterización del material compuesto Ni_xCu_y/NFC, obtenido previamente por el proceso de pirólisis térmica.

4.7.2.1. Estudio de la compactación del material compuesto Cu/NFC

Se ha llevado a cabo el estudio de la etapa de compactación utilizando como material de partida Cu/NFC obtenido mediante la técnica de electroless, con distintos porcentaje de Cu en ellos, con el fin de estudiar la viabilidad de este material de cara a una aplicación a nivel industrial. En la *tabla IV.II*, se muestra el tanto por ciento en peso así como en volumen de NFC, y los valores de densidad aparente y teórica que a priori presentan cada uno de los materiales utilizados en este estudio.

Tabla IV.II. Valores de porcentaje, en peso y en volumen, y de densidad, de los recubrimientos obtenidos en función de la concentración del baño de metalización.

Disolución A de metalización	% peso de C	% Volumen de C	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad teórica (g/cm ³)
1 A (Tipo 1)	35	70	0.7515	4.03
1.5 A(Tipo 2)	20	50	0.7182	5.27
2 A(Tipo 3)	20	45	0.6714	5.25
2.5 A(Tipo 4)	15	40	0.5996	5.87

Como se puede observar, la densidad aparente del material de partida disminuye a medida que aumenta la concentración de Cu²⁺ del baño de metalización empleado, ya que para bajos valores de concentración, las partículas que forman parte del recubrimiento son de morfología ideomórfica, y a medida que aumenta la concentración las nanopartículas metálicas en el seno del material éstas presentan morfología cúbica, reduciéndose el empaquetamiento a medida que aumenta la concentración del baño de metalización.

La densidad teórica, conocida la fracción en peso de las NFC, se puede calcular del siguiente modo:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\sum_i V_i}{\sum_i M_i} = \frac{\sum_i M_i / \rho_i}{\sum_i M_i} = \sum_i \left(\frac{M_i}{\rho_i \sum_i M_i} \right) = \sum_i \frac{f_i}{\rho_i} \quad (39)$$

siendo f_i la fracción en peso de cada componente en el material compuesto, y ρ_i su densidad. (Densidad de las NFC: aprox. 2g/cm³, densidad del Cu: 8,96 g/cm³).

Con el fin de determinar el valor de la presión a aplicar durante la etapa de compactación se ha llevado a cabo la obtención del compacto en verde en el rango de presiones de 100 a 1000MPa, de manera análoga a como se realizó en el caso de utilizar Cu electrolítico como material de partida. En la *figura 4.88* se muestra la variación de la densidad del verde en función de la material compuesto Cu/NFC utilizado, incluyendo los valores para el caso del Cu electrolítico con el fin de poder establecer un comparación entre todos los materiales estudiados. Como se puede observar, a medida que aumenta el contenido de Cu en la matriz del material, los valores de densidad también aumentan, puesto que existe una mayor cantidad de partículas de Cu que al

soldarse en frío otorgan consistencia al material compuesto. Asimismo se observa que si bien para el caso de que el material compactado sea Cu electrolítico, el valor de la carga a partir del cual no se aumenta los valores de densidad es de 500MPa, para el caso del material compuesto Cu/NFC, la carga a aplicar debe ser mayor, siendo 600MPa el valor para el cual se alcanza la máxima densificación independientemente del porcentaje de NFC presentes en el mismo.

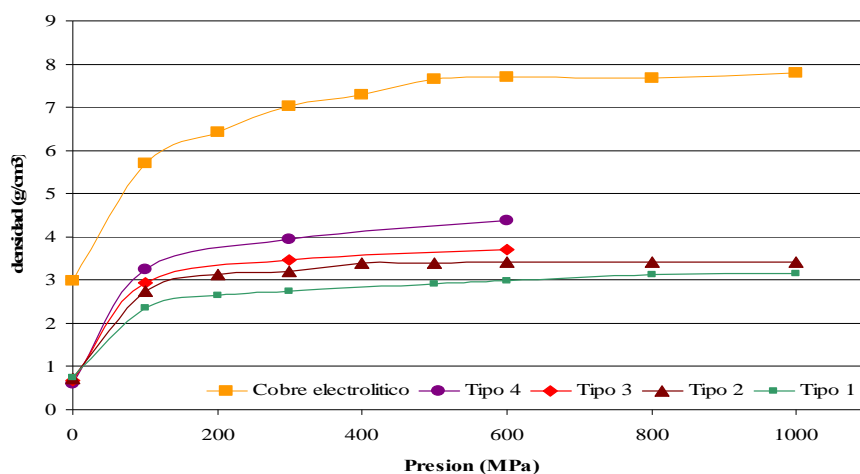


Fig. 4.88. Densidad de compactación de los distintos tipos de material en función del contenido en NFC para el mismo intervalo de presiones.

Si observamos la tendencia de los valores de densidad obtenidos a 600MPa en función del porcentaje en volumen de NFC presentes en el material, observamos que a medida que este aumenta, el valor de la densidad del compacto en verde disminuye (*Fig. 4.89*), debido a que existe una menor concentración de metal que actúe como cementante, no produciéndose de manera generalizada la soldadura en frío a lo largo de todo el material.

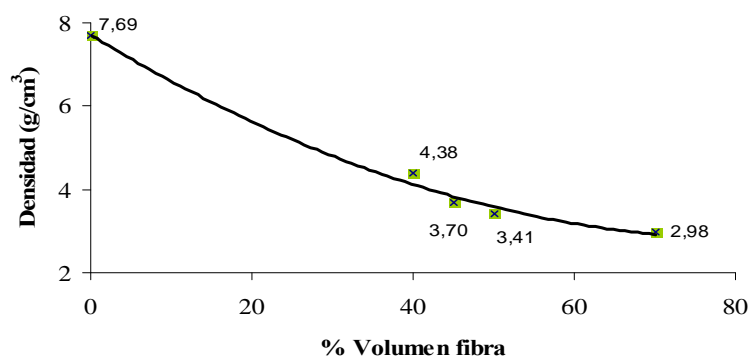


Fig. 4.89. Tendencia de la densidad en verde a 600MPa en función del porcentaje en volumen de las NFC.

La densificación obtenida en el proceso de compactación en los distintos tipos de material y para las distintas presiones aplicadas se muestra en la *figura 4.90*. Esta magnitud es una forma de determinar la compresibilidad del material, y se define como:

$$\Psi = \frac{\rho_{\text{en verde}} - \rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{teórica}} - \rho_{\text{aparente}}} \quad (40)$$

Si aplicamos esta relación se puede determinar que la densificación máxima que presenta el material compuesto, de los 4 estudiados, es del 73% a 1000 MPa, valor que corresponde al material Cu/NFC obtenido, aplicando una concentración en el baño de metalización de 0.04M, frente al 81% alcanzado para el Cu, para el mismo valor de carga. Asimismo, se puede observar que para una carga de 600MPa, el material tipo 4 (0.12M en Cu^{2+}) es el que mayor densificación presenta frente a los otros materiales compuestos estudiados. Por tanto, la porosidad en el material compuesto es mayor que la que posee el compacto en verde de Cu electrolítico, como cabía esperar, debido al volumen de NFC presentes en él.

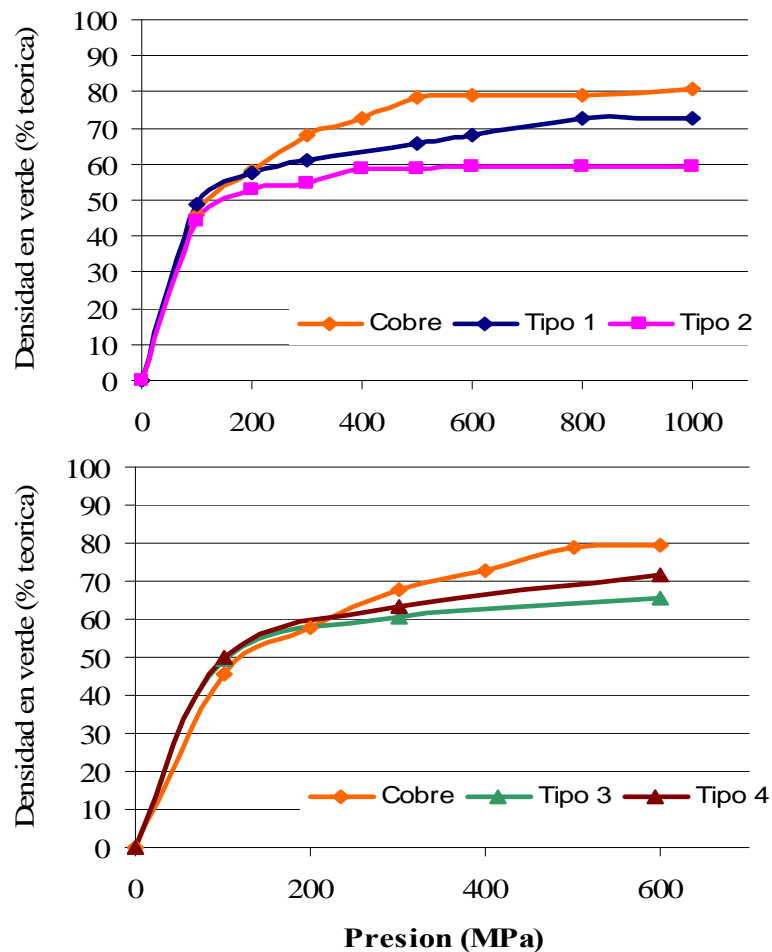


Fig. 4.90. Curvas de densificación del compacto en verde del material compuesto Cu/NFC comparadas con el Cu electrolítico

Según esto, se podría esperar que de los 4 tipos de material compuesto estudiados, la densificación aumente con el incremento de porcentaje de Cu en el seno del material, al permitirse un mayor grado de deformación plástica. Sin embargo, comparando los materiales tipos 1 y 2 ($[Cu^{2+}]$ en el baño de metalización 0.04 y 0.06M respectivamente) se observa como es mayor en aquel con mayor proporción en NFC (tipo 1), cumpliéndose, sin embargo, la tendencia esperada para los casos tipo 3 y 4 ($[Cu^{2+}]$ en el baño de metalización 0.08 y 0.12M respectivamente). La causa podría ser que, en el caso de la menor concentración utilizada en el baño de metalización, las partículas de recubrimiento obtenidas presentan un tamaño de grano pequeño e ideomórfico, lo que desde el punto de vista pulvimetalúrgico mejora la compactación del material al existir menos tensiones residuales en el compacto en verde.

Pero no sólo la disminución de la densidad puede deberse a la formación de microporos en el interior del material compactado, los cuales crecen durante la etapa de sinterización, sino que la extracción de la muestra de la matriz de compactación provoca grietas en la superficie lateral, por las tensiones generadas durante la recuperación elástica del material [269] (Fig. 4.91). Llevar a cabo el proceso pulvimetalúrgico para el caso del Cu, al ser un material muy dúctil, no se observaron grietas superficiales en las muestras compactadas, sin embargo, en el material compuesto la aparición de grietas era inherente al propio proceso, siendo mayores en el caso de las muestras que contenían mayor porcentaje en volumen de NFC, produciéndose las de mayor tamaño en zonas próximas a las bases del diseño.

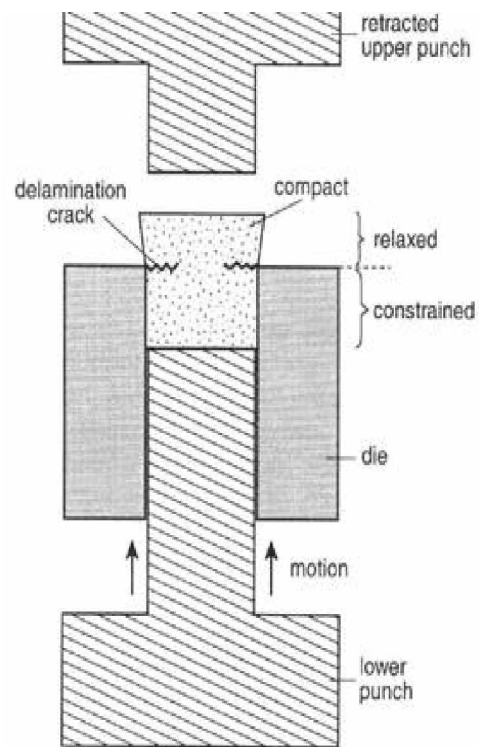


Fig. 4.91. Esquema del problema crítico en el momento de la extracción del verde [269].

Como se puede observar en la figura 4.92, en la que se muestran compactos en verde obtenidos aplicando una carga de 600MPa al material compuesto obtenido con una

concentración de 0.06M, al llevar a cabo la extracción del material compactado de la matriz de compactación se generan grietas en la superficie lateral. Sin embargo, en el caso de que el material de partida haya sido reducido como un paso previo antes de llevar a cabo el procesado del material, las grietas laterales son mucho menores, concentrándose tan sólo en la superficie más externa. En vista de estos resultados cabe pensar que reducir previamente el material de partida supone una mejora desde el punto de vista de llevar a cabo el procesado del material.

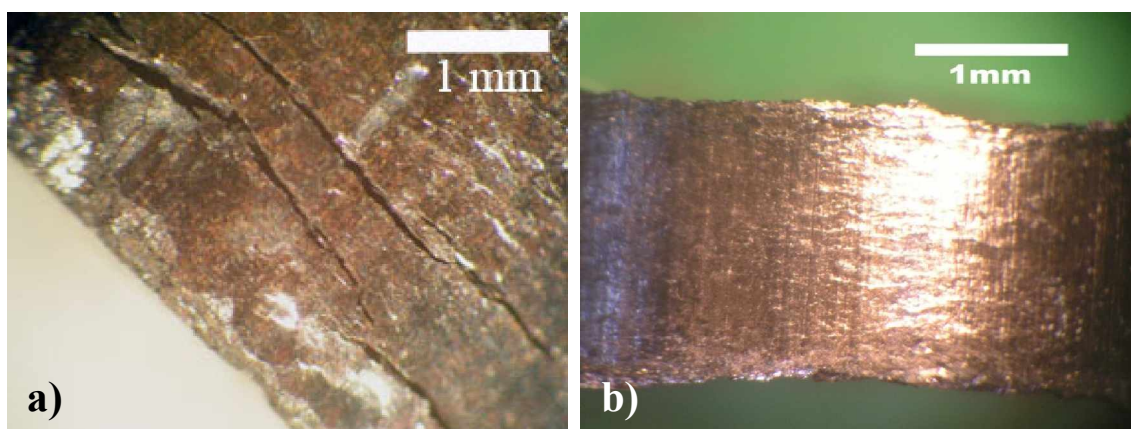


Fig. 4.92. Grietas en la superficie lateral producidas en la extracción del compacto en verde de la matriz de compactación, siendo la concentración de Cu^{2+} en el baño de metalización de 0.06M y la carga de compactación de 600MPa: a) sin reducir y b) reduciendo el material previamente a la etapa de compactación.

4.7.2.2. Estudio de la sinterización del material compuesto Cu/NFC

En los ensayos realizados con Cu electrolítico se determinó que por encima de un cierto valor de la presión de compactación (500MPa), la densidad de sinterización era inferior a la que presentaba el compacto en verde. Con el fin de determinar si en el caso de utilizar el material compuesto Cu/NFC se producía una tendencia similar, se ha llevado a cabo el estudio del mismo intervalo de presiones a las que se realizó para el caso de Cu electrolítico, si bien, tan sólo se ha estudiado para el material compuesto tipo 2 (0.06M), ya que como se ha dicho anteriormente es el que reúne las condiciones óptimas desde el punto de vista del tamaño de grano y de %NFC (20% en peso y 50% en volumen). La elección del material compuesto tipo 2 se realizó en base a los objetivos de obtener un alto contenido en NFC pero sin superar el 50% en volumen al no garantizarse, por encima de ese valor, la adecuada cohesión del material.

