

E.T.S. de Ingeniería Mecánica, Energética y de
Materiales

Estudio del comportamiento frente a corrosión de una nueva aleación secundaria AlSi10MnMg (Fe)



Trabajo Fin de Máster

Autor: Andrea Pérez de Ciriza Gárriz

Directores: Dr. Carlos Berlanga Labari y Dr. Pedro Rivero Fuente

Pamplona, Septiembre 2017



Al Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales, por facilitarme los medios para el desarrollo de este proyecto.

A los Dres. Carlos Berlanga y Pedro Rivero, por facilitarme la ayuda que he necesitado y el seguimiento adecuado para mi trabajo.

A Azterlan, por prestarnos el material necesario para el estudio y apoyarnos en los medios técnicos que hayamos podido necesitar.

A Virginia y Fhallonw, por toda la ayuda y el apoyo. A mi familia por estar ahí. A Miguel por estar y entenderlo.

Abstract

Aluminum-silicon-magnesium alloys are nowadays the most widely used in the manufacture of parts, especially in combination with an HPDC-type manufacturing process. The market for these components has been growing exponentially in the last past years, thanks to the replacement of steel in structural parts of the automotive sector. This type of products presents very restrictive mechanical and chemical requirements, so high mechanical resistance and corrosion are required to obtain them.

In this line, the use of secondary aluminium alloys is increasing, which, despite having a higher iron content, are cheaper. This increase in the amount of iron is detrimental to some properties of the material, as is the case of ductility, so the microadditions of other elements are usually necessary for the refinement of its effects.

In this analysis, we test the electrochemical behaviour (corrosion resistance) of the secondary alloy AlSi10MnMg (Fe) in comparison with the primary alloy, based on a specific range of thicknesses for a stepped part fabricated by HPDC. The main objective is to establish a first reference point on the electrochemical behavior of this alloy.

Keywords: aluminum cast, secondary alloy, HPDC, corrosion, electrochemical tests.

Resumen

Las aleaciones primarias de aluminio-silicio-magnesio son, hoy en día, las más ampliamente utilizadas en la manufactura de piezas, sobre todo en combinación con un proceso de fabricación de tipo HPDC. El mercado para este tipo de componentes ha ido creciendo exponencialmente en los últimos años, concretamente gracias a la sustitución del acero por aluminios en piezas estructurales del sector del automóvil. Este tipo de productos presenta unos requerimientos tanto mecánicos como químicos muy restrictivos, por lo que se requieren altas resistencias mecánicas y a corrosión para alcanzarlos.

En esta línea, cada vez está cobrando más auge el uso de aleaciones alumínicas secundarias, que, a pesar de contener un mayor porcentaje en peso de hierro, son más baratas. Este aumento en la cantidad de hierro va en detrimento de algunas propiedades del material, como es el caso de la ductilidad, por lo que micro-adiciones de otros elementos suelen ser necesarias para el refinamiento de sus efectos.

En este trabajo, se va a evaluar la resistencia a corrosión de la aleación alumínica secundaria AlSi10MnMg (Fe) en comparación con la aleación primaria, en base a un rango concreto de espesores para una pieza escalonada fabricada mediante HPDC. El principal objetivo es establecer un primer punto de referencia acerca del comportamiento electroquímico de ésta aleación.

Palabras clave: fundición de aluminio, aleación secundaria, HPDC, corrosión, ensayos electroquímicos.

Índice

1 Introducción.....	Págs. 4-5
1.1 Origen del proyecto.....	Pág. 4
1.2 Exposición de motivos.....	Pág. 4
1.3 Objetivos.....	Pág. 4
1.4 Descripción del proyecto.....	Págs. 4-5
2 El Aluminio: generalidades.....	Págs. 6-19
2.1 Introducción.....	Pág. 6
2.2 Cronología.....	Págs. 6-7
2.3 Proceso de obtención.....	Págs. 7-11
2.4 Clasificación de las aleaciones de aluminio.....	Págs. 11-12
2.5 Propiedades del Aluminio y sus aleaciones.....	Págs. 12-13
2.6 Reciclaje del Aluminio.....	Págs. 14-16
2.7 Corrosión del Aluminio.....	Págs. 17-19
3 Estado del arte de la corrosión del Aluminio.....	Págs. 20-23
4 Metodología experimental.....	Págs. 24-29
4.1 Equipos.....	Págs. 24-25
4.2 Presentación de la aleación.....	Págs. 25-26
4.3 Preparación de las muestras.....	Págs. 26-27
4.4 Velocidad de corrosión: ensayos de TAFEL.....	Pág. 28
4.5 Ensayos de corrosión por picadura.....	Págs. 28-29
5 Resultados.....	Págs. 30-48
5.1 Velocidad de corrosión tras 0 días de exposición.....	Págs. 30-34
5.2 Velocidad de corrosión tras 15 días de exposición.....	Págs. 34-38
5.3 Corrosión por picadura tras 0 días de exposición.....	Págs. 38-42
5.4 Corrosión por picadura tras 15 días de exposición.....	Págs. 43-47
5.5 Rangos de pasivación.....	Págs. 47-48
6 Conclusiones.....	Pág. 49
Referencias.....	Págs. 50-51
ANEXO 1: Procesos de Rheocasting y Thixocasting.....	Págs. 53-56
ANEXO 2: Artículo para la revista “MaterialToday: proceedings”.....	Págs. 57-58

1. Introducción

1.1 Origen del proyecto

Este trabajo fin de Máster fue propuesto por el Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales de la Universidad Pública de Navarra, específicamente en temas relacionados en el campo de Materiales, ante mi propuesta al Dr. Carlos Berlanga de realizar un trabajo que se centrara en la corrosión o degradación de un material.

El departamento mencionado ha puesto a mi disposición los materiales, equipos e información necesarios para el correcto desarrollo de mi trabajo. Así mismo, la supervisión, planificación y desarrollo del mismo se ha realizado en conjunto con los directores ya mencionados.

1.2 Exposición de motivos

Este trabajo se propone como un primer punto de partida en el estudio del comportamiento a corrosión de las aleaciones secundarias de aluminio, ya que, siendo éste uno de los materiales más utilizados hoy en día en la industria, supondría una enorme ventaja en muchos aspectos el poder equiparar las aleaciones recicladas con sus homólogas de primera fusión.

Son varios los estudios que se han realizado en el campo del reciclaje de aluminio, pero muy pocos estudian el comportamiento frente a ataques por agentes corrosivos, si no que se centran en otras propiedades mecánicas de las mismas, como puedan ser resistencia a rotura o elongación.

Así, se espera conseguir resultados que puedan servir de referencia para la selección de aleaciones de aluminio secundarias como material base en la industria para piezas, por ejemplo, estructurales del sector del automóvil.

1.3 Objetivos

Tal y como se comentará más adelante en este estudio, el análisis de microestructura y propiedades mecánicas de la aleación que nos atañe, ha sido realizado por la entidad que nos presta las muestras para el desarrollo de este trabajo, Azterlan (centro de estudios metalúrgicos). Concluyeron que, una vez refinada la aleación secundaria con un mayor contenido de manganeso que compensase los efectos del hierro, las propiedades obtenidas están en la misma línea que las de la aleación primaria. De igual modo y con respecto a ésta, la precipitación de compuestos intermetálicos queda reducida.

Es por ello que este trabajo tiene un único objetivo principal, estudiar el comportamiento frente a corrosión por exposición a una disolución de NaCl 0.003 M de la aleación AlSi10MnMg (Fe). Para ello, se llevarán a cabo los experimentos de TAFEL y corrosión por picadura que se explicarán con detalle más adelante, tanto en la aleación de primera fusión, como en su homóloga reciclada.

1.4 Descripción del proyecto

El presente Trabajo de Fin de Master se divide en siete capítulos, cuyo contenido se describe brevemente a continuación:

- Introducción: breve comentario acerca del porqué de este proyecto.

- El aluminio: generalidades: breve presentación del material base con el que se va a trabajar durante todo el proyecto. En este capítulo se describen las características principales del aluminio como material, sus características, aleaciones, consumo y producción, entre otros.
- Estado del arte de la corrosión de aluminio secundario: en este apartado se hace un pequeño resumen de la literatura previa que se ha utilizado como referencia en el proyecto. Se trata de estudios y artículos que de una manera u otra se relacionan con el presente, bien porque tratan el tema de la corrosión en el aleaciones de aluminio o el comportamiento de dichas aleaciones en segunda fusión.
- Fundamentos teóricos: exposición del marco teórico, es decir, de los conceptos en los cuales se basará el estudio comparativo de la aleación.
- Metodología experimental: es la explicación de cómo se realizará la parte experimental del estudio y los métodos utilizados. En ella se detalla cómo se llevarán a cabo los experimentos, ensayos, pruebas, parámetros, consideraciones, etc.
- Resultados: presenta los resultados y observaciones finales realizadas sobre las muestras, lo cual viene siendo la respuesta al objetivo de esta investigación.
- Conclusiones: exposición de forma concisa de los resultado obtenidos.
- Referencias bibliográficas: se trata de la lista de todos aquellos documentos, artículos científicos, libros, páginas web, instrucciones de programa, apuntes, etc., utilizados para fundamentar ésta investigación.

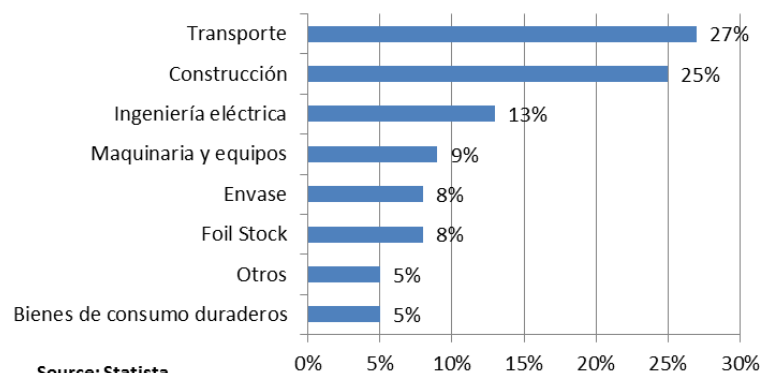
2. El Aluminio: generalidades

2.1 Introducción

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, tan solo por detrás del oxígeno y el silicio, con un contenido medio de 8,1%. En la actualidad es el metal de mayor producción y consumo entre los metales no ferrosos y segundo en producción total entre los metales después del hierro. Sus propiedades de baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica, bajo punto de fusión y buenas propiedades mecánicas cuando se usa aleado; su aspecto y capacidad de ser coloreado y pulido; su maleabilidad y auto-pasivación y su no toxicidad han hecho posible su creciente aplicación en la industria del transporte aéreo y terrestre; la conducción de corriente eléctrica; la fabricación de perfiles y estructuras para construcción y la elaboración de envases, principalmente.

Sin embargo, se utiliza rara vez 100% puro y casi siempre se usa aleado con otros metales para mejorar alguna de sus características. Las aleaciones de aluminio son igualmente conocidas por su baja densidad y resistencia a la corrosión, la cual se ve favorecida por el uso de ciertos elementos químicos como puede ser el cromo. De igual modo, su conductividad eléctrica y facilidad de manufactura pueden resultar propiedades atractivas. Es debido a esto que la producción de aluminio sufrió un notable incremento entre las décadas de los 60 y 70, disminuyendo de nuevo en los años 90 por la aparición de nuevos materiales cerámicos, compuesto y poliméricos.

Sin embargo, existen campos en los que, a pesar de la aparición de nuevos materiales, el aluminio ha ido cobrando auge gracias a su ligereza. Por ejemplo, en el sector del automóvil, se ha disminuido la masa total de los coches mediante la reducción en el uso de aceros, y el aumento de aluminio y materiales poliméricos es piezas estructurales. Esto se ve favorecido por la sencilla reciclabilidad de este metal y su abundancia en el medio natural.



Source: Statista

Imagen 1 Consumo de aluminio por sectores

2.2 Cronología

La primera vez que se planteó el hecho de que a partir de materiales térreos como arcillas y sales se pudieran obtener menas metálicas, surge en Londres en 1808 a manos del profesor de química Humphry Davy, sin embargo, todos sus ensayos para lograr la obtención de aluminio fracasaron, no así los realizados para la consecución de magnesio y sodio.

Años más tarde, el químico danés Hans Christian Oersted consiguió por primera vez aislar cloruro de aluminio anhídrido, mediante un proceso químico que utilizaba una amalgama

de potasio y cloruro de aluminio. Durante los siguientes veinte años se continuó investigando, de manera que el químico alemán Friedrich Wohler modifica y mejora el método de Oersted utilizando potasio y cloruro de aluminio. Así fue capaz de medir por primera vez la densidad real de aluminio, probando su ligereza. El principal inconveniente al proceso de Wohler era el carísimo precio del potasio.

De cualquier manera, la obtención de aluminio no pasaba de ser una mera curiosidad científica hasta que, en 1854, Henri Saint-Claire Deville obtuvo el metal en Francia reduciendo cloruro de aluminio con sodio. Así, con ayuda económica del gobierno de Napoleón III, construyó una planta de producción a gran escala y expuso por primera vez aluminio puro en París, tan solo un año más tarde.

A finales del siglo XIX, en 1886, y de manera casi simultánea, Charles Martin Hall en USA y Paul L.T Héroult en Francia, descubrieron por separado que la alúmina (Al_2O_3) se disuelve en criolita fundida, pudiendo seguidamente descomponerla electrolíticamente para obtener aluminio puro fundido. Con el paso del tiempo, el proceso Hall-Héroult se ha convertido en el método principal de producción de aluminio, incrementando la pureza del metal obtenido hasta un 99.5%. Más tarde puede ser refinado hasta una pureza del 99.99%.

2.3 Proceso de obtención

El aluminio se obtiene de diversos minerales, ya que no se encuentra en estado puro en la naturaleza, sino formando óxidos y sales estables en combinación con otros elementos. Estos minerales, entre los que destacaremos la Bauxita, se extraen por medio de un proceso de minería a cielo abierto, con la consecuente emisión de residuos.

2.3.1 Minerales

A pesar de ser el metal más abundante de la corteza terrestre, se obtiene en su totalidad casi de un único mineral: la bauxita, que presenta un contenido en alúmina de entre el 30 y el 57%. Los mayores depósitos del mundo se encuentran en Europa, junto al Mar Mediterráneo, alcanzando su mayor desarrollo en Francia. Así mismo, encontramos grandes yacimientos en Italia, en la zona de la antigua Yugoslavia, Hungría, Grecia y Rumania. Existen dos tipos de bauxita: roja y blanca, según la cantidad de hierro que presentes, ya que éste aporta cierto tono rojizo al mineral.

Como ya se ha comentado, el aluminio no se encuentra en la naturaleza en estado puro, sino que presenta combinaciones estables con otros elementos, principalmente sales y óxidos. Su uso no está tan extendido, generalmente por dificultades en su extracción o su escasa cantidad. Algunos ejemplos de estos materiales son:

- Silicatos
 - Caolín
 - Arcilla
 - Feldespato
 - Mica
 - Pizarras
- Óxidos
 - Óxido de aluminio hidratado



Imagen 2 Mineral de bauxita

- Bauxita hidratada
- Oxido de aluminio anhídrido
- Corindón, rubí y zafiro en sus formas cristalinas
- Fluoruros
 - Criolita

2.3.2 Proceso Bayer

En 1889 Karl Bayer patentó el proceso para obtener alúmina a partir del mineral conocido como Bauxita mediante una solución de hidróxido sódico. Gracias a su descubrimiento, las primeras plantas industriales de producción de alúmina se instalan en Francia e Irlanda en 1890.

Hasta entonces, la alúmina se producía por el proceso de Le Chatelier, desarrollado en 1869, por el cual la bauxita se mezclaba con carbonato sódico, sometiendo la mezcla a un proceso pirogénico de calcinación. Durante un tiempo, se suministraron grandes cantidades de alúmina gracias a este sistema con grandes instalaciones en Europa y Estados Unidos. Fue perdiendo relevancia con la aparición del proceso Bayer, ya que era mucho menos competitivo que éste, hasta que en los años 60 el método Bayer se estableció como el único en el mundo para la producción de alúmina.

Así, aunque las condiciones del proceso Bayer son influenciadas por el tipo de bauxita empleada, entre otros factores, hay cinco etapas principales a seguir en cualquier planta:

1. Preparación de la bauxita

Mediante una trituración por medios mecánicos, se reduce el tamaño de partícula del mineral de partida, incrementando la superficie de reacción y facilitando su manejo.

2. Digestión

Se echa sobre la bauxita triturada y limpia hidróxido de sodio a 180 °C. La mezcla es llevada a altas presiones hasta obtener una solución enriquecida en aluminato sódico. De forma general, el proceso sigue la formulación:



3. Dilución y separación de residuos

Al final de la digestión, se tiene una solución rica en aluminato, arenas y lodos rojos a una temperatura superior a la de ebullición a presión atmosférica, por lo que ha de pasar por un ciclo de enfriamiento que haga descender tanto la temperatura como la presión hasta valores aceptables. El vapor generado se recircula al proceso para calentar las áreas de digestión y triturado. Toda esta fase se lleva a cabo en tres etapas:

- Desarenado: se separan las arenas y los lodos para ser tratados como residuos posteriormente.
- Sedimentación, lavado y eliminación de lodos rojos: se lleva a cabo en tanques espesadores, de manera que el lodo rojo sedimenta en el fondo y es retirado

mediante el uso de rastrillos. Dicho lodo se lava con el fin de recuperar la solución caustica ya que ésta contiene alúmina disuelta.

- Filtración de seguridad: la solución es pasada a través de un sistema de filtros "Kelly" para la completa eliminación de partículas finas en suspensión. Seguidamente pasa a un proceso de enfriamiento para alcanzar la temperatura idónea para la precipitación de la alúmina (50 o 70 °C según si es mediante sistema Europeo o Americano).

4. Precipitación

Dado que es difícil que a pesar de la baja temperatura del licor se produzca la precipitación espontanea de la alúmina, es necesario el uso de cristales de hidrato, generalmente de grano fino y en cantidad controlada.

5. Calcinación

El hidrato lavado se somete a secado y calcinación, obteniéndose así el producto final, la alúmina. La reacción es la siguiente:

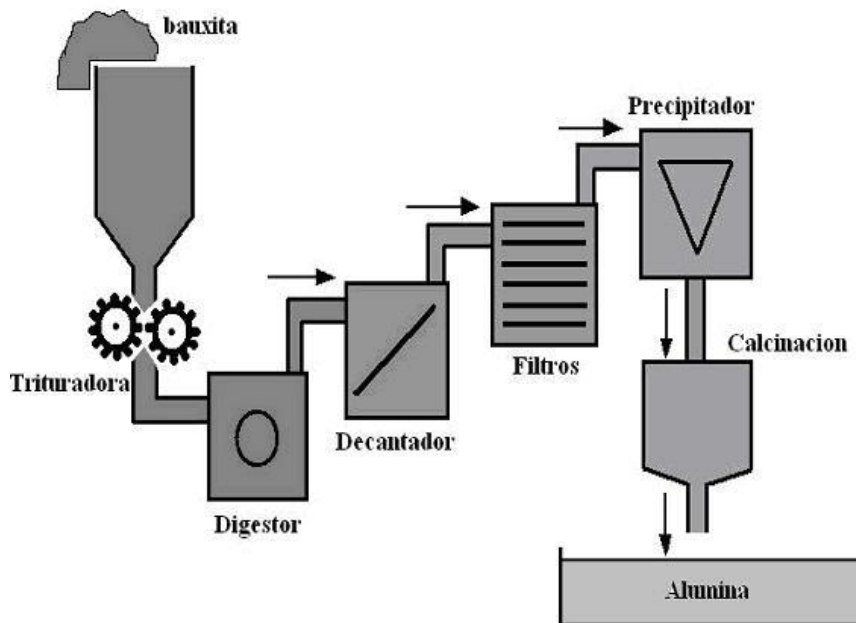
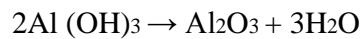


Figura 1 Proceso Bayer

2.3.3 Aluminio

Una vez obtenida la alúmina fundida, la base de todas las plantas fundidoras de aluminio primario es el proceso Hall-Héroult, por el cual la alúmina se disuelve mediante un baño

electrolítico de criolita fundida en un recipiente revestido de carbón o grafito. Se hace pasar una corriente eléctrica por el electrolito, de forma que fluye entre el ánodo de carbono y un cátodo formado por el carbón grueso que recubre el crisol [1]. Así, el aluminio fundido es depositado en el fondo de la celda, de donde se conduce a hornos de retención para producir una aleación específica. La mayor parte de los hornos producen aluminio del 99.7% de pureza, aceptable para prácticamente todas las aplicaciones, aunque puede llegar a requerirse una pureza del 99.9% en aplicaciones donde la ductilidad y una conductividad alta son requeridas.

Este margen en la pureza de la aleación da cambios significantes en las propiedades del metal, por lo que, para hacerlo a antojo, se añaden elementos aleantes. El grado de modificación dependerá del elemento aleante y del porcentaje en peso de los elementos añadidos. Si dicho porcentaje en peso es bajo, los aleantes tienden a formar soluciones solidas que pueden llegar a ser intersticiales dentro de una matriz de aluminio.

Dependiendo de los niveles de la aleación y de la presencia de impurezas, provenientes tanto del proceso de fabricación (exógenas) como de las reacciones químicas internas en la aleación (endógenas), se pueden encontrar en el aluminio múltiples fases que favorecen o desfavorecen sus propiedades.

