



***INFLUENCIA DE LOS PROCESOS DE
OBTENCIÓN DE LA ALEACIÓN DE
ALUMINIO-SILICIO AA380 EN LAS
PROPIEDADES MECÁNICAS Y EL
COMPORTAMIENTO FRENTE A
CORROSIÓN: HIGH PRESSURE DIE
CASTING (HPDC) FRENTE A SEMI SOLID
RHEOCASTING (SSR)***

Leire Solaberrieta Ostolaza

Dirigida por:

Javier Fernández Carrasquilla

Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de
Materiales

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de
Telecomunicación

2016

***INFLUENCIA DE LOS PROCESOS DE
OBTENCIÓN DE LA ALEACIÓN DE
ALUMINIO-SILICIO AA380 EN LAS
PROPIEDADES MECÁNICAS Y EL
COMPORTAMIENTO FRENTE A
CORROSIÓN: HIGH PRESSURE DIE
CASTING (HPDC) FRENTE A SEMI SOLID
RHEOCASTING (SSR)***

Leire Solaberrieta Ostolaza
TESIS DOCTORAL

Agradecimientos

Agradecer al departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales de la Universidad Pública de Navarra, el poner a mi disposición los medios necesarios para la consecución de la presente Tesis Doctoral.

A mi director, el Dr. Javier Fernández Carrasquilla, por su dedicación, supervisión y ayuda.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Javier Pérez Ilzarbe, por su disponibilidad incondicional y aportación de conocimiento desinteresado.

A mi compañera de fatigas Irantzu, por hacer más agradables los momentos más complicados a través de su jovialidad y alegría.

A mi madre Alicia y a mi hermana Maialen, por el apoyo y comprensión mostrados durante estos años. Las largas conversaciones, acompañadas de horas de risas, han sido una perfecta válvula de escape.

Un especial agradecimiento a mi marido Xabier, por ser tan buen compañero de viaje, por comprender como nadie la importancia de este proyecto y haberme ayudado y aconsejado en todo momento. Muchas gracias por el apoyo mostrado y por la completa implicación, pero sobre todo gracias por ser como eres.

Tabla de contenido

Resumen	0
Introducción y objetivos	1
1.1.-El Aluminio.....	1
1.1.1.- Mercado global.....	1
1.1.2.- Mercado Navarro en relación a España y Europa.....	14
1.1.3.- Aluminio en la industria del transporte.....	24
1.1.4.- Procesos de conformado del aluminio para el sector de automoción....	31
1.1.4.1.- Procesos habituales de conformado de aluminio en el sector de automoción.....	34
1.1.4.2.- Procesos emergentes.....	39
1.2.- Objetivos de la tesis.....	45
Estado del arte	46
2.1.- Procesos de conformado.....	46
2.1.1.- Procesos de moldeo convencional y sus limitaciones.....	46
2.1.2.- Proceso de moldeo por fundición a alta presión (HPDC).....	46
2.1.3.- Proceso de moldeo Semi Solid Rheocasting (SSR).....	49
2.1.4.- Otros procesos alternativos.....	50
2.1.5.- Revisión de las aleaciones de moldeo.....	51
2.1.5.1.- Aleaciones de Magnesio.....	51
2.1.5.2.- Aleaciones de Cobre.....	51
2.1.5.3.- Aleaciones de Zinc.....	52
2.2.- Procesos de acabado.....	52
2.2.1.- Anodizado de aleaciones de moldeo.....	52
2.2.2.- Recubrimientos.....	54
Metodología	57
3.1- Preparación de muestras.....	57

3.1.1.- Muestras obtenidas mediante el proceso de inyección a alta presión.....	58
3.1.2.- Muestras obtenidas mediante el proceso de moldeo <i>Semi Solid Rheocasting</i>	58
3.2.- Caracterización metalográfica.....	59
3.2.1.- Preparación de probetas metalográficas.....	59
3.2.1.1.- Corte de las proetas.....	60
3.2.1.2.- Empastillado.....	60
3.2.1.3.- Preparación de la superficie.....	60
3.2.1.4.- Ataque químico.....	61
3.2.2.- Microscopía óptica.....	62
3.2.2.1.- Especificaciones.....	62
3.2.2.2.- Determinación micrográfica del tamaño de grano aparente.....	63
3.2.3.- Microscopía electrónica de barrido.....	63
3.3.- Caracterización mecánica.....	65
3.3.1.- Ensayo de dureza.....	65
3.3.2.- Ensayos de tracción.....	65
3.3.2.1.- Preparación de las probetas de tracción.....	65
3.3.2.2.- Procedimiento para los ensayos de tracción.....	66
3.3.3.- Ensayo de impacto.....	67
3.3.3.1.- Preparación de las probetas de impacto.....	68
3.3.3.2.- Procedimiento para los ensayos de impacto.....	68
3.3.3.3.- Procedimiento para probetas ranuradas.....	69
3.4.- Corrosión.....	69
3.4.1.- Técnicas electroquímicos.....	69
3.4.1.1.- Preparación de las muestras.....	69
3.4.1.2.- Medio y condiciones de ensayo.....	70
3.4.1.3.- Curvas de polarización.....	72
3.4.1.4.- Obtención de las curvas de polarización.....	75
3.4.2.- Corrosión en cámara de niebla salina.....	77
3.4.2.1.- Preparación de las muestras.....	77
3.4.3.- Corrosión en cámara Kesternich.....	78
3.5.- Anodizado.....	79

3.5.1.-Baño de limpieza y desengrase.....	80
3.5.2.- Baño de aclarado.....	81
3.5.3.- Limpieza alcalina-satinado-decapado.....	82
3.5.4.- Lavado.....	82
3.5.5.- Neutralizado.....	83
3.5.6.- Anodizado.....	83
3.5.7.- Lavado.....	84
3.5.8.- Sellado del aluminio.....	84
3.5.9.- Sellado en agua caliente.....	85
3.5.10.- Sellado en frío.....	86
3.6- Ensayos realizados al material anodizado.....	89
3.6.1.- Preparación de las muestras.....	89
3.6.2.- Medio y condiciones de ensayo.....	89
3.6.3.- Medidas de impedancia electroquímica.....	91
3.6.4.- Análisis por descarga luminiscente.....	93
3.6.4.1.- Arranque (Sputtering) del material.....	95
3.6.4.2.- Análisis de la luz.....	96
3.6.4.3.- Detección y cuantificación.....	96
Resultados y análisis de la Microestructura.....	97
4.1.- Introducción.....	97
4.2.- Microestructura.....	97
4.2.1.- Microscopía óptica.....	97
4.2.1.1.- Reactivo de ácido fluorhídrico.....	98
4.2.1.2.- Reactivo Barker.....	100
4.2.2.- Microscopía SEM.....	102
4.3.- Discusión.....	110
Resultados de los Ensayos Mecánicos.....	115
5.1.- Introducción.....	115
5.2.- Ensayos mecánicos.....	115

5.2.1.- Ensayo de dureza Rockewll B mediante durómetro.....	115
5.2.2.- Ensayo de tracción.....	116
5.2.3.- Ensayo de impacto con péndulo de Charpy.....	120
5.2.4.- Equivalencias entre Rm vs dureza y Rp0,2 vs dureza.....	125
5.3.- Discusión.....	126
Resultados de los ensayos de Corrosión.....	130
6.1.- Introducción.....	130
6.2.- Ensayos electroquímicos.....	130
6.2.1.- Medida del potencial a circuito abierto (OCP).....	131
6.2.2.- Trazado de las curvas de polarización.....	131
6.3.- Cámaras de corrosión acelerada.....	132
6.3.1.- Cámara de niebla salina.....	133
6.3.2.- Cámara Kesternich.....	137
6.3.3.- Ensayos mecánicos con el material corroído.....	140
6.4.- Discusión.....	140
Resultados de los procesos de acabado.....	145
7.1.- Introducción.....	145
7.2.- Anodizado.....	146
7.2.1.- Análisis del anodizado.....	147
7.2.1.1.- Microscopio óptico.....	147
7.2.1.2.- Técnicas GDOES.....	148
7.2.2.- Resultados de los ensayos electroquímicos.....	149
7.2.2.1.- Curvas de Polarización.....	149
7.2.2.2.- Voltametría cíclica.....	150
7.2.2.3.- Espectroscopía electroquímica de impedancia.....	153
7.2.3.- Circuitos eléctricos equivalentes.....	156
7.2.4.- Microanálisis de las zonas sometidas a ensayo.....	159
7.2.4.1.- Microscopía óptica.....	160
7.2.4.2.- Microscopía electrónica de barrido.....	161
7.3.- Recubrimiento polimérico.....	165

7.3.1.- Microestructura.....	166
7.3.1.1.- Microscopía óptica.....	166
7.3.1.2.- Microscopía electrónica de barrido.....	168
7.3.2.- Corrosión.....	175
7.3.2.1.- Cámara de niebla salina.....	175
7.3.2.2.- Cámara Kesternich.....	178
7.4.- Discusión.....	179
<u>Conclusiones.....</u>	183
8.1.- Conclusiones referentes a la microestructura.....	183
8.2.- Conclusiones referentes a las propiedades.....	183
8.3.- Conclusiones referentes al comportamiento frente a corrosión.....	184
8.4.- Conclusiones referentes al proceso de anodizado y al recubrimiento.....	184
8.5.- Sugerencias para futuros trabajos.....	185
<u>Referencias.....</u>	188
9.1.- Referencias bibliográficas.....	188
<u>Anexos.....</u>	205
10.1.- Anexo de Figuras.....	205
10.2.- Anexo de Tablas.....	215
10.3.- Anexo de Ecuaciones.....	218
<u>Glosario.....</u>	219

RESUMEN

El principal objetivo de esta tesis doctoral es estudiar la influencia de los procesos de fundición y conformado de las aleaciones Aluminio-Silicio en sus propiedades mecánicas y comportamiento frente a corrosión.

Se ha seleccionado una aleación de gran interés para la industria de automoción como es la AA380 (L-2630 en la norma UNE) y se han obtenido muestras mediante dos procesos de conformado diferentes: el más comúnmente empleado por la industria en la última década (High Pressure Die Casting -HPDC) y uno de los nuevos procesos emergentes que están implantando las empresas más avanzadas del sector (Semi Solid Rheocasting - SSR).

Sobre probetas obtenidas por los dos procesos de conformado citados, se ha realizado una caracterización de su microestructura mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica así como análisis EDS. Se han medido y comparado, a continuación, las características mecánicas de ambas aleaciones, (dureza, resistencia, fractura) así como su comportamiento frente a corrosión. En este punto, se han empleado tanto ensayos de caracterización industrial según norma (niebla salina, Kesternich) como técnicas electroquímicas avanzadas. Los resultados de caracterización mecánica y química se han correlacionado con los datos de microestructura y análisis, proponiéndose explicaciones de los diferentes comportamientos observados a partir de la evolución de la microestructura de las diferentes fases y el grado de estabilidad de los compuestos intermetálicos existentes, en función de la temperatura, el tiempo de puesta en solución y el efecto del crecimiento de grano alfa y de los cristales de silicio.

Finalmente, en una última sección se han explorado dos técnicas de protección de interés para la industria del sector: recubrimientos poliméricos y anodizado, siendo este último de mayor complejidad de aplicación por tratarse de aleaciones de moldeo. En la caracterización comparativa de los anodizados se han empleado técnicas de impedancia electroquímica que no sólo han puesto de manifiesto el diverso comportamiento de ambas aleaciones sino que han permitido proponer modelos que lo explican.

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS:

1.1.- El Aluminio

1.1.1.- Mercado global

Los datos facilitados por el fondo monetario internacional (FMI), sugieren que tras experimentar grandes oscilaciones, los precios de las materias primas han disminuido significativamente. Los precios de los metales han caído debido a un crecimiento más lento de la demanda de China y aumentos sustanciales en la oferta de la mayoría de los metales. [FMI 15]

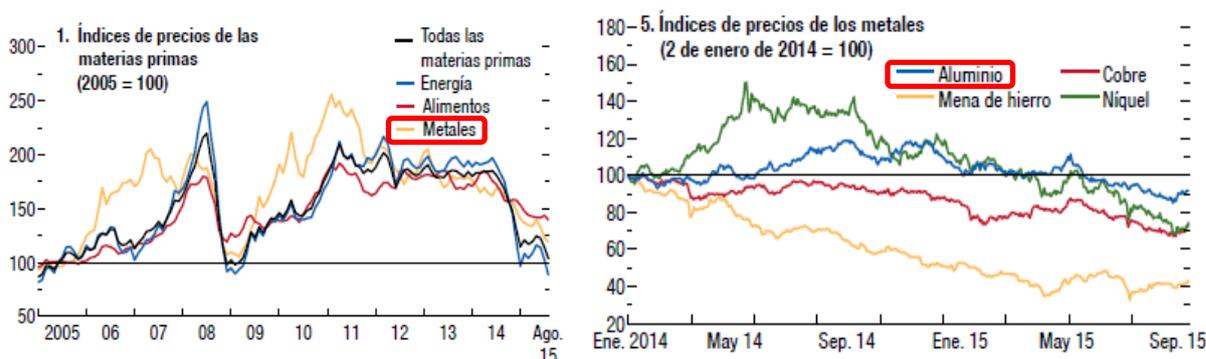


Figura-1. Evolución de los mercados de materias primas

El informe del FMI recoge que la razón por la que los precios de los metales han bajado un 14% desde febrero de 2015, habiendo repuntado inicialmente a raíz de las preocupaciones acerca de la oferta, es debido a la caída de la moneda de China y la corrección de los mercados bursátiles han generado inquietud acerca de la fortaleza de la demanda de metales. Desde mediados de mayo de 2015 experimentaron presiones a la baja.

China representa aproximadamente la mitad de la demanda mundial de los principales metales básicos y ha sido la principal fuente de impulso al crecimiento mundial desde 2002. [FMI 15]

En 2015 los precios de los metales bajaron un 22% y se proyecta que en 2016 esa bajada alcance el 9%.

Es importante comprender la evolución de los mercados de los metales al menos por dos motivos:

Primero, a nivel mundial, los metales son un elemento central de la economía porque son consumibles esenciales para la producción industrial y la construcción. Los

mercados de metales se configuran entonces según las variaciones en el volumen y la composición de la demanda y la oferta mundial. En tal sentido, sus transformaciones también son señales de cambios importantes en la economía a nivel mundial.

Segundo, para algunos países, las exportaciones de metales representan una gran parte de las exportaciones totales, y las fluctuaciones en los precios de estos bienes pueden tener importantes consecuencias macroeconómicas. [FMI 15]

En la figura-2 se resume gráficamente lo afirmado anteriormente.

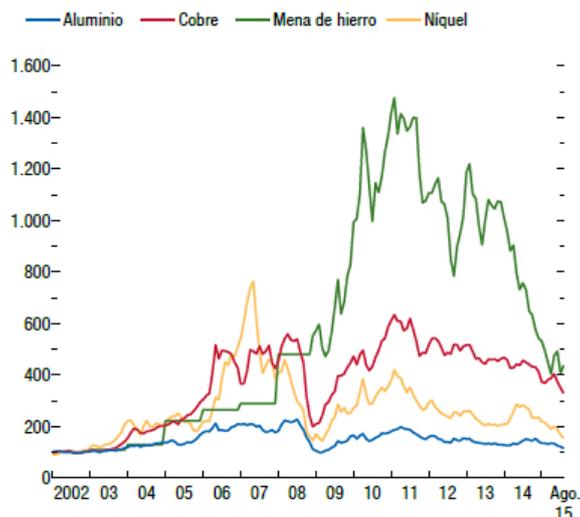


Figura-2. Índices de precios de los metales (2002 - 2015)

Por otro lado, cabe destacar que los grandes productores de aluminio están situados allí donde la electricidad es barata y abundante. El mayor productor es China, seguido por Rusia, Canadá y los Emiratos Árabes Unidos. Los precios del aluminio son los más estables entre los metales debido a que su producción depende del suministro eléctrico, y precisamente los precios de la electricidad están fuertemente regulados en la mayoría de los países. En la figura-3 puede apreciarse la producción y el consumo por países.

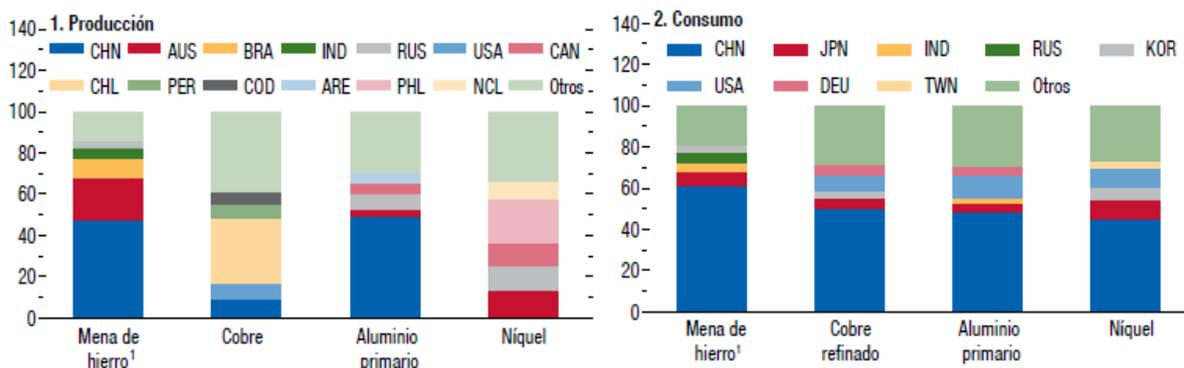


Figura-3. Producción mundial y consumo de los principales países en el año 2014

El patrón observado en el comercio mundial de metales ha variado drásticamente en las últimas décadas, desplazándose los principales países de destino desde Occidente a Oriente y los países de origen desde el Norte al Sur.

Para los países exitosos de Asia, incluido Japón, al igual que para algunos países europeos tales como Suiza, Alemania e Italia, se argumenta que la no disponibilidad de recursos naturales actuó en un principio como una “desventaja selectiva” [ONU 01]. Es decir, la ausencia de algunos recursos naturales forzó, o estimuló, el desarrollo de otros factores o ventajas competitivas que compensaran esa deficiencia inicial. Por lo tanto, esos países desarrollaron un mecanismo de generación de ventajas competitivas basadas en un continuo aumento del capital humano y de la productividad total de los factores (innovación), ventajas consideradas superiores a la mera dotación de recursos naturales. Con el crecimiento de la renta mundial, los países exportadores de productos primarios experimentarían una tendencia al deterioro de sus términos de intercambio con relación a los países exportadores de bienes manufacturados.

En consecuencia, el crecimiento económico en estos últimos tendería a ser mayor que en los países exportadores de productos primarios.

El llamado mal holandés (Dutch Disease), también se refiere a los efectos negativos que se producirían en países que de improviso descubrieran nuevos recursos naturales. Las perspectivas del aumento de las exportaciones y de las ganancias de ingresos provenientes de los nuevos descubrimientos, tenderían a apreciar la tasa de cambio y a reasignar recursos de inversiones de otros sectores para esos nuevos recursos naturales. Ese nuevo patrón de especialización tendería, por las razones ya descritas, a reducir la tasa de crecimiento de la economía en el mediano y largo plazo. [ONU 01]

En efecto, la experiencia de los países ricos en recursos naturales, y que han obtenido éxito en su desarrollo, sugiere que ese desarrollo no está basado solo en la extracción y exportación de los recursos naturales, sino también en industriales relacionadas a esos recursos y que interactúan entre sí contribuyendo mutuamente, a través de esta interacción, para ser más competitivos. Esas industrias se relacionan con los recursos naturales como proveedoras de insumos, equipos e ingeniería, o como consumidoras/procesadoras de esos recursos. No se limitan sólo a las fases iniciales de procesamientos simples de los recursos, sino que avanzan sobre la elaboración de productos especiales y más sofisticados, que requieren mayor y creciente capacidad de innovación.

Esas industrias tienden a aglomerarse en regiones específicas o en distritos industriales, de manera que se benefician de la difusión y el conocimiento e innovación, y reducen los costos de transacción o coordinación involucradas en esas interacciones entre los agentes.

Las aleaciones metálicas se usan abundantemente en la maquinaria, la construcción, los equipos de transporte y las industrias manufactureras. Resulta de interés conocer las principales empresas que se dedican a la producción de estos metales y posterior exportación.

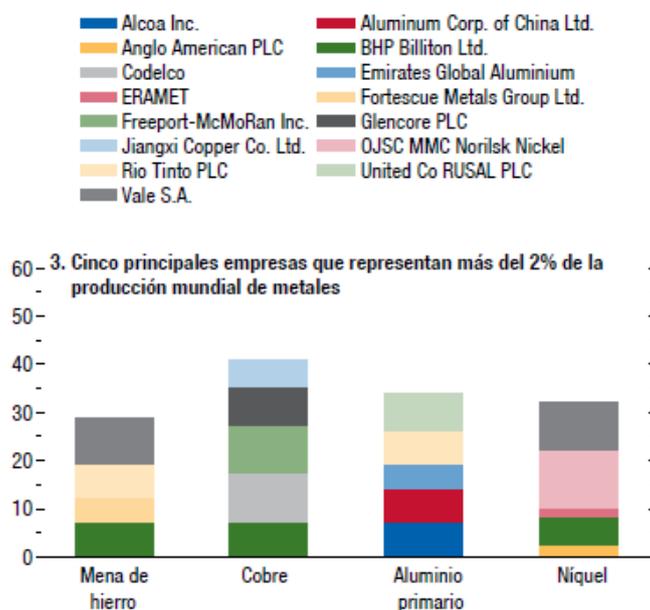


Figura-4. Producción mundial de metales desglosada por empresa.

El nivel de análisis es en parte micro y en parte sectorial o meso, de acuerdo a la clasificación de Buitelaar [Buit 00] basada en Roelandt y Den Hertog [Roel 97] y Meyer-Stamer [Meye 99]. Vale recordar que a nivel meso, las ventajas competitivas comunes se dan gracias a la infraestructura local especializada; a las instituciones de apoyo (educación, tecnología), a la estructura productiva y a las políticas regionales y sectoriales.

Se supone que la innovación tiene dos determinantes fundamentales:

- La amenaza, que sería función de la existencia de competidores, potenciales participantes y productos sustitutos.
- La capacidad de absorber cambios, que sería función del grado de desarrollo de los recursos humanos y de la calidad de interacción.

La innovación se da de dos maneras: a través de la reducción de costos y/o de la diferenciación de los productos, suponiendo que esta última hace la competitividad más sustentable. [ONU 01]

El aluminio se presenta actualmente como un metal altamente versátil. Su resistencia, especialmente a la corrosión atmosférica, peso, buena conductividad eléctrica y ventajas para el medio ambiente, debido a su facilidad para el reciclaje, proporciona un gran potencial competitivo frente a los metales tradicionales como el hierro y el acero, principalmente en sectores como el de embalajes, transporte y bienes de consumo. Por lo tanto, la utilización generalizada del aluminio en forma metálica es relativamente reciente.

La industria siderúrgica mundial está sufriendo una crisis de exceso de capacidad y la industria siderúrgica China es el contribuyente predominante a este problema. En 2002, por ejemplo, los metales se exportaban principalmente desde Canadá y Rusia a Estados Unidos o desde Australia a Japón, Corea y China. En 2014, en cambio, casi la mitad de las exportaciones de metales iban desde Australia, Brasil y Chile hacia China. Este último país se ha convertido en el mayor importador de metales, incrementando su participación desde menos de 10% a 46% entre 2002 y 2014.

Las estimaciones del Comité del Acero de la OECD indican que en la actualidad existen casi 700 millones de toneladas de exceso de capacidad de acero a nivel mundial. La industria siderúrgica china de propiedad del Estado y abrumadoramente apoyada por su gobierno tiene un exceso de capacidad de entre 336 y 425 millones de toneladas y se espera que crezca en los próximos años. [FMI 15]

Esta es una de las razones por las que en la actualidad, las industrias metalúrgicas dependen en gran parte del aluminio y de sus aleaciones. Este metal ha adquirido relevancia en aquellas que se dedican al modelado y conformado de materiales en estado fundido, incidiendo con fuerza en el particularmente en la industria del automóvil.

Fluctuaciones en la producción los últimos 20 años

La producción de metales ha sufrido un incremento considerable desde la década de los 90 hasta el día de hoy. A pesar de haber padecido altibajos en el período del año 2009, la industria metalúrgica ha sabido sobreponerse a ello y continuar ascendiendo. El caso

articular del aluminio, tal y como se aprecia en la gráfica de la figura-5, muestra una producción más constante frente a los demás metales de interés.

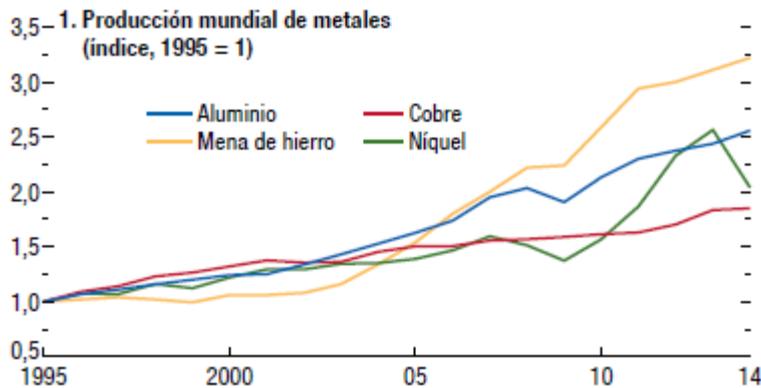


Figura-5. Evolución de los mercados de metales

En la actualidad, el proceso de producción de aluminio puede dividirse en cuatro etapas:

- La extracción y tratamiento de bauxita
- La producción de alúmina
- La transformación de la alúmina en aluminio (o refinamiento)
- El proceso de transformación (laminación, extrusión, fundición, etc.) del aluminio de acuerdo con su utilización final.

Una vez producido, el aluminio pasa por un proceso de transformación metalúrgica que le da las características necesarias a cada una de sus aplicaciones. Por tipo de proceso, la transformación de este metal puede dividirse entre extrusión, laminación, fundición, confección de cables e hilos, producción de polvo de aluminio y aluminio para fines destructivos. Cada uno de esos procesos está fuertemente asociado a un sector de destino: los extruidos para la construcción civil, laminados para el sector de embalajes y transporte, fundidos y forjados para el sector de transporte, hilos y cables para la industria eléctrica, polvo de aluminio para la industria química y aluminio para uso destructivo para la industria siderúrgica. La mayor parte del comercio internacional de productos relativos a la cadena de aluminio se concentra en el mercado de la OECD.

Década de los 90

En 1996 la OCDE [UNCTAD 97] representó el 86% de las importaciones mundiales de productos de la cadena de aluminio. El aluminio primario y los transformados del

aluminio representaron respectivamente, 46% y 42% de estas importaciones, o sea el 88% de las importaciones de la cadena del aluminio de la OECD (véase figura-6). Por lo tanto, el valor del comercio de la bauxita y alúmina es relativamente pequeño dentro de esta cadena.

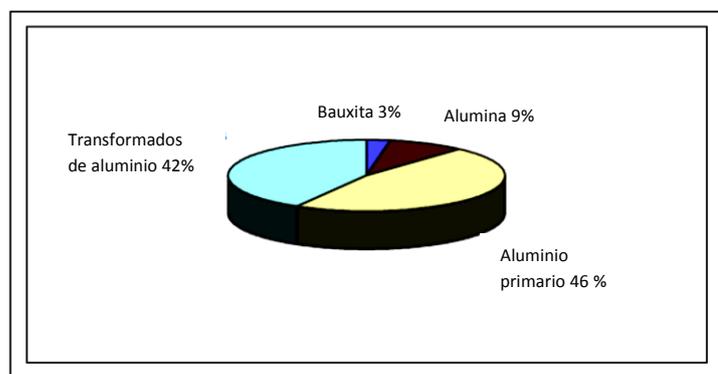


Figura-6.- Composición de las importaciones de la OCDE de productos de la cadena del aluminio (1996)

El mercado de aluminio primario

Entre los principales productores de aluminio se encuentran, además de los grandes productores de alúmina, algunos países que cuentan con fuentes económicas de energía eléctrica como se muestra en la tabla-1. En cambio, la tabla-2 muestra que esos mismos países, a excepción de China, eran los principales proveedores del mercado de la OECD, en 1996. [BNDES 98]

Tabla-1. Producción mundial de aluminio primario 1992-1998 (Millones de toneladas)

País	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Estados Unidos	4 042.1	3 694.8	3 298.5	3 375.2	3 577.2	3 569.1	3 612.0
Rusia	2 776.6	2 819.0	2 670.5	2 774.0	2 870.0	2 903.9	2 975.0
Canadá	1 971.8	2 308.9	2 254.7	2 172.0	2 283.2	2 239.7	2 337.5
China	1 096.0	1 254.5	1 498.4	1 869.4	1 900.4	1 983.0	1 912.0
Australia	1 236.1	1 376.3	1 310.8	1 292.7	1 370.3	1 396.1	1 487.5
Brasil	1 193.3	1 172.0	1 184.6	1 188.1	1 197.4	1 196.8	1 208.0
Noruega	838.1	887.5	856.6	846.8	862.3	890.2	902.0
Resto	6 305.2	6 215.2	6 073.5	6 413.7	6 923.4	6 485.5	4 818.0
Total	19 459.2	19 728.2	19 147.6	19 931.9	20 984.2	20 754.3	21 250.0

Tabla-2. Importaciones de la OCDE de aluminio primario por país de origen 1996 (*En porcentaje*)

Países	
Rusia	18.06
Canadá	16.88
Noruega	7.23
Holanda	6.37
Brasil	5.81
Australia	5.74
Estados Unidos	4.43
Alemania	3.56
Venezuela	3.34
Francia	2.82
Otros	25.75

Los mercados de transformados y productos manufacturados de aluminio

Al contrario de la industria de aluminio primario, que produce sólo un producto, la industria de transformados y manufacturados de aluminio produce una variedad de productos. Como se muestra en las tabla 3, y 4 en términos agregados y en cantidad los principales países productores de transformados y manufacturados de aluminio también son los mayores consumidores y, con excepción de Canadá, también son los mayores exportadores e importadores [UNCTAD 97]. Los países industrializados dominan el mercado internacional de transformados y manufacturados de aluminio. Alemania, Estados Unidos y Japón son los mayores exportadores netos, además de los mayores productores y consumidores de esos productos. Esa es la primera señal indicativa de la importancia de las condiciones de la demanda interna, especialmente en cuanto a tamaño y segmentación, como uno de los factores determinantes de la localización y de la competitividad de la industria de los transformados.

Tabla-3. Producción, consumo y comercio de transformados y manufacturados de aluminio 1997 (*En miles de toneladas*)

Países	Producción	Exportación	Importación	Consumo
Estados Unidos	9 062.4	1 006.2	707.4	8 763.6
Japón	4 196.9	278.0	98.1	4 017.0
Alemania	2 426.1	899.1	593.2	2 120.2
Italia	1 168.4	305.6	423.9	1 286.7
Francia	1 103.4	461.1	463.2	1 105.5
Canadá	750.0	444.0	465.0	771.0
Brasil	605.6	88.3	129.4	646.7
Reino Unido	554.3	214.5	319.9	659.7
Holanda	496.8	200.7	194.6	490.7
Australia	403.2	98.7	61.4	365.9
Africa del Sur	175.7	17.0	31.2	189.9
Suiza	168.9	151.1	126.0	143.8
México	146.9	3.9	126.5	269.5
Argentina	114.6	27.8	34.9	121.7
Nueva Zelanda	48.3	184	26.6	56.5
Islandia	6.5	--	1.9	8.4

Tabla-4. a) Importaciones de la OCDE de transformados de país de origen de 1996. b) Importaciones de la OCDE de productos de aluminio por país de origen 1996. (En porcentajes)

a)	Países		b)	Países	
	Alemania	18.42		Alemania	20.62
	Estados Unidos	14.41		Estados Unidos	13.87
	Francia	8.55		Italia	7.75
	Canadá	6.09		Francia	2.84
	Bélgica	5.86		Reino Unido	4.39
	Italia	5.42		Holanda	1.24
	Reino Unido	5.22		Suiza	8.13
	Holanda	4.77		Canadá	2.06
	Suiza	4.40		Bélgica	1.74
	España	3.24		Dinamarca	0.41
	Austria	3.21		Austria	1.34
				Suecia	1.95
				España	1.59

Sin embargo, se verifica que ninguno de esos países es exportador neto en todos los segmentos de transformados, ya que existe una nítida tendencia a la especialización. [Abal 98] Observando la lista de los mayores países exportadores de maquinaria para trabajar metales para la OCDE en la tabla-5, se comprueba una vez más la presencia de uno de los tres principales países productores, consumidores y exportadores netos (en cantidad) de transformados y manufacturados de aluminio. Además de esto, los mayores países exportadores de maquinaria para trabajar metales tienden a destacarse en sus más diversos tipos. [www7]

Tabla-5. Saldo comercial de los transformados y manufacturados de aluminio por país 1996 (en millones de toneladas)

Países	
Estados Unidos	824
Alemania	682
Italia	402
Suiza	306
Bélgica	247
Noruega	242
Venezuela	151
Holanda	124
Japón	86

En la práctica los proveedores de esa maquinaria tienden, en general, a atender las diferentes industrias metalúrgicas (aluminio, acero y otros metales no ferrosos) reflejando una base técnica común de esas industrias, y las evidencias estadísticas que revelan que los países tienden a ser exportadores de una gran gama de maquinaria para trabajar metales, o sea, no son especializados por tipo de maquinaria lo que indica que las industrias de transformados y de productos manufacturados de aluminio, también deben beneficiarse significativamente de externalidades estáticas y dinámicas con las

demás industrias metalúrgicas y con las industrias de maquinarias para trabajar metales.[Port 90]

La Alcoa, *Aluminium Company of America*, empresa transnacional con base en los Estados Unidos, era líder en la producción de aluminio primario en el mundo, empleando a más de 100 mil personas en 1998, en aproximadamente 250 unidades operacionales distribuidas en 30 países. Le seguía la *Alcan Aluminium Limited*, Alcan, con sede en Canadá (Quebec), y con fábricas en diversos países. Estas dos empresas responderían por más de un cuarto de la producción mundial. [ONU 01]

Tabla-6. Principales productores de aluminio primario en el mundo en el año 1999.

Productores	Capacidad de Producción (toneladas/año 1999)
Alcoa	3 382 735
Alcan	1 611 490
Reynolds	1 181 065
Billiton	886 890
Pechiney	828 827
Hydro	745 749
Comalco (Rio Tinto)	659 654
Aluminium Bahrain	537 515
CVG	520 482
Kaiser	510 413
VAW	421 421
Dubai	424 433
Ormet	256 256
Alusuisse	254 254

Tabla-7. Capacidad de producción de alúmina y laminados de aluminio.

	Alumina	Laminados
Alcoa	13 120	2 725
Reynolds	2 986	251
Alcan	3 497	2 250
Pechiney	2 030	625
Alusuisse	1 236	355

El aluminio primario es un producto homogéneo, claramente definido (98.8% de pureza) y cotizado en bolsas de mercancías. De esta forma, no hay nada para ajustarse o adaptar en el aluminio primario a la demanda de los clientes productores de transformadores. La relación entre esas dos etapas de la cadena se restringe básicamente a una negociación de plazos, cantidades y precios. Es solamente a partir de la transformación del aluminio para sus diversos usos que se pasa a tener productos diferenciados, que precisan competir con productos sustitutos.

Decada de los 2000 (2000-2015)

Desde el lado de la demanda, el hecho más drástico que explica el desplazamiento desde Occidente a Oriente es el formidable crecimiento de China. El crecimiento del consumo de metales en ese país ha sido la principal fuente de impulso al consumo mundial de esos productos desde comienzos de la década de 2000 (Figura-7). Como resultado, China es hoy el principal centro de consumo de la mayoría de los metales.

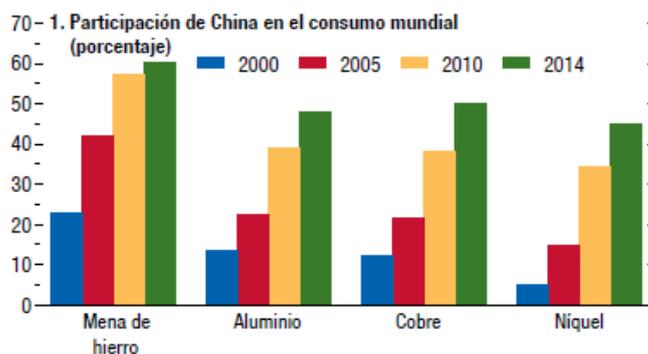


Figura-7. Desarrollo del mercado de metales

Tabla-8. Producción de bauxita, alumina y aluminio primario 2004-2008 por país (toneladas)

Country	2004	2005	2006	2007	2008
Azerbaijan	232 300	314 764	362 665	184 500	164 879
Bosnia & Herzegovina	356 844	447 260	393 580	303 799	* 294 500
France	* 600 000	* 600 000	* 636 000	* 500 000	* 500 000
Germany	* 835 000	* 830 000	* 850 000	* 900 000	* 900 000
Greece	514 000	511 100	509 800	515 600	504 400
Hungary	* 304 000	* 270 000	* 270 000	* 300 000	* 330 000
Ireland, Republic of	* 1 500 000	* 1 800 000	1 800 000	1 800 000	1 800 000
Italy	1 064 000	1 070 000	1 090 000	1 327 000	* 1 100 000
Montenegro	—	—	236 740	240 186	220 426
Romania	560 243	689 329	622 083	22 830	344
Russia	3 269 416	3 259 216	3 265 216	3 332 308	* 3 200 000
Serbia and Montenegro	245 005	235 196	—	—	—
Spain	* 1 400 000	* 1 400 000	* 1 400 000	* 1 450 000	* 1 450 000
Turkey	169 991	112 558	150 117	163 435	* 150 000
Ukraine	1 562 970	1 632 020	1 671 620	1 655 718	1 671 800
Guinea	778 000	722 400	555 000	542 073	593 900
Canada	1 328 842	1 400 340	1 476 959	1 454 390	1 521 500
Jamaica	4 022 722	4 085 634	4 099 548	3 940 589	3 995 358
USA	5 354 000	5 215 000	4 696 000	4 236 000	4 298 000
Brazil	5 126 500	5 191 100	6 735 000	7 077 600	7 822 300
Suriname	2 014 622	1 939 615	2 151 148	2 178 472	2 153 968
Venezuela	* 1 900 000	1 931 000	1 920 000	* 1 800 000	* 1 800 000
China	6 980 000	8 592 200	13 256 900	19 453 000	22 788 100
India	2 974 000	3 066 000	3 077 000	3 208 000	* 3 000 000
Iran (a)	137 002	130 100	167 783	220 000	* 220 000
Japan	780 000	* 780 000	* 780 000	* 780 000	* 780 000
Kazakhstan	1 467 966	1 505 415	1 514 509	1 544 462	1 607 829
Australia	16 700 000	17 704 000	18 312 000	18 844 000	19 446 000
World Total	62 200 000	65 400 000	72 000 000	78 000 000	82 300 000

Por el lado de la oferta, la inversión en el sector ha venido decayendo. Los datos disponibles sobre la inversión realizada por las principales empresas de metales que

producen mena de hierro indican que tras el rápido aumento de la inversión durante el período de altos precios de los metales a comienzos de la década de 2000 hubo una caída gradual desde 2011, que siguió estrechamente la trayectoria de los precios de los metales. [INFO 10]

El incremento de la inversión los primeros años de la década de 2000, indican que la producción mundial de aluminio primario creció desde alrededor de 2 millones de toneladas en 1950 a 39,7 millones de toneladas en 2008. Esto quiere decir que se multiplicó prácticamente por 20 (variación del 1.885%). [INFO 10]

China en concreto, aumentó su producción hasta adquirir una participación del 34% en 2008. Rusia, el segundo mayor productor, representa el 11%, y Canadá el 8%.

La producción mundial de aluminio secundario creció también constantemente, pasando de 2,6 millones de toneladas en 1970 a alrededor de 9 millones de toneladas en 2000. En 2008, la producción de 6,3 millones de toneladas a partir de chatarra fue equivalente a sólo el 16% de la producción total. En la Unión Europea, la producción de aluminio secundario se ha triplicado desde 1980, representando alrededor del 40% del total. China, por su parte, tiene un 17% de su producción de este metal que corresponde a aluminio primario.

Según cifras del Instituto Internacional del Aluminio, IAI, la producción mundial de aluminio del mes de noviembre de 2009 fue de 1,91 millones de toneladas, lo que significó una caída del 8,4% frente a los 2,08 millones de toneladas del mismo mes del año anterior. En un análisis más amplio, se observa que la producción mundial entre enero y noviembre de 2009 fue de 21,4 millones de toneladas, lo que significa una contracción del 9% con respecto a igual período de 2008. Los efectos de la crisis mundial sin dudas se tuvieron su incidencia en estos resultados.

En Norteamérica, Europa Occidental y Europa Centro-Oriental se registraron importantes caídas en la producción, tanto en la comparación de noviembre como en la de los primeros 11 meses, en tanto que China experimentó significativos aumentos.

El último informe publicado por el Comité Mundial de Estadísticas del Metal (World Bureau of Metal Statistics –WBMS) muestra que la producción global de aluminio creció entre enero y junio de 2010 un 18% en comparación con igual período de 2009. En junio de 2010, la producción de aluminio primario fue de 3.426 kilotoneladas y el consumo fue de 3.369 kilotoneladas. Así, la producción, que había bajado 3.276 kilotoneladas en el año 2009, aumentó 3.049 kilotoneladas en el primer semestre de 2010.

En los primeros seis meses de 2010, se calculó un excedente de mercado de 314 kilotoneladas (mil toneladas) para el aluminio primario, mucho menor que las 755 kilotoneladas del primer semestre de 2009 –año en que el excedente total fue de 781 kilotoneladas. La demanda global de aluminio primario creció un 21% en el primer semestre de 2010 con relación a los niveles muy deprimidos del año anterior. En efecto, entre enero y junio de 2010 fue de casi 20 millones de toneladas, 3.490 kilotoneladas más que la demanda correspondiente al mismo período de 2009.

Tabla-9. Producción de aluminio primario (toneladas)

Country	2004	2005	2006	2007	2008
Azerbaijan	29 537	31 762	31 852	39 241	61 604
Bosnia & Herzegovina	121 294	131 094	136 190	147 193	155 900
France	447 000	440 000	442 879	430 159	431 600
Germany	667 800	647 900	515 539	551 000	605 880
Greece	166 634	165 300	164 500	167 937	162 339
Hungary	34 400	31 000	300	—	—
Iceland	284 700	273 318	328 424	446 297	761 204
Italy	195 400	192 900	194 200	179 500	186 400
Montenegro	—	—	121 762	135 151	111 513
Netherlands	330 000	333 820	285 317	296 900	320 000
Norway	1 318 000	1 391 000	1 383 000	1 362 000	1 368 000
Poland	58 931	54 508	57 620	58 736	47 543
Romania	222 347	258 000	277 382	289 368	289 740
Russia	3 594 747	3 647 061	3 117 249	3 955 417	4 193 000
Serbia and Montenegro	115 080	116 994	—	—	—
Slovakia	156 893	159 203	158 289	160 461	162 995
Slovenia	120 700	120 642	118 662	111 016	83 300
Spain	397 500	395 000	367 400	405 100	407 700
Sweden	100 591	102 107	101 666	99 842	81 913
Switzerland	44 879	44 800	12 000	—	—
Turkey	64 002	59 000	60 000	63 400	60 400
Ukraine	113 212	114 213	112 952	113 437	86 100
United Kingdom	359 631	366 477	360 325	364 595	316 000
Cameroon	85 900	86 400	88 400	87 000	89 700
Egypt	216 000	243 800	252 300	258 300	259 200
Ghana	—	13 400	75 800	12 900	9 300
Mozambique	547 100	553 700	564 000	559 900	536 000
Nigeria	—	—	—	—	20 000
South Africa	866 074	846 213	895 000	899 000	811 000
Canada	2 592 160	2 694 204	3 051 128	3 082 625	3 120 148
USA	2 516 400	2 481 000	2 283 800	2 553 900	2 658 300
Argentina	273 575	275 071	277 800	292 744	399 715
Brazil	1 457 400	1 497 600	1 604 500	1 654 800	1 661 000
Venezuela	631 100	624 000	617 100	615 700	607 800
Bahrain	530 000	749 987	872 393	865 883	871 658
China	6 688 800	7 606 000	9 358 400	12 558 800	13 176 600
Dubai	671 915	724 565	789 341	889 548	891 723
India (a)	883 960	930 543	1 113 849	1 239 581	* 1 051 740
India	5 917	7 214	9 947	9 377	8 170
Indonesia	240 800	252 300	250 300	* 242 400	242 500
Iran (b)	212 802	218 754	205 462	215 981	* 248 000
Japan	6 433	6 400	6 500	6 600	6 600
Kazakhstan	—	—	—	—	104 000
Oman	—	—	—	—	49 000
Tajikistan	358 082	379 630	413 800	419 060	399 500
Australia	1 895 000	1 903 000	1 929 000	1 957 000	1 974 000
New Zealand	350 299	351 449	335 300	351 100	315 500
World Total	30 000 000	31 900 000	33 300 000	38 100 000	39 400 000

La producción en la Unión Europea-27 cayó 6% y la del NAFTA cayó 91 kilotoneladas. La demanda de la Unión Europea-27 fue 37% más alta en el primer semestre de 2010 que en igual período de 2009. [INFO 10]

Al respecto, la experiencia de Japón es única en cuanto a que se ha abandonado casi por completo la producción primaria de aluminio, basándose en lugar de ello en la producción secundaria y en las importaciones.

1.1.2.- Mercado Navarro en relación a España y Europa

En el informe sobre el desarrollo de una industria europea sostenible de los metales básicos elaborado por la Comisión de Industria, Investigación y Energía del parlamento europeo en el año 2015 , se recoge que la industria de los metales básicos se enfrenta a una caída significativa de la demanda y a una fuerte competencia a escala mundial procedente, en particular, de terceros países que no cuentan con normas y disposiciones tan estrictas y rígidas como Europa.

Esta caída se debe en parte a la necesidad de hacer frente a una importante fuga de inversiones en dirección de terceros países impulsada por unos precios de la energía y un coste del carbono comparativamente altos, además del cierre consecutivo de las diferentes plantas europeas de electrolisis que procesan metales como el aluminio, el cobre y el magnesio que demuestra que en Europa se registra una fuerte desindustrialización en este sector. Esta desindustrialización no se debe a una disminución de la demanda europea, sino principalmente al aumento y la mayor volatilidad del precio de la electricidad en varios Estados miembros y a las prácticas de dumping de terceros países. La hemorragia de capacidades y de puestos de trabajo que ha experimentado la siderurgia europea es consecuencia de la caída de la demanda, que en 2014 fue de 40 megatoneladas menos que en 2007.

El informe citado también destaca la importancia que reviste la industria de los metales básicos para toda una serie de sectores derivados, como el automóvil, la aeronáutica, la producción de energía, la construcción y los embalajes entre otros. La comisión europea, recalca que la demanda de metales no ferrosos, como el aluminio y el cobre, experimenta un aumento constante a pesar de la crisis y subraya que los aceros inoxidables y el aluminio, al igual que todos los metales básicos, son objeto de una competencia a escala mundial.

Por último, destaca el impacto positivo de los metales secundarios, que contribuyen a reducir de modo significativo el aporte de energía y de materias primas y pide a la

Comisión que facilite el desarrollo y el funcionamiento de los mercados de metales secundarios, fomentando la implantación de una economía circular en cada planta de producción de metales básicos con objeto de vincular el aprovechamiento de los subproductos y de los metales reciclados a fin de mejorar su competitividad.

Los datos de Eurostat, la Oficina Estadística de la Unión Europea, que mide el PIB per cápita por regiones sitúan a Navarra en el puesto 32 de un total de 277 regiones, lo que la convierte en una de las regiones más ricas de la Europa de los Veintisiete (EU-27) a principios del año 2010, manteniendo esta posición en los años 2011 y 2012 (tabla-10). Un reflejo de la importancia del sector metalúrgico y el sector del transporte en la comunidad foral de Navarra queda patente en el diagrama que se muestra en la figura-8.

Tabla-10. Conforme a los datos de 2014, la clasificación de Navarra es ahora de A-, dos niveles por encima de la calificación de España, BBB.

PIB (2013)	Navarra	España	EU-27
PIB, precios actuales (<i>miles de millones de euros</i>)	18 957	1 022 988	13 031 902
PIB per cápita (<i>euros</i>), 2012	28 358	21 948	25 600*

La estructura económica de Navarra presenta una notable especialización en el sector industrial. Prueba de ello es el importante peso que suponen la industria de bienes de equipo y la automoción en la economía foral.

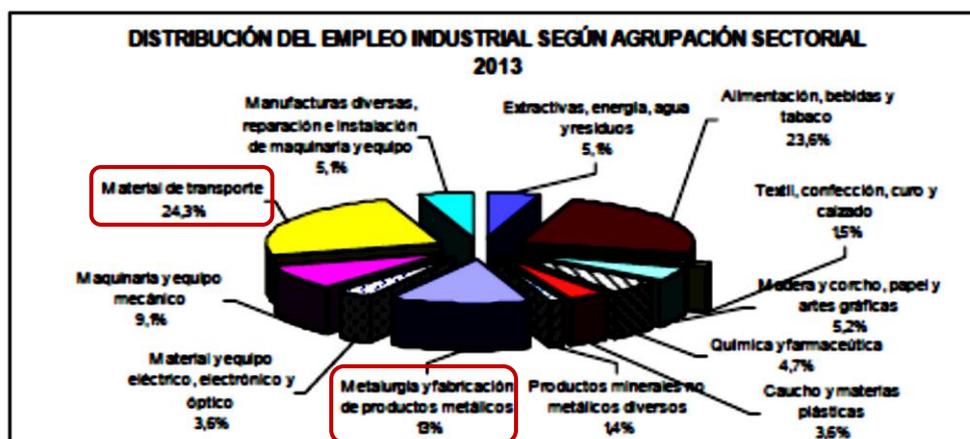


Figura-8. Distribución del empleo industrial según agrupación sectorial de Navarra.