En la *figura 4.93* se muestran los valores de densidad del material compuesto Cu/NFC de concentración 0.06M en el baño de metalización, tanto para el compacto en verde como para el sinterizado obtenidos, para todo el intervalo de presiones (100-1000MPa) aplicadas para el ciclo de compactación. Asimismo, se muestran los valores tanto de densidad del verde como de densidad del sinterizado obtenidos para el mismo material, pero sometiendo al mismo a una etapa de reducción previa al proceso pulvimetalúrgico, aplicando para ello, las condiciones que han sido consideradas óptimas para llevar a cabo, tanto la etapa de compactación (600MPa de carga máxima) y 850°C durante 2h como la etapa de sinterización. Como se puede observar para el material que no ha sido reducido, la densidad del compuesto sinterizado que se obtiene, a 850°C durante 2h y enfriado al aire, es un 23% inferior a la de compactación para todo el intervalo de presiones aplicadas en el proceso de compactación, siendo la densificación obtenida del 50% en sinterización, respecto a la densidad teórica (5,27 g/cm³), frente al 65% que se obtiene para compactación.

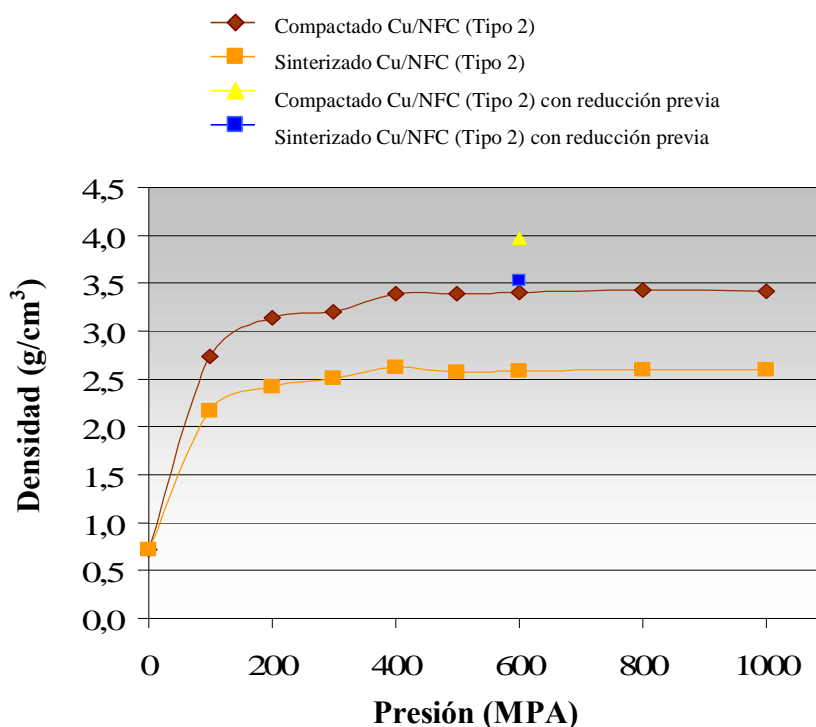


Fig 4.93. Densidad de compactación y sinterización del material compuesto tipo 2, tanto reducido como sin reducir previamente al proceso pulvimetalúrgico, llevando a cabo la etapa de sinterización a 850°C durante 2h.

Llevar a cabo la reducción previa del material supone una mejora tanto en la densidad del compactación como en la de sinterización [270], siendo en ambos casos superior a la

que se obtiene con el material sin reducir, ya que durante esta etapa previa, además de liberar tensiones residuales existentes en el depósito, se consigue la reducción total de los óxidos de Cu (Cu_2O o CuO) presentes, que se han formado debido a la condiciones de pH al que se ha llevado a cabo la metalización de las NFC. De este modo, como se puede observar, el valor de la densidad para el compacto en verde es de 3.97g/cm^3 frente a 3.41g/cm^3 que se obtenía con el material sin reducir, lo que supone un 16% de mejora en los resultados de la densidad del compacto. En consecuencia, los valores registrados para el material sinterizado también han sido mejorados en un 36% en cuanto a la densificación, siendo del 2.58g/cm^3 para el material sin reducir y de 3.52g/cm^3 para el material reducido. Por tanto, para todos los casos, la densidad del sinterizado es menor que la del compacto en verde debido a que durante la etapa de sinterización crecen las microgrietas generadas durante la etapa de compactación, no existiendo una continuidad a lo largo de todo el material. Asimismo, cabe recordar que el material compuesto contiene C, y existe la posibilidad de que este se consuma durante la etapa de sinterización, favoreciendo la producción y aumento de volumen de los poros en el material, hecho que contribuiría a una disminución de los valores de densidad.

Este hecho ocurre preferentemente en la zona próxima a la superficie de la muestra, en particular en la superficie lateral. En la *figura 4.94* se aprecia una zona del material compuesto próxima a la superficie lateral en la que se ha consumido parte de las NFC. La zona clara de la imagen corresponde a núcleos de Cu, mientras que la zona central esta formada por NFC recubiertas con Cu.

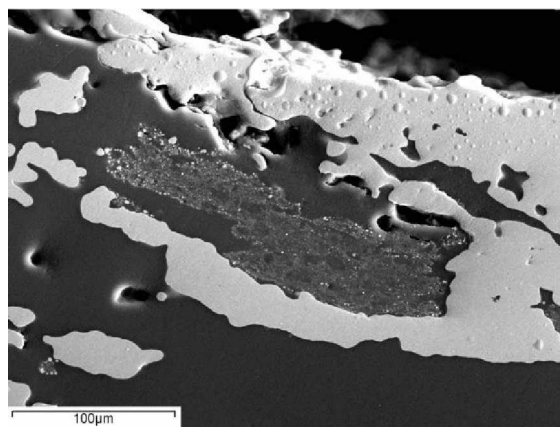


Fig. 4.94. Microestructura del material compuesto mostrando un consumo de NFC metalizadas en las zonas próximas a la superficie lateral.

En ausencia de presión durante la etapa de sinterización, las grietas originadas durante la extracción del compacto en verde de la matriz de compactación crecen y penetran en el interior del material, reduciendo la densidad ya que aumenta el volumen y se incrementa el riesgo de que el material se delamine. Como la aparición de grietas

laterales es inherente al propio proceso de compactación, se ha observado que si el material después de sinterizarlo se enfría en el horno, se produce un consumo mayor de C procedente de las NFC recubiertas (*Fig. 4.95a*) creciendo las grietas hacia el interior del material, frente al enfriamiento al aire, en el que se “congela” la estructura y se obtiene una menor porosidad interna en el material (*Fig. 4.95b*). Sin embargo, el enfriamiento no debe ser excesivamente rápido, como el producido por un temple, ya que se generarían tensiones en el material debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de Cu y C.

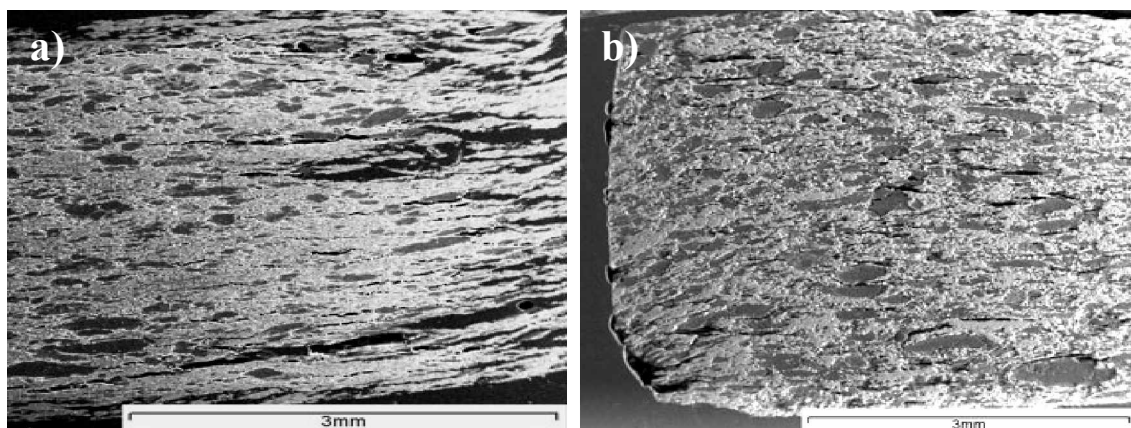


Fig. 4.100. Microestructura del corte longitudinal de Cu/NFC tipo 2 compactado a 600 MPa, sinterizado en vacío a 850°C durante 2 horas: a) enfriado en horno y b) enfriado al aire.

El proceso de compactación induce una anisotropía en el material, produciéndose una orientación en la estructura, en función de si la superficie es transversal o longitudinal a la carga aplicada, de modo que a priori las propiedades tanto mecánicas como térmicas serán anisotrópicas según la dirección del material. En la *figura 4.96* se muestra la estructura macroscópica del material según se trate de la superficie transversal o longitudinal.

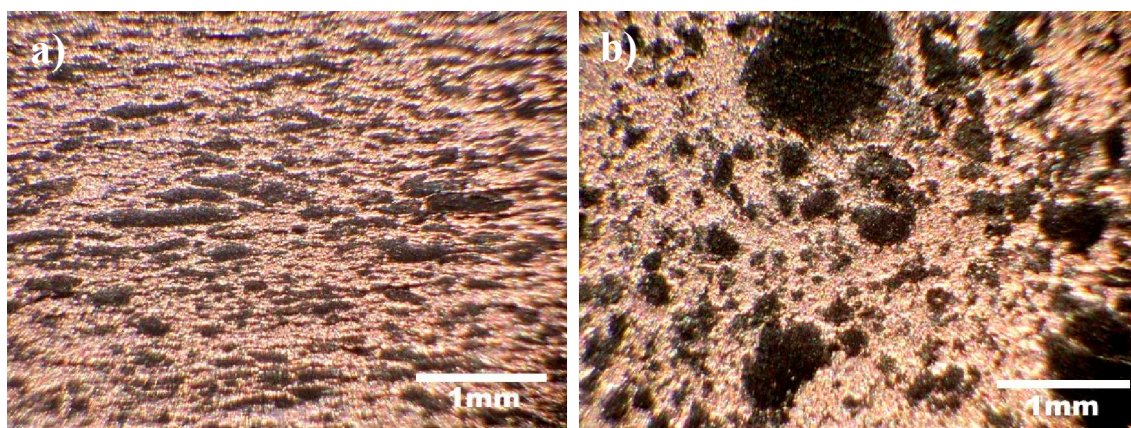


Fig. 4.96. Muestra de tipo 2 compactada a 600 MPa y sinterizada a 850°C durante 2h y enfriado en horno: a) corte longitudinal y b) corte transversal.

El estudio microestructural llevado a cabo de las muestras sinterizadas reducidas y sin reducir (*Fig. 4.97*), indica que llevar a cabo la etapa previa de reducción al proceso pulvimetalúrgico supone una mejora en la microestructura final del material. Como se puede observar, la compactación de las partículas de Cu es mucho mayor en el caso de que la reducción haya tenido lugar, ya que se observa una menor porosidad, lo que supone una mejor distribución de la carga entre la matriz y el refuerzo, obteniéndose un material más homogéneo. Sin embargo, la compactación a nivel del material compuesto propiamente dicho es similar, puesto que las nanopartículas de Cu que han nucleado sobre la superficie, actúan como cementante entre las NFC aumentando su grado de compactación

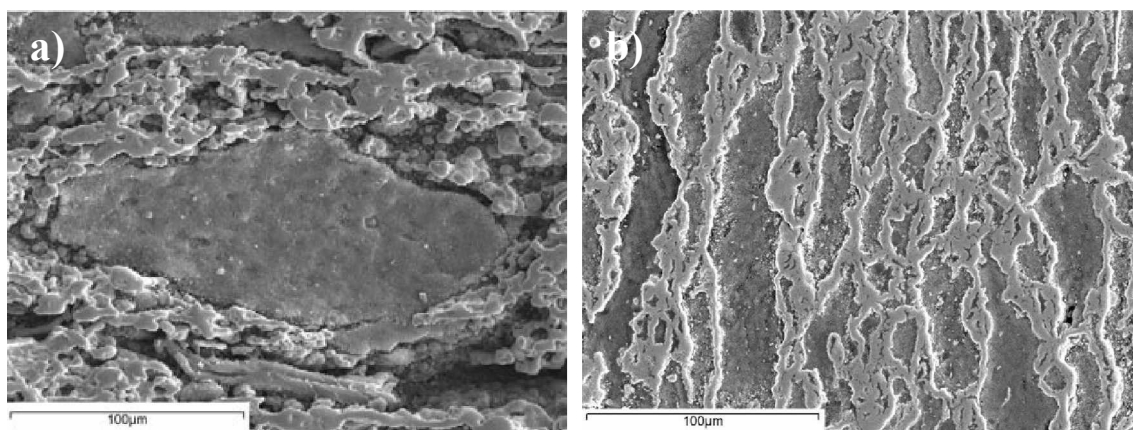


Fig. 4.97. Microestructura de los materiales compuestos Cu/NFC tipo 2 compactadas a 600MPa y sinterizada a 850°C durante 2h y enfriado al aire: a) sin reducir y b) con reducción previa.

La gran porosidad que presenta el material supone un aumento en la resistividad térmica y eléctrica, por lo que una aplicación de este material requiere la optimización de la microestructura obtenida mediante las pertinentes modificaciones en el proceso pulvimetalúrgico (*Fig. 4.98*).

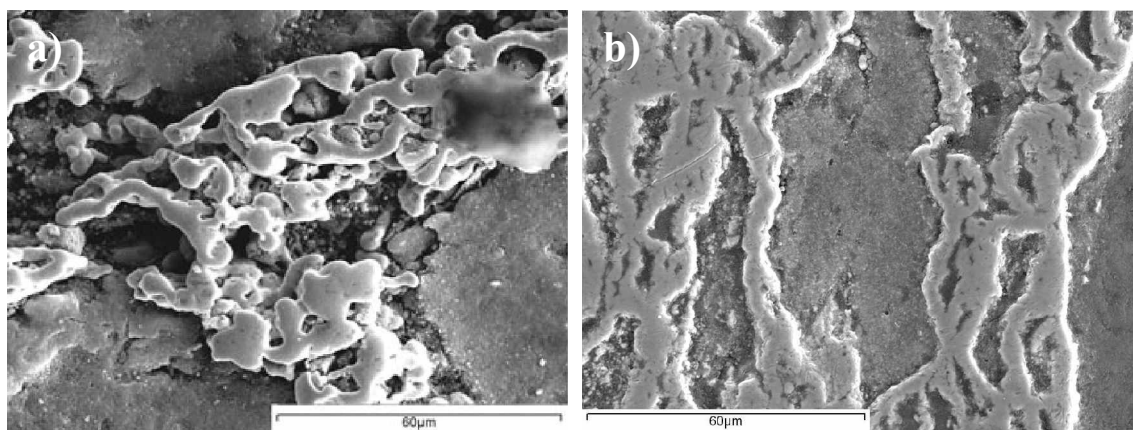


Fig. 4.98. Detalle de la matriz de Cu mostrando la alta porosidad frente a la compacidad de las zonas Cu/NFC: a) sin reducir y b) con reducción previa.