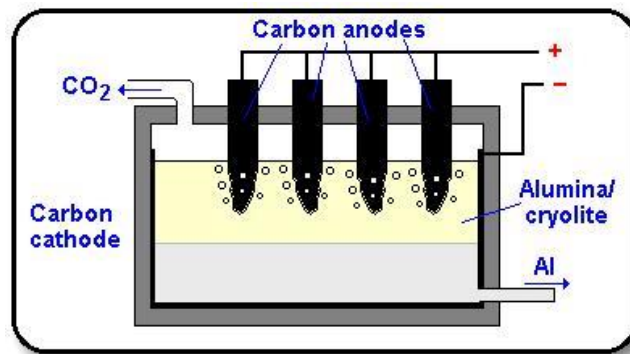


Figura 2 Celda Hall-Héroult

2.3.4 Producción de aluminio a nivel mundial

La producción mundial de aluminio ha experimentado un rápido crecimiento, aunque se estabiliza a partir de 1980, de manera que en 1994 la producción mundial de aluminio primario fue de unos 19 millones de toneladas. Los principales países productores de aluminio son Estados Unidos, Rusia, Canadá, China y Australia.

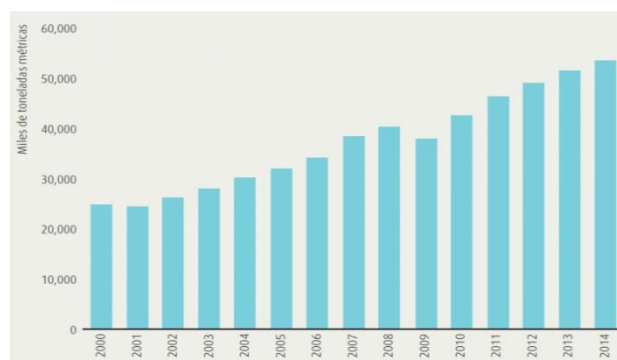


Imagen 3 Producción mundial de aluminio

Las más recientes investigaciones de mercado concluyen que la demanda mundial de aluminio primario crecerá en un 2.6% anual, por lo que la producción de aluminio primario habrá de crecer en 9.8 millones de toneladas.

2.4 Clasificación de las aleaciones de aluminio

La clasificación del aluminio y sus aleaciones se hace principalmente en base al método de fabricación, dando lugar a dos grupos bien diferenciados: aleaciones obtenidas por forja y aleaciones obtenidas por fundición. Del mismo modo, dentro de las aleaciones de aluminio forjado encontramos una subdivisión según si son o no tratables térmicamente. De esta manera, las no tratables térmicamente solo pueden ser trabajadas en frío para aumentar su resistencia.

Debe señalarse que las aleaciones de forja no tratables térmicamente siguen la denominación de grupo: 1xxx, 3xxx y 5xxx, mientras que las tratables térmicamente pertenecen a los grupos 2xxx, 6xxx y 7xxx.

DESIGNACIÓN	ALEANTE	ALEANTE	DESIGNACIÓN
1XXX	Ninguno ($\geq 99,00\%$ Al)	Aluminio, 99,00 por 100 mínimo y mayor	1xx.x
2XXX	Cu	Aleaciones de aluminio agrupadas por elementos	
3XXX	Mn	aleantes principales:	
4XXX	Si	Cobre	2xx.x
5XXX	Mg	Silicio, con adición de cobre y/o magnesio	3xx.x
6XXX	Mg y Si	Silicio	4xx.x
7XXX	Zn	Magnesio	5xx.x
8XXX	Otros elementos	Cinc	7xx.x
		Estaño	8xx.x
		Otros elementos	9xx.x
		Serie sin emplear	6xx.x

FUENTE: Datos de *Metals Handbook*, 9th Ed., Vol. 2, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1979.

Imagen 4 Designación de aleaciones de aluminio

Algunos sistemas de nomenclatura hacen corresponder determinados códigos numéricos de tratamientos a los que se someten las aleaciones, convirtiéndose en parte integrante de las designaciones técnicas de las mismas. La siguiente tabla muestra algunos ejemplos:

F	Según fabricación	T4	Tratamiento térmico de solución y maduración natural hasta una situación básicamente estable
O	Recocido	T5	Enfriamiento desde un proceso de conformado a alta temperatura y maduración artificial
H1	Endurecimiento por acritud solamente	T6	Tratamiento térmico de solución y maduración artificial
H2	Endurecimiento por acritud y recocido parcial	T7	Tratamiento térmico de solución y estabilización
H3	Endurecimiento por acritud y estabilización (propiedades mecánicas estabilizadas mediante tratamiento térmico a baja temperatura)	T8	Tratamiento térmico de solución, acritud y maduración artificial
T1	Enfriamiento desde proceso de conformado a temperatura elevada y maduración natural hasta una condición básicamente estable	T9	Tratamiento térmico de solución, maduración artificial y acritud
T2	Enfriamiento desde un proceso de conformado a alta temperatura, acritud y maduración natural hasta una condición básicamente estable	T10	Enfriamiento desde un proceso de conformado a alta temperatura, acritud y maduración artificial
T3	Tratamiento térmico de solución, acritud, y maduración natural hasta una condición básicamente estable		

Imagen 5 Estados de tratamiento

Para el estudio de este trabajo se ha considerado la aleación AlSi10MnMg (Fe), tanto de primera como de segunda fusión, de cara a establecer una comparativa entre sus comportamiento. Estas aleaciones están generalmente destinadas para el moldeado de piezas perfiladas, y se conocen comúnmente como siluminios. Las más conocidas son aquellas con un

10-13% de contenido en peso de Silicio, como el caso que estudiamos. Presenta excelentes propiedades de fundición: baja temperatura de fusión, alta fluencia líquida, pequeño factor de contracción, etc.

2.5 Propiedades del aluminio y sus aleaciones

En general, los parámetros básicos se mantienen tanto para el aluminio como para sus aleaciones, como por ejemplo:

- Baja densidad: 2.72 gr/cm^3
- Baja temperatura de fusión: $658 - 662 \text{ }^\circ\text{C}$
- Alta conductividad eléctrica
- Alta conductividad térmica
- Red cristalina FCC con parámetro de red $a = 4.0413 \text{ \AA}$

Las propiedades mecánicas sirven para discernir qué tipo de aleación debe utilizarse en cada aplicación. A continuación se analizan en mayor profundidad algunas propiedades del aluminio, no solo sometido a esfuerzo continuo sino también a fuerzas oscilantes.

- Dureza: suele medirse según la escala Brinell, obteniendo un rango de 15 HB para el aluminio puro, hasta 110 HB para las aleaciones endurecidas técnicamente.
- Ensayo de tracción: mediante este ensayo obtenemos los valores de límite elástico, alargamiento de rotura, estricción y resistencia máxima a tracción. Generalmente estos valores se aumentan con la adición de aleantes. De igual modo, la resistencia puede aumentarse por deformación en frío o tratamiento térmico. No es deseable una alta relación entre el límite elástico y la máxima resistencia a la tracción, ya que puede propiciar un comportamiento quebradizo.
- Resistencia a la compresión, a la flexión, al corte y a la torsión: en materiales aluminicos se puede admitir que el valor del límite de aplastamiento es igual al valor del límite elástico de tracción. La resistencia a la flexión, sin embargo, se considera un parámetro importante tan solo en las aleaciones obtenidas por fundición cuando al realizar el ensayo de tracción el valor del límite elástico es demasiado pequeño. La resistencia al cizallamiento tan solo se calcula en casos en los que el material se vaya a someter a procesos de corte, pero no existen valores normalizados, sino concretos para cada aplicación. Apenas nunca se calcula la resistencia a la torsión.
- Cambios de estado: bajo la influencia de temperaturas elevadas pueden producirse modificaciones permanentes en la microestructura de los materiales basados en aluminio, de manera que sus propiedades mecánicas se vean alteradas, generalmente provocando un descenso en la resistencia mecánica.
- Resistencia al desgaste: la resistencia a la abrasión o al desgaste en materiales de aluminio es particularmente baja en el rozamiento en seco. No existe una relación entre la dureza y la resistencia mecánica por un lado, y entre la dureza y la resistencia a la abrasión por otro lado. Este desgaste

puede reducirse drásticamente con el tratamiento térmico adecuado o mediante el uso de recubrimientos.

Como ya se ha comentado con anterioridad, las propiedades de las aleaciones de aluminio pueden ver modificadas sus propiedades mecánicas según las necesidades de la aplicación final mediante el uso de aleantes en mayor o menor porcentaje en peso.

Los elementos aleantes presentes en las aleaciones comerciales más comúnmente utilizadas de aluminio son: cobre, magnesio, manganeso, silicio y zinc. Estos elementos presentan buena solubilidad en la matriz de aluminio, factor que se ve mejorado por el uso de temperatura.

A continuación, se describen los efectos de estos metales de aleación sobre las aleaciones de aluminio:

Cromo	Aumenta la resistencia mecánica, y en mayor medida si se encuentra combinado con cobre, manganeso o magnesio
Cobre	Incrementa las propiedades mecánicas pero reduce la resistencia a la corrosión propia del aluminio.
Hierro	Supone una impureza propia del proceso de fabricación, y en algunos casos es difícil de controlar, sobre todo en el caso de aluminio reciclado. Con todo, incrementa la resistencia mecánica.
Magnesio	Aporta resistencia tras el conformado en frío
Manganeso	Incrementa las propiedades mecánicas, pero reduce la calidad de embutición.
Silicio	Este elemento es también una impureza omnipresente en todas las aleaciones de aluminio comerciales. En grandes cantidades, el silicio mejora la colabilidad y la fluidez de la aleación líquida, por lo que se utiliza en soldadura de placas de los grupos de aleación 3xxx y 4xxx. En el caso de aleaciones obtenidas por fundición, el contenido de Si varía entre un 5 y un 20%, de manera que aquellas con un contenido superior al 12.6% presentan partículas primarias de este aleante que favorecen la resistencia al desgaste. Por otro lado, en combinación con el Magnesio, proporciona endurecimiento por precipitación.
Titanio	Aumenta la resistencia mecánica
Zinc	Aumenta notablemente la resistencia a la corrosión
Escandio	Mejora la soldabilidad

Tabla 1 Aleantes y sus efectos sobre el aluminio

2.6 Reciclaje del aluminio

Hoy en día el aspecto medio ambiental y el desarrollo sostenible tienen gran importancia, pero es necesario recordar que los metales han sido reciclados o reutilizados desde hace mucho tiempo por razones obvias: su valor, menor coste de la materia prima, menor cantidad de emisiones, etc.

En el caso del aluminio, es posible reciclarlo por completo sin que exista pérdida de calidad o de valor económico, ya que su estructura atómica no se ve alterada durante la fundición del mismo. Debemos considerar que la versatilidad de sus aleaciones ha dado lugar a una gran cantidad de combinaciones comerciales, muchas de las cuales tienen en cuenta en su formulación la posible aparición de impurezas durante el reciclado.

En lo que a energía se refiere, resulta llamativo el ahorro obtenido con el reciclaje de este metal. El proceso de reciclaje consume entre un 5 y un 10% de la energía necesaria para la producción de aluminio primario., generándose un 1% de las emisiones de primera producción. De igual modo, destacar que, a través de la reutilización de aluminio, se reducen notablemente las extracciones mineras de bauxita y otros minerales, así como los residuos asociados a su procesado y al trabajo de minería, haciendo que el aluminio tenga un nuevo sentido económico, técnico y ambiental.

La recuperación de este metal a partir de chatarra, material viejo o desechado es una práctica conocida desde principios del siglo XX, tanto que fue ampliamente explotada durante la Segunda Guerra Mundial, por lo que no es una nueva tendencia. A partir de los años 60, cuando se toma una mayor conciencia medioambiental a nivel mundial, se generaliza mucho más esta práctica, hasta el punto de que actualmente un tercio del aluminio consumido en el mundo es reciclado.

El aluminio destinado al reciclaje se divide en dos categorías: subproductos de la transformación del mismo (virutas, recortes,...) y chatarra de piezas obsoletas o retiradas. En ambos casos es necesario un proceso de separación previo al reciclaje, para evitar en la medida de lo posible la mezcla de materiales. Podemos reciclar este metal en un producto más valioso si se clasifica por aleación, lo cual resulta sencillo si el material desechado es relativamente nuevo, pero no si se trata de maquinaria o piezas rechazadas hace tiempo.

Finalmente, a pesar de que en general todos los procesos de reciclado siguen las mismas fases que explicaremos a continuación, existen dos tipos de procesado. Por un lado el denominado como "ciclo cerrado", en el cual se produce un producto secundario igual al primario del que proviene. Así, por ejemplo, del reciclado de latas obtendríamos nuevas latas. Por otro lado, el proceso de "ciclo abierto" es más complejo, ya que se fabrican productos diferentes al de origen, por lo que el nuevo elemento puede cambiar sus propiedades.

Los principales pasos del proceso de reutilización del aluminio en el caso de ambos tipos de ciclo a nivel industrial son los siguientes:

- El primer paso consiste en separar, en el caso de que estén mezclado, los restos de aluminio del resto de residuos. Se utilizan separadores electromagnéticos que actúan como imanes.
- Seguidamente, las piezas se trituran en pequeñas partes, de manera que el volumen inicial disminuye en gran medida, facilitando el proceso posterior.

- El material resultante se limpia de manera química o mecánica, con el fin de obtener un producto hecho exclusivamente de aluminio, sin otro tipo de materiales.
- Se compilan los elementos limpios de aluminio en grandes bloques para evitar su oxidación.
- Los bloques son fundidos para trabajar con aluminio en estado líquido. Para ello se utilizan hornos en los que se sobre pasan los 700 °C.
- A continuación ha de descontaminarse el aluminio químicamente en una fase en la que el material en estado líquido se desgasifica, retirándose la escoria y el hidrógeno disuelto.
- Tras la descontaminación química se toma una muestra del metal fundido, y en muchos casos se añade una mezcla de aluminio de alta pureza en aras de obtener las propiedades deseadas. El aluminio descartado se separa en una gama de categorías: aluminio ferroso, aluminio aleado, aluminio limpio...dependiendo del tipo de chatarra utilizado.
- Después de refinar la mezcla para obtener las propiedades requeridas en el producto final, pueden llevarse a cabo más de una comprobación hasta ajustarse a los estándares especificados.

La escoria resultante de la producción primaria del aluminio, de color blanco, y de su reciclaje secundario todavía contiene un porcentaje importante del metal que puede ser extraído industrialmente. Este proceso crea bloques de aluminio, al igual que un material de desecho altamente complejo, el cual resulta complicado de manejar. Reacciona con el agua, liberando de esta manera una mezcla de gases que incluye hidrógeno, acetileno y amoníaco, y que espontáneamente entra en combustión al contacto con el aire.

2.6.1 Fundición secundaria de Aluminio

La fusión o fundición es un proceso físico que consiste en forzar el cambio de estado de la materia de estado sólido a líquido por la acción de calor. En lo que a la metalurgia secundaria del aluminio se refiere y tal y como se ha comentado en este trabajo, se trata de un metal fácilmente reciclable, gracias a que su estructura no se ve modificada por el efecto de la re-fusión del material. El proceso de reciclaje en sí ya se ha descrito en un capítulo anterior.

El mayor problema se encuentra el inicio del proceso, radicando en la contaminación superficial de la chatarra para reciclar. Así, la presencia de grasas, pinturas, aceites, etc., requiere del uso de tratamientos extra.

Por otra parte, el proceso de oxidación del aluminio hace que por la acción del aire este se recubra de una película protectora de óxido. Incluso cuando ésta capa posee tan solo un espesor de 10^{-5} mm, su tamaño se hace hasta diez veces mayor por contacto combinado de temperatura con calor y humedad. En esos casos, la tenacidad de la protección crece, haciendo que las partículas de aluminio se fundan sin abandonar el caparazón protector, lo que complica enormemente su recolección y reutilización.

Otro de los factores que influye negativamente en las propiedades mecánicas de las aleaciones secundarias de aluminio, como la que tratamos en este trabajo, es la formación de nitruros y carburos a causa de la alta reactividad del aluminio a altas temperaturas con estos elementos.

En otro orden de cosas, debe resaltarse la gran afinidad del aluminio por el oxígeno, incluso a temperaturas elevadas, lo que imposibilita la fusión reductora de chatarras y su refinamiento mediante el uso de agentes oxidantes. Es por ello que las técnicas de fusión deben ser adecuadas a las condiciones del metal, utilizando fundentes apropiados que retengan los óxidos formados y manteniendo cierta agitación para favorecer la unión de los glóbulos metálicos. Un ejemplo de fundente se encuentra en los fluoruros.

La elección del fundente a utilizar depende del tipo de materia prima y del horno en el que se vaya a tratar, así como, la cantidad de fundente usado durante el proceso de fundición obedece a las características, destacando la composición química, de la materia prima y al tipo de horno empleado, siendo su función múltiple:

- Permite la transferencia de calor al metal y contribuye a aislar el metal de la atmósfera.
- Tienen la misión de dispersar mecánicamente los óxidos y sustancias metálicas o no metálicas sólidas presentes en el horno.
- Algunos fundentes pueden reaccionar químicamente con los óxidos de aluminio, disolviéndolos.

La fusión del aluminio es un proceso que se realiza mediante la adición de energía usando hornos de diferentes características, los cuales pueden dividirse en varias categorías o grupos con arreglo a los criterios que se adopten para su clasificación: sistema de caldeo (por llama o eléctrico); disposición de la piqueta (rotativo o estacionario); tipo de hornera, pila o azafate (reverbero, cuba, crisol, etc.).

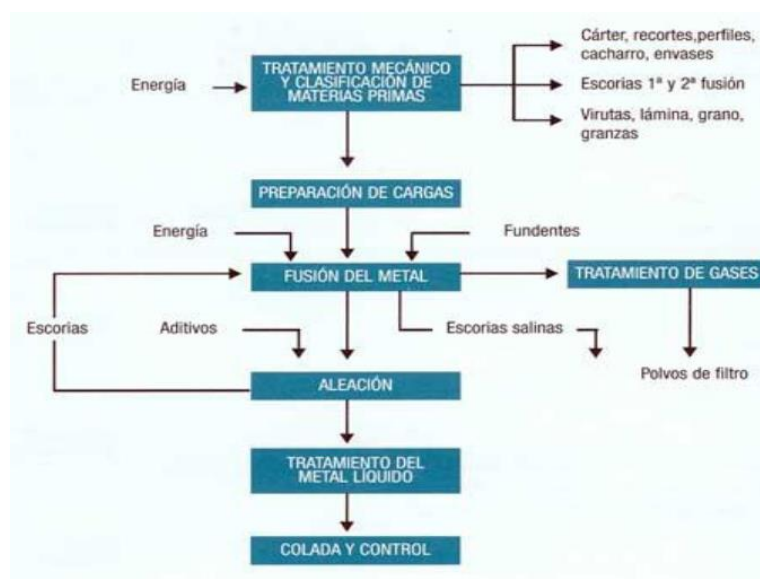


Figura 3 Fundición secundaria (reciclaje) de aluminio

2.7 Corrosión del aluminio

La corrosión puede definirse como el deterioro o degradación de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por parte de su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma de mayor estabilidad química. Se trata de un proceso natural y espontáneo, aunque puede forzarse en según qué ambientes.

Otra definición de corrosión la denota como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. También se ha definido como el deterioro de un material metálico por circunstancias distintas a la acción mecánica.

La Federación Europea de Corrosión establece una precisión adicional y distingue entre corrosión con oxidación del metal con formación de cationes metálicos y la disolución de un metal en otros metales o sales fundidas.

El aluminio presenta una buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, incluso a temperaturas relativamente altas y en muchos medios acuosos. Tal y como se deduce de su posición en la tabla de potenciales electroquímicos, pero se pasiva rápidamente con su mera exposición al agua o al aire. La capa pasiva está formada generalmente por alúmina hidratada, que resulta invisible a simple vista, y suele tener un espesor de entre 20 y 100 Å. En muchos medios oxidantes, si la capa pasiva se daña, se auto-regenera en muy poco tiempo.

Las condiciones de estabilidad de esta capa pueden determinarse utilizando el diagrama de Pourbaix, que muestra como el aluminio pasivado en agua permanece así para un rango de pH entre 4 y 8.5. Los límites de ésta pasividad dependen de la temperatura, la estructura de la capa de óxido y las condiciones ambientales.

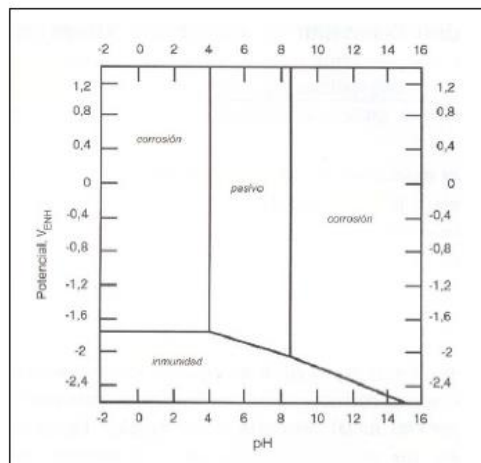


Figura 4 Diagrama de Pourbaix

El comportamiento del aluminio frente al efecto de la corrosión es sensible a las posibles impurezas que contenga el material, muchas de las cuales a excepción del magnesio, tienden a ser catódicas con relación al aluminio, por lo que hacen a la matriz aluminica mucho más susceptible. Esto se refleja en la escala de potenciales electroquímicos, de manera que el metal de alta pureza es mucho más resistente que el aluminio comercial y, en general, que sus aleaciones.