En la figura-8 puede observarse que las industrias principales son la del transporte en primer lugar y el metalúrgico en segundo.

Navarra presenta una ubicación estratégica para las inversiones en el sector automovilístico por varias razones:

- Ofrece una sólida base automovilística, con una amplia representación de empresas locales, nacionales y multinacionales ubicadas en todos los tramos de la cadena de valor.
- Está estratégicamente situada en el norte de España, con un muy buen acceso a Francia, y está en el cruce de dos grandes ejes de comunicación: Bilbao-Barcelona y París-Madrid-Lisboa.
- Cuenta con una mano de obra altamente cualificada y con costes muy competitivos, además de tener un sistema académico y formativo excepcional, que son capaces de dar respuesta a las necesidades presentes y futuras de la industria.
- La comunidad de Navarra goza de un alto nivel de autonomía, que le permite mantener su propio sistema fiscal.

El sector del automóvil es de importancia estratégica para la economía española. Representa el 10 % del PIB nacional, el 17,7 % del total de las exportaciones y emplea de manera directa a 300.000 trabajadores. [Sodena]

En España se encuentran 17 plantas OEM (Original Equipment Manufacturer) de las 169 fábricas que hay en Europa. Es el principal fabricante europeo de vehículos industriales (por delante de Francia y Alemania) y el segundo mayor fabricante de vehículos en Europa.

En España se fabrican, a día de hoy, 2 millones de vehículos (coches, vehículos con tracción en las cuatro ruedas y vehículos comerciales), de los que se exportan 1.800.000 unidades, el 87,4 %.

El sector de la fabricación de equipos y componentes automovilísticos lo integran un millar de empresas, con un volumen de negocios de más de 27 mil millones de euros, de los que se exporta el 60 %.

La actividad de I+D en el sector automovilístico en España alcanzó en 2012 los 1.600 millones de euros, lo que supone el 12 % de la inversión nacional en I+D, lo cual sitúa a las empresas españolas al frente de la industria dado su alto nivel de automatización.

El sector automovilístico en Navarra representa la cuarta parte del PIB industrial, lo que a su vez supone el 25 % del PIB regional. [Sodena]

Hoy en día, el sector cuenta con 112 empresas, cuyo volumen de negocios asciende a 5.100 millones de euros. Da empleo directo a 12.000 trabajadores: el 4,3 % del empleo en la región. Las exportaciones del sector automovilístico en 2013 se cifraron en 3.300 millones, es decir, el 45 % de las exportaciones de mercancías de Navarra.

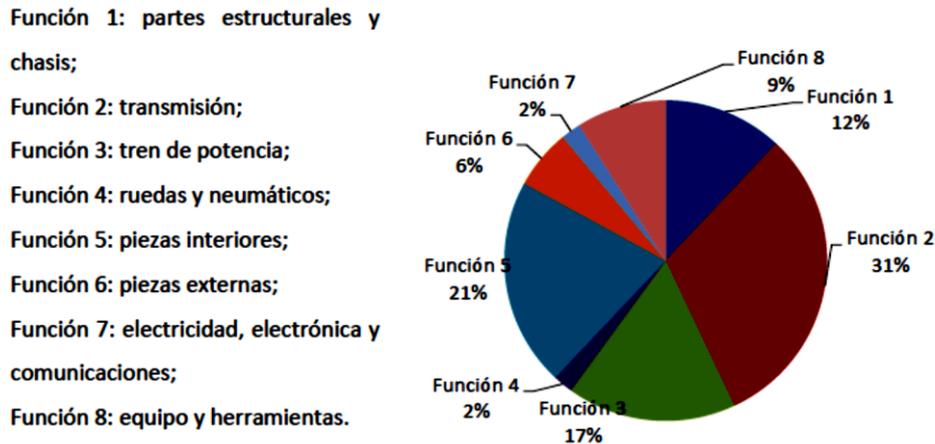


Figura-9. Distribución de la economía de la comunidad Navarra .

Las empresas navarras fabrican productos para las funciones de transmisión, piezas interiores y tren de potencia, principalmente. Estas tres representan más del 65 % de la actividad industrial. Las empresas navarras tienen una mayor presencia en las subfunciones de frenado, chasis, transmisiones y diseño interior.

Navarra es la segunda comunidad en España en inversión en I+D: 1,91 % del PIB regional en 2012, por encima de Madrid y Cataluña y similar al de la media de la Europa de los Veintisiete (EU-27). Y más aún, el sector privado está al frente de programas de I+D que representan el 68,4 % del gasto total de I+D en Navarra. [Sodena]

A pesar de que las economías modernas están evolucionado hacia estructuras en las que el peso del sector servicios resulta ser cada vez mayor, no cabe duda de que la industria continúa representando una parte muy importante del conjunto de las actividades creadoras de riqueza y que su situación determina y condiciona de manera primordial los niveles de desarrollo y bienestar alcanzados por una sociedad. Si bien esto es cierto en todos los casos, aún lo es más para Navarra, donde la industria tiene una importancia relativa superior a la del resto de España.

Tabla-11. Distribución porcentual del VAB a) en Navarra. b) en España.

a)	Año	Agricultura	Industria	Construcción	Servicios
	1970	12,79 %	30,58 %	9,77 %	46,86 %
	1970	12,79 %	30,58 %	9,77 %	46,86 %
	1980	8,92 %	32,05 %	9,79 %	49,24 %
	1990	6,64 %	34,08 %	6,30 %	52,98 %
	1996	5,91 %	34,71 %	6,66 %	52,72 %
	1997	5,16 %	35,77 %	6,72 %	52,35 %
	1998	5,34 %	36,69 %	6,63 %	51,34 %
	1999	4,94 %	36,70 %	6,75 %	51,61 %
	2000	4,70%	37,41 %	6,92 %	50,97 %

b)	Año	Agricultura	Industria	Construcción	Servicios
	1970	7,23 %	22,59 %	10,34 %	59,85 %
	1980	7,80 %	25,03 %	7,30 %	59,87 %
	1990	6,26 %	23,36 %	8,51 %	61,87 %
	1996	5,34 %	22,99 %	7,59 %	64,07 %
	1997	5,28 %	23,45 %	7,48 %	63,79 %
	1998	5,19 %	23,69 %	7,68 %	63,44 %
	1999	4,92 %	23,39 %	8,05 %	63,64 %
	2000	4,82%	23,43 %	8,34 %	63,41 %

El comportamiento de la economía navarra ha sido superior a la media española a lo largo del periodo considerado, tanto en la fase expansiva como en los años de lento crecimiento. La estructura productiva actual de Navarra se caracteriza por asemejarse a la de los países de nuestro entorno que tienen un nivel de desarrollo avanzado, pues predominan en ella el sector servicios y el industrial. Destaca como una singularidad de la economía de Navarra la mayor importancia relativa que presenta el sector industrial. De todo lo anterior, podemos concluir que la principal diferencia en la estructura productiva entre Navarra y España proviene del distinto peso que tienen la industria y los servicios, pudiendo considerarse prácticamente idéntica la participación del sector primario y de la construcción. La economía navarra presenta un perfil marcadamente industrial, diez puntos porcentuales por encima del conjunto de la economía española, lo que la hace especialmente sensible al ciclo industrial. [Bayo 00]

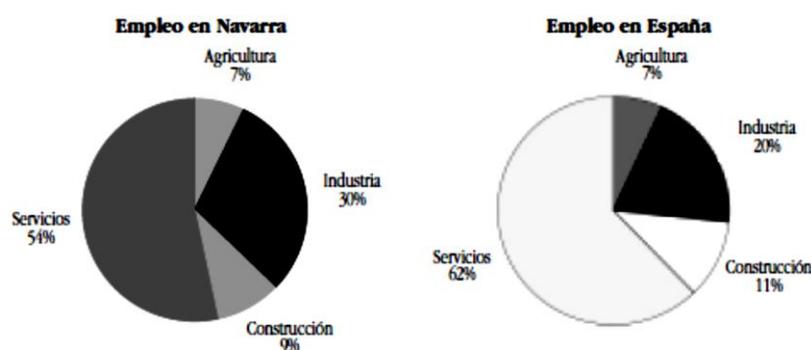


Figura-10. Distribución del empleo en Navarra y España.

La expansión de la actividad industrial desde 1996 ha tenido su origen en una mejora de la demanda que se ha manifestado en el crecimiento sostenido de las exportaciones, que ha impulsado un notable esfuerzo inversor en la industria. [Bayo 00]

El sector industrial navarro ha sufrido una importante transformación en los últimos 30 años. El análisis de la configuración industrial en estos años permite concluir que se ha producido un cambio profundo en la cartera de actividades industriales de Navarra, estas transformaciones llevan a una industria concentrada en bienes de equipo, con un peso netamente superior al de las economías de nuestro entorno, y con una importancia muy pequeña del subsector de la energía. En cuanto a la distribución por sectores productivos, únicamente Cataluña, Aragón y País Vasco presentan niveles de industrialización comparables al de Navarra. De los datos que se reflejan en la tabla-14 se deduce en primer lugar que existe en la Comunidad de Navarra un sector claramente preponderante, como es el de material de transporte, cuya importancia dentro de la industria oscila entre el 19% si se mide en términos de aportación al VAB industrial y el 34,13 % si se mide en términos de consumos intermedios. Dentro de este subsector es necesario reseñar la notable presencia que tiene en Navarra la industria que desarrolla su actividad en torno al automóvil. En la actualidad esta actividad presenta los rasgos característicos de un *cluster*; es decir, un sistema basado en una gran empresa que fabrica un producto terminado y un conjunto de proveedores de consumos intermedios y suministros que completan la cadena de creación de valor. [CNCI 00]

El sector principal es el de material de transporte, que representa el 28,6% del total regional dos sectores con una participación similar, la metalurgia y fabricación de productos metálicos. En líneas generales Navarra resulta ser una comunidad en la que la inversión extranjera se orienta fundamentalmente hacia la industria.

Tabla-12. Tamaño de la empresa industrial en Navarra.

	< 20	%	De 20 a 49	%	De 50 a 199	%	De 200 a 499	%	De 500 o más	%
Industrias extractivas, energías y agua	85	86,73	8	8,16	4	4,08	1	1,02	0	0,00
Alimentación, bebidas y tabaco	519	80,22	73	11,28	45	6,96	9	1,39	1	0,15
Industria textil, conf., cuero y calzado	234	88,30	17	6,42	13	4,91	1	0,38	0	0,00
Madera y corcho	349	93,57	24	6,43	0	0,00	0	0,00	0	0,00
Papel, edición y artes gráficas	248	88,26	14	4,98	14	4,98	4	1,42	1	0,36
Industria química	35	74,47	7	14,89	4	8,51	1	2,13	0	0,00
Caucho y materias plásticas	93	76,23	14	11,48	13	10,66	1	0,82	1	0,82
Productos minerales no metal. diversos	129	73,30	36	20,45	8	4,55	3	1,70	0	0,00
Metalurgia y fabricación de prod. met.	509	83,26	72	11,65	31	5,02	2	0,32	4	0,65
Maquinaria y equipo mecánico	253	81,09	35	11,22	12	3,85	11	3,53	1	0,32
Material eléctrico, electrónico y óptico	107	74,31	19	13,19	13	9,03	3	2,08	2	1,39
Material de transporte	50	55,56	17	18,89	9	10,00	8	8,89	6	6,67
Industrial manufactureras diversas	220	88,71	22	8,87	5	2,02	1	0,40	0	0,00
Total	2.831	82,75	358	10,46	171	5,00	45	1,32	16	0,47

Las estadísticas comentadas aportan evidencias de que la economía, y en particular la industria de Navarra, han crecido de forma más rápida y sostenida que la de otros espacios económicos regionales. En este contexto, tiene interés reflexionar sobre si el comportamiento y pautas de actuación que manifiestan las empresas navarras ayudan a explicar parte de ese mejor resultado económico.

Destaca la elevada especialización en el sector de bienes de equipo y más concretamente en el subsector de material de transporte.

En cuanto a los factores microorganizativos, la preocupación por la calidad, el establecimiento de relaciones verticales con proveedores y clientes, la adopción de prácticas más avanzadas en las áreas de organización de la producción y nuevas políticas de recursos humanos son características diferenciadoras de la empresa navarra y contribuyen a explicar los mejores resultados agregados obtenidos por el conjunto de la industria navarra. [Bayo 00]

Realizar un diagnóstico sobre la situación del sector industrial en la comunidad autónoma de Navarra y dinamizar el debate y la reflexión entre los agentes implicados en su desarrollo a través dinámicas grupales.

El producto interior bruto navarro se cifra en 2013 en 18.075 millones de euros, lo que supone el 1,75% del total español. La variación que experimenta el PIB a precios de mercado respecto al año anterior es del -1,65%.

Tabla13- Producto Interior Bruto a precios de mercado de Navarra y España. 2013.

	PIB a precios corrientes		
	Valor	Estructura porcentual	Tasa de var. Interanual
Navarra ⁽¹⁾	18.075.557	1,75%	-1,65%
España ⁽²⁾	1.029.988.000	100,0%	-0,6%

El PIB per cápita de Navarra se cifra en 28.358 euros, un 0,5% menos que en 2012, constituyendo el tercer puesto entre las Comunidades con la renta per cápita más elevada. En relación al conjunto nacional, la Comunidad Foral tiene un PIB por habitante superior a la media nacional que presenta una diferencia de 6.079 euros, es decir, un 27,3% más elevado. [OBNE 15]

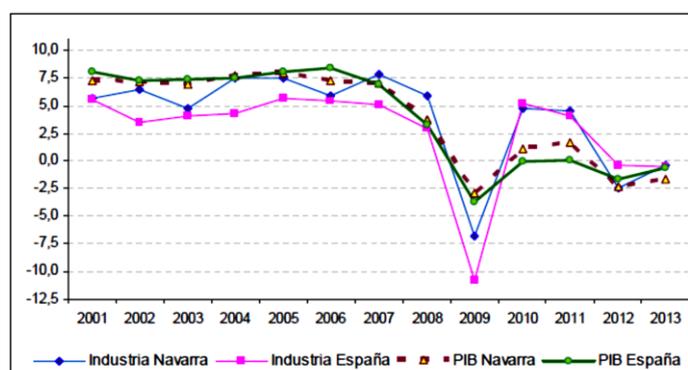


Figura-11 Evolución del PIB a precios básicos en el conjunto de la economía y en la industria. Navarra y España. 2001-2013.

En cuanto a la estructura por sectores que presenta la economía de Navarra, el avance de los datos correspondientes a 2013 destaca el mantenimiento del alto peso que tiene el sector industrial (del 28,1%) pese a la crisis, asemejándolo a economías del núcleo europeo frente a la menor industrialización que presenta la economía española, en la que el sector industrial aporta tan solo el 15,9% del PIB a precios de mercado.

La estimación avanzada de los datos de 2013 presenta una tasa de crecimiento real de la economía navarra ligeramente por debajo de la media nacional, con una reducción del PIB del 1,5% en el caso de la Comunidad foral frente al 1,2% del conjunto del estado. Sin embargo, tal y como muestra la evolución de la estructura productiva entre 2007 y 2013, pese a tratarse de años de recesión, sectores como la Industria y los Servicios muestran un peso creciente en la economía y un importante dinamismo. Además, la composición del VAB refleja una estructura diferenciada del tejido productivo entre Navarra y España, con un perfil más industrializado en Navarra.

Tabla-14. Distribución sectorial del VAB a precios básicos y PIB a precios de mercado en Navarra y España. 2013.

	Navarra ²	España ²
VAB pb		
Agricultura	542.310	24.109.000
Industria	5.079.661	162.961.000
Construcción	1.216.421	73.203.000
Servicios	9.748.393	672900000
VAB pb total	16.586.786	933.173.000
PIB pm total	18.075.557	1.022.988.000

En términos absolutos, la industria y la energía contabilizan en la Comunidad Foral un VAB a precios básicos de 5.079.661 en miles de euros. De modo que la actividad industrial representa el 30,6% del VAB total de Navarra y el 28,1% del PIB a precios de mercado. [OBNE 15]

Por ramas de actividad, las actividades energéticas aportaron casi el 10% al VAB de la industria de Navarra mientras que las actividades industriales supusieron el 90,1% del total. Entre estas destaca la fabricación de vehículos de motor (18,4%), la industria de la alimentación, bebidas y tabaco (14,9%) y la metalurgia (14,3%).

El análisis por sectores ofrece una visión pormenorizada del tejido empresarial navarro. La distribución de las empresas según el Instituto Nacional de Estadística (DIRCE) muestra la hegemonía del sector Servicios, tanto en el conjunto empresarial como en aquellas empresas con asalariados/as, puesto que en ambos casos supera el 75% del total, en tanto que el que menor incidencia tiene es el sector Industrial, cuyas empresas representan en torno al 9,3% del total. Por su parte, el peso de las empresas de la Construcción sobre el total es el 15%. [OBNE 15]

Tabla-15. Distribución del número de empresas en Navarra y España según sectores 2008-2013.

TOTAL EMPRESAS				TOTAL EMPRESAS POR SECTOR. NAVARRA.				
	Total sectores				Total	Industria	Construcción	Servicios
	Navarra	España	Navarra/ España					
2008	43.847	3.422.239	1,3	2008	43.847	4.090	8.297	31.460
2009	43.282	3.355.830	1,3	2009	43.282	4.248	7.364	31.670
2010	43.347	3.291.263	1,3	2010	42.347	4.092	6.887	31.368
2011	41.541	3.250.576	1,3	2011	41.541	3.974	6.649	30.918
2012	41.305	3.199.617	1,3	2012	41.305	3.954	6.334	31.017
2013	40.860	3.146.570	1,3	2013	40.860	3.901	6.249	30.710
2014	41.582	3.119.310	1,3	2014	41.582	3.858	6.146	31.578
Variac. 08-14	-5,16%	-8,8%		Variac. 08-14	-5,6%	-5,7%	-25,9%	0,37%

EMPRESAS CON ASALARIADOS/AS				EMPRESAS CON ASALARIADOS/AS POR SECTOR. NAVARRA.				
	Total sectores				Total	Industria	Construcción	Servicios
	Navarra	España	Navarra/ España					
2008	20.761	1.667.865	1,2	2008	20.761	2.786	3.705	14.270
2009	20.476	1.588.360	1,3	2009	20.476	2.822	3.210	14.444
2010	19.577	1.517.258	1,3	2010	19.577	2.779	2.914	13.884
2011	18.642	1.455.255	1,3	2011	18.642	2.633	2.629	13.380
2012	18.823	1.434.630	1,3	2012	18.823	2.633	2.482	13.708
2013	19.396	1.464.982	1,3	2013	19.369	2.578	2.388	14.430
2014	19.347	1.446.827	1,3	2014	19.347	2.514	2.207	14.626
Variac. 08-14	-6,60%	-13,20%		Variac. 08-14	-6,8%	-9,8%	-40,4%	2,5%

Tabla-16. Evolución de la producción industrial de Navarra. Distribución según sectores (%). 2008-2012.

	2008	2009	2010	2011	2012
Extractivas, energía, agua y residuos	13,9	9,3	7,6	7,8	9,8
Alimentación, bebidas y tabaco	13,8	17,2	14,9	16,9	18,9
Textil, confección, cuero y calzado	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7
Madera y corcho, papel y artes gráficas	5,2	5,9	4,9	4,8	5,1
Química y farmacéutica	3,1	3,5	3,6	4,1	4,3
Caucho y materias plásticas	2,9	3,5	3,6	3,5	3,9
Productos minerales no metálicos diversos	4,4	4	3,2	3,1	3,1
Metalurgia y fabricación de productos metálicos	13,8	12,1	12,2	12,8	11,4
Material y equipo eléctrico, electrónico y óptico	9	8,5	10,7	6,6	4,9
Maquinaria y equipo mecánico	9,2	6,7	6,7	6,7	7,1
Material de transporte	22	26,5	29,7	30,8	28,9
Manufacturas diversas, reparación e instalación de maquinaria y equipo	2	2	2,3	2,2	1,9

Tabla-17. Variación Interanual producción industrial de Navarra.

	Índice	% Variac. Interanual
Industria agroalimentaria	103,6	2,0
Ind. Metálicas (metalurgia y producción metálica)	122	20,4
Papel, madera y muebles	73,3	-21,5
Material de transporte	101	7,0
Otra industria manufacturera	106,1	8,9
Energía	52,8	-2,4
Bienes de consumo	111	5,5
Bienes de inversión	101,5	2,3
Bienes intermedios	112,8	20,5
Índice general	103,8	6,4
Dato corregido de efecto calendario	79,3	5,8

Además de los datos de producción indicados en la figura-12, los datos de exportaciones e importaciones indican que el sector de la automoción es fundamental en la comunidad autónoma de Navarra, llegando casi al 50 % de las exportaciones y superando el 30 % de las importaciones. En la figura-12 se aprecian las diferencias entre el comercio exterior de Navarra y España desglosada en sectores.

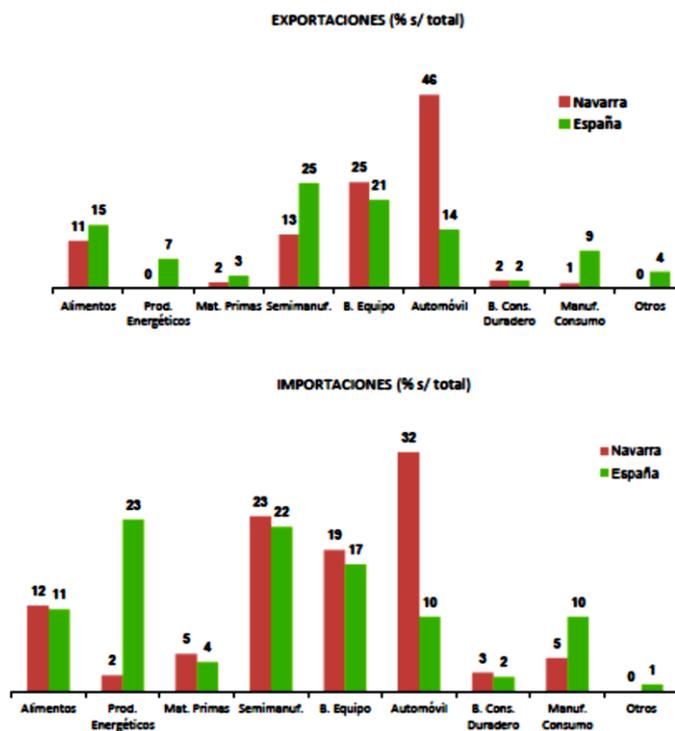


Figura-12. Comercio exterior de Navarra y España. Desglose sectores (2013).

1.1.3.- Aluminio en la industria del transporte

Para la industria global del aluminio 2014 fue un año con marcado crecimiento de recuperación, como lo demuestra el aumento de la producción mundial en un 6%. La demanda del metal subió un 4%. Al mismo tiempo, se ve la tendencia de reducir el exceso de capacidad: alrededor de 1,6 millones. Se ha previsto un crecimiento significativo en el consumo de aluminio para la producción de automóviles.

Si hace unos años el metal fue utilizado para hacer piezas individuales, en los últimos años la tendencia está en el uso del aluminio en todos los vehículos prácticamente. De acuerdo con el pronóstico de Ducker Worldwide, en 2025 aproximadamente el 20% de todos los vehículos tendrán un cuerpo de aluminio completo, en comparación con el 1% en la actualidad. [Duck 14]

Tendencia en automoción

Por primera vez desde que comenzó la crisis en 2007, en 2014 se nota escasez del metal en el mercado. La participación de China aumentó la producción en un 6,6% y ascendió a alrededor del 45% del total mundial. La demanda por el metal en el país sigue siendo alta, a pesar de la disminución relativa de crecimiento del PIB. Los principales sectores de consumo de aluminio siguen siendo MIC, la construcción, la automoción y la fabricación de envases. El consumo per cápita de aluminio en el país durante los últimos 3 años ha aumentado del 8 al 13 kg.

Tabla-18. Producción y el consumo mundial de aluminio en toneladas.

	Producción			Uso		
	2013	2014	2015	2013	2014	2015
Mundial	48600	51700	52000-54000	47500	53250	53500-55400
China	22500	24000	25000-26500	24000	24300	25500-27000
Japón				2150	2200	2250-2280
Uso	2570	2650	2700-2750	5300	5500	5600-5640
Rusia	3860	3850	3900- 3950	1000	1140	1150-1200
Canadá	2860	2970	2900-3400	680	700	700-750
Brasil	1490	1550	1600-1650	720	740	750-770
Noruega	840	860	870-880	230	240	240-250
Australia	1900	1990	2000-2050	340	340	340-350
India	1800	1790	1800-1900	1550	1570	1600-1650
Dubai	1390	1415	1400-1450	380	390	400-420

La compañía combinada "Rusal" [Menz 10] en 2014 prosiguió la aplicación del programa de reestructuración, la eliminación de instalaciones ineficientes y modernización de la producción. Se han añadido nuevas aleaciones, perfiles, láminas, productos de redistribución final, de acuerdo con el programa de sustitución de importaciones. A mediados de 2014 la proporción de este tipo de productos ha superado el 45%.

El consumo de metales en el largo plazo se asocia con la industria del automóvil, la construcción, el envasado y la ingeniería eléctrica.

En 2015, la formación del mercado mundial se desarrolló bajo la influencia de los factores tradicionales: la dinámica macroeconómica, los niveles de inventarios del metal, la relación de los principales tipos de cambio y la dinámica general de los precios de las materias primas. En general, en 2015 la demanda mundial de aluminio aumentó en un 3,5%.

Este material es de gran interés dado que resiste el tipo de corrosión progresiva que causa en los aceros una degradación continuada. Apropiadamente aleado y tratado, el aluminio puede resistir la corrosión por agua, sal, y otros medios; además de una amplia gama de otros agentes químicos y físicos, siendo a su vez no-pirofórico. Uno de sus atractivos más importantes es la facilidad con la que se puede conformar. A menudo puede competir con éxito con materiales más baratos que tienen un menor grado de maleabilidad. Puede ser colado por cualquier método de fundición y se puede laminar a cualquier espesor. Por otro lado, la razón predominante para alear el aluminio puro y fabricar una aleación es aumentar la resistencia, la dureza, la resistencia al desgaste, la fluencia, la relajación de tensiones o la fatiga del material resultante.

Los efectos sobre estas propiedades son específicos de los diferentes elementos de aleación y combinaciones de ellos, y están relacionadas con los diagramas de fase de la aleación y de las microestructuras y las subestructuras que se forman como resultado de la solidificación, historia termomecánica, tratamiento térmico y/o trabajo en frío. Una de las fases más importantes que deriva de los elementos aleados y repercute en la microestructura final del material, es la conocida como segunda fase.

Segundas fases

Las forman aquellos elementos y combinaciones de estos, que tienen baja solubilidad en estado sólido. (hierro, silicio, magnesio, cobre, manganeso, cromo y las combinaciones de estos).

La presencia de fases intermetálicas formadas por estos elementos y los constituyentes con silicio aumenta la resistencia y dureza. Este endurecimiento por "segunda fase" se produce a pesar de que las partículas que lo forman son de tamaño grande, incluso pueden ser resueltas fácilmente por microscopia óptica. Estas partículas (de forma irregular) se forman durante la solidificación, a lo largo de los bordes de grano y entre los brazos de las dendritas.

El aluminio es un material de gran interés en las industrias metalúrgicas tal y como se ha explicado, pero además de por la situación actual del sector, también lo es debido a su ligereza, su coste y las buenas propiedades mecánicas que presenta. Es por ello que el uso de este material está adquiriendo cada día mayor fuerza. Se pueden encontrar piezas de aluminio y de sus aleaciones en algunos vehículos a motor, como por ejemplo, coches, motocicletas o incluso en autobuses. Más de 100 tipos de piezas para coches se hacen de aluminio y el número va en aumento. Por lo general, suelen ser piezas secundarias como reposabrazos, llantas, cajas de cambio, ventiladores y salpicaderos, que cumplen un papel más estético y no tan principal o funcional. [INFO 10]

Las piezas que se utilizan de manera ornamental en los vehículos, suelen estar fabricados mediante moldeo por inyección. En este tipo de procesos de fabricación, lo más común es trabajar cuando el material se encuentra en estado fundido, ya que, es más fácil proceder a su posterior inyección en los moldes seleccionados una vez haya alcanzado su punto de fusión. Pero existen otros procesos de fabricación que están adquiriendo cada vez mayor importancia.

Aplicaciones

En el sector del transporte es donde mayor número de aplicaciones de aluminio se fabrican, aproximadamente un tercio de todo el metal consumido en Europa.

En el sector aeroespacial es indispensable gracias a su ligereza. Desde que se fabricara el primer aeroplano, el aluminio ha formado parte importante en su construcción y ha reemplazado a materiales que se utilizaban en sus inicios como la madera y el acero. El primer avión de aluminio se fabricó en la década de 1920 y desde entonces sigue vinculado a este sector gracias a la combinación de su resistencia, ligereza y

maleabilidad. Asimismo el sector ferroviario es uno de los que también utiliza el aluminio, ya que fabrican las locomotoras con este material. Excelente para la construcción y mantenimiento de tuberías, válvulas y conexiones, así como en la fabricación de intercambiadores de calor, condensadores y evaporadores, como para la fabricación de estructuras ornamentales y artísticas. También es utilizada en la reparación de piezas fundidas, como bombas, válvulas, impulsores, carcasas y cárteres de motores, cabezas de motor, rotores.

Durante la última década, la utilización de aluminio en la industria automovilística ha aumentado de forma constante y la industria del aluminio está dedicando importantes recursos para aumentar su participación en este sector. Se fabrican en aluminio piezas fundidas (pistones, ruedas, cajas de transmisión, conjuntos de suspensión), radiadores, y estructuras y carrocerías. Ya existen algunos coches no sólo deportivos sino berlinas de alta gama y utilitarios fabricados totalmente en aluminio. La utilización de este material en la fabricación de vehículos conlleva grandes ventajas medioambientales: la ligereza del material supone una reducción del peso del vehículo de hasta un 30%, lo que se traduce en un ahorro de combustible, ya que el vehículo requiere menor fuerza y potencia para moverse, y por lo tanto genera un menor porcentaje de polución. En términos de reciclaje, en América del Norte y Europa más del 98% del aluminio contenido en los automóviles es recuperado y reciclado.

El aluminio forma parte de la estructura, de la tracción, del equipamiento interno y de los adornos. Dentro de estos tres campos podemos encontrar: motores, bombas, pistones, ruedas, bielas, cubos, válvulas, marcos y acabados, paragolpes, compuertas para camión, furgonetas, elementos de carrocería, radiadores e intercambiadores de calor entre otros.

Aleaciones más comunes [www6]

- Silafont-36:

Nomenclatura: AlSi9Mg.

Es una aleación de aluminio, empobrecida en hierro, para fundición a presión del tipo AlSi9MnMg con Sr. La adición de estroncio proporciona mayor ductilidad mientras que el manganesio impide la adherencia y mejora el desmoldeo.

Esta aleación fue desarrollada por Rheinfelden con el objeto de alcanzar la máxima deformación para valores de esfuerzo medios en comparación con las aleaciones tradicionales. Puede incluso ser sometida a tratamiento térmico consiguiendo valores de deformación por encima del 15 % o valores de resistencia a la tracción de 260 MPa.

Además de excelentes propiedades mecánicas, esta aleación presenta características idóneas para el proceso de fundición a presión. Presenta una adecuada colabilidad, no se adhiere a la cavidad del molde y es fácilmente trabajable. Una vez conformado, muestra buena resistencia a la corrosión, alta durabilidad, es fácilmente soldable para la construcción de perfiles de aluminio y es apropiada para remachado y roblonado, características que cobran mayor importancia, cada vez en más aplicaciones, pero en especial en el sector automoción.

Tabla-19. Composición química de la aleación AlSi9Mg

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Otro
9,5-11,5	0,15	0,03	0,5-0,8	0,1-0,5	0,10	0,15	Sr

- Masigmal-59:

Nomenclatura: AlMg5Si2Mn.

Esta aleación es del tipo AlMgSiMn, empobrecida en hierro y su microestructura consiste en una matriz de aluminio con una dispersión muy fina de eutéctica ternaria.

Fue desarrollada también por Rheinfelden, Alemania, con el propósito de obtener una aleación que proporcione sofisticadas propiedades mecánicas sin necesidad de tratamiento térmico, para procesos con alta velocidad de solidificación como pueden ser el squeeze casting o el proceso de fundición a presión. Posee excelentes propiedades mecánicas y dinámicas en espesores de pared finos. Es un material apto para soldadura y apropiada para remachado. Presenta alta resistencia a la corrosión y es adecuada para el pulido mecánico.

Tiene aplicación en piezas de seguridad de automoción obtenidas por fundición, construcciones estables y dinámicas y construcciones con perfil de aluminio.

Tabla-20. Composición química de la aleación AlMg5Si2Mn.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Be
1,8-2,6	0,2	0,05	0,5-0,8	5,0-6,0	0,07	0,20	0,004

- Castasil-37:

Nomenclatura: AlSi9Mn

Ésta aleación se presentó en 2004 de la mano de Rheinfelden. Se trata de una nueva aleación de fundición a presión, para aplicaciones que requieren alta resistencia al envejecimiento a largo plazo. Es una aleación del tipo AlSi, empobrecida en hierro, cobre y cinc, lo que asegura una buena resistencia a la corrosión. Posee una excelente ductilidad (<12 %) y límite elástico medio (< 120 MPa), en estado F, lo que permite en muchas ocasiones evitar el tratamiento térmico. No muestra un aumento de las propiedades mecánicas influenciado por las altas temperaturas, como las que se dan en los comportamientos de los motores por lo que se puede considerar un material estable. Esto se debe a su bajo contenido de magnesio, por debajo de 0,06 %. Debido a sus características, es un material muy apropiado para piezas estructurales como pivotes, marcos y pilares de automoción.

Tabla-21. Composición química de la aleación AlSi9Mn.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Sr
8,5-10,5	0,15	0,05	0,35-0,60	0,06	0,2	0,006-0,025

- Maxxalloy ultra

Nomenclatura: AlMg5Si2Mn.

La empresa SAG, Austria, ha desarrollado esta aleación empobrecida en hierro, de alta ductilidad, cuyas excelentes propiedades mecánicas permiten en muchas ocasiones evitar el tratamiento térmico. Sus propiedades mecánicas dependen del espesor de pared, ya que la resistencia y la deformación disminuyen cuando

aumenta el espesor por lo que es apropiada para la fabricación de piezas sometidas a altos esfuerzos.

Tabla-22. Composición química de la aleación AlMg5Si2Mn (Maxxalloyultra).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Otro
2,2-3	0,2	0,02	0,6-0,8	5,6-6,2	0,07	0,05-0,15	0,02

- Unifont-94:

Nomenclatura: AlZn10Si8Mg.

Esta aleación proporciona la posibilidad de eliminar el tratamiento térmico, ya que se trata de una aleación “self-hardening” del tipo AlZnSiMg. Esta aleación alcanza altos valores de resistencia a la tracción y de límite elástico, en detrimento de una baja ductilidad que limita su rango de aplicación. Se puede mecanizar y pulir fácilmente pero no presenta buena resistencia frente a la corrosión.

Tabla-23. Composición química de la aleación AlZn10Si8Mg.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
8,5-9,5	0,4	0,03	0,4	0,3-0,5	9,0-10,0	0,10

- Thixalloy-630:

Nomenclatura: Al7Si0.3Mg.

Esta es una aleación equivalente a la aleación A356, que presenta estructura globular y se utiliza como lingote en los procesos de thixocasting.

Tabla-24. Composición química de la aleación Al7Si0,3Mg.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti
6,5-7,5	Max 0,15	Max 0,05	Max 0,10	0,25-0,40	0,01-0,15

- Thixalloy-650:

Nomenclatura: Al7Si0.6Mg.

La aleación Thixalloy-650 es equivalente a la aleación A357, la cual se utiliza como lingote para procesos de thixocasting.

Tabla-25. Composición química de la aleación Al7Si0,6Mg.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti
6,5-7,5	Max 0,15	Max 0,05	Max 0,03	0,45-0,60	0,01-0,15

En los procesos convencionales no se usan aleaciones en estado semisólido porque, en la solidificación normal de una aleación, se forma una estructura dendrítica que se vuelve muy rígida con sólo un 20 % de sólido.

1.1.4.- Procesos de conformado del aluminio para el sector de automoción

El aluminio ha sido un material muy estudiado para su aplicación en el campo de la automoción desde hace muchas décadas, debido principalmente a su ligereza y sus excelentes propiedades mecánicas.

Actualmente la implantación del aluminio en los vehículos ya está muy extendida, y estos incorporan piezas de aluminio. Por lo general, dichas piezas se incorporan en partes del coche donde no estén sometidos a esfuerzos de impacto, ya que las características del aluminio permiten soportar mejor otro tipo de esfuerzos. De todos modos, existen en el mercado vehículos con elementos estructurales construidos completamente de aluminio, aunque no son particularmente económicos. Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en este tipo de automóviles, es que salvo excepciones, la unión entre las piezas no se realiza mediante procesos de soldadura. La soldadura reduce la resistencia mecánica del aluminio aproximadamente en un 50 %, y puede causar problemas allí donde se realice, por lo que hay que buscar nuevos métodos tales como el uso de adhesivos o uniones por tornillos [MIE 10].

Una de las muchas ventajas que ofrecen las aleaciones de aluminio inyectadas, frente a la fundición férrea, es la reducción del peso de los componentes, y por ende el peso global del coche. En el campo de la automoción, la reducción del peso es un aspecto fundamental que conlleva la consiguiente reducción del consumo de combustible y

emisiones de CO₂ (junto con otros gases contaminantes) a la atmósfera. En 2005 se instalaron dos millones de toneladas de componentes de aluminio en las carreteras europeas debido a su utilización en los vehículos. El ahorro de peso logrado por utilizar aluminio en los automóviles ha servido para conseguir un ahorro anual aproximado de 1.000 millones de litros de combustible y una reducción de las emisiones de CO₂ por valor de 40 millones de toneladas, durante la vida útil de esos coches.

Un estudio realizado por Knibb, Gormezano & Partners (KGP) en cooperación con la Asociación Europea del Aluminio (EAA) [EAA 08], incluye datos de las compañías y proveedores del mundo de la automoción. El estudio se basa en el análisis de los 15 millones de automóviles producidos en Europa en 2005, además de la investigación de 20 componentes de la carrocería, 17 componentes del chasis y suspensión y 25 componentes mecánicos centrándose en los materiales de aluminio y sus procesos (fundiciones, extrusiones, forjados y planchas).

En la carrocería del automóvil, los sistemas de aire acondicionado, el capó, los travesaños de los parachoques y las columnas de la dirección, son los componentes más realizados en aluminio. En lo que a la sección del chasis y a la suspensión de los automóviles se refiere, las piezas fabricadas en aluminio son principalmente las llantas, los brazos de la suspensión y los componentes de la dirección. Por último, en el sistema mecánico, la culata de cilindros, los bloques de cilindros, las tapas de los motores, las bombas y los radiadores representan la mayoría de los componentes de aluminio

Se prevee una mayor cantidad de piezas conformadas de aluminio en los cierres, estructura de carrocerías y en las aplicaciones del chasis en un futuro, mejorando la seguridad y el rendimiento de los vehículos. La introducción continuada de nuevas tecnologías, que proporcionan ventajas superiores en lo que respecta al diseño y procesos de fabricación, permiten una mayor integración del aluminio en los automóviles.

Los cálculos para tales afirmaciones se basan en las siguientes suposiciones:

- Vida útil del automóvil: 200.000 km.
- Kilómetros recorridos al año por un automóvil: 15.000 km.
- Ahorro de 0,35 l de combustible por cada 100 km, en cada reducción de peso de 100 kg.
- 2,455 kg de CO₂ por cada litro de combustible, como valor medio para los motores gasolina y diesel.

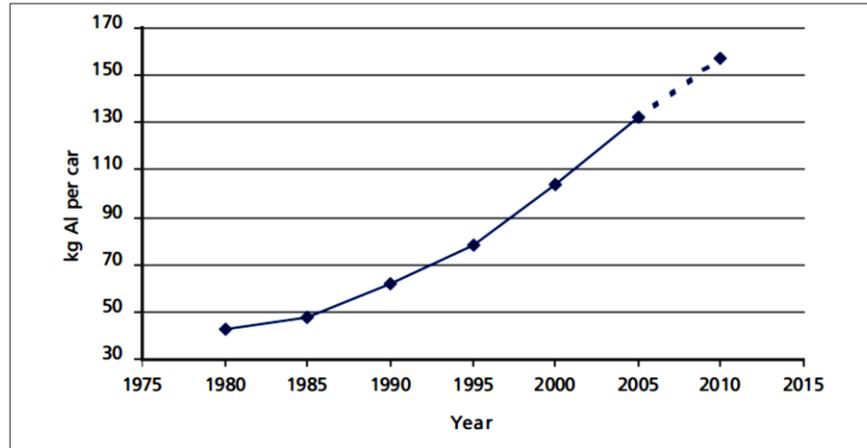


Figura- 13. Evolución del contenido de aluminio en los automóviles producidos en Europa.

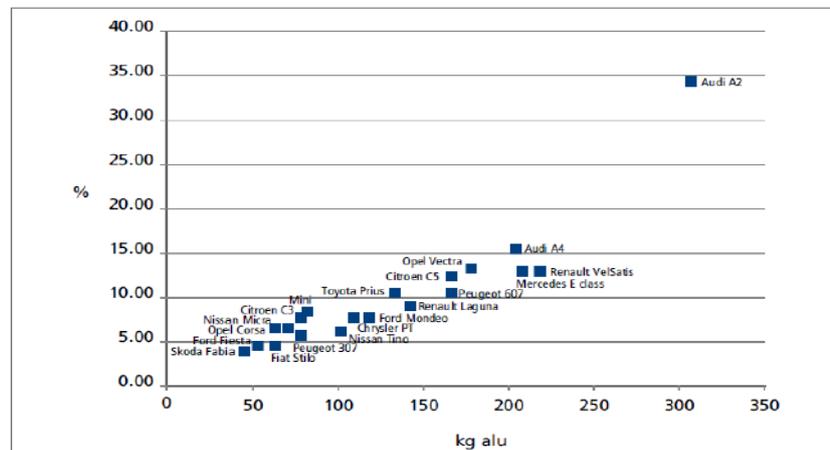


Figura- 14. Contenido de aluminio en algunos coches producidos en Europa en el año 2005.

Aleaciones de aluminio más utilizadas en fundición:

Las aleaciones de aluminio principalmente se pueden dividir en dos grandes grupos: aleaciones de forja y aleaciones de moldeo. [Mart 12]

Las aleaciones de moldeo se utilizan en fundición para la fabricación de piezas obtenidas por colada del metal líquido en moldes de arena, en moldes de acero o por inyección a alta y baja presión, por tener una buena colabilidad (capacidad de llenar el molde por completo).

En la composición de las aleaciones de aluminio de forja o moldeo, los elementos de aleación que se encuentran se distinguen en tres grupos:

- Elementos de adición elevada como el cobre, magnesio, manganeso, silicio y zinc, donde su composición varía en % según la aleación.

- Elementos de adición inferior, con un contenido inferior al 1 %, como pueden ser: cromo, hierro, circonio, níquel y cobalto.
- Elementos de adición especial, los cuales no superan el 0,5 % y son destinados a las aleaciones de uso particular; estos elementos son el antimonio, berilio, plomo, estaño y plata.

Tabla-26. Designaciones de las aleaciones de aluminio más habituales en el sector de la automoción

Designación vigente EN 1706:2010		Designación antigua española		
Numérica	Simbólica	Numérica	Simbólica	Norma UNE Anulada
EN AC-42100	EN AC- AlSi7Mg0,3	L-2652	Al-7Si0,3Mg	38-241
EN AC-42200	EN AC- AlSi7Mg0,6	L-2653	Al-7Si0,6Mg	38-242
EN AC-46500	EN AC- AlSi9Cu3(Fe)(Zn)	L-2630	Al-9Si3Cu3ZnFe	38-263

1.1.4.1.- Procesos habituales de conformado de aluminio en el sector de automoción

El fundamento de esta tecnología estriba en la utilización de una aleación que, debido a una preparación previa por diferentes métodos, presenta una estructura no dendrítica.

Las aleaciones de aluminio son económicas en muchas de sus aplicaciones, y es por ello que se utilizan en diversos sectores, como el de automoción. Debido al incremento de la demanda de éste metal y de sus aleaciones, se está abriendo un campo de investigación para estudiar mejoras en las tecnologías utilizadas para el conformado de las aleaciones ligeras.

Squeeze Casting:

Existen dos vertientes de este proceso, squeeze casting directo e indirecto. Sin embargo, ambas utilizan el mismo principio: el metal fundido se introduce en la cavidad con una mínima turbulencia y solidifica bajo alta presión en un molde cerrado de gran robustez, normalmente férreo. La alta presión y el contacto de la aleación fundida con la superficie metálica del molde, produce una solidificación muy rápida, mínima porosidad y excelentes propiedades mecánicas.

Direct squeeze casting:

También denominada liquid-metal forging, debido a que las instalaciones en las que se producen piezas mediante este proceso son más parecidas a las de forja que a las de fundición a presión.

En este proceso, el metal líquido se vierte en la parte inferior de un molde contenido en una prensa hidráulica, posteriormente se cierra la parte superior del molde y se aplica una presión de en torno a 100 Mpa sobre toda la cavidad, hasta que la pieza solidifica.

Indirect squeeze casting:

Este proceso se asemeja más al proceso de fundición a presión, pues se lleva a cabo con equipos y herramientas similares. Durante este proceso, el metal fundido debidamente preparado, limpio con grano refinado y modificado, se vierte en el mango inyector de una máquina horizontal o vertical, como muestra la figura-.

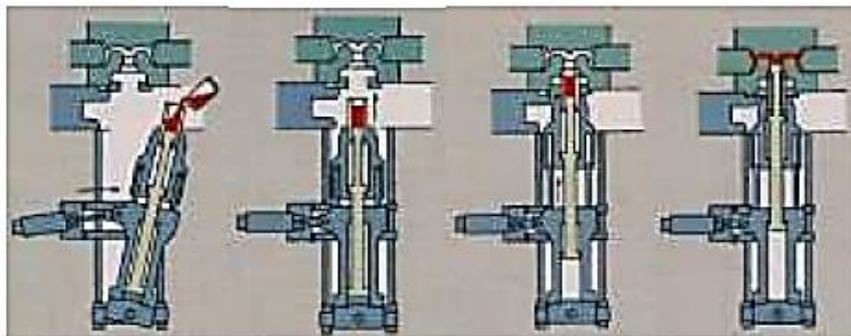


Figura-15. Esquema del proceso Squeeze Casting Indirecto.

A continuación, se inyecta en el molde a través de los bebederos a una velocidad relativamente lenta (por lo general, menor a 0,5 m/s). El metal fundido solidifica bajo presiones que varían entre un mínimo de 55 MPa y un máximo de 300 MPa, siendo el rango más utilizado el de 80 a 110 MPa.

Fundición a presión en vacío:

El principio de este proceso es la eliminación del aire atmosférico del sistema de inyección y de la cavidad, para evitar que el aire interfiera y quede atrapado durante el llenado turbulento de la cavidad. Algunos sistemas de vacío, consiguen solamente un vacío parcial (60 u 80 %), aun así, mejoran significativamente el llenado y la integridad de las coladas. El objetivo de estos sistemas es eliminar en la medida de lo posible el

aire de la atmósfera tanto en el sistema de inyección como en la cavidad y así fabricar piezas sólidas, con posibilidad de ser tratadas térmicamente y con propiedades mecánicas fiables y predecibles. Para ello, el sistema de inyección y la cavidad deben estar bien sellados durante el proceso de vacío. En la figura- , puede observarse un esquema de las partes que forman un sistema de fundición a presión en vacío.

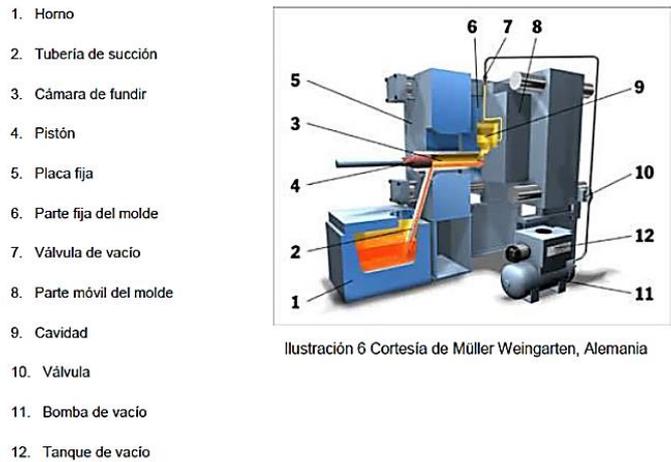


Figura- 16. Esquema del proceso de fundición a presión.