En vista de los resultados obtenidos, en cuanto a la porosidad que presentan estos materiales en la matriz de Cu depositada después de llevar a cabo el proceso pulvimetalúrgico, cabe destacar que si bien las condiciones, de llevar a cabo la etapa de compactación a 600MPa y la de sinterización a 850°C durante 2h con enfriamiento en el horno hasta 500°C y posteriormente enfriado al aire, son consideradas como óptimas, es importante de cara a aumentar la densidad del material, que éste sea sometido a una etapa previa de reducción, ya que de este modo se minimizan los problemas de porosidad. Sin embargo, no sólo la consolidación del material lleva asociados problemas de porosidad interna, sino que además se produce la aparición de grietas en zonas con alta compacidad (*figura 4.99*), por lo que no se podrá aplicar una alta presión de compactación ya que, a pesar de reducir la porosidad, se fracturaría el material. Las grietas generadas aparecen en la dirección perpendicular a la aplicación de carga, siendo la causa principal la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el material compuesto Cu/NFC y el propio Cu de la matriz, produciéndose la descohesión entre ambos materiales, así como por la aparición de gases CO y CO₂ por la reacción entre los óxidos de Cu y el C. Por otro lado, las grietas paralelas a la dirección de carga se deben a la transmisión de carga en el seno del nanomaterial compuesto. La microestructura obtenida por el tipo de compactación realizado, junto con las grietas en la superficie lateral de las muestras producidas en el proceso de extracción, aumentan el riesgo de delaminación del material sinterizado.

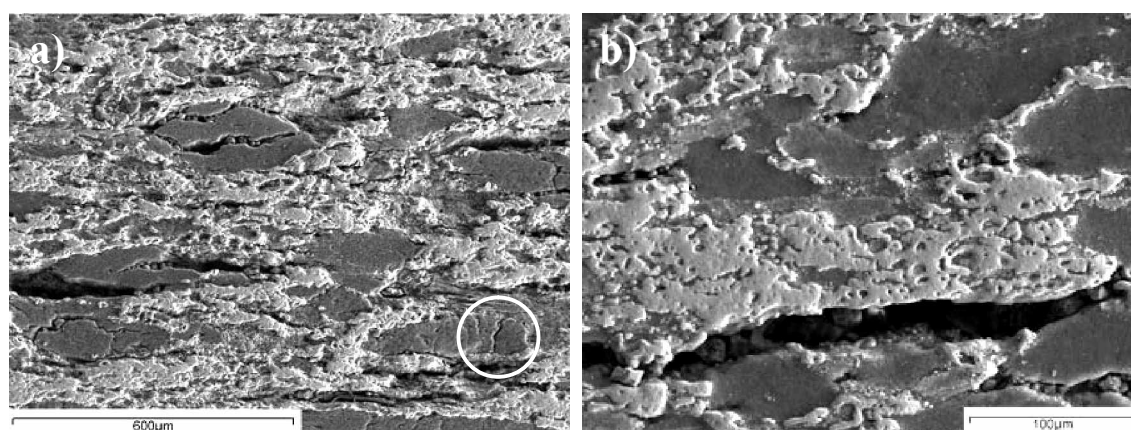


Fig. 4.99. Muestra de Cu/NFC obtenida mediante electroless ($0.12M\ Cu^{2+}$) compactada a 600 MPa y sinterizada a 850°C durante 2h y enfriado en horno: a) corte longitudinal y b) corte transversal.

Un análisis en detalle de las zonas de material compuesto (*Fig. 4.100*), revela una estructura granular con un gradiente en la composición desde el centro del grano hasta

la intercara. En el centro del grano predomina el C, mientras que en la intercara el contenido de Cu aumenta.

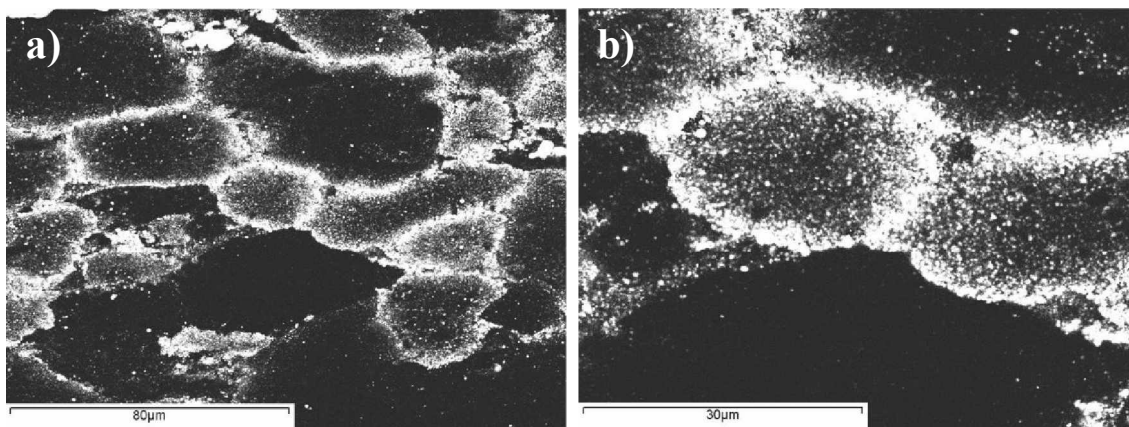


Fig. 4.100. Microestructura de los granos de material compuesto Cu/NFC localizada en las zonas de alta compactación obtenida mediante SEM llevando a cabo la etapa previa de reducción y el proceso pulvimetalúrgico a 600MPa de carga de compresión y la sinterización a 850°C durante 2h.

En el interior de las zonas de alta compactación, se puede observar la existencia de NFC en orientación transversal al material, las cuales presentan unos recubrimientos de Cu depositado mediante la técnica de electroless. Asimismo, se observa la existencia de poros que pueden deberse a la falta de cohesión entre las partículas de recubrimiento de sendas NFC, factor que provoca que durante la preparación de la muestra para ser observada su microestructura se arranque parte del material (Fig. 4.101).

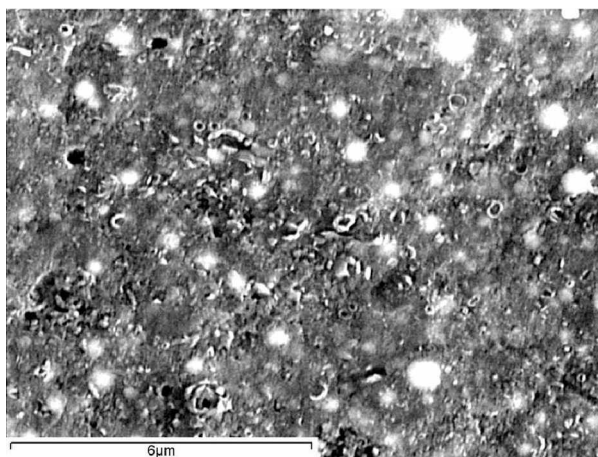


Fig. 4.101. Microestructura interna del material compuesto Cu/NFC localizada en las zonas de alta compactación obtenida.

En vista de los resultados obtenidos cabe destacar que se han optimizado las condiciones para llevar a cabo la consolidación del material compuesto Cu/NFC mediante procesos pulvimetalúrgicos, siendo las condiciones consideradas como óptimas llevar a cabo la etapa de compactación a 600MPa y la sinterización a 850°C durante 2h en atmósfera de vacío. Un hecho importante que se ha observado y que

mejora considerablemente los resultados obtenidos, es que hay que llevar a cabo una etapa de reducción a 550°C durante 2h en atmósfera Ar/H₂ al 10%, previa al proceso pulvimetalúrgico, similar a la utilizada en la técnica de pirólisis térmica, de los átomos metálicos depositados en el recubrimiento, ya que con ella se consiguen eliminar los restos de óxidos presentes en el depósito, así como adecuar la morfología de las nanopartículas, disminuyendo la energía superficial de las mismas. Aplicando estas condiciones se consigue un aumento de la densidad final del material, si bien el valor de está es un 67% de la obtenida para el mismo material de manera teórica. Con el fin de mejorar los resultados obtenidos se podría aplicar un proceso de sinterización en caliente, si bien, ésto supondría un encarecimiento del producto final.

Analizando los resultados para el material compuesto Cu/NFC, se han llevado a cabo estudios similares para el compuesto Ni_xCu_y/NFC, con el fin de comprobar la extrapolación del comportamiento de los depósitos obtenidos individualmente, respecto a la obtención de los recubrimientos en conjunto.

4.7.3. Pulvimetalurgia de material compuesto Aleación (Ni_xCu_y)/NFC

Con el fin de obtener un material compuesto consolidado formado por una aleación Ni/Cu, se ha llevado a cabo el estudio pulvimetalúrgico del material Ni_xCu_y/NFC obtenido mediante pirólisis térmica, ya que como se vio en el apartado dedicado a la formación de depósitos metálicos Ni/Cu mediante la técnica de electroless, utilizar esta técnica para este fin, no proporciona buenos resultados desde el punto de vista de poder controlar tanto la proporción de cada uno de los metales presenten en la aleación, ni un depósito de composición homogénea a lo largo de la superficie del sustrato a recubrir.

Una vez elegida la técnica para llevar a cabo la síntesis del material de partida, se realiza el proceso pulvimetalúrgico con las aleaciones de composición Ni_xCu_y/NFC 80/20, 50/50 y 20/80 Ni/Cu respectivamente, llevando a cabo el proceso pulvimetalúrgico aplicando las condiciones consideradas como óptimas obtenidas en los ensayos previos, es decir, llevar a cabo la etapa de compactación aplicando 600MPa de presión y sinterizando el compacto en verde a 850°C durante 2h en atmósfera de vacío.

El estudio microestructural llevado a cabo de las muestras obtenidas mediante pirólisis térmica con distinta proporción de Ni y Cu en el seno de la disolución de impregnación (Fig. 4.102), nos indica por un lado, que tanto la etapa de compactación como la etapa de sinterización han sido insuficientes debido a que en todos los casos estudiados, en el seno del material existe porosidad asociada al propio proceso pulvimetarlúrgico. Por otro lado, se puede observar que a medida que aumenta la concentración de Cu en el seno de la disolución, y por tanto, en el material compuesto, éste presenta una mayor continuidad entre las NFC y la aleación generada ya que aumenta su tamaño de partícula.

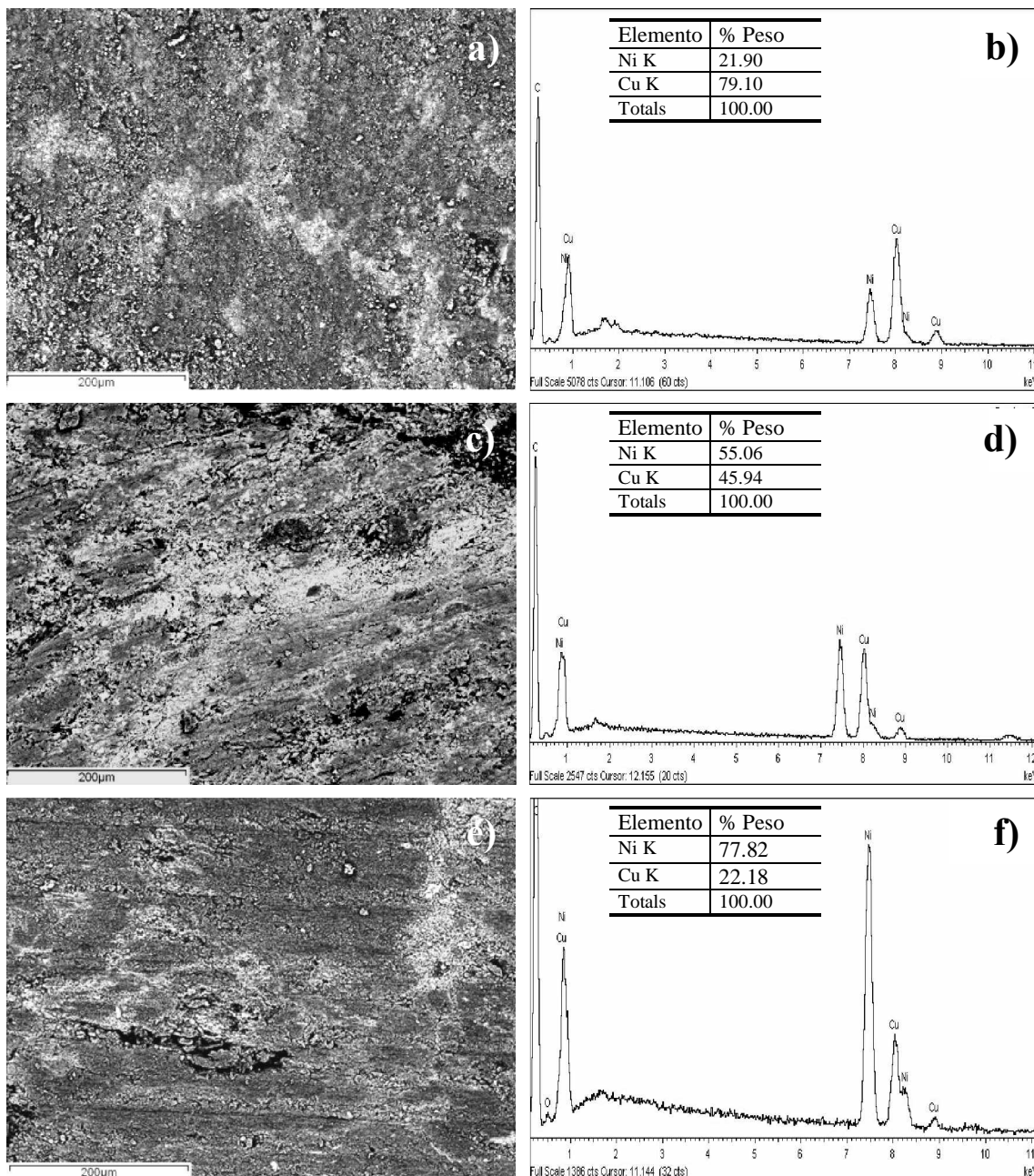


Fig. 4.102. Microestructura de los material compuesto Ni_xCu_y/NFC aplicando las condiciones óptimas de pulvimetalurgia, siendo las proporciones de metales: a) y b) 20/80, c) y d) 50/50 y e) y f) 80/20.

Como ya se ha comentado en el apartado 4.6.2. dedicado a la obtención de aleación Ni_xCu_y sobre NFC, será la aleación de composición 50/50 la que presenta una mejor distribución en cuanto al tamaño de partícula (entre 0.25 y $0.5\mu m$), hecho que se traduce en una mejor consolidación del material desde el punto de vista pulvimetalúrgico, ya que durante la etapa de compactación, se disminuyen las tensiones residuales debidas a la deformación de las partículas, de forma que se disminuye la porosidad inherente al propio material.

En la *figura 4.103*, se puede observar que en las zonas de mayor compactación aparecen grietas en el interior de los granos, asociadas a los diferentes coeficientes de expansión térmica que presentan los materiales que forman el material compuesto. Por otro lado, la microestructura que presenta el material indica que en el seno del mismo es mayor la proporción en volumen de las NFC en comparación con la de la aleación, lo que a priori supone que la matriz metálica es insuficiente como para que actúe de cementante.