2.7.1 Velocidad de corrosión: rectas de TAFEL

Hace ya más de un siglo que Tafel, en el año 1905, estableció la relación existente entre la corriente y el potencial en un electrodo. Dedujo de manera teórica, para la reacción de reducción de un protón, la ecuación de polarización de un electrodo reversible. Esta ley se expresa por las relaciones siguientes:

- Reacción anódica ($I > 0$):

$$\eta_a = a + b \log i$$

- Reacción catódica ($I < 0$):

$$\eta_c = a' + b' \log |i|$$

Estas ecuaciones se representan gráficamente mediante las denominadas rectas de Tafel en coordenadas semi-logarítmicas. Si las reacciones anódica y catódica consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente i_0 .

Así con las mismas coordenadas semi-logarítmicas, la curva de polarización real está constituida por dos ramas, una anódica y otra catódica, siendo cada una asíntota de la recta de Tafel correspondiente.

Como curiosidad, comentar que, desde el punto de vista histórico, la Ley de Tafel fue deducida teóricamente a partir de una hipótesis falsa.

2.7.2 Corrosión por picadura

El aluminio tiende a atacarse localmente en medios que contienen, entre otros elementos, cloruros, sobre todo si la pieza contiene resquicios o áreas de estancamiento. Así, la forma más común de corrosión en este metal es la corrosión localizada, comúnmente denominada por picadura. Este tipo de ataque se da cuando la capa pasiva no es completamente protectora o, al ser atacada, no es capaz de regenerarse a la velocidad necesaria ante la presencia de un electrolito.

Podemos por tanto definir la corrosión por picadura como el caso límite en cuanto a la localización del fenómeno de corrosión. El ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta, de manera que la zona afectada no suele constituir más allá del 1% de esa superficie.

La picadura se inicia una vez sobrepasado un valor umbral denominado potencial de picadura (E_{pic}), para luego propagarse a potenciales menores pero superiores al potencial de re-pasivación (E_{prot}). Así, el potencial de picadura se ve afectado por distintos factores, que se citan a continuación. Algunos autores sugieren que por este mismo motivo, el potencial de picadura no debe tomarse como referencia sobre la susceptibilidad del material a ser atacado, sino como punto límite para la protección catódica. :

- Concentración de oxígeno en la solución
- Variaciones de temperatura
- Precipitados consecuencia de los elementos aleantes

El punto de iniciación de la picadura es un ánodo, el cual está rodeado de una matriz catódica, lo que deriva en la disolución del metal y en la formación de un hidróxido y en el aumento de la acidez. Sin embargo, como la solución adyacente a la superficie catódica está expuesta al agente corrosivo, el grado de alcalinidad se mantiene en un grado equivalente al de la superficie de la picadura.

Cuando aparece una picadura, los productos insolubles consecuencia del proceso corrosivo actúan de barrera impidiendo la difusión del oxígeno, mientras que el cátodo tiene acceso al oxígeno de la solución.

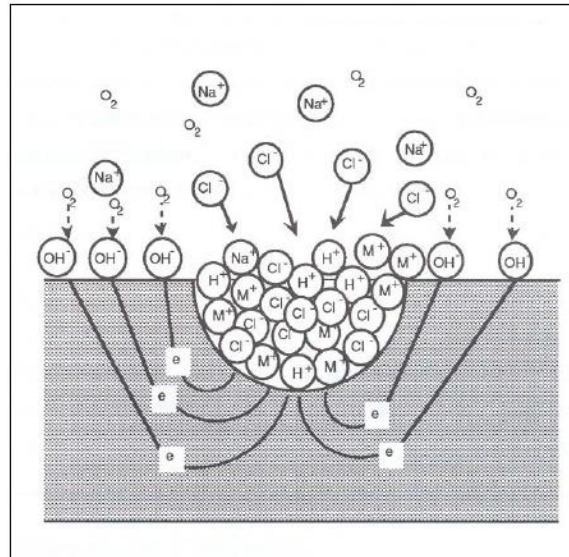


Figura 5 Esquema básico corrosión por picadura

Una vez producida la picadura e iniciada su propagación, la continuidad del ataque localizado puede explicarse por la combinación de la protección catódica en los bordes de la lesión, el mantenimiento de un ambiente ácido y por la deposición de los productos de corrosión en el interior de la cavidad.

3. Estado del arte de la corrosión de aluminio secundario

Las aleaciones de fundición de aluminio se utilizan cada día más en la industria, sobre todo en campos como la electrónica, la eléctrica y la automoción, gracias a su ligereza y sus propiedades. Estas propiedades, tanto físicas como químicas y mecánicas, se ven mejoradas mediante el uso de diferentes aleantes y técnicas de transformación. Sin embargo, en comparación con las aleaciones de aluminio forjado, su resistencia a la corrosión es baja, ya que pierden parte de su capacidad para anodizar la superficie de la pieza normalmente. Esto se debe al contenido relativamente alto de silicio presente en las coladas, el cual causa la formación de una capa anódica defectuosa. Esta capa resulta ineficaz para la protección de la aleación en condiciones normales de trabajo.

Por ahora, existen pocos estudios que relacionen las características micro-estructurales de las aleaciones fundidas de aluminio, como por ejemplo el efecto de los aleantes o la naturaleza de los compuestos intermetálicos, con su resistencia a la corrosión. Así mismo, es aún más escasa la literatura acerca del comportamiento de aleaciones de fundición secundaria en lo que a su comportamiento electroquímico se refiere.

W.R. Osorio [1] estudia el comportamiento electroquímico de dos aleaciones con diferente contenido en Silicio, un 5% y un 9% en peso respectivamente, obtenidas mediante el uso de metales comerciales. Las aleaciones se han obtenido mediante solidificación controlada, y caracterizadas tanto antes como después de la experimentación en aras de verificar el estado de la capa pasiva. Tras los ensayos, se evidencia que, incrementando la cantidad de silicio en la aleación, se consigue una estructura dendrítica más fina, con menor espacio entre los brazos, por lo que las propiedades mecánicas del material mejoran, tal y como Osorio referencia a literatura previa. Sin embargo, no llegó a establecer una relación clara entre el contenido en silicio y el comportamiento frente a corrosión de las aleaciones. Desde el punto de vista electroquímico, el aluminio es menos noble que el silicio, por lo que es más susceptible de ser atacado por un ambiente corrosivo. Con el objetivo de completar estos datos, realiza un análisis en base a distintos espesores desde la superficie de contacto con la matriz, viendo que la resistencia a corrosión se incrementa conforme mayor es la distancia a la superficie de la pieza.

Se concluye por tanto que una estructura dendrítica más grosera tiende a dar al material una mayor resistencia a la corrosión en comparación con estructuras más finas en las que la distancia entre brazos es más pequeña. Este resultado se asocia con la mayor distribución de las partículas intermetálicas.

En base a estos resultados, Osorio y sus colaboradores elaboran un segundo estudio experimental [2] en el que analizar con mayor detenimiento el efecto del espaciamiento entre los brazos de las estructuras dendríticas (DAS = Dendritic Arm Spacing) sobre una aleación de aluminio y cobre al 4.5%. En él, las zonas de mayor concentración de compuestos intermetálicos Al₂Cu presentaron una velocidad de corrosión hasta 10 veces más elevada que la matriz de aluminio. Esto se debe a que los compuestos de Al₂Cu presentan una estructura dendrítica mucho más fina que la matriz, por lo que resulta más susceptible de ser atacada.

En un tercer análisis en conjunto con P.R. Goulart [3], establecieron una comparativa en lo que a resistencia a corrosión se refiere de las aleaciones Al-Cu6-Si1 y Al-Cu8-Si3, ambas obtenidas por solidificación direccional controlada. Llegaron a la conclusión de que el efecto de los aleantes sobre la resistencia a la corrosión es mayor que la distancia entre brazos de dendritas, ya que dejando a un lado ese parámetro, la aleación con mayor contenido de cobre y

silicio tiene mejor comportamiento frente al ataque por corrosión. Esta misma conclusión se alcanza en el análisis realizado por Osorio y D.J. Moutinho [4], en el cual comparan los efectos del Silicio y el Cobre como aleantes principales de la aleación Al-Cu6-Si1, variando tanto el contenido en cobre como en silicio. En esta línea de estudio, establecieron que la formación de la fase intermetálica Al₂Cu junto con partículas de estructura aguja de silicio, mejoran la resistencia a la corrosión del material siempre que se mantenga un DAS controlado entre 5 y 15 µm. Resulta interesante conocer estos resultados, ya que tanto la fase intermetálica Al₂Cu como las partículas demasiado finas de Si por sí solas, provocan, en general, un deterioro en la resistencia a la corrosión.

Continuando con el efecto que los aleantes tienen sobre las aleaciones de aluminio, R. Arrabal desarrolla un interesante estudio [5] según el cual la adición de un 1% en peso de Neodimio a la aleación comercial A356 propicia una disminución del efecto micro-galvánico entre los compuestos intermetálicos segregados y la matriz de aluminio. La reducción en la formación de micro-pilas se traduce en una mejora de la resistencia a la corrosión localizada en este tipo de aleaciones.

Otras líneas de investigación se han centrado en la mejora de propiedades mecánicas a partir del uso de otras técnicas de manufactura del aluminio, como es el caso de la fundición en estado semi sólido (SSM) o en variaciones de los tratamientos térmicos a los que normalmente se someten las aleaciones de aluminio.

En el trabajo presentado por S. Tahamtan y A. F. Boostani [6] se compara el comportamiento frente a corrosión de la misma aleación de aluminio A356 obtenida por tres métodos diferentes: fundición por gravedad, tixocformado y rheocasting. Se ha estudiado con anterioridad que la corrosión por picadura es el tipo de corrosión más común en materiales de aluminio, sobre todo en presencia del ion cloruro. La resistencia de la aleación dependerá de la pureza de la misma.

El experimento se realiza sometiendo las muestras a la acción de una solución de NaCl al 3.5% utilizando una celda de tres electrodos: electrodo de referencia, electrodo auxiliar y electrodo de trabajo. Este último lo constituye la muestra de estudio. La primera conclusión a la que llegaron fue que, en base al proceso de fabricación, la microestructura obtenida era distinta, sobre todo en lo que a la distribución de las partículas de silicio se refiere, por lo que la resistencia a la corrosión se ve modificada. Mediante el tixocformado se reduce notablemente el área entre las partículas de silicio y el aluminio eutéctico alrededor de las mismas, mejorando así la resistencia al ataque por picadura. En contraste con esto, las muestras fabricadas mediante fundición por gravedad y rheocasting presentaron una alta porosidad, haciendo al material mucho más susceptible de ataque.

En este mismo orden de cosas, R. Arrabal [7] ha demostrado que la resistencia a la corrosión por picadura de la aleación comercial A356 obtenida por un proceso de rheocasting, es notablemente superior a la resistencia al ataque corrosivo que presenta la misma aleación obtenida mediante fundición por gravedad. La aleación obtenida por rheocasting presenta una microestructura de aluminio fase α globular con partículas finas intermetálicas ricas en hierro y silicio, localizadas en las zonas intergranulares. Los experimentos electroquímicos llevados a cabo en este estudio revelaron que, gracias a la microestructura obtenida, la corrosión localizada no se da en las zonas entre la matriz y las partículas intermetálicas, sino que es la matriz eutéctica la que se ve atacada para largos periodos de inmersión. Arrabal atribuye este resultado a la

menor diferencia de potencial entre la matriz eutéctica y las partículas intermetálicas, tanto las ricas en Silicio como las ricas en hierro.

Así como Arrabal, M. Eslami y F. Deflorian [8] comparan el comportamiento de la misma aleación rica en silicio variando tanto el contenido de este aleante como el proceso de fabricación. Así, se estudia una aleación con diferente contenido en silicio (2.5% y 4.5% en peso respectivamente), obtenidas ambas tanto por HPDC-rheocast como por HPDC tradicional. Ambas aleaciones muestran la misma microestructura, independientemente del proceso de fabricación, la cual contiene aluminio eutéctico, aluminio en fase α y partículas intermetálicas ricas en hierro. Concluyeron que el comportamiento a corrosión se mejora cuanto mayor es el contenido en Silicio, a pesar de que en el caso del rheocast-HPDC este precipita en partículas sólidas, pudiendo favorecer la aparición de corrosión localizada entre las mismas y la matriz.

Muchos autores se han centrado en el estudio de los diversos tratamientos térmicos a los que se puede someter el aluminio en aras de obtener una mejora en las propiedades del mismo, sobre todo en lo que a resistencia a corrosión se refiere. En relación a esto, J. M. Bastida [9] ha concluido que el tratamiento térmico T6 sobre la aleación A357 permite mejorar las propiedades mecánicas en comparación con el T5, mejorando por tanto la resistencia a la corrosión.

Combinando ambas líneas de estudio, es decir, la mejora de las propiedades de las aleaciones de aluminio mediante la combinación de nuevos procesos de fabricación y tratamientos térmicos, C. Park y S. Kim [10] comparan el comportamiento de la aleación comercial A356-T6 producida por LPDC (fundición a baja presión) y rheocast, una vez asumido que el tratamiento T6 las mejora notablemente. De nuevo, la mejora en la microestructura obtenida mediante el proceso de rheocast, lleva a la mejora del comportamiento de la aleación, tal y como Arrabal concluía a consecuencia de la menor diferencia de potencial entre las partículas intermetálicas ricas en silicio y la matriz eutéctica.

Finalmente, la introducción de las aleaciones secundarias de aluminio, conocidas comúnmente como aluminio reciclado, está aumentando en la industria notablemente, ya que son más baratas, su producción requiere menos energía y se reducen las emisiones de CO₂. Su utilización en elementos estructurales, por ejemplo en el campo de la automoción, resulta muy atractivo por las mismas razones.

S. Cecchel [11], caracteriza y compara la resistencia a corrosión entre tres aleaciones secundarias, todas ellas obtenidas mediante fundición a alta presión: una aleación clásica AlSiCu, una aleación AlSi de bajo contenido en cobre y una aleación AlSi de bajo contenido en hierro. Las nuevas aleaciones secundarias de bajo contenido en cobre y hierro demostraron ser superiores en resistencia, mientras la aleación clásica (EN AC-46000) se vio incapaz de mantener la pasivación de su superficie y, por tanto, de frenar la progresión del ataque por picaduras.

A. Niklas [12], ha presentado y estudiado una nueva aleación de aluminio secundario, AlSi10MnMg (Fe), fabricada mediante fundición a alta presión asistida por vacío (VPDC), con el objetivo de fabricar componentes estructurales a menor coste pero manteniendo las propiedades mecánicas del material dentro de las especificaciones. Ha concluido que, gracias a la adición de un 0.42% en peso de manganeso, dichas propiedades son muy similares a las de la misma aleación primaria. A esta misma conclusión llegó en un estudio posterior [13], en el que Niklas estudia el efecto de la microestructura y los defectos de fundición en el comportamiento mecánico de ésta aleación, de nuevo fabricada mediante VPDC. El añadido de manganeso mantiene bajo control la estructura de las fases intermetálicas ricas en hierro.

Sin embargo, el comportamiento frente a corrosión de esta aleación en aluminio secundario no se ha estudiado, por lo que es en ese campo en lo que este trabajo va a centrarse. Para ello, se realizarán los mismos ensayos sobre la aleación mencionada tanto de primera como de segunda fusión para 0 y 15 días de exposición al agente corrosivo. Tratará de establecerse una relación entre los resultados obtenidos y los estudios analizados.

4. Metodología experimental

Se define la experimentación de un estudio como el conjunto de operaciones o acciones llevadas a cabo sobre un elemento con el objetivo de obtener información clara, concisa y objetiva sobre el fenómeno a considerar. En el caso de este proyecto, la experimentación se ha llevado a cabo por medio de ensayos de laboratorio y observación crítica y directa.

Para el desarrollo del estudio, se han utilizado tres grupos de muestras, de manera que cada grupo se denominará respectivamente: TRAMO 1-1', TRAMO 2-2' y TRAMO 3-3'. De cada uno de los tramos se tienen 6 chapas de primera fusión, y 6 chapas de segunda fusión, todas ellas con un rango de espesores variable desde 1 mm a 15 mm. En este mismo capítulo se describe más detalladamente todo lo relacionado con los materiales de ensayo.

El desarrollo del proyecto se ha dado en varias fases. En primer lugar tenemos la preparación del material: pulido y limpieza de las muestras, clasificación de las mismas y establecimiento de un código de nomenclatura para poder operar con mayor rigor. En segundo lugar, se realizaron los ensayos de TAFEL y PICADURA para dichas muestras tras haber estado expuestas al agente corrosivo durante 0 días. A continuación se dejaron las muestras expuestas a la disolución atacante durante 15 días, para en una tercera y última fase, realizar los ensayos de TAFEL y PICADURA de nuevo.

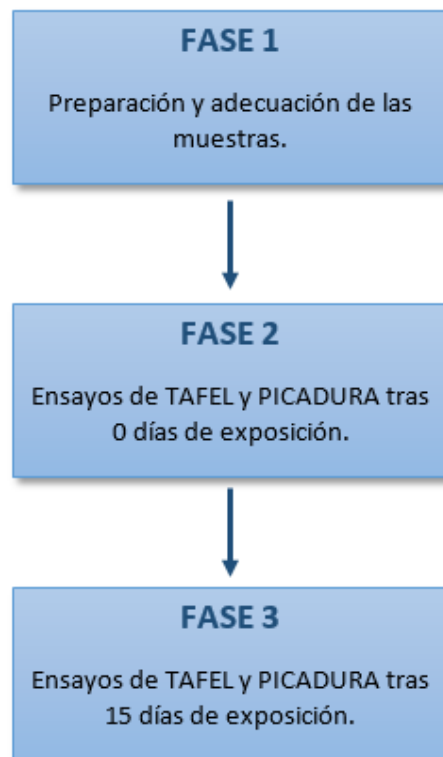


Figura 6 Fases de desarrollo del proyecto

4.1 Equipos

Para el desarrollo de este proyecto se han utilizado los tres equipos que se muestran a continuación:

- Pulidora Struers LaboPol-5.

- Potenciómetro AUTOLAB.
- Potenciómetro VOLTALAB (Voltmaster) PGP201.

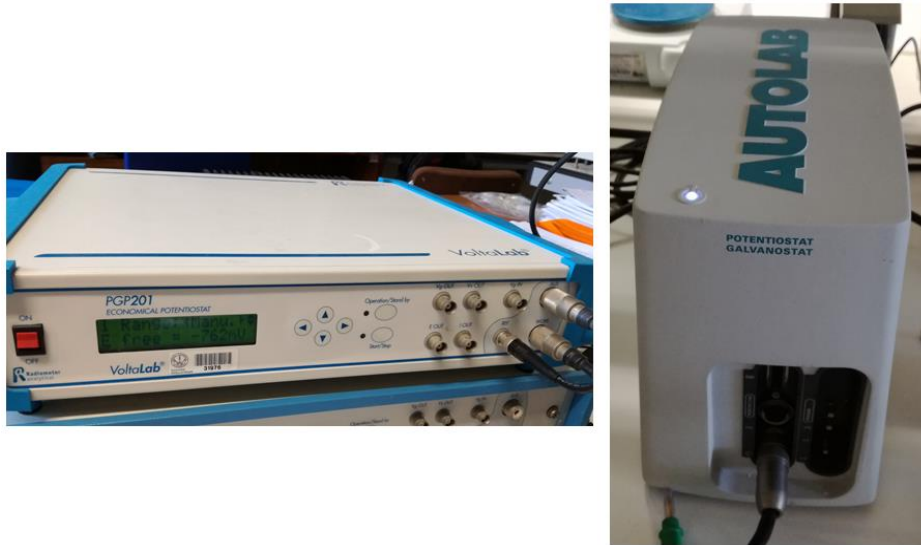


Imagen 6 Potenciómetros VOLTALAB PGP201 y AUTOLAB

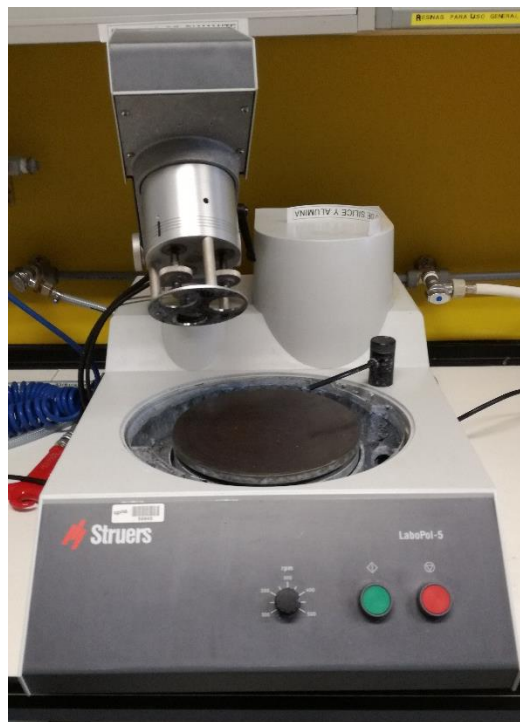


Imagen 7 Pulidora Struers LaboPol - 5

4.2 Presentación de la aleación

Tal y como se ha comentado en capítulos anteriores, este informe se lleva a cabo con la aleación, tanto de primera como de segunda fusión, AlSi10MnMg (Fe). La composición química de ambas se puede apreciar en la tabla siguiente:

Aleación	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Sr	(Fe + Mn)	SF
Primaria	10,7	0,17	0,01	0,68	0,47	0,01	0,01	0,05	0,006	0,85	1,53
Secundario	10,1	0,62	0,05	0,42	0,37	0,01	0,03	0,04	0,010	1,04	1,49

Tabla 2 Composición química de las aleaciones primaria y secundaria

Se observa como la aleación secundaria muestra un contenido moderado en hierro, lo que resulta complicado de obtener en aleaciones de aluminio secundarias. Además, el contenido en Mn se ha optimizado con el fin de eliminar los compuestos de fase β ricos en hierro. En esta línea, si comparamos ambas aleaciones, la secundaria presenta un mayor nivel tanto de cobre como de zinc, lo que resulta típico en aleaciones recicladas.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es que es total de Mn+Fe es de 1.04% en peso, algo mayor que en el caso de la aleación primaria, proporcionando a la secundaria una ventaja en el caso de necesitar ser soldada.