Proceso Tradicional de Fundición a Presión

El proceso de fundición a presión, se caracteriza por introducir el material a presión en estado fundido en la cavidad de un molde, manteniendo la presión hasta la solidificación de la pieza. Existen dos tipos de máquinas utilizadas para el proceso de fundición a presión, la primera de ellas es la máquina con cámara caliente y la máquina con cámara fría.

Máquina de cámara caliente:

Este tipo de máquinas se utilizan para la inyección de metales de bajo punto de fusión tales como el plomo, el estaño o el cinc, para impedir que el material líquido pueda perjudicar el acero de la cámara y el émbolo de inyección, ya que la cámara de presión y el émbolo se encuentran sumergidos en el metal fundido, por lo que se encuentra a altas temperaturas.

A continuación se muestra un esquema del proceso de inyección en cámara caliente

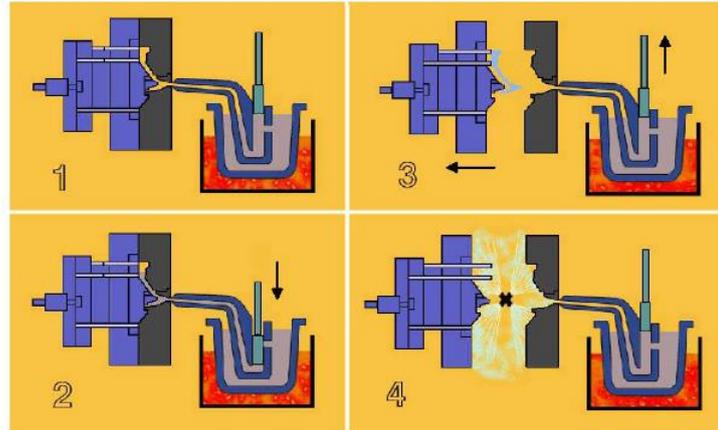


Figura-17. Esquema del proceso de funcionamiento de una máquina con cámara caliente. 1- Cierre del molde. 2- Relleno y enfriamiento. 3- Eyección de la pieza. 4- Lubricación.

Máquinas de cámara fría:

El metal fundido se vierte mediante una cuchara de colada en una cámara de posición vertical u horizontal, donde un émbolo accionado hidráulicamente empuja el metal hacia el interior del molde. El metal se inyecta a presiones altas, manteniéndose hasta que se solidifica. El sistema no se sumerge en el metal fundido, por eso durante la colada en el molde padece cambios de presión y de temperatura mayores. En las máquinas de cámara fría pueden utilizarse todos los metales y aleaciones colables, como por ejemplo aleaciones de aluminio, cobre, latón, magnesio, cinc, estaño y plomo. A continuación se muestra un esquema del proceso de inyección en cámara fría.

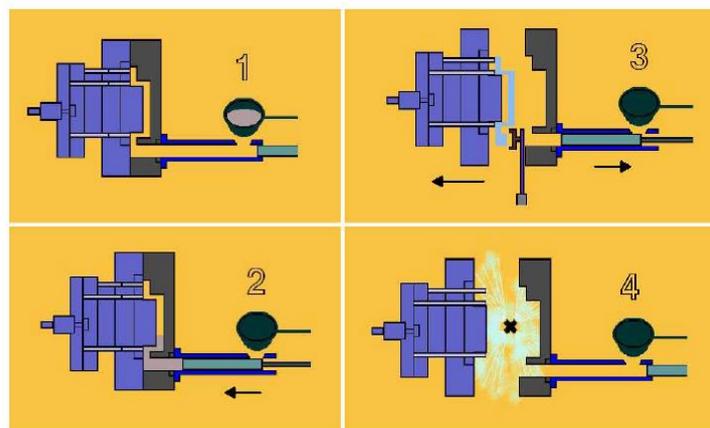


Figura-18. Esquema del proceso de funcionamiento de una máquina con cámara fría. 1- Cierre del molde. 2- Relleno y enfriamiento. 3- Eyección de la pieza. 4- Lubricación.

El proceso de conformado predominante hasta ahora en la industria metalúrgica, es el tradicional proceso de inyección a alta presión, conocido como *High Pressure Die Casting* o HPDC. Se podría definir como un proceso que consiste en verter el metal en el contenedor del molde mediante un pistón a través de la cavidad de éste, con la forma del componente que se desea fabricar y esperar a que solidifique durante el enfriamiento, obteniendo así una o varias piezas. Dicho proceso, es muy utilizado para conseguir piezas finales con formas complejas.

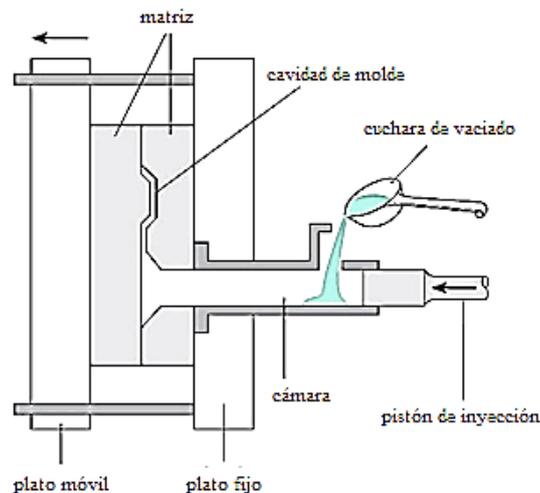


Figura-19.Esquema del proceso HPDC

Aun presentando muchas ventajas, como por ejemplo, el hecho de ser un proceso económico, que favorece la producción en masa o lotes de gran tamaño, entre otros, también muestra desventajas a tener en cuenta en lo que a propiedades finales se refiere. Una de las más importantes es sin duda la alta porosidad que muestran las piezas obtenidas mediante éste proceso, que pueden dar lugar a defectos en las piezas acabadas.

La razón de que los productos finales puedan presentar desperfectos, es una variable de gran trascendencia en el mundo industrial. Por ello, es importante trabajar en las mejoras de los errores o imperfecciones que se puedan originar en la calidad de los productos finales. A este respecto, una de las vías que los últimos años está adquiriendo mayor presencia, es la de realizar variaciones en la producción, como cambiar el proceso de moldeo por inyección por otros métodos más novedosos.

1.1.4.2- Procesos emergentes

Es a consecuencia del binomio demanda-coste de producción, que se ha optado por estudiar la necesidad de implantar nuevos métodos de conformado distintos a los existentes. Uno de los campos que está suscitando mayor interés a nivel industrial, es el del conformado de aluminio en estado semisólido bien sea mediante procesos Thixocasting o los conocidos como Rheocasting

Uno de los procesos que se está implantando y presenta buenos resultados es el proceso *Semi Solid Rheocasting* o SSR. El proceso de fabricación SSR, consiste en inyectar la aleación en estado pastoso obtenida por un tratamiento combinado de agitación y enfriamiento del caldo líquido, que se encuentra a una temperatura ligeramente superior a la temperatura *liquidus*. A continuación, se sumerge un cilindro, por lo general de grafito, dentro de la aleación fundida. Este último, actúa como elemento refrigerante, ya que, cuando el caldo líquido toma contacto con el cilindro, que se agita vigorosamente, se enfría unos pocos grados por debajo de la temperatura de *liquidus*, iniciándose así la solidificación. El cilindro se mantiene en la pasta durante intervalos de tiempo muy cortos. La fase más crítica del proceso se encuentra en la obtención del primer 1% en volumen de fracción sólida no dendrítica. Después de algunos segundos de agitación, la temperatura de la fundición disminuye a valores que corresponden a la fracción sólida buscada, momento en el que se retira el agitador. El intervalo de solidificación puede aumentar o disminuir en función de la aleación que se escoja..

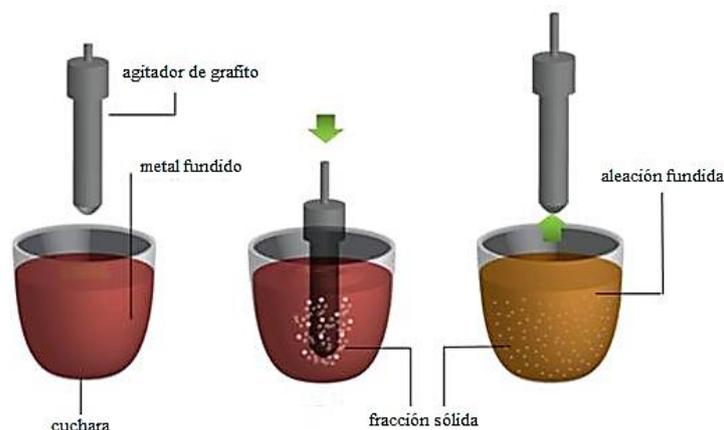


Figura-20. Esquema del proceso Semi Solid Rheocasting.

La inyección del material a bajas temperaturas y parcialmente solidificado, reduce el tiempo de enfriamiento de la pieza y a su vez, la presencia de una fase solidificada facilita la eliminación del calor latente de fusión de la fase líquida inyectada. Además, la

menor fatiga térmica del molde puede hacer de éste un proceso económicamente viable si lo comparamos con los procesos metalúrgicos vigentes [41]. Es por ello, que el interés por este proceso de producción se está incrementando en la industria metalúrgica, puesto que presenta numerosas ventajas respecto a otros procesos ya implantados.

En líneas generales, el proceso SSR se podría incluir dentro de los procesos metalúrgicos denominados *Semi Solid Metalworking* (SSM). El procesamiento de aleaciones en estado semisólido (SSM), consiste en la agitación de la aleación fundida en el intervalo semisólido con el fin de lograr modificar la microestructura del material. Se parte de una microestructura dendrítica y mediante agitación, entre otros métodos, se logra la microestructura globular del sólido.

El intervalo de trabajo se muestra destacado en el diagrama de la figura-21.

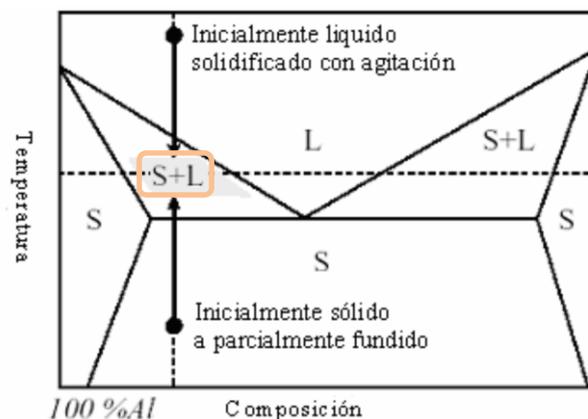


Figura-21. Diagrama de fases del aluminio.

Existen diferentes procesos de fabricación pertenecientes al denominado procesamiento de aleaciones en estado semisólido. Algunos de estos procesos de fabricación, han suscitado mayor interés a nivel industrial que otros, debido a la facilidad que presentan a la hora de poder introducirlos en las plantas de fundición, como pueden ser el proceso SSR y el NRC.

Los estudios de investigación, se han centrado en los métodos más demandados por el sector de la industria, sin dejar de lado los demás procesos de fabricación. Aquellos en los que se está trabajando e investigando con mayor detenimiento, además de los nombrados anteriormente son los procesos descritos a continuación:

- *New Rheocasting*

El proceso (New Rheocasting) en el que el metal fundido próximo a la temperatura de líquido se vierte en un crisol, en el que mediante un control de las condiciones de enfriamiento, se consigue una estructura globular figura-22.

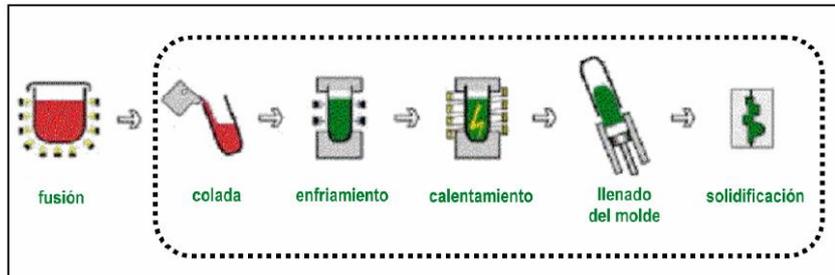


Figura-22. Esquema proceso NRC (New Rheocasting).

- *Cooling Slope (SC) y Low Superheat Casting (LSC)*

En ambos casos, se consigue la estructura esferoidal mediante un enfriamiento rápido en el contacto con las superficies a baja temperatura (figura-23). Es un proceso con potencial de desarrollo, pero presenta un riesgo elevado por la aparición de óxidos.

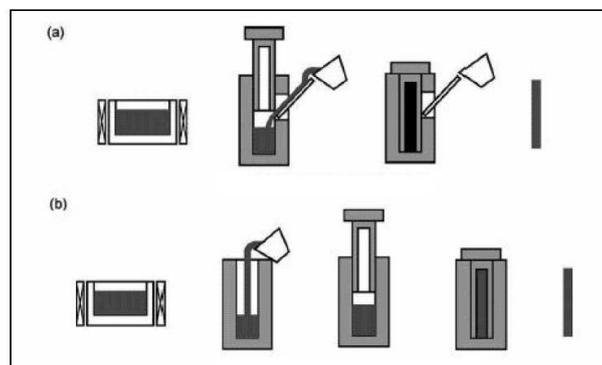


Figura-23. Esquema de los procesos CS y LSC.

En el CS el metal fundido se vierte en la parte inferior del molde, a través de un plano inclinado refrigerado. El metal pasa al estado semisólido en el plano inclinado, fabricado en acero al carbono y refrigerado por agua. La fracción sólida tras el plano inclinado es del orden del 10 %. El proceso se completa con el cierre de molde, no siendo necesario ningún sistema de control de temperatura.

En el LSC, el metal se mantiene a 10 °C por encima de la línea de líquido. La nucleación se produce al contactar el líquido con la parte baja del molde y la parte alta se cierra sobre la parte inferior antes de que se produzca la solidificación. Como el

metal se encuentra a pocos grados por encima de la línea de líquido, los núcleos primarios no vuelven a fundirse en la masa líquida. Esto permite la cristalización globular de toda la aleación.

Dentro de este grupo también se puede incluir el método denominado *Swirled Enthalpy Equilibrium Device* (SEED). La preparación del lodo semisólido se efectúa en tres fases, figura-24, primero la aleación fundida a temperatura y con composición conocida, se vierte en un recipiente con una masa, tal que la temperatura de la aleación descienda muy rápidamente hasta una temperatura que corresponda a una fracción sólida prefijada entre 30 y 45 %. Durante esta fase del proceso el recipiente gira excéntricamente (excentricidad aprox. 12mm) a 250 rpm.

Los remolinos generados por este giro excéntrico, hacen que la distribución de las partículas solidificadas sobre las paredes sea uniforme en toda la masa fundida.

La duración de esta fase depende del tamaño y carga del recipiente, pero oscila entre 30 y 60 s para diámetros que van de 70 a 110 mm y cargas entre 1 y 6 kg.

En la segunda fase, se detiene el giro y después de un periodo de 5/10 s, se abre una válvula en el fondo del recipiente para extraer parte de la aleación, todavía en estado líquido.

La pausa previa a la apertura de la válvula tiene por objeto que las partículas sólidas generadas en la primera fase formen una estructura “filtrante” sobre el orificio de salida. De tal forma que, al iniciar el flujo se genere un proceso de atrapamiento de las partículas sólidas formadas en la segunda fase. Así, se consigue obtener un tocho semisólido compacto. Este drenaje se lleva a cabo durante un intervalo que oscila entre 30 y 45 segundos, extrayéndose entre un 10 y un 30 % en forma líquida.

En la tercera fase se invierte el recipiente para extraer el tocho semisólido que podrá conformarse según el proceso seleccionado.

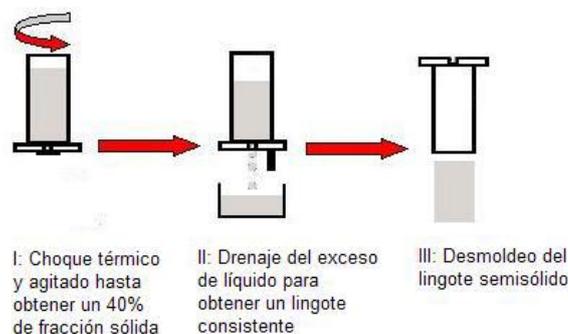


Figura-24. Esquema proceso SEED.

○ *Taper Barrel Rheomoulding (TBR)*

Este proceso, emplea dos troncos de cono coaxiales, uno de ellos fijo, para la obtención de lodos semisólidos.

El proceso genera un movimiento helicoidal en el lodo, que junto con un elevado esfuerzo cortante, produce estructuras no dendríticas (figura-25).

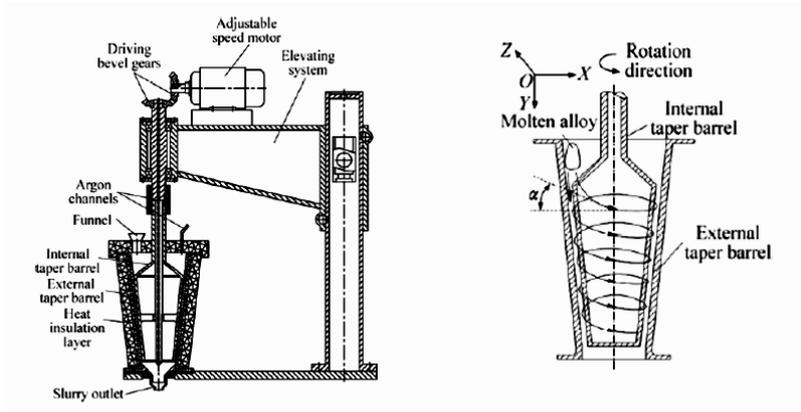


Figura-25. Esquema proceso “Taper barrel”.

○ *Gas Induced Semi Solid (GISS)*

Este proceso utiliza el principio de rápida extracción del calor y fuerte agitación, empleando la inyección de finas burbujas de gas a través de un difusor. La f_s obtenida es función del tiempo de inmersión del difusor.

La introducción del gas puede hacerse de diversas formas (ver figura-26).

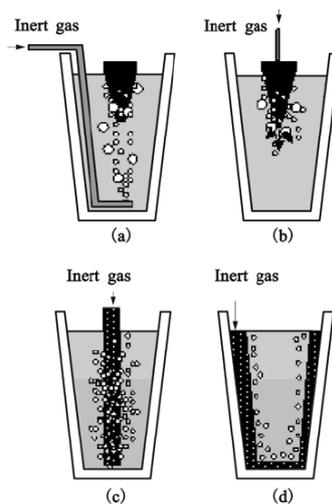


Figura-26. Procesos de inyección gas en aleaciones.

○ *Spray Forming (SF)*

Es un proceso relativamente caro pero que puede emplearse para aleaciones que no pueden procesarse por ningún otro método (Al-Si con Si > 20 %).

Este proceso consiste en la atomización de una corriente líquida del material fundido y su recogida en un colector refrigerado (figura-27).

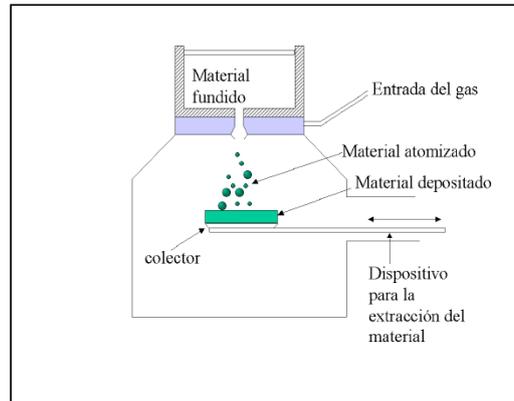


Figura-27. Esquema proceso Spray Forming.

Se trata de un proceso de solidificación rápida entre 103 y 106 K/s

La obtención de la estructura globular es debida a la fragmentación de las ramas dendríticas, derivado del choque de las gotas con el sustrato y a la multiplicación de los lugares de nucleación de los granos.

Con este método se obtienen lingotes muy homogéneos.

Cuando se recalientan a la temperatura semisólida, son ideales para el thixoforming.

En el desarrollo industrial, por su sencillez se ha seleccionado la (c). El proceso se inicia con una aleación a 10-20 °C por encima de la temperatura de líquido y se introduce el difusor de grafito, inyectando el gas durante un tiempo determinado. Estas burbujas son las que generan la fuerte convección, que junto con la extracción de calor a través del inyector de grafito, producen la nucleación masiva y la estructura globular.

Dadas las características del tejido empresarial de Navarra, formado en su mayor parte por industrias dedicadas a la fundición de metales, centrando su producción en la obtención de componentes de aluminio y de sus aleaciones, en los últimos años se está promoviendo la búsqueda de métodos alternativos para mejorar la producción. En este contexto, se están desarrollando diversas líneas de investigación dedicadas al estudio de los nuevos procesos y a la implantación de los mismos en las empresas citadas.

1.2.- Objetivos de la tesis

El ámbito de investigación de esta tesis doctoral, se enmarca en el estudio de la influencia que ejercen los procesos de conformado sobre las aleaciones de aluminio-silicio y en las propiedades finales de las mismas.

Principalmente se pretende dar un enfoque industrial, dado que en el campo de la ingeniería existen aspectos poco estudiados que resultan valiosos para el sector.

Los procesos de conformado que componen el presente trabajo son el proceso de inyección por moldeo a alta presión (HPDC) y el proceso Semi Solid Rheocasting (SSR). El eje principal del trabajo reside en determinar el efecto de los procesos de fabricación de moldeo por inyección en las características y parámetros de las aleaciones de aluminio puede ser útil cara a la mejora dichos procesos de conformado y la productividad de las industrias metalúrgicas.

A través de los ensayos y el estudio bibliográfico realizado, se plantean transversalmente los siguientes objetivos:

- Investigación sobre los métodos tradicionales y los surgidos en la actualidad, con el fin de establecer la idoneidad de los procesos emergentes en la industria metalúrgica.
- Estudio y análisis de los nuevos métodos de conformado y su posible aplicación en las empresas dedicadas a la fundición de las aleaciones ligeras.
- Estudio de las ventajas de implantación de procesos emergentes en el sector de la automoción.
- Análisis de la influencia del proceso de anodizado en las propiedades finales de las aleaciones aluminio-silicio.
- Implementación de nuevas técnicas para el estudio de superficies de aleaciones de aluminio y sus aleaciones.

2.- ESTADO DEL ARTE

2.1.- Procesos de conformado

2.1.1.- Procesos de moldeo convencional y sus limitaciones

El uso del aluminio y de sus aleaciones es relativamente reciente pudiendo datar su auge en los últimos 100 años, a principios del siglo XX, aunque el incremento en su producción viene de no hace más de 20 años.

El aluminio es uno de los materiales más utilizados en el sector del transporte. El uso de las aleaciones ligeras en el sector es habitual, dado que cada día se fabrican más componentes con dichos materiales. Existe una tendencia clara de utilización del aluminio como material principal a la hora de fabricar ciertas partes más estéticas en los transportes. Esto se debe principalmente a las excelentes propiedades que presenta el producto final.

Aunque es un material muy utilizado, los procesos de conformado tienen limitaciones como en el caso de otros metales. El principal problema de los procesos de moldeo, es la porosidad que muestran las piezas. Esta porosidad afecta a las propiedades mecánicas finales del producto, y por ello es un defecto a tener muy en cuenta si se desea mejorar las características del mismo en ese aspecto.

El incremento en el uso de dicho material ha llevado a la necesidad de investigar los procesos de conformado y las etapas que lo componen, con la intención de obtener mejores resultados en las piezas finales y no tanto las modificaciones que se les puede realizar a las aleaciones como se hacía hasta ahora, como por ejemplo mediante adición de elementos. La idea es centrarse en las mejoras posibles a realizar en el transcurso del proceso e incluso en estudiar posibles cambios en el estado del material con el que se trabaja. A raíz de este hecho, se ha convertido indispensable innovar en los procesos de fabricación, y por ende en procesos que admitan variaciones en el estado del material con el que se trabaja.

2.1.2.- Proceso de moldeo por fundición a alta presión (HPDC)

La aleación AA380 (L-2630 según norma UNE) es muy utilizada en la industria del aluminio que produce piezas por moldeo, como el sector de automoción. Esto es debido a las buenas propiedades que presentan, ya sea en el comportamiento frente a corrosión,

como en las propiedades mecánicas como tal, consecuencia directa de su microestructura.

Los procesos de fabricación de piezas fundidas en general, deben garantizar la eliminación de todo tipo de porosidades presentes en el material metálico. Estas discontinuidades influyen negativamente en las propiedades físicas y mecánicas del material, afectado en consecuencia a la funcionalidad de las piezas. [Loiz 08]

La presencia de estas irregularidades en una determinada zona, pueden provocar grietas, fugas, fallos a fatiga. Es por ello que la caracterización y análisis de las porosidades supone una tarea importante de cara a obtener mejoras significativas en la calidad de los procesos de fabricación y garantizar la correcta funcionalidad de las piezas obtenidas.

El estudio de la evolución metalúrgica de diferentes elementos químicos asociados a la fabricación de piezas a través de las técnicas de fundición supone una herramienta necesaria a la hora de eliminar porosidades. Estas irregularidades en el material metálico repercuten directamente en las propiedades tecnológicas de las piezas obtenidas y afectan a su funcionalidad.

De forma general, los defectos de porosidad pueden estar provocados por la formación de gases en el seno del metal líquido, o bien como consecuencia de la contracción volumétrica del propio material metálico a lo largo de los procesos de enfriamiento y posterior solidificación. En ambos casos, la generación de una discontinuidad se produce pocos instantes antes de que tenga lugar la transformación líquido-sólido, quedando ocluida en el material una vez que éste ha alcanzado el estado sólido.

El riesgo de formación de porosidades internas en las piezas supone grandes esfuerzos a la hora de detectar este tipo de defectos y localizar su posición de manera precisa. De este modo, la eliminación de los defectos de gas supone un control exhaustivo tanto de la naturaleza de los constituyentes empleados en la elaboración de moldes y machos como la composición química de la aleación metálica utilizada. Existen hábitos generales que ayudan a evitar la formación de porosidades de gas en las piezas, la metodología más eficaz requiere controlar las fuentes que aportan cada uno de los elementos químicos capaces de formar en el seno del metal líquido.

Estos elementos son principalmente el nitrógeno, el oxígeno y el hidrógeno, aunque en ocasiones se generan porosidades de monóxido de carbono como consecuencia de la reacción química entre el oxígeno y el carbono en medios parcial o mayoritariamente reductores.

En las piezas de aluminio, el número, tamaño y forma de los poros de hidrógeno dependen del contenido de este elemento, la velocidad de solidificación y del tipo de aleación utilizada en el proceso de fabricación. De este modo, para una misma aleación y un mismo contenido de hidrógeno, las velocidades de solidificación lentas generan poros de mayor tamaño. Desde un punto de vista experimental, se recomienda no superar el 0,2-0,23 % de contenido de hidrógeno en el aluminio fundido con el fin de evitar la formación de porosidades en la etapa de solidificación.

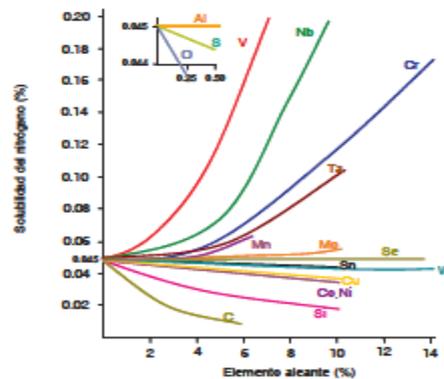


Figura-28. Solubilidad del nitrógeno dependiendo de los elementos aleantes.

Por otra parte, la presencia de pequeños cristales de Al_2O_3 en el aluminio líquido aumenta el riesgo de aparición de poros tras la solidificación de las piezas. Este efecto se debe a que dichos cristales ejercen de núcleos o gérmenes en los que puede formarse el gas cuando éste satura su solubilidad debido al enfriamiento del metal. Como consecuencia es necesario eliminar la presencia de estas partículas en la aleación antes del proceso de colada en los moldes.

La utilización de nitrógeno y/o argón disminuye la presión parcial de hidrógeno y también la cantidad de hidrógeno disuelto en el fundido. Simultáneamente se consigue un lavado de óxidos y otras impurezas que son arrastradas a la superficie en forma de escorias.

Es necesario destacar los efectos sinérgicos entre los diferentes gases que pueden formarse en el seno de una aleación líquida que inicia su solidificación. Estos gases son consecuencia de procesos químicos y/o físicos que se producen en mayor o menor medida y de forma simultánea.

Existen aleaciones de aluminio que por su alto contenido de impurezas, pueden tener defectos a causa de una solidificación errónea y no controlada del material. El proceso de inyección a presión utilizado, provoca altos niveles de absorción de gases del metal

líquido en el momento de la fabricación. El hecho de que el metal líquido se introduzca en el molde en un régimen turbulento, implica el atrapamiento de los gases presentes en el interior dando lugar a los poros. Normalmente, dicha porosidad se suele encontrar en las zonas más críticas, es decir, en los cambios de sección y en las zonas más gruesas de la pieza. La presencia de los citados poros se traduce en la imposibilidad de aplicar tratamientos térmicos a las piezas finales, ya que dicho proceso propiciaría la existencia de gases ocluidos que nuclearían, formarían ampollas y burbujas provocando deformaciones en las piezas y su consiguiente pérdida de forma.

La aleación AA 380 en concreto, contiene elevadas cantidades de silicio y de cobre lo que hace que sea una aleación complicada de tratar térmicamente, incluso de anodizar.

2.1.3.- Proceso de moldeo Semi Solid Rheocasting

El interés de técnicas como la inyección por moldeo de aleaciones de aluminio en estado semisólido va en aumento. En dichas técnicas, la mayor viscosidad de la aleación metálica debido a la coexistencia de una fase líquida y una fase sólida esferoidal, mejora el llenado de la cavidad en condiciones de flujo laminar, lo que facilita la eliminación de la porosidad provocada por las burbujas de gas atrapado en la pieza. Un menor porcentaje de porosidad, debido a que el material es inyectado en estado semisólido disminuye la contracción durante la solidificación, y en consecuencia, una disminución de la cantidad de gas atrapado a presión en la pieza, permite la posibilidad de realizar tratamientos térmicos sobre los componentes producidos que pueden incrementar su resistencia mecánica o su límite elástico.

Dentro de estos procesos, el que mayor interés está suscitando en el mundo de las empresas dedicadas a trabajar con el material en estado fundido, es el *Semi Solid Rheocasting*. La razón de que esto sea así, es la fácil adaptación de la maquinaria existente en dichas industrias a la nueva tecnología necesaria en los procesos semisólidos, ya que otorga la posibilidad de utilizar maquinaria ya instalada, disminuyendo sensiblemente la inversión necesaria.

De la realización de un estudio de costos, se desprende que el conformado en estado semisólido, debido a factores como el ahorro energético, la prolongación de la vida útil del molde, la capacidad de conformar secciones delgadas con el consecuente ahorro en masa y la posibilidad de sometimiento a tratamientos térmicos más baratos, entre otros, se posiciona como un proceso altamente competitivo y con cualidades únicas para la conformación de componentes para el sector de la automoción. Por otro lado, en el

campo de las inversiones, considerando el agregado de una estación SSR a un proceso de inyección en funcionamiento, se precisa de una inversión que podrá ser recuperable en pocos meses. [Rodr 07]

2.1.4.- Otros procesos alternativos

Es por ello, que se presenta la necesidad de realizar estudios similares de otras aleaciones de aluminio diferentes a las nombradas anteriormente, para ampliar el abanico de posibles materiales con los que se puedan producir componentes a través de los procesos de fabricación más novedosos, como por ejemplo Sub-líquidus casting.

Esta técnica combina el diseño del equipo y la utilización de aditivos afinadores de grano, con un procesado simple del metal fundido mediante un cuidadoso control de temperatura. Se obtienen productos con características equivalentes a las de los productos conformados en estado semisólido SSM, a partir de lingotes de Rheocasting, y los costes son ligeramente superiores al moldeo convencional de alta presión.

Una máquina de 100 Tm, puede inyectar hasta unos 12 Kg de aluminio. Son máquinas de inyección vertical, y la partición del molde es horizontal. El material entra directamente del horno de mantenimiento o fusión a la máquina de inyección. El material líquido se introduce en la máquina de inyección a baja temperatura, próxima a la temperatura requerida para la conformación en estado semisólido y, en poco tiempo, mediante el control de la temperatura y la adición de afinantes de grano (TiB o SiB), se forma el lodo. Éste se introduce en el molde por uno o varios canales de inyección. Las condiciones óptimas de temperatura de inyección están entre 1 y 2 °C por encima de la temperatura liquidus, aunque en la práctica se realiza a unos 5-10 °C por encima de la temperatura de solidificación. Los mejores afinantes son titanio-boro (5/1) y SiB₂.

La máquina THT emplea un canal de inyección de gran diámetro y corto recorrido. Esto permite mayor productividad, y un control más estricto de la temperatura del metal, necesario para el procesado del lodo. Asimismo, reduce la velocidad de llenado, y de este modo se reducen las presiones al final de cada inyección.

El concepto de THT-SLC no requiere un equipo de preparación previa del lingote ni un tiempo de procesado fuera de la máquina de moldeo. Las microestructuras obtenidas con esta técnica son las propias de los procesos de SSM. Cuando en el proceso se utilizan afinadores de grano, se consiguen tamaños de glóbulo inferiores a 75 micras; cuando se realiza con super-afinadores de grano, se consiguen tamaños de hasta 25

micras. Las propiedades mecánicas, conseguidas en estos casos, son comparables e incluso superiores a las obtenidas cuando se utilizan lingotes MHD.

2.1.5.- Revisión de las aleaciones de moldeo

2.1.5.1.- Aleaciones de Magnesio

Las aleaciones de magnesio se suelen colar a una temperatura de 750 °C evitando en lo posible las interrupciones durante la colada, ya que el magnesio en estado líquido tiene una gran afinidad con el oxígeno y el nitrógeno.

El magnesio es de todos los metales industriales, el que presenta mayor contracción al solidificar. Esto hace que las aleaciones de magnesio sean propensas a presentar microrechupes. La citada contracción junto con los elevados intervalos de solidificación hacen que se puedan originar grietas durante el paso por la zona pastosa (liquidus-solidus) si hay restricciones a la libre contracción de la aleación.

Las aleaciones de magnesio más utilizadas son las Mg-Al, Mg-Zn. Las aleaciones de este grupo llevan generalmente zinc que tiene por objeto elevar las características mecánicas y mejorar la colabilidad de las mismas. Asimismo, se les suele añadir un pequeño porcentaje de manganeso, que tiene por objeto mejorar su resistencia a la corrosión. Estas aleaciones de magnesio con aluminio, zinc y manganeso son muy empleadas, principalmente en el sector aeroespacial.

Por el gran intervalo de fusión que tienen estas aleaciones, las hace muy propensa a una serie de microdefectos (microporosidades, microcontracciones,...), que originan dificultades de moldeo si se quieren obtener piezas completamente idóneas.

2.1.5.2.- Aleaciones de Cobre

Son un material relativamente caro si se compara con otras aleaciones para moldeo, pero es un tipo de aleación con una gran versatilidad y con aplicación en muchos campos.

Se pueden encontrar aleaciones de cobre para moldeo con un rango muy amplio de propiedades mecánicas, además presentan una adecuada conductividad tanto térmica como eléctrica y buena resistencia frente a corrosión.

Existen diversas aleaciones dentro del grupo de las aleaciones de cobre, como por ejemplo, Cobre, Latones, Latones rojos, Latones semirojos, Latones amarillos, Bronces, Bronces de aluminio y cuproníqueles. La principal diferencia entre los citados

materiales es el contenido en cobre y de elementos aleantes como el zinc. Cuanto mayor sea el contenido en zinc, peor comportamiento frente a corrosión.

Los bronce de aluminio, presentan buena resistencia a la corrosión en agua de mar y ácidos diluidos, teniendo a su vez una buena resistencia al desgaste, como es el caso de los cuproníqueles.

2.1.5.3.- Aleaciones de Zinc

Las aleaciones de zinc para moldeo más empleadas son los zamaks. Estas aleaciones se emplean en la obtención de piezas por inyección a presión en grandes volúmenes con alta precisión de detalles. Los sectores que más demandan estas aleaciones además de la automoción, el de iluminación y electrónica.

2.2.- Procesos de acabado

En la actualidad, existen muchas opciones encaminadas a la resolución de problemas que puedan presentarse con los materiales obtenidos mediante procesos de inyección a alta presión. La mayor dificultad reside en la correcta elección de las mismas, y en escoger la que mejor se adapte a las necesidades particulares de cada problema.

Las aleaciones de aluminio, además de la peculiaridad de “auto-recubrirse” que presenta, no muestra ningún problema a la hora de poder depositar diferentes recubrimientos.

2.2.1.- Anodizado de aleaciones de moldeo

Una posible solución que mejoraría las propiedades finales de los componentes, pudiendo modificarlas desde el propio proceso de fabricación sin tener que realizar posteriormente ningún tipo de variación, es inyectar el material en estado semisólido. De este modo, se facilitan tratamientos que se podrían aplicar una vez obtenida la pieza, ya que al variar la microestructura de la aleación en el momento de ser introducido en el molde, favorece este tipo de tratamientos.

Precisamente, debido al alto contenido en cobre y silicio de la aleación antes mencionada (AA-380), los estudios que se han realizado hasta el momento acerca de las tecnologías emergentes en los procesos de conformado, se han llevado a cabo utilizando las aleaciones A-356 y A-357. Estas aleaciones contienen entorno a un 7 % de silicio y la cantidad de cobre no supera el 0,01 %.

La persona más influyente en el mundo de la investigación de aleaciones en estado semisólido, es Helen Atkinson [Atki 10]. En sus numerosos trabajos se ha dedicado al estudio de las aleaciones de aluminio A-356 y A-357. De sus estudios se deduce, que el proceso de conformado que mejores resultados presenta en comparación con los demás procesos de fabricación que basan su funcionamiento en el uso de las aleaciones en estado semisólido es el proceso denominado SSR, ya que con el resto se obtienen peores resultados en cuanto a propiedades mecánicas se refiere y resultan más caros. Por otro lado, a la hora de realizar una comparativa entre los procesos tradicionales de inyección por moldeo y las tecnologías más recientes, concluye que las últimas se deberían de tener muy en cuenta, puesto que se obtienen mejoras en las propiedades mecánicas derivadas de la microestructura globular, aportando mayor resistencia frente a corrosión y facilitan posteriores posibles tratamientos al producto final.

A nivel estatal, los investigadores que más trabajos han publicado acerca de las aleaciones de aluminio-silicio en estado semisólido, son Antoni Forn, M^a Teresa Baile y Sergi Menargues [Forn 07]. En este caso, también han basado sus estudios en el uso de las aleaciones A-356 y A-357, obteniendo conclusiones similares a las logradas por Helen Atkinson.

En la presente tesis doctoral, se ha variado la aleación y se ha estudiado una aleación de aluminio que contiene un 9 % de silicio y un 3 % de cobre. Además de investigar una aleación diferente y la influencia de los procesos de fundición y conformado en las propiedades mecánicas y comportamiento frente a corrosión de la misma, se ha aplicado un tratamiento de anodizado a pesar de ser una aleación rica en cobre y en silicio. Se ha realizado dicho tratamiento con la intención de superar las dificultades existentes en el sector metalúrgico a este respecto y aportar soluciones.

Por otro lado, el aluminio es un elemento que al entrar en contacto con el oxígeno, crea una capa de óxido de aluminio, el cual, lo protege de los agentes externos. Uno de los recursos que las industrias metalúrgicas tienen a su disposición para el aprovechamiento de esta característica, es el anodizado.

Se denomina anodizado al proceso electrolítico de pasivación u oxidación forzada, utilizado para incrementar el espesor de la capa natural de óxido en la superficie de piezas metálicas. Por medio de este proceso el aluminio forma una capa protectora de óxido de aluminio sobre la superficie del aluminio base.

La capa se consigue por medio de procedimientos electroquímicos, y proporciona una mayor resistencia y durabilidad del material. Dicha capa depende principalmente del

electrolito, la corriente eléctrica aplicada, de la temperatura del baño y de la duración del tratamiento.

2.2.2.- Recubrimientos

En el sector de la automoción, una de las soluciones más recurrente suele ser la aplicación de recubrimientos a las piezas.

Existe una extensa gama de recubrimientos industriales que son aplicados mediante diversos procesos y que proporcionan una alta protección frente a los agentes externos.

Con frecuencia, la mejor estrategia de la que se dispone para el control de la corrosión en un metal activo es la aplicación de un recubrimiento protector sobre su superficie, lo cual en muchas ocasiones no solo tiene una finalidad de protección sino también decorativa. Así, tenemos que la mayoría de las estructuras y productos de aluminio están recubiertos por una o más capas de otros metales o de pintura.

La mayor parte de los recubrimientos metálicos se llevan a cabo por electrodeposición, aunque la técnica conocida como *hot-dipping* es todavía muy utilizada para la producción de acero galvanizado. Esta técnica consiste simplemente en sumergir el metal a proteger en el metal protector que se encuentra en estado líquido, para retirarlo más tarde con una capa de este último, que solidifica al enfriarse. También son de interés los conocidos como recubrimientos de conversión, en los que el propio sustrato metálico participa formando su propio recubrimiento.

El método más ampliamente usado en la protección contra la corrosión metálica es la aplicación de recubrimientos orgánicos poliméricos, frecuentemente descritos como pinturas

El modo en que los recubrimientos poliméricos protegen al metal frente a la corrosión se compone de tres efectos fundamentales.

- Efecto barrera, pues dificulta el acceso del oxígeno y del agua a la superficie metálica, con lo cual inhiben el proceso catódico, y con ello el anódico, es decir la disolución del metal. Este efecto, sin embargo, está limitado por el hecho de que todas las películas orgánicas son permeables en cierto grado a los agentes químicos causantes de la corrosión, que no sólo se difunden a través de los poros o defectos de la película polimérica, sino también a través de su propia masa.

- Efecto inhibitor, pues es posible dispersar en su estructura pigmentos, por lo general de naturaleza inorgánica, que inhiben de algún modo la reacción de corrosión. Estas especies pueden actuar promoviendo el mantenimiento de películas superficiales de óxidos sobre el metal, o bien mediante la formación de compuestos insolubles como resultado de su reacción con productos o subproductos del aglutinante.
- Efecto de protección catódica, pues ciertas pinturas contienen pigmentos metálicos que actúan como ánodo de sacrificio, en beneficio del metal al que protege, que actúa como cátodo.

Con los recubrimientos se pretende aislar al sustrato a proteger del medio exterior, de forma que no exista contacto físico entre ambos. Las pinturas, empleadas como recubrimiento, en general, permiten en mayor o menor medida el paso de la humedad y del oxígeno a través de sus capas porosas. Este inconveniente ha sido el mayor obstáculo que ha encontrado la industria de la pintura para conseguir una protección total y permanente de los sustratos. Por tanto, la investigación en el campo de la protección por medio de pinturas, se ha orientado fundamentalmente a conseguir mejores y más aislantes resinas y pigmentos con mayor poder de cubrimiento y por lo tanto de protección anticorrosiva. La *quasi* impermeabilización se consigue de forma tradicional, aplicando varias capas sucesivas de forma que la última cubra los poros de la anterior, y de forma más actual con resinas de última generación apoyados con los pigmentos. Estos son partículas sólidas finísimas con tamaños que oscilan entre 0.1 y 0.5 micrones, que se distribuyen homogénea y paralelamente a lo largo de toda la superficie de manera que dificulta el paso del oxígeno y de la humedad en su camino hacia el sustrato.

Los recubrimientos orgánicos conforman tres grandes grupos: las pinturas, los barnices y las lacas, dependiendo de la composición del vehículo, del disolvente y de los pigmentos utilizados.

Como definición general de pintura puede aceptarse, la de que es un líquido, pasta o polvo, compuesto por una sustancia orgánica llamada vehículo que contiene en suspensión partículas extraordinariamente finas de óxidos metálicos o sales inorgánicas llamadas pigmentos. Esta mezcla, con la ayuda de un disolvente, es susceptible de aplicarse a un sustrato en capas de poco espesor, donde por un proceso físico-químico se transforma en una capa sólida que protege y decora al sustrato. Una vez la película

seca y completamente curada puede dársele el nombre de recubrimiento y puede considerarse formando parte del sustrato.

Se define el barniz como una disolución coloidal de aceites, resinas y una sustancia filmógena. Son películas siempre transparentes, por el hecho contrario a las pinturas de no contener pigmentos.

Como tercer grupo se encuentran las lacas que se diferencian por ser resinas disueltas en una sustancia filmógena y volátil, pudiendo contener o no, los pigmentos. Se caracterizan por la formación de la película sólida por medio de un mecanismo de evaporación del disolvente.

Por último puede considerarse como una particularidad de un determinado tipo de pintura que tiene la propiedad de formar una película perfectamente lisa en un tiempo de curado significativamente inferior al de las pinturas ordinarias.

Teniendo en cuenta que la función principal de un recubrimiento es la de separar dos materiales altamente reactivos, el sustrato y el medio ambiente, utilizando una barrera física con el fin de evitar o retrasar el inevitable hecho de que se produzca la reacción química de oxidación, es necesario estudiar desde el punto de vista físico y químico las sustancias que van a realizar ese trabajo y su mecanismo de acción.

Estas sustancias llamadas pinturas, son las encargadas de formar los recubrimientos, una vez que han curado sobre el sustrato. Fundamentalmente están compuestas de una resina denominada también ligante o aglutinante y que consiste en el vehículo no volátil, y un disolvente, que es el vehículo volátil, y ambos forman la parte líquida de la pintura y finalmente un pigmento o mezcla de pigmentos que forman la parte sólida. En la fase final del proceso de fabricación se la agregan otro tipo de sustancias en fase sólida o líquida denominadas aditivos cuya misión es la de conseguir determinadas propiedades para mejorar las características de la pintura.

3.- METODOLOGÍA

3.1.- Preparación de muestras

El material escogido para el presente estudio se trata de la aleación de aluminio AA 380, conocida como L-2630 según norma UNE.

La importancia de haber elegido esta aleación en concreto radica en su composición química. En el caso de la aleación AA 380, el porcentaje en cobre es del 3-4 % frente al 0,01 % de las demás aleaciones comerciales. Además, dicha aleación, es una de las más demandadas por el sector de la automoción por su alto contenido en silicio y en cobre dentro de las aleaciones ligeras. Las industrias dedicadas a la fundición de metales por lo general, prefieren producir componentes con una cantidad sensiblemente menor de silicio y que contengan cobre en proporciones casi inexistentes, pues de este modo logran mantener buenas condiciones de colabilidad y los componentes finales son susceptibles de tratar térmicamente. El alto porcentaje en cobre y sobre todo en silicio presenta ciertas limitaciones para sus aplicaciones posteriores.

A su vez, al establecer una comparativa entre procesos de fabricación que parten del uso de materiales en diferentes estados de la materia, como son el estado líquido (HPDC) y el estado semisólido (SSR), es una aleación de gran interés puesto que se establecería la idoneidad de la misma a la hora de poder producir componentes mediante un proceso emergente en el sector, además de mejorar sus propiedades finales.

A los componentes fabricados por medio del proceso tradicional de inyección a alta presión se les ha aplicado un recubrimiento polimérico, para establecer junto con el recubrimiento que aporta el anodizado, al grado de protección de los mismos y la posible influencia en las propiedades estudiadas.

En la tabla-27, se puede observar la composición química de la aleación AA 380 que define la norma.

Tabla-27. Composición (% en peso) de la aleación AA 380 según norma.

Si	Cu	Zn	Mg	Fe	Mn	Ni	Sn	Al
7,5-9,5	3-4	0-3	0-0,1	0-1,30	0-0,5	0-0,5	0-0,35	Resto

3.1.1.- Muestras obtenidas mediante el proceso de inyección a alta presión.

Las muestras fundidas mediante el método tradicional de inyección a alta presión han sido realizadas en una empresa externa dotada de los medios necesarios, debido a la imposibilidad de acceder personalmente a dichos medios para la fabricación de componentes mediante fundición.

Posteriormente, la composición química de las muestras ha sido determinado mediante un análisis de espectrometría de masas, para verificar que se ajusta a los parámetros necesarios para la consecución del presente estudio. En la siguiente tabla se muestra la composición química de los componentes obtenidos (tabla-28).

Tabla-28. Composición química de la aleación AA380 (% en peso) obtenida mediante el proceso HPDC.

Si	Cu	Zn	Mg	Fe	Mn	Ni	Sn	Al
8,76	2,74	0,76	0,11	1,14	0,15	0,07	0,01	Resto

Una vez comprobada la adecuación de la aleación a los contenidos de silicio y cobre especificados y contrastar que dicha composición química cumplía con la normativa establecida para las aleaciones de la serie 2000, se procede a realizar los trabajos de mecanizado.

El mecanizado de los componentes ha sido distribuido en tres etapas. En la primera de ellas, se han obtenido las muestras necesarias para la ejecución de los ensayos acelerados de corrosión, cuyas dimensiones se especifican en la figura-48. En la segunda, han sido mecanizadas las probetas para la realización de los diferentes ensayos mecánicos, las cuales se detallan en las figuras-35 y 38. Por último, en la tercera etapa, se han mecanizado muestras de menor tamaño para realizar el estudio microscópico y así poder observar la microestructura que presentan los componentes fabricados mediante el proceso tradicional y a su vez se han cortado muestras de mayor tamaño para efectuar el proceso de anodizado y posterior ensayo de impedancia electroquímica.

3.1.2.- Muestras obtenidas mediante el proceso de moldeo *Semi Solid Rheocasting*.