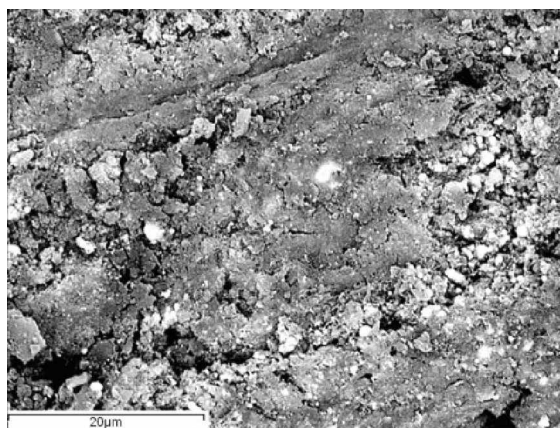


Fig. 4.103. Microestructura del material compuesto Ni_xCu_y/NFC de composición 50/50, compactado de 600MPa y sinterizado 850°C durante 2h en atmósfera de H_2 .

De manera análoga a como se ha llevado a cabo el estudio del proceso pulvimetalúrgico para los materiales compuestos Cu/NFC obtenidos mediante la técnica de electroless, se han aplicado las condiciones óptimas del mismo para aquellos que han sido obtenidos mediante pirólisis térmica. De este modo, se ha calculado la densidad tanto de compactación, aplicando una presión de 600MPa, como de sinterización a 850°C durante 2h en atmósfera de H_2 , con el fin de poder realizar una comparativa entre los resultados obtenidos en cuanto a esta magnitud, en función de los distintos materiales Me/NFC obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación. Como se puede observar en la *figura 4.104*, la densidad tanto del material compuesto en verde como del sinterizado aplicando las condiciones consideradas como óptimas para ello, el Cu/NFC

tipo 2 obtenido mediante la técnica de electroless es el que presenta una densidad mayor, debido a que el volumen de la matriz metálica presente en él es mucho mayor que el de las NFC, lo que permite que exista una mayor proporción de cementante entre las partículas, facilitando la consolidación del mismo.

Si ahora nos centramos en los materiales compuestos de matriz metálica obtenidos mediante la técnica de pirólisis térmica, podemos observar que el material Cu/NFC es el que presenta una menor densidad tanto de compactación como de sinterización. Sin embargo, en el caso de que la matriz metálica sea la aleación Ni_xCu_y , podemos observar que tanto la densidad del compuesto en verde como del sinterizado, se encuentran todos en el mismo rango, siendo la diferencia entre ellas del orden de 0.01, siendo el material Ni_xCu_y/NFC 80/20, el que presenta la mayor densificación de todos los materiales estudiados debido a la ductilidad inherente a la existencia de una mayor proporción de Ni que de Cu en el seno de la aleación.

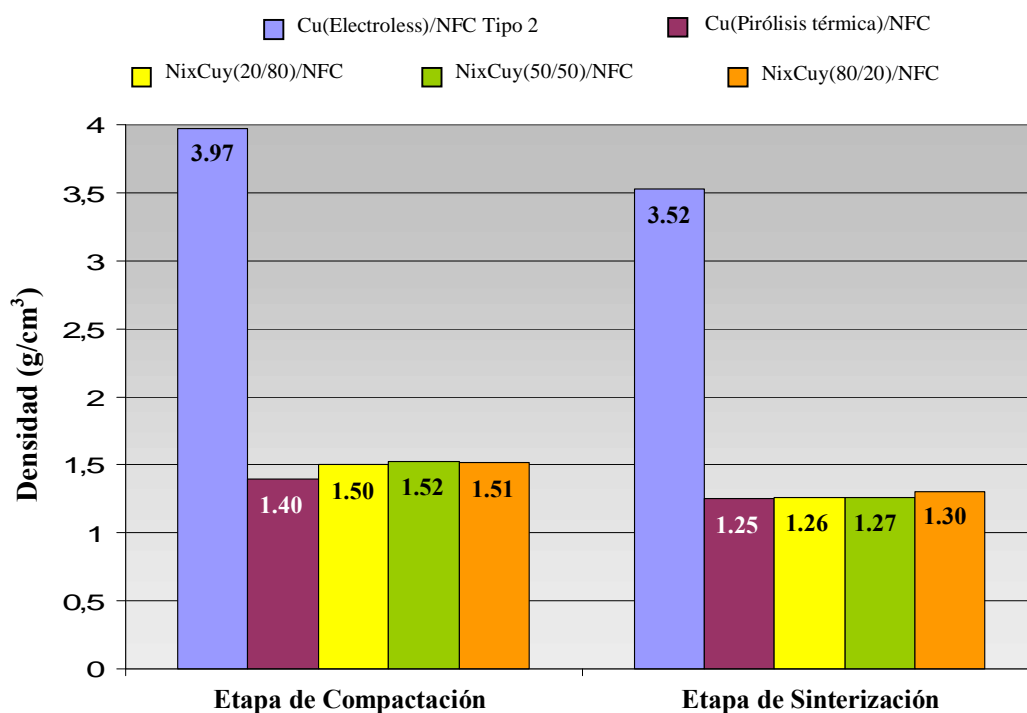


Fig. 4.104. Valores de densidad obtenidos en función tanto de la técnica utilizada para obtener el material compuesto, como del Me que actúa como cementante, siendo la presión de compactación de 600MPa y las condiciones de sinterización de 850°C durante 2h en atmósfera de H_2 .

5. Conclusiones

5. Conclusiones

Debido a que los metales en estado fundido presentan un defecto de mojado sobre las NFC, es necesario generar previamente la interfase refuerzo/matriz llevando a cabo el recubrimiento de las NFC con un metal. Para ello se han escogido dos técnicas diferentes desde el punto de vista, tanto del tipo de anclaje que se genera entre ambos materiales, como de la viabilidad del proceso. De este modo, se ha llevado a cabo el recubrimiento del sustrato utilizando por un lado la técnica de electroless y por otro la técnica de pirólisis térmica, siendo los metales a depositar Cu, Ni, así como la aleación Ni_xCu_y con distinto porcentaje de los mismos dentro de ella. De este modo, se han obtenido materiales compuestos in situ NFC/Me(aleación), con distintas tasas de deposición, los cuales serán considerados como materiales de partida para la fabricación de piezas a escala industrial mediante procesos pulvimetalúrgicos.

5.1. Recubrimientos metálicos mediante la técnica de electroless

Con el fin de optimizar el proceso de metalización y por tanto, ofrecer un material competitivo y viable económicamente a escala industrial, se han realizado variaciones respecto al proceso de electroless convencional, de cara a disminuir los costes de fabricación. Para ello, se han realizado un conjunto de ensayos previos utilizando como sustrato muestras de grafito, con el fin de obtener unas condiciones preliminares óptimas, que sirvan como base para la obtención de recubrimientos metálicos sobre las NFC.

A) Centrándonos en los resultados propiamente dichos, respecto a la obtención de materiales compuesto **Cu/NFC**, se puede concluir que:

- La disolución de HNO_3 utilizada en la etapa de pretratamiento es la que ofrece las mejores condiciones superficiales desde el punto de vista del anclaje del recubrimiento sobre la superficie del sustrato, puesto que, además de aumentar la

rugosidad y limpiar la superficie, genera el mayor número de grupos funcionales en ella, siendo de las 3 disoluciones ácidas estudiadas, la que produce menor contaminación, así como un mayor tamaño de grano y homogeneidad en el recubrimiento para valores de pH próximos a 12.50.

- El baño de sensibilización de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no proporciona unos resultados óptimos desde el punto de vista de obtener recubrimientos de Cu uniformes y homogéneos a lo largo de la superficie de las NFC, al aplicar el baño de activación de PdCl_2 utilizado en el proceso de electroless convencional. Sin embargo, la sustitución de este baño de activación por uno compuesto por KBH_4 en medio básico, supone una mejora considerable del depósito obtenido, desde el punto de vista de la homogeneidad y el tamaño de grano, ya que se produce la reacción de reducción de los iones Ni^{2+} adsorbidos, procedentes de la etapa de sensibilización, sobre la propia superficie a recubrir.

Debido a que las NFC presentan una mayor superficie específica en relación a la superficie del grafito, se han obtenido mejores resultados aplicando disoluciones en las etapas de sensibilización y activación, con mayor concentración que las que fueron utilizadas en los ensayos previos.

- Respecto a los estudios realizados sobre la influencia del pH del baño de metalización, se puede concluir que, a medida que aumenta el valor de pH (>13.3), el cual se ha de mantener durante toda la etapa de metalización, aumenta la formación de fases oxidadas en el recubrimiento de Cu obtenido, tales como Cu_2O y CuO , provocando un defectuoso anclaje del recubrimiento sobre la superficie del sustrato.
- Desde el punto de vista del volumen del baño de metalización, se puede concluir que un aumento del mismo da lugar a la obtención de recubrimientos de Cu homogéneos a lo largo de la superficie de las NFC, así como a la formación de agregados de nanopartículas metálicas, aumentando la proporción de óxidos presentes en el depósito en relación a los obtenidos utilizando volúmenes pequeños, ya que aumenta el contacto del sustrato con el medio de reacción.
- Por último, de los estudios realizados tanto de la concentración de la disolución de metalización como del valor de pH al que se adicionan las NFC, cabe destacar que, si el pH del baño no es próximo a 11.0, se produce la inactivación de la superficie

debido a la pérdida de puntos de anclaje (iones Ni^0), obteniéndose depósitos de Cu por razones de solubilidad, y no por reacción redox sobre la superficie. Así mismo, un aumento de la concentración del baño de metalización, implica un aumento de la tasa de deposición, ya que en el medio de reacción existirán más iones Cu^{2+} , susceptibles de depositarse.

En cuanto a la concentración del baño de metalización, llevando a cabo el ajuste del pH previamente a la adición de las NFC, se determina que la concentración de la disolución 1.5A ($[\text{Cu}^{2+}]$ 0.06M), es la que proporciona los mejores resultados, estableciéndose una relación de compromiso entre el recubrimiento de Cu y la oxidación del mismo. Es decir, por un lado, se obtienen NFC totalmente recubiertas con un depósito homogéneo y tamaño de grano óptimo, así como la formación de agregado de nanopartículas de Cu entre ellas, cuya función será actuar de cementante. Y por otro, se obtiene una mínima proporción de Cu_2O en el recubrimiento, el cual es inherente al propio proceso de metalización, no suponiendo un grave problema de cara a realizar el procesado del material compuesto mediante procesos pulvimetalúrgicos. Además, con esta concentración, se consigue una tasa de deposición 50:50 (% en volumen), valor que lleva implícito que el material compuesto contiene un alto contenido en NFC.

Como conclusión final de este apartado respecto al recubrimiento de Cu, se debe destacar que se ha conseguido optimizar el proceso de electroless para la obtención de materiales compuestos Cu/NFC, siendo las condiciones consideradas como óptimas para una aplicación industrial:

- Etapa de Pretratamiento: $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2).
- Etapa de Sensibilización: $\text{NiCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.4M.
- Etapa de Activación: KBH_4 0.2M+NaOH 0.5M
- Etapa de Metalización: disolución 1.5A, ajuste previo del pH a valores próximos a 11.0, adición de las NFC activadas, ajustando y mantenimiento posteriormente el pH en valores próximos a 12.5.

B) Centrándonos en los resultados propiamente dichos, respecto a la obtención de materiales compuesto **Ni(Ni-P)/NFC**, se puede concluir que:

- La disolución de $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ (1:2) utilizada en la etapa de pretratamiento es la disolución considerada como óptima cuando el metal a depositar es Ni (Ni-P), al igual que ocurría en el caso del Cu, ya que con ella se establece un equilibrio entre el espesor del depósito y el porcentaje de P presente en él. En todos los casos estudiados el porcentaje de dicho elemento es inferior al 7%, lo que permite obtener recubrimientos cristalinos y con menores cantidades de intermetálico Ni_2P que influyan negativamente en las propiedades mecánicas del depósito. Asimismo, se observa que utilizando esta disolución en la etapa de funcionalización, el espesor del recubrimiento aumenta a medida que aumenta la temperatura del baño de metalización, y por tanto, la tasa de deposición es mayor, viéndose favorecido a medida que aumenta el valor de este parámetro, tanto el mecanismo de nucleación como el de crecimiento.
- En cuanto a posibles variaciones que se han introducido respecto al proceso de electroless convencional cabe destacar la utilización de NiCl_2 como reactivo de sensibilización, llevando a cabo la etapa de activación con una disolución de PdCl_2 en medio ácido, ya que llevar a cabo esta etapa con la disolución de $\text{KBH}_4\text{+NaOH}$ no proporciona ni las tasas de deposición ni los espesores adecuados como para considerar estas condiciones como óptimas.
- Por otro lado, en lo que se refiere a las condiciones óptimas a aplicar en el baño de metalización, se ha determinado que al llevar a cabo la deposición de Ni(Ni-P) manteniendo el pH del baño de metalización en un valor de 9, mediante la adición de NH_3 , se establece un equilibrio entre la tasa de deposición, homogeneidad y continuidad de los depósitos, así como la velocidad de deposición y la estabilidad del baño.
- Por último, se considera que si bien para el caso de que el sustrato a recubrir sea grafito, la temperatura óptima del baño de metalización es de 85°C , para el caso de llevar a cabo el recubrimiento de las NFC, el valor de la temperatura debe ser superior, es decir, de 90°C , ya que las NFC presentan una mayor superficie específica susceptible de ser recubierta. Asimismo, es conveniente que la temperatura del baño se mantenga constante, para lo cual es necesario que la fuente de calor sea una placa calefactora, ya que los estudios llevados a cabo utilizando como fuente de calor un baño electrostático no proporcionan los resultados

esperados, no asegurando una distribución homogénea de la temperatura a lo largo de todo el volumen del baño de metalización, llegando incluso a desnaturalizarse por acción de la temperatura.

Como conclusión final de este apartado respecto al recubrimiento de Ni(Ni-P), se debe destacar que se ha conseguido optimizar el proceso de electroless para la obtención de materiales compuestos Ni(Ni-P)/NFC, siendo las condiciones consideradas como óptimas para una aplicación industrial:

- Etapa de Pretratamiento: $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2).
- Etapa de Sensibilización: $\text{NiCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.4M.
- Etapa de Activación: PdCl_2 0.08M.
- Etapa de Metalización: ajuste previo del pH a valor de 9.0, adición de las NFC activadas, ajustando y mantenimiento posteriormente el valor de pH constante, así como la temperatura a 90°C mediante la utilización de una placa calefactora.

C) En cuanto a la obtención de una aleación $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{NFC}$ mediante la técnica de electroless se ha determinado que utilizando Cu/NFC como material de partida no es viable obtener la aleación ya que, o bien el recubrimiento esta únicamente formado por NiO, lo que supone la eliminación de los átomos de Cu^0 presente en el recubrimiento inicial, o bien, en el caso de que se obtenga la aleación, no se puede controlar el porcentaje de cada metal dentro de la misma, obteniéndose por tanto un material compuesto de proporciones variables, de difícil control en sus propiedades y con un alto contenido en óxidos metálicos, lo que supone tener que aplicar un tratamiento térmico posterior, con el fin de reducirlos a su estado metálico.

Por lo tanto, se llega a la conclusión, de que la obtención de MCM (Ni_xCu_y/NFC) aplicando el método de electroless no es viable, debido al alto coste económico que implica el proceso en sí, así como el estrecho control que requieren las variables implicadas, en cada una de las etapas del proceso. De manera que se hace necesaria la búsqueda de una nueva vía de investigación, que permita por un lado llevar a cabo el proceso con un menor número de etapas, así como la obtención de un recubrimiento metálico de proporciones adecuadas para ser un material competitivo a nivel tanto de propiedades mecánicas como térmicas y con un bajo coste de fabricación.