Para evitar en la medida de lo posible la precipitación de compuestos intermetálicos gruesos, se calcula el factor de lodos (SF) en base a la fórmula que sigue, obteniendo un valor de 1.49. En aleaciones obtenidas por un proceso HPDC, como es el caso, éste factor ha de ser menor de 2.2 cuando la temperatura de vertido sea de entorno a los 680 °C. En este caso, el parámetro es correcto.

$$SF = [\% Fe] + 2 [\% Mn] + 3 [\% Cr]$$

4.3 Preparación de las muestras

La fabricación de las muestras se ha dado por un proceso de fundición a alta presión con cámara de Bühler. El equipo cuenta una fuerza de cierre máxima para las matrices de 5.250 kN, un émbolo de inyección de 60 mm de diámetro y un recorrido de 450 mm. La matriz se ha diseñado para emitir una pieza de prueba de forma escalonada, tal como muestra la imagen, con una anchura de 170 mm y un rango de espesores que va de 1 mm a 15 mm. La velocidad de inyección del metal en la sección de entrada es de 44 m/s.

Se utilizó una válvula Provac Ultra Easy 2000 y un respirador Provac CV 300 para conseguir una presión residual de aire en la cavidad de la matriz de 100 mbar. Más detalles sobre la generación de la pieza pueden encontrarse en [14].

Se funden 350 kg de la aleación secundaria en un horno eléctrico, a la que hubo que añadir una aleación maestra AlSr10 como afino para conseguir la modificación del silicio eutéctico

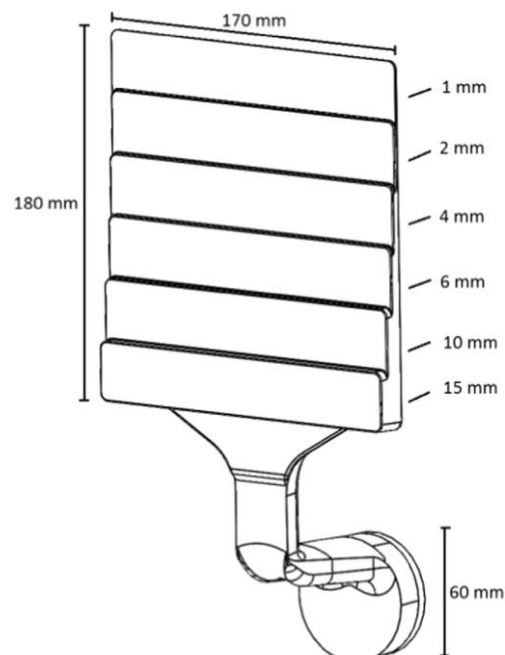


Figura 7 Esquema forma inicial de las muestras

contenido. La mezcla es desgasificada por medio del uso de Argón.

Para el desarrollo de este proyecto se facilitaron seis piezas iguales, todas ellas con forma de escalera, de las que obtener las muestras con las que más tarde se trabajará. Tres de ellas iguales y compuestas de la aleación AlSi10MnMg(Fe) de fundición primaria, con bajo contenido en hierro; y tres de ellas iguales y compuestas de la aleación secundaria. Los seis tramos, o piezas en forma de escalera, fueron separados en chapas, de manera que cada tramo estaba formado por seis chapas en un rango de espesores que va desde 1 mm a 15 mm. Tendremos por tanto:

TRAMO 1	Aleación primaria
TRAMO 1'	Aleación secundaria
TRAMO 2	Aleación primaria
TRAMO 2'	Aleación secundaria
TRAMO 3	Aleación primaria
TRAMO 3'	Aleación secundaria

Tabla 3 División de las piezas por tramos

Para la correcta identificación de las muestras y poder llevar un orden más riguroso en los ensayos posteriores, se nombra a cada muestra mediante un código de tres números. El primer número, bien sea 1 o 2, hace referencia a si la aleación es primaria o secundaria. El segundo, bien sea 1, 2 o 3, hace referencia al tramo con el que se está trabajando. Finalmente, el tercer número, bien sea 1, 2, 4, 6, 10 o 15, hace referencia al espesor de la muestra. Así, por ejemplo, la muestra 1.2.4, es de primera fusión, pertenece al tramo 2 y tiene 4 milímetros de espesor.

Puesto que las muestras se han obtenido por fundición, la superficie que ha estado directamente en contacto con la matriz presenta irregularidades y defectos que pueden falsear los resultados de los ensayos. Por este motivo la superficie de todas las muestras ha sido debidamente pulida utilizando el equipo a tal efecto, en tres fases. Ha de tenerse en cuenta que el pulido a mano no da como resultado una superficie pulida "a espejo", si no que puede presentar irregularidades. Se ha considerado que para el nivel requerido en los ensayos es suficiente.

- Fase 1: pulido con disco de tamaño de grano P180 durante 3 minutos.
- Fase 2: pulido con disco de tamaño de grano P400 durante 3 minutos.
- Fase 3: pulido con disco de tamaño de grano P800 durante 3 minutos.

Una vez las muestras están pulidas y debidamente identificadas, están preparadas para someterse a los ensayos.

Las chapas correspondientes a los tramos 1 y 1', se utilizaron para las pruebas iniciales, por lo que los resultados obtenidos con las mismas no resultan útiles. Por otro lado, las muestras correspondientes a los tramos 3 y 3', se enviaron a Azterlan. Es por ello que los resultados analizados en este trabajo pertenecen a los tramos 2 y 2'. En dichos tramos, las muestras de 1 mm de espesor no se han sometido a test, ya que su pulido a mano resultaba demasiado complejo y no ofrecía buenos resultados a nivel superficial.

4.4 Velocidad de corrosión: ensayos de TAFEL

Mediante este test se determina la velocidad con la que se produce la corrosión de tipo generalizada. Se trata de un ensayo no destructivo, aunque en algunos casos puede llegar a dañar la muestra si se trabaja con potenciales no adecuados.

Para obtener dicha velocidad se utilizan las curvas de TAFEL, que en este caso son facilitadas por el software AUTOLAB. Se trata de un potenciómetro, es decir, un equipo mediante el cual se mide, entre otras cosas, la conductividad y la respuesta ante corrosión inducida de un material.

Para la realización del ensayo, se construye una celda de tres electrodos, de manera que el electrodo de trabajo se conecta a la propia muestra, el electrodo de referencia a un electrodo de plata Ag/AgCl y como contra-electrodo se utiliza un hilo de platino de altísima pureza de 1 cm^2 , tal y como se muestra en la imagen.

Este test se ha realizado dos veces sobre cada muestra: la primera con la misma sin haber estado expuesta a la disolución, y la segunda tras haber tenido las muestras en contacto continuo con la disolución durante 15 días. En ambos casos, los parámetros introducidos al programa han sido los siguientes:

- Solución de NaCl a 0.03 M.
- 300 segundos de estabilización previa.
- Potencial de inicio: -0.25 V.
- Potencial de fin: 0.25 V.
- Área de trabajo de 1 cm^2 .
- Densidad del sustrato 2.8 gr/cm^3

4.5 Ensayos de corrosión por picadura

Este experimento se utiliza para medir la resistencia que presenta un material a ser degradado por la acción de corrosión localizada, comúnmente denominada picadura. Este test es destructivo, por lo que una vez llevado a cabo en una zona de la muestra, esa zona queda inutilizada.

De nuevo se utiliza un potenciómetro, en este caso el VOLATAMASTER 4, y se recurre a la misma celda electroquímica de tres electrodos ya descrita. Los parámetros utilizados son:

- 30 minutos de estabilización del potencial.
- Intensidad máxima de 1 mA
- Detener el ensayo de picadura cuando se dé uno de los siguientes casos: potencial < -700 mV o densidad de corriente < -0.8 μA
- Área de trabajo de 1 cm^2 .
- Solución de NaCl a 0.03 M.

El programa ofrece como resultado una gráfica en la que se representa la densidad de corriente frente al potencial. A partir de ésta gráfica se puede obtener el potencial de picadura, tomando como criterio de que la picadura se produce cuando la curva experimenta el primer pico o elevación drástica.

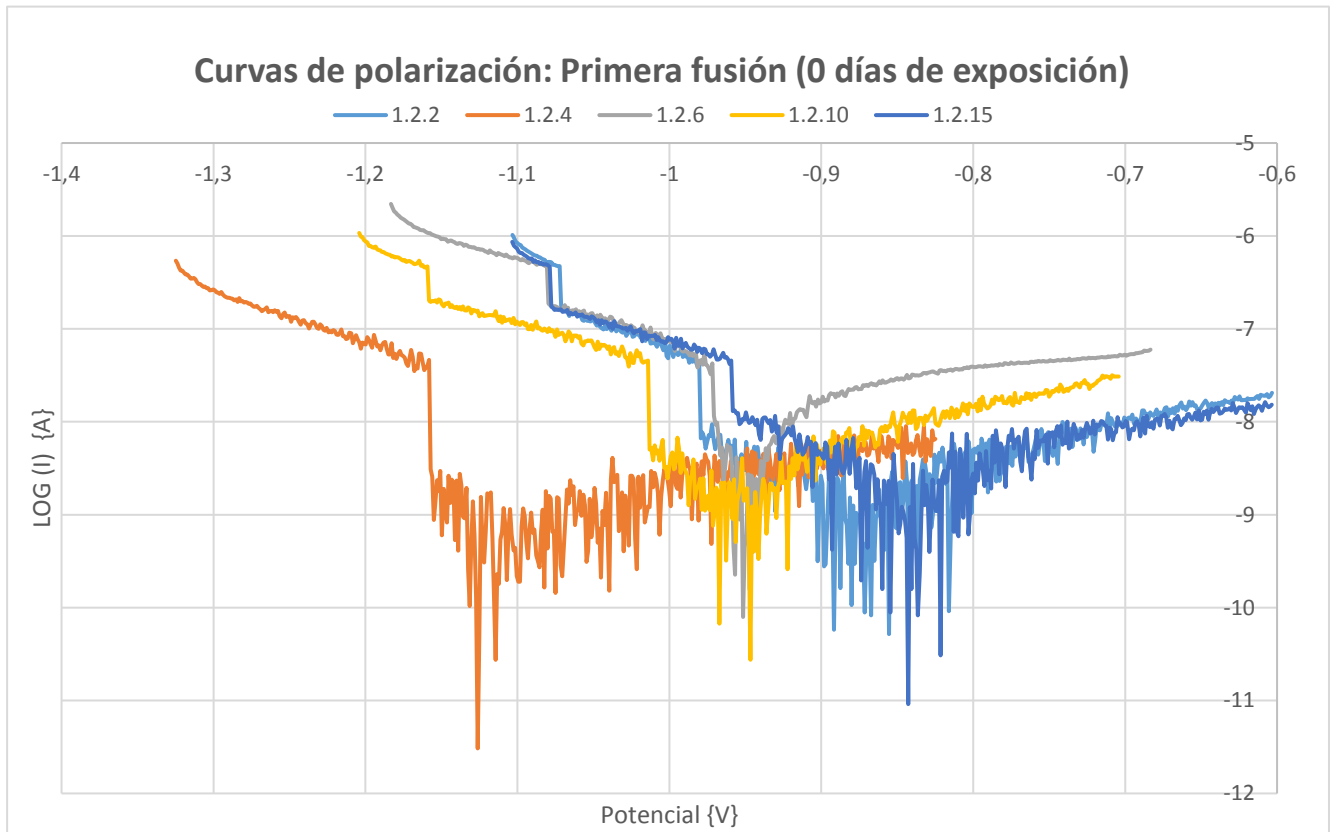
Tal y como se ha procedido en el caso de las curvas de TAFEL, las muestras se han sometido al test de picadura en dos zonas diferenciadas. Una de ellas sin haber estado expuesta a la disolución más allá del tiempo de duración del ensayo, y la otra tras haber estado en contacto con el agente corrosivo durante 15 días.

5. Resultados

5.1 Velocidad de corrosión tras 0 días de exposición

Una vez realizado el ensayo bajo las condiciones mencionadas en el apartado anterior, se representan, para cada una de las cinco muestras, las siguientes curvas, teniendo corriente frente a potencial aplicado. El gráfico se da en escala semi-logarítmica.

Comenzaremos analizando el comportamiento de las muestras de primera fusión, cuyos resultados se muestran en el gráfico siguiente:



Las cinco chapas analizadas muestran un comportamiento muy similar, independientemente del espesor de las mismas, salvo para el espesor de 4 mm. Existe cierta dispersión en los puntos al pasar de la zona anódica a la zona catódica, lo que resulta lógico tratándose de aluminio desnudo.

El software NOVA, asociado al potenciómetro AUTOLAB, permite obtener para cada una de las curvas las rectas de TAFEL correspondientes, para así poder obtener de manera sencilla la velocidad de corrosión. Se trata de tomar puntos en ambas zonas, anódica y catódica, para generar dichas rectas, tal que en el punto de intersección se obtiene la velocidad de corrosión.

El principal problema surge cuando, al tratar de tomar los puntos para las rectas, la interfaz no es del todo flexible, lo que deriva en una falta de precisión. Podemos observarlo en la siguiente imagen, para el espesor de 15 mm. Es por ello que para cada una de las muestras, se generan las rectas un mínimo de tres veces, para así poder tomar como válido el resultado más preciso.

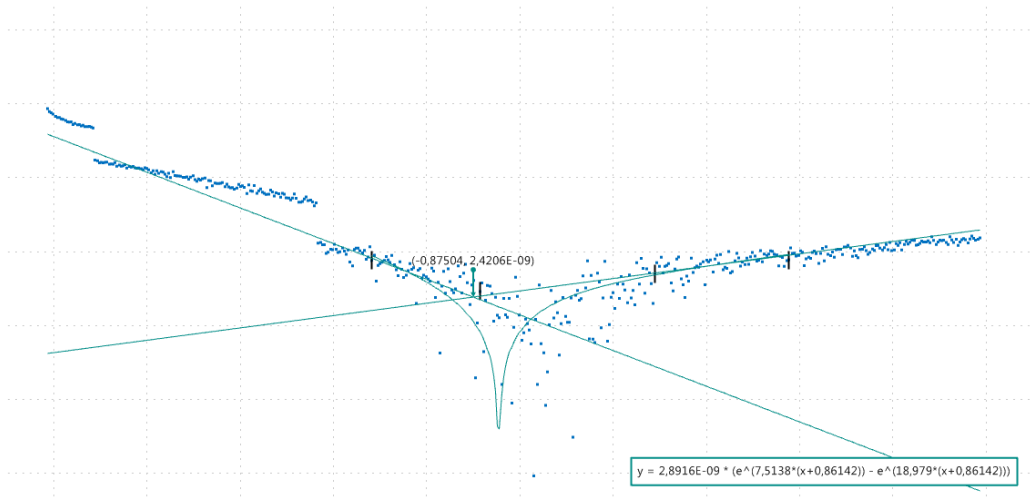


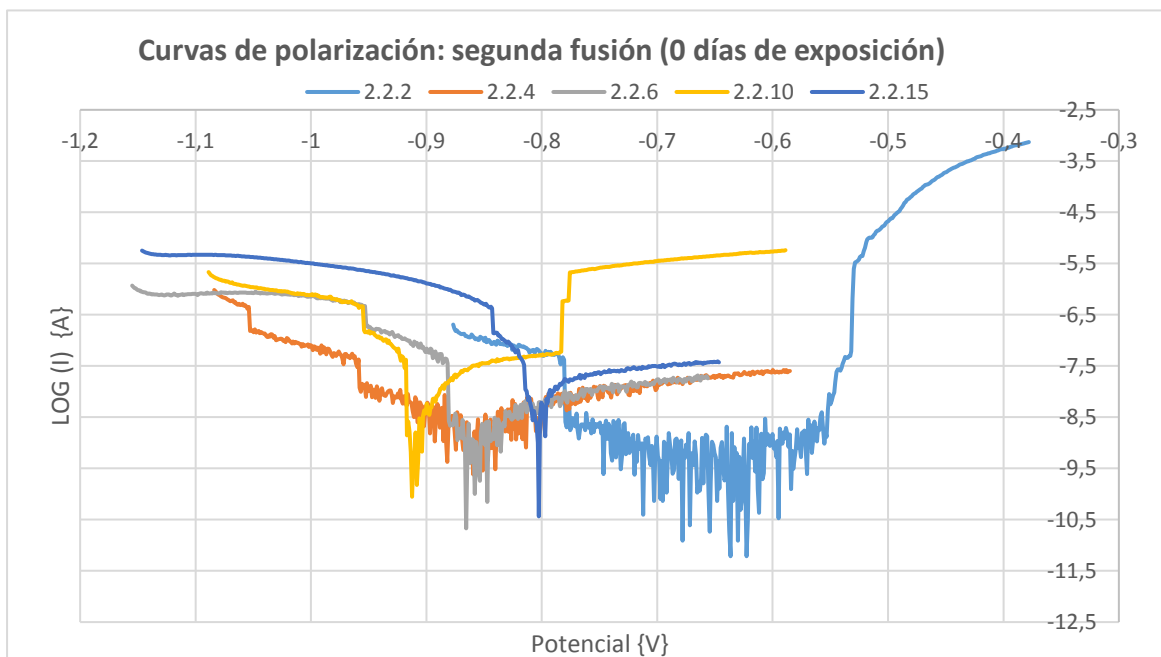
Imagen 8 Toma de rectas de Tafel mediante el software NOVA

Procediendo de la misma forma para todas las muestras de primera fusión, se han obtenido las siguientes velocidades de corrosión:

Muestra	Vel. Corrosión {mm/año}
1.2.2	0.000017011
1.2.4	0.000034991
1.2.6	0.000040533
1.2.10	0.000015447
1.2.15	0.000035326

Tabla 4 Velocidades de corrosión, aleación primaria, 0 días

Procediendo de la misma forma para las muestras de segunda fusión, es decir, las correspondientes a la aleación secundaria y por tanto modificada, obtenemos las siguientes curvas de polarización:



Se observa que, a nivel general la dispersión de puntos en el paso de la zona anódica a la catódica es mucho menor, a excepción de la lámina de 2 mm de espesor. De igual modo, las muestras están en un rango de potencial algo más elevado en comparación con sus iguales de primera fusión.