En esta ocasión, como sucediera con las muestras obtenidas mediante el proceso de fabricación anterior, los componentes fabricados por medio del proceso de moldeo *semi*

solid rheocasting han sido fabricados en una empresa externa. Debido a que el proceso no está instalado aún en las empresas fundidoras del entorno, se ha optado por una empresa estatal con experiencia en el sector.

Las muestras facilitadas, han sido sometidas de nuevo a un análisis de espectrometría de masas, para verificar que la composición química de las muestras obtenidas por el proceso SSR son similares a las fabricadas por el proceso HPDC. Dicha composición se muestra en la tabla-29.

Tabla-29. Composición química de la aleación AA380 (%en peso) obtenida mediante el proceso SSR.

Si	Cu	Zn	Mg	Fe	Mn	Ni	Sn	Al
8,61	2,35	1,12	0,35	0,93	0,22	0,08	0,02	Resto

Las etapas que constituyen el proceso del mecanizado han sido idénticas a las desarrolladas con las muestras obtenidas a través del proceso de inyección a alta presión.

3.2.- Caracterización metalográfica

Se ha hecho uso de la microscopía óptica para observar y determinar la microestructura de los materiales, analizar su contenido en microconstituyentes (segregación, precipitados) y estudiar el tamaño de grano, forma y distribución del grano.

Para llevar a cabo este análisis en la microscopía óptica, se preparan previamente las muestras extraídas a tal efecto.

3.2.1.- Preparación de probetas metalográficas

La preparación con pulido mecánico se realiza en cuatro etapas: Corte de probetas, empastillado de las muestras de interés, preparación de la superficie en dos tiempos a) Desbaste con disco de esmeril y b) Pulido con diferentes polvos de diamante con granulometría de 3 y 1 μm y por último el ataque químico.

3.2.1.1. Corte de las probetas:

Para el corte de la superficie a pulir, se emplea la cortadora de baja velocidad y disco de diamante de la casa Buehler.



Figura-29. Fotografía de la cortadora Buehler.

3.2.1.2. Empastillado:

Las muestras a estudiar en el microscopio se “empastillan” para facilitar su manejo en el pulido y procesos posteriores.

Para esta operación se ha utilizado una empastilladora Struers LaboPress-3 (figura-30) y resina Specifast Struers (resina acrílica transparente termoplástica). La pastilla resultante, es un cilindro de 31,5 mm de diámetro y una altura de entre 10 y 15 mm.



Figura-30. Fotografía de la empastilladora Struers.

3.2.1.3. Preparación de la superficie:

La preparación de la superficie consta de dos fases: desbaste y pulido.

- a) Desbaste con discos de esmeril:

El primer paso de la preparación de la superficie es el desbaste, que se realiza utilizando discos de papel de carburo de granos 180, 320, 400, 600 y 1200. Durante la operación, se refrigeran con agua el papel abrasivo y las probetas.

b) Pulido con polvo de diamante.

El pulido se realiza mediante uso de paños especiales a los que se aplican suspensiones de diamante de 3 y 1 μm . Los paños y las probetas se lubrican con aceites especiales.

Estas operaciones de desbaste y pulido se efectúan en la pulidora Struers TegraPol-11, que se observa en la figura-31. La pulidora tiene alojamiento simultáneo de tres probetas.



Figura-31. Fotografía de la pulidora Struers.

3.2.1.4. Ataque químico:

El ataque consiste en someter a la superficie del metal pulido a la acción de un reactivo químico con objeto de revelar la estructura para el examen metalográfico.

Los reactivos empleados en la observación de los microconstituyentes o fases no disueltas, aparecen en las tablas 1 y 5 del capítulo “Metallographic Practices” del libro “Aluminum. Specialty Handbook” ASM.

Tabla-30. Reactivos utilizados en el estudio microscópico.

NOMBRE	COMPOSICIÓN	REFERENCIAS
Reactivo Barker	4 a 5mL de ácido fluobórico (50%) en 200mL de agua destilada.	Reactivo 5 de la tabla 5
Reactivo HF	FH 0,5% (ataque micrográfico)	Reactivo 1 de la tabla 5

Una forma de visualizar el grano en el aluminio puro y sus aleantes, es la utilización del ataque electrolítico conocido como ataque Barker. Este proceso consiste en un anodizado de la superficie de la probeta con una tensión de 25 V y un tiempo de permanencia de 2 o 3 minutos. El electrolito tiene la composición que aparece en la tabla-30.

Los granos se revelan por la formación de una capa de óxido epitáxico con la orientación de los granos subyacentes. Al observar al microscopio con la iluminación de la luz polarizada, se ven los granos con diferentes tonos de blanco al negro o con diversos colores con el empleo de un filtro de retraso de la onda luminosa ($1/4\lambda$).

3.2.2.- Microscopía óptica

El microscopio óptico existente en el Laboratorio de Materiales de la Universidad, es un OLYMPUS BX 60. Puede observarse en campo claro, campo oscuro y luz polarizada. Está dotado de cámara fotográfica digital y para la obtención y gestión de las microfotografías va acoplado a un ordenador.

El software ANALYSIS, permite el tratamiento de imágenes y microscopía cuantitativa.

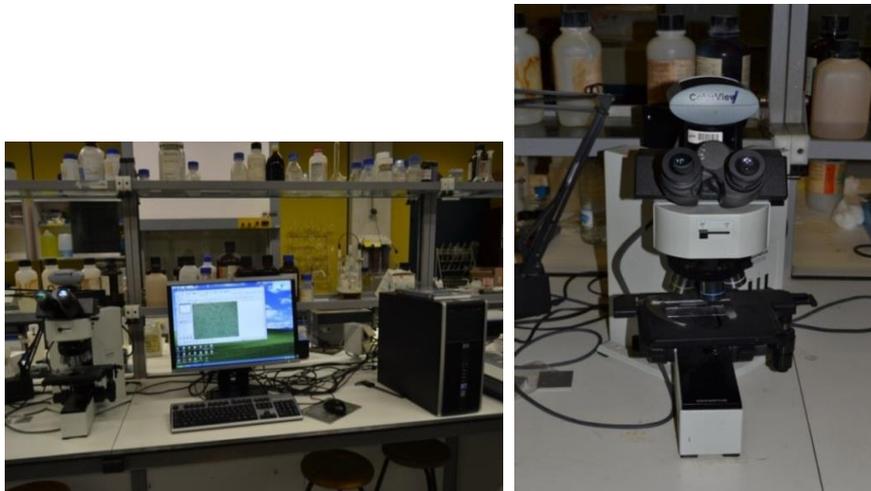


Figura-32. Fotografía del microscopio óptico del laboratorio.

3.2.2.1.- Especificaciones

Microscopio de luz reflejada

Aumentos de los objetivos: 5X, 10X, 20X, 50X y 100X

Iluminación: Campo claro y Campo oscuro

Cámara digital

3.2.2.2.- Determinación micrográfica del tamaño de grano aparente:

La determinación micrográfica del tamaño de grano aparente en aluminio se realiza de acuerdo con lo establecido en la norma UNE-EN ISO 643 para los aceros.

Esta norma permite el empleo del método planimétrico o el del segmento interceptado.

El software ANALYSIS, dispone de los dos sistemas.

3.2.3.- Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido que se ha utilizado para realizar el estudio de las muestras ha sido el modelo JSM-5610LV. Este microscopio, estima el porcentaje atómico de cada componente en la aleación creada, con lo que se puede conocer con exactitud la composición de las muestras. También se pueden obtener imágenes de alta resolución, lo que permite examinar las características microestructurales de las muestras con mayor claridad.



Figura-33. Microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV.

En la figura-33, se observa el microscopio electrónico de barrido utilizado en el estudio de las muestras en el presente trabajo.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido. Mientras, un detector, cuenta el número de electrones secundarios de baja energía por cada punto de la superficie

Las dos grandes ventajas del microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen.

Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo impacto de los electrones, el más importante en SEM es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía, permitiendo por tanto formar imágenes tanto con electrones secundarios como retrodispersados. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente altamente energético. Estos electrones, al ser de baja energía (hasta 5 eV) vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes pudiendo escapar de la muestra tan solo los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Debido a esto, las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra, que es precisamente lo que representa interés en este estudio.

Las muestras para estudio en el microscopio SEM, son muestras “masivas” y pueden estudiarse con o sin preparación previa. Si no están empastilladas y si la muestra es metálica, pueden introducirse en la cámara del microscopio por obtenerse el paso de corriente eléctrica entre muestra y pletina de apoyo. Si están empastilladas, se recurre a aplicar pastas conductoras para conseguir ese contacto eléctrico.

Como en el caso del presente trabajo, se trata de una aleación de aluminio, se introduce directamente en la cámara, pero antes se recubren las muestras con plata para evitar que impurezas como polvo u otras, interfieran en el estudio de las mismas. Las muestras que se han estudiado con el microscopio electrónico de barrido, han sido las probetas ensayadas a tracción y ensayadas a impacto con el péndulo de Charpy. De este modo, se ha podido ver la superficie de fractura y se han podido establecer diferencias entre los materiales obtenidos mediante distintos procesos de fabricación. Además, las observaciones se han llevado a cabo con un microscopio electrónico de barrido dotado de sonda EDX, esto significa, que se han podido realizar microanálisis en aquellas zonas interesantes en las que se ha creído necesario. Estos microanálisis se realizan mediante fluorescencia de rayos X, y sirven para conocer de un modo orientativo, la composición química de una zona determinada.

Este dispositivo se ha usado para hacer microanálisis y micrografías a la aleación.

3.3.- Caracterización mecánica

El efecto de la utilización de diferentes procesos de producción del material se verifica mediante la realización de ensayos de tracción, dureza y ensayo de impacto con péndulo de Charpy.

3.3.1.- Ensayo de dureza

Los ensayos se han efectuado según la norma UNE 7-423-84 Parte 1, para ensayos de dureza con el sistema Rockwell B y se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

La máquina escogida para realizar las medidas de dureza ha sido el durómetro que se muestra en la figura-34, es un durómetro de la marca Centaur RB2 para escalas Rockwell, Brinell, Vickers y Knoop.



Figura-34. Fotografía del microdurómetro Mitutoyo

3.3.2.- Ensayos de tracción

3.3.2.1.- Preparación de las probetas de tracción

Los ensayos de tracción se llevan a cabo siguiendo lo estipulado en la norma UNE- EN 10002-1: 2001, Materiales metálicos. Ensayo de tracción. Parte 1: Método de ensayo a

temperatura ambiente. En esta norma, se especifica el método de ensayo de tracción a temperatura ambiente de materiales metálicos. Asimismo, determina claramente la geometría, medida y proporcionalidad entre las diferentes dimensiones de las probetas a ensayar.

Las probetas empleadas se adecúan a lo especificado en la norma citada. La figura-35 representa el croquis de la probeta de tracción. El alargamiento a la rotura en el ensayo de tracción se obtiene por marcado en la probeta de una longitud $L_0 = 50$ mm y se expresa en %.

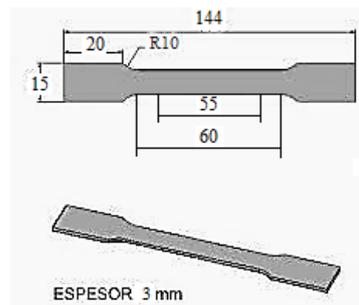


Figura-35. Croquis de las probetas de tracción ensayadas.

3.3.2.2.- Procedimiento para los ensayos de tracción

Los parámetros más importantes que se obtienen con el ensayo de tracción son, la resistencia máxima a tracción (R_m), el límite elástico ($R_{p0,2}$) y el alargamiento a la rotura ($A\%$). Para determinar las características señaladas, se somete una probeta a un esfuerzo de tracción uniaxial hasta la rotura.

Se empleó una máquina de ensayos de tracción y compresión electromecánica de doble husillo EM2/200/FR fabricada por Microtest S.A. Esta máquina cubre un amplio rango de velocidades de aplicación de carga. Permite la aplicación de una fuerza máxima de 5 a 40 kN, según se emplee una u otra de las dos células de carga de las que dispone.

La carga se aplica mediante un sistema de doble husillo. El puente inferior es móvil y se acciona mediante un husillo de bolas, que está controlado por un motor de corriente continua. Este sistema electromecánico incorpora un transductor de fuerza (célula de carga) que proporciona una medida del esfuerzo aplicado. El control, medida y registro de datos se efectúa por ordenador. La figura-36 reproduce una fotografía de la misma.



Figura-36. Fotografía de la máquina de tracción del laboratorio.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo a una velocidad constante de 10 N/s. Esta velocidad se escoge para que el ensayo dure 2-3 minutos. Esta velocidad cumple con la Norma EN 10002 -1:2001 del ensayo de tracción.

3.3.3.- Ensayo de impacto

Los ensayos de impacto se realizan para valorar la resistencia de los materiales frente a cargas de impacto y determinar su tendencia a la rotura frágil. Entre los ensayos de esta índole, los más conocidos y estandarizados son los de impacto a flexión con muestras ranuradas. La velocidad de deformación en caso de los ensayos dinámicos supera en varios órdenes la velocidad de deformación en los ensayos estáticos.

Los ensayos de impacto a flexión se realizan con el péndulo para ensayos de impacto instrumentado Instron-Wolpert, con una energía que sobrepasa los 300 J.



Figura-37. Fotografía del péndulo de Charpy.

3.3.3.1.- Preparación de las probetas de impacto.

Se ensayan tres probetas por cada material para obtener al final una media con las tres. Las dimensiones de las probetas cumplen con las probetas normalizadas según norma ASTM E23-72. A continuación se muestran las dimensiones de las probetas:

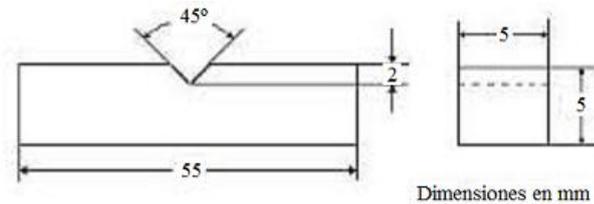


Figura-38. Croquis de las probetas Charpy ensayadas.

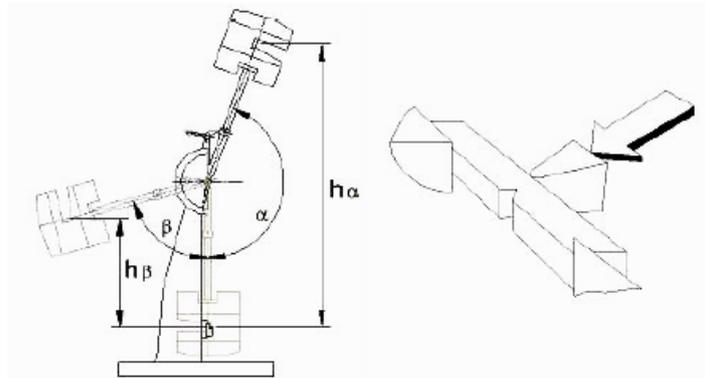


Figura-39. Esquema del procedimiento del ensayo.

3.3.3.2.- Procedimiento para los ensayos de impacto.

La muestra se coloca horizontalmente en un patrón especial que garantiza estrictamente la posición de la incisión (ranura, entalla) en parte media del vano entre los apoyos. El impacto se aplica desde el lado opuesto a la incisión, en el plano perpendicular al eje longitudinal de la muestra. El péndulo se fija en la posición superior inicial a la altura h_{α} de 1,6 m, lo que corresponde a una velocidad del cuchillo del péndulo, en el momento del impacto de 5,6 m/s. Luego la uña de fijación se retira, el péndulo cae libremente por efecto de su propia gravedad aplicando un impacto a la muestra, que la encorva y destruye elevándose en relación al eje vertical del péndulo de Charpy en un ángulo β . Este ángulo es tanto menor, cuanto mayor es la energía aplicada en el proceso por el péndulo para la deformación y destrucción de la muestra.

Por medio de la escala, se mide el ángulo de elevación del péndulo y directamente se lee la energía consumida en el proceso (la escala del indicador está graduada en kilopondios por metro).

El estándar ASTM E23-72 define el ensayo de barras ranuradas al impacto como un ensayo mediante el cual se observa el comportamiento del metal cuando está sujeto a la aplicación de una carga única que genera un estado de esfuerzos multiaxial asociado a la ranura, en conjunto con altos ratios de carga y algunos casos altas y bajas temperaturas.

3.3.3.3.- Procedimiento para probetas con ranura

Para realizar el ensayo de impacto en barras ranuradas se procede de la siguiente forma:

1. Se pesan las probetas
2. Sin instalar probeta alguna se eleva el péndulo y se engatilla, para ser liberado. Se deja que el péndulo realice unos cuantos vaivenes y se detiene. Se anota la energía gastada en ese proceso.
3. Se instala la probeta en los apoyos, se engatilla y suelta el péndulo, produciéndose la rotura de la probeta. Una vez se detiene el péndulo se anota la energía aplicada en el proceso.
4. Se realiza en cálculo de la energía invertida en la rotura de la probeta.

3.4.- Corrosión

3.4.1.- Técnicas electroquímicas

3.4.1.1.- Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para los ensayos electroquímicos comienza con el desbaste de las muestras mediante la ayuda de la pulidora metalográfica y los discos de esmeril de papel de carburo, cuyas granulometrías son de 600, 800 y 1200. A lo largo del proceso, tanto los discos, como las probetas, son refrigerados con agua. Finalmente, las muestras se limpian con etanol y se secan.

A continuación, las muestras se unen a una superficie adherente, que tiene como función delimitar la superficie de contacto, en este caso de un 1 cm^2 , entre la muestra y la disolución que provoca su corrosión.



Figura-40. Superficie adherente que delimita la superficie de contacto.

El contenedor de metacrilato, con el electrodo de referencia, que contiene la disolución salina se adhiere a la misma superficie. Para que el sellado sea el adecuado y no se produzcan fugas, se utiliza un adhesivo bicomponente de base epoxídica (Araldit de Ceys), que se extiende alrededor de la base del cilindro de metacrilato.

3.4.1.2.- Medio y condiciones de ensayo

Antes de proceder a la conexión de la muestra al potencióstato, se lleva a cabo el montaje del circuito. Para ello, se llena el recipiente de metacrilato con una disolución de NaCl al 3,5 % y se introduce el electrodo de referencia, en este caso, un electrodo de calomelanos, como el que se muestra a continuación:



Figura-41. Electrodo de referencia.

En la imagen superior, se aprecia un hilo de platino enrollado en el electrodo, que se utiliza a modo de contraelectrodo.

A continuación se muestra el montaje de la celda electrolítica utilizada durante el ensayo electroquímico:

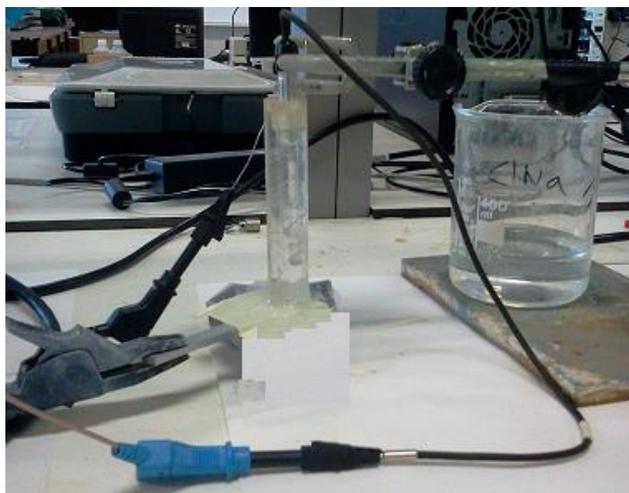


Figura-42. Celda electrolítica utilizada en el ensayo.

Tabla-31. Tabla explicativa de las conexiones realizadas en la celda electrolítica.

• Electrodo de trabajo a la probeta de AA 380	Probeta de AA 380
• Electrodo de referencia	Electrodo de Calomelanos
• Contraelectrodo	Hilo de platino

La conexión al potenciostato se ha llevado a cabo de la misma forma en todos los casos, se ha realizado tal y como se muestra a continuación:



Figura-43. Montaje de la célula electrolítica y la conexión al potenciostato.

3.4.1.3. Curvas de polarización

El aluminio tiene buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, incluso a temperaturas relativamente altas y en muchos medios acuosos. Es muy activo, como se deduce de su posición en la serie electroquímica de potenciales normales, pero se pasiva rápidamente por la exposición al agua o al aire.

La capa pasiva originada por exposición al aire está constituida por óxido de aluminio hidratado y tiene un espesor entre 20 y 100 Å. En muchos medios oxidantes, si se daña la capa pasiva vuelve a regenerarse rápidamente.

El comportamiento frente a la corrosión del aluminio es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal, muchas de las cuales, a excepción del magnesio, tienden a ser catódicas con relación al aluminio. El aluminio se corroe con mayor rapidez en medios ácidos o en álcalis que en medio neutro. La velocidad de corrosión en medios ácidos y básicos depende de la naturaleza del anión. En general, el aluminio resiste bien a la corrosión en los siguientes medios: NH_4OH , ácido acético y muchos ácidos orgánicos, ácidos grasos, ácido nítrico >80%, agua destilada, atmósfera no marina, azufre y atmósferas sulfurosas y gases refrigerantes sulfurados. Por el contrario, la resistencia a la corrosión del aluminio es baja en: ácidos fuertes (tales como HCl , HBr , H_2SO_4 y HF), álcalis, mercurio y sus sales, agua de mar, aguas con iones de metales pesados, disolventes clorados y alcoholes a temperaturas elevadas.

Factores ambientales tales como la temperatura o la turbulencia de la disolución pueden provocar un mayor efecto en la disminución de la resistencia a la corrosión.

El aluminio tiende a sufrir ataques de carácter local en medios que contienen cloruros (Cl^-), en particular en resquicios y en áreas de estancamiento, en las que desaparece la pasividad por la formación de pilas de aireación diferencial. Las pequeñas cantidades (trazas) de Cu^{2+} (en tan pequeña cantidad como 0,1 ppm) o de Fe^{3+} (por ser de menor tamaño que el Fe^{2+}) en el agua, también pueden alterar la pasividad, debido a la formación de pilas galvánicas entre el aluminio y el cobre o hierro depositados (por reacciones de desplazamiento) que estimulan la disolución del aluminio en áreas locales.

En general, las aleaciones de aluminio presentan comportamientos similares a los descritos para el aluminio, aunque, como ya se ha dicho, la resistencia a la corrosión suele ser algo menor. Factores tales como relación superficie/volumen, acabado superficial, cantidad y propiedades de los aleantes y defectos superficiales modifican la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio.

La corrosión por picadura representa la forma más común de corrosión del aluminio y sus aleaciones, particularmente en soluciones que contienen cloruros. Ello ocurre bajo condiciones en las que la capa pasiva no es completamente protectora. Las picaduras son consecuencia de una acción localizada en presencia de un electrolito normalmente en condiciones neutras, cuando la capa pasiva es estable. La presencia de iones agresivos dificulta la repasivación.

La respuesta electroquímica de un metal a un potencial aplicado se representa en la figura-28.

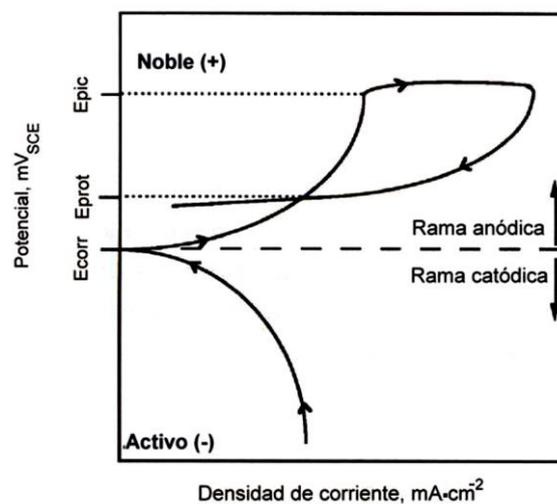


Figura-44. Curva de polarización.

Uno de los parámetros más importantes que debe ser considerado en el análisis de estas curvas es el potencial crítico de picadura (E_p), o el potencial de rotura como también se le denomina y es aquel por encima del cual las picaduras comienzan. Otro parámetro a considerar es el potencial de protección (E_{prot}), que se define como el potencial al cual el lazo de histéresis se completa y para el cual la película pasiva se regenera. De esta técnica se pueden obtener los valores de resistencia a la polarización R_p (E/I), a partir de los cuales se calcula la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y la velocidad de corrosión. El método de resistencia a la polarización, se basa en la proporcionalidad observada entre la pendiente de las curvas de polarización en las cercanías del potencial de corrosión (generalmente ± 10 mV alrededor de E_{corr}). La densidad de corriente de corrosión, se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.303} * \frac{\Delta i}{\Delta E} * \left(\frac{\beta a * \beta c}{\beta a + \beta c} \right) = \frac{k}{R_p} \quad (1)$$

Donde:

$\frac{\Delta E}{\Delta i}$: es la pendiente de la curva de polarización evaluada en el rango de +/- 10mV alrededor del potencial estacionario de corrosión (E_{corr}) esta zona de la curva es prácticamente una línea recta.

βa y βc : son las pendientes de las rectas Tafel del sistema.

$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$ es la llamada resistencia a la polarización por su similitud con la ley Ohm.

Una vez determinada i_{corr} , la velocidad de corrosión se determina con la ayuda de la ley de Faraday, que relaciona la masa que se disuelve del electrodo con la densidad de corriente de corrosión acorde con la siguiente expresión:

$$V_{\text{corr}} = 0,129 * \frac{a * i_{\text{corr}}}{nD} \quad (\text{mmpy}) \quad (2)$$

D: densidad de la aleación (g/cm^3)

n: cambio del número de oxidación del metal al oxidarse

a: peso atómico del metal o el peso equivalente de la aleación (g/cm^3)

i_{corr} : densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A/cm}^2$)

V_{corr} : velocidad de corrosión en unidades de milímetros por año (mpy).

Una vez iniciada la picadura se propaga a potenciales menores que E_p pero mayores que el potencial de pasivación, E_{prot} , en el cual se repasivan. El E_p parece estar afectado por la concentración de oxígeno en la solución por variaciones moderadas de temperatura, y por la presencia de elementos de aleación en forma de precipitados.

El punto de iniciación de una picadura es un ánodo, el cual está rodeado de una matriz catódica, que provoca la disolución del metal. Donde el metal forma un hidróxido insoluble aumenta la acidez y la solución en la vecindad que corresponde a zona catódica convierte alcalina. Sin embargo, como la solución adyacente a la superficie catódica está expuesta a la solución, el grado de alcalinidad se mantiene en un grado de magnitud equivalente al de la picadura. Un ejemplo esquemático se muestra en la figura-45. Cuando aparece una picadura se observa que los productos insolubles de la

corrosión forman una barrera que actúa de barrera física a la difusión del oxígeno al ánodo. El cátodo tiene acceso al oxígeno de toda la solución.

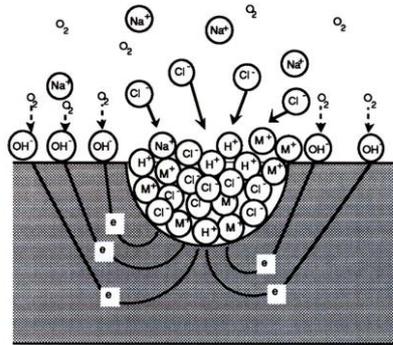


Figura-45. Esquema de la corrosión por picadura

Las distintas aleaciones de aluminio tienen distinta susceptibilidad a la corrosión por picadura. Algunas sufren sólo temporalmente este tipo de corrosión hasta que las fases catódicas alcanzan la superficie de corrosión o ésta queda recubierta por el hidróxido de aluminio. Las aleaciones más susceptibles a la corrosión son las de la familia 2XXX debido al cobre, por la formación del compuesto catódico CuAl_2 .

Entre las causas más comunes de formación de estas celdas locales pueden destacarse impurezas en el metal, presencia de compuestos intermetálicos, grietas locales, Resultados experimentales heterogeneidades del medio, diferencias en la concentración, composición o velocidad, desgaste o rotura de la capa protectora por efecto de tensiones o abrasiones. Una vez producida la picadura e iniciado su avance, la continuidad del ataque localizado puede explicarse por la combinación de la protección catódica en los bordes de la picadura, el mantenimiento de un ambiente ácido en el interior de la picadura y por la deposición de los productos insolubles de corrosión sobre ella.

La morfología de una picadura individual está controlada por la naturaleza e intensidad del ataque. En disolución neutra de cloruros la boca de la picadura es circular y la sección de la misma es hemisférica.

3.4.1.4. Obtención de las curvas de polarización

Se han obtenido curvas de polarización potenciodinámicas de los materiales estudiados siguiendo la norma ASTM G61-86, mediante el sistema de medida esquematizado en la figura-30. Este ensayo se ha realizado mediante la imposición de un potencial eléctrico variable entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia, lo que genera el paso de

una corriente entre la muestra y el contraelectrodo. La imposición del potencial eléctrico, así como la medida de la corriente que circula, se ha realizado mediante un Potenciostato Galvanostato Autolab PGSTAT204 FRA32M.

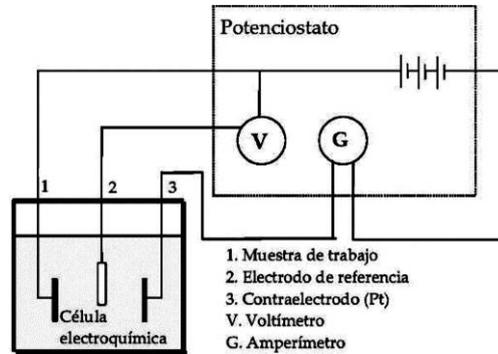


Figura-46. Esquema eléctrico de un ensayo de polarización.

Las curvas de polarización se han obtenido después de que se estabilizara el potencial de circuito abierto (*OCP: Open Circuit Potencial*) del material a ensayar, que en este caso ha sido de 60 min. Una vez estabilizado el ECA, los ensayos se han realizado mediante la aplicación de un barrido de potencial desde $-0,3\text{V}$ hasta 2V con respecto al OCP, con una rampa de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (la velocidad de barrido de potenciales debe ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material).



Figura-47. Potenciostato Galvanostato Autolab PGSTAT204 FRA32M.

Estos ensayos permiten determinar el potencial y la intensidad de corrosión, ésta última mediante el cálculo de las pendientes de Tafel a partir de las curvas obtenidas. También

permiten determinar el potencial de picadura (E_p), si existe, y la estabilidad de la capa de pasivación mediante el estudio de las curvas obtenidas.

A través de dicha curva se determina el potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de picadura (E_p), con el fin de determinar la susceptibilidad a la corrosión localizada de la aleación AA 380 HPDC y la AA 380 SSR. Al mismo tiempo dicha curva nos permite encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso, las cuales son necesarias para calcular un valor acertado de la velocidad de corrosión (mm/año) para cada uno de los casos estudiados. Este valor, junto al de la resistencia a la polarización del material (R_p), que se interpreta como el comportamiento resistivo de la interfase metal/ solución, nos proporcionarán la información necesaria para cuantificar el grado de corrosión sufrido por ambos materiales.

Un segundo criterio de la resistencia a la corrosión por picadura es la diferencia existente entre E_{corr} y E_p . Si ambos valores son cercanos el uno al otro, se requerirá poca polarización para iniciar la picadura. De esta forma, las muestras más propensas a picaduras tendrán valores pequeños de $E_p - E_{corr}$.

3.4.2.- Corrosión en cámara de niebla salina

3.4.2.1.- Preparación de las muestras

Para evaluar, de forma cualitativa, la resistencia a la corrosión de los componentes, las probetas a ensayar han sido introducidas en la cámara de niebla salina y la cámara Kesternich (ambiente industrial). El ensayo ha sido realizado según norma ASTM B-117 en el primer caso, y de acuerdo a la norma DIN 50018 en el segundo. El seguimiento se ha llevado a cabo tomando fotografías de la superficie de las muestras al finalizar cada ciclo.

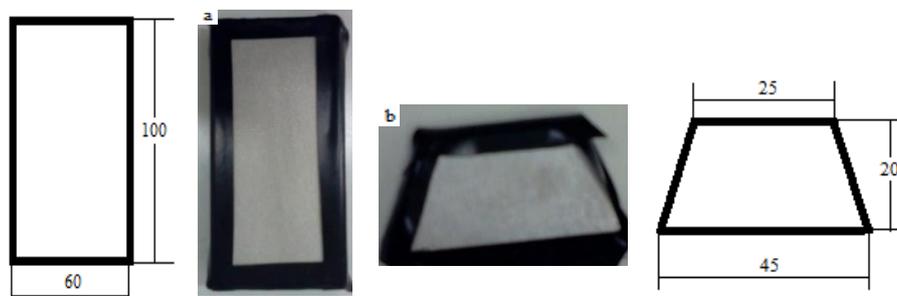


Figura-48. Dimensiones y fotografías de las muestras ensayadas en las cámaras de corrosión acelerada.

a) Muestras obtenidas mediante HPDC. b) Muestras obtenidas mediante SSR

La preparación de las muestras ensayadas en corrosión en cámara de niebla salina, se realizó según el método especificado en el apartado ASTM B117, lavadas con agua destilada y desengrasadas con alcohol etílico. Posteriormente, se aíslan todas las caras con cinta adhesiva, excepto la superficie a ensayar.

Los ensayos se han realizado en una cámara de niebla salina CCI para ensayos de corrosión acelerada, a una temperatura de 35 °C y en una atmósfera de niebla salina de pH entre 7,0 y 7,5 según norma ASTM B117.

Las muestras se han colocado en el interior de la cámara con la superficie a estudiar entre 30 y 45° con respecto a la vertical y preferiblemente paralela al flujo a la dirección principal del flujo de niebla a través de la cámara. Hay que tener en cuenta que la severidad del ensayo aumenta con el ángulo respecto a la vertical.

El seguimiento de las muestras, para evaluar el inicio y la extensión de la corrosión, se ha realizado cada 24 horas y ha consistido en la inspección visual de las mismas y la obtención de fotografías, previamente lavadas con agua destilada para eliminar las deposiciones en la superficie expuesta. El ensayo finaliza, al llegar a las 196 horas previstas al comienzo del ensayo, pues este es el tiempo máximo escogido para la consecución del mismo..



Figura-49. Fotografía de la cámara de niebla salina.

3.4.3.- Corrosión en cámara Kesternich

La cámara para pruebas Kesternich permite realizar los ensayos de corrosividad por atmósfera gaseosa, industrial o urbana, y de humedad condensada, conforme a los estándares presentes en las normas DIN 50.017 y DIN 50.018 y sus equivalentes respectivamente. Se trata de una cámara de ensayo climático y de envejecimiento ambiental acelerado, para la reproducción y simulación en laboratorio de climas artificiales.

La preparación de las muestras ensayadas en corrosión en cámara Kestrenich para ensayos de corrosión acelerada en atmósfera de SO_2 , se realizaron según el método especificado en el apartado en la norma descrita anteriormente, lavadas con agua destilada y desengrasadas con alcohol etílico. Posteriormente, se aíslan todas las caras con cinta adhesiva, excepto la superficie a ensayar. La atmósfera de la cámara se encuentra compuesta por una mezcla de aire húmedo y SO_2 . Las partes son 2dm^3 de agua destilada y $0,2\text{ dm}^3$ de SO_2 respectivamente. La temperatura de trabajo de la cámara oscila entre $39\text{-}42\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras se han colocado en el interior de la cámara con la superficie a estudiar entre 15° con respecto a la vertical, ya que iban colocadas en unos portamuestras que a su vez se suspendían de las barras que conforman la cámara.

Los ciclos de exposición de las muestras han sido de 24 horas, de las cuales las primeras 8 horas son a cámara cerrada, en contacto con el gas y las siguientes 16 a cámara abierta, en contacto con la atmósfera.

El seguimiento de las muestras, para evaluar el inicio y la extensión de la corrosión, se ha realizado cada 24 horas y ha consistido en la inspección visual de las mismas y la obtención de fotografías, previamente lavadas con agua destilada para eliminar los sólidos depositados en la superficie expuesta. El ensayo finaliza, al llegar a las 196 horas previstas al comienzo del ensayo.



Figura-50. Fotografía de la cámara Kestrenich.

3.5.- Anodizado

El anodizado consiste en un proceso electroquímico que crea una capa considerablemente más gruesa de óxido que la que se forma naturalmente. Esto brinda protección contra el desgaste mecánico y la corrosión además de convertir la superficie

en aislante eléctrico. El proceso implica colocar las piezas en un baño electrolítico con una corriente continua en la que éste actúa como ánodo. Cuando se aplica la corriente se forma una capa de óxido que pasa a formar parte integral del material. El espesor de la capa está determinado por una combinación de la temperatura y la composición del baño, la corriente aplicada y el tiempo de anodizado. La capa de óxido creada consiste en una cantidad de poros abiertos que vuelven el material sensible a la corrosión. Por tanto, el proceso se completa mediante el cierre de los poros con un sellado. También se le pueden aplicar diferentes tonalidades a la capa anódica de óxido en una amplia gama de colores. Ésta fase se realiza antes del sellado.

Las propiedades que aporta este proceso al producto final es una capa de óxido anódico formada por el anodizado, que brinda una excelente resistencia a la corrosión. La superficie no resulta normalmente afectada por el contacto con soluciones y sustancias con pH entre 4 y 8,5. La superficie puede ser manchada y dañada por sustancias fuertemente alcalinas. Es importante recordar este dato para los componentes de aluminio para la construcción, que deberán ser protegidos del cemento durante el trabajo. Mediante este proceso, el espesor de la capa de óxido puede aumentarse a 25 μm . Dicha capa, posee óptimas cualidades aislantes y un voltaje de ruptura de 500 – 600 V en un espesor de 12 – 15 μm . La resistencia al desgaste y la corrosión de la superficie puede mejorarse aumentando el espesor de la capa anodizada.

Existen dificultades a la hora de anodizar algunas aleaciones de aluminio debido a su composición química. Las que contienen un alto porcentaje de cobre, por ejemplo, muestran mayor dificultad a la hora de ser anodizados. No son susceptibles a ser anodizados porque el cobre tiende a disolverse a pesar de la baja temperatura y perturba el tratamiento. Otro elemento aleante que no contribuye positivamente al proceso de anodizado es el silicio, ya que lo dificulta e influye negativamente en la adherencia de la capa anódica

A continuación se describen brevemente las diferentes fases del proceso de anodizado:

3.5.1.- Baño de limpieza y desengrase

El primer baño por el que se han de pasar las piezas antes de realizar cualquier otra fase es la de limpieza o desengrase, es una de las fases más importantes del proceso. Se deben eliminar los siguientes residuos:

- Grasas y aceites protectores, que pueden ser de la misma composición de los utilizados como lubricantes. Entre ellos la lanolina o la vaselina son empleados frecuentemente para evitar la oxidación.
- Compuestos pulimentadores, es decir, la estearina y las ceras de parafina que contienen materiales abrasivos y absorbentes tales como arena de sílice, tierras diatomáceas, calizas, arcillas, etc.
- Manchas del manipulado, marcas de los dedos, etc. Que son principalmente ácidos grasos y compuestos nitrogenados.
- Polvo o partículas de metal, suciedades, materias extrafinas, etc.
- Fundentes de soldaduras, sales corrosivas, residuos y desincrustantes procedentes de procesos de soldadura.
- La humedad, principalmente antes de aplicar la capa químico-orgánica para prevenir la corrosión que tiene lugar entre la capa y el metal.
- Las capas defectuosas químico-orgánicas, tales como las pinturas, el laqueado de las capas especiales, que se aplican para evitar la corrosión durante el periodo de almacenamiento.
- Las películas de óxido o los recubrimientos defectuosos anódicos o químicos.

Muchos de los procedimientos de limpieza utilizados dependen del trabajo y del tipo de contaminación, se ha de seleccionar el proceso adecuado a las necesidades de las piezas a tratar. Se debe de tratar conseguir una superficie químicamente limpia con la mayor economía posible para que el proceso sea lo más competitivo posible en calidad y en costes. En esta primera fase de limpieza y desengrase, se utilizan jabones y disolventes con propiedades desengrasantes muy altas, donde mediante inmersión y agitación del baño se realiza el proceso de desengrase completo.

En el presente trabajo, el baño de limpieza y desengrase fue realizado con un desengrasante alcalino, con una concentración entre el 3 y 5% en peso (recomendada por el fabricante), a una temperatura de 45-50 grados durante 5 minutos.

3.5.2.- Baño de aclarado

En el baño de aclarado se eliminan los restos de desengrasante y partículas que hayan podido quedar adheridas a las piezas tratadas anteriormente. Tras haber pasado las piezas por dos baños, ya tienen pequeñas partículas de óxido de aluminio amorfas en

superficie y será en la siguiente fase cuando deban ser eliminadas. El baño utilizado contiene agua desionizada y por lo general en plantas de media y alta capacidad esta agua está en constante ciclo de limpieza recirculando por equipos desionizadores.

En este caso el aclarado ha sido realizado en abundante agua corriente.

3.5.3.- Limpieza alcalina-satinado-decapado

La fase de limpieza alcalina es vital para asegurar que en la fase de anodización las piezas están completamente limpias y que no tienen ninguna impureza u oxido residual.

El aluminio es rápidamente atacado por las soluciones alcalinas. Los agentes de limpieza alcalinos que se utilizan para el aluminio y sus aleaciones deben trabajar con una alcalinidad relativamente baja e incorporar inhibidores, para tras realizar un ataque inicial, se genere una película protectora que no ataque más el material.

Este baño debe satisfacer las siguientes condiciones:

- Las sales utilizadas deberán ser de completa y fácil disolución.
- Su alcalinidad dependerá del metal a tratar, para el caso del aluminio preferentemente se situará el pH entre 9 y 11. Deberá ser compensado en el caso de que se utilicen inhibidores.
- Debe poseer una gran intensidad de humectación.
- Debe presentar un alto poder de disolución y precipitación de las partículas atacadas.
- No debe atacar la piel, y no debe de ser tóxico.
- Debe ser económico.

Generalmente este baño de limpieza alcalina o satinado, está compuesto por hidróxido de sodio (NaOH) y suele trabajar a una temperatura intermedia de entre 40 y 60°C.

Esta fase no se ha realizado, debido a que la cantidad de silicio presente en la aleación no permitía que el proceso de anodizado se llevara a cabo correctamente.

3.5.4.- Lavado

Tras el proceso de limpieza alcalina-satinado-decapado se hace necesario realizar otro lavado para eliminar el líquido alcalino y las partículas que hayan podido quedar en suspensión, es muy importante eliminar la alcalinidad de las piezas, ya que en el

proceso siguiente de anodización el pH podría verse aumentado neutralizando así el baño de anodizado.

3.5.5.- Neutralizado

El siguiente proceso es el de neutralizado por completo de las piezas que ya han sido decapadas y lavadas. La solución utilizada suele ser ácido nítrico (HNO_3) o fosfórico (H_3PO_4), para terminar de eliminar los restos de solución alcalina y que las piezas puedan entrar al baño de anodizado con un correcto pH para que el proceso se lleve a cabo adecuadamente.

En este caso el neutralizado o blanqueado, consistía en una solución de ácido nítrico al 20% y agua destilada, para eliminar la alcalinidad de la pieza. Mediante esta etapa de neutralizado, se consigue que el pH de la pieza se ajuste al pH del baño de anodizado, que es lo que interesa para no ir neutralizando poco a poco el baño de anodizado como sucede en procesos industriales.

3.5.6.- Anodizado

En esta fase se realiza la generación de la capa anódica. Es recomendable tener controlados varios parámetros muy importantes, si queremos que la capa porosa sea del espesor y calidad requeridos. Las directrices mostradas a continuación son las típicas utilizadas en un proceso de anodizado en medio sulfúrico.

En el proceso de anodizado en electrolito de ácido sulfúrico se requiere de una determinada parametrización:

- Concentración de H_2SO_4 libre. (No sobrepasará de 200 g/l, regulación a ± 10 g/l del valor elegido).
- Contenido de Al. (No debería superar de 20 g/l, preferible en el intervalo de 5 a 15 g/l).
- Contenido en cloruros. (No debería superar 100 mg/l).
- La concentración de ácido sólo es crítica cuando se anodiza a temperaturas altas.
- Concentraciones elevadas de ácido disminuyen la tensión de anodizado necesaria (aproximadamente 0,04 V/g/l de H_2SO_4) pero concentraciones elevadas de ácido dan también más arrastres y un consumo de ácido más elevado. Un contenido muy bajo de aluminio aumenta la sensibilidad de la película para elevadas temperaturas del baño.

- Un incremento del contenido de Aluminio eleva la tensión necesaria para la anodización (0,2 V/g/l de Aluminio). El cloruro en el electrolito puede causar picaduras durante el anodizado y tiene nefastas consecuencias para la resistencia a la exposición exterior.
- El movimiento del electrolito relativo a la carga será suficiente para evacuar las calorías producidas en la película anódica durante el proceso de oxidación. La agitación es esencial para mantener la temperatura del electrolito en torno a las piezas y cualquier área sin suficiente agitación puede resultar en una baja calidad de la película anódica. Es comúnmente utilizado valores mínimos de 5 m³/Hora/m², aunque valores recomendados son 12 m³/Hora/m².
- Refrigeración del electrolito: La capacidad del sistema de refrigeración utilizado debe permitir evacuar la totalidad de las calorías desprendidas durante la oxidación, a la potencia máxima de la instalación eléctrica y a la velocidad a la que se producen. La temperatura del baño es muy importante y no ha de sobrepasar en ningún caso de 21 grados.

El proceso de anodizado que se ha realizado, ha sido el proceso más habitual o el más utilizado comúnmente, denominado baño de ácido sulfúrico. En dicho proceso, se utiliza ácido sulfúrico y agua destilada con una concentración del 20 % en peso de sulfúrico. La temperatura del baño es de entre 20 y 21 grados, con una refrigeración en la cuba con agua corriente de red y un serpentín.

En el anodizado se trabaja por densidad de corriente, es decir, en base a la regla de 1,5-2 amperios por cada decímetro cuadrado de área de aluminio sumergida en el electrolito (pieza a anodizar y su soporte).

3.5.7.- Lavado

Tras el proceso de anodizado se hace necesario realizar un lavado o aclarado para eliminar todos los restos residuales de ácido que hayan podido quedar tras el proceso de anodizado. Generalmente el proceso de lavado se realiza en 2 cubas consecutivas, ya que la primera suele tener una tendencia a pH ácido, y conviene asegurar la limpieza por completo de las piezas con un segundo baño de agua desionizada.

3.5.8.- Sellado del aluminio

La técnica de sellado del aluminio, también llamado fijado, es un proceso importante ya que hidrata e hincha rellenando así el espacio existente entre los poros del óxido de

aluminio. Este proceso trae como consecuencia el aumento de la elasticidad y una disminución en la dureza y resistencia al desgaste. La resistencia a la corrosión normalmente no es mejorada mediante este proceso, e incluso a veces disminuye. A pesar de todo ello, los recubrimientos anódicos siempre pasan por este proceso.

Estos métodos pueden ser de naturaleza física o química, y reducen drásticamente las características absorbentes del recubrimiento, mejorando su resistencia a la suciedad y en el caso de haberse realizado una coloración, proporciona una mayor estabilidad a las materias colorantes ocluidas en las cavidades de los poros.

Para realizar la fase de sellado de la capa anódica tenemos dos estrategias, el sellado en agua caliente y el sellado en frío.

3.5.9.- Sellado en agua caliente

El método más empleado hasta hace pocos años es el llamado sellado en caliente. La realización de este método consiste en someter a la capa anódica a la acción de agua hirviendo o vapor de agua a 100 °C (generalmente agua desmineralizada) durante un determinado tiempo, con lo que la capa de óxido bien sellada pierde por completo su capacidad de absorción. La razón de este comportamiento es que la capa anódica se hidrata, formándose bohemita $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, en una dirección preferente, siendo esta dirección la que va desde el exterior de los poros hacia el interior. La reacción que se produce siempre que el sellado se realice a una temperatura mayor de 80 °C, como ocurre en este caso, es la siguiente:



Como consecuencia aumenta el volumen específico de las moléculas de alúmina, lo que produce finalmente el cierre total y hermético de los poros. Se ha demostrado que este proceso dota a la capa de alúmina de una mayor resistencia química en comparación con el estado no hidratado previo.

Cabe destacar que es un proceso muy delicado y por ello se deben tener en cuenta las siguientes condiciones en la realización del mismo:

- Si la duración del proceso no es la adecuada, no se producirá el cierre total de todos los poros. La evolución de la proporción del sellado es una curva del tipo de la figura-51, en la que aparece en función del tiempo.

En la figura-51 se ve que tiempos de sellado muy largos no aporta una mejora importante respecto a los tiempos normalmente utilizados (aproximadamente una hora).

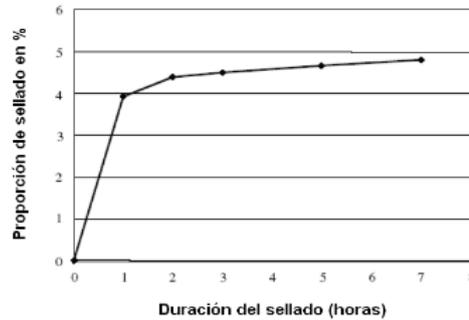


Figura-51. Gráfica que muestra la evolución de la proporción de sellado en función del tiempo.

- Se debe tener mucho cuidado con el agua utilizada para realizar la hidratación. Si se utiliza agua no destilada, no desmineralizada o si el agua contiene algún tipo de impureza, se introducen en la capa anódica iones no deseados. En relación a este tema del agua utilizada, se ha demostrado incluso que la mejor calidad de sellado se obtiene con un pH entre 5,5 y 6,5.