5.2. Recubrimientos metálicos mediante la técnica de pirólisis térmica

Con el fin de obtener un material compuesto Me/NFC competitivo, tanto desde el punto de vista económico como de sus propiedades, se ha buscado un método alternativo de recubrimiento, en vista de que mediante la técnica de electroless no se consigue la formación de la aleación Ni_xCu_y sobre las NFC. De este modo, se propone la técnica de pirólisis térmica, llevándose a cabo la búsqueda de las condiciones óptimas de metalización, tanto desde el punto de vista de la disolución a utilizar en el baño de impregnación como de los disolventes, tiempo y temperaturas, tanto de la etapa de oxidación como de la de reducción.

A) Centrándonos en los resultados obtenidos en el caso de que los depósitos metálicos sobre las NFC sean de **Cu** cabe destacar que:

- La utilización en la disolución de impregnación de un polímero sintético como puede ser la PVP, el cual actúe como agente aglomerante entre los iones de Cu^{2+} presentes en el medio y las NFC, permite obtener un material compuesto que presenta una morfología de efecto piedra, por lo que no asegura la transmisión de carga entre la matriz y el refuerzo, en sollicitaciones mecánicas externas, al no proporcionar recubrimientos metálicos homogéneos y constantes a lo largo de la superficie.
- De las disoluciones de impregnación estudiadas, la que proporciona mejores resultados, tanto desde el punto de vista de la homogeneidad y continuidad de los recubrimientos, así como de las tasas de deposición obtenidas, es la preparada con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, siendo la concentración del baño de impregnación considerada como óptima la de 0.06M, puesto que se favorece la formación de agregados de nanopartículas metálicas, las cuales actuarán como cementante de cara al procesado del material compuesto.
- Las NFC impregnadas con iones metálicos (Cu^{2+}) han de ser sometidas a una etapa de oxidación, de modo que todos los núcleos susceptibles de formar parte del recubrimiento se transformen en la fase oxidada más estable térmicamente. Para ello, esta etapa debe realizarse en atmósfera oxidante siendo las condiciones consideradas como óptimas para este fin aplicar una temperatura de 300°C durante 1h. De este

modo y teniendo en cuenta los resultados proporcionados en los análisis termogravimétricos, nos aseguramos la transformación total de los iones del reactivo de partida a su fase oxidada.

- En cuanto al tipo de reducción que se ha de llevar a cabo, cabe destacar que realizarla por vía química no es óptimo, puesto que los depósitos así obtenidos están formados esencialmente por fases oxidadas, siendo necesario aplicar una etapa de reducción térmica posterior, lo que encarecería el producto final. Por el contrario, llevar a cabo la etapa de reducción por vía térmica directa, sin una etapa de reducción previa, como podría ser el caso anterior, y aplicando las condiciones consideradas como óptimas de 500°C durante 2h en atmósfera de Ar/H₂ al 10%, permite obtener recubrimientos de Cu⁰, prácticamente libres de óxidos procedentes de la etapa de oxidación.

B) Centrándonos en los recubrimientos de **Ni** sobre las NFC aplicando la técnica de pirólisis térmica cabe destacar que:

- Si bien, tanto Ni(NO₃)₂·6H₂O como NiSO₄·6H₂O presentan temperaturas de oxidación similares, así como que los depósitos obtenidos utilizando estos reactivos en la disolución de impregnación tampoco difieren demasiado en cuanto a la homogeneidad y continuidad de los mismos a lo largo de la superficie, se considera óptimo utilizar como reactivo de impregnación Ni(NO₃)₂·6H₂O, ya que en medio alcohólico presenta una mayor solubilidad y los depósitos están libres de fases oxidadas después de someterlos a la etapa de reducción oportuna (550°C durante 2h en atmósfera Ar/H₂ al 10%).
- Utilizar como disolvente un medio alcohólico si bien supone, a priori, un encarecimiento del proceso, no es del todo cierto, ya que este coste se ve compensado con un menor coste energético desde el punto de vista de la evaporación de la disolución de impregnación, al ser necesario menor temperatura y tiempo para que esto tenga lugar.
- En cuanto a la concentración de la disolución de impregnación se puede afirmar que incluso para la menor concentración de las estudiadas, los recubrimientos obtenidos son homogéneos y continuos a lo largo de la superficie del sustrato, favoreciéndose el mecanismo de nucleación y obteniéndose partículas de pequeño tamaño. A

medida que aumenta la concentración de la disolución, se favorece el mecanismo de crecimiento, obteniéndose partículas de mayor tamaño así como la formación de agregados de nanopartículas metálicas, por lo que aumenta el porcentaje de matriz susceptible de actuar como cementante.

C) Aplicando la técnica de pirólisis térmica si se ha conseguido obtener un material compuesto formado por la aleación $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{NFC}$, pudiendo concluir atendiendo a los resultados obtenidos que:

- El recubrimiento metálico ha sido obtenido disminuyendo el número de etapas implicadas en el proceso de metalización, de modo que tan sólo es necesario llevar a cabo la preparación de la disolución de impregnación con una mezcla de sales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de composición deseada, ya que ambos reactivos presenta una óptima solubilidad en medio alcohólico.
- Se ha observado que, a medida que se aproximan las concentraciones de ambas sales en la disolución de impregnación, los recubrimientos obtenidos presentan una mayor homogeneidad y continuidad a lo largo de la superficie del sustrato, perdiéndose la esfericidad característica de las partículas de Ni y el ideomorfismo de las de Cu, adoptando una morfología más característica de la aleación. Por tanto, la aleación 50/50 será la que mayor homogeneidad presenta, ya que durante la etapa de reducción se produce una solución sólida repartiéndose uniformemente los iones metálicos y viéndose disminuida la formación de agregados de nanopartículas de Cu, al aumentar la concentración de Ni en el seno de la disolución.
- Asimismo, se puede afirmar que para una aleación Ni_xCu_y obtenida con un mayor porcentaje de Cu en el seno de la disolución de impregnación, los recubrimientos obtenidos presentan mayor proporción de fases de Cu oxidadas, debido a la avidez que presenta este elemento por el oxígeno, siendo necesarios mayores tiempos en la etapa de reducción para la eliminación total de dichos óxidos de Cu.
- Llevar a cabo un aumento en el volumen de la disolución de impregnación, manteniendo la concentración constante, implica que en el medio exista una mayor concentración de iones libres susceptibles de formar parte del depósito, obteniéndose mayores tasas de deposición, lo que supone un aumento de la matriz metálica que actúe como cementante durante el procesado del material.

- En cuanto a la aleación más adecuada de todas las estudiadas, cabe destacar que, a priori, no se puede determinar cual de ellas es, si bien, la elección de una u otra dependerá de las futuras aplicaciones. Sin embargo, cabe destacar que la aleación Ni_xCu_y 50/50, será la mejor desde el punto de vista de las propiedades eléctricas.

5.3. Proceso pulvimetalúrgico

Una vez obtenido el material compuesto in situ en forma de polvo se debe compactar para obtener cierto grado de consolidación que permita su manipulación previa a la sinterización, la cual aportará la cohesión necesaria para las aplicaciones a la que esta destinado este material. Con este fin, se ha llevado a cabo el proceso pulvimetalúrgico de los materiales Cu/NFC obtenidos mediante la técnica de electroless, extrapolando las condiciones consideradas como óptimas para ellos a los materiales $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{NFC}$ obtenidos por pirólisis térmica, las cuales serán llevar a cabo la etapa de compactación a 600MPa y la etapa de sinterización a 850°C durante 2h en atmósfera de vacío. Teniendo en cuenta estas condiciones, se puede concluir que:

- La densificación obtenida en el proceso de compactación es inferior al 80% para valores de presión de compactación de hasta 800MPa, no aumentando la densificación del material con un incremento de la presión de compactación.
- La extracción de la muestra de la matriz de compactación genera grietas en la superficie lateral por el fenómeno de recuperación elástica, las cuales durante la etapa de sinterización ven incrementadas su tamaño penetrando al interior del material por efecto del consumo del material compuesto, existiendo el riesgo de rotura catastrófica por delaminación del material.
- En todos los casos estudiados la densidad de sinterización es inferior a la de compactación debido a la expansión de la porosidad presente en el interior del material compuesto durante el proceso de compactación. Si se realizase el proceso de sinterización aplicando presión se reduciría la aparición y penetración de las grietas, pero encarecería, tanto el proceso de fabricación como el producto final, no obteniéndose un material competitivo desde el punto de vista económico a escala industrial.

- El tiempo de sinterización adecuado es de 2h a una temperatura de 850°C, con una velocidad de enfriamiento lo suficientemente alta como desfavorecer el continuo consumo del material compuesto, pero sin generar tensiones en el material por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica. Por ello, se determina que el enfriado debe realizarse en aire, pero manteniendo la muestra en el interior del crisol.
- La estructura del material revela una fuerte anisotropía, orientándose la estructura de forma perpendicular a la dirección de la presión aplicada. De manera que se observan dos zonas claramente diferenciadas, una correspondiente al Cu (o aleación Ni_xCu_y) obtenido durante el proceso de recubrimiento, el cual no recubre al sustrato pero que actúa como cementante, y una zona de nanomaterial compuesto, formada por NFC recubiertas de Me(aleación).
- En el interior del material, en la intercara material compuesto/Me aparecen grietas por tensiones residuales durante el proceso sinterizado y enfriado, así como por el posible consumo de C del que esta constituido el sustrato. La zona formada por el material compuesto posee una estructura granular, presentando un gradiente de composición. La intercara presenta mayor proporción de Me(aleación) que el interior del grano.

Si establecemos una comparación entre los valores de densidad para el material compuesto Cu/NFC obtenido mediante la técnica de electroless y Ni_xCu_y /NFC obtenido por pirólisis térmica, podemos concluir que la densidad, tanto del compuesto en verde como del sinterizado, aplicando las condiciones consideradas como óptimas para ello, es mayor para el primero de ellos debido a que el volumen de la matriz metálica presente en él es mucho mayor que el de las NFC, lo que permite que exista una mayor proporción de cementante entre las partículas, facilitando la consolidación del mismo. En cuanto a los materiales formados por la aleación, tanto la densidad del compuesto en verde como del sinterizado, se encuentran en el mismo rango, siendo la diferencia entre ellas del orden de 0.01, siendo el material Ni_xCu_y /NFC 80/20, el que presenta la mayor densificación de todos los materiales estudiados, debido a la ductilidad inherente a la existencia de Ni, que en este caso es mayoritario frente al Cu. Asimismo, en todos estos materiales se conseguiría mejorar la densificación si se aumentara el volumen de metal respecto al del sustrato a recubrir.

5.4. Conclusiones Finales

Como conclusión final desde el punto de vista comparativo de las dos técnicas, cabe destacar que en el caso de que los recubrimientos sean de Cu, la técnica de electroless proporciona una mayor homogeneidad y continuidad sobre la superficie de las NFC, así como mayores tasas de deposición y formación de agregados de nanopartículas que actúen como cementante entre las NFC recubiertas. En el caso de la obtención de materiales Ni/NFC y $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{NFC}$, será la técnica de pirólisis térmica la que proporcione los mejores resultados, si bien, las tasas de deposición obtenidas son inferiores a las que proporciona la técnica de electroless. Asimismo, será la técnica de pirólisis térmica la que implique una disminución del coste del producto final, al ser necesarias un menor número de etapas en el proceso de recubrimiento.

Por lo tanto se concluye que, sería susceptible de ser fabricado a nivel industrial un material compuesto Cu/NFC mediante procesos pulvimetalúrgicos, siendo previamente incorporada la matriz metálica como recubrimiento sobre el refuerzo (NFC), mediante la técnica de electroless. En el caso particular de necesitar un material compuesto de matriz Ni_xCu_y , la deposición de la aleación sobre la superficie de las NFC ha de ser mediante la técnica de pirólisis térmica.

6. Bibliografía

6. Bibliografía

- [1] G. Rayner-Canham. “Química Inorgánica Descriptiva” 2ª Ed. Pag 252. Pearson Educación, México. 2000.
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, Spain, L., Goldberg, H.A., “Graphite Fibres and Filaments”. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (1988).
- [3] M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, “Faserverbundbauweisen, Fasern und Matrices”. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. Deutschland (1995).
- [4] A. Bagreev, J. Angel Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T.J. Bandoz “Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide”. Carbon 42, Issue 3 (2004). 469-476.
- [5] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F.Stoeckli. “Active carbon”. Marcel Dekker. 1988, New York, USA.
- [6] S.J. Gregg, K.S.W. Sing. “Adsorption, surface area, and porosity”. Journal of the Electrochemical Society 114, Issue 11 (1967) 279.
- [7] C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic. “Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces”. Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 24 (1994) 213–310.
- [8] J. Ángel Menéndez. “El carbón en la vida cotidiana”. Instituto Nacional del carbono, Oviedo. CSIC. www.oviedo.es/personales/carbon
- [9] W.F. Knippenberg. “Growth phenomena in silicon”. Philips Research Reports 18, No. 3 (1963) 161–274.
- [10] F.J. Fitzgerald. “The conversion of amorphous carbon to graphite”. Journal of the Franklin Institute 154, Issue 5, November (1902) 321-348.
- [11] J.G. Venegas, C. Luengo, J.G Huber, J.M. Rosolen. “Síntese de nanotubos de carbono de pared simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio”. Quimica. Nova 25, No. 1 (2002) 59-61.
- [12] S. Iijima. “Helical microtubules of graphitic carbon”. Nature 354 (1991)56-58.
- [13] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”. Nature 363, (1993) 605-607.
- [14] S. Iijima, T. Ichihashi. “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”. Nature 363, (1993) 603-605.
- [15] M. Daenen, R.D. De Fouw, B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden, M.A.J. Veld. “The wondrous world of carbon nanotubes, a review of current carbon nanotube technologies”, Eindhoven University of Technology, Chemical Engineering and Chemistry and Applied Physics Departments, (2003).
- [16] J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, K.J. Hüttinger. “Carbon Fibers Filaments and Composites”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Netherlands, 1990.