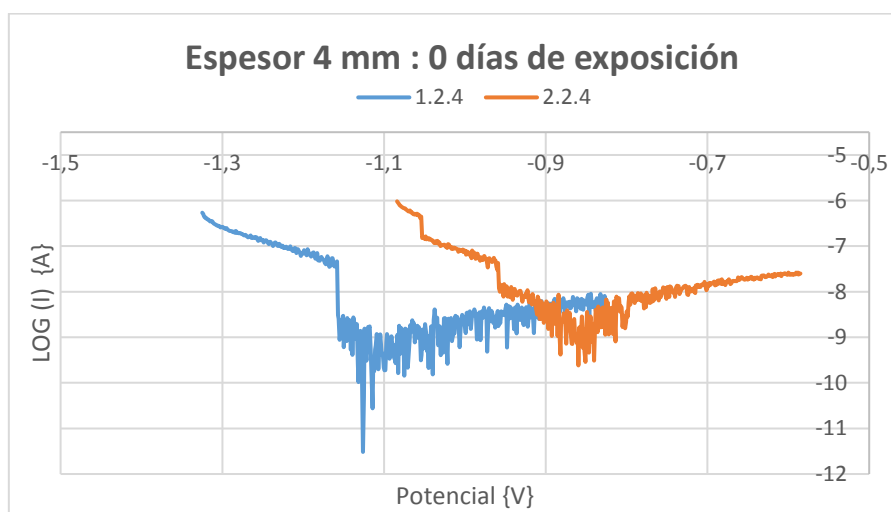
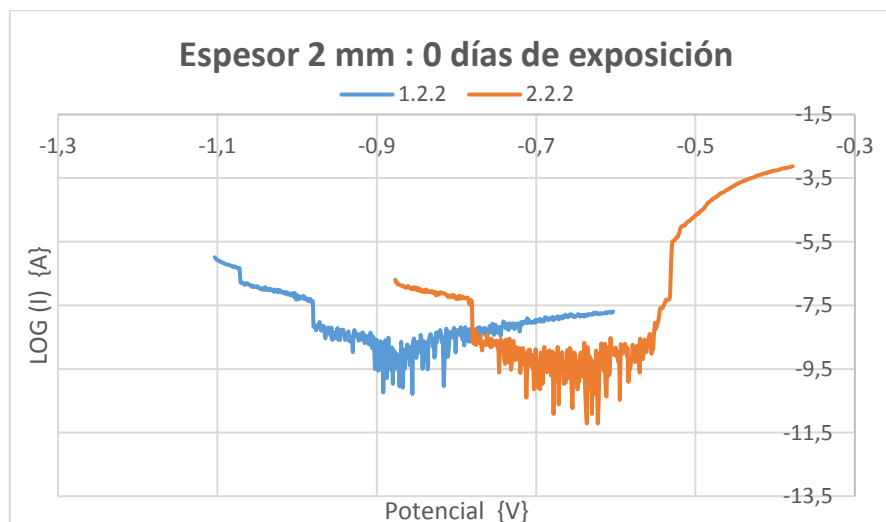
Para la aleación secundaria se han obtenido las siguientes velocidades de corrosión:

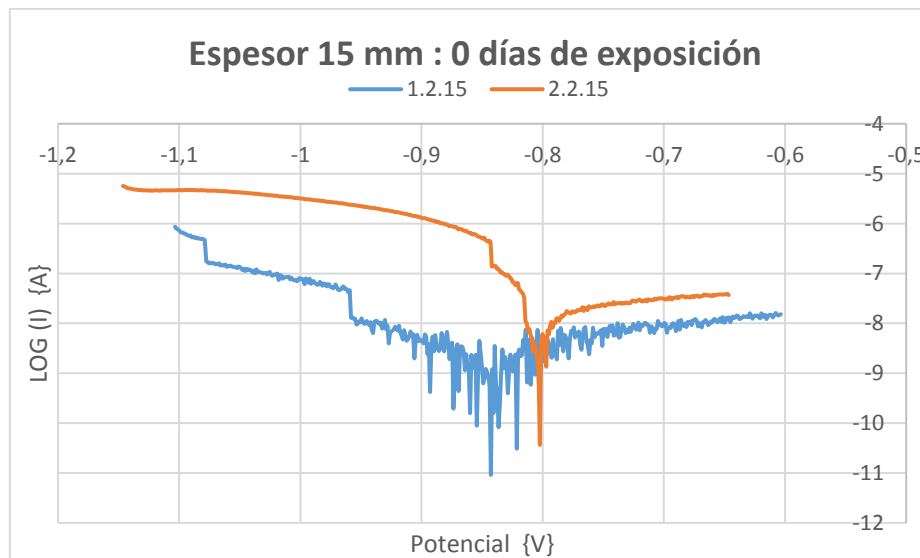
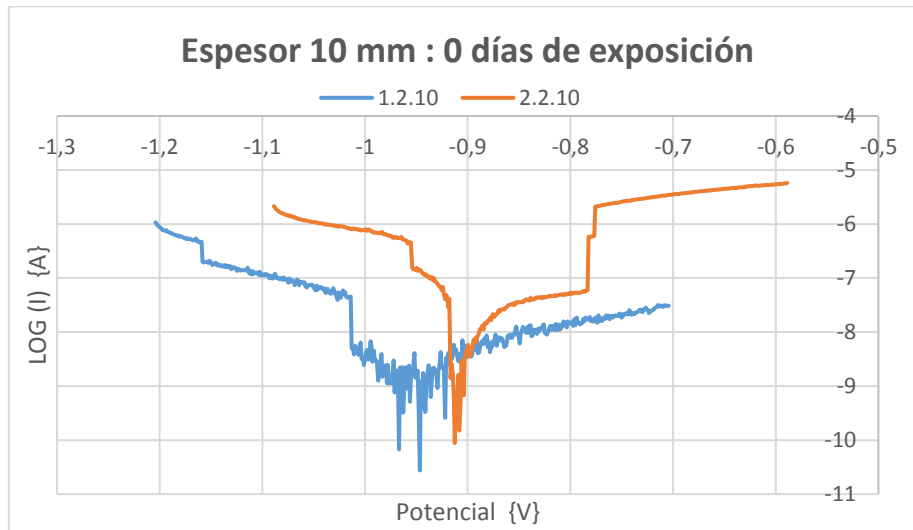
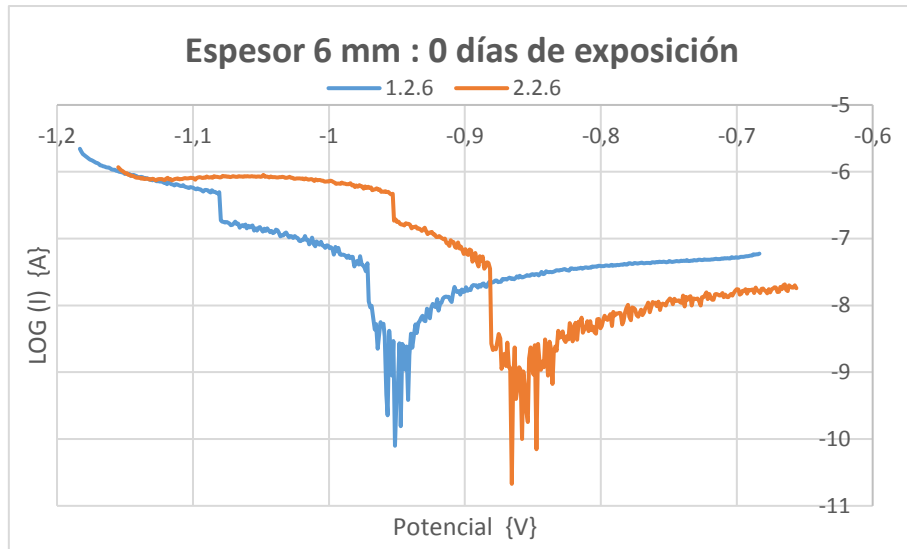
Muestra	Vel. Corrosión {mm/año}
2.2.2	0.000000016454
2.2.4	0.000040662
2.2.6	0.000042491
2.2.10	0.00040066
2.2.15	0.00061236

Tabla 5 Velocidades de corrosión, aleación secundaria, 0 días

5.1.1 Comparativa de resultados a 0 días de exposición

En los siguientes grafos comparamos las curvas de polarización de las aleaciones primaria y secundaria atendiendo a cada espesor por separado.





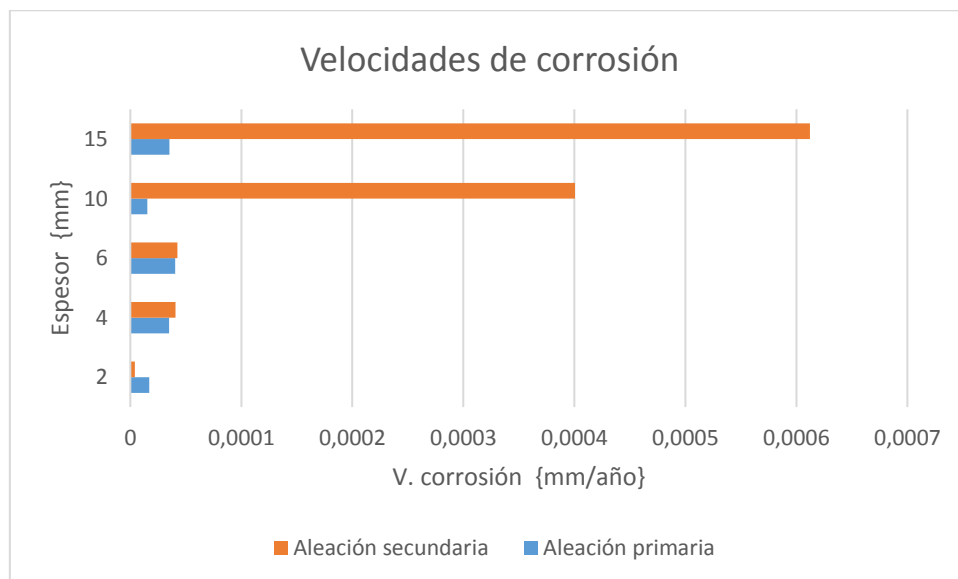
Queda claro que la tendencia general es que las muestras de la aleación secundaria tiendan a potenciales más altos, lo que, a priori quiere decir que muestran una mayor resistencia a la corrosión generalizada que las muestras de primera fusión.

En el caso de la muestra de 2 mm de espesor, los resultados obtenidos no se consideran concluyentes, ya que se separan de la generalidad del resto de muestras. Puede deberse a dos motivos:

- Un pulido defectuoso de la superficie, por lo que se ha generado una dispersión anormal.
- Al tener el menor espesor, el enfriamiento tanto en la superficie como en las capas internas de la muestra es más rápido, lo que ha podido provocar una microestructura diferente y por tanto un comportamiento distinto frente al test.

En cuanto a las velocidades de corrosión obtenidas mediante las rectas de TAFEL, tal como vemos en el siguiente gráfico, la aleación secundaria muestra un peor comportamiento para los espesores más grandes, un comportamiento similar a la aleación primaria para los espesores medios, y un comportamiento mucho mejor en el espesor más bajo.

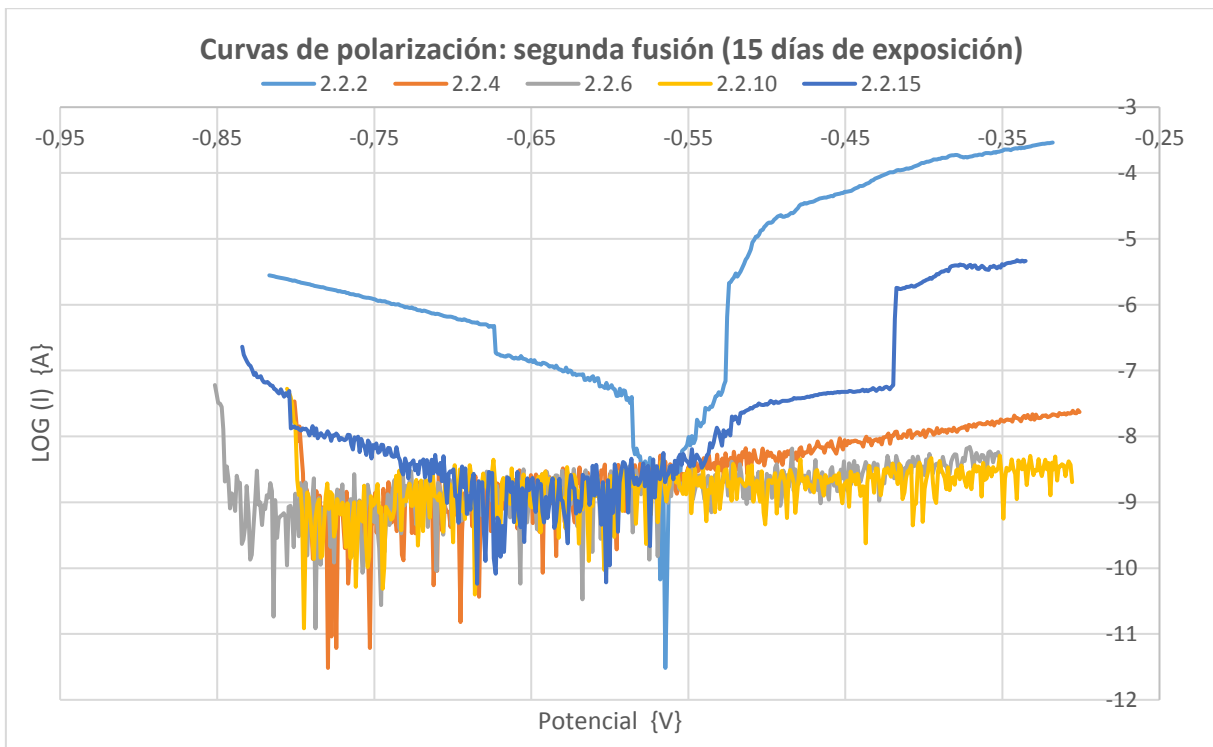
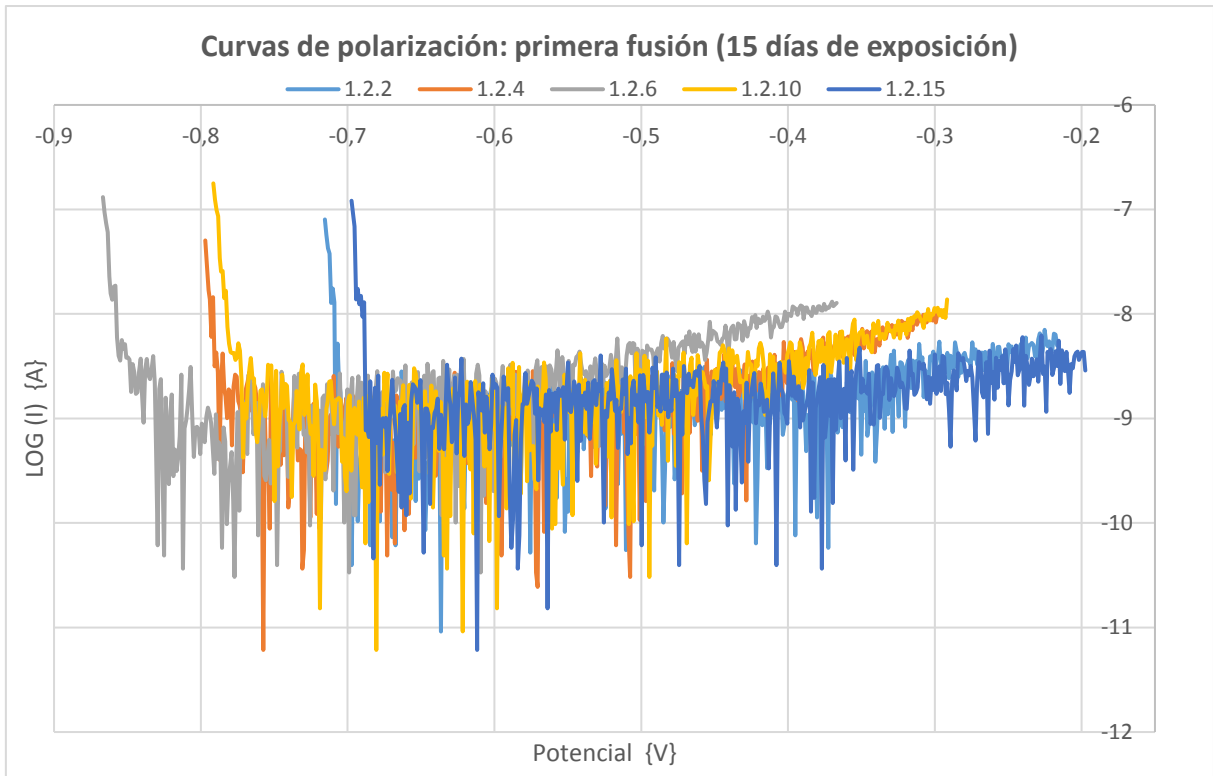
Como ya se ha comentado, la obtención de las rectas de TAFEL con el software Nova, es dificultosa y no muy precisa, por lo que los datos obtenidos para la velocidad de corrosión pueden no ser del todo acertados.



5.2 Velocidad de corrosión tras 15 días de exposición

Una vez realizados los test de polarización para las muestras sin haber estado sometidas al ataque de la solución, se dejaron en contacto con una disolución de NaCl a una concentración molar de 0.03 durante 15 días.

Pasado este tiempo se repite el ensayo para ambas aleaciones obteniendo los gráficos siguientes:



Se observa como en ambos casos, tanto para la aleación primaria como para la secundaria, la superficie expuesta de las muestras ha cedido a la solución formando una capa de óxido. Es por ello que no se puede calcular la velocidad de corrosión, ya que mediante el software Nova se obtiene una nube de puntos con mucha dispersión, que resultan en una línea irregular

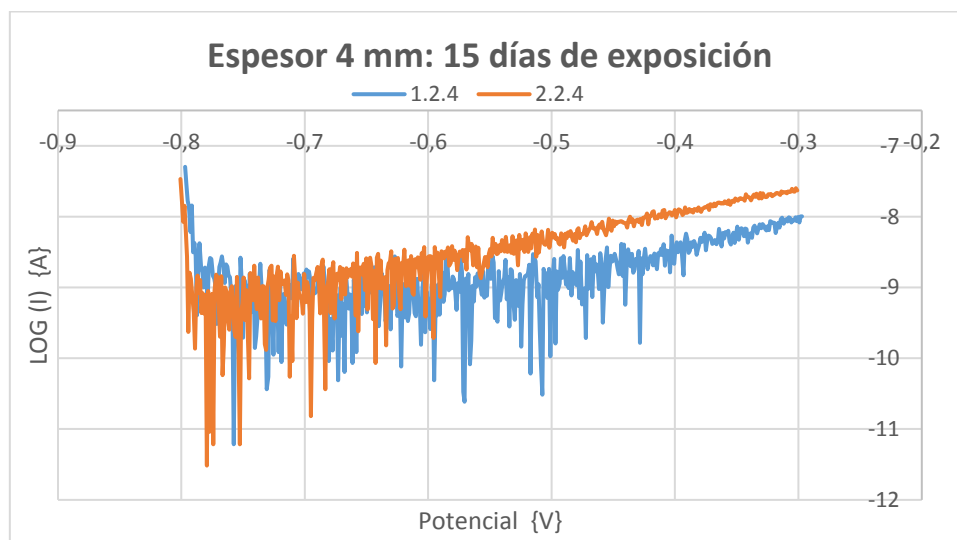
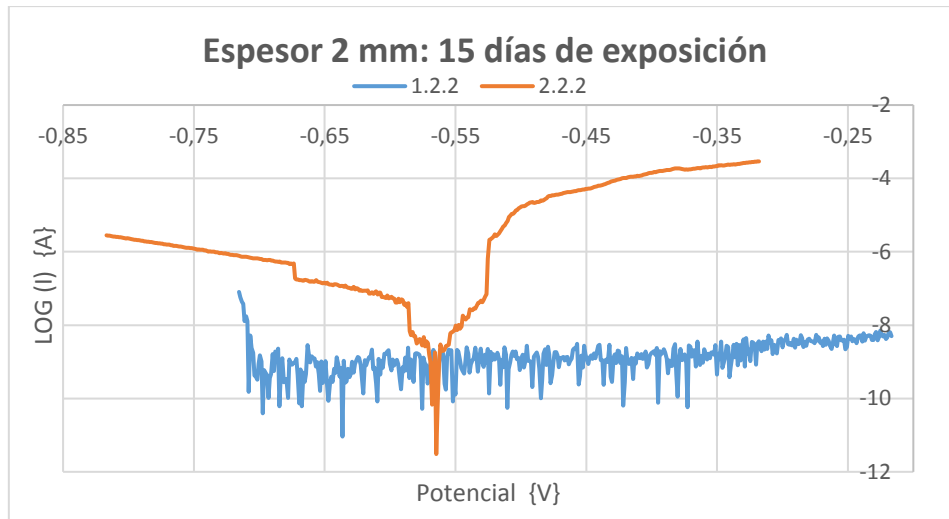
que se asemeja a una banda horizontal en el diagrama de Bode. Esto se debe a que el programa utiliza una corriente muy baja.

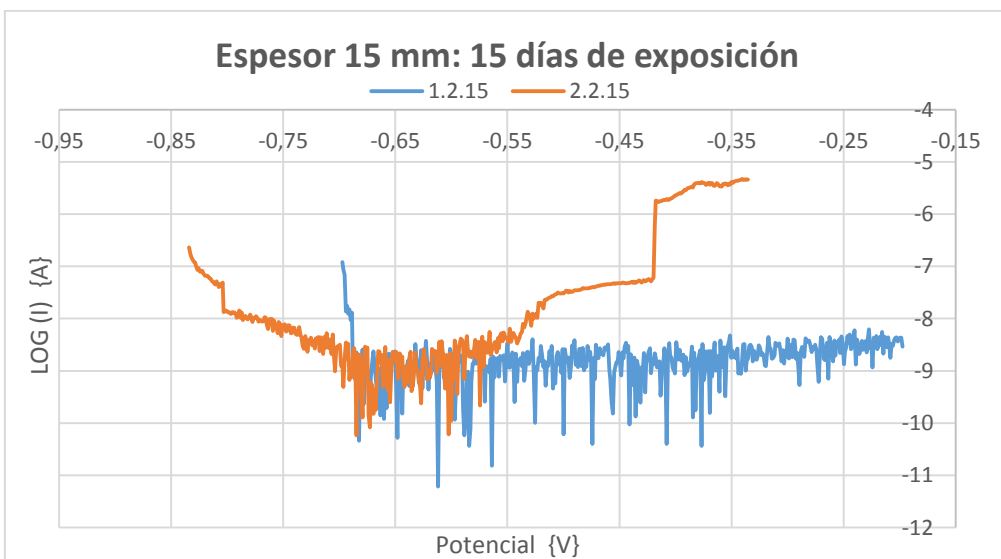
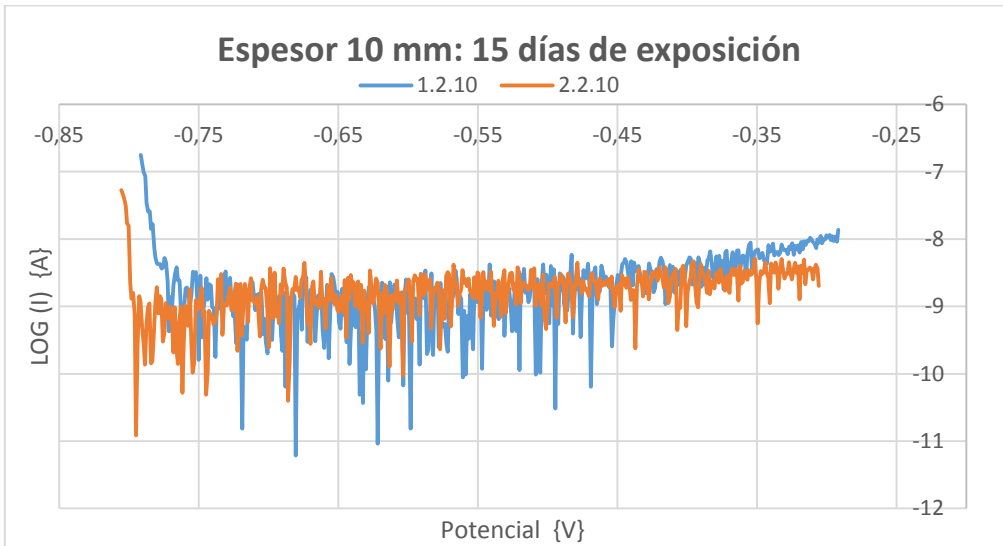
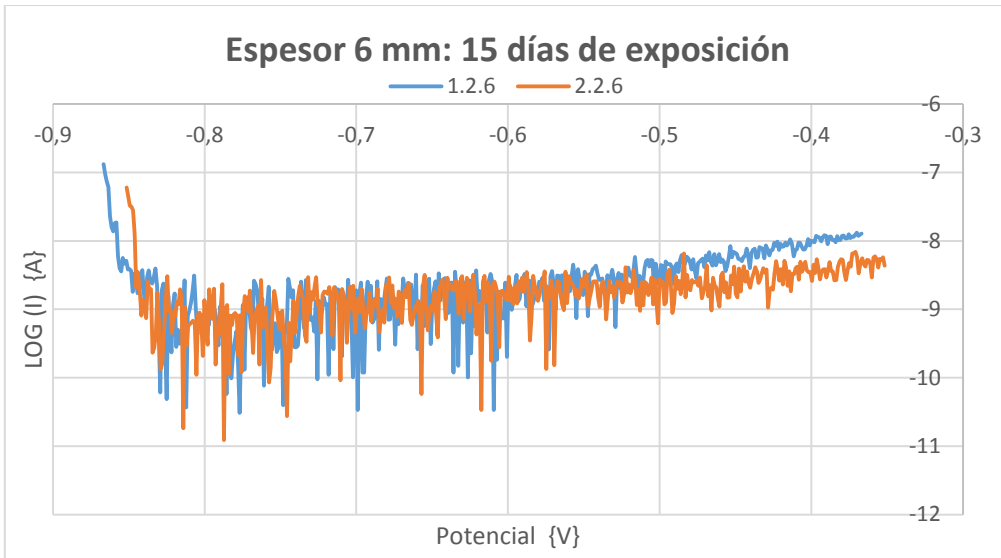
En el caso de la aleación primaria, todas las muestras presentan el mismo comportamiento, con la única diferencia de un ligero desplazamiento en el potencial. Sin embargo, en el caso de la aleación secundaria, se ven dos claras excepciones. En primera lugar la muestra de espesor 2 mm de nuevo muestra un comportamiento inusual con respecto a la generalidad del resto de muestras, con un gráfico mucho más nítido que induce a pensar que la muestra no ha cedido a la solución. En segundo lugar, la muestra de mayor espesor, 15 mm, presenta un gráfico disperso, pero en menor medida que las demás chapas ensayadas.