A pesar de ser el método más utilizado desde hace años, presentaba una serie de inconvenientes como por ejemplo:

- El alto coste energético.
- Largos tiempos de sellado.
- Problemas generados en el bienestar de los trabajadores debido a las altas temperaturas empleadas.
- Problemas de corrosión en techos y estructuras originados por el vapor desprendido.
- Goteo continuo sobre el personal y el equipo como consecuencia del vapor generado.

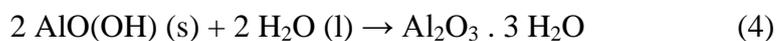
Como consecuencia de ello, en los últimos años se ha desarrollado un procedimiento alternativo de sellado a baja temperatura o también llamado sellado en frío.

3.5.10.- Sellado en frío.

Este proceso se realiza a temperatura ambiente, entre 25 y 30 °C, con los correspondientes equipos de control de temperatura. El parámetro de la temperatura es

fundamental, si ésta es demasiado elevada (especialmente con una alta concentración del baño) causa daños a la capa anódica produciendo una capa polvorienta.

Si el proceso de sellado se realiza a una temperatura inferior a 80 °C, como ocurre en este caso, la reacción que se produce es la siguiente:



En esta ocasión, no se produce bohemita como en el sellado en caliente, sino que se produce bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$).

Con este nuevo método se sustituye el agua en ebullición por disoluciones en las cuales hay iones que se introducen en la alúmina hidratada reduciendo así tanto el tiempo como la temperatura del sellado. Es decir, se lleva a cabo con sustancias químicas que se introducen en el interior de los poros e inician una reacción química, pudiendo ser estas sustancias por ejemplo sales de níquel o sales fluoradas. Para la realización del baño de sales es aconsejable utilizar agua desmineralizada dado que la calidad de este baño es crucial para obtener un buen sellado.

No es un proceso sencillo de realizar, ya que los parámetros que intervienen están interrelacionados y hay que llevar un control muy preciso de ellos. La concentración de iones, la temperatura, el tiempo que dure el proceso o el pH de la solución, por ejemplo, están relacionados entre sí por lo que si varía alguno de ellos de forma notable afecta a los demás. Mantener controlada la concentración de iones libres es también muy importante ya que una cantidad excesiva podría dañar la capa anódica. En general cuanto mayor es el valor de pH de la solución, mejor es el resultado final pero conforme se han ido realizando prácticas con este método reciente se ha comprobado que dicho valor debe mantenerse entre 5,5-6,5.

Evidentemente, tanto en el sellado en caliente como en el sellado en frío, si el proceso no se realiza convenientemente no solo no se obtiene la capacidad de proteger al aluminio sino que se favorece su corrosión. El caso más común de un proceso mal realizado es cuando los poros obtenidos en el anodizado no son cilíndricos sino de conicidad muy abierta.

El sellado es el último paso de todo el proceso de anodizado y por lo tanto debe ser llevado a cabo con la mejor técnica y el mayor cuidado posible para no invalidar todo el trabajo previamente realizado.

La protección dependerá en gran medida del espesor de esta capa. Por lo general, suelen variar entre las 5-20 μm . El grosor de la capa de anodizado depende del ambiente en el que vaya a ser expuesto el material, si el componente va a estar en ambientes interiores y suaves, con 5-7 μm puede ser suficiente, si va a estar expuesto a ambientes exteriores y duros será necesario incrementar dicha capa hasta los 15 μm . En el caso de que el componente vaya a estar en contacto con ambientes marinos y extremos, deberá tener 20 μm aproximadamente de espesor.

En el presente trabajo, el sellado de los poros de la capa de alúmina se ha llevado a cabo en agua caliente. Este sellado de capa anódica es dependiente del tiempo de anodizado (espesor de capa generada, porosidad etc...), cuanto más tiempo anodizando implica más espesor de capa, por lo tanto se necesita más tiempo para hidratar la alúmina. En este caso, la temperatura alcanzada fue aproximadamente de 96-98 grados, y las muestras se mantuvieron sumergidas durante 20 minutos. Por lo general, un sellado aceptable ronda los 1,5 a 2 minutos por micra de espesor de capa anódica. Finalizado el proceso de anodizado, se cubren las muestras y se dejan secar.

Mediante el proceso descrito, se han logrado espesores de capa de 18-24 μm en todas las muestras anodizadas.

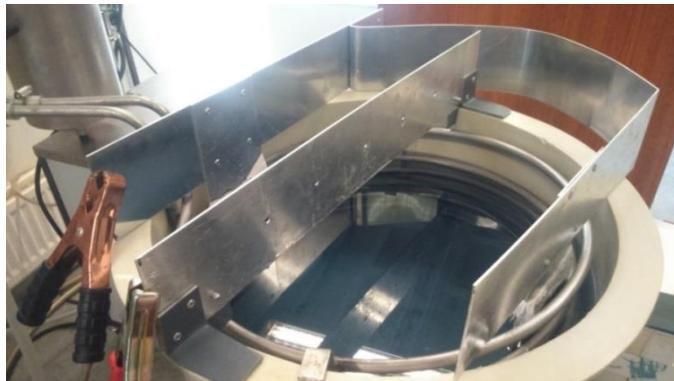


Figura-52. Montaje de la cubeta de anodizado.



Figura-53. Montaje en su totalidad del circuito necesario para la realización del anodizado.

3.6.- Ensayos realizados al material anodizado

3.6.1. Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para los ensayos electroquímicos comienza con el desbaste de las muestras mediante la ayuda de la pulidora metalográfica y los discos de esmeril de papel de carburo, cuyas granulometrías son de 600, 800 y 1200. A lo largo del proceso, tanto los discos, como las probetas, son refrigerados con agua. Finalmente, las muestras se limpian con etanol y se secan.

A continuación, las muestras se unen a una superficie adherente, que tiene como función delimitar la superficie de contacto, en este caso de un 1 cm^2 , entre la muestra y la disolución que provoca su corrosión.

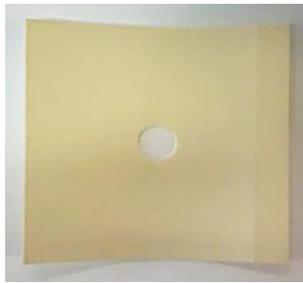


Figura-54. Superficie adherente que delimita la superficie de contacto.

El contenedor de metacrilato, con el electrodo de referencia, que contiene la disolución salina se adhiere a la misma superficie. Para que el sellado sea el adecuado y no se produzcan fugas, se utiliza un adhesivo bicomponente de base epoxídica (Araldit de Ceys), que se extiende alrededor de la base del cilindro de metacrilato.

3.6.2. Medio y condiciones de ensayo

Antes de proceder a la conexión de la muestra al potencióstato, se lleva a cabo el montaje del circuito. Para ello, se llena el recipiente de metacrilato con una disolución de NaCl al 3,5 % y se introduce el electrodo de referencia, en este caso, un electrodo de calomelanos, como el que se muestra a continuación:



Figura-55. Electrodo de referencia.

En la imagen superior, se aprecia un hilo de platino enrollado en el electrodo, que se utiliza a modo de contraelectrodo.

A continuación se muestra el montaje de la celda electrolítica utilizada durante el ensayo electroquímico:



Figura-56. Celda electrolítica utilizada en el ensayo.

Tabla-32. Tabla explicativa de las conexiones realizadas en la celda electrolítica.

• Electrodo de trabajo a la probeta de AA 380	Probeta de AA 380
• Electrodo de referencia	Electrodo de Ag/AgCl
• Contraelectrodo	Grafito

La conexión al potenciostato se ha llevado a cabo de la misma forma en todos los casos, se ha realizado tal y como se muestra a continuación:

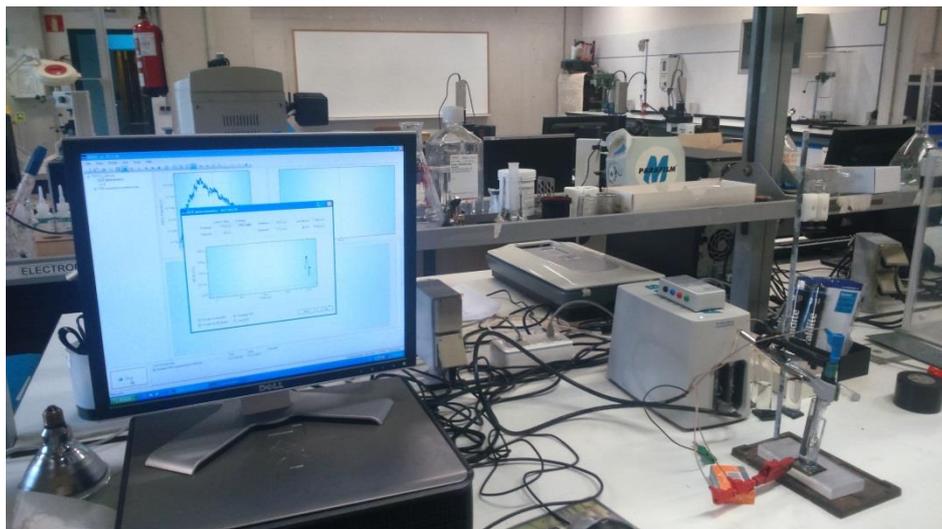


Figura-57. Montaje de la célula electrolítica y la conexión al potenciostato.

3.6.3. Medidas de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancias, también conocida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), es una técnica relativamente novedosa, ya que se comenzó a aplicar en los estudios de corrosión en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variables.

La espectroscopía de impedancia es una técnica electroquímica muy versátil y muy adecuada para el estudio de la corrosión de los materiales, ya que permite separar la contribución de los distintos fenómenos que tienen lugar en la interfase metal/medio en un amplio intervalo de frecuencias. En el caso de las aleaciones de aluminio, esta técnica también proporciona información sobre las propiedades de las capas de óxido formadas y su resistencia a la corrosión.

La técnica consiste en la aplicación de una señal sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad resultante. El montaje experimental es idéntico al utilizado para la medición de las curvas de polarización, pero a diferencia de éste, se mide el decalaje de fase respecto a la frecuencia de la señal aplicada, lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias.

A partir de las mediciones de decalaje y de amplitud de la corriente resultante, es posible tener la impedancia del material estudiado, en forma de número complejo, del

cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático apropiado.

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere el uso de una analogía entre el sistema material, medio estudiado y un circuito eléctrico. Existe una amplia variedad de circuitos que modelan diferentes comportamientos electroquímicos.

A partir de un esquema eléctrico dado, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancia. Por ejemplo, en la figura 32 se representa un circuito sencillo, utilizado para modelar una interfase metal-solución conductora, del cual se han representado sus características eléctricas en un diagrama de Nyquist.

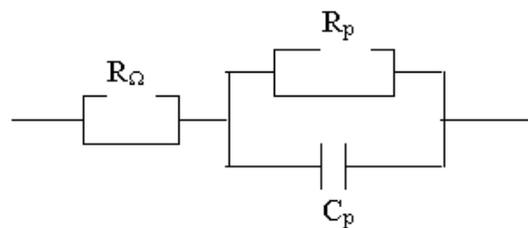


Figura-58. Esquema eléctrico analógico.

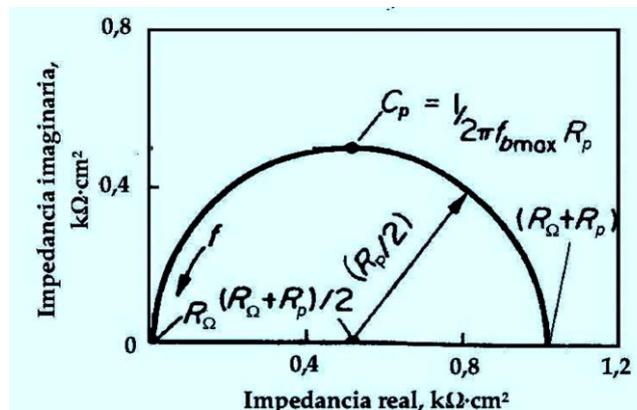


Figura-59. Diagrama de Nyquist que puede ser modelado por el esquema anterior, figura-58.

El diagrama de Nyquist permite identificar los diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancia; se puede obtener R_p (la resistencia de transferencia de carga del material estudiado), C (capacitancia de la interfase estudiada) y R_o (resistencia eléctrica del medio de trabajo). A partir de dichos parámetros se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

Otra representación gráfica que permite conocer la impedancia del material es el diagrama de Bode (figura-34). Ahora bien, para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar en un amplio rango de frecuencias, con un límite inferior sumamente bajo. Esto obliga a ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier (FFT) de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario.

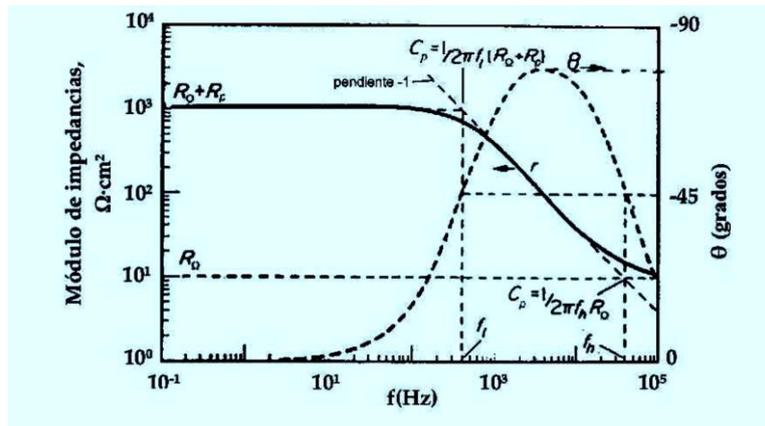


Figura-60 Diagrama de Bode del esquema eléctrico de la figura-58.

Diversas aplicaciones industriales utilizan esta técnica para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos.

El ensayo de espectroscopia de impedancia se ha realizado mediante la imposición de una señal sinusoidal entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia. Los diagramas de impedancia se han obtenido en un intervalo de frecuencias de 10^{-3} Hz a 100 KHz y con un barrido de frecuencia de 1 pasos/década. Las medidas de impedancia electroquímica se han obtenido en el potencial de corrosión, después de 30 min de estabilización.

3.6.4.-Análisis por descarga luminiscente

Para el análisis de las aleaciones y, especialmente, de las capas de anodizado se ha utilizado la técnica GD-OES (Glow discharge-Optical Emission Spectrometry). El equipo empleado ha sido un Jobin Yvon 1000 RF Spectrometer con fuente de radiofrecuencia.

El término Glow Discharge (GD) se refiere a un “plasma luminoso” cuyo conjunto de átomos está parcialmente ionizado, con el mismo número de iones y electrones y una gran cantidad de átomos neutros. Los electrones libres son capaces de generar, mediante colisiones, átomos de gas excitados. Estos átomos de gas excitados terminarán relajándose a sus estados basales con emisión de fotones. Es por ello por lo que el plasma emite luz. Esta técnica permite analizar de forma rápida la composición química del material, así como realizar perfiles superficiales de composición.

Existen distintos tipos de partículas en un GD: electrones, iones, metastables, átomos excitados, etc. Estas partículas se moverán bajo la influencia de los campos eléctricos y magnéticos y experimentarán numerosas colisiones con el gas de fondo. Estas colisiones serán elásticas (energía cinética total se conserva) e inelásticas (parte de la energía cinética se convierte en energía interna). Estas últimas pueden dar lugar a ionizaciones (se produce carga) y excitaciones (se produce luz). Cada tipo de colisión tiene su sección eficaz (σ , o cross-section) característica. Esta da la probabilidad de que se produzca la colisión.

Al aplicar el potencial a la muestra, los iones se moverán hacia el cátodo (muestra) y los electrones hacia el ánodo. En su camino colisionan con otros átomos ionizándolos, desprendiéndose nuevos electrones, originando así una reacción en cadena. Los átomos de gas que queden excitados debido a las colisiones emitirán fotones al regresar a su estado fundamental. Esta zona luminosa en un GD es llamada “glow negativo”. Además del glow negativo se encuentran los llamados “espacios oscuros” que corresponden a los sheaths adyacentes a los electrodos. La escasa densidad de electrones en los sheaths hace que no se produzcan excitaciones de átomos de gas en esta zona, ni por tanto, emisión de luz. Para el mantenimiento de la población de iones y electrones (es decir, para que la descarga sea sostenible) es necesario no sólo el mantenimiento de la diferencia de potencial, sino también la alimentación del plasma por electrones adicionales que se desprendan de la muestra.

Cuando un ión positivo penetra en el espacio oscuro del cátodo se acelera hacia la superficie de la muestra debido al fuerte campo eléctrico. El camino libre medio de los iones asociados a las presiones y temperaturas típicas de un GD analítico es muy pequeño, del orden de $10\mu\text{m}$, por tanto las colisiones en el espacio oscuro del cátodo dan como resultado una significativa disminución de las energías iónicas. A lo largo de su camino, los iones de Árgon sufren otras colisiones y pierden, de media, la mitad de su energía cinética, pero la que conservan aún es suficiente para causar sputtering en la

muestra. Aunque algunos de los iones son neutralizados por colisiones continuarán dirigiéndose hacia la muestra. Cuando los iones de Ar (más los neutros) golpean la muestra, imparten suficiente energía ($>100\text{eV}$) como para perturbar los enlaces atómicos y eyectar átomos y electrones de la superficie, es decir, causar el sputtering catódico de la superficie de la muestra. Los electrones acelerados a través de la zona oscura del cátodo pueden provenir de la propia superficie de la muestra, habiendo sido desprendidos tras el impacto de los iones o neutros. Estos electrones se denominan electrones secundarios. Los electrones secundarios pueden adquirir energías cinéticas muy altas provenientes del campo dentro del sheath.

Es importante comprender los procesos de colisiones e ionizaciones que ocurren en un GD utilizado para propósitos analíticos, debido a que, por un lado, para la extracción de átomos de la superficie es necesaria la aparición de iones de gas, y por otro, la excitación de los átomos extraídos de la superficie es de particular interés, ya que su detección informan al observador de que este material está presente en la muestra analizada. Estos pueden ser excitados o ionizados mediante diferentes colisiones inelásticas, tanto con electrones como con átomos e iones que lleven la suficiente energía. Entre iones de gas y neutros de la muestra puede darse una transferencia de carga neutralizando el gas e ionizando a la par que excitando al átomo muestra.

El proceso de análisis de la luz emitida por los átomos arrancados de la muestra mediante el equipo Jobin Yvon 1000 RF Spectrometer con fuente de radiofrecuencia, se divide tres etapas:

- Arranque (Sputtering) del material y emisión de luz.
- Separación por longitudes de onda de la luz emitida.
- Detección de la luz emitida (cuantificación de la señal correspondiente a cada longitud de onda).

3.6.4.1.- Arranque (Sputtering) del material

La lámpara de emisión se compone de un tubo de cobre (ánodo) muy próximo al bloque donde se coloca la muestra a analizar (cátodo). Se genera un vacío de unos 600 Pa y se aplica una potencia mediante radiofrecuencia.

Los electrones del cátodo en su camino hacia el ánodo chocan contra el Argón ionizándolo.

El Ar^+ es atraído hacia la muestra (polarizada negativamente) e impacta contra ella arrancando átomos de su superficie, algunos de los cuales chocan con los electrones que se encuentran en el camino excitándose. Al desexcitarse dan lugar a la emisión de luz, cuya longitud de onda es característica del elemento.

Es muy importante realizar una buena selección de los parámetros de presión de argón y potencia, puesto que para que la medida sea representativa, es fundamental obtener una forma de cráter adecuada. Esto quiere decir que el cráter debe tener las paredes lo más perpendicular posible de la superficie, y el fondo del cráter debe ser paralelo a ella.

3.6.4.2.- *Análisis de la luz*

El policromador recoge la luz de la lámpara y una lente la dirige hacia una red de difracción que separa las distintas longitudes de onda.

3.6.4.3.- *Detección y cuantificación*

El equipo cuenta con detectores en posiciones determinadas, correspondientes a longitudes de onda pre-escogidas que permiten el análisis de los elementos de interés, situándose el rango de longitudes de onda analizables entre 110 y 800 nm.

En el momento en el que un detector recibe luz, se sabe que ese elemento está presente. Por medio de la calibración de cada línea de emisión con unos patrones de composición conocida se puede conocer en qué proporción se encuentra cada elemento.

Para saber a qué profundidad se encuentra cada elemento, el equipo calcula el resultado de concentración frente a profundidad, por medio de la densidad y coeficiente de sputtering.

Se puede llevar a cabo análisis elementales, es decir, análisis químicos de materiales homogéneos y estudios de perfiles de profundidad, que permiten identificar la concentración de cada elemento y a la profundidad a la que se encuentra.

El rango de espesor de capas que el equipo permite analizar va desde los pocos nanómetros hasta las $100\mu\text{m}$, aunque la precisión del equipo depende del material analizado.

4.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA

4.1.- Introducción

En el presente capítulo, se lleva a cabo el estudio de la microestructura de los componentes obtenidos mediante los distintos procesos de fabricación. Con ello se busca conocer en profundidad las diferencias existentes entre los dos tipos de materiales y así poder establecer con precisión la influencia que ejercen los procesos de fabricación sobre la estructura granular de los productos finales.

El análisis de la microestructura se divide en dos apartados. En el primero se realiza un estudio micrográfico mediante microscopía óptica metalográfica con la intención de obtener información acerca de la estructura granular de la muestra y para observar la formación de los precipitados y su ubicación en la matriz metálica. En el segundo apartado, se analiza la composición química de dichos precipitados y se examina al detalle la microestructura de las muestras con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido, dotado de una sonda EDX.

4.2.- Microestructura

En este apartado de los resultados se describe la microestructura de la aleación de aluminio AA 380, mediante imágenes de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). En el caso de la microscopía óptica, además de pulir las probetas, se han sumergido en reactivos diferentes, para hacer destacar los bordes del grano y los precipitados. Así pues, para observar los granos con mayor nitidez y limitar sus bordes, se utiliza el ácido fluorhídrico (HF) como reactivo. Mientras que para diferenciar con más precisión los precipitados, las probetas han sido sumergidas en el reactivo Barker.

4.2.1.- Microscopía óptica

La microestructura predominante de la aleación AA 380 obtenida mediante el proceso HPDC resulta ser de grano homogéneo, con un índice de grano (G) de valor 6 según norma UNE-EN ISO 643. Un índice de tamaño de grano tan elevado indica que las muestras presentan lo que se denomina como grano fino.

En principio, no se perciben variaciones en cuanto al tamaño de los granos se refiere. Esto significa, que el enfriamiento de la pieza se produce de manera progresiva,

induciendo así el proceso de cristalización. Como resultado del enfriamiento paulatino, el material adquiere una estructura granular homogénea. La homogeneidad de la estructura es una característica importante y deseada puesto que mejora las propiedades del metal.

4.2.1.1.- Reactivo de ácido fluorhídrico

En las imágenes de la figura-61 comprueba la homogeneidad de la estructura de las muestras analizadas. La microfotografía-61a pertenece al lateral de una de las muestras, mientras que las imágenes de la figura 61b, 61c y 61d, pertenecen a la parte central.

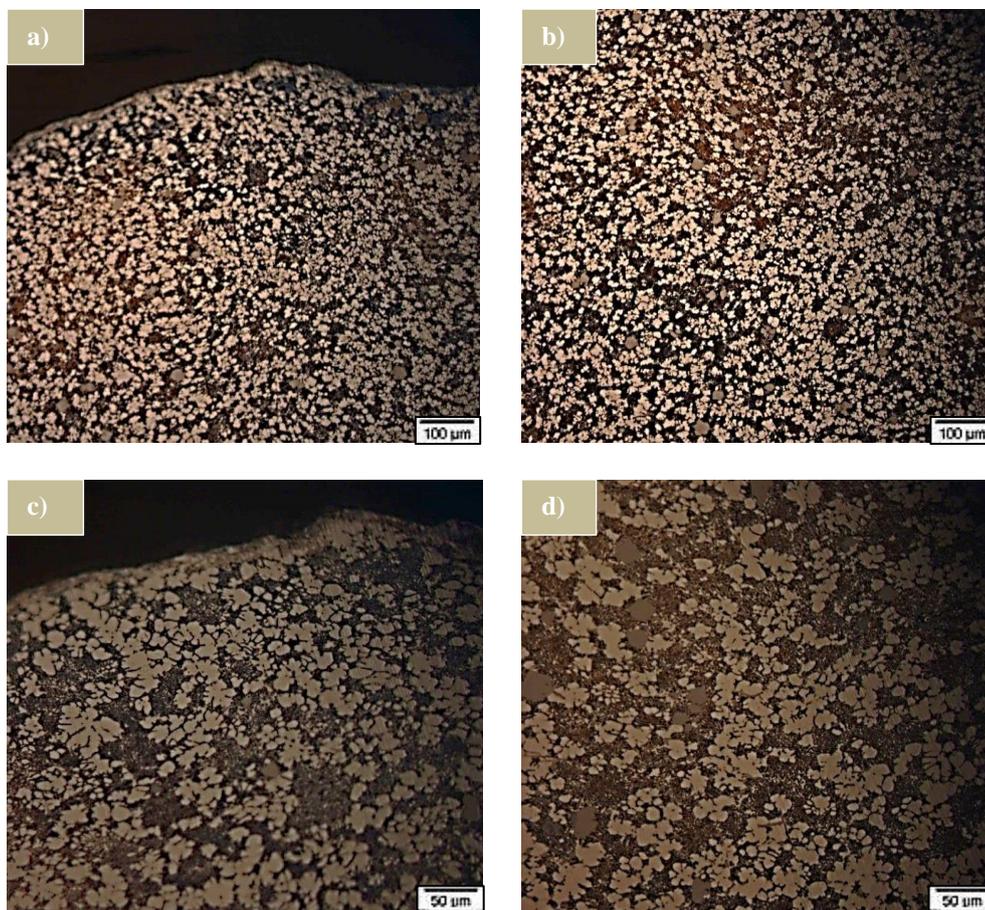


Figura-61. Microestructura de la aleación AA 380 obtenida mediante HPDC, sumergido en HF.

En las microfotografías 61c y 61d, se puede apreciar mejor el grado de homogeneidad. Por otro lado, en las figuras 61a y 61b, se observa con mayor precisión la distribución de los elementos que componen la aleación, apreciándose mejor la distribución de los granos y los precipitados que componen la muestra.

En las muestras obtenidas mediante el proceso SSR, la microestructura que prevalece es homogénea al igual que en el caso de las muestras fabricadas mediante HPDC, pero con un índice de tamaño de grano de valor 2. Este hecho sugiere que las muestras mencionadas presentan una microestructura de grano grueso.

Las imágenes de la figura-62, corroboran lo indicado con respecto a la estructura granular. Las imágenes 62b, 62c y 62d, pertenecen a la zona central de la probeta analizada. Se puede apreciar que existe un mayor número de granos y su grosor indica que son de naturaleza globular, ya que el proceso de cristalización les ha permitido agruparse.

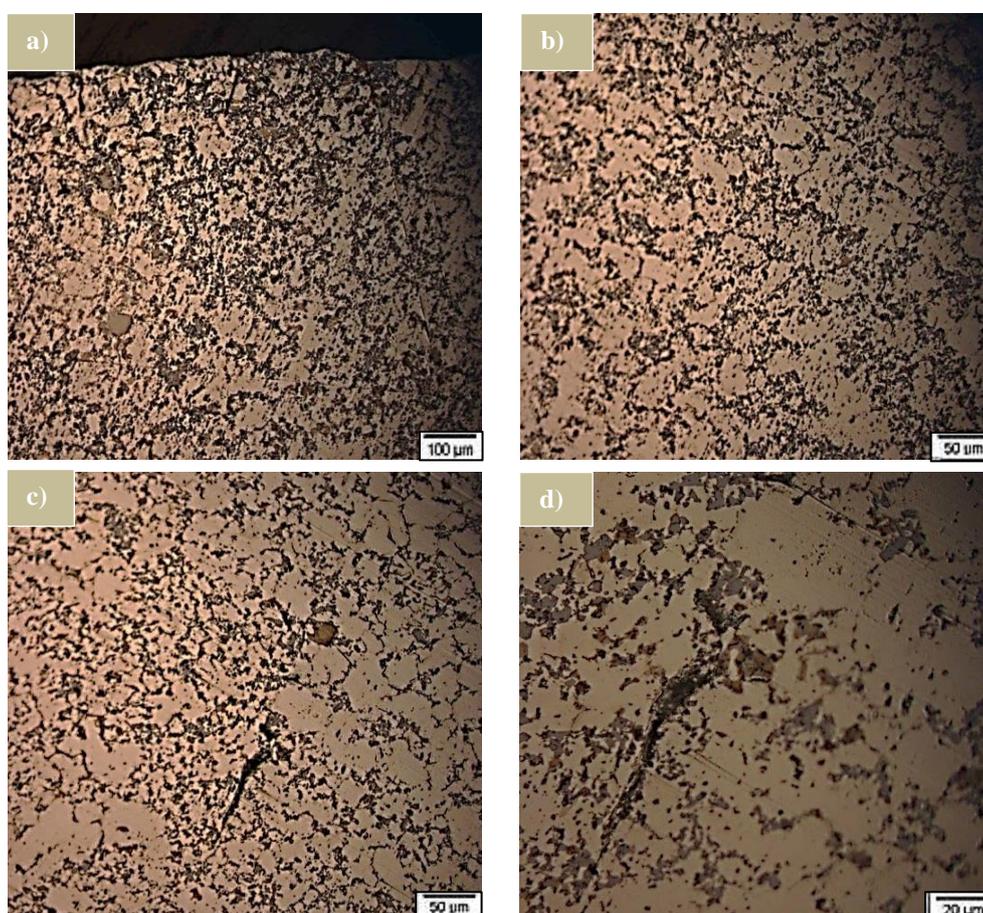


Figura-62. Microestructura de la aleación AA 380 obtenida mediante SSR, sumergido en HF.

En la figura-63, se observan tres imágenes de una misma zona, a diferentes aumentos, donde puede apreciarse con mayor nitidez la morfología de los granos. En la zona central de la imagen 63a se aprecia un cúmulo de precipitados, el cual se puede considerar una singularidad, ya que no se ha detectado en ninguna otra imagen tomada.

Aun así, dichas imágenes ilustran de un modo adecuado el mayor tamaño de grano que exhiben las muestras SSR frente a las HPDC.

Para estudiar y examinar de un modo más exhaustivo la forma y distribución de la estructura granular, las probetas se han sumergido en el reactivo Barker. Las microfotografías de las probetas, atacadas con dicho reactivo, se muestran en las imágenes de las figuras 64 y 65.

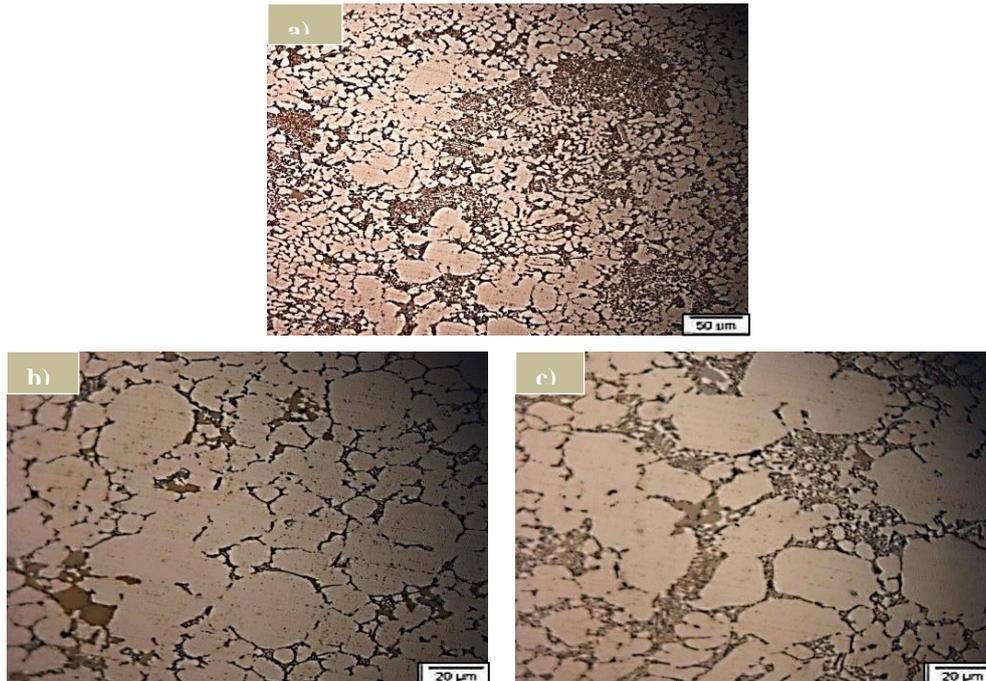


Figura-63. Morfología microestructural de la aleación AA 380 obtenida mediante SSR.

4.2.1.2.- Reactivo Barker

Muestras HPDC:

En la figura-64 puede observarse que, la microestructura continúa siendo homogénea y con un tamaño de grano pequeño. Estas imágenes permiten examinar, además de lo comentado anteriormente, la forma en la que han cristalizado los precipitados. Se observa que la estructura predominante de las muestras es columnar dendrítica, es decir, los precipitados presentan forma de agujas y los granos a su vez, cristalizan con forma arborescente. Esta arborescencia se puede percibir con mayor nitidez en las imágenes 64e y 64f.

Por otro lado, en las imágenes 64a y 64e se ve que aunque la estructura, en líneas generales es homogénea, en algunas zonas presenta granos con dimensiones o grosores

mayores. Como puede verse en la imagen 64b (imagen 64a aumentada), existen zonas en las que varía el tamaño de grano, esto se debe al crecimiento arborescente de los mismos. Las microfotografías que se pueden ver en las figuras 64e y 64f en particular, presentan una estructura similar entre ellas y de granos columnares, formándose estos cuando el metal solidifica en presencia de un fuerte gradiente de temperatura. Por lo general, cuando ocurre este tipo de crecimiento los granos suelen propagarse unidireccionalmente, tal y como puede apreciarse en las imágenes.

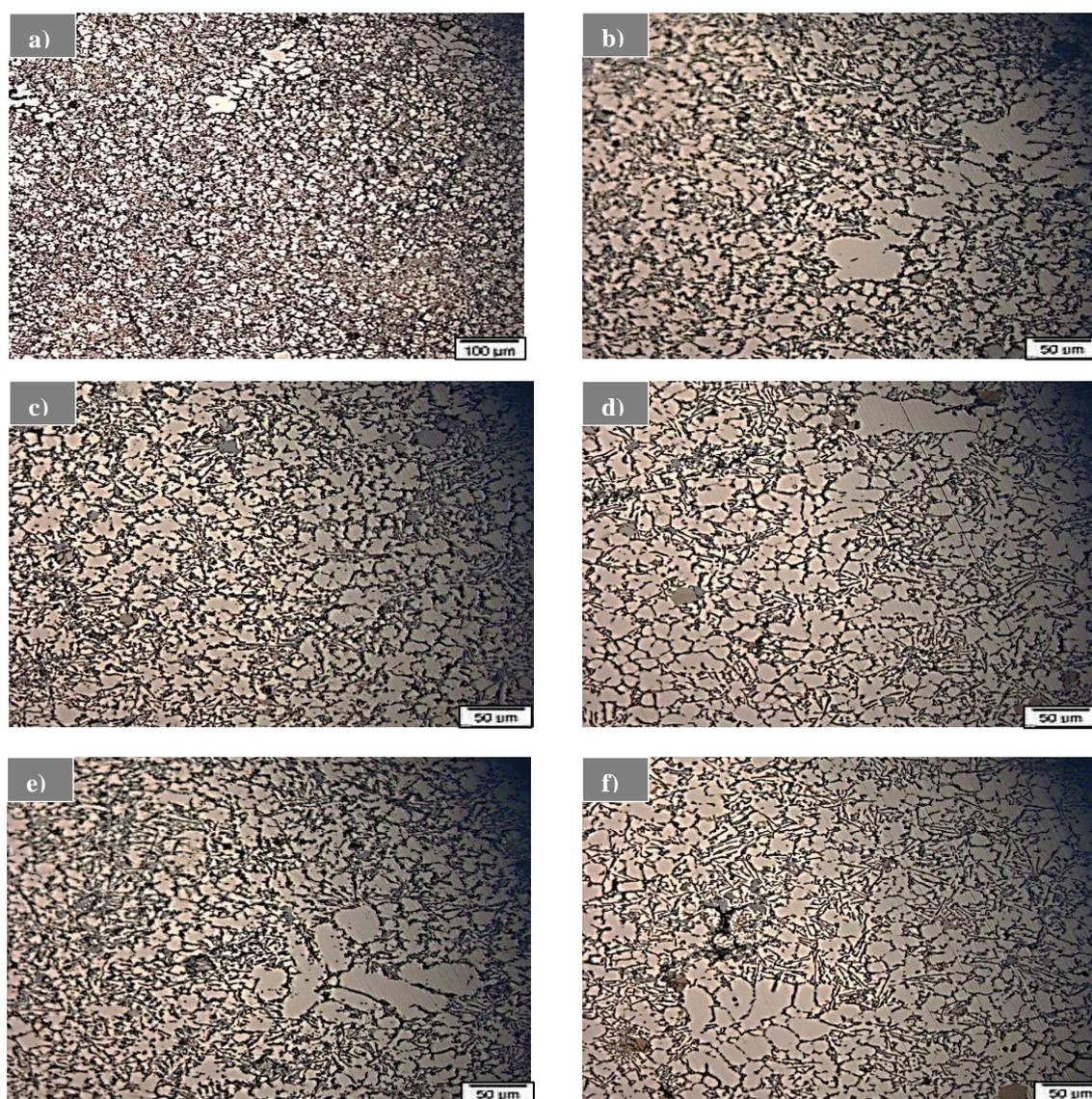


Figura-64. Organización de los precipitados de la aleación AA 380 obtenida mediante HPDC.

En el estudio microscópico realizado, no ha sido lo habitual encontrar este tipo de heterogeneidades, si bien estas excepciones se han querido reflejar en las microfotografías mostradas en la figura-64.

Muestras SSR:

En las imágenes de la figura-65, se muestra una estructura homogénea y ordenada, pero se puede apreciar que existe un mayor número de granos y su grosor indica que son de naturaleza globular.

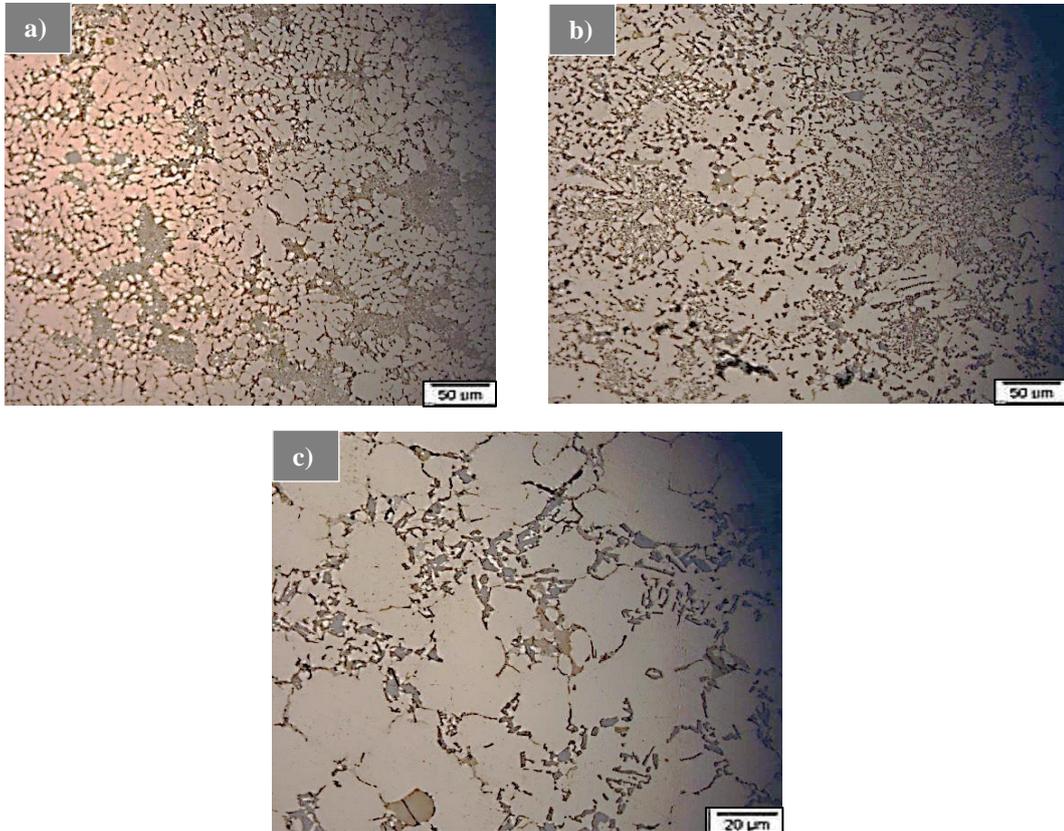


Figura-65. Microfotografías de la aleación AA 380 obtenida mediante SSR, sumergido en reactivo Barker.

En las imágenes 65a y 65c concretamente, se observan imágenes de una misma zona, a diferentes aumentos, donde puede apreciarse con mayor nitidez la morfología de los granos. En la zona central de dichas imágenes se aprecia un cúmulo de precipitados ocluidos en los bordes de grano.

4.2.2.- Microscopía SEM

A través de las microfractografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido, se ha conseguido observar con mayor detalle la organización de los elementos que constituyen la aleación de aluminio AA 380. Además, se han estudiado las

superficies de fractura de las muestras HPDC y SSR para valorar el comportamiento mecánico de cada una de ellas.

A continuación se muestran las microfractografías, las más representativas, en lo que a la estructura granular del material se refiere.

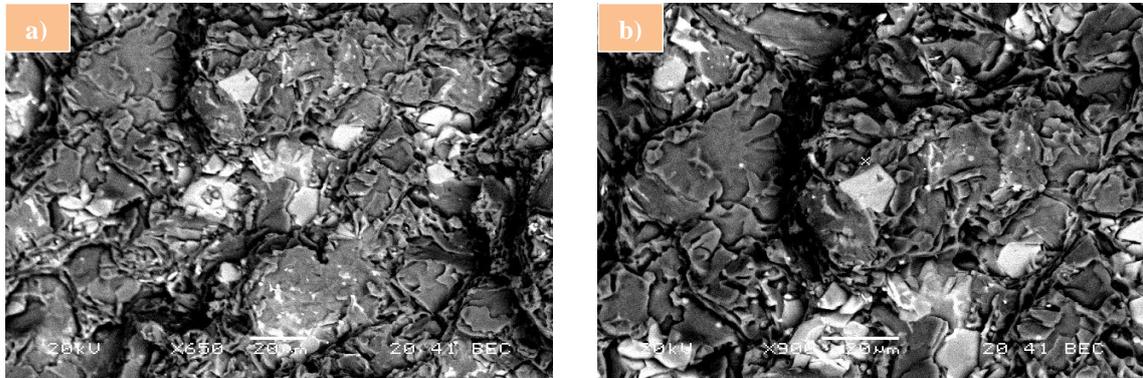


Figura-66. Microfractografía representativa de la microestructura general de la aleación AA 380 HPDC.

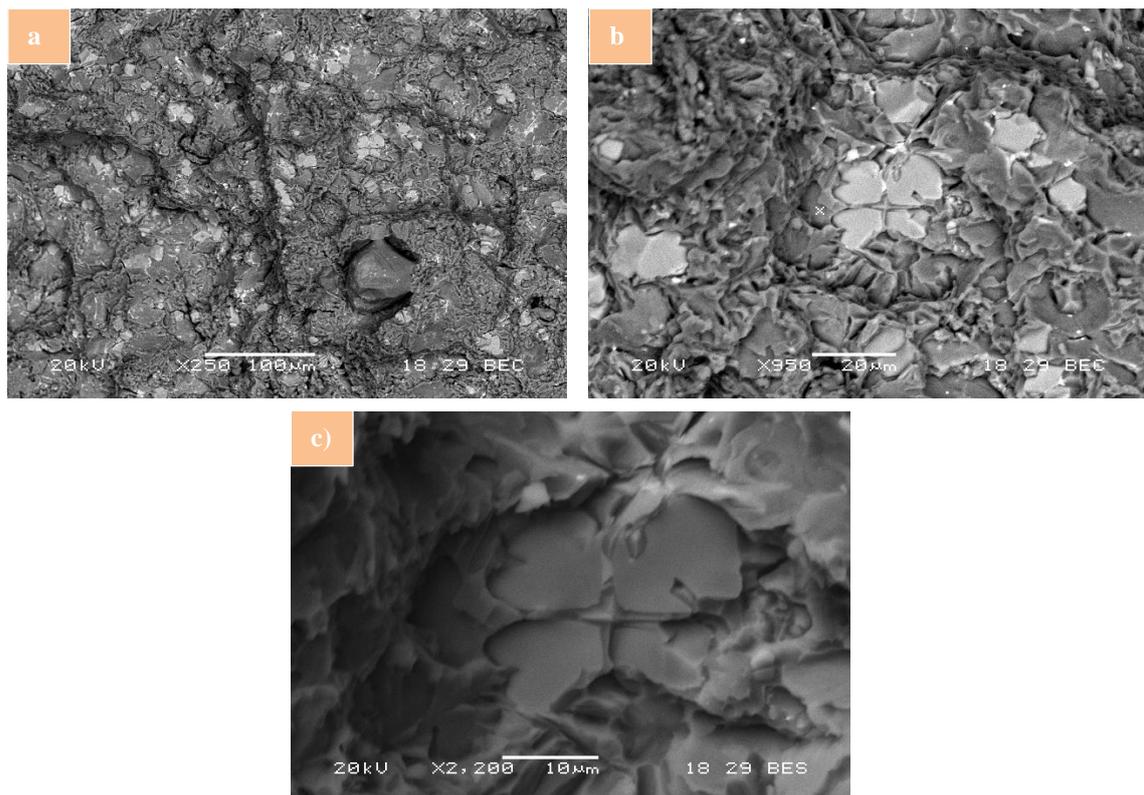


Figura-67. Silicio embebido en la matriz de aluminio, AA 380 HPDC.

En su mayor parte, las muestras obtenidas mediante el proceso de fabricación HPDC, presentan un carácter dúctil representado por la formación de serpentines y cúpulas de eje normal.

En cuanto a la figura-66, se ha querido destacar la estructura observada en alguna de las microfractografías; más concretamente en la imagen de la figura-66a, puede advertirse el aspecto de una superficie de desgarro semifrágil. Estas superficies son denominadas de esta forma, porque su relieve está formado por bandas alteradas de cúpulas (que se encuentran en roturas dúctiles) y pseudodescohesiones transcristalinas. Estas bandas suelen estar orientadas perpendicularmente a la dirección de avance de la grieta, aunque pueden ser discontinuas y de anchura irregular, como puede percibirse en la imagen.

En la figura-66 y figura-67, destacan las seudofacetas de corte de grano según norma UNE 7220:2004. Las roturas son de carácter transcristalino, denominándose así las superficies aparentemente planas delimitadas por las líneas de intersección del plano de fractura con las caras del grano correspondiente. A grandes aumentos, como en la figura-48c, se aprecia, sobre la faceta, un relieve escalonado formado por planos paralelos que son planos cristalográficos de la misma familia y muy próximos entre sí.

En los microanálisis realizados (figura-68) en las zonas mostradas en las microfractografías de las figuras 66 y 67, se puede observar que el elemento predominante es el aluminio. Además presentan una gran cantidad de hierro, en comparación con otras áreas estudiadas.

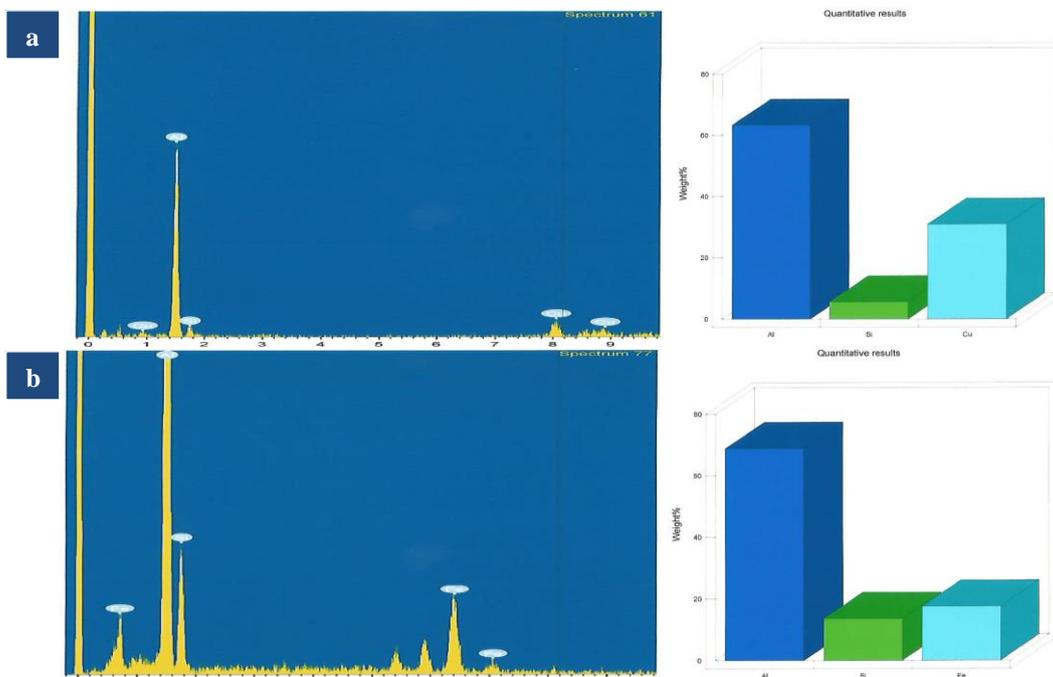


Figura-68. Microanálisis mediante sonda EDX a) de la figura-66 b) de la figura-67.