- [17] N. Latorre, T. Ubieto, C. Royo, E. Romeo, J.I. Villacampa, E. Sánchez Blas, A. Monzón. "Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono: Aspectos básicos y métodos de producción". *Ingeniería Química* 417, (2004) 200-208.
- [18] C. Merino, G. Ruiz, P. Soto, A. Melgar, E.M. Martín, J.M. Gómez de Salazar. "Desarrollo de Nanofibras de Carbono. Parte 1: Desarrollo y propiedades". V Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Zaragoza (2003), 207-214.
- [19] N.M. Rodríguez. "A review of catalytically grown carbon nanofibers". *Journal of Materials Research* 8(12) (1993) 3233-3250.
- [20] C. Merino, J.L. González, P. Soto, I. Martín-Gullón, J. Vera, A. Monzón, M.I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar. "Caracterización estructural de las primeras nanofibras de carbono de alta calidad fabricadas a escala industrial en Europa: GANF 1". VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. Valencia (2005) 527-534.
- [21] I. Martín-Gullón, J. Vera, J.A. Conesa, J.L. González, C. Merino. "Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor". *Carbon* 44 (2006) 1572-1580.
- [22] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications". Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2001.
- [23] T.V. Hughes, C.R. Chambers. "Manufacture carbon filament". Patent 405,480 (1889).
- [24] R.T.K. Baker, M.A. Barber, F.S. Feates, P.S. Harris, R. J. White. "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene". *Journal of Catalysis* 26 (1972) 51-62.
- [25] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer. "Carbon Nanotubes the Route Toward Applications". *Science* 297, Issue 5582 (2002) 787-792.
- [26] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama. "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition". *Journal of Crystal Growth* 32 (1976) 335-349.
- [27] G.G. Tibbetts, M.G. Devour, E.J. Rodda. "An adsorption-diffusion isotherm and its application to the growth of carbon filaments on iron catalyst particles". *Carbon* 25 (1987) 367-375.
- [28] F. Benissard, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain. "Formation de fibres de carbone a partir du methane II: Germination du carbone et fusion des particules catalytiques". *Carbon* 26 (1988) 425-432.
- [29] F. Benissard, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain. "Formation de fibres de carbone a partir du methane III: Influence de la nature du precurseur du catalyseur". *Carbon* 27 (1989) 585-592.
- [30] C. Merino. "Fabricación y caracterización de nanofibras-nanotubos de Carbono mediante la técnica del catalizador flotante". Tesis Doctoral. UCM. 2006.
- [31] K. Arakawa. "Process for preparing fine carbon fibers in a gaseous phase reaction". US Patent 4, 572, 813 (1986).
- [32] R.A. Porter, L.E. Reed. "Catalytic fibrous carbon". US Patent 4,518,575 (1985).
- [33] Y. Komatsu, K. Nakamura. "Process for production of a carbon filament". US Patent 4, 816, 289 (1989).
- [34] T.K. Tsai, C.C. Chuang, C.G. Chao and W.L. Liu. "Growth and field emission of carbon nanofibers on electroless Ni-P alloy Catalyst". *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 1453-1459.
- [35] X.D. Sun. "Catalytic system for producing carbon fibrils". WO Patent 00/58211 (2000).

- [36] A. Arenillas, S. Cuervo, A. Domínguez, J.A. Menéndez, F. Rubiera, J.B. Parra, C. Merino and J.J. Pis. "Effects of oxidative treatments with air and CO₂ on vapour grown carbon nanofibres (VGCNFs) produced at industrial scale". *Thermochimica Acta* 423 (2004) 99–106.
- [37] C. Merino, G. Ruiz, P. Soto, A. Melgar, I. Gobernado, N. Villarreal, J.M. Gómez de Salazar. "Desarrollo de nanofibras de carbono. Parte 2: Posibles aplicaciones y acciones futuras". V Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Zaragoza (2003), 215-223.
- [38] H. Abe, T. Murai, K. Zaghbi. "Vapor-grown carbon fiber anode for cylindrical lithium ion rechargeable batteries". *Journal of Power Sources* 77 (1999) 110-115.
- [39] D.D.L. Chung. "Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Different Applications". Ed. L.P. Biró, C.A. Bernardo, G.G. Tibbetts, Ph. Lambin, NATO Science Series. Series E: Applied Science-Vol. 372, Pag. 275-287. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- [40] K.E. Drexler. "Machine-Phase Nanotechnology". *Scientific American Magazine* 74 (2001) 285-287.
- [41] D. Spurgeon. "Canada unveils plans to build nanotechnology centre". *Nature* 412 (2001) 846.
- [42] D.R. Forrest. "Molecular nanotechnology". *IEEE instrumentation & Measurement Magazine*. 4 (2001) 11-20.
- [43] G.G. Couto, J.J. Klein, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, A.J.A. de Oliveira, A.J.G. Zarbin. "Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties". *Journal of Colloid and Interface Science* 311(2) (2007) 461-468.
- [44] Z.W. Liu, Y.Bando. "A Novel Method for Preparing Copper Nanorods and Nanowires". *Advanced Materials*. ,2003, 15(4), 303-305
- [45] S.H. Wu and D.H. Chen. "Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions" 29 January 2004.
- [46] M. Yoon, Y. Kim, Y.M. Kim, V. Volkov, H.J. Song, Y.J. Park, I.-W. Park. "Superparamagnetic properties of nickel nanoparticles in an ion-exchange polymer film". *Materials Chemistry and Physics*, Volume 91, Issue 1, 15 May 2005, Pages 104-107.
- [47] Tang Xin-ling, Ren Ling, Sun Ling-na, Tlan Wei-po, Cao Min-ga, Hu Chang-li "A solvothermal Route to Cu₂O Nanocubes and Cu Nanoparticles" *Chemical Research in Chinese Universities*, 22 (5) (2006) 547-551.
- [48] J. Cheng, X. Zhang, Y. Ye. "Synthesis of nickel nanoparticles and carbon encapsulated nickel nanoparticles supported on carbon nanotubes" *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 179, Issue 1, January 2006, Pages 91-95.
- [49] C. Estournés, T. Lutz, J. Happich, T. Quaranta, P. Wissler, J. L. Guille. "Nickel nanoparticles in silica gel: Preparation and magnetic properties". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 173, Issues 1-2, 1 September 1997, Pages 83-92.
- [50] D. D. L. Chung. "Wetting of Carbon Fibers by Molten Metals". *Carbon fiber composites*. Ed. Butterworth-Heinemann USA (1994) 130-131.
- [51] D.A. Mortimer and M. Nicholas. "The wetting of carbon by copper and copper alloys". *Journal Material. Science* 5 (1970) 149-155.
- [52] S.M. DeVincent, "Interfacial Effects on the Thermal and Mechanical Properties of Graphite/Copper Composites". Tesis doctoral, University Case Western Cleveland USA (1994).

- [53] C. Schranka, C. Eisenmenger-Sittnera, E. Neubauer, H. Bangert, A. Bergauer, "Solid state de-wetting observed for vapor deposited copper films on carbon substrates". *Thin Solid Films* 459 (2004) 276–281.
- [54] W. Gissler, H.A. Jehn. "Advance Techniques for Surface Engineering". Ed. Kluwer Academic Publishers. Holanda (1992).
- [55] D.M. Mattox. "Handbook of physical vapour deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control". Noyes Publications, 1998, New Jersey, USA.
- [56] P.R. Willmot, J.R. Huber. "Pulsed laser vaporization and deposition". *Reviews of Modern Physics* 72 (2000) 315-328.
- [57] W.D. Westwood. "Sputter Deposition Processes". *MRS Bulletin* (1988) 46-51.
- [58] Innovation 128 (Firm). "Advance Surface Coatings". Ed. Innovation 128, 1989
- [59] S. L.Rohde, W. D. Münz. Cap. "Sputter Deposition of Thin Films". "Advanced surface coating: a handbook of surface engineering", Blakie 1991.
- [60] Berkowitz, J. B.; Emerson, N. H. "Plating Methods". Ed. NASA Technical report server (NTRS). NASA SP-5114. (1972).
- [61] H.O. Pierson. "Handbook of chemical vapour deposition: principles, technology and applications". Noyes Publications 2^a Ed. 1999, New York, USA.
- [62] D.G. Bhat, "Surface modification technologies", Marcel Dekker INC, New York, USA (1989).
- [63] C.E. Morosanu. "A review of: Thin Films by Chemical Vapour Deposition". *Materials and Manufacturing Processes* 7(3) (1990) 479-481.
- [64] Takeshi Hashishin, Jun Tamaki. "Au–Pd catalyzed growth of carbon nanofibers mat". *Materials Chemistry and Physics*, Volume 111, Issue 1, 15 September 2008, Pages 54-58.
- [65] W.Y. Sung, W.J. Kim, H.Y. Lee, Y.H. Kim. "Field emission characteristics of carbon nanofibers grown on copper micro-tips at low temperature". *Vacuum* 82, (5), 8 (2008) 551-555.
- [66] L. Pawlowsky. "The science and engineering of thermal spray coatings". Wiley, 2^a Ed., New York, USA (1995).
- [67] Robert C. Trucker, *ASM Handbook*, Vol. 5 1994
- [68] Ronald W. Smith, Richard Novak, "Powder Metallurgy International", Vol. 23, 3 (1991).
- [69] Cap. "Thermal spraying: Practice, theory and applications" *Handbook of thermal spray technology*. AWS International, (1985).
- [70] Dr. E. Julve. "Electrodeposición de metales; Fundamentos, operaciones e instalaciones". Ed. E.J.S. España (2000).
- [71] S. Arai, M. Endo. "Carbon nanofiber–copper composite powder prepared by electrodeposition". *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 797–799.
- [72] Y. Jang, S. Kim, S. Lee, D. Kim, M. Um. "Fabrication of carbon nano-sized fiber reinforced copper composite using liquid infiltration process". *Composites Science and Technology* 65 (2005) 781–784.

- [73] Y. Pauleau, F. Thiery. "Nanostructured copper-carbon composite thin films produced by sputter deposition/microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition dual process". *Materials Letters* 56 (2002) 1053–1058.
- [74] Kalakkath Prakasan, Sambasivam Seshan. "Microstructure and properties of squeeze cast Cu-carbon fibre metal matrix composite". *Journal of Materials Science* 34 (1999) 5045–5049.
- [75] W. Buchgraber, G. Korb, T. Schubert, B. Kempf. "Carbon fibre reinforced copper matrix composites: Production routes and functional properties". *Proceedings of the Euromat Conference*, vol. 5, 150-155, München September 1999.
- [76] A. Brenner, C. Chase, G.E. Riddell. "Nickel plating by chemical reduction". US Patent 2,532,283 (1950).
- [77] F.A. Roux. "Process of producing metallic deposits". US. Patent 1,207,218 (1916).
- [78] G.O. Mallory and J.B. Hajdu. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". Cap: "The Fundamental Aspects of Electroless Nickel Plating". Ed. AESF (American Electroplaters and Surface Finishers Society INC), New York, USA (1990).
- [79] M. Paunovic. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". Cap: "Plating". Ed. AESF. New York, USA (1968).
- [80] R.C. Agarwala, V. Agarwala. "Electroless alloy/composite coating: A review". *Sadhana* 28, Part 3&4 (2003) 475-493.
- [81] L.M. Abrantes and J.P. Correia. "On the mechanism of Electroless Ni-P Plating". *Journal Electrochemical Society* 141 (1994) 2356-2360.
- [82] E. Julve. "Función de los Constituyentes de la Disolución-Baño". Ed por Pinturas y Acabados Industriales 244 (1990).
- [83] M.J. Aleksinas. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". Cap: "Troubleshooting Electroless Nickel Plating Solutions". Ed. AESF New York, USA (1990).
- [84] J. Hajdu. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications" Cap: "Surface Preparation for Electroless Nickel Plating". Ed. AESF New York, USA (1990).
- [85] F. Wang, S. Arai, M. Endo. "Metallization of multi-walled carbon nanotubes with copper by electroless deposition process". *Electrochemistry Communications* 6(10) (2004) 1042-1044.
- [86] J.M. Córdoba, M. Odén. "Growth and characterization of electroless deposited Cu films on carbon nanofibers". *Surface and Coatings Technology*, 203 (22), (2009) 3459-3464.
- [87] X. Chen, J. Xia, J. Peng, W. Li, S. Xie, Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating, *Composites Science and technology* 60 (1999) 301-306.
- [88] Y. Feng, H. Yuan. "Electroless plating of carbon nanotubes with silver". *Journal of materials science* 39 (2004) 3241-3243.
- [89] L.M. Ang, T.S.A. Hor, G.Q. Xu, C.H. Tung, S.P. Zhao and J.L.S. Wang. "Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel". *Carbon* 38 (2000) 363-372.
- [90] C. Xu, G. Wu, Z. Liu, D. Wu, T.T. Meek, Q. Han. "Preparation of copper nanoparticles on carbon nanotubes by electroless plating method". *Materials Research bulletin* 39 (2204) 1499-1505.
- [91] F. Wang, S. Arai, M. Endo, Metalization of multi-walled carbon nanotubes with copper by an electroless deposition process, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 1042 –1044.

- [92] J. Barcena, J. Maudes, J. Coletto, Manufacturing of new copper/vapour grown carbon nanofibres (VGCNFs) composites for heat management of power electronics. 15th International conference on composite materials - ICCM Conference Proceedings, Durban, South Africa (2005).
- [93] I.S. Kim, S.K Lee. "Fabrication of carbon nanofibers/Cu composite powder by electroless plating and microstructural evolution during thermal exposure". *Scripta Materiala* 52 (2005) 1045-1049.
- [94] J.F. Silvain, P. Richard, J. Douin, M. Lahaye and J.M. Heintz. "Electroless Coating Process of Carbon Nano Fibers by Copper Metal". *Materials Science Forum* 534-536 (2007) 1455-1448.
- [95] X. Yan, X. gao, Y. Li, Z. Liu, F. Wu, Y. shen, D. Song. "The surface decoration and electrochemical hydrogen storage of carbon nanofibers". *Chemical Physics Letters* 372 (2003) 336-341.
- [96] S. Arai, M. Endo, S. Hashizume, Y. Shimojima. "Nickel-coated carbon nanofibers prepared by electroless deposition". *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 1029-1031.
- [97] G. Xie, Z. wang, Z. Cui, Y. Shi. "Ni-Fe-Co-P coatings on coiled carbon nanofibers". *Carbon* 43 (2005) 3181-3194.
- [98] R. Weil, K. Parker. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". Cap: "Properties of Electroless Nickel Plating". Ed. AESF New York, USA (1990).
- [99] F.E. Stone. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". Cap: "Electroless Copper in Printed Wiring Board Fabrication". Ed. AESF New York, USA (1990).
- [100] J. Colarvolotolo, D. Tramontana. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". Cap: "Engineering Aplications of Electroless Nickel". Ed. AESF New York, USA (1990).
- [101] K.T. Kim, S.I. Cha and S.H. Hong. "Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites". *Material Science and Engineering. A.* 46-50 (2007) 449-451.
- [102] S.I. Cha, K.T. Kim, K.H. Lee, C.B. Mo, .S.H. Hong. "Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process". *Scripta Materialia* 53 (7) (2005) 793-797.
- [103] A. Mortensen. "Metal Matrix Composites in Industry: an Overview". *Proceedings: MMC VIII Conference, London - November (2001)*.
- [104] A. Dueñas Castillo, et al. "Estudio de la Mojabilidad en Materiales Compuestos de Matriz Metálica". *Memorias Jornadas de Investigación 1999-2000. Tomo 2, UPB, Medellín, 2001*.
- [105] J. Coletto. "Desarrollo de composites de base aluminio reforzados con fibra corta de carbono" Tesis Doctoral. UCM. Madrid, España (2001).
- [106] T.J. Reinhart. "Engineered Materials Handbook. Composites". ASM International, Volume 1. USA (1987).
- [107] J.C. Baez, et al. "Fourier thermal analysis of the solidification kinetics in A356/SiCp cast composites". *Journal of Materials Processing Technology* 153-154, (2004) 531-536.
- [108] G. Korb, and E. Neubauer. "Thermophysical properties of metal matrix composites". *MMC ASSESS EU Network. Vol. 7 (2001)*.
- [109] N. Chawla and K.K. Chawla, *Metal Matrix Composites*, Ed. by N. Chawla and K.K. Chawla, Springer, New York (2006).
- [110] C.L. Xu, B. Q. Wei, R.Z. Ma, J. Liang, X. K. Ma, D.H. Wu. "Fabrication of aluminium carbon nanotube composites and their electrical properties". *Carbon* 37 (1999), 855-858.