En esta línea, las muestras de espesores medios se comportan prácticamente de la misma manera, tanto si son de primera fusión como de segunda desde el momento en que ceden a la solución atacante.

5.2.1 Comparativa de resultados a 15 días de exposición

El resultado comentado se ve con mucha más claridad en los siguientes gráficos, en los que se comparan ambas aleaciones en función del espesor:





Vemos claramente como para espesores medios, de entre 4 y 10 mm, el comportamiento es prácticamente idéntico independientemente de la aleación, es decir, tanto

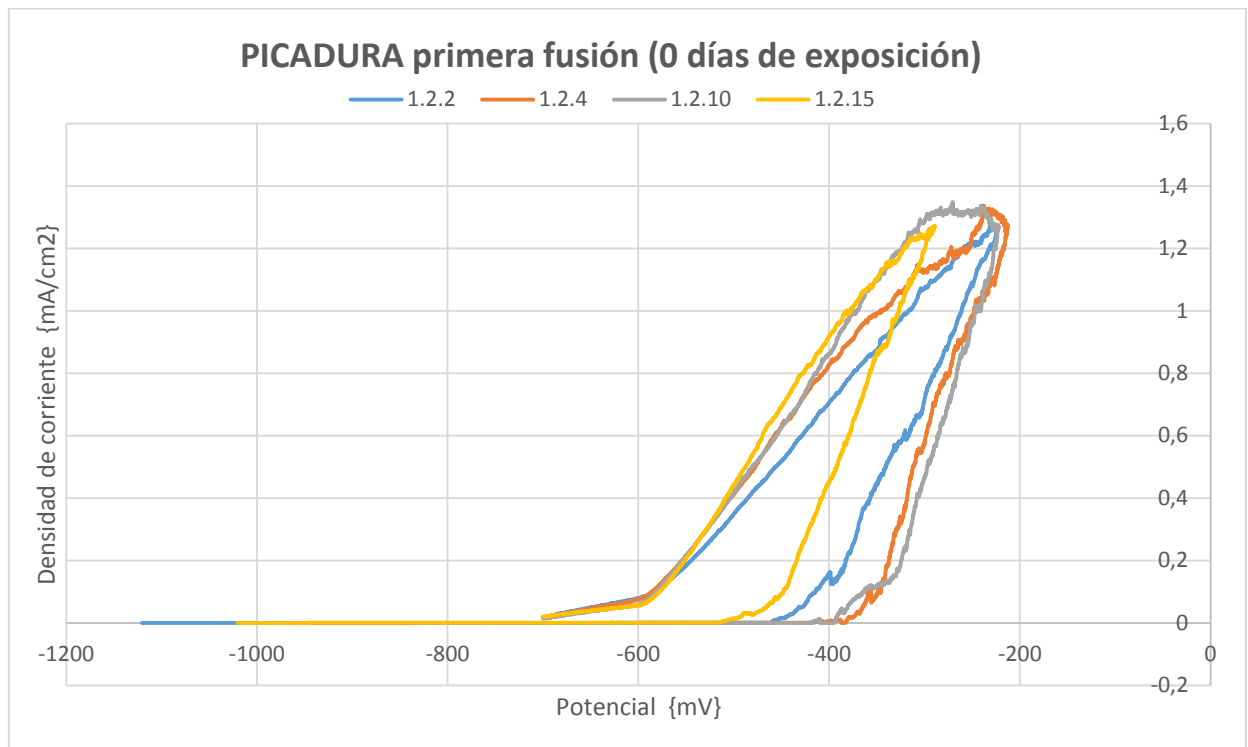
para la primaria como para la secundaria. Son los espesores menor y mayor en el rango seleccionado para las pruebas los que muestran un comportamiento diferente.

5.3 Corrosión por picadura tras 0 días de exposición

Para realizar los ensayos de picadura sobre las muestras, se ha procedido de la misma forma que con los de polarización de TAFEL.

En primer lugar se someten las muestras de la aleación primaria que no han estado expuestas a la solución de NaCl al ensayo de picadura, en todo momento bajo los parámetros mencionado en el capítulo anterior. Durante el ensayo de la muestra a espesor 6 mm, hubo un fallo con el software Voltmaster4, por lo que, a pesar de poder obtener el potencial de picadura, el software no fue capaz de generar el gráfico, por lo que no se incluye,

En lo que al resto de espesores ensayados se refiere, tenemos los siguientes resultados:



Por observación directa del resultado gráfico, podemos obtener el potencial de picadura para cada muestra, es decir, aquel potencial al cual el daño provocado por la solución de NaCl ya es irreversible. Se considera este potencial cuando el grafo sufre el primer pico o elevación pronunciado. Se tiene:

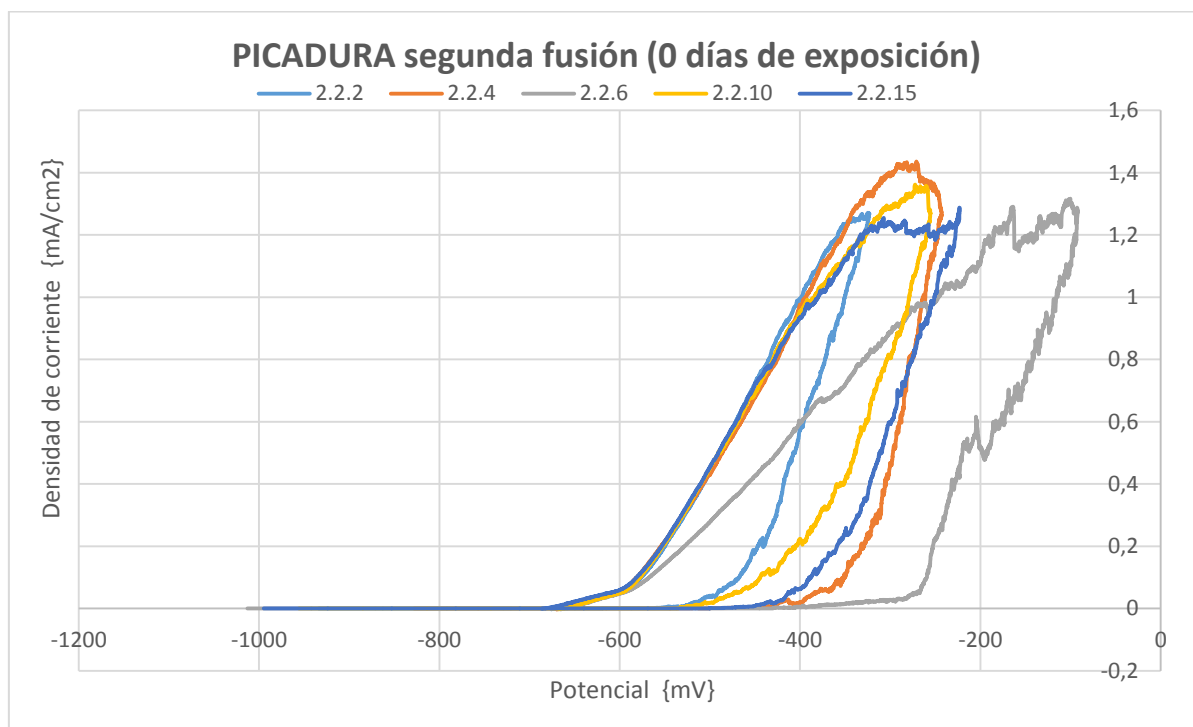
Muestra	Pot. Picadura {mV}
1.2.2	-447
1.2.4	-370
1.2.6	-538
1.2.10	-388
1.2.15	-511

Tabla 6 Potenciales de picadura, aleación primaria, 0 días

Las aleación primaria por tanto está presentando un potencial de picadura en un rango de potenciales que va desde los -538 mV a los -370 mV, siempre a densidades de corriente muy bajas, de unos 0.030 mA/cm² de media.

Sin embargo, la muestra de mayor espesor, 15 mm, presenta un potencial de picadura bajo, correspondiente a una densidad de corriente diez veces superior al resto de muestras. Esto se refleja en el gráfico con una curva mucho más estrecha. La muestra de menor espesor, 2 mm, también parece presentar una curva más estrecha, así como una densidad de corriente ligeramente superior a la media para las otras muestras. Al presentar mayores valores de densidad de corriente, consecuentemente se corroen a mayor velocidad, por lo que su resistencia a la picadura es menor.

En cuanto a las muestras correspondientes a la aleación secundaria, tras someterse al test de picadura se han obtenido los siguientes resultados:



Se han obtenido, de nuevo por observación del grafo, lo siguientes potenciales de picadura:

Muestra	Pot. Picadura {mV}
2.2.2	-532
2.2.4	-400
2.2.6	-367
2.2.10	-500
2.2.15	-453

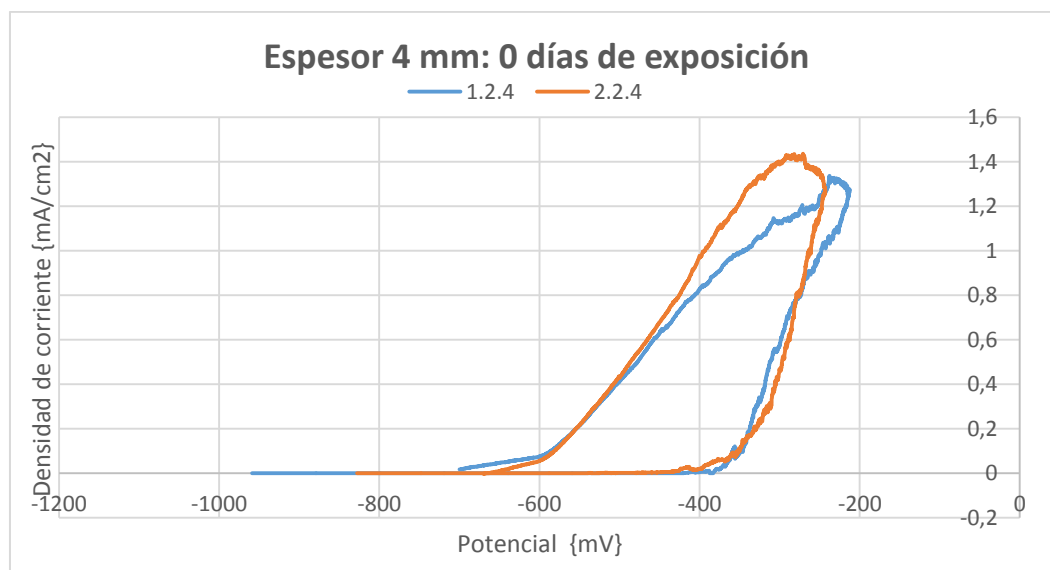
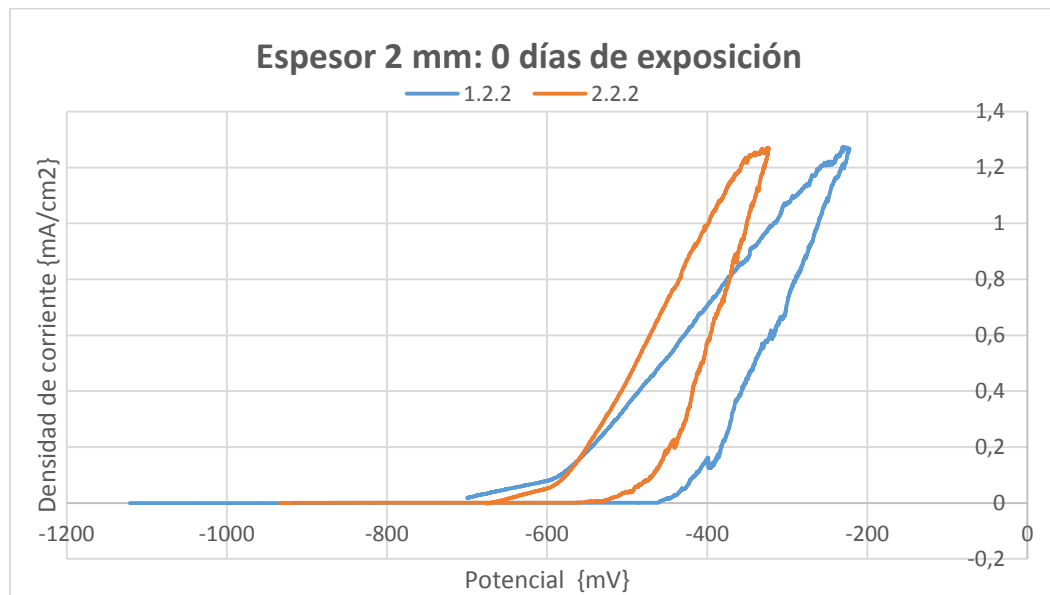
Tabla 7 Potenciales de picadura, aleación secundaria, 0 días

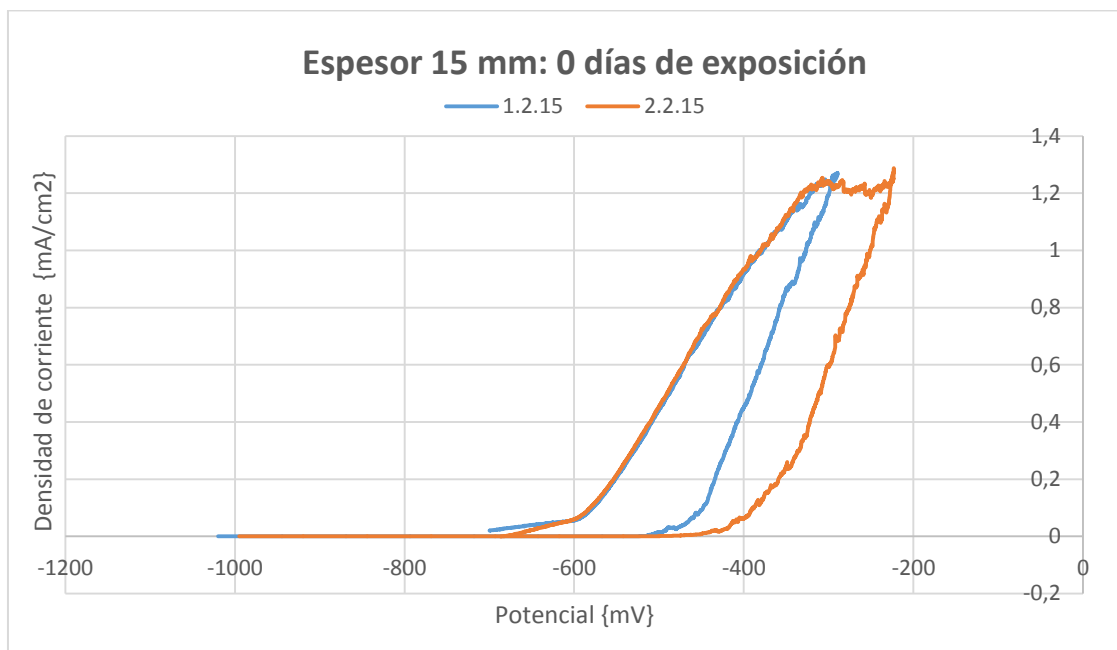
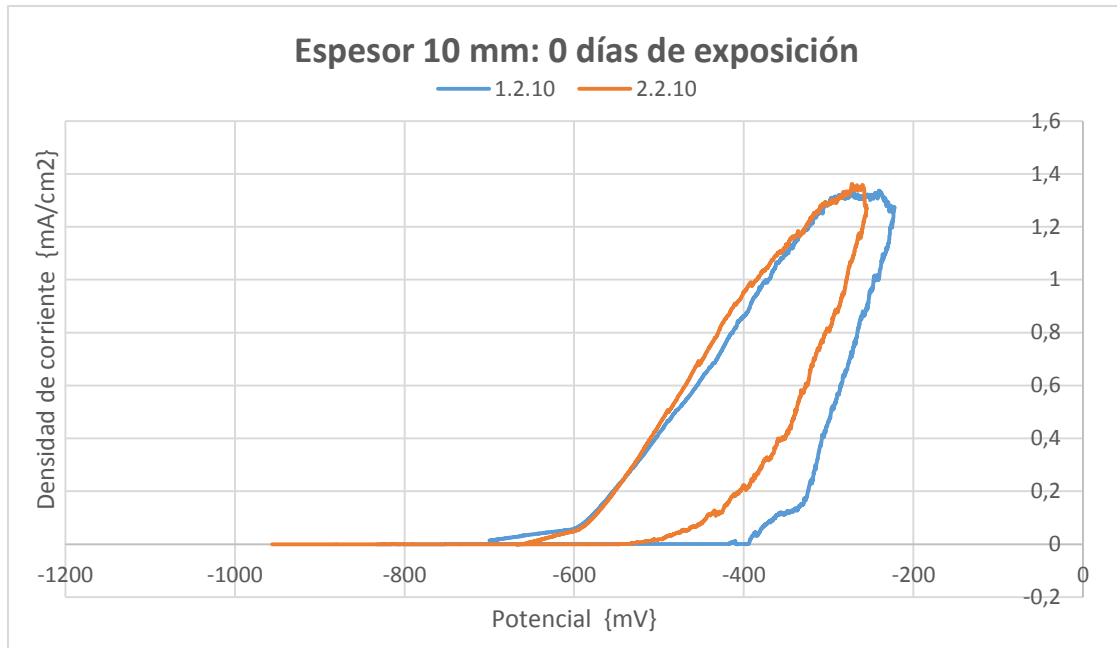
Los potenciales de picadura se mueven en un rango de entre -532 mV y -367 mV, prácticamente el mismo espacio en el que las muestras de aleación primaria presentan el primer pico de daño.

Por otro lado, nos encontramos de nuevo con que las muestras de menor y mayor espesor presentan un comportamiento distinto a las de espesores medios. En primer lugar, la chapa a espesor de 2 mm presenta una densidad de corriente diez veces mayor que las de espesor medio en el momento de la picadura, por lo que presenta menor resistencia al ataque. En segundo lugar, la chapa de mayor espesor, 15 mm, presenta una densidad de corriente diez veces menor en el momento del daño, dando a entender que su resistencia es mayor en relación con la aleación primaria.

5.3.1 Comparativa de resultados a 0 días de exposición

Para una mejor visualización de los resultados, se comparan las curvas del test de picadura entre aleación primaria y secundaria distinguiendo por espesores.