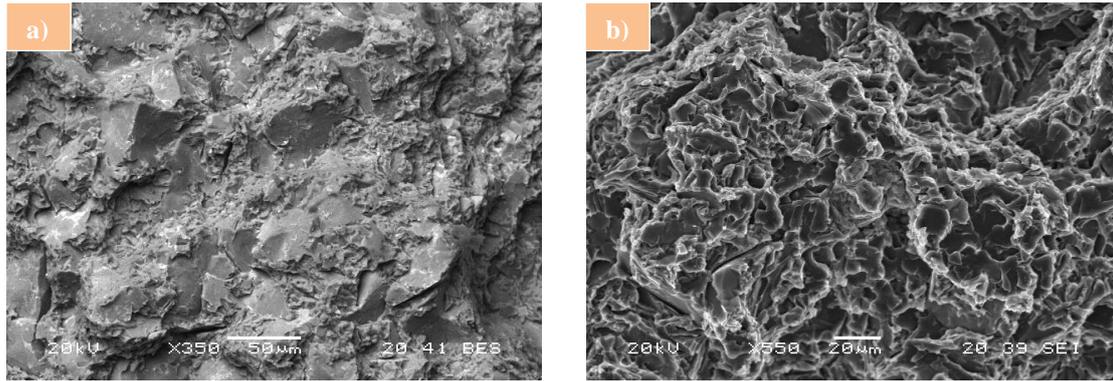


Figura-69. Microfractografía donde se muestra el carácter dúctil de la aleación AA 380 HPDC.

En la fotografía de la figura-69b, por otro lado, aparecen los serpentines de deslizamiento citados anteriormente presentes en la mayoría de la estructura granular, propia de las fracturas dúctiles. En general, analizando las microfractografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido, se puede deducir que prevalecen estructuras exclusivas de las roturas dúctiles, aunque en determinadas zonas o piezas pueden darse estructuras como las descritas en la figura-69a de pseudofacetitas.

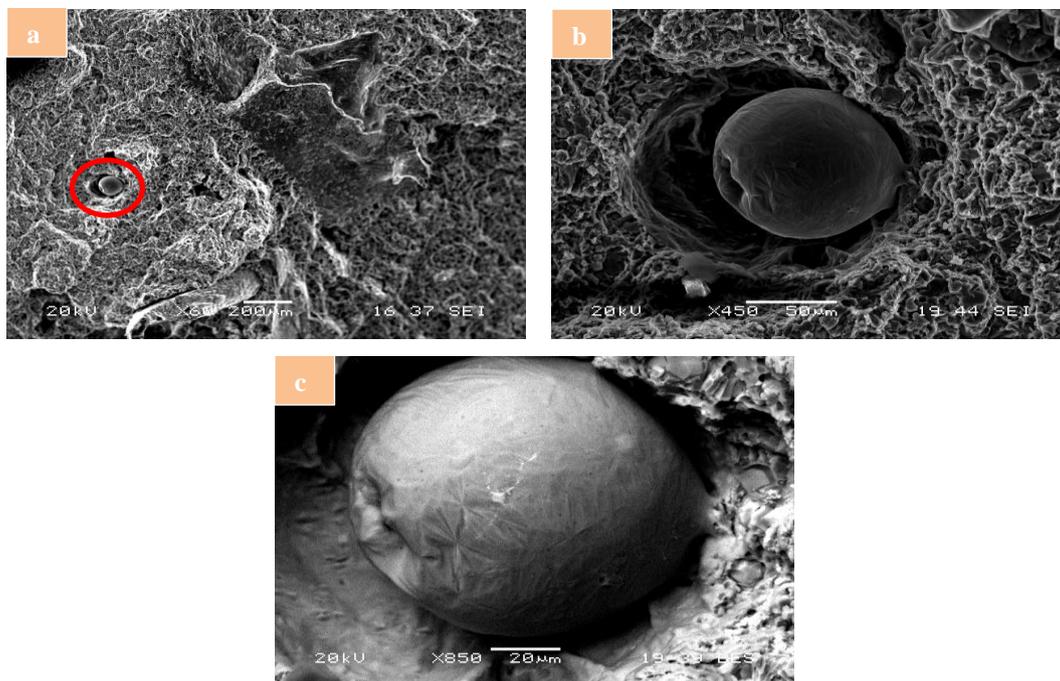


Figura-70. Microfractografía de una esfera de Aluminio-Silicio.

De la figura-70 cabe destacar, las formaciones esféricas detectadas únicamente en ciertas zonas de la microestructura.

Por ello, se llevó a cabo el microanálisis de la composición química de la esfera, que se puede ver en la figura-70 mediante EDX, resultando ser una formación compuesta, en su mayor parte, por aluminio y silicio. Normalmente, en las aleaciones de aluminio-silicio, los cristales de silicio eutéctico tienen forma acicular y ramificada, con contornos puntiagudos que favorecen la aparición de microgrietas y reducen la ductilidad de la aleación. Por otro lado, el silicio con formas redondeadas, o más o menos esféricas, aumenta la plasticidad de la aleación y su resistencia a la propagación de grietas. Por lo que se puede decir que este fenómeno, resulta ser positivo en cuanto a las características mecánicas del material se refiere. La aparición de estas esferas depende de la velocidad de enfriamiento de la aleación, pudiendo darse incluso si no existe agitación, cuando se trabaja el material en estado fundido. Como en este caso la velocidad de enfriamiento es lenta, el número de esferas encontradas es mínimo.

Además de la esfera de aluminio-silicio, en las imágenes señaladas se puede distinguir una fractura dúctil con cúpulas de eje normal. Esto se debe a que el eje de mayor desarrollo de la cavidad y el tabique que la delimita, son casi perpendiculares a la superficie de fractura.

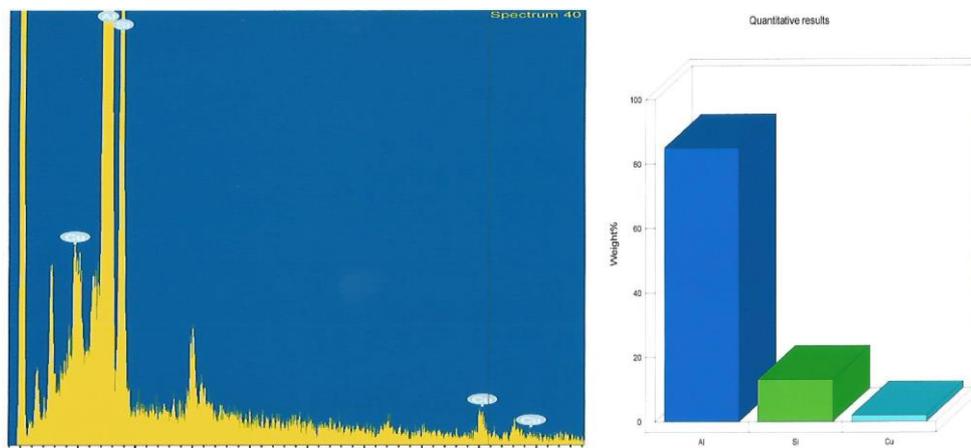


Figura-71. Microanálisis realizado sobre la esfera de la figura-70.

A continuación, en las figuras-72, 74 y 76, se puede apreciar la estructura globular propia de los materiales producidos mediante procesos en los que el metal se inyecta en estado semisólido, pudiéndose ver, en la figura-72 por ejemplo las esferas que componen la microestructura de la aleación de aluminio. En la imagen 72b, se aprecia que dichas esferas se encuentran salpicadas por sólidos blancos, las cuales se analizaron (figura-73) y resultaron ser partículas de cobre depositado sobre las esferas de aluminio-silicio que conforman la estructura granular del material.

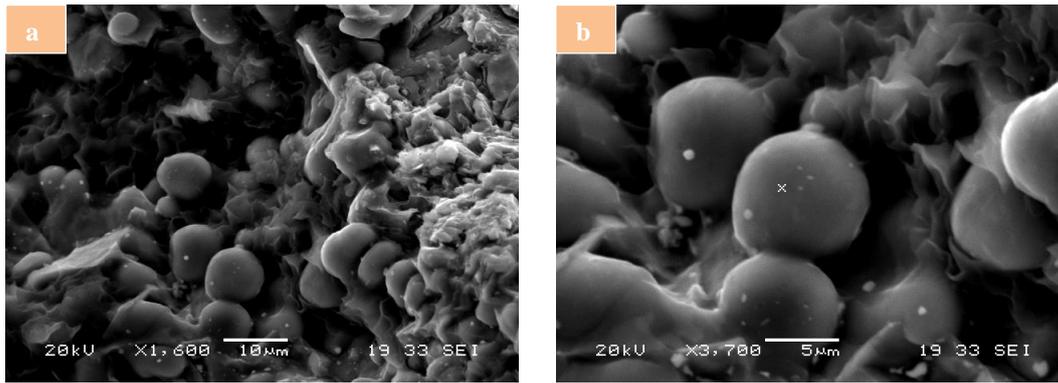


Figura-72. Microfractografía donde se observa el carácter globular de la aleación AA 380 SSR.

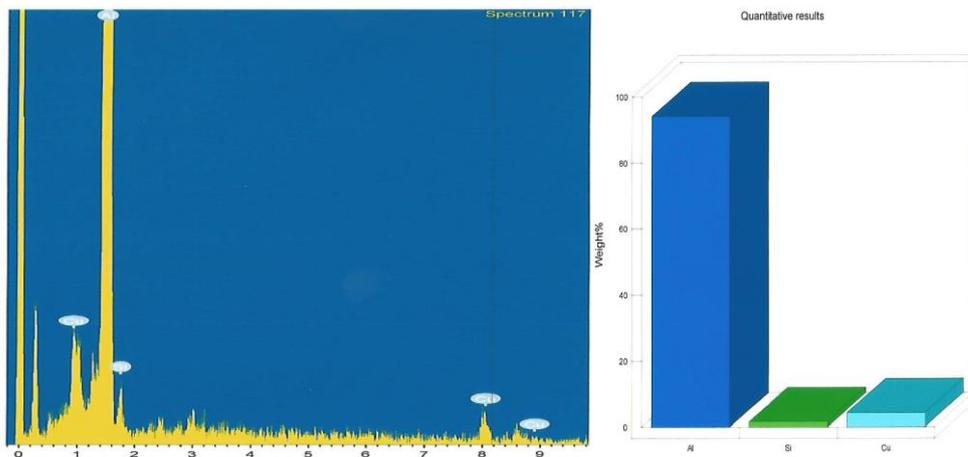


Figura-73. Microanálisis realizado sobre la figura-72.

En la figura-74a, puede verse que la estructura globular no siempre es homogénea y de forma esférica, sino que en ocasiones el aluminio cristaliza en forma tubular. Este hecho es consecuencia del oxígeno, ya que al realizarse el microanálisis de dichas formas tubulares, se comprobó que presentaban un alto contenido de oxígeno, combinado con el aluminio y el silicio. Por otro lado, la imagen de la figura-74b, se muestra el diámetro aproximado de una de las esferas mencionadas ($14,7\mu\text{m}$), y que constituyen la microestructura de la aleación.

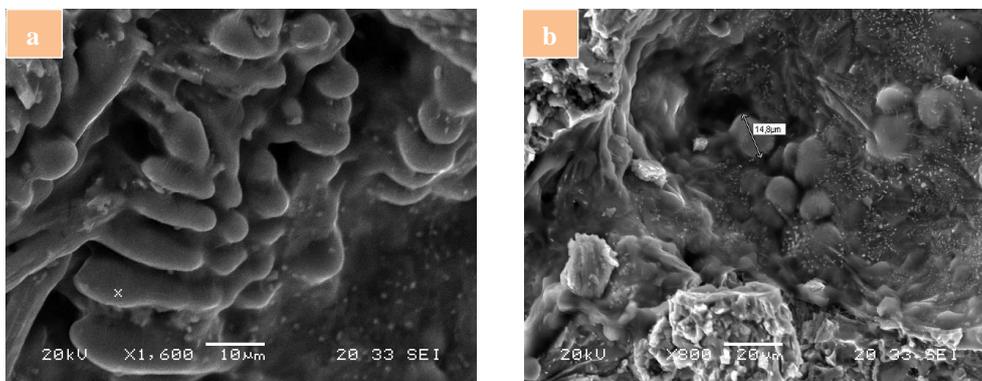


Figura-74. Estructuras tubulares de la aleación obtenida por el proceso SSR.

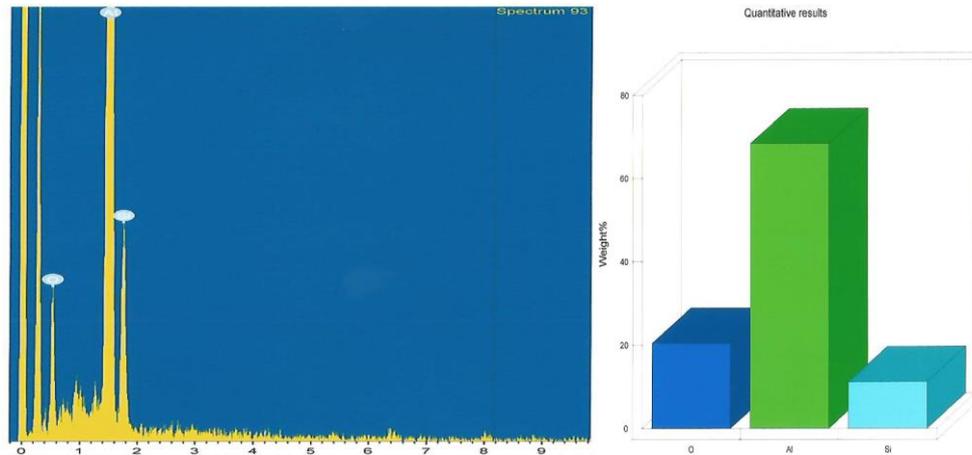


Figura-75. Microanálisis realizado sobre la figura-74.

En la figura-76, puede verse que la estructura predominante en la aleación AA 380 SSR, es de naturaleza globular. De nuevo se encuentran trazas de cobre sobre las esferas de aluminio-silicio, tal y como se aprecia en la microfractografía situada a la derecha. El microanálisis de dicha imagen, se muestra en la figura-77.

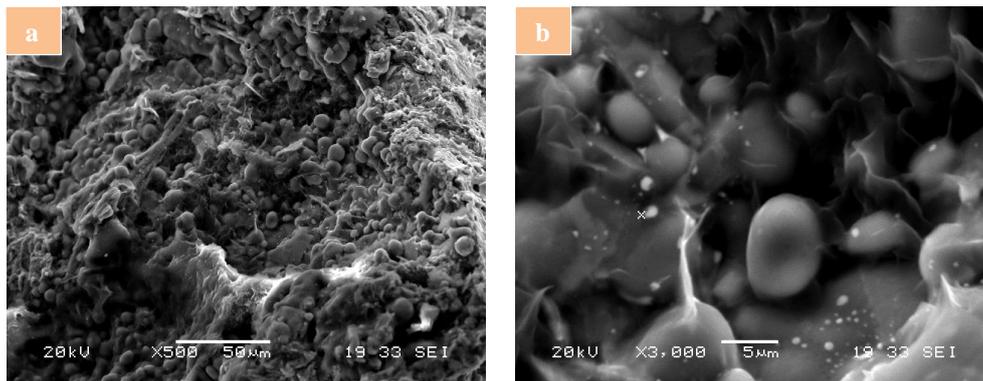


Figura-76. Superficie globular de la aleación AA 380 SSR.

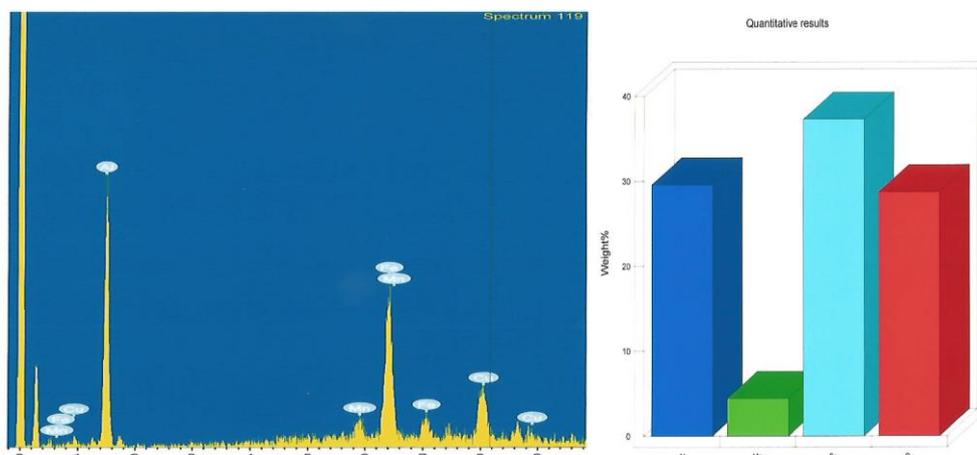


Figura-77. Microanálisis realizado sobre la superficie observada en la figura-76.

Por otro lado, las imágenes de la figura-78, reflejan la microestructura de la aleación de aluminio desde otra perspectiva, observándose otro tipo de microestructura. En la gráfica EDX de la figura-79, puede apreciarse que los restos de color oscuro observados en las fotografías de la figura-78 están formados por cobre.

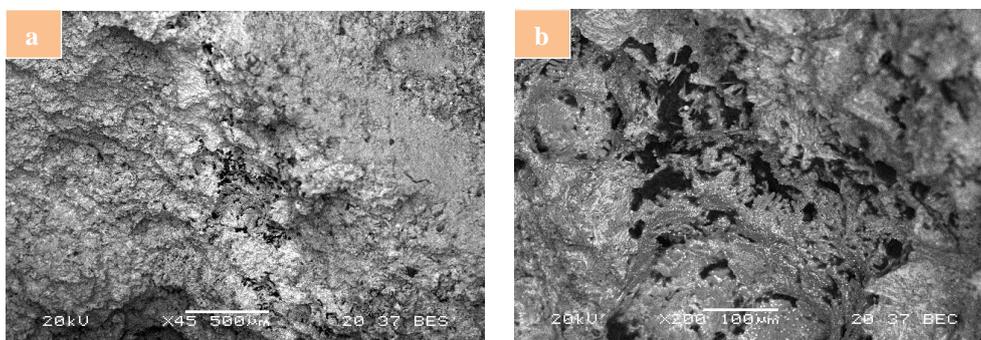


Figura-78. Microfractografía de la aleación AA 380 SSR obtenida mediante microscopía SEM.

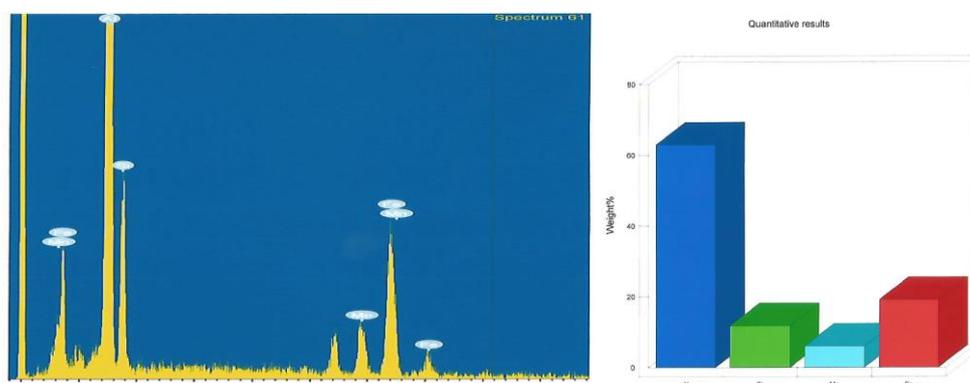


Figura-79. Microanálisis mediante sonda EDX de la figura-78.

Por último, en la figura-80, se muestra la forma en la que el silicio y el cobre, junto con el aluminio, han cristalizado en algunas zonas de la superficie del material. Al realizar el microanálisis de las “barras” que pueden apreciarse en las dos imágenes (figura-80), se ha obtenido como resultado, que los elementos que las constituyen son el Si y el Al a diferencia de los pequeños esferoides blancos de la figura-76, cuya composición principal es el cobre.

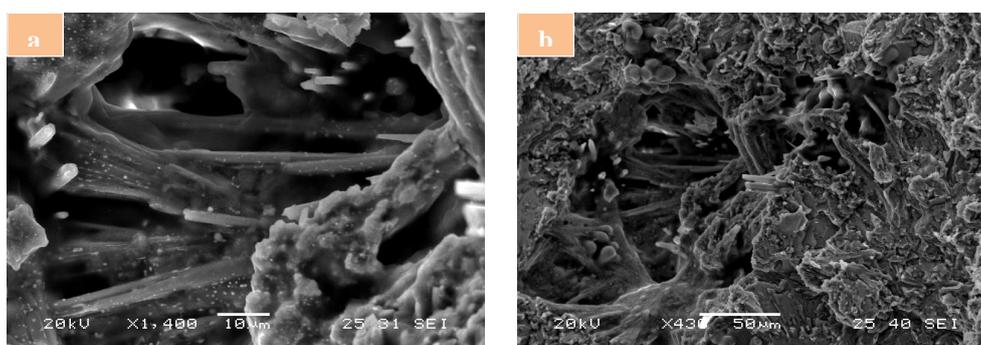


Figura-80. Imagen de las “hebras” de la aleación AA 380 SSR, obtenida por microscopía SEM.

4.3.- Discusión

Del estudio microestructural realizado caben destacar varios aspectos, entre ellos las fases que componen la aleación, los precipitados que la componen, la forma en la que cristalizan dichos precipitados y la influencia de estos en las propiedades finales del material.

En el estudio de la microestructura que presenta la aleación AA 380 en las variantes mencionadas a lo largo del trabajo (HPDC y SSR), es importante centrar la atención en las fases que abarcan cuando el material solidifica, ya que tal microestructura presenta variaciones en los materiales fabricados con los diferentes procesos. En lo especificado en artículo de Valer J. et al. [Vale 96], donde se ha realizado un estudio sobre componentes obtenidos mediante el proceso tradicional, se señala a este respecto que tanto las agujas de fase β que contienen hierro, como distintos tipos de silicio eutéctico, pueden sufrir modificaciones durante el proceso de fabricación. La morfología de los compuestos intermetálicos y del silicio eutéctico cambia por una serie de mecanismos, cuando la aleación se trata a altas temperaturas y durante largos periodos de tiempo, siendo el más aceptado el de fragmentación y globulización de las agujas de silicio. En este capítulo se comenta también que en las aleaciones de aluminio-silicio, los cristales de silicio eutéctico tienen forma acicular y ramificada, con contornos puntiagudos. Esta característica es la que se ha observado en las micrografías que se han realizado mediante el microscopio óptico. En ellas se aprecian claramente las agujas formadas por los precipitados y la forma ramificada que presentan. En definitiva, se verifica la microestructura dendrítica del material.

Además y continuando con el capítulo descrito anteriormente, se conoce que el tratamiento de puesta en solución también supone cambios en cuanto a las proporciones relativas de partículas de intermetálicos que contienen hierro y estos cambios dependen de la composición. Los intermetálicos observados que contienen hierro, son de fase β (Al_5FeSi) que aparece en forma de laminillas y la fase π ($\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$), que presenta una morfología de escritura china y/o de bloque. La fase α , es más resistente que la fase β , por ello, la segunda se disuelve lentamente, al tiempo que se fragmenta, mientras que la primera no sufre alteraciones. Debido a ello, se dice que se disuelve por los extremos y no en todo su perímetro.

Por otro lado, en el artículo escrito por L.Shu-lin et al. [Shul 10] del departamento de ingeniería de materiales y metalurgia de la universidad de Connecticut, se encuentran

resultados interesantes obtenidos a través de ensayos realizados con la aleación 5052. La composición química de las aleaciones 5052 dista de la AA 380 analizada en el estudio en cuanto a contenido en silicio (5,5-6,5 % Si), pero se asemeja en cuanto cantidad de cobre (3,0-4,0 % de Cu). A la hora de estudiar la microestructura del material, se coincide en ambos casos en la conclusión que afirma que la fase predominante es la fase α -Al, que solidifica en forma de red dendrítica, aunque esta red dendrítica es pobre en Cu y Si, puesto que estos elementos se encuentran dentro de las regiones interdendríticas. Aun así, se detecta la presencia de tres fases, siendo la primera y más importante, la descrita como la fase α -Al, que se da cuando el material se encuentra alrededor de los 610 °C. En torno a los 560 °C, se origina la segunda fase del proceso de solidificación con la formación de silicio eutéctico (Al+Si), con lo que el Cu se sigue manteniendo en el líquido interdendrítico. Este silicio eutéctico muestra dos tipos de morfología: láminas aciculares o bolsas con fibras eutécticas, dependiendo de la velocidad de enfriamiento. Una menor velocidad de enfriamiento, da lugar a la formación de láminas aciculares. En tercer lugar, a 520 °C, se produce la segunda solidificación eutéctica (Al+Al₂Cu). Dicha solidificación también puede ocurrir de dos formas diferentes: en forma de eutécticos o de bloque. De nuevo es decisiva la velocidad de enfriamiento; ya que una menor velocidad favorece la solidificación en bloque. Ambas fases, la fase del silicio eutéctico y la fase de Al₂Cu, que se forman después de la fase primaria α -Al, se localizan siempre en la región interdendrítica, dando lugar a segregaciones o en algunos casos a co-precipitados. En las micrografías ópticas que se han realizado en el presente trabajo, se observan, al igual que los autores de dicho artículo, las diferentes fases señaladas. Como se puede apreciar en las imágenes comprendidas entre las figura 60 y 64, en las muestras estudiadas con microscopio óptico, se aprecian la fase alfa, agujas de hierro, microconstituyentes eutécticos, silicio primario e incluso morfología de escritura china.

Además de influir en la microestructura del material, los procesos de fabricación también lo hacen en sus propiedades mecánicas. Tal y como han concluido L.Shu-lin et al. [Shul 10], las características mecánicas de este tipo de aleaciones de aluminio dependen de algunos parámetros microestructurales, como por ejemplo, la morfología de las fases de silicio eutéctico y de Al₂Cu, el tamaño de los granos y de las dendritas y de la porosidad del material. La morfología de la fase eutéctica del silicio, sobre todo si se encuentra en su forma acicular, es muy frágil, por lo que puede comprometer la ductilidad del material. Por otro lado, la fase de Al₂Cu influye en la resistencia del

material, ya que, el hecho de que la matriz α -Al tenga menor cantidad de Cu se traduce en una disminución de dureza de la solución sólida. El peor de los casos se da cuando se conjugan la fase de silicio eutéctico acicular y la fase Al_2Cu en forma de bloque, puesto que ello significaría una disminución drástica de la resistencia a rotura del material. El tamaño de grano y de las dendritas tiene influencia en las propiedades mecánicas del material, siendo determinante el tamaño de las dendritas. Cuanto mayor sean éstas, peores son los valores de ductilidad y de resistencia de la aleación. Por último, la porosidad es el factor más importante a tener en cuenta según los investigadores de la universidad de Connecticut. Los poros se pueden originar de dos maneras: durante el proceso de enfriamiento del material o debido a gases atrapados en el mismo.

Con respecto a este último punto, el de la porosidad, cabe decir que todos los materiales que se han estudiado en este trabajo presentaban, en mayor o menor medida, cierto grado de porosidad. Comparando los materiales obtenidos por los dos procesos de fabricación, el fundición a alta presión y el semi solid rheocasting, el primero de ellos ha sido el que ha presentado mayor índice de porosidad. Javier Martínez Fortes [Mart 12], hace mención de la porosidad de la aleación AA 380 (L-2630). Según el autor, esta porosidad que presenta la aleación, se debe a la gran cantidad de impurezas que contiene el material, lo cual provoca una reducción de las propiedades del mismo. Estas piezas pueden tener defectos, por un proceso de solidificación inadecuado del material, tales como rechupes, que se originan en zonas másicas del material, o cambios de sección. Además, el proceso de inyección a presión utilizado provoca altos niveles de absorción de gases del metal líquido en el momento de fabricación. Por otra parte, el hecho de que el metal líquido entre en el molde con un régimen turbulento, implica el atrapamiento de los gases presentes en el interior del molde. Los poros pueden considerarse defectos debidos a la inyección del material, existiendo dos tipos de porosidad. La microporosidad se encuentra repartida por todo el material, pero se localiza en la zona eutéctica. Habitualmente en piezas como las estudiadas en esta Tesis Doctoral, pueden encontrarse niveles de porosidad en las zonas más críticas (cambios de sección y zonas gruesas) de entre 2-5 %. En cuanto al material obtenido por el proceso de fabricación SSR, se aprecia una menor porosidad. La razón de ello, pudiera ser el hecho de que las piezas con las que se ha realizado el estudio, no proceden de una estructura muy compleja. De todos modos, en la bibliografía que se ha consultado para elaborar este trabajo, se habla de un bajo nivel de porosidad en piezas obtenidas mediante SSR, tal y como se cita en otro proyecto dirigido por el Dr. Antonio Forn

Alonso [Mart 12], en el que se realiza una simulación de llenado de moldes y se estudian los defectos originados. Uno de los defectos microestructurales más estudiados es el grado de porosidad que presentan las piezas moldeadas con el método “new rheocasting”, concluyendo que con dicha técnica, la porosidad del interior de las piezas, en condiciones óptimas de llenado, es inferior al 1 %. De todos modos, siguen existiendo tanto macroporosidad, como microporosidad, aunque se concentran en zonas poco importantes de las piezas. Esta hipótesis, es avalada por otros investigadores como Hader V. Martínez en su artículo “Metalurgia semisólida de aleaciones y composites metálicos procesados por agitación mecánica” [Mart 07], entre otros.

En algunas microfractografías realizadas a las superficies de fractura de las probetas obtenidas mediante el proceso SSR después de haber sido sometidos a ensayos mecánicos, pueden apreciarse porosidades de contracción. Además, pueden observarse esferoides eutécticos ocluidos en la fase alfa, siendo este un fenómeno típico en los componentes obtenidos mediante este método. Se observa también la presencia de algunas regiones eutécticas, donde aparecen hoyuelos más finos que en las regiones alfa. En el artículo “Propiedades mecánicas y análisis fractográfico de componentes AlSiMg conformados en estado semisólido” [Forn 05-1], los investigadores concluyen que los esferoides de eutéctico ocluidos en la fase alfa, aparecen sin deformaciones y des-cohesionados, y actuando como dispersoides de tensiones que facilitan la rotura.

En el caso del material con microestructura dendrítica, los precipitados juegan un papel importante en relación con los mecanismos de rotura. Por ejemplo, al tener los cristales eutécticos forma acicular y ramificada, favorecen la aparición de micro-grietas y reducen la ductilidad de la aleación. Este tipo de problemas se podrían solucionar sometiendo el material a tratamientos térmicos como el recocido. El proceso de recuperación o restauración tiene lugar cuando la temperatura de recocido es relativamente baja. Durante este proceso, se producen cambios en la distribución y en la densidad de defectos que dan lugar a la reducción de la energía acumulada en la red cristalina sin que se produzca ningún desplazamiento de los límites de grano. Esta disminución de la energía acumulada se produce sobre todo por la reordenación y la autoaniquilación de dislocaciones. Al final del proceso, las dislocaciones del mismo signo no aniquiladas pueden alinearse según el proceso de poligonización hasta formar límites de grano de ángulo pequeño en el interior de los granos deformados.

Esta nueva situación genera zonas de baja densidad de dislocaciones (subgranos) separadas por otras de mayor densidad que se han ordenado para minimizar la distorsión

de la red. La disminución en el número de dislocaciones, reduce las tensiones internas sin alterar la forma distorsionada global de los granos deformados en frío. Pruebas experimentales que miden la resistividad mecánica y eléctrica antes y después de los tratamientos de recocido, confirman que las variaciones de resistividad (la mitad del aumento de resistividad debido a la deformación en frío se elimina por recocido), van acompañadas de escaso cambio en la resistividad, indicando que las dislocaciones no son responsables de dichas variaciones. [Call 94]

Durante el proceso de recuperación, también se produce una relajación de las tensiones internas o residuales generadas durante el trabajo en frío. La eliminación de estas tensiones internas evita la corrosión intergranular que presentan algunos materiales que han sido conformados en frío. Así, por ejemplo, es necesario aplicar un recocido después del conformado en frío para evitar este tipo de corrosión. La selección de las temperaturas de tratamiento es crítica, ya que altas temperaturas pueden provocar la fusión parcial, mientras que las bajas no ofrecen una completa homogeneización.

El problema existente con los componentes obtenidos mediante el método tradicional de fundición a presión, es que no son térmicamente tratables, debido a que dicho proceso puede propiciar la existencia de gases ocluidos que nuclean, forman ampollas y burbujas, y puede producirse deformaciones en el material y en el caso de aplicar un tratamiento térmico y que no hubiera espacio para que el componente se deformase, podría producirse una rotura, según A.Forn et al. [Forn 07].

5.- RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS

5.1.- Introducción

En esta sección se analizan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos mecánicos realizados. Se trata de caracterizar mecánicamente la aleación AA 380 obtenida mediante el proceso de fundición a alta presión y compararla con la obtenida mediante el proceso Semi Solid Rheocasting, observando la influencia de la microestructura en ambos casos.

Tres han sido los ensayos llevados a cabo: la medición de dureza Rockwell B, el ensayo de tracción y el ensayo de impacto mediante el péndulo de Charpy.

Esta caracterización es necesaria, no solo para establecer la concordancia entre la microestructura de los diferentes componentes observados en el capítulo anterior, sino porque el comportamiento en servicio de los elementos fabricados con esta aleación deben superar unos valores mínimos de dureza, resistencia a tracción y al impacto.

5.2.- Ensayos mecánicos

5.2.1.- Ensayo de dureza Rockwell B mediante durómetro.

En la tabla-33 se detallan los valores promedio de dureza Rockwell B obtenidos en cinco puntos diferentes sobre la superficie de las piezas de la aleación de aluminio AA 380 producidos mediante los procesos de fabricación HPDC y SSR respectivamente.

Las dos primeras medidas de las cinco totales, se toman cerca de los bordes de las muestras, otros dos en puntos equidistantes al centro y a los bordes y la última en el centro de la muestra.

Tabla-33. Resultados promedio de los ensayos de dureza obtenidos con las muestras HPDC y SSR.

PROBETA	DUREZA
HPDC	61,92 ± 1,1
SSR	66,08 ± 0,9

5.2.2.- Ensayo de tracción.

La célula de carga utilizada para la consecución de los ensayos soporta hasta 40 kN, debido al espesor de las probetas. En lo referido a las dimensiones de las probetas, estas se especifican en la figura-37 del apartado de “metodología”.

Los resultados obtenidos en el ensayo se recogen en la tabla-34. De cada pieza producida por fundición, se han obtenido seis probetas de tracción. Al igual que en los ensayos de impacto con péndulo de Charpy, por lo que los promedios recogidos en la tabla-8 se han calculado tras ensayar a tracción seis probetas.

Tabla-34. Resultados promedio de los ensayos de tracción obtenidos con las muestras HPDC y SSR.

PROBETA	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	At (0,5%)
HPDC	180,11 ± 1,5	232,64 ± 10	7,68 ± 0,25
SSR	212,66 ± 2	224,08 ± 11	6,73 ± 0,5

De los resultados obtenidos, se observa una mejor resistencia a tracción y límite elástico por parte de las muestras fabricadas en estado semisólido, en detrimento del alargamiento que presentan. Al igual que en el ensayo mediante péndulo de Charpy, se realizan microfractografías con el microscopio electrónico de barrido sobre la superficie de rotura.

Como puede apreciarse en las imágenes de la figura-81, la fractura resultante del ensayo de tracción es de naturaleza dúctil. En la figura-81 y tomando como referencia la norma UNE 7220:2004, pueden verse claramente las serpentinas de deslizamiento características de la fractura dúctil como en imágenes anteriores de la aleación obtenida mediante el proceso HPDC. Así se denominan los relieves de microdeformación plástica constituidos por un conjunto de ondulaciones suaves paralelas en general, pero que a veces confluyen o se entrecruzan entre sí. En general, se observan en las roturas transcristalinas de los materiales que poseen elevada capacidad de deformación plástica como es el caso de las aleaciones de aluminio. Se sitúan en las superficies interiores de las cúpulas de gran desarrollo o en determinadas áreas cuasi planas denominadas zonas estiradas. En nuestro caso, si se observa el entorno de las serpentinas, puede verse que la superficie cercana a ellas está formada por cúpulas.

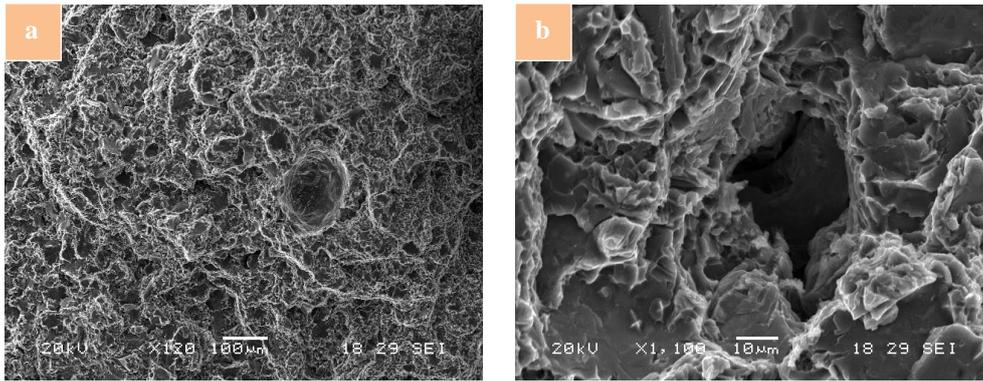


Figura-81. Microfractografía de la superficie de fractura ensayada a tracción de las muestras AA 380 HPDC.

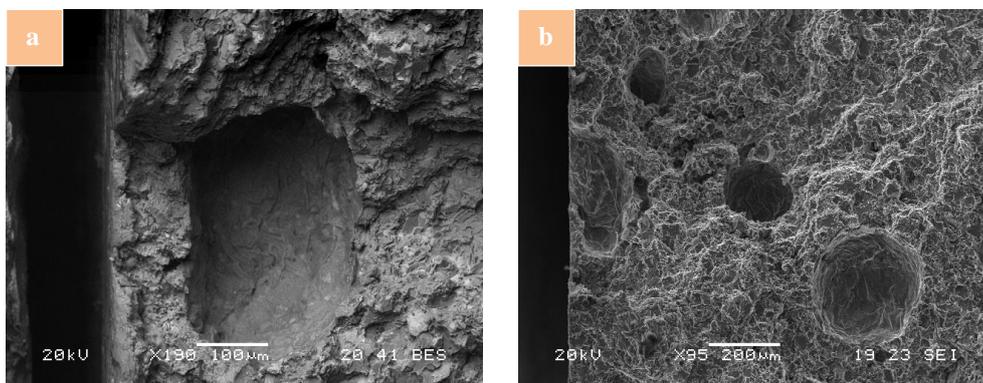


Figura-82. Microfractografías de los microhuecos presentes en las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC.

En la figura-82a, se observa un tipo de fractura diferente a la anterior, pero que también se considera fractura de carácter dúctil. Tanto en figura citada, como en la figura-83, existe una formación y coalescencia de microhuecos, con una posterior formación y propagación de grieta antes de la fractura. Debido a que el ensayo se ha realizado a una baja velocidad, se han podido dar todas estas características en la rotura final.

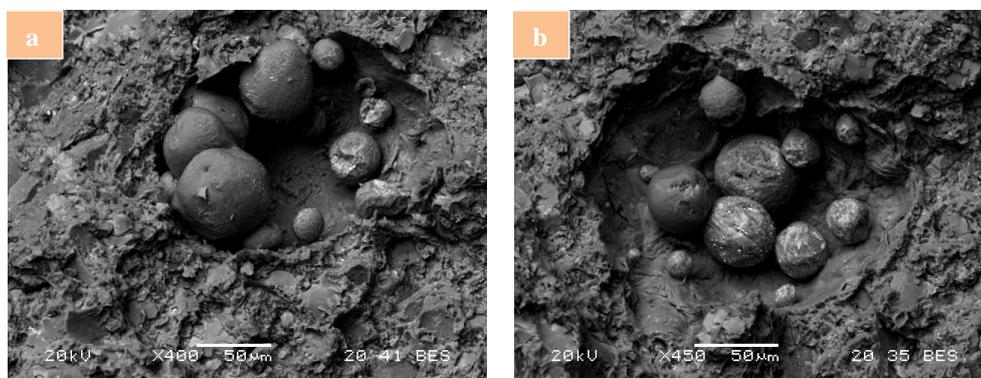


Figura-83. Microfotografías de las esferas presentes en algunos huecos en la superficie de rotura.

La diferencia entre las imágenes anteriores y las de la figura-83 perteneciente a una muestra AA 380 HPDC, se encuentra en la presencia de grupos de esferas de material en las cavidades formadas después de la rotura.

A través de las tres primeras figuras, se pretende constatar el carácter microfractográfico de las roturas. Es decir, los aspectos representativos (relieve, forma, disposición), observados a escala, de las huellas que han dejado en las superficies de fractura los micromecanismos que operan para crearlas.

En las figuras-84, 85 y 86, destacan la formación de diferentes niveles que se forman en las superficies. Esta diferencia de alturas, combinada con los datos recogidos en la tabla-34, muestran el carácter frágil del material.

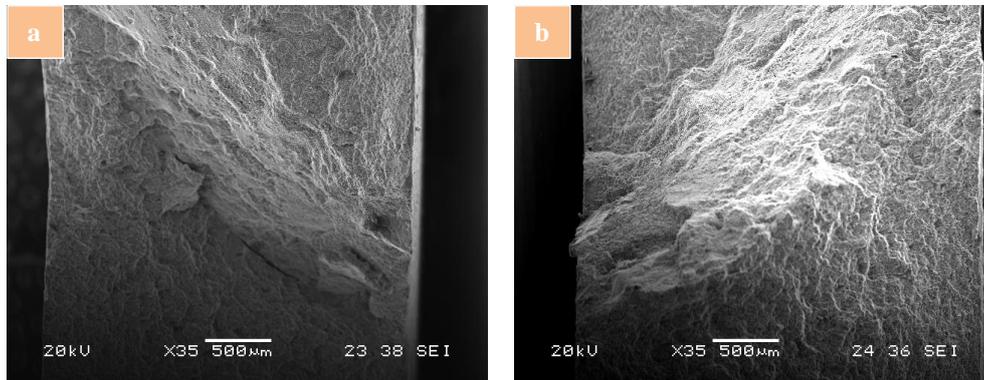


Figura-84. Microfractografía de la superficie de una muestra de AA 380 SSR ensayada a tracción.

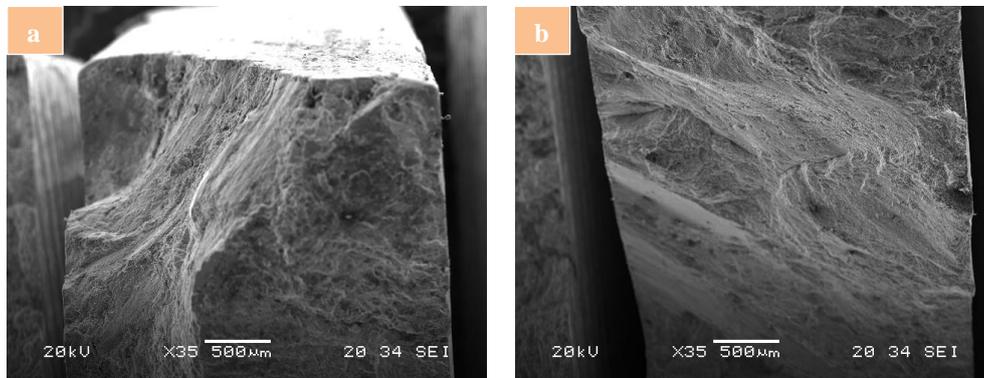


Figura-85. Detalle de la superficie de fractura de una muestra SSR ensayada a tracción.

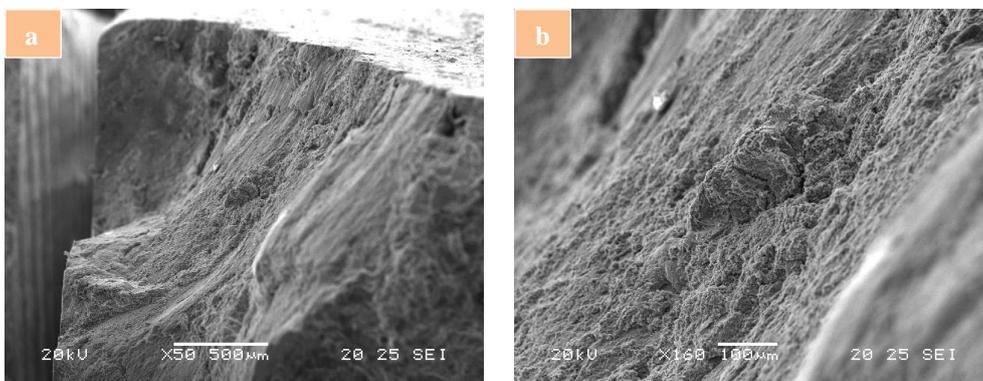


Figura-86. Microfractografía de los escalones formados en la superficie de fractura de las muestras SSR.

Además, en las figuras 85 y 86, se observan lengüetas en la faceta de corte de grano. Estas lengüetas se forman en las fracturas transcristalinas y se presentan en las facetas de corte de grano, formando pequeñas pestañas de superficie plana y orientación distinta a la de los escalones presentes, que emergen en la superficie de faceta. Los escalones descritos, a su vez, son los relieves que se ven en la superficie de fractura, constituidos por una serie de planos cristalográficos paralelos, cuyos tabiques de unión pueden ser aproximadamente paralelos o confluyentes. La disposición y número de escalones varía, tal y como se ven en las figuras superiores, y es específico de cada faceta y puede ser diferente al pasar de una faceta a la adyacente al atravesar el límite de grano. Como ya se observara en el caso de las probetas ensayadas en el péndulo de Charpy, al aumentar la resolución, el micromecanismo de rotura que se aprecia es la de una superficie con topografía de desgarramiento (figura-87). Los desgarramientos de este tipo, son típicos en fracturas de desgarramiento semifrágil, como se ha mencionado con anterioridad.

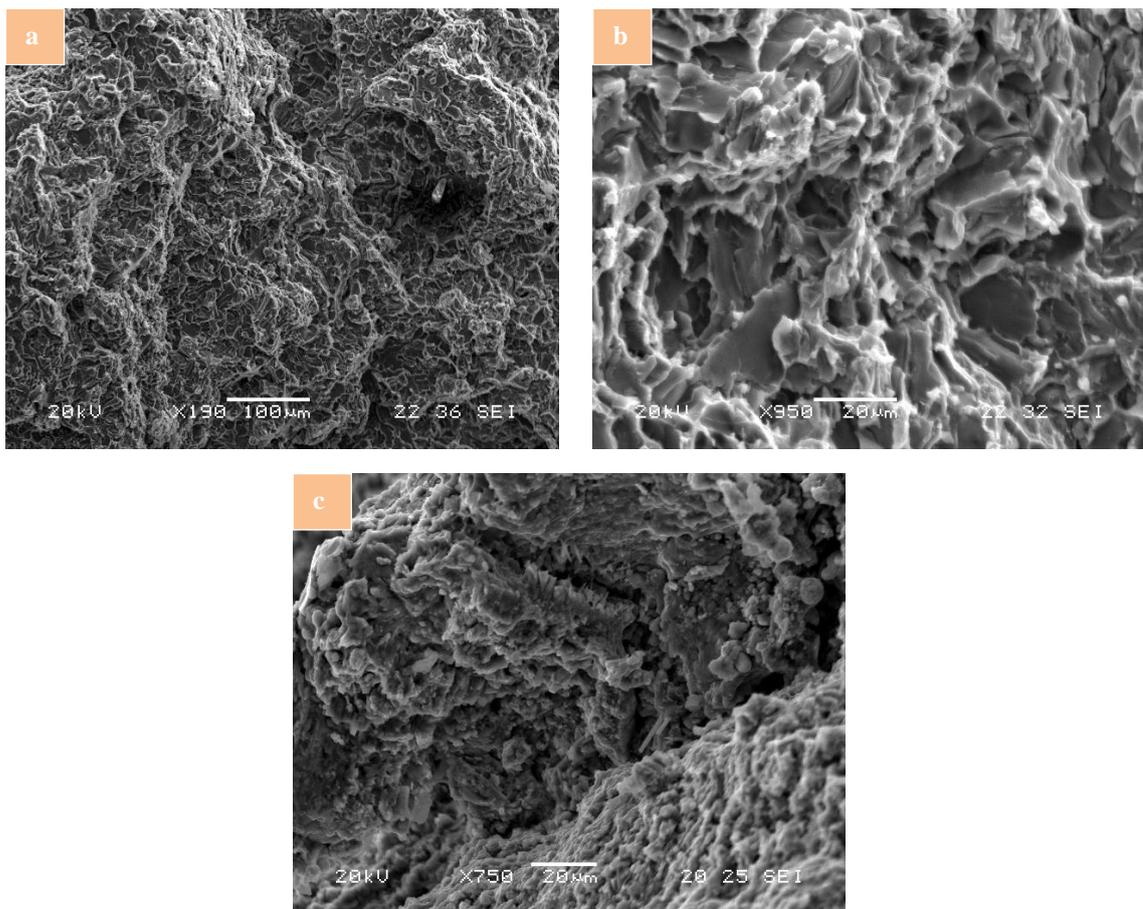


Figura-87. Microfractografías donde se observa el carácter semifrágil de la aleación AA 380 SSR.