- [111] D.A. Mortimer, M. Nicholas. "The wetting of Carbon by Copper and Copper Alloys". *Journal Material Science* 5 (1970) 149-155.
- [112] G.A. Lopez, E.J. Mittemeijer. "The solubility of C in Solid Cu". *Scripta Materiala* 51 (2004) 1-5.
- [113] A. Berner, K.C. Mundim, D.E. Ellis, S. Dorfman, D. Fuks, R. Evenhaim. "Microstructure of Cu-C interface in Cu-based metal matrix composite". *Sensors and actuators* 74 (1999) 86-90.
- [114] S.H. Hong and B.K. Kim. "Fabrication of W-20 wt. % Cu composite nanopowder and sintered alloy with high thermal conductivity". *Materials letters* 57 (2003) 2761- 2767.
- [115] J. Barcena, J. Maudes, J. Coletto and I. Obieta. "Novel Copper/Carbon Nanofibres Composites for High Thermal Conductivity Electronic Packaging". *Libro de Proceeding, 5th ESA Round Table on Micro/Nano Technologies for Space*, 3-5 Octubre 2005.
- [116] Valentin N. Popov. "Carbon nanotubes: properties and application". *Materials Science and Engineering R* 43 (2004) 61-102.
- [117] V. Jamieson. "Carbon nanotubes roll on". *Physics World*, Número especial June 2000.
- [118] A. Berner, K.C. Mundim, D.E. Ellis, S. Dorfman, D. Fuks, R. Evenhaim. "Microstructure of Cu-C interface in Cu-based metal matrix composite". *Sensors and Actuators A: Physical* 74 (1999) 86-90.
- [119] K. Matsunaga, Y. Ikuhara, Y.C. Jung, S.S. Kim, S.K. Lee. "Chemical bonding states at copper/graphite interfaces with additional elements". *Journal of the Ceramic Society of Japan* 113, 8 (2005) 540-542.
- [120] D. E.Ellis,K.C. Mundim. "Interstitial carbon in copper: electronic and mechanical properties". *Philosophical Magazine B*, Vol. 79, 10 (1999) 1615-1630.
- [121] G.A. Lopez, E.J. Mittemeijer. "The solubility of C in solid Cu". *Scripta Materiala* 51 (2004) 1-5.
- [122] "Handbook Vol. 3: Alloy phase diagrams". ASM Internacional. 1992. USA
- [123] Awadh B. Pandey, Pratt & Whitney. "Metallic Matrices". *ASM Handbook of Metals*. Volume 21. Composites (2001) 380-406.
- [126] D.B. Miracle. "Metal matrix composites-From science to technological significance". *Composites Science and Technology* 65 (2005) 2526-2540.
- [127] J. Crus Riaño. "Fabricación de un material compuesto base zamak reforzado ccon residuos carbonosos de origen petroquimico mediante la tecnica de reocolado". *Tesis Doctoral*. UPM.Madrid, España (1997).
- [128] A. Madroño, J. Cruz, C. Foruria, J. Coletto. " Rheocasting a Zn-Al composite reinforced with coke dust". *JOM*. January (1997) 46-49.
- [129] K.H.W. Seah, S.C. Sharma aund B.M. Girish. "Mechanical propierties of as-cast and heat-treated ZA-27/graphite particulate composites". *Composites Part A*. 28A (1997) 251-256.
- [130] S.H.J. Lo, G.J.C. Carpenter and S. Dionne. "Effects of binder content on the tensile strength of squeeze cast zinc-aluminium composites". *Les Composites à Matrice Métallique. Une Synthèse*. Presses de l'Université du Québec. (1995) 3-15.
- [131] J. Goñi. "Optimization of the squeeze casting process for the fabrication of graphite based copper matrix composites". *These présentée à l'Université de Bordeaux* (1997).

- [132] J. Goñi, D. Coupard, A. García-Romero, M.C. Castro, J. Coletto, C. Foruria and J.F. Silvain. "Properties of discontinuously reinforced copper matrix composites". Proceed. Of the Eleventh International Conference on Composite Materials. Vol. III. Gold Coast, Queensland, Australia. 14-18 (1997) 290-299.
- [133] J. Goñi, J. Coletto, A. García, R. Rodríguez, A. Rubio and J.F. Silvain. "Properties of advanced composites made of copper reinforced with graphite flakes". Proceed. of the 19th international SAMPE conference of the society for the advancement of material and process engineering. Paris, La Défense, Francia. April 22-24 (1998) 543-554.
- [134] D.L. Ellis and D. L. McDaniels. "Thermal conductivity and thermal expansion of graphite fibre-reinforced copper matrix composites". Metallurgical Transactions A. Vol. 24A. January (1993) 43-52.
- [135] J.F. Silvain, Y. Lepetitcorps, E. Sellier, P. Bonniau and V. Heim. "Elastic moduli, thermal expansion and microstructure of copper-matrix composite reinforced by continuous graphite fibres". Composites 25 (7) (1994) 570-574.
- [136] J. Coletto, J. Goñi, C. Ortiz, J. Marcos, G. Ramusat. "Development of new orthorhombic (Ti₂₅Al₂₅Nb)/SiC intermetallic composites for advanced space applications". European Conference on spacecraft structures, materials and mechanical testing, 4-6 November (1998) Braunschweig, Alemania.
- [137] T.Kuzumaki, O. Ujie, I. Hideki, K. Ito. "Mechanical Characteristics and preparation of carbon nanotube fiber-reinforced Ti Composite". Advanced engineering materials 2 (2000) 416-418.]
- [138] E. Carreño-Morelli, J. Yang, R. Challer, C. Bonjour. "Carbon nanotube reinforced metal matrix composites". Proceedings of EURO PM 2003 Valencia, España (2003).
- [139] C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee, M. Gupta. "Effect of fabrication techniques on the properties of carbon nanotubes reinforced magnesium". Solid State Phenomena. 111 (2006) 179-182.
- [140] C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee, M. Gupta "Development of novel carbon nanotube reinforced magnesium nanocomposites using the powder metallurgy technique". Nanotechnology 17 (2006) 7-12.
- [141] S.R. Dong, J.P. Tu, X.B. Zhang. "An investigation of the sliding wear behaviour of Cu- Matrix composite reinforced by carbon nanotubes" Material Science and Engineering A 313 (2001) 83-87.
- [142] H.D. Wagner, R.A. Vaia. "Nanocomposites: issues at the interface". Materials today 7 (2004) 38-42.
- [143] R. Zhong, H. Cong, P. Hou. "Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes". Carbon 41 (2003) 848-851.
- [144] R. George, K.T. Kashyap, R. Rahul, S. Yamdagni. "Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/al) composites". Scripta materialia 53 (2005) 1159-1163.
- [145] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito. "Processing of carbon nanotube reinforced aluminium composite". Journal of Materials Research 13 (1998) 2445-2449.
- [146] T. Noguchi, A. Magario, S. Fukazawa, S. Shimizu, J. Beppu, M. Seki. "Carbon nanotube/aluminium composites with uniform dispersion". Materials Transactions 45 (2004) 602-604.

- [147] T. Laha, A. Agarwal, T. McKechnie, S. Seal. "Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminum composite". *Materials Science and Engineering A* 381 (2004) 249-258.
- [148] J. Yuuki, H. Kwon, A. Kawasaki, A. Magario, T. Noguchi, J. Beppu, M. Seki. "Carbon nanotube/aluminium composites with uniform dispersion". *Materials Transactions* 45 (2004) 602-604.
- [149] C. Edtmaier, E. Wallnöfer, A. Koeck. "Aluminium Based Carbon nanotube Composites by Mechanical Alloying". *Proceeding. PM 2004 Powder Metall. World Congress & Exhib., Vienna; H. Danninger, R. Ratzi eds., EPMA, Shrewsbury, 4 (2004) 201-206.*
- [150] C. F. Deng, D. Wang, X.X. Zhang, A.B. Li. "Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites". *Materials Science and Engineering A* 444 (2007) 138-145.
- [151] C. F. Deng, X.X. Zhang, D. Wang, Q. Lin, A. Li. "Preparation of carbon nanotubes/aluminium matrix composites". *Material Letters* 61 (2007) 1725 -1728.
- [152]. Y.H. Li, W. Houston, Y. Zhao, Y.Q. Zhu". Cu/single-walled carbon nanotube laminate composites fabricated by cold rolling and annealing". *Nanotechnology* 18 (2007) 205-207.
- [153] I. Cha, K.T. Kim, S.N. Arshad, C.B. Mo, S. H. Hong. "Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing". *Advanced Materials* 17 (2005) 1377-1381.
- [154] K.T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, S.H. Hong, "Microstructures and tensile behaviour of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites". *Materials Science and Engineering A* 430 (2006) 27-33
- [155] K.T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, "Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites". *Materials Science and Engineering A* 449-451 (2007) 46-50.
- [156] S.B. Lee, K. Matsunaga, Y. Ikuhara, S. K. Lee. "Effect of alloying elements on the interfacial bonding strength and electric conductivity of carbon nano-fiber reinforced Cu matrix composites". *Materials Science and Engineering A* 449-451 (2007) 778-781.
- [157] B. Lim, C.J. Kim, B. Kim, U. Shim, S. Oh, B.H. Sung, J.H. Choi and S. Baik. "The effects of interfacial bonding on mechanical properties of single-walled carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites". *Nanotechnology* 17 (2006) 5759-5764.
- [158] W.X. Chen, J.P. Tu, L.Y. Wang, H.Y. Gan, Z.D. Xu, X.B. Zhang, "Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites". *Carbon* 41 (2003) 215-222.
- [159] Y. Tang, H. Cong, R. Zhong, H.M. Cheng. "Thermal expansion of a composite of single-walled carbon nanotubes and nanocrystalline aluminium". *Carbon* 42 (2004) 3251-3272.
- [160] J.M. Ting, M.L. Lake. "Vapour grown carbon fiber reinforced aluminium composites with very high thermal conductivity". *Journal of Materials Research* 10 (1994) 247-249.
- [161] H. Weidmueller, T. Weissgaerber, T. Hutsch, R. Huenert, T. Schmitt, K. Mauthner, J. Schulz-Harder. "Carbon-Nanofiber Reinforced Cu Composites Prepared by Powder Metallurgy for Thermal Management Electronic Devices". *Materials Science Forums* 534-536 (2007) 853-856.
- [162] C.L. Xu, B. Q. Wei, R.Z. Ma, J. Liang, X. K. Ma, D.H. Wu. "Fabrication of aluminium-carbon nanotube composites and their electrical properties". *Carbon* 37 (1999) 855-858.
- [163] J. M. Ting, M.L. Lake, D.R. Duffy. "Composites Based on Thermally Hyperconductive Vapor-grown Carbon-fiber". *Journal of Materials Research* 10 (1995) 1478-1484.

- [164] D. Skibo, P.L. Morris and D.J. Lloyd. "Structure and properties of liquid metal processed SiC reinforced aluminium". Cast Reinforced Metal Composites. Chicago S.G. Fishman and A.K. Dhingra (eds.) ASM (1998) 257-261.
- [165] D. Skibo and D.M. Schuster. US Patent N° 4786467. 22-Nov-1988.
- [166] D. Skibo and D.M. Schuster. US Patent N° 4759995. 26-July-1988
- [167] C. Vives. "Elaboration of semisolid alloys by means of new electromagnetic rheocasting processes". Metallurgical Transactions B 23B (1992) 189-206.
- [168] P.G. Enright, D.A. Dautre and P.A. Wales. "Shape casting of metal matrix composites". Canadian Patent N° 2061363 1993
- [169] A.M. Samuel, A. Gotmare and F.H. Samuel. "Efect of solidification rate and metal feedability on porosity and SiC/Al₂O₃ particle distribution in an Al-Si-Mg (359) alloy". Composite Science and Technology 53 (1995) 301-315.
- [170] J. Goñi, J. Coletto, A. García, J.K. Palacios, M.C. Castro, D. Coupard and J. Arriaran. "Microestructure-properties relationship of AS9U3/SiCp composites formed by sand and permanent mold casting". Proceeding of the first international conference on ceramic and metal matrix composites. CMMC6. Trans Tech Publications. San Sebastian, 9-12 Septiembre (1997) 487-494.
- [171] R. Hoover. "Die casting if duralcan composites". Metal Matrix Composites. Processing Microestructure and Properties. 12th Riso Int. Symp., N. Hansen, DJ. Jensen, T. Leffers, H. Lillholt, T. Lorentzen, A.S. Pedersen and B. Ralph (eds) Riso National Laboratory. Denmark (1991) 387-392.
- [172] L. Lajoie, M. Suery. "Modelling of particle segregation during centrifugal casting of Al-matrix composites". Cast Reinforced Metal Composites. Proceed. of the international symposium on advances in cast reinforced metal composites. Chicago. 24-30 Septiembre (1988) 15-20.
- [173] J.F. Liceaga, P. Tsakirooulos, R. Irigoyen, A. Zalaya and J. Goñi. "Microestructure-property studies in rheocast SiCp reinforced MMCs base don recycled aluminium matrices". Proceeding of ICCM9. Madrid, 12-16 July, (1993) 430-435.
- [174] C. García-Cordovilla, E. Louis, A. Pamies, A. Alonse and J. Narciso. "Fabrication of aluminum alloys/ceramic particulates composites by means of a compocasting technique, microestructure and mechanical properties" Proceeding of ICCM9. Madrid, 12-16 July, (1993) 787-794.
- [175] Y.M. Ryu, B.S. Kim and E.P. Yoon. "Compocasting process of graphite particle reinforced Cu-10%Sn-10%Mn MMC". Proceeding of ICCM9. Madrid, 12-16 July (1993) 824-830.
- [176] J. Goñi, S. Etxeberria, J. Coletto, A. Estevas and R. Irigoyen. "Optimization of AS9U3 recycled/SiCp composites processing for aotomptive applications". Proceeding of ECCM7. London, 14-16 May, (1996) 473-478.
- [177] T.W. Clyne and M.G. Bader. "Analysis of a squeeze-infiltration process for fabrication of metal matrix composites". Proceeding of ICCM5. San Diego, 29-30 July, (1985) 755-772.
- [178] Y. Sawada and M.G. Bader. "Studies of the interfase between carbon fibers and aluminium alloys in melt-infiltrated squeezed-cast metal-matrix composites". Proceeding of ICCM5. San Diego, 29-30 July, (1985) 785-794.