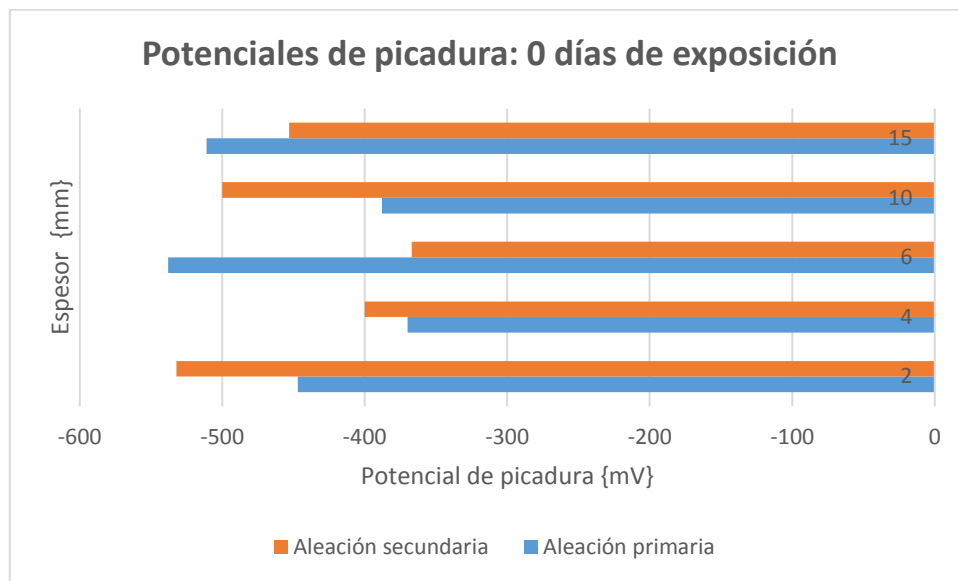
Tal y como se ha comentado, al haber tenido problemas con el software Voltmaster4 y no haber podido generar el gráfico correspondiente a la muestra 1.2.6, no se incluye en los grafos comparativos este espesor.

Se puede apreciar con mayor claridad como las muestras a 2 mm de espesor, tanto en primera como en segunda fusión, presentan curvas mucho más estrechas, y el potencial de picadura se da a densidades de corriente más altas, lo que lleva a pensar que su resistencia a la picadura es menor en relación su homóloga primaria.

En cuanto a las muestras de mayor espesor, 15 mm, la correspondiente a la aleación primaria se dañará por picadura antes, y lo hará a densidades de corriente diez veces más altas que en el caso de la secundaria.

En espesores medios: 4mm, 6 mm y 10 mm, los resultados se corresponden con lo esperado.

El siguiente gráfico muestra los potenciales de picadura obtenidos para cada aleación en función del rango de espesores de muestra. Como primera impresión podría concluirse que la aleación secundaria presenta menor resistencia a la corrosión por picadura que la primaria, ya que en tres de las cinco muestras se ha dañado antes. Sin embargo, los calores obtenidos son relativamente próximos.



En la siguiente imagen, obtenida por microscopio óptico, podemos ver la sección transversal de la zona corroída por acción del ensayo. Se ve como la fase eutéctica de la matriz es más susceptible de ser atacada frente a los compuestos intermetálicos derivados de la interacción entre los aleantes.

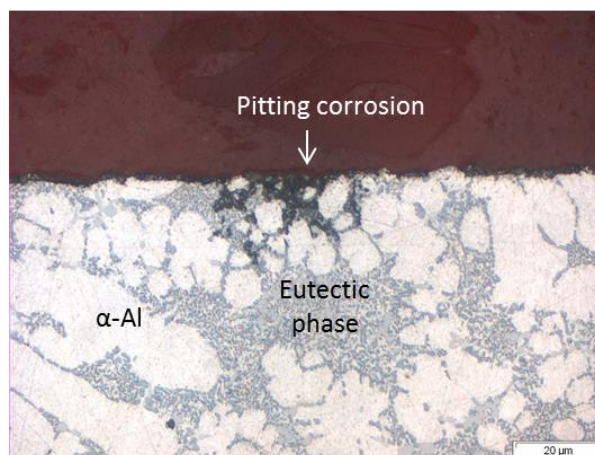


Imagen 9 Sección transversal de zona corroída o "picada"

5.4 Corrosión por picadura tras 15 días de exposición

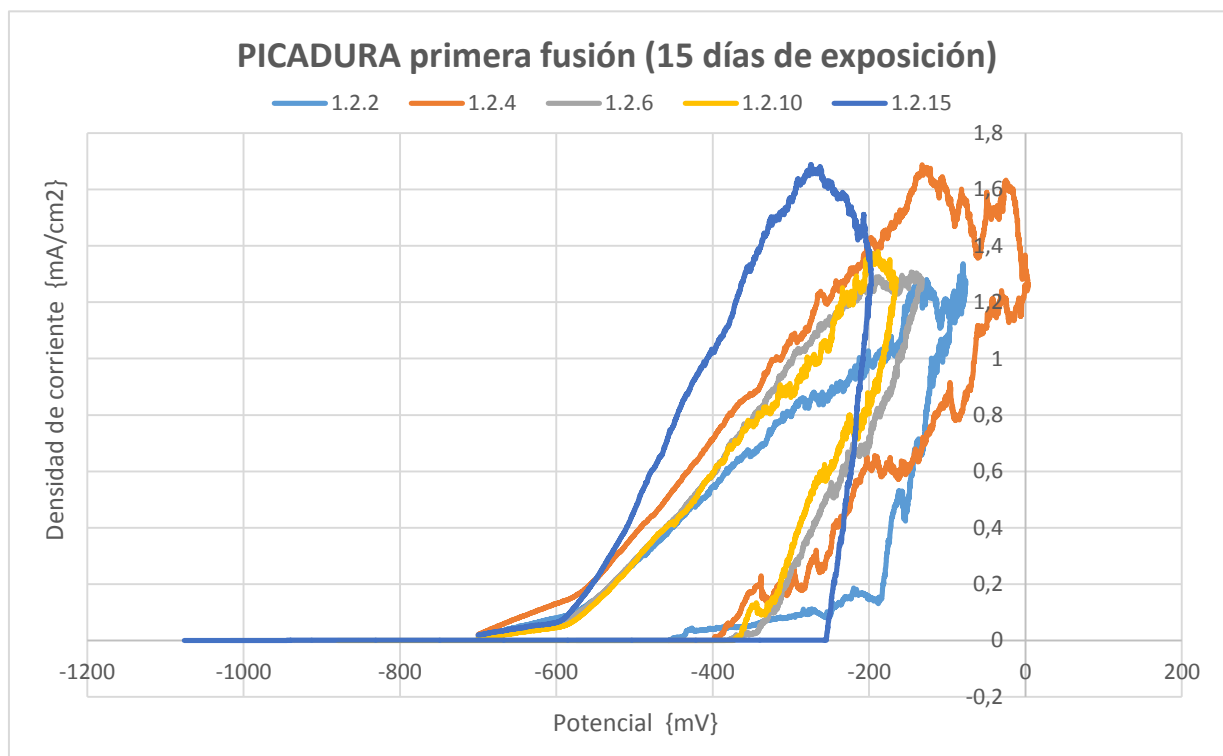
Tras someter a las muestras a 15 días de exposición continuada a la solución de NaCl, se realizan de nuevos los test de picadura bajo los mismo parámetros, sin apreciarse a simple vista ningún cambio en la superficie a ensayar.

Se ensayan en primer lugar las muestras de la aleación primaria, para seguidamente ensayar las de la aleación secundaria. A continuación se muestran las curvas de picadura obtenidas en ambos casos, así como los datos de potencial de picadura.

Los datos obtenidos para la aleación primaria son:

Muestra	Pot. Picadura {mV}
1.2.2	-454
1.2.4	-397
1.2.6	-378
1.2.10	-372
1.2.15	-253

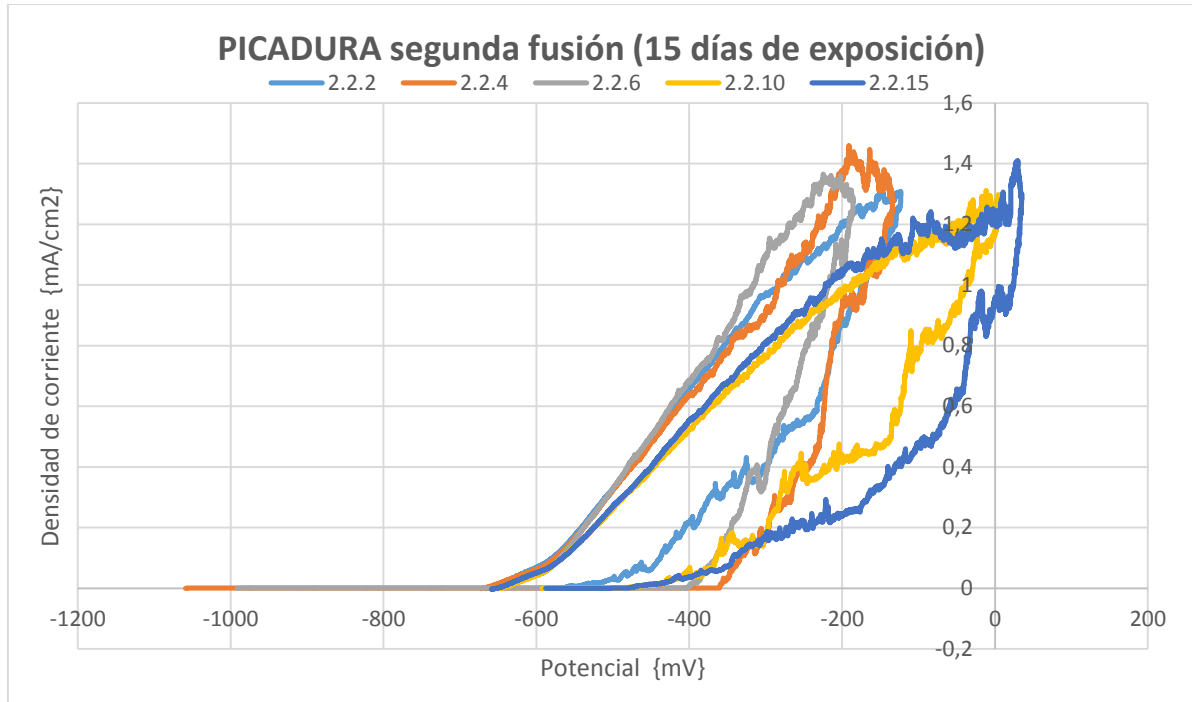
Tabla 8 Potenciales de picadura, aleación primaria, 15 días



Los datos obtenidos para las muestras correspondientes a la aleación secundaria son los siguientes:

Muestra	Pot. Picadura {mV}
2.2.2	-532
2.2.4	-366
2.2.6	-403
2.2.10	-468
2.2.15	-465

Tabla 9 Potenciales de picadura, aleación secundaria, 15 días



Para las muestras de aleación primaria, tenemos que el potencial de picadura se encuentra en el rango de -454 mV a -253 mV. Los espesores de 2mm, 6 mm y 15 mm presentan densidades de corriente similares en el momento de ser dañadas, de entre aproximadamente 0.0025 y 0.0075 mA/cm².

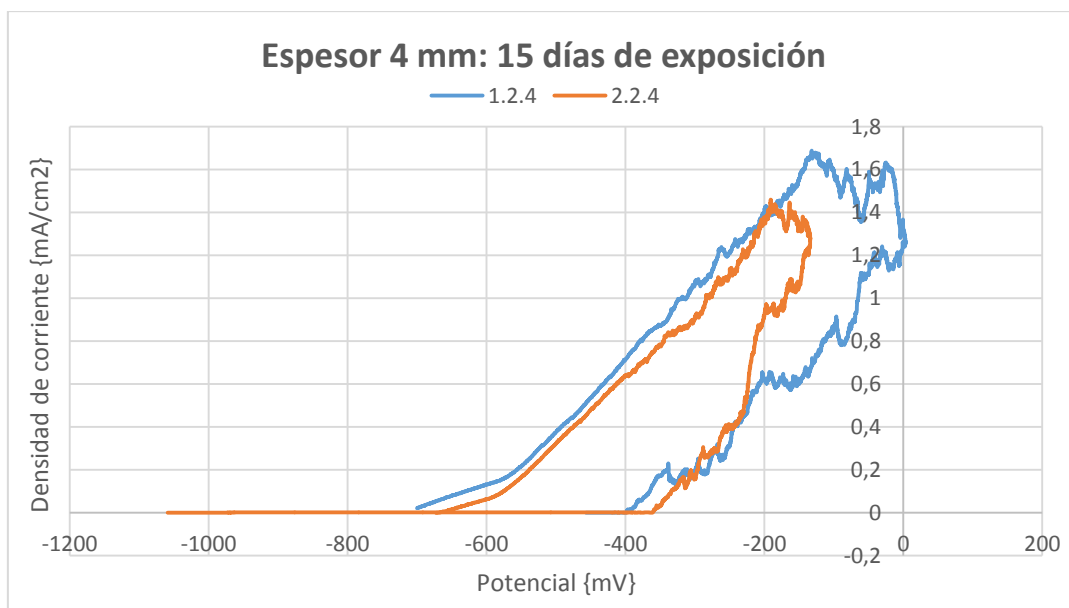
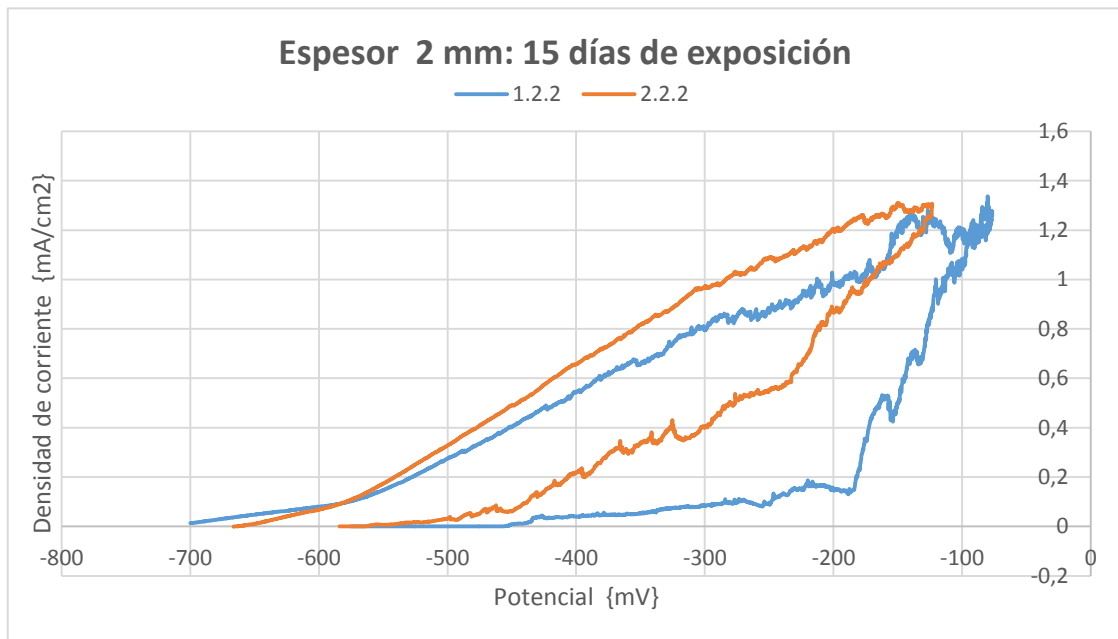
Encontramos sin embargo que, en el momento de sufrir la picadura la muestra de espesor 4 mm presenta una densidad de corriente de orden 10 veces superior, 0.012 mA/cm². De igual modo, la muestra con 10 mm de espesor presenta una densidad de corriente de orden 100 superior, 0.70 mA/cm². Ambas muestras presentarán por tanto menor resistencia al ataque de la solución.

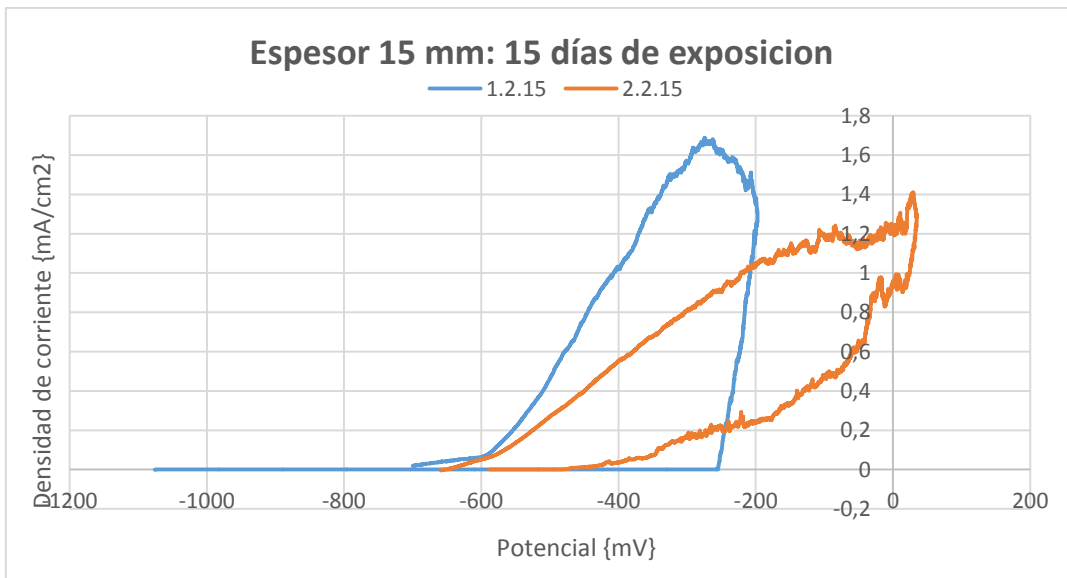
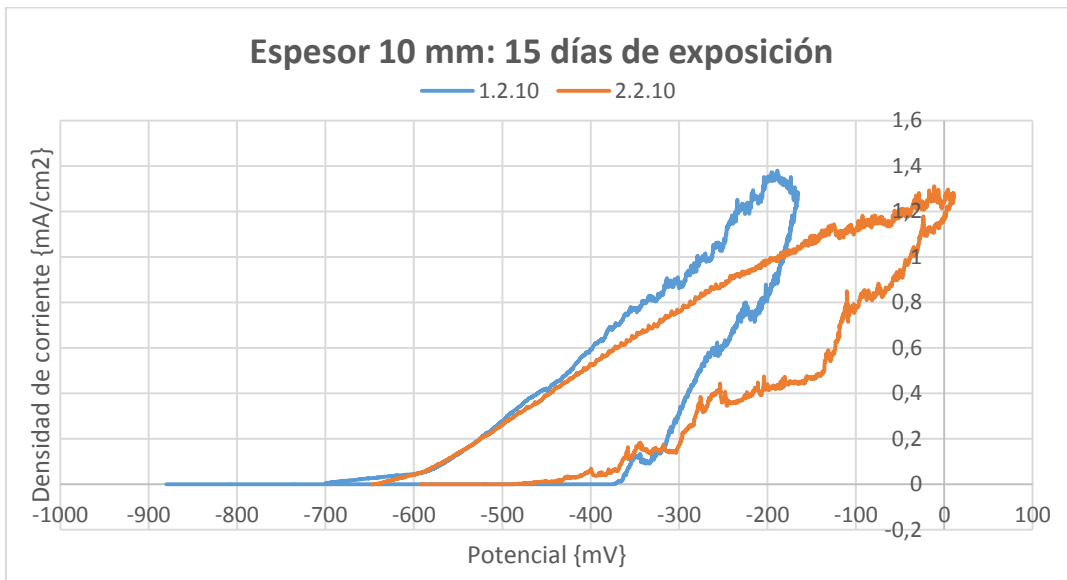
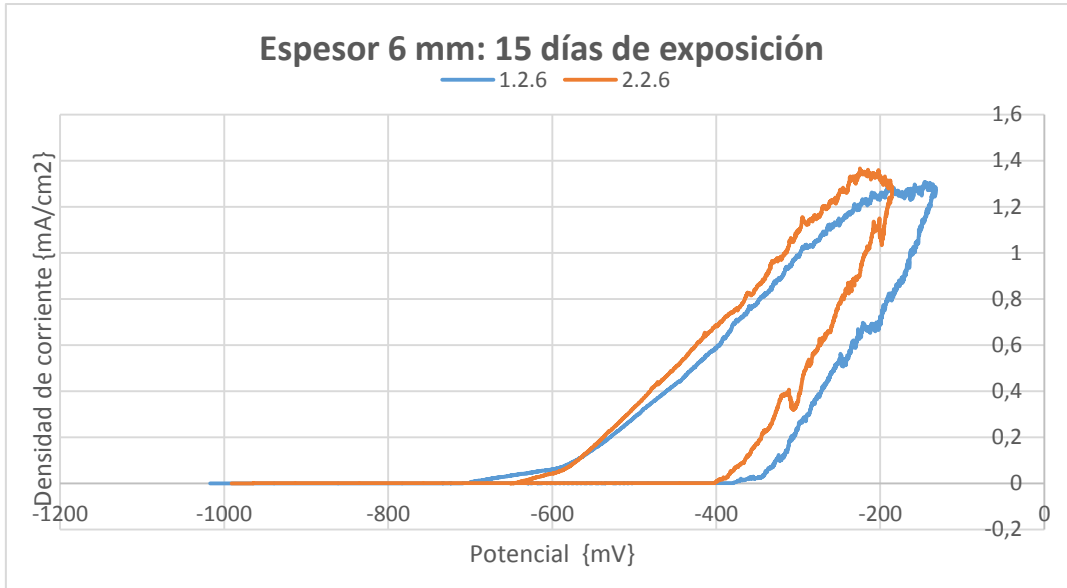
Por otro lado las muestras de aleación secundaria se mueven en un rango de potencial de picadura más negativo, es decir, “menos noble” con respecto a la aleación primaria, derivando en una menor resistencia a la corrosión por picadura. En cuanto a las densidades de corriente a las que el material se daña, en general son en todos los casos más bajas que en la aleación primaria, destacando la muestra de espesor 4 mm con una densidad de corriente de 0.00040 mA/cm², induciendo a pensar que presentarán cierta resistencia a pesar del rango de potenciales en que se encuentran.