5.2.3.- Ensayo de impacto con péndulo de Charpy.

El ensayo de impacto con péndulo de Charpy realizado según se describe en el punto “3.3.3. Ensayo de impacto” del apartado de metodología, se ha llevado a cabo con una carga de 300 N tal y como se indica en la norma ASTM sobre ensayos a impacto de materiales metálicos. [ASTM 96]

En la tabla-35 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo, para la aleación producida mediante ambos procesos de fabricación.

Tabla-35. Resultados promedio de los ensayos de impacto obtenidos con las muestras HPDC y SSR.

PROBETA	ENERGÍA ABSORBIDA (J)
HPDC	24,7 ± 0,6
SSR	25,8 ± 0,8

El promedio de la energía absorbida por la aleación AA 380 obtenida mediante el proceso HPDC, sometida al ensayo del péndulo de Charpy, es de 24,7 J. Este promedio recogido en la tabla-7 se ha obtenido habiéndose ensayado seis probetas en las mismas condiciones. El valor de la energía absorbida de la aleación denominada como SSR, también tiene un valor parecido al recogido en el caso del obtenido mediante HPDC, siendo un valor promedio de 25,8 J.

A continuación se muestran varias microfactografías obtenidas mediante SEM, con el objeto de obtener más información de la superficie de fractura, las observaciones se han realizado basándose en la norma UNE 7220:2004.

Las imágenes correspondientes a las figuras numeradas entre el 88 y el 91, ambos inclusive, pertenecen a las muestras obtenidas mediante el proceso de fabricación HPDC, mientras que las imágenes de las figuras entre el 93 al 95 ambas inclusive, pertenecen a las muestras obtenidas mediante el proceso SSR.

En las dos primeras imágenes (figura-88 y figura-89), se puede observar la entalla de la probeta (figura-88) y el tipo de fractura que ha sufrido (figura-89). En ellas, se corrobora el carácter dúctil del material.

En las imágenes de la figura-89, se aprecia una fractura transgranular, esto ocurre cuando la rotura se propaga a través de los granos cristalinos cuyo agregado constituye el material, dando como resultado una fractura dúctil por coalescencia de cavidades.

Además en la figura-89a en concreto, pueden verse hoyuelos en fractura dúctil. Por otro lado, en la figura-89b, se ven serpentinadas de deslizamiento a lo largo de toda la superficie de rotura. Las partículas de gran tamaño son a menudo muy frágiles y consecuentemente su capacidad de deformación plástica es muy inferior a la plasticidad de la matriz. El resultado práctico se traduce, en que se fractura mucho antes de que la matriz complete su deformación plástica y de esta manera se forman microhuecos. Las imágenes que se observan en la figura-89a, corresponde a un contraste de entre las partículas que presentan deformaciones no mayores del 5 %, al tratarse de materiales frágiles y la deformación de la matriz que llega al 25 % o más, típica de un material dúctil. Esto significa, que la presencia de partículas grandes, no es esencial en el proceso de fractura dúctil. La presencia de estas partículas de gran tamaño es muy importante en la determinación del momento y lugar en el que se produce la fractura dúctil, pero en sí mismas no son determinantes del proceso de fractura dúctil.

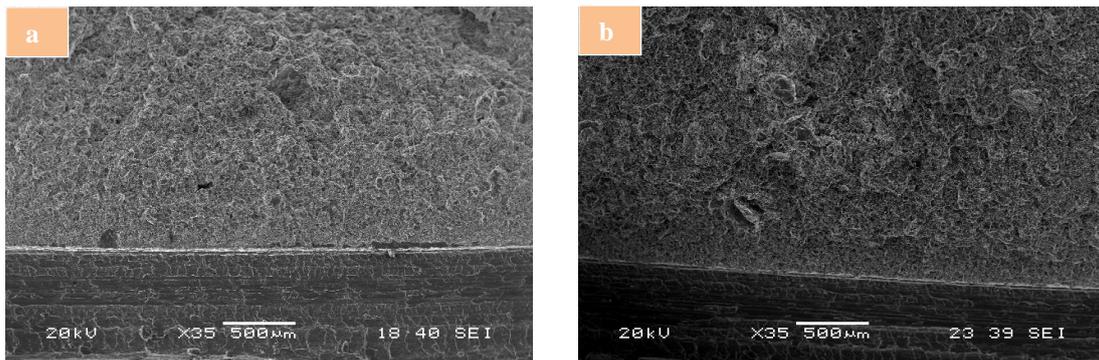


Figura-88. Microfractografía donde se aprecia la entalla de las probetas HPDC.

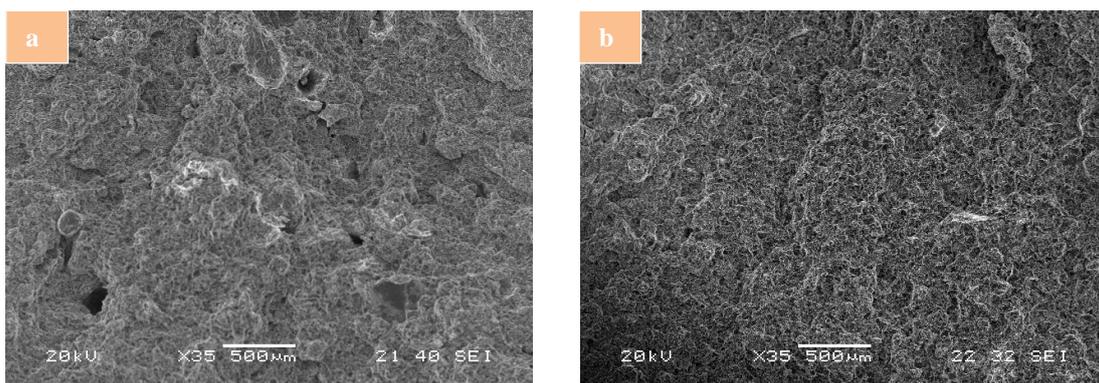


Figura-89. Microfractografía de la superficie de rotura de las probetas HPDC ensayadas a impacto.

En la figura-90 sin embargo, puede notarse una superficie con topografía de desgarro o una zona estirada. Éstas son zonas locales, casi planas y aparentemente sin relieve que

se producen debido a la existencia de una microdeformación plástica continuada y frecuentemente están asociados a roturas dúctiles.

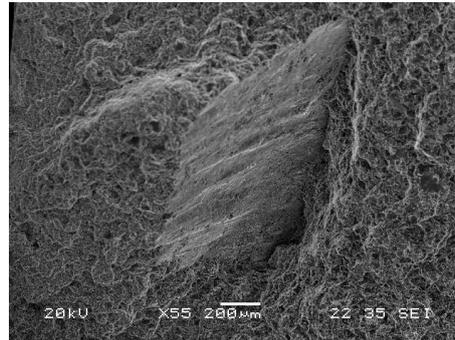


Figura-90. Microfractografía de la superficie de fractura de una muestra HPDC ensayada a impacto.

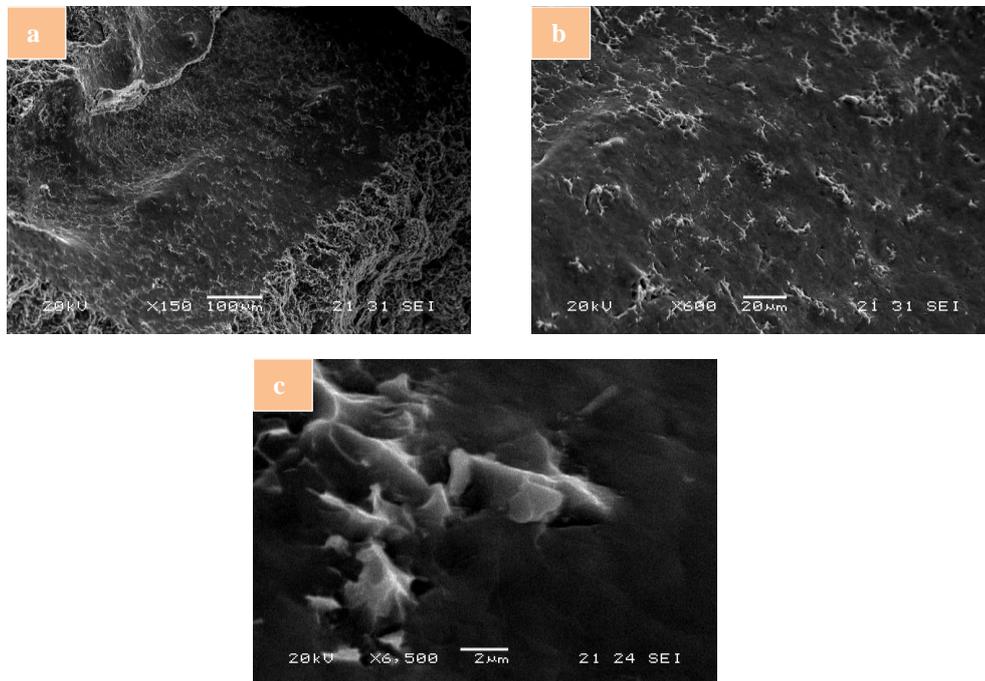


Figura-91. Zona central de una muestra HPDC ensayada a impacto donde se observan dos superficies de composiciones diferentes.

Realmente, lo habitual no ha sido encontrarse con zonas cómo las presentes en la figura-91, ya que la superficie de fractura predominante es la recogida en la figura 89.

Por otro lado, son de destacar las imágenes que se muestran en la figura-91, donde puede verse, dentro de la fractura dúctil, una zona diferenciada situada en el centro, que a su vez, está constituida por dos fases. En estas últimas, se realizó un microanálisis de la composición química (figura-92) encontrándose variaciones en el porcentaje de silicio y aluminio. En la zona gris, el porcentaje en peso de aluminio fue de 75,83 %, el del silicio de 23,20 % y apareció cobre con un 0,96 % en peso, mientras que en la zona

más oscura, el porcentaje en peso del aluminio bajó al 68,96 % y el del silicio aumentó hasta el 30,04 %, no detectándose la presencia del cobre. La variación del porcentaje de estos elementos principales es lo que provoca el cambio de color de las zonas señaladas.

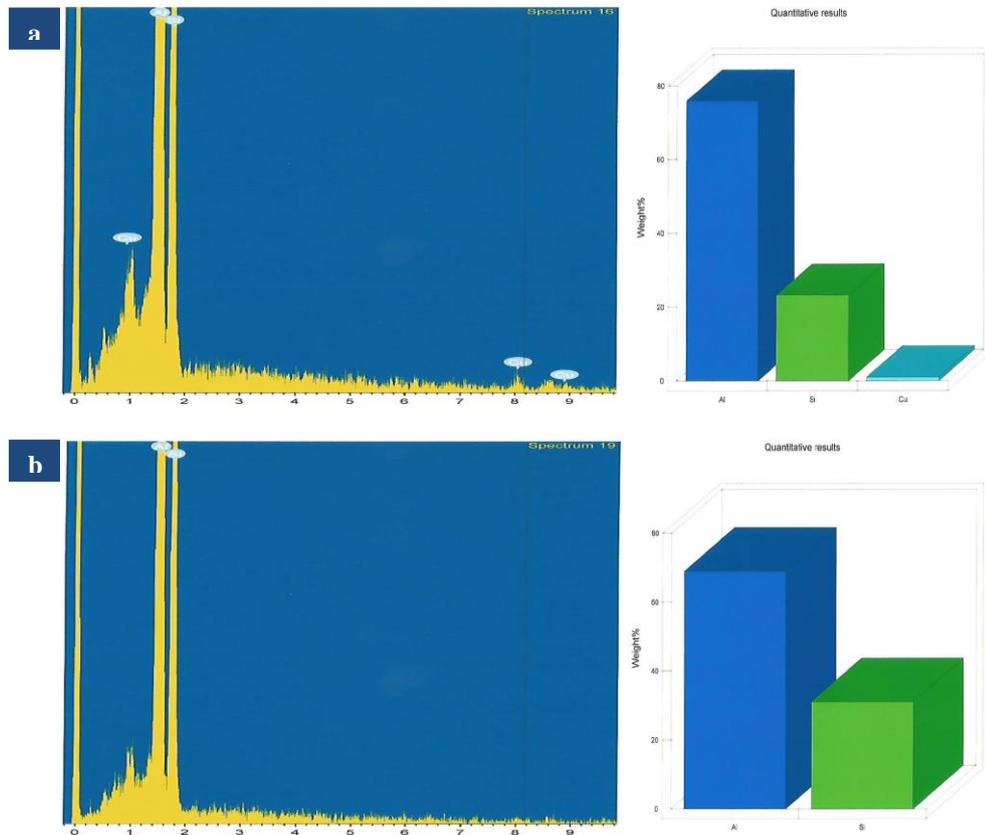


Figura-92. Microanálisis realizados a la figura 91. a) Microanálisis de la zona más clara. b) Microanálisis de la zona oscura.

La figura-93, pertenece a una muestra SSR ensayada a impacto, donde se aprecia la existencia de un cierto desgarro en la fractura, formándose en consecuencia un desnivel considerable en la superficie.

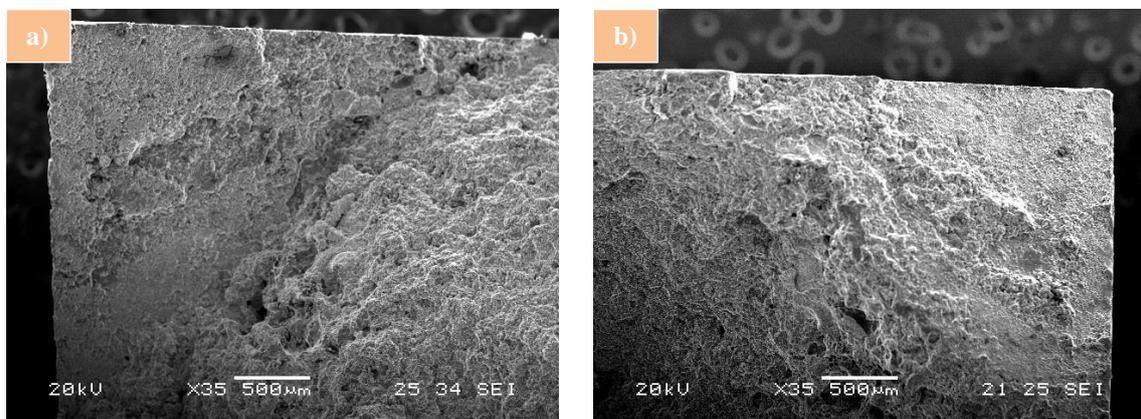


Figura-93. Superficie de fractura de la aleación AA 380 SSR, ensayada con el péndulo de Charpy.

En las imágenes de la figura-93, puede observarse un desgarro semifrágil en la superficie de rotura. En la figura-93a concretamente, se distinguen claramente dos zonas localizadas a diferentes alturas, pudiéndose ver en cada una de ellas características de una rotura, donde ha existido poca deformación plástica.

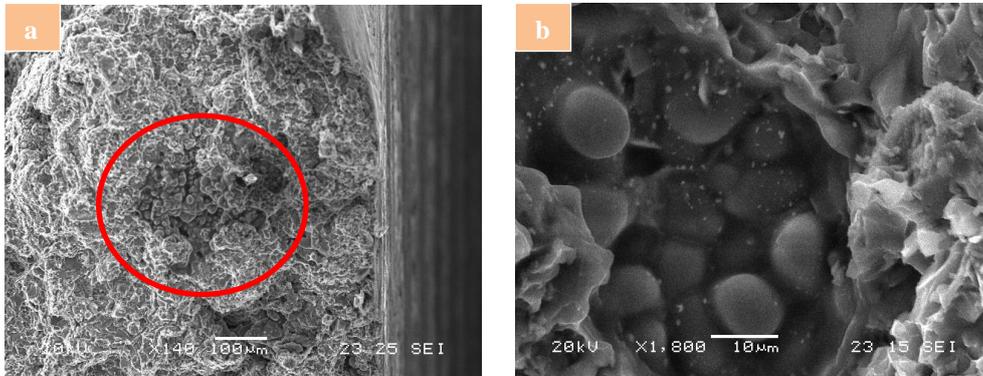


Figura-94. Detalle de la superficie de fractura de la aleación AA 380 SSR ensayadas a impacto.

En la figura-94, puede apreciarse una zona transcristalina no ligada directamente a la estructura cristalográfica, hecho que ocurre cuando el relieve de la superficie de fractura no aparece claramente relacionada con la estructura cristalográfica ni se altera substancialmente al pasar de un grano a otro del material. Dentro de esta rotura transcristalina, se encuentra una nueva estructura que consta de un cúmulo de esferas. Dicha microestructura se denomina estructura globular, como ya se analizara en el apartado de “Microestructura o estructura interna”.

En la figura-95, siguiendo con el análisis del micromecanismo de rotura, se aprecia con mayor nitidez, el carácter semifrágil de la misma. En las imágenes de la figura citada, puede verse la superficie con topografía de desgarro que presenta la probeta. Aunque en la figura-95a, parece que puedan existir cúpulas o incluso serpentinas de deslizamiento propias de una fractura dúctil según norma UNE 7220:2004. Con la resolución a un mayor aumento se aprecia, que no son cúpulas ni serpentinas de deslizamiento sino que la rotura de la superficie se ha producido por desgarro. Los desgarros mencionados son típicos en fracturas de desgarro semifrágil. Este tipo de roturas dan lugar, por propagación de grieta que obra generando en las proximidades del frente de la misma, zonas de descohesión o seudodescohesión, que se unen al frente de la grieta por desgarros.

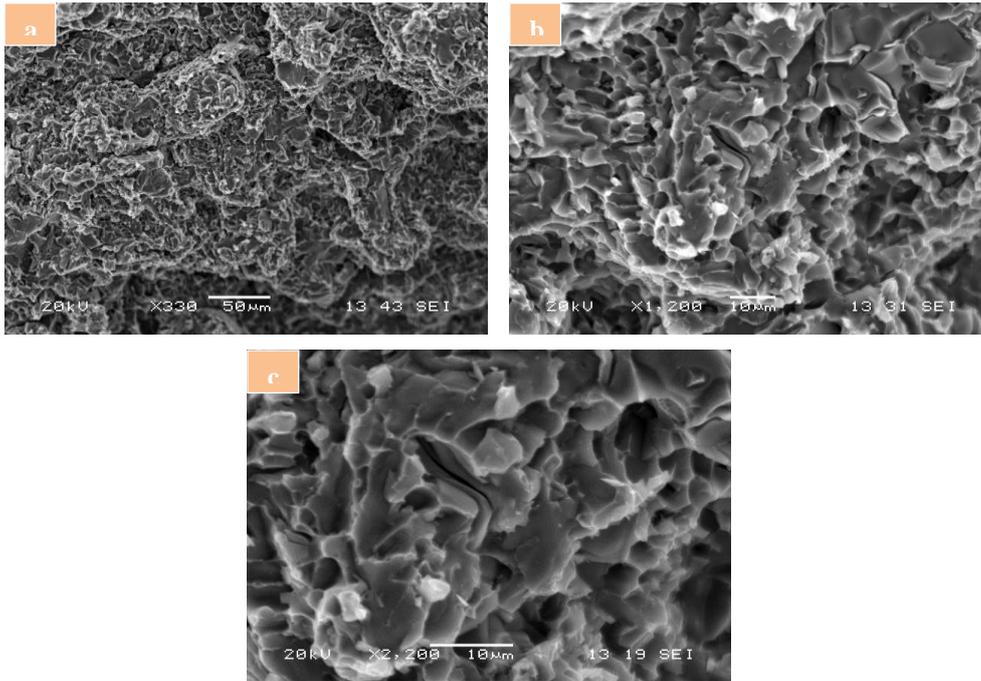


Figura-95. Superficie de fractura de la aleación AA 380 SSR.

5.2.4.- Equivalencias entre R_m vs dureza y $R_{p0,2}$ vs dureza

Disponiendo de datos de dureza y resistencia a la tracción parecía interesante construir las rectas de correlación entre los valores de dureza HB y la resistencia máxima a tracción. Se obtienen y comparan las rectas de correlación y se determinan las ecuaciones de la recta que relaciona estos dos parámetros.

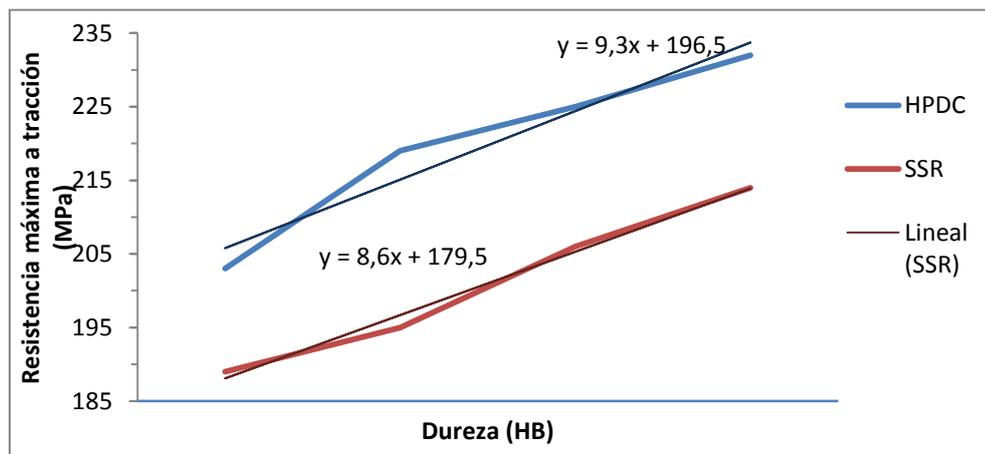


Figura-96. Gráfica donde se muestra la equivalencia entre la dureza y la resistencia máxima de los materiales obtenidos mediante ambos procesos.

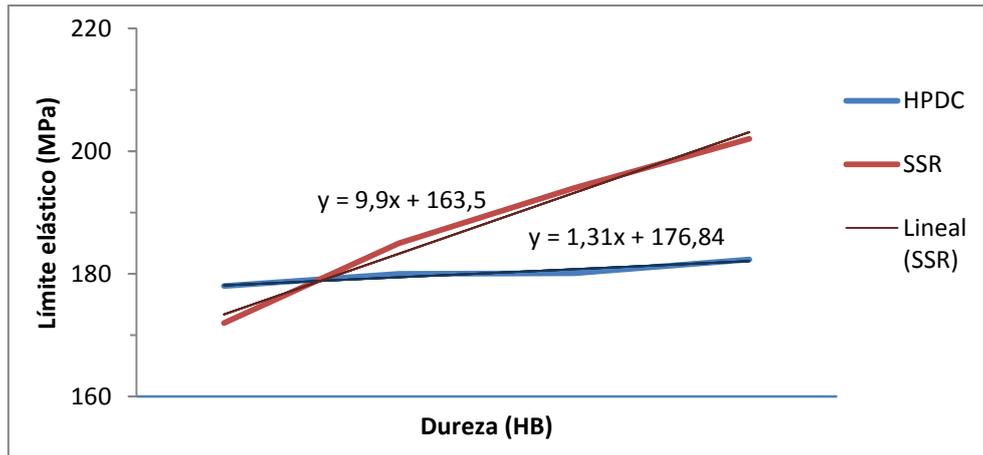


Figura-97. Gráfica donde se muestra la equivalencia entre la dureza y límite elástico de los materiales obtenidos mediante ambos procesos.

5.3.- Discusión

Los resultados de las características mecánicas recogidos de los ensayos mecánicos realizados, guardan una relación directa con la microestructura de las muestras. En el caso de las muestras obtenidas mediante el proceso SSR la relación entre el esfuerzo y la ductilidad, depende de una mayor o menor presencia de silicio eutéctico fino y fibroso, de precipitados de Mg_2Si redondeados y distribuidos de forma homogénea y por último depende también de las pequeñas agujas de $\beta-AlFeSi$ y de una distribución homogénea de todas las fases mencionadas en su conjunto. Hay que tener en cuenta que en la aleación AA 380 SSR el contenido de Fe es mayor que el 0,12 % y dado que la presencia de Fe en un porcentaje superior al 0,6 % en una aleación puede incidir más en la propagación de una grieta que el propio silicio eutéctico.

Por lo general, como mencionan A. Forn et al. [Forn 05 (b)], la fractura se suele producir a través de los granos gruesos de silicio eutéctico y en las fronteras de grano de los glóbulos de fase α , pero en el caso de cantidades elevadas de Fe, este adquiere mayor importancia en lo que se refiere a la propagación de la grieta.

Observando las microfractografías de las probetas fracturadas en los diversos ensayos mecánicos, se comprueba que las muestras obtenidas mediante HPDC presentan superficies de rotura de carácter dúctil, mientras que en lo que respecta al material obtenido mediante el proceso SSR la superficie de fractura es de carácter semifrágil. En este último caso, no ha habido consenso en lo referido al tipo de superficie de fractura de aleaciones de aluminio obtenidas mediante el proceso SSR con los investigadores A. Forn et al. [Forn 05-2 (b)]. En todas las publicaciones que han realizado, concluyen que

el tipo de rotura sufrida por las probetas obtenidas mediante el proceso SSR, ha sido de naturaleza dúctil, mientras que en el presente trabajo se constata que la superficie de rotura corresponde a una fractura semifrágil. Si bien es cierto, que existen zonas en las que el tipo de fractura se asemeja a la producida por una rotura dúctil, pero la mayoría de muestras ensayadas presentan lo que en la norma UNE-7220:2004, se denomina superficie con topografía de desgarro semifrágil. En lo que se refiere al estudio realizado en el presente trabajo, a través del microscopio electrónico de barrido, se comprueba que el mecanismo de rotura de los componentes de la aleación, obtenidos mediante el método tradicional, tienen lugar mediante la coalescencia de microhuecos, mientras que los obtenidos mediante el proceso SSR, sufren una fractura por descohesión o pseudodescohesión intercrystalina.

La microestructura del material, influye directamente en sus propiedades mecánicas, y a su vez, la propia microestructura se ve influenciada por los elementos aleantes. Es sabida la importancia de los precipitados en dicha microestructura, y en particular, la influencia del cobre en las propiedades del material, tal y como se ha demostrado en diferentes publicaciones. La aleación estudiada en este trabajo, presenta un alto contenido en cobre y como se ha visto a lo largo de la discusión, este elemento juega un papel fundamental en cuanto a la resistencia y a la dureza del material se refiere. No es común encontrarse en la bibliografía aleaciones que contengan tanto porcentaje de cobre, y lo es más si van combinadas con un alto porcentaje en silicio. S.C.Bergsma et al. [Berg 97], Yucel Birol [Biro 09], R.W.Hamilton [Hami 03], por ejemplo, han realizado ensayos con materiales que presentaban un alto contenido, o bien de silicio, o bien cobre, pero no con contenidos elevados de ambos elementos en una misma aleación. Por lo general, las aleaciones sobre las que más estudios se han realizado, son las denominadas A356 y A357, con valores de silicio de entre 6,75-7,30 % y una cantidad de cobre menor al 0,02 %. Incluso la Profesora Helen Atkinson [Atki 08], [Atki 10], una de las investigadoras con mayor número de trabajos realizados en este campo, los ha efectuado, en gran parte con estas aleaciones.

J.M. Rodriguez Ibabe y M. da Silva [Rodr 03], realizan un estudio sobre diversas aleaciones de aluminio, entre las cuales, se encuentran la 25Z y la aleación A357. En la primera de ellas, la cantidad de cobre es del 4,2-4,8 %, pero el contenido en silicio es menor del 0,02 %. Por el contrario, la aleación A357, presenta un contenido de silicio del 6,5-7,5 %, siendo el porcentaje de cobre inferior al 0,2 %. Al haberse obtenido las muestras mediante el mismo proceso de fabricación, es decir, el proceso Semi Solid

Rheocasting, ha sido interesante realizar la comparativa de los resultados obtenidos, ya que, aun teniendo composiciones químicas diferentes, algunos de los resultados obtenidos son similares. En el caso del alargamiento porcentual, en la presente Tesis Doctoral, se han obtenido valores en torno al 6,73 %, mientras que en el artículo citado, ese valor es del 8 %. Por otro lado, los valores de la energía absorbida en los ensayos a impacto con péndulo de Charpy, son cercanos a los 26 Julios (25,8 J) en ambos trabajos. En lo referido a los demás valores obtenidos en los ensayos a tracción, no ha existido tanta coincidencia.

Como ya se ha comentado anteriormente, otra de las aleaciones más estudiadas en el ámbito de la investigación de los procesos Semi Solid Metalworking (SSM), es la aleación A356 (7 % de Si y 0,02 % de Cu).

Toshio Haga y P. Kapranos [Haga 02], miden en los ensayos realizados con dicho material, un alargamiento del 18 % manteniendo la tensión máxima en torno a 300 MPa.

Dado que en, los numerosos estudios realizados por A. Forn et al. [Forn 05-1], han utilizado un material de la misma composición química que la utilizada en la presente tesis, se procederá a establecer una comparación entre sus resultados y los obtenidos en este trabajo. Los ensayos mecánicos se realizan con la aleación de aluminio EN AC46500, compuesta de un 8,7 % de silicio y un 2,5 % de cobre. Los resultados obtenidos en dicho artículo, muestran para la aleación sin tratamiento térmico alguno, valores de límite elástico de 118 MPa, y una resistencia máxima de 226 MPa con un alargamiento del 2,5 %. Por el contrario, en los resultados obtenidos en este trabajo, el valor del límite elástico es de 212,66 MPa y el de la resistencia máxima de 224,08 MPa, con un

Además de la aleación de aluminio sin tratar, estos autores han estudiado aleaciones tratadas térmicamente, en concreto, aleaciones con tratamiento térmico T6. Incluso en el caso del material tratado, los valores obtenidos por los autores son menores en el caso de la resistencia máxima, a los expuestos en el presente estudio. El límite elástico de la aleación EN AC46500 T6 es de 319 MPa y su resistencia máxima de 358 MPa, con un alargamiento del 1,2 %.

Estos resultados, se ven confirmados a la hora de comparar las medidas de durezas. Mientras que los autores del artículo obtienen valores de dureza de 98 HV, en el presente trabajo se llega a medir una dureza de 66 HRb, lo que equivaldría a 112 HV, según la tabla de equivalencias de diferentes magnitudes de dureza.

Estas desigualdades pueden deberse a que la aleación con la que se ha realizado este estudio, presenta diferencias en lo que respecta a los elementos aleantes que la componen, como es la presencia del hierro o el zinc por ejemplo, que han podido incrementar los valores de resistencia y tensión máxima.

En cuanto a los ensayos realizados con la aleación A356 recogidos en un segundo artículo de A.Forn et al. [Forn 07], se obtienen valores de límite elástico de 300 MPa y una resistencia máxima de 357 MPa.

Así pues, analizando los resultados obtenidos con el material estudiado en el presente trabajo y habiendo establecido una comparativa con los obtenidos por otros autores, queda patente la importancia del contenido de los elementos aleantes en las propiedades mecánicas de los materiales.

Javier Martínez Fortes [Mart 12], realiza ensayos mecánicos con la aleación AA 380 obtenida mediante el método HPDC, los resultados de dicho estudio, se han comparado con los valores hallados en el presente trabajo. Los valores obtenidos por Javier Martínez Fortes en el ensayo de tracción de su estudio, han sido de 140 MPa de límite elástico y de 240 MPa de resistencia máxima. En lo que se refiere al material del presente estudio, los valores de resistencia y tensión máxima para las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC son de 180,11 MPa y 232,64 MPa respectivamente. Con respecto a los resultados de dureza, el resultado obtenido es de 62 HRb.

6.- RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN

6.1.- Introducción

El aspecto en el que mayor susceptibilidad presenta el aluminio, y además es uno de los puntos más importantes y necesarios en incidir, es el de la corrosión. Aunque por sus características el aluminio tiende a crear una capa de óxido de aluminio de forma natural, no es suficiente para protegerse de las diversas atmósferas a las que se pueden exponer la amplia variedad de componentes fabricados con el citado metal. Es por ello, que se dedica un capítulo al estudio de la corrosión que pueden sufrir las muestras obtenidas por los diferentes procesos de fabricación.

El estudio se centra en el comportamiento de los componentes frente a la exposición ante una atmósfera marina y una atmósfera industrial. Para ello, se llevan a cabo tres ensayos diferentes, un ensayo electroquímico utilizando como electrolito una solución de cloruro sódico, un ensayo en cámara de niebla salina y por último un ensayo en cámara Kesternich. El primero de los ensayos, el ensayo electroquímico, se realiza para estudiar las curvas de polarización que resultan de los dos componentes que constituyen esta tesis doctoral y así, establecer las diferencias existentes en la influencia de la corrosión dependiendo de la microestructura mediante las curvas Tafel. Los dos siguientes, tanto el ensayo en cámara de niebla salina, como el ensayo en cámara Kesternich, ayudan a completar el estudio de la resistencia que el material presenta frente a corrosión. De este modo, analizamos el grado de degradación superficial que sufre la aleación de aluminio en diversos ambientes corrosivos y la manera en la que influye la microestructura en ello.

6.2.- Ensayos electroquímicos

En el ensayo realizado, los valores que se introducen en el programa del potenciostato-galvanostato pueden variar dependiendo de los electrodos de referencia y de trabajo que se elijan para el estudio, así como del electrolito escogido y el área de trabajo. Es por ello que en la tabla-36 mostrada a continuación, se detallan las características de las variables utilizadas en esta ocasión:

Tabla-36. Propiedades de los electrodos de referencia y trabajo.

Electrodo de Referencia	Calomelános
Tipo de Electrodo de Referencia	Sólido
Contraelectrodo	Hilo de Platino
Área del Electrodo de Trabajo	1 cm ²
Densidad	2,7 g/cm ³
Peso atómico del Al	27,925 g/mol

6.2.1.- Medida del potencial a circuito abierto (OCP)

Para comprobar la resistencia a la corrosión de la aleación empleada se caracteriza en primer lugar su comportamiento en la situación de equilibrio con el medio durante 1 hora, obteniendo así el potencial de equilibrio (OCP) y al mismo tiempo, estabilizando el sistema, antes de variar las condiciones de equilibrio.

6.2.2.- Trazado de las curvas de polarización

Los resultados de los ensayos potenciodinámicos realizados con la aleación de aluminio AA380 producidos por ambos procesos de fabricación (HPDC y SSR), se muestran en la figura-98.

Cabe destacar, que en el caso de las muestras obtenidas mediante el proceso SSR, el potencial de corrosión es más positivo que el caso de las muestras fabricadas mediante HPDC. Aunque ambos potenciales de corrosión son bajos, -0,745 V vs ET en el caso de las muestras de HPDC y -0,614 V vs ET en el caso de las SSR. De esta pauta se deduce que las muestras producidas en estado semisólido presentan mejor comportamiento frente a corrosión que las producidas en estado líquido.

Por otro lado, la intensidad de corrosión para las muestras fabricadas mediante SSR es de 1,45 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$, mientras que en las muestras obtenidas por HPDC es de 0,015 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$.

Mediante los ensayos electroquímicos se ha podido constatar que las muestras que presentan microestructura globular, muestran a su vez mejor comportamiento frente a corrosión.

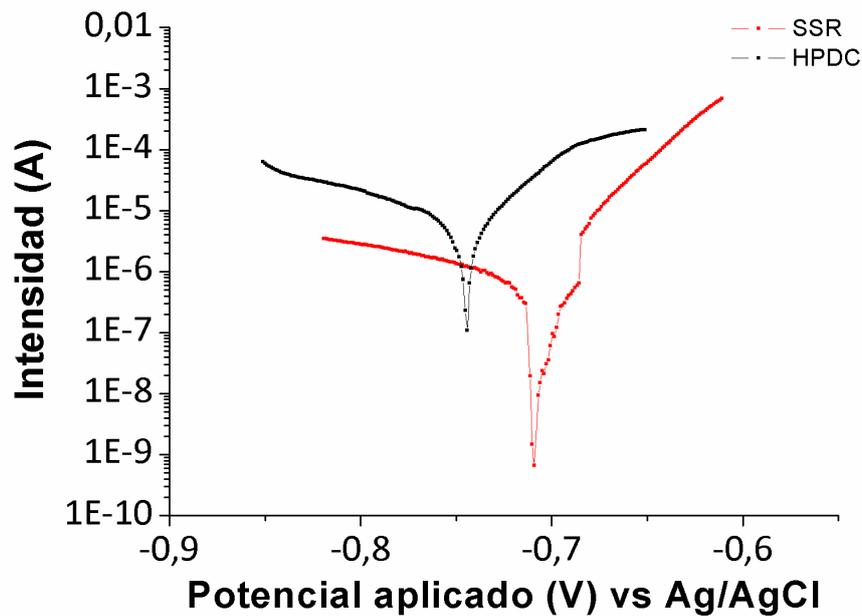


Figura-98. Gráfica de Log(i) vs E. a) En el caso del material obtenido mediante el proceso HPDC. b) En el caso del material obtenido mediante el proceso SSR.

A continuación se señalan los parámetros característicos del proceso de corrosión que ha tenido lugar en las muestras, tanto las muestras fabricadas mediante HPDC como las fabricadas mediante el proceso de fabricación SSR, obtenidos a partir de las mencionadas curvas (tabla-37). En dicha tabla, se verifica lo observado en las curvas Tafel de cada uno de los materiales.

Tabla-37. Parámetros electroquímicos de los ensayos de polarización lineal de la aleación AA380 obtenida mediante los distintos procesos de fabricación.

	$E_{corr}(V)$	$E_p(V)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$V_{corr}(mmpy)$	$R_p(Kohms/cm^2)$
HPDC	-0,745	-0,745	1,45	0,2100	2,13
SSR	-0,709	-0,702	0,01539	0,0085	22,50

6.3.- Cámaras de corrosión acelerada

Los ensayos realizados en las cámaras de corrosión acelerada, evalúan la capacidad de la aleación de aluminio AA380 frente a la exposición continuada en un ambiente corrosivo. Se ha evaluado la evolución sufrida por la superficie de las muestras a lo largo del ensayo, para determinar el grado de influencia de la microestructura y de los precipitados en la degradación de las mismas.

6.3.1.- Cámara de niebla salina.

Para llevar a cabo el seguimiento de la degradación en la superficie del material de una manera progresiva, se han tomado fotografías en color de las piezas cada 24 horas. Se ha realizado un ensayo de 196 horas de exposición de las piezas en las condiciones de la cámara deseadas. Se detalla el proceso de degradación mediante fotografías.

Se dispuso de cuatro muestras, con el objeto de comparar si la evolución del proceso de corrosión de todas las piezas se daba de igual manera y así poder establecer conclusiones más certeras, acerca de la resistencia que podía oponer el material frente a la corrosión.

Como se disponía de dos piezas de las mismas características, dos de las cuatro muestras que se analizan se obtuvieron de una de dichas piezas y las dos restantes de la otra. De esta manera, se pretendía, además de establecer cualitativamente la velocidad de corrosión, evaluar la posibilidad de que puedan existir, pequeñas diferencias entre las piezas fabricadas en diversas partidas.

Los ensayos se han realizado en las mismas condiciones para todas las muestras.

Se ha medido el pH del agua en cada ciclo. Para ello, se han recogido muestras del condensado en una probeta graduada introducida en la cámara antes de iniciar el ensayo y recojiéndolo al finalizar este.

Una de las características que se ha observado en las primeras 24 horas de ensayo ha sido la velocidad de corrosión. El grado de corrosión que alcanzan las muestras las primeras 72 horas desde su introducción en la cámara es de entorno al 70% de su superficie, es decir, un grado elevado de degradación.

Las muestras obtenidas mediante el método HPDC, una vez pasadas las primeras 24 horas, se observa un mayor número de puntos de óxido, dichos puntos, no son relevantes en lo que a la degradación superficial se refiere, puesto que si se compara con la degradación inicial sufrida por el material (fotografía obtenida a las 24 horas desde el comienzo del ensayo), puede considerarse despreciable. Se puede decir que, si bien inicialmente la velocidad de corrosión del material es elevada, esta disminuye en las horas siguientes. En las siguientes horas, en dicha superficie se produce una reducción del aluminio sin reaccionar, con lo que la velocidad de corrosión también disminuye.

Como se puede apreciar en la figura-99, el comienzo de la corrosión en las piezas obtenidas mediante el proceso SSR se produjo con gran rapidez como en el caso del proceso HPDC. En tan solo 24 horas, las piezas presentaban puntos de óxido, además de un grado de degradación considerable. En este caso, a las 24 horas desde el comienzo

del ensayo, la superficie degradada cubre el 60 % de la superficie, estando ésta muy dañada. En horas posteriores, las muestras no sufrieron grandes cambios superficiales en lo que a corrosión se refiere.

La velocidad de corrosión de las muestras se redujo, habiendo sido muy elevada las 24 horas iniciales. A las 48 horas del ensayo, como se puede apreciar en la figura-99, la evolución de la corrosión en las piezas no es tan acusada como en un principio.

Como se puede observar en la figura citada el material presenta un grado de corrosión muy alto, pero no mucho mayor que el que pueda verse en la fotografía correspondiente a las 24 horas, esto es, la degradación sufrida por las muestras durante las primeras 24 horas.

En la fotografía correspondiente a las 120 horas por el contrario, si es apreciable el aumento del número de puntos de óxido. Se debe destacar, que en este punto del ensayo, cuando se procedió a la extracción de las muestras para la realización de las fotografías, estas presentaban un contenido importante de residuos adheridos a la superficie. Esta cantidad de sólidos fue lavada con agua tibia y con la ayuda de un algodón.

Por otro lado, los nuevos puntos de óxido que se iban formando, se fueron agrupando en zonas concretas de las piezas. Aunque eran muy evidentes en todas las muestras, los puntos de óxido se localizaban en la zona intermedia de la superficie, para luego propagarse hacia las esquinas superiores. Cuando las muestras han permanecido 168 horas introducidas en la cámara, se aprecia que los puntos de óxido siguen aumentando y abarcan ya el 90 % de la superficie. En ésta fase del ciclo de ensayo, teniendo en cuenta los puntos de óxido formados en la superficie de las muestras, junto con la degradación que presentan, se puede afirmar que el material presenta un alto grado de corrosión.

En la figura-100, por otra parte, se constata la corrosión sufrida por el material, y se observa que no varía mucho más en comparación con las primeras 24 horas, como en el caso de las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC. La degradación no aumenta significativamente.

En las fotografías obtenidas transcurridas 96 y 120 horas desde el comienzo del ensayo, puede verse que aunque el número de puntos de óxido no aumenta, presentan un estado de degradación elevado. En mayor o menor medida, aparece también una capa fina de sal adherida a la superficie de todas las muestras. Esta capa de color grisáceo, se aprecia a partir de las 120 horas de la figura-100. Las piezas se limpian con agua tibia y con la

ayuda de un algodón cada 24 horas, justo antes de realizar las fotografías. En esta ocasión, resultó imposible eliminar la fina capa de sólido que se depositó en las piezas, por lo que se introdujeron de nuevo en la cámara con los sólidos adheridos. En fotografías correspondientes a las 144 y 168 horas, se observa, aparentemente, que el proceso de corrosión de las piezas se ralentiza, ya que no existe un aumento de los puntos de óxido.

En resumen, se observa que los puntos de óxido formados en la superficie no aumentan, pero la capa sólida que se adhiere a las muestras, es algo mayor. Esto provoca que la degradación superficial sí sea cada vez mayor. Se puede decir, que el material perteneciente al proceso SSR, presenta un alto grado de corrosión, y que ésta se produjo a gran velocidad. Se vuelven a lavar con agua tibia para quitar los restos de sólidos depositados en la superficie para que éstos no sigan degradando el aluminio,

En las últimas 24 horas de ensayo, las necesarias para equiparar el ensayo a las muestras introducidas en la cámara Kesternich, ya que, se decidió realizar ensayos de 196 horas de duración a todas las muestras para poder llevar a cabo su posterior comparación en idénticas condiciones, no aporta gran información debido a que, tal y como se puede apreciar en las fotografías realizadas, la degradación sufrida es muy elevada horas antes del comienzo del mismo.

Una vez finalizado el ensayo y los ciclos de exposición de las muestras a un ambiente marino, se deduce que la aleación AA 380 no presenta buena resistencia frente a corrosión en una atmósfera de carácter salino. Como se ha podido ver, las piezas comenzaron a corroerse a gran velocidad a las 24 horas, de haber comenzado el ensayo. La aparición de puntos de óxido en la superficie de las muestras obtenidas por HPDC, se produjo desde el inicio, aumentando su número a lo largo de los ciclos.

La aleación obtenida mediante el proceso de moldeo Semi Solid Rheocasting, es similar a la que presenta la aleación obtenida mediante el proceso tradicional de moldeo. Aunque las piezas comenzaron a corroerse con gran rapidez, presentando puntos de óxido a las 24 horas del inicio del ensayo, el avance del proceso de degradación en este último caso, se ha dado lentamente.

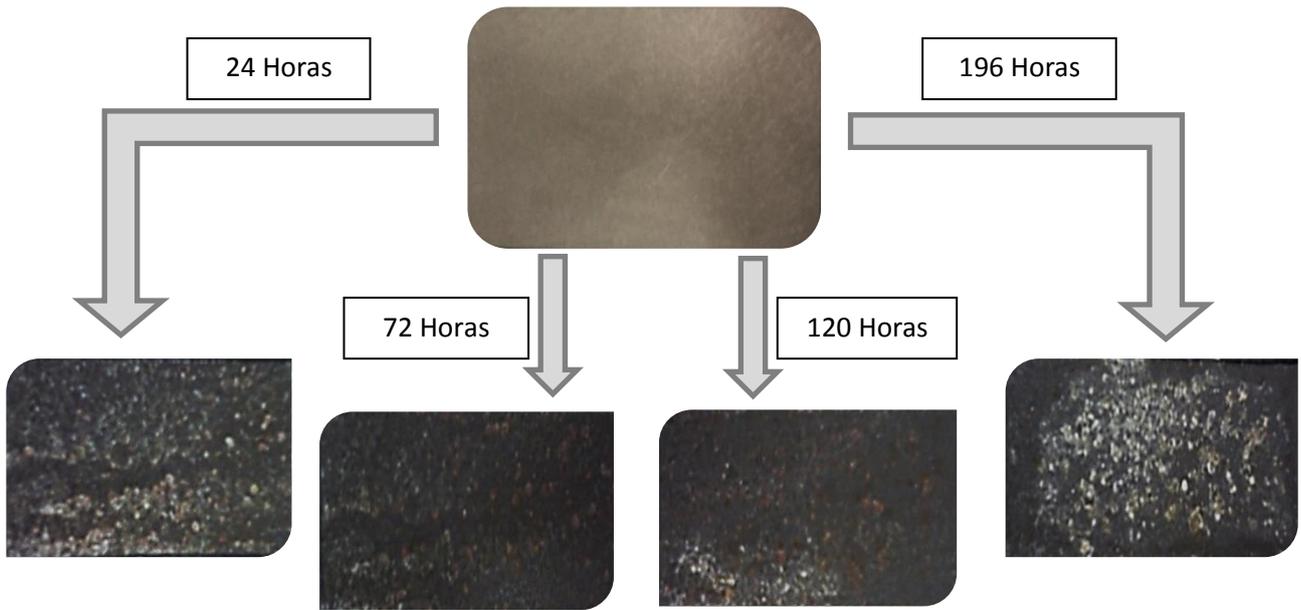


Figura-99. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 obtenida mediante el proceso HPDC, ensayadas en la cámara de niebla salina.

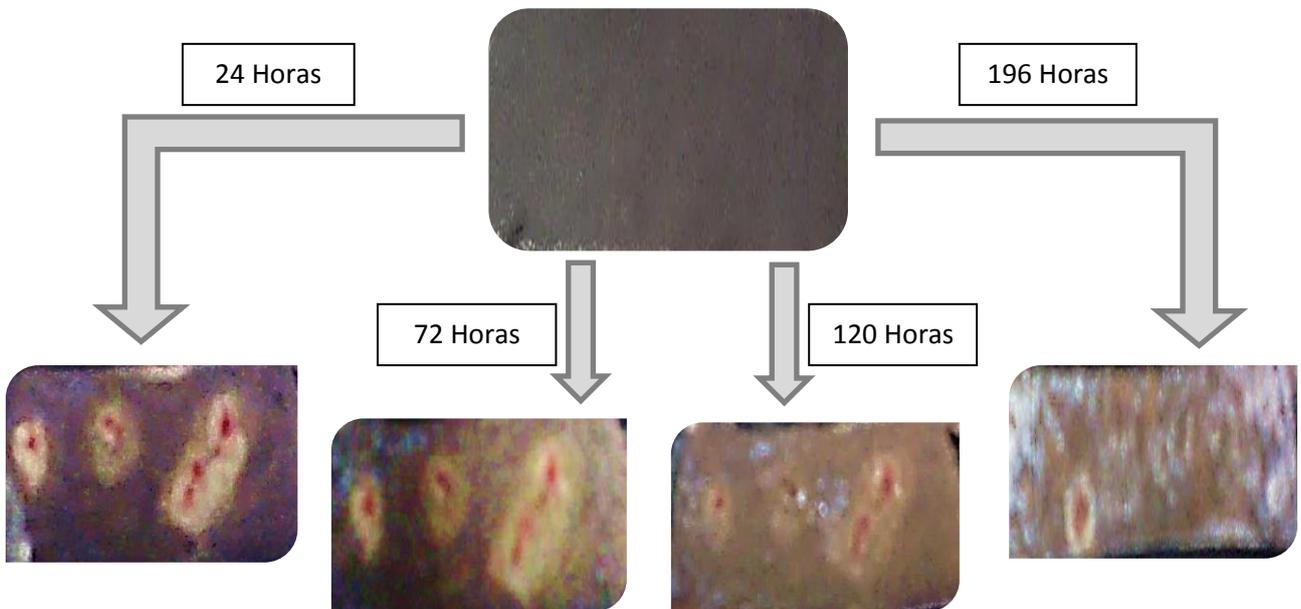


Figura-100 . Fotografías correspondientes a la aleación AA380 obtenida mediante el proceso SSR, ensayadas en la cámara de niebla salina.