- [179] S.I. Towata., H. Ikuno and S.I. Yamada. "Carbon fibre and whiskers reinforced aluminium alloys by squeeze casting process". Proceeding of the ICCM6 & ECCM2 Vol. II Ed. By F.L. Matthews, N.C.R. Buskell, J.M. Hodgkinson and J. Morton. (1987) 2412-2421.
- [180] S.K. Verma, J.L. Dorcic. "Manufacturing of composites by squeezed casting". Proceed. of the International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites. Ed. by S.G. Fishman and A.K. Dhingra. Publ. by ASM International. Chicago, 24-30 Septiembre (1988) 115-126.
- [181] J.M. Quenisset, R. Fedou, F. Girot and Y. Lepetitcops. "Effect of squeeze casting conditions on infiltration of ceramic performs". Proceed. of the International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites. Ed. by S.G. Fishman and A.K. Dhingra. Publ. by ASM International. Chicago, 24-30 Septiembre (1988) 133-138.
- [182] R.J. Sample, R.B. Bhagat, M.F. Amateau. "High pressure squeeze casting unidirectional graphite fiber reinforced aluminium matrix composites". Proceed. of the International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites. Ed. by S.G. Fishman and A.K. Dhingra. Publ. by ASM International. Chicago, 24-30 Septiembre (1988) 179-184.
- [183] Y. Lepetitcorps, J.M. Quinisset, G. Le Borgne and M.Barthole. "Segregation of magnesium in squeeze-cast aluminium matrix composites reinforced with alumina fibres". Material Science and Engineering, A 135 (1991) 37-40.
- [184] J.Y. Song, Y.C. Yang and K.S. Han. "Squeeze-casting conditions of Al/Al₂O₃ metal matrix composites with variations of the perform drying process". Journal of Materials Science 31 (1996) 2615-2621.
- [185] J.K. Weeks and J.L. Somer. "Copper-graphite composites for thermal management". 40th Int. SAMPE Symposium, May 8-11 (1995) 1708-1717.
- [186] F. Delannay, F. Huybrechts, L.Tao, F. Boland, P. Cobzaru, B. Lips and J. Wegria. "Interfase phenomena in Cu-, Al-, and Zn- based composites reinforced with continuous fibres". Les composites à matrice métallique. Une synthèse. Press de l'Université du Québec. (1995) 223-234.
- [187] M. Koczak and K. Kumar. "In situ process for producing a composite containing refractory material". US Patent N° 4808372. Feb. 28 (1989).
- [188] M.J. Koczak and M.K. Premkumar. "Emerging technologies for the In-Situ production of MMCs". JOM. 45 (1993) 44-48.
- [189] A. Chrysanthou, G. Erbaccio and J.V. Wood. "In situ preparation of copper-matrix composites". Journal of Materials Science Letters 12 (1993) 1635-1636.
- [190] D. Lewis, M. Shing and S.G. Fishman. "In situ composites". Advances Materials and Processes, July (1995) 29-31.
- [191] D.M. Kocherginsky. "In situ formation of silicon carbide in aluminium-silicom melt". Tesis Doctoral. Universidad de Nevada (1995).
- [192] D. Lewis and M. Singh. "Recent developments and future prospects for XDTM and LanxideTM in situ composite materials". In situ composites: Science and Technology. TMS, Warrendale, PA (1994) 21-36.
- [193] M. Kobashi, S. Nishimura, N. Okayama abd T. Choh. "Fabrication of in situ particulate composite by injecting N₂ gas into molten aluminium". Proceed. of ICCM-9. Madrid. 12-16 Julio (1993) 809-815.

- [194] C. Chunxiang and W. Renjie. "Fabrication of in situ reacted AlN-TiC/Al composite". Proceeding of ICCM-10. Whistler, B.C. Canadá Agosto (1995) Vol. II 153-159.
- [195] A. Leatham, A. Ogilvy, P. Chesney and J.V. Word. "Osprey process-production flexibility in materials manufacture". Metal and Materials (1989) 140-143.
- [196] J. Zhang, M.N. Gungor and E.J. Lavernia. "Spray deposition processing of Al/SiC/Graphite Irbid metal matrix composites for intrinsic camping". Proceeding. ICCM/VIII. Honolulu, 15-19 Julio (1991) Vol. II 17-H-1.
- [197] S. Jensen and W. Kahl. "Particulate reinforced aluminium MMC's produced by spray deposition". Metal Matrix Composites. Processing Microstructure and Properties. Riso Mational Laboratory. Dinamarca (1991) 405-410.
- [198] M. Vedan ang G. Piatti. "Mechanical properties of Al/SiC particulate composites produced by a vacuum plasma spray co-deposition technique". Metal Matrix Composites. Processing, Microstructure and Properties. Riso Mational Laboratory. Dinamarca (1991) 713-718.
- [199] X. Zheng, H. Liu abd E.J. Lavernia. "Reactive atomization and deposition processing of Ni₃Al/Y₂O₃ using N₂-O₂ atomization". Proceeding of ICCM-9. Madrid. 12-16 Julio (1993) 731-738.
- [200] K. Everett. "Deposition Technologies for MMC fabrication". Metal Matrix Composites: Processing and Interfaces. Academia Press, Boston (1991) 103-119.
- [201] Ward-Close and P.G. Partridge. "A fibre coating process for advanced metal matrix composites". Journal of Material Science 25 (1990) 4315-4323.
- [202] Ohsaky, M. Yosida, Y. Fukube and K. Nakamura. "The properties of C fibre reinforced Al composites formed by ion-plating process and hot pressing". Thin Solid Films 45 (1977) 563-568.
- [203] W. Gardiner and M.C. McConnell. "The properties of advanced aluminium alloys by vapour deposition". Metal and Materials 3 (1987) 563-568.
- [204] F. Kazakov. "Difusion bonding of materials". Pergamon New York (1985).
- [205] Fujiwara, M. Yoshida, M. Matsuhama, S. Ohama. " SiC fibre reinforced high formability titanium alloy composites". Proceeding ICCM-10, Whistler B.C., Canadá Agosto (1995) 687-694.
- [206] Fan, P.S. Grant and B. Cantor. "Manufacture of hoop reinforced Ti-MMC rings by spray/wind process". Proceeding de la 1ª conferencia internacional sobre materiales compuestos de matriz ceramica y metalica CMMC-96, 9-12 Septiembre San Sebastián, España (1996) 335-342.
- [207] Krishnamurthy, M.R. James, P.R. Smith and D.B. Miracle. "The effects of matrix microstructure and texture on tensile behaviour of an orthorhombic Ti-aluminide/SiC composite". Proceeding of ICCM-10, Whistler B.C., Canadá. Agosto (1995) 739-746.
- [208] D.J. Lloyd. "Fabrication of fibre composites using aluminium superplastic alloy as matrix". Journal of Material Science 19 (1984) 2488-2492.
- [209] Gordon Dowson. "Powder Metallurgy: The process and its products". Adam Hilger (1990) 1-11
- [210] J.S. Hirschhorn. "Introduction to powder metallurgy". American Powder Metallurgy Institute (1969) 96-98.
- [211] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao. "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering". Materials. Science and Engineering Reports 63 (4-6) 12 February (2009) 127-287.

- [212] M.I.E.R. “Réaliser des pieces mécaniques par frittage”. Ministère de l’Industrie et de la Recherche, París (1984).
- [213] M.I.P.F. “P/M Design guidebook”. Metal Powder Industries Federation (1983).
- [214] G. Zapf. “The pressing and sintering properties of iron powders”. In perspectives in powder metallurgy, Vol. 3, Iron Powder Metallurgy, Plenum Press (1968) 122.
- [215] M.H. Khan. “Universal characterization of powders by powder index”. International Journal of P/M & Powder Technology 18 (2) (1985) 105-108.
- [216] S. Lampman, “Compressibility and Compactibility of Metal Powders”. ASM Handbook of Metals Vol. 7. Powder Metal Technologies and Applications (1999) 704–713.
- [217] F.V. Lenel. “Powder Metallurgy. Principles and applications”. Metal Powder Industries Federation. Princenton, New Jersey (1980).
- [218] E. Klar, Powder Treatments and Lubrication, ASM Handbook of Metals Volume 7. Powder Metal Technologies and Applications, (1999), 750–758.
- [219] C.L. Martin. “Elasticity, fracture and yielding of cold compacted metal powders”. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 52 (2004) 1691–1717.
- [220] J.S. Hirschhorn. “Introduction to powder metallurgy”. American Powder Metallurgy Institute (1969) 119-127.
- [221] C.L. Martin, D. Bouvard. “Study of the cold compaction of composite powders by the discrete element method”. Acta Materialia 51 (2003) 373–386.
- [222] C.L. Martina, D.Bouvard, S.Shima; “Study of particle rearrangement during powder compaction by the Discrete Element Method”. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 51 (2003) 667–693.
- [223] B. Lynn Ferguson, Randall M. German. “Powder Shaping and Consolidation Technologies”. ASM Handbook of Metals Vol. 7. Powder Metal Technologies and Applications, 726–745.
- [224] John Porter, Powder Metallurgy Presses and tooling, ASM Handbook of Metals Volume 7. Powder Metal Technologies and Applications (1999) 815-817.
- [225] T.H. Courtney. “Microstructural evolution during liquid phase sintering, part I: Development of microstructure”. Metallurgical and Materials Transaction A 8(5) (1977) 679-684.
- [226] Randall M. German. “Powder Metallurgy of Iron and Steel”. John Wiley & Sons, Inc USA. (1998) 149.
- [227] P.E. Price. “Cold Isostatic Pressing”. ASM Handbook of Metals Vol. 7. Powder Metal Technologies and Applications (1999) 894-899.
- [228] V.T. Morgan and R.L. Sands. “Isostatic compactation of metal powders”. Metallurgical Review, n° 134, Journal of Institute of Metals (1969).
- [229] J. Tengzelius. “Cold isostático pressing for mass production”. Metal Powder Report 40(9) (1985) 497-501.
- [230] J. Tengzelius and O. Petterson. “Desing and manufacturing possibilities with dry-bag cold isostático pressing”. CIPS Information (1985) 85-91.
- [231] B. Willians. “CIPS Unveils plant for P/M cylinder liners”. Metal Powder Report 37 (6) (1986) 445-448.

- [232] C. G. Goetzel. "Hot Pressing". Metal Handbook Vol. 7 Ed. Ninth. Ohio. (1984) 501-521.
- [233] P.E. Price and S.P. Kohler. "Hot isostático pressing of metal powders". Metal Handbook Vol. 7 Ed. Ninth. Ohio. (1984) 419-443.
- [234] R.M. German. "Sintering Theory and Practice". John Wiley&Sons, Inc. USA. (1996).
- [235] Joel S. Hirschhorn. "Introduction to powder metallurgy". American Powder Metallurgy Institute, (1969), 176-186.
- [236] Nadkarni, "Copper Powder Metallurgy Alloys and Composites". ASM Handbook of Metals Vol. 7. Powder Metal Technologies and Applications (1999) 2161-2164.
- [237] C. Merino, P. Soto. "Furnace for the manufacture of carbon fibres procedure for obtaining using said furnace and the fibre tus obtained". Solicitud de patente europea EP04381014 (2004).
- [238] C. Merino, A. Melgar. "Gas reusing system for carbon fibre manufacturing processes". Solicitud de patente europea EP04381015 (2004).
- [239] J.T. Winowlin Jappes, B. Ramamoorthy, and P. Kesavan Nair. "A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni-P deposits" Journal of Materials Processing Technology 169 (2005) 308–313.
- [240] Zhi Yang, Hui Xu, Meng-Ke Li, Yan-Li Shi, Yi Huang and Hu-Lin Li. "Preparation and properties of Ni/P/single-walled carbon nanotubes composite coatings by means of electroless plating". Thin Solid Films 466 (2004) 86– 91.
- [241] S.I. Cha, K.T. Kim, S.N. Arshad, C.B. Mo, S.H. Hong, Adv. Mater. 17 (2005) 1377–1381.
- [242] Z. Wu, S. Ge, M. Zhang, W. Li, K. Tao. "Synthesis of nickel nanoparticles supported on metal oxides using electroless plating: Controlling the dispersion and size of nickel nanoparticles". Journal of Colloid and Interface Science, 330 (2) (2009) 359-366.
- [243] C. Peng, S.H.Y. Lo, C.C. Wan, Y.Y. Wang. "Study of the adsorptive behavior of Pd/PVP nanoparticles and its interaction with conditioner in electroless copper deposition". Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 308 (2007) 93–99.
- [244] T.A. Utigard, M.Wu, G. Plascencia and T. Marin "Reduction kinetics of Goro nickel oxide using hydrogen". Chemical Engineering Science 60 (2005) 2061–2068.
- [245] Y. Champion , F. Bernard, N. Guigue-Millot and P. Perriat. "Sintering of copper nanopowders under hydrogen: an in situ X-ray diffraction analysis". Materials Science and Engineering A360 (2003) 258-263.
- [246] C. Xu, G. Wu, Z. Liu, D. Wu, T.T. Meek, Q. Han. "Preparation of copper nanoparticles on carbon nanotubes by electroless plating method". Materials Research Bulletin, Vol. 39, 10 (2004) 1499-1505.
- [247] L. Li, G. Wu, B-Q. Xu. "Electro-catalytic oxidation of CO on Pt catalyst supported on carbon nanotubes pretreated with oxidative acids". Carbon 44 (2006) 2973-2983.
- [248] W. Riedel. "Electroless nickel plating". Cap. 2. "Metal deposition from aqueous Solutions". ASM – INTERNATIONAL Ed. Finishing Publications LTD, 1991.
- [249] D. Djokic. "Modern aspects of electrochemistry 35". Cap: "Electroless deposition of metals". Ed. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [250] I. Ohno, "Electrochemistry of electroless plating". Material Science and Engineering A, 146 (1991) 33-49.

- [251] Y. Shacham-Diamand, V.M. Dubin. "Copper electroless deposition technology for ultra-large-scale-integration (ULSI) metallization". *Microelectronic Engineering* 33 (1997) 47-58.
- [252] F. Burriel Marti. "Química Analítica Cualitativa". Thomson Paraninfo, S.A. 18ª Ed. Madrid España (2002).
- [253] J. Bielinsky. *Metallüberfläche*, 38 (1984) pp. 20-26.
- [254] X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng. "Structure and mechanical properties of Ni-P electrodeposited coatings". *Applied Surface Science* 255 (6) (2009) 3613-3617.
- [255] I. Baskaran, T.S.N. Sankara Narayanan, A. Stephen. "Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits". *Materials Chemistry and Physics* 99 (1) (2006) 117-126.
- [256] J.L. Fang, *Chemistry* 4 (1978) 226-230.
- [257] G.O. Mallory and J.B. Hajdu. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". Cap: "The Electroless Nickel Plating Baths: Effects of variables on the process". Ed. AESF (American Electroplaters and Surface Finishers Society INC), New York, USA (1990).
- [258] W. Riedel. "Electroless Nickel Plating". Cap. 4 "The practice of Electroless Nickel Plating". ASM International Finishing Publications LTD.1991.
- [259] C.U. Baldwin and T.E. Such. 46 (2) (1968) 73-78.
- [260] A. W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger, and G. Gutzeit. "Structure of Chemically Deposited Nickel". *Journal of the Electrochemical Society* 104 (2) (1957) 104-111.
- [261] A. H. Graham, R. W. Lindsay, and H. J. Read. "Structure of Electroless Nickel". *Journal Electrochemical Society* 109 (1962) 1200-1201.
- [262] E. Bertorelle. "Trattato di Galvanotecnica". Ed. Hoepli, Milan, Italia (1977).
- [263] H. Silman, G. Isserlis, A. F. Averill. "Protective and decorative Coatings of metals". Finishing Publications Ltd., Teddington, Middx., 1978.
- [264] G. Xie, W. Sun, W. Li. "Synthesis and catalytic properties of amorphous Ni-Co-B alloy supported on carbon nanofibers". *Catalysis Communications* 10 (3) (2008) 333-335.
- [265] G. Giulio, T. Guarini, L. Dei. "Thermal investigation of the role of outer surfaces in the decomposition of crystalline solids". *Thermochemical Acta* 269/270 (1995) 79-88.
- [266] Smith. "Structure and properties of Engineering alloys". 2ª Edition. Ed. McGraw Hill. New York (1993).
- [267] S. Lampman, "Compressibility and Compactibility of Metal Powders". *ASM Handbook of Metals Vol. 7. Powder Metal Technologies and Applications* (1999) 287.
- [268] J.Y Kim, J.C Hanson, A.I Frenkel, P.L Lee and J.A Rodriguez. "Reaction of CuO with hydrogen studied by using synchrotron-based x-ray diffraction". *J. Phys.: Condens. Matter* 16, (2004), S3479-S3484.
- [269] Randall M. German. "Powder Metallurgy of Iron and Steel". John Wiley & Sons, Inc USA. (1998), 138.
- [270] G.B. Schaffer, B.J. Hall, S.J. Bonner, S.H. Huo and T.B. Sercombe. "The effect of the atmosphere and the role of pore filling on the sintering of aluminium". *Acta Materialia*, 54 (1) (2006) 131-138.