La muestra con espesor 10 mm de nuevo aporta un resultado que se sale de la generalidad del resto de muestras, con una densidad de corriente notablemente superior a la del resto de muestras de aleación secundaria, 0.33 mA/cm^2 , teniendo por tanto un ratio de degradación mayor.

5.4.1 Comparativa de resultados a 15 días de exposición

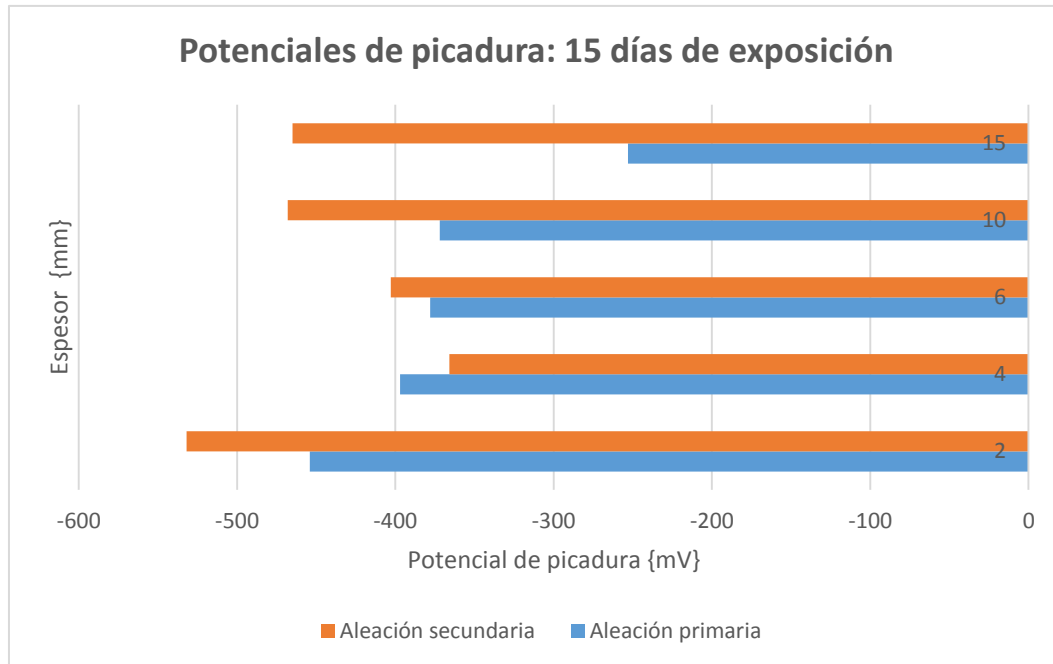
Tal y como se ha procedido en anteriores ensayos, los siguientes gráficos muestran el resultado del test para cada uno de los espesores, de manera que se visualice con mayor sencillez las diferencias entre aleación primaria y secundaria:





En todos los casos, a excepción de para la muestra de 4 mm de espesor, se puede concluir que el comportamiento de la aleación secundaria es ligeramente peor que el de la primaria, con potenciales de picadura más bajos.

Sin embargo, la realidad es que, salvo en el caso del mayor espesor, donde la diferencia es mayor, el pico en el gráfico se da a potenciales similares para ambas aleaciones, tal y como se refleja en el gráfico de barras a continuación.



5.5 Rangos de pasivación

A partir de los datos obtenidos mediante los ensayos de picadura, podemos conocer tanto el potencial al que la muestra se ha dañado irremediablemente, al que hemos denominado potencial de picadura, como el OCP (Open Circuit Potential), ya que todos los ensayos se han programado de tal forma que al cerrar el ciclo, éste se estabilice en el OCP. Mediante la diferencia entre ambos obtenemos el rango de pasivación, que visualmente se corresponde en los gráficos con el ancho de la base del ciclo de histéresis.

Así, cuanto mayor sea este rango, mejor adaptación tendrá la muestra a diversos agentes corrosivos.

5.5.1 Rangos de pasivación a 0 días de exposición

En la siguiente tabla se muestran los rangos de pasivación obtenidos para todas las muestras, tanto de aleación primaria como secundaria:

Muestra	Pot. Picadura {mV}	OCP {mV}	R. pasivación {abs}
1.2.2	-447	-762	315
1.2.4	-370	-718	348

1.2.6	-538	xxxxx	xxxxx
1.2.10	-388	-756	368
1.2.15	-511	-637	126
2.2.2	-532	-731	199
2.2.4	-400	-765	365
2.2.6	-367	-655	288
2.2.10	-500	-656	156
2.2.15	-453	-681	228

Tabla 10 Rangos de pasivación, 0 días

5.5.2 Rangos de pasivación a 15 días de exposición

En la siguiente tabla se muestran los rangos de pasivación obtenidos para todas las muestras, tanto de aleación primaria como secundaria:

Muestra	Pot. Picadura {mV}	OCP {mV}	R. pasivación {abs}
1.2.2	-454	-696	242
1.2.4	-397	-700	303
1.2.6	-378	-697	319
1.2.10	-372	-718	346
1.2.15	-253	-781	528
2.2.2	-535	-658	123
2.2.4	-366	-631	265
2.2.6	-403	-617	214
2.2.10	-468	-662	194
2.2.15	-465	-658	193

Tabla 11 Rangos de pasivación, 15 días

6. Conclusiones

Tras el análisis de los resultados obtenidos mediante los ensayos realizados sobre las muestras de aluminio primario y secundario se puede concluir que:

- Mediante los ensayos para la obtención de la velocidad de corrosión mediante el uso de las rectas de TAFEL, se han obtenido valores muy bajos, que no pueden tomarse como referencia. Sin embargo, estos valores se dan a densidades de corriente ligeramente superiores en las chapas de aleación secundaria.
- Atendiendo a los ensayos de picadura, vemos que tanto las muestras de aleación primaria como secundaria presentan un comportamiento muy similar. No se observan grandes diferencias en el rango de pasivación, y las curvas presentan el mismo aspecto, con un ciclo de histéresis amplio.
- El estudio del rango de pasivación y el ciclo de histéresis llevan a concluir que las aleaciones no son capaces de repasivarse a la velocidad necesaria para evitar la propagación de la picadura. En ambas el comportamiento es muy similar.
- Puesto que los ensayos se han realizado en la superficie y tras un pulido manual, no se observa una relación directa entre el espesor de las muestras y su comportamiento frente a corrosión.
- Ambas aleaciones se comportan de manera muy similar, por lo que el uso de aleaciones secundarias en ciertos componentes del sector del automóvil podría justificarse.

Referencias

Capítulo 2

- <http://cesarmetalugista.blogspot.com.es/p/aleaciones-de-aluminio.html>
- <http://www.termiser.com/el-proceso-de-reciclaje-del-aluminio-paso-a-paso/>
- https://es.wikipedia.org/wiki/Reciclaje_de_aluminio
- <https://www.aluar.com.ar/seccion/proceso-productivo/43/63>
- Metalurgia del Aluminio. Autor: Antonio Ros Moreno.
- El Aluminio: el metal del siglo XX. José Gassiot Llorens, Barcelona, 1943.
- Metales ligeros (aluminio y sus aleaciones). F. Combeller, Barcelona, 1953.
- El Aluminio: aspectos generales. Dr Rudy Castillo. Curso introductorio a la tecnología del aluminio, 2007.
- Corrosión y degradación de materiales, Enrique Otero Huerta, Editorial Sintesis, 2ª edición corregida y ampliada, 2012.
- *Manual del Aluminio*, W. Hufnagel, P. Coca. Reverte, 1992
- Hatch, J.E. (1984). *Aluminium: Properties and physical metallurgy*. Ohio: American Society for metals

Capítulo 3

- [1] W. R. Osório, P. R. Goulart, and A. Garcia, "Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 3, 2008.
- [2] W. R. Osório, J. E. Spinelli, I. L. Ferreira, and A. Garcia, "The roles of macrosegregation and of dendritic array spacings on the electrochemical behavior of an Al-4.5 wt.% Cu alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 9, 2007.
- [3] P. R. Goulart, W. R. Osório, J. E. Spinelli, and A. Garcia, "Dendritic microstructure affecting mechanical properties and corrosion resistance of an Al-9 wt% Si alloy," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 22, no. 3, 2007.
- [4] W.R. Osorio, D.J. Moutinho, L. C. Peixoto, I. L. Ferreira and A. Garcia, "Macroseggregation and microstructure dendritic array affecting the electrochemical behaviour of ternary Al-Cu-Si alloys", *Electrochimica Acta*, vol 56, 2011.
- [5] R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, M. C. Merino, and A. Rivas, "Microstructure and corrosion behaviour of A356 aluminium alloy modified with Nd," *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 6, 2015.

- [6] S. Tahamtan, A. F. Boostani, and H. Nazemi, "Pitting corrosion of thixoformed, rheocast and gravity cast A356-T6 alloy in chloride media," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 5, 2009.
- [7] R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, and I. Rodríguez, "Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5wt.% NaCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 73, 2013.
- [8] M. Eslami, F. Deflorian, M. Payandeh, A. E. W. Jarfors, C. Zanella, "Investigation of corrosion behaviour of SSM-HPDC aluminum-silicon alloys.
- [9] J. M. Bastidas, A. Forn, M. T. Baile, J. L. Polo, and C. L. Torres, "Pitting corrosion of A357 aluminium alloy obtained by semisolid processing," *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 52, no. 9, 2001.
- [10] C. Park, S. Kim, Y. Kwon, Y. Lee, J. Lee, "Mechanical and corrosion properties of rheocast and low-pressure cast A356-T6 alloy", *Materials Science and Engineering*, 2005.
- [11] S. Cecchel, G. Cornacchia, M. Gelfi, "Corrosion behavior of primary and secondary AlSi high pressure die casting alloys", DIMI, University of Brescia, 2017.
- [12] A. Niklas, A. I. Fernández-Calvo, A. Bakedano, S. Orden, M. Da Silva, E. Nogués, and E. Roset, "A new secondary AlSi10MnMg (Fe) Alloy suitable for manufacturing of ductile Aluminium parts by vacuum assisted high pressure die casting technology," *Metallurgia Italiana*, vol. 108, no. 6, 2016.
- [13] A. Niklas, A. I. Fernández-Calvo, A. Bakedano, S. Orden, M. Da Silva, E. Nogués, and E. Roset, "Effect of microstructure and casting defects on the mechanical properties of secondary AlSi10MnMg(Fe) test parts manufactured by vacuum assisted high pressure die casting technology", *Materials Today*, 2015.

Capítulo 4

- [14] A. Niklas, S. Orden, A. Bakedano, M. da Silva, E. Nogués, A. I. Fernández-Calvo, "Effect of solution heat treatment on gas porosity and mechanical properties in a die cast step test part manufactured with a new AlSi10MnMg (Fe) secondary alloy", *Materials Science and Engineering A*, 2016.

Anexo 1

- E.M. Dominguez, R. Artazcoz, A. Pérez de Ciriza, "Conformado en estado semisólido", *Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales, Técnicas de unión, corte y mecanizado*, 2014.

ANEXOS

PROCESOS DE RHEOCASTING Y THIXOCASTING

INTRODUCCIÓN

En la conformación de materiales metálicos y aleaciones, existen dos rutas convencionales: conformación en estado líquido y conformación en estado sólido. En ambas rutas, el factor económico es muy importante y por ello hay una continua búsqueda de una tecnología que reduzca costes y consiga una mejora en las propiedades finales de la pieza. Para poner solución a estos problemas, se proponen las técnicas de conformado en estado semisólido, ya que suponen una buena alternativa para la fabricación de componentes con formas complejas, presentando: buena integridad estructural, buenas propiedades y un precio de coste similar a los obtenidos por fundición.

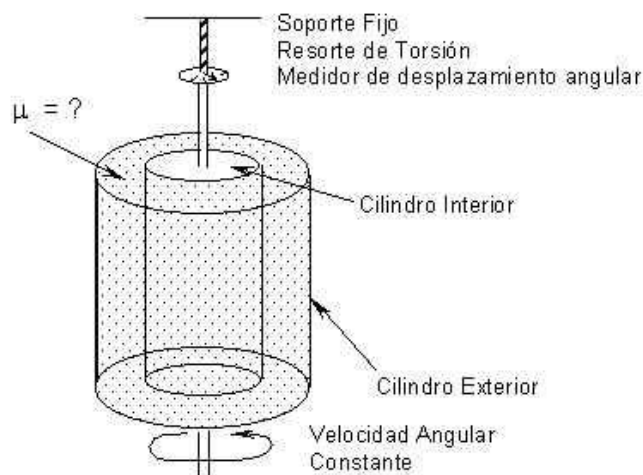
El conformado en estado semisólido, por tanto, puede definirse como un proceso de fabricación híbrido resultante de la unión entre varias técnicas clásicas de conformado, como con el conformado por moldeo y el conformado en estado sólido.

Se obtienen así componentes metálicos de alta precisión que parten de materia prima en forma semisólida, la cual presenta una microestructura globular que dota al material de naturaleza tixotrópica. Además de en la tixotropía, este proceso de fabricación se fundamenta en las propiedades reológicas de los materiales, es decir, propiedades que surgen cuando sometemos a un fluido a carga mecánica.

Los procesos de conformado en estado semisólido se dividen en dos categorías:

- **Thixocasting:** requiere del uso de material prima especial, encareciendo el coste del proceso.
- **Rheocasting:** la aleación metálica es conformada con el fin de obtener una pieza o lingote, permitiendo el reciclaje de la misma durante el proceso.

Gracias a los procesos de conformado en estado semisólido, se aporta al proceso libertad en el diseño del molde, velocidad de producción, mejora en las propiedades mecánicas de la pieza y mejora en la calidad metalúrgica. De igual modo, las matrices se someten a una menor fatiga térmica, por lo que su vida útil se prolonga. No se produce porosidad a consecuencia de la contracción durante la solidificación en el molde, con lo que las piezas realizadas por este proceso pueden tratarse térmicamente.



Las primeras apariciones del conformado en estado semisólido se dan en 1972 a manos de M.C Fleming y D.B Spencer. El descubrimiento de la técnica se produce de forma accidental durante el estudio del desgarro en caliente (Hot Hearing), por parte de Massachusetts Institute of Technology (MIT). En el estudio se

utilizó un viscosímetro de Couette, consistente en dos cilindros concéntricos, y una aleación Sn-

15% Pb. La aleación se vierte en el hueco entre ambos cilindros conforme se hace girar el cilindro exterior, causando fuerzas de cizallamiento hasta que la muestra se enfría. Fleming y Spencer midieron la viscosidad de la aleación en función del contenido sólido de la misma y de la velocidad de agitación, detectando así que la viscosidad disminuía con la agitación, ya que ésta modificaba la estructura de la aleación. La microestructura final obtenida presentaba partículas globulares dispersas en una matriz de líquido, que según los investigadores, era la causante de la disminución en la viscosidad

Como conclusión del experimento, se dedujo que si se aumentaban las fuerzas de cizallamiento que actuaban sobre el material, la viscosidad de la muestra disminuía, dando como resultado una muestra sólida con ausencia de fuerzas de cizalla. Es por ello que la muestra puede ser manipulada con relativa facilidad.

Tras este descubrimiento, Joly y otros científicos publicaron un estudio que profundizaba más en la reología de las aleaciones en estado semisólido. Demostraron que la viscosidad no solo era sensible a la agitación de la muestra sino que también lo era a la velocidad de enfriamiento y a la velocidad de cizalladura. Así, bajas velocidades de enfriamiento y altas velocidades de cizalladura provocan una disminución en la viscosidad para una fracción de sólido en la aleación.

No es hasta 1990 cuando la industria se percató de las grandes ventajas que puede ofrecer la conformación en estado semisólido. En los últimos 15 años se han desarrollado más de 30 nuevas tecnologías dentro de este proceso. Este dato nos sirve para observar el potencial que presenta el conformado en estado semisólido. A pesar de esto no todas las técnicas investigadas han tenido la oportunidad de llegar al mercado industrial debido al alto coste de proceso.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para la mejor comprensión del conformado en estado semisólido, deben tenerse en cuenta los siguientes conceptos:

- Tixotropía: propiedad por la cual los fluidos no newtonianos experimentan una disminución en la viscosidad dependiente del tiempo.
- Pseudoplasticidad: propiedad por la cual los fluidos no newtonianos experimentan una disminución en la viscosidad conforme aumenta la velocidad de cizalladura sobre los mismos.
- Ruptura de la estructura dendrítica: se dan tres fases por las cuales la estructura dendrítica pasa a globular. En primer lugar la fragmentación de las dendritas, las cuales por cortadura y abrasión entre ellas toman forma globular. En segundo lugar el crecimiento de los glóbulos. Finalmente, en la fase de aglomeración, se produce la colisión de las esferas a consecuencia de la agitación.
- Control del lodo semisólido: se controla la microestructura de la aleación mediante cuatro variables, a saber: velocidad de enfriamiento, velocidad de cizalladura, tiempo de aplicación de cizalladura y proporción de fracción sólida según temperatura.

- Microestructura globular: se tiene una microestructura de glóbulos de fase α rodeada de un micro-constituyente eutéctico modificado y muy fino. El grado de esferoidización y el tamaño de los glóbulos dependen tanto del tipo de aleación como del tipo de agitación, siendo conveniente que sean lo más pequeños posible, lo que a su vez proporciona mejores propiedades mecánicas en la pieza final.

PROCESADO: CLASIFICACIÓN Y TIPOS

El conformado en estado semisólido como tal es un proceso sencillo, pero requiere de un pre-procesado en el que el material ha de ser manipulado para obtener el estado requerido en base a los fundamentos básicos ya comentados.

Este tipo de mecanizado aprovecha las propiedades tixotrópicas y pseudoplásticas del material, por lo que se trata de encontrar una aleación que mantenga una forma determinada, generalmente de lingote, en estado de reposo, pero a su vez se deforme fácilmente al aplicar esfuerzos.



Es por ello que se requiere una microestructura globular, obtenible por tres vías:

- Aplicación de esfuerzos cortantes durante el proceso de solidificación
 - Agitación mecánica
 - Agitación electromagnética
 - Aplicación de vibraciones supersónicas
- Control térmico durante el proceso de solidificación
- Procesos orientados a la producción de material sólido
 - Spray casting
 - Refusión parcial de aleaciones deformadas
 - Refusión parcial de aleaciones modificadas con afinadores de grano

Los procesos correspondientes a los grupos 1 y 2 producen una mezcla semisólida válida tanto para su conformado directo como para la producción de lingotes tixotrópicos. Los procesos del grupo 3 sin embargo, requieren la solidificación completa y es durante la refusión del metal y el mantenimiento semisólido donde se logra la microestructura globular.

Una vez alcanzado el estado semisólido en la aleación, en función de la forma de producir e inyectar el metal, los procesos de conformado de este tipo pueden dividirse en dos grandes grupos: Rheocasting y Thixoforming. El primer grupo de procesos tiene un mayor desarrollo industrial, debido en gran parte a su fácil implantación y ahorro económico respecto a los segundos. Así mismo, los procesos englobados en el Thixoforming precisan de una mayor preparación de la materia prima, de tal forma que no permite el reciclado en la propia fundición.

Los principales procesos por tanto son:

RHEOCASTING

- New Rheocasting
- Sub Liquidus casting
- Semisolid Rheocasting
- Swirled Enthalpy Equilibration Device
- Continuous Rheoconversion process

THIXOFORMING

- Thixoforging
- Thixocasting
- Compocasting
- Thixomolding

ARTÍCULO PARA LA REVISTA “MaterialToday: proceedings”



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings XX (2017) XXX–XXX

materialstoday:
PROCEEDINGS

[www.materialstoday.com/
proceedings](http://www.materialstoday.com/proceedings)

Aluminium Two Thousand World Congress and
International Conference on Extrusion and Benchmark ICEB 2017

Evaluation of the corrosion resistance of a new
AlSi10MnMg(Fe) secondary alloy

C.Berlanga^{*1}, A.Bakedano², A.Perez de Ciriza¹, P.J. Rivero¹, S.Mendez², R.
Rodriguez¹ and A.Niklas².

¹Universidad Pública de Navarra, Departamento de Ingeniería Mecánica, INAMAT, Pamplona, Spain,
carlos.berlanga@unavarra.es

²IK4-AZTERLAN, Engineering, R & D of Metallurgical Processes, Durango, Spain,

Abstract

In this work the corrosion resistance of a new AlSi10MnMg(Fe) secondary alloy is evaluated as a function of the wall thickness obtained by high pressure die-casting (HPDC) in comparison with a primary alloy. The electrochemical tests have been performed at two different saline concentrations (0.03 and 0.5 M NaCl, respectively) in order to determine the corrosion rate. The experimental results indicate that there are not significant differences in the corrosion rate as well as pitting corrosion for both primary and secondary alloys. Finally, SEM/EDS microanalysis has confirmed that the corrosion mechanism is preferentially through the eutectic areas.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of Conference Committee of Aluminium Two Thousand World Congress and International Conference on Extrusion and Benchmark ICEB 2017.

Keywords: Casting Aluminium; Secondary Alloy; Vacuum; Corrosion; Electrochemical tests.

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor.