El pH de la muestra recogida tras la realización del ensayo tiene un valor en torno a 7, consecuentemente no se ha producido ninguna alteración en la acidez.

5.3.2.- Cámara Kesternich

A lo largo del ensayo de corrosión acelerada en cámara Kesternich, se han tomado fotografías de las muestras cada 24 horas. Se ha realizado un ciclo de 196 horas de permanencia de las piezas en el ambiente industrial, con el fin de poder realizar la comparativa con las muestras ensayadas en la cámara de niebla salina. En esta ocasión, se ha dispuesto también de cuatro muestras pertenecientes a dos piezas perteneciendo dos de las muestras a una pieza y otras dos a la segunda. Las muestras que se han estudiado en este apartado son parte de las piezas con las que se ha realizado el ensayo en cámara de niebla salina. Ello supone, que en principio no haya diferencias estructurales notables, pues la pieza de donde se obtienen las muestras no es de diferente partida y pertenecen al mismo proceso de moldeo. Ambos ensayos de corrosión (niebla salina y Kesternich), se realizaros simultáneamente, por lo que los tiempos de cada ciclo fueron exactamente los mismos.

En las imágenes de las figuras 101 y 102, pueden observarse las muestras que han sido introducidas en la cámara de SO₂ o cámara Kesternich antes de iniciar dicho ensayo.

La temperatura de trabajo se alcanzó en menos de una hora. En este caso, la corrosión de las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC, comenzó más lentamente, tal y como se puede ver en las fotografías de la figura-101. La corrosión sufrida por las piezas no era perceptible a las 24 horas del ensayo, pero el grado de corrosión no ha sido igual en todas ellas. En la muestra perteneciente a una de las piezas de fundición, se puede apreciar un mayor grado de degradación que la sufrida por la perteneciente al otro.

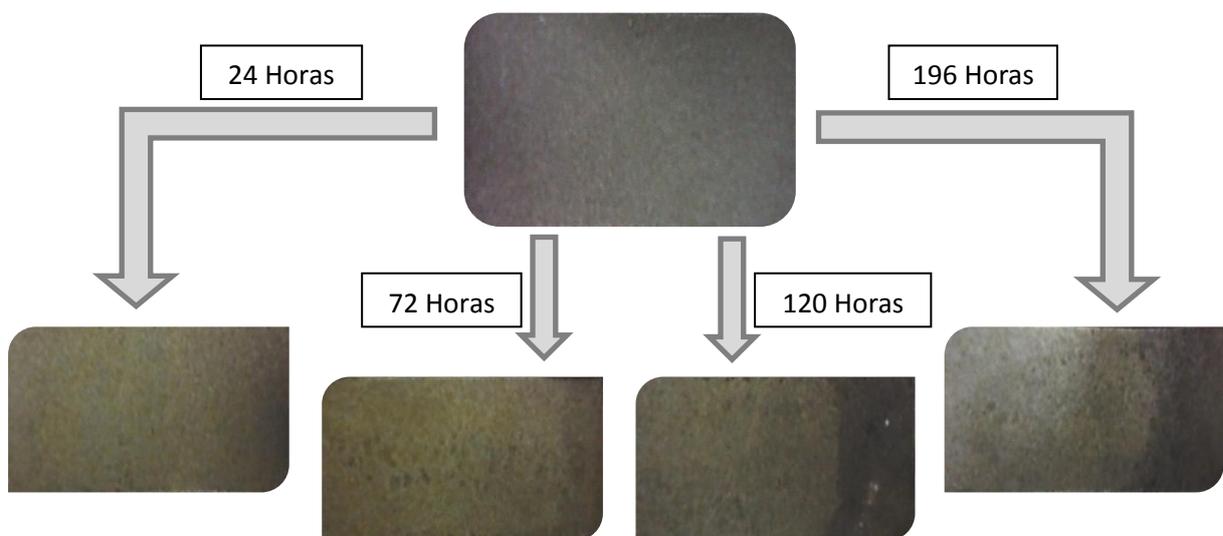


Figura-101. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 obtenida mediante el proceso HPDC, ensayadas en la cámara Kesternich.

En las 24 horas siguientes (48 horas desde el comienzo del ensayo), el grado de corrosión de las piezas continúa siendo diferente. Como puede verse en la fotografía correspondiente a las 72 horas del ensayo, la corrosión que presentaba fue similar a las horas anteriores. El comienzo de degradación sí que se produjo antes en unas muestras que en otras, pero a las 72 horas de exposición al SO_2 , estas diferencias eran ya imperceptibles. La corrosión se encuentra localizada principalmente en su parte central. Tal y como se aprecia en las fotografías de la figura-102, las muestras obtenidas mediante el proceso SSR, no comienzan a degradarse hasta las 72 horas desde el comienzo del ensayo.

En las mencionadas muestras se observa que en el proceso de corrosión existe un salto cualitativo entre las 48-72 horas de ensayo. Si bien, en las primeras 24 horas, no se aprecian cambios significativos, en las siguientes 24 horas se aprecia una tonalidad amarillenta en ciertas zonas.

A las 96 horas de ensayo, se observa que la velocidad de corrosión de las piezas continúa siendo reducida. En la fotografía correspondiente puede apreciarse, que no hay variación en lo que al grado de corrosión se refiere, en comparación con las obtenidas a las 72 horas, en ninguno de los casos, aunque lleven expuestas 24 horas más a la atmósfera de SO_2 .

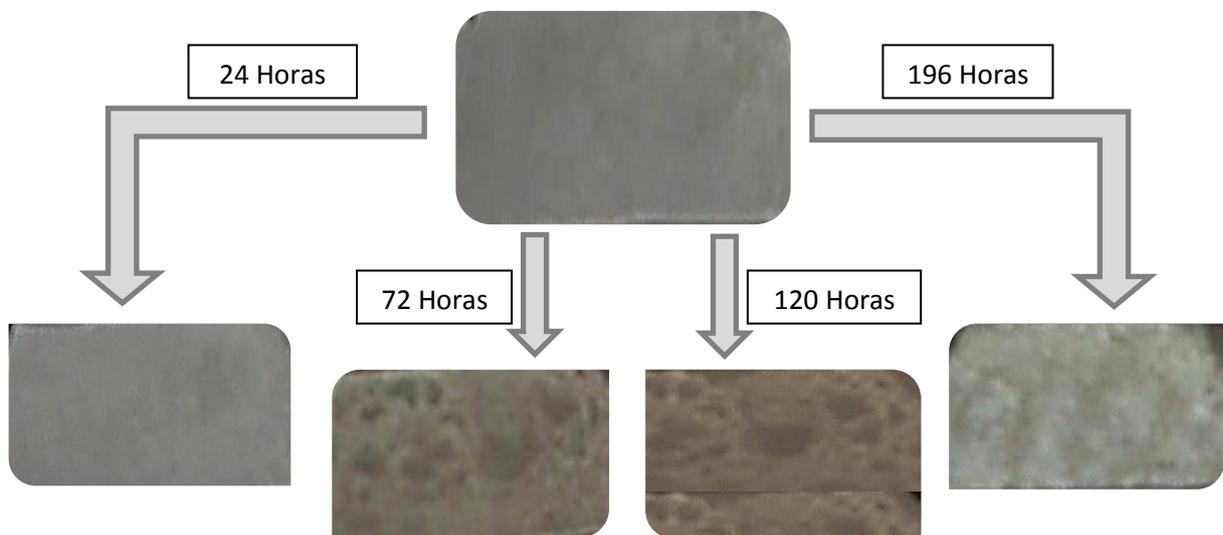


Figura-102. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 obtenida mediante el proceso SSR, ensayadas en la cámara Kesternich.

En las siguientes horas de ensayo, se ve cierto empeoramiento en la superficie de las muestras. Se observa un empeoramiento localizado en la zona inferior, siendo esta última donde se inició la corrosión.

En las siguientes 24 horas (120 horas desde el comienzo del ensayo), las muestras siguen el mismo patrón que en las horas precedentes. En la imagen de la figura-101 se ve cómo aumentan los puntos blancos que comenzaron a aparecer a las 96 horas del comienzo del ensayo. Por otra parte, la corrosión se da en forma de un cambio de tonalidad en la superficie. El tamaño de la superficie amarillenta que surge en la muestra debido al contacto de ésta con el ácido sulfúrico, va aumentando según avanzan las horas de ensayo. Otra señal del deterioro que se produce en la superficie, son los puntos blancos que pueden apreciarse en las fotografías.

En la imagen de la muestra a las 120 horas de ensayo, se aprecia que los puntos blancos, a los que se hacía mención anteriormente, siguen proliferando, ya que su número va en aumento. La degradación de ambas piezas sigue siendo progresiva, es decir, no se da un cambio brusco, ni en la cantidad de manchas que van apareciendo en la superficie, ni en el cambio de tonalidad del material. A su vez, siguen apareciendo las sombras húmedas, en la parte inferior de la muestra. Tal y como se aprecia en las fotografías, el proceso de degradación avanza progresivamente. La superficie, sigue presentando el tono amarillento que mostraba en horas anteriores.

Aunque el ensayo se lleva a cabo manteniendo las muestras 8 horas con la cámara cerrada y otras 16 horas con la cámara abierta, aparecen dos zonas húmedas.

La degradación ha aumentado considerablemente desde su inicio en lo que respecta a las muestras obtenidas mediante SSR. Todas las piezas presentan un incremento de puntos de corrosión de color grisáceo. Además de los puntos grises, en la superficie se produce un cambio importante en lo que respecta a su aspecto, ya que en todas ellas la tonalidad amarillenta se intensifica.

En las últimas 24 horas, tal y como se puede comprobar en la imagen de la figura-102, siguen apareciendo las manchas en la muestra. En esta ocasión, no encontramos ningún punto blanco y se puede decir, que la degradación del material después de haber estado 196 horas en condiciones industriales desfavorables, no es muy significativa en las muestras obtenidas por el método HPDC. Más aún, si lo comparamos con la degradación superficial que presentan las piezas ensayadas en condiciones de corrosión marina. Una vez alcanzadas las 196 horas de exposición de las muestras al SO_2 previstas para las muestras obtenidas mediante SSR, se puede observar que la degradación sufrida por las piezas fue pronunciada, tal y como se expone en las fotografías correspondientes a las 196 horas de ensayo, pero menor que las ensayadas en la cámara de niebla salina.

6.2.3.- Ensayos mecánicos con el material corroído.

Muchos materiales, cuando prestan servicio, están sometidos a fuerzas o cargas, y en tales situaciones es necesario conocer las características del material. Para producir y conformar materiales que puedan soportar las condiciones de servicio predichas por el análisis de tensiones, es necesario conocer la relación entre microestructura y las propiedades mecánicas, siendo algunas de las propiedades mecánicas más importantes la resistencia y la dureza entre otros.

Virtualmente todos los materiales de ingeniería presentan una determinada variabilidad en las en dichas propiedades mecánicas. Además existen incertidumbres en cuanto a la magnitud de la fuerza aplicada en servicio y usualmente los cálculos de las tensiones se basan en aproximaciones. Por consiguiente, durante el diseño se debe tener en cuenta una tensión de seguridad o tensión de trabajo.

Por todo ello, una vez terminados los ensayos de corrosión acelerada, se han realizado ensayos mecánicos con probetas obtenidas del mecanizado de las muestras corroídas. El interés de dichos ensayos, radica en la necesidad de conocer la variación sufrida por el material en lo que a comportamiento mecánico se refiere. Las piezas que componen el presente estudio, forman parte de la estructura vehículos de transporte público, por lo que resulta interesante entender el comportamiento que presenta la aleación de aluminio AA 380 una vez que el estado de degradación que presenta es notorio.

Los ensayos mecánicos que se han llevado a cabo han sido dos, es el ensayo de tracción y la medida de la dureza. Del ensayo de tracción, cabe destacar, la disminución sufrida por el material obtenido mediante el proceso de fabricación HPDC, en la mayoría de variables estudiadas. En el caso de la resistencia a tracción por ejemplo, esa disminución es del 11 %, mientras que en lo que respecta al límite elástico ha sido del 17 %. El alargamiento porcentual se mantiene sin apenas variación. En cuanto a las medidas de dureza, tiene lugar un incremento del 8 %, este porcentaje disminuye al 5 % en el caso de las muestras obtenidas mediante el proceso de fabricación SSR.

6.3.- Discusión

Los ensayos realizados en el presente apartado han sido tres, el ensayo electroquímico, el ensayo de corrosión acelerada en cámara de niebla salina y por último, el llevado a cabo en cámara Kesternich.

En cuanto al ensayo electroquímico realizado, los valores obtenidos para la velocidad de corrosión (V_{corr}) y la resistencia a la corrosión (R_p), en el caso de la aleación obtenida mediante el proceso HPDC, es de 0,21 mm/año y 2,13 $K\Omega/\text{cm}^2$, y en el de la obtenida por SSR, 0,0085 mm/año y 2,13 $K\Omega/\text{cm}^2$, respectivamente. En el estudio realizado por R. Vera et al. [Vera 98], los valores obtenidos para las muestras de aluminio con un 99,0 % de pureza y de la aleación Al-6201, son similares a las obtenidas en el presente trabajo. En el citado estudio, concluyen que debido a que existe una mínima diferencia entre el valor del potencial de picadura y el valor del potencial de repasivación, es de esperar que este tipo de materiales presente una apreciable resistencia a la corrosión por picadura y una fácil repasivación ante roturas eventuales de la película pasivante en condiciones naturales de exposición de dichos materiales. Si bien es cierto, que la causa fundamental de la corrosión por picaduras se atribuye a la rotura localizada de la película pasiva formada, lo que produce una disolución del material. Por esto, la resistencia a la corrosión por picaduras estaría determinada por la estabilidad electroquímica de la película y por su capacidad para regenerarse en el medio agresivo. Teniendo en cuenta que la densidad de picaduras, aumenta linealmente con el tiempo de exposición, especialmente en atmósferas contaminadas con sustancias que contengan cloruros.

Una segunda representación gráfica, la empleada en este trabajo, es el diagrama de Bode, que permite conocer los mismos parámetros que con el diagrama de Nyquist, pero de manera más eficaz para sistemas complejos que requieren del estudio en un campo de frecuencias de varios órdenes de magnitud. En este diagrama el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (θ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$) y a través de él es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como R_s (resistencia de la disolución) y R_p (resistencia de polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1.

De dichos diagramas se deduce, que tras un período de desestabilidad en los puntos que componen el gráfico, existen tramos con pendiente próxima a cero con altos valores de impedancia, lo que conduce a pensar en la alta resistividad del material objeto de estudio. [Polo 99]

Habiendo identificado en estudios mencionados anteriormente, el mecanismo de corrosión en dos de las aleaciones de aluminio de la serie 2000, con una elevada

cantidad de cobre (en torno al 3-4 %), como es el caso de la aleación utilizada en el presente estudio, se pueden extrapolar estos resultados a la aleación AA 380 y deducir que en sus dos formas de obtención (tradicional y SSR) presenta malos resultados frente a la corrosión a causa de su alto contenido en cobre.

S. Sun et al. [Sun 09] concluyen que las aleaciones estudiadas (aleación de aluminio 5052) presentan mayor resistencia en ambientes industriales y urbanos que en ambientes marinos. En este último existe una corrosión por picadura más acusada que en otro tipo de medios. Además, concluyen que el magnesio, aunque en la aleación esté presente en poca cantidad (como es el caso del material estudiado en esta Tesis), influye negativamente en el comportamiento frente a la corrosión del material, si bien las propiedades mecánicas no empeoran.

Analizando los resultados a los que han llegado todos los autores citados, en lo que a corrosión de las aleaciones de aluminio se refiere, se puede deducir que el mecanismo de corrosión que presenta el material estudiado en este trabajo es un mecanismo de corrosión por picadura. Se llega a esta conclusión, debido al alto contenido en cobre presente en la aleación AA 380 y siendo conocedores del papel fundamental que juega este elemento en este tipo de mecanismo de corrosión.

En el caso de los ensayos realizados en las cámaras de corrosión acelerada, ambos grupos de muestras han visto modificada sustancialmente su superficie, tanto las obtenidas mediante el proceso de fundición a alta presión como las obtenidas mediante el proceso SSR, habiendo mostrado éstas últimas, una mejor resistencia frente a corrosión. Aunque los dos tipos de piezas han mostrado mal comportamiento frente a la niebla salina, ya que a las 24 horas desde el inicio del ensayo las piezas mostraban un alto grado de corrosión, las muestras de la aleación AA 380 SSR han sufrido un menor deterioro en las horas siguientes. Además, este deterioro también es de menor grado en el caso del ensayo realizado en cámara de SO₂.

Según el trabajo realizado por Javier Martínez Fortes [Mart 12], tanto la aleación AA 380 obtenida por el método HPDC, como la obtenida mediante el proceso SSR, presentan malos resultados frente a los ensayos de corrosión, si bien en el caso de las piezas obtenidas mediante el Semi Solid Rheocasting, si son sometidas a un tratamiento térmico como el T6, mejoran considerablemente esos resultados. Además, concluye que el material obtenido mediante este proceso de fabricación (SSR), soporta mejor la corrosión aun no habiendo sido sometido a ningún tipo de tratamiento.

Tal y como recoge M.Bethencourt et al. [Beth 09], las aleaciones de aluminio y cobre dan problemas en lo referido a la corrosión localizada, especialmente en medios que contengan cloruros. Algunos de los trabajos en los que se basan estos investigadores a la hora de realizar su estudio pertenecen a la serie 2000, como por ejemplo la aleación de aluminio AA2024, y en ellos concluyen que en esta aleación existen dos tipos de partículas intermetálicas. Algunas son menos esféricas, como las formadas por Al (Cu,Mg) y otras más irregulares, que constituyen grupos o racimos formadas por Al (Cu,Fe,Mn). De estas partículas intermetálicas las formadas por Al (Cu,Mg) son las que directamente influyen en el comportamiento de la aleación cuando entra en contacto con soluciones de NaCl. Esto ocurre porque en un principio, estos intermetálicos presentan un carácter anódico, pero mediante una desalinización selectiva, adquieren propiedades catódicas con respecto a la matriz.

La aleación estudiada por M.Bethencourt et al. [Beth 09], la AA2017-T3 inicialmente parece presentar mejores propiedades frente al fenómeno de corrosión que la aleación AA2024, pero finalmente concluyen que aunque se formen diferentes partículas intermetálicas en el caso de la aleación AA2017-T3, dicho fenómeno ocurre de igual forma. En concreto, las partículas intermetálicas denominadas Al (Cu,Mg) presentan como en el caso anterior un comportamiento anódico con respecto a la matriz, a lo largo del proceso de desalinización del magnesio en el aluminio, lo cual se traduce en un aumento del cobre en estas partículas intermetálicas, con el consecuente comportamiento catódico.

El proceso de reducción del O_2 a OH^- toma forma en la respuesta catódica. Ello hace que exista un aumento en el pH, provocando la disolución de la capa de óxido y del aluminio vecino. Por otro lado, los intermetálicos que se forman de Al (Cu,Fe,Mn), presentan desde un principio un comportamiento catódico respecto a la matriz produciéndose de nuevo la reducción de oxígeno. Con ello, se oxida la matriz, por lo que el pH local vuelve a aumentar y a producir la disolución de más capas de óxido y de la matriz que contiene esos intermetálicos.

Además de los ensayos realizados en las cámaras de corrosión acelerada, también se han llevado a cabo algunos ensayos mecánicos, mecanizando probetas de las muestras ensayadas previamente en las cámaras de corrosión acelerada.

De los resultados obtenidos se concluye, que todos los materiales sufren una disminución en cuanto a resistencia y tensión máxima se refiere. En los resultados que se han obtenido de los ensayos realizados a tracción con probetas extraídas de las piezas

previamente ensayadas en la cámara de niebla salina, se observa que presentan una disminución algo mayor en comparación con las muestras ensayadas en cámara Kesternich. Esto se puede deber al grado de degradación más elevado sufrido por las muestras introducidas en la primera de las cámaras frente a las ensayadas en la segunda. En cuanto a las medidas de dureza, se ha podido observar, que tanto en la aleación obtenida mediante el proceso tradicional de fundición a presión, como en la aleación AA 380 obtenida mediante el proceso semi solid rheocasting, los valores medidos han sido superiores en las piezas previamente ensayadas en las cámaras de corrosión acelerada que en las no ensayadas. Los resultados obtenidos no han podido ser contrastados con los de otros estudios, puesto que no se han encontrado trabajos de esta naturaleza en la bibliografía referidas a la aleación AA 380 o aleaciones similares.

7.- RESULTADOS DE LOS ACABADOS

7.1.- Introducción

Realizar un tratamiento térmico o aplicar algún tipo de recubrimiento a los componentes fabricados es una práctica habitual en las industrias. La razón de que se efectúen esta clase de transformaciones en la superficie de los materiales, no es otra que evitar la degradación de los mismos. Para ello, existe una amplia gama de tratamientos y recubrimientos aplicables, dependiendo del material base que se tenga. Una de las variables más importantes a tener en cuenta es la composición química del componente con el que se esté trabajando. En el caso del aluminio, existen aleaciones que no son tratables térmicamente por lo que se opta por aplicar un recubrimiento a las piezas.

La aleación de aluminio AA 380 es una de las aleaciones que presentan dificultades para ser tratadas. Esto se debe a la porosidad derivada del proceso de inyección a alta presión y a su composición química, puesto que contiene silicio y cobre en cantidades muy superiores a otras aleaciones. En concreto, el alto contenido de estos elementos, es lo que dificulta el poder llevar a cabo un proceso de anodizado a los componentes finales. Por esta razón, se ha estudiado la posibilidad de realizar un proceso de anodizado a dicha aleación. Una vez sometidas las muestras al tratamiento, se han examinado mediante el microscopio óptico para analizar la superficie. Además, por medio de la técnica Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GDOES), se ha establecido el espesor de la capa de anodizado conseguida.

Determinadas las condiciones de la capa obtenida, se han llevado a cabo sendos ensayos electroquímicos, tales como el cálculo de las curvas de polarización, voltametría cíclica y ensayos EIS, utilizando un electrolito de NaCl al 3,5 % con la intención de estudiar las muestras de cuál de los dos procesos presentan mejores resultados frente a corrosión una vez protegidos mediante un recubrimiento. Asimismo, las picaduras producidas en las superficies de las muestras a consecuencia del ensayo, se han observado mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

Por otro lado, con la intención de ampliar el análisis de la influencia de los acabados en los componentes finales, se ha aplicado un recubrimiento polimérico a las muestras para estudiar la repercusión de dicha aplicación sobre las mismas. Para analizar la existencia de variaciones en las piezas, se ha llevado a cabo un estudio similar al realizado con las piezas sin el recubrimiento polimérico. Primeramente se ha analizado la microestructura

a través del microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido, con la intención de hallar algún posible cambio en la estructura granular. Por último, se ha estudiado el comportamiento del recubrimiento frente a atmósferas corrosivas, como pueden ser la atmósfera marina y la industrial.

7.2.- Anodizado

El anodizado, es uno de los acabados superficiales más utilizados en el mundo de la industria. A la hora de trabajar con aleaciones de aluminio, la elección de un acabado superficial depende de varios factores, siendo la composición química la más importante de ellas. En lo que se refiere al proceso de anodizado, dos de los elementos aleantes que mayores problemas pueden ocasionar son el silicio y el cobre.

En el caso de las muestras analizadas en el presente trabajo, contienen altos contenidos de ambos elementos, por lo que el proceso de anodizado ha sido más costoso que con otras aleaciones de aluminio. Esta es la razón por la que la capa de anodizado que se ha conseguido obtener en las muestras, ha variado dependiendo del proceso de fabricación con las que han sido producidas, habiéndose realizado el proceso en las mismas condiciones. En las muestras obtenidas mediante el proceso tradicional de inyección a alta presión se ha conseguido un menor espesor que en las obtenidas mediante el proceso *Semi Solid Rheocasting*. En el primer caso, la profundidad de penetración del óxido de aluminio ha sido de entre 13-15 μm , mientras que en el segundo, ha sido de entre 15-20 μm .

Una vez realizado el proceso de anodizado y habiendo medido el espesor de la capa obtenida, se ha llevado a cabo un ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica para analizar la resistencia a la corrosión que presenta la misma.

El electrolito utilizado en dicho ensayo, ha sido una solución de cloruro sódico al 3,5 %. Para la consecución del circuito eléctrico los electrodos empleados han sido, un electrodo de trabajo de AgCl y un contraelectrodo de platino. Se han realizado mediciones al comienzo del ensayo (1 horas), y cada 24 horas hasta alcanzar las 72 horas. La última medición se ha llevado a cabo a la semana desde el comienzo del ensayo, cumpliendo así un ciclo de 168 horas en total.

Después de analizar y procesar los datos, se han elaborado gráficas Nyquist, Bode Modulus y Bode Phase con cada una de las muestras ensayadas. A continuación, se

describen los resultados obtenidos con cada una de las muestras producidas por medio de los dos procesos de fabricación sometidos a estudio (HPDC y SSR).

7.2.1.- Análisis del anodizado

La capa obtenida en el proceso de anodizado se ha analizado mediante microscopía óptica y a través de un análisis de composición directo en sólidos con la ayuda de la técnica GDOES. La técnica GDOES es una técnica analítica que se emplea para la determinación cuantitativa de la concentración de los elementos en una muestra. Es una herramienta interesante si se desea realizar un análisis rápido y simultáneo de elementos en la superficie de los sólidos. Con una buena calibración, permite además obtener el perfil de composición en profundidad de una gran variedad de materiales. Así mismo, es una herramienta adecuada para la caracterización de capas finas de espesor <100 nm depositadas o crecidas en un sustrato.

Las micrografías muestran una capa homogénea a lo largo de toda la superficie y que presenta una adecuada adherencia al metal base, ya que se adapta al relieve superficial, tal y como se puede apreciar en las figuras 103 y 104. En dichas figuras pueden observarse los resultados del análisis realizado a las muestras (HPDC y SSR).

7.2.1.1.- Microscopía óptica

A continuación se muestran las imágenes obtenidas mediante el microscopio óptico de las muestras HPDC y SSR después de ser sometidas a un proceso de anodizado en electrolito de ácido sulfúrico libre.

Muestras HPDC:

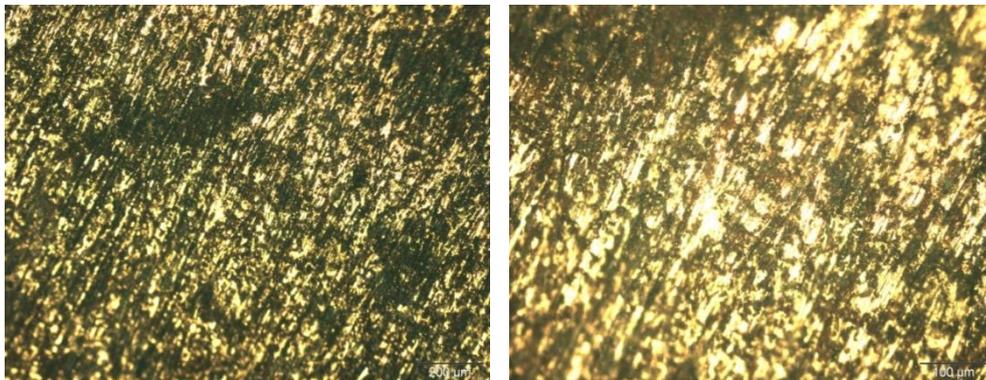


Figura-103. Microfotografía de la capa anódica de las muestras HPDC.

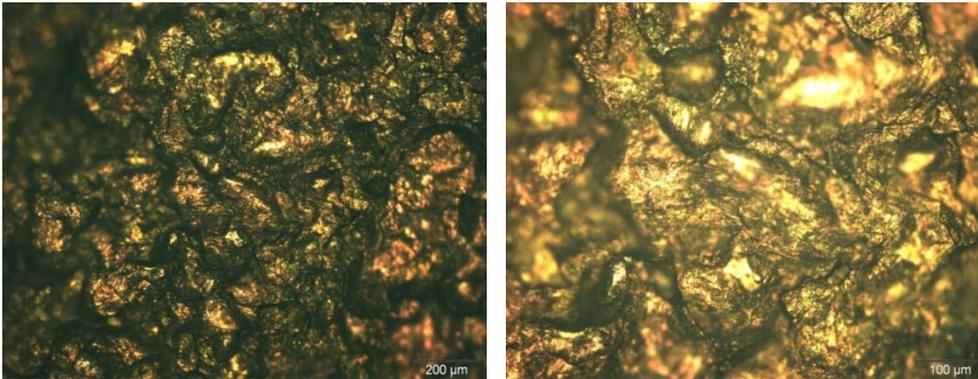
Muestras SSR:

Figura-104. Microfotografía de la capa anódica de las muestras SSR.

Como puede observarse en las imágenes mostradas en las figuras 103 y 104, la capa de Al_2O_3 se adhiere correctamente en todas las muestras dejando de relieve las diferencias microestructurales existentes entre las muestras obtenidas mediante los diferentes procesos.

7.2.1.2.- Técnicas GDOES

A continuación (figura-105), se exponen las gráficas recogidas del estudio realizado. En ellas se puede comprobar que el espesor de las muestras HPDC es de 5 μm menor que en el caso de las muestras SSR.

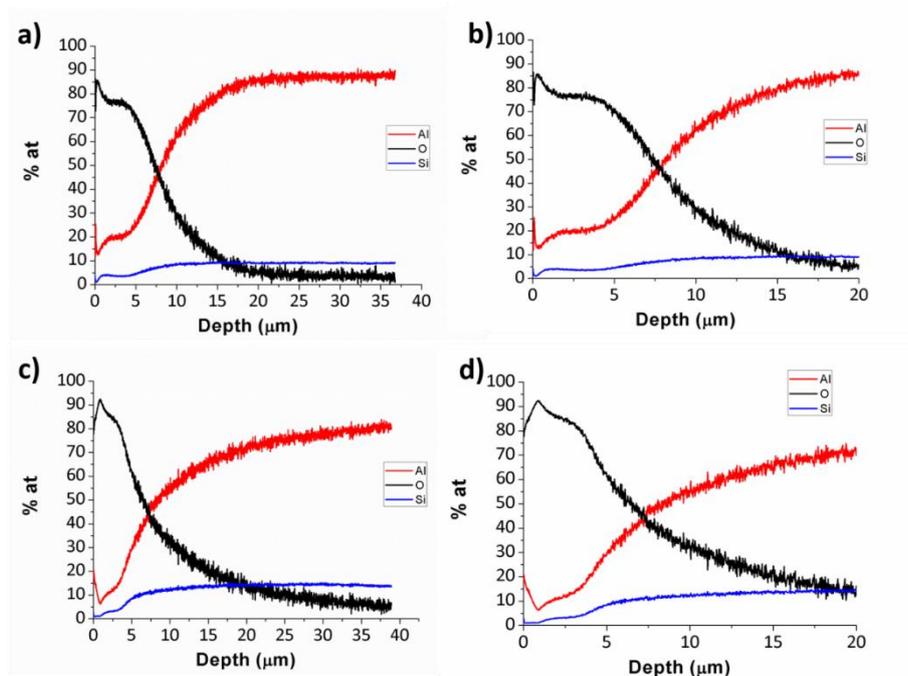


Figura-105. Análisis de la capa anódica de las muestras.

7.2.2.- Resultados de los ensayos electroquímicos:

Dentro de los ensayos electroquímicos que se han llevado a cabo, los que mejor definen las diferencias existentes entre las muestras antes y después de ser anodizadas, en lo que a la resistencia que opone el material a la corrosión se refiere, son las curvas Tafel y las curvas de voltametría cíclica.

7.2.2.1.- Curvas de Polarización

En la figura 106a se presentan en primer lugar, las curvas de polarización pertenecientes a las muestras HPDC y SSR anodizadas, estableciendo una comparativa entre la resistencia a la corrosión mostrada por los materiales obtenidos mediante diferentes procesos de fabricación una vez recubiertas con una capa anódica. Se comprueba que las muestras obtenidas inyectando el material en estado semisólido, revelan mayor resistencia a ser corroídas que en el caso de las muestras obtenidas mediante el proceso de inyección a alta presión, debido a que el potencial aplicado tiende a ser más positivo. En la segunda gráfica de la figura 106b, se recogen tanto las curvas Tafel de las muestras anodizadas, como las no anodizadas, con la intención de fijar las diferencias existentes entre ellas. De dichas curvas se deduce que después de aplicar la capa anódica por medio del proceso de anodizado en electrolito de ácido sulfúrico libre, se obtiene un mejor comportamiento de ambas muestras (HPDC y SSR) frente a corrosión tal y como se recoge en la tabla-38 mostrada a continuación:

Tabla-38. Resultados de las muestras sin capa anódica y con capa anódica producidas mediante ambos procesos (HPDC y SSR)

	HPDC	HPDC-anodizado	SSR	SSR-anodizado
E_{corr} (V)	-0,745	-0,677	-0,709	-0,614
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1,45	0,198	0,01539	0,0059

Inicialmente, en cuanto al material sin ser anodizado, los potenciales de corrosión que presentaban eran muy negativos, - 0.745 V vs SCE en el caso de las muestras HPDC y - 0.709V vs SCE en el de las muestras SSR, mientras que el metal anodizado muestra un potencial más positivo - 0.677 V vs SCE (HPDC) y - 0.614 V vs SCE (SSR) respectivamente. Esto significa que se consigue un mejor comportamiento frente a corrosión con un recubrimiento de Al_2O_3 por medio de un proceso de anodizado. A su vez, la densidad de corriente disminuye desde $1,45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ hasta $0.198 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en las

muestras obtenidas mediante el proceso de fabricación HPDC y desde $0.015 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ hasta $0.0059 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en las muestras fabricadas mediante SSR. En consecuencia, se aprecia un mejor comportamiento frente a corrosión una vez anodizadas las muestras, ya que en ambos casos la intensidad de corriente decrece y el potencial de corrosión aumenta hacia valores más positivos.

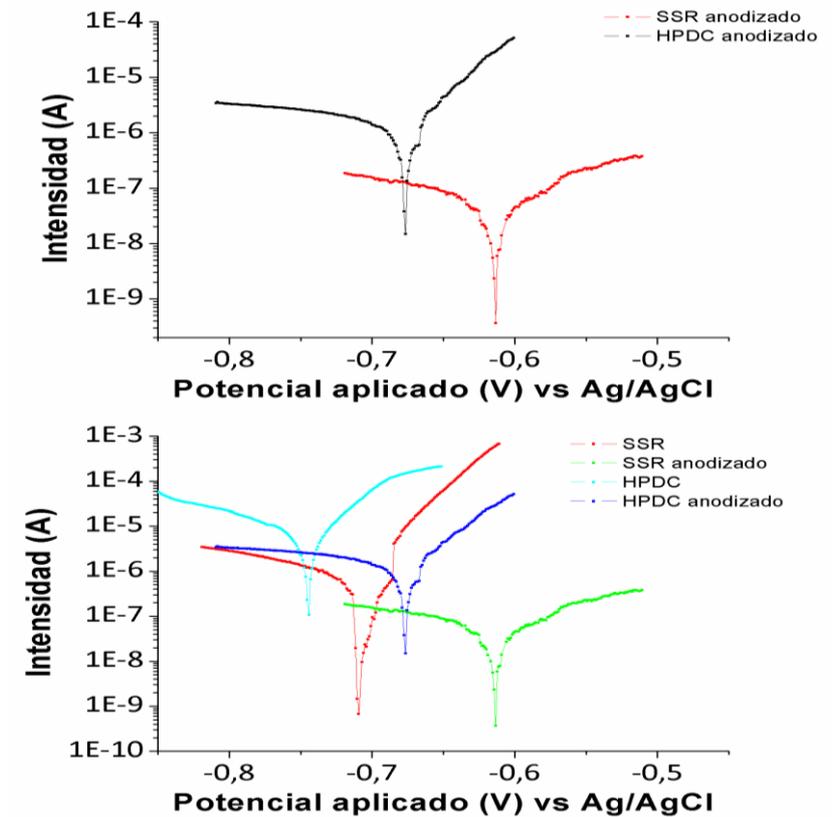


Figura-106. Gráficas Tafel de las muestras anodizadas y gráfica comparativa de las muestras antes y después de ser sometidas al proceso de anodizado.

7.2.2.2.- Voltametría cíclica

La voltametría comprende un grupo de técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección

(movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva. La migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura.

Actualmente se han desarrollado numerosas técnicas voltamétricas de alta sensibilidad, que tiene cada día mayor campo de aplicación en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología. En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada se provoca por una señal de forma triangular. El potencial se varía linealmente desde E_0 hasta E_f , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 . Este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia, en nuestro caso se ha realizado únicamente una vez. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva.

Cuando se utiliza la voltametría cíclica para estudiar un sistema por primera vez es usual comenzar a llevar a cabo experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al mismo, procediendo luego con los semi-cuantitativos y finalmente cuantitativos para poder así obtener los parámetros cinéticos de interés. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de barrido e intervalos de potencial. Comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar como estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

Reacciones Reversibles

El estudio de las reacciones reversibles por voltametría cíclica es una de las más simples. En la respuesta típica para una voltametría cíclica del sistema reversible

mencionado, se indican los siguientes parámetros que pueden aportar información importante acerca del proceso: potencial del pico catódico (E_{pC}), potencial del pico anódico (E_{pA}), intensidad del pico catódico (I_{pC}) e intensidad del pico anódico (I_{pA}). Para comprender la forma de los voltogramas es necesario considerar la concentración de O como una función del potencial. Al principio no se observa intensidad de corriente entre los potenciales de 0 y menos de 0,1 V aproximadamente, ya que no hay especies reducibles u oxidables en este intervalo de potencial. Cuando el potencial toma el valor de un poco menos de 0,1 V se desarrolla una intensidad catódica debida a la reducción de O, luego se puede observar un rápido aumento de la intensidad en la medida que la concentración de O cerca de la superficie del electrodo disminuye. La intensidad del pico es debida a dos componentes: una es la intensidad inicial necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst y la segunda es la intensidad controlada por difusión.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (5)$$

La primera intensidad disminuye rápidamente a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo. La intensidad anódica resulta de la reoxidación de R que se ha acumulado cerca de la superficie del electrodo durante el barrido inverso. Esta intensidad anódica da un pico y después disminuye a medida que se consume R en la reacción anódica.

La ecuación matemática que cuantifica la intensidad máxima, es la ecuación de Randles-Sevcik (6), donde la densidad de corriente de pico es proporcional a: la concentración de la especie electroactiva, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y al coeficiente de difusión.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (6)$$

Las curvas de voltametría cíclica que se han obtenido tras los ensayos, se muestran en la figura-107. En la imagen “a” se han agrupado los resultados de las muestras HPDC y SSR representando la intensidad frente al potencial aplicado. De ella se deduce que las muestras HPDC soportan menor intensidad antes de que aparezca la picadura, ya que en el caso de las muestras SSR el ciclo revierte al potencial límite de 2 V que se le ha

indicado al potenciostato-galvanostato. Además, en las muestras mencionadas en primer lugar (HPDC), se observa que a partir del valor del potencial de 1,3 V el material comienza a corroerse con gran rapidez, mientras que las demás muestras (SSR) apenas se corroe aun habiendo superado los 2 V de potencial.

En la imagen “b” se representa el logaritmo de la intensidad frente al potencial aplicado de ambas muestras (HPDC y SSR). En ella se corrobora el hecho de que las muestras HPDC soportan un menor intensidad que las muestras SSR.

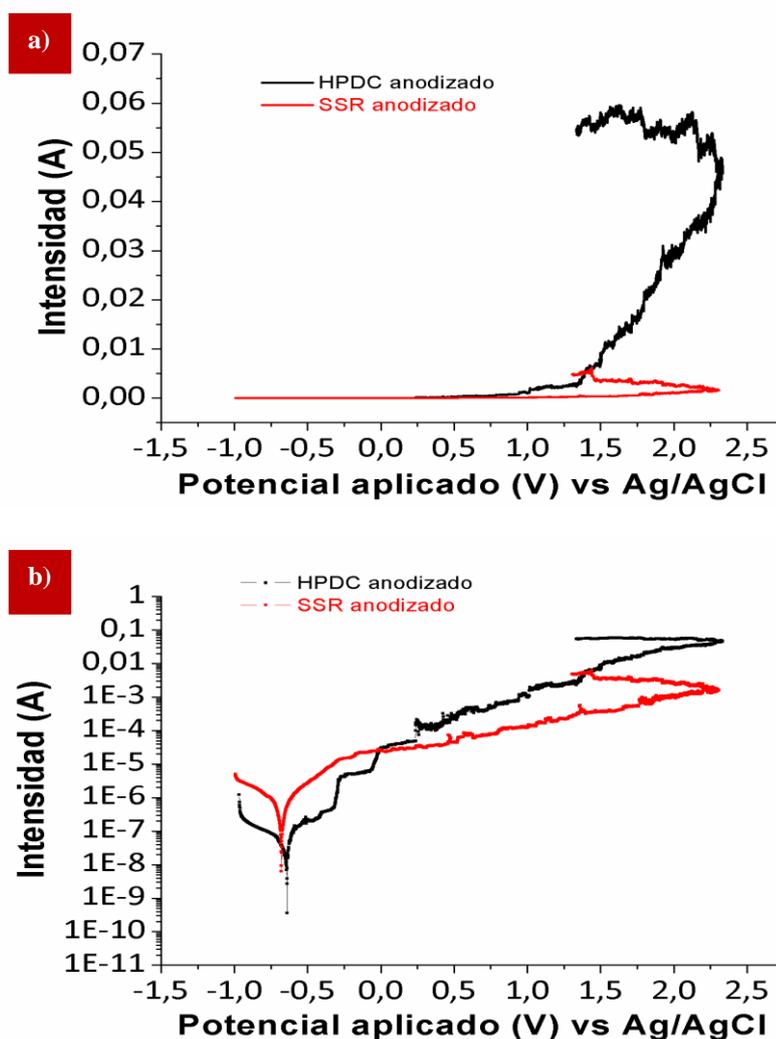


Figura-107. Curvas de voltametría cíclica obtenidas con las muestras anodizadas. a) I vs E. b) Log (I) vs E

7.2.2.3.- Espectroscopía electroquímica de impedancia

La Espectroscopía electrónica de impedancia se utiliza para interpretar el comportamiento de las interfaces electrolito/electrodo, y generalmente los datos obtenidos son ajustados a modelos de circuitos equivalentes para su interpretación

En este apartado, se recogen los resultados de las muestras obtenidas mediante el método tradicional de inyección por moldeo y las obtenidas mediante el proceso Semi Solid Rheocasting en diferentes gráficas, por medio de los dos métodos más utilizados para presentar los datos de impedancia, los denominados gráficos de Nyquist y de Bode. El gráfico de Nyquist, también conocido como gráfico de plano complejo, corresponde a la representación de la componente imaginaria de la impedancia total ($-Z''$), frente a la componente real de impedancia total (Z') figura-108. Por otro lado, los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia, y existen distintas variantes. Los gráficos Bode más comunes, son los mostrados en las figuras-109 y 110. En la primera se representa el logaritmo en base 10 del módulo de impedancia (Z) frente al logaritmo en base 10 de la frecuencia (f), mientras que en la segunda, se representa el ángulo de fase (ϕ) contra el logaritmo base 10 de la frecuencia (f). A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican con claridad. En ambos casos, lo más destacado de los gráficos Nyquist, es la ausencia de la región controlada por transferencia de carga, y que los dos materiales muestren solo la región controlada por difusión.

Con el aumento de las horas de ensayo se puede observar en los diagramas de Nyquist de la figura 108, una disminución de la contribución imaginaria de la impedancia, salvo en el caso de la muestra HPDC a las 168 horas, donde esa contribución sufre un aumento. En los diagramas de Bode, tanto de Fase como de Módulo, representados en las figuras 109 y 110, muestran una disminución en la pendiente negativa de la gráfica de impedancia contra el logaritmo de la frecuencia, y una ampliación del rango de frecuencias donde es significativo el aporte de la parte imaginaria a la impedancia. Esto último se muestra en la figura 110 donde el ángulo de fase es diferente de cero. La figura 109 muestra que los valores asintóticos de la impedancia corresponden a R_s+R y a R_s para bajas y altas frecuencias respectivamente. Según van en aumento las horas de ensayo, se disminuye la parte imaginaria de la impedancia y se incrementa el intervalo de frecuencias de su contribución. Los diagramas de impedancia tienen como valores asintóticos $R + R_s$ y R_s a bajas y altas frecuencias respectivamente.

El número de elementos de fase constante o de capacitancias usadas en el circuito equivalente, puede coincidir con el de bucles en los diagramas de impedancia.

Gráfico Nyquist

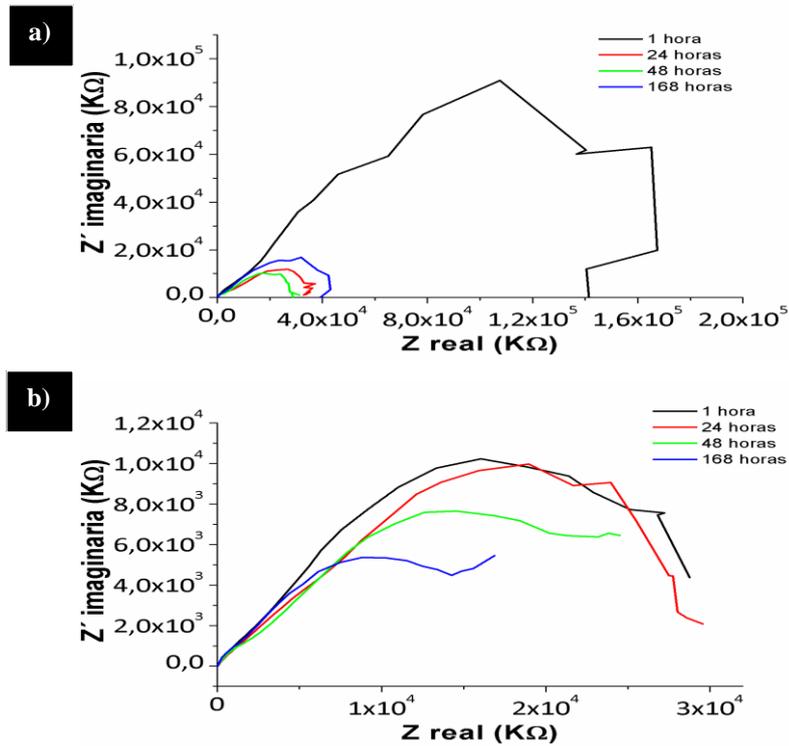


Figura-108. Gráficos Nyquist de las muestras ensayadas electroquímicamente desde 1 hora hasta 168 horas. a) muestras HPDC. b) muestras SSR.

Gráficos Bode:

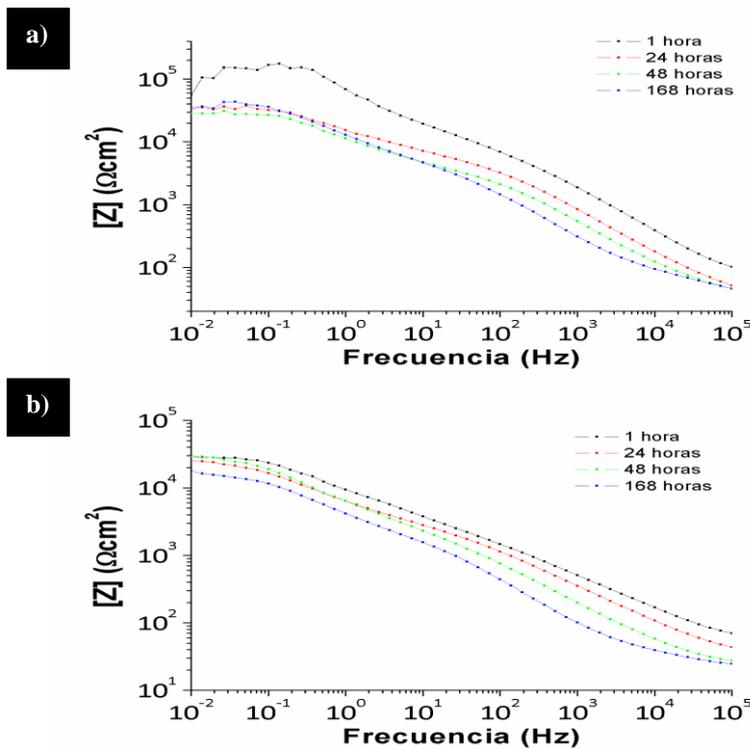


Figura-109. Gráficos Bode después de 1 hora y 168 horas de ensayo: frecuencia frente a impedancia. a) muestras HPDC. b) muestras SSR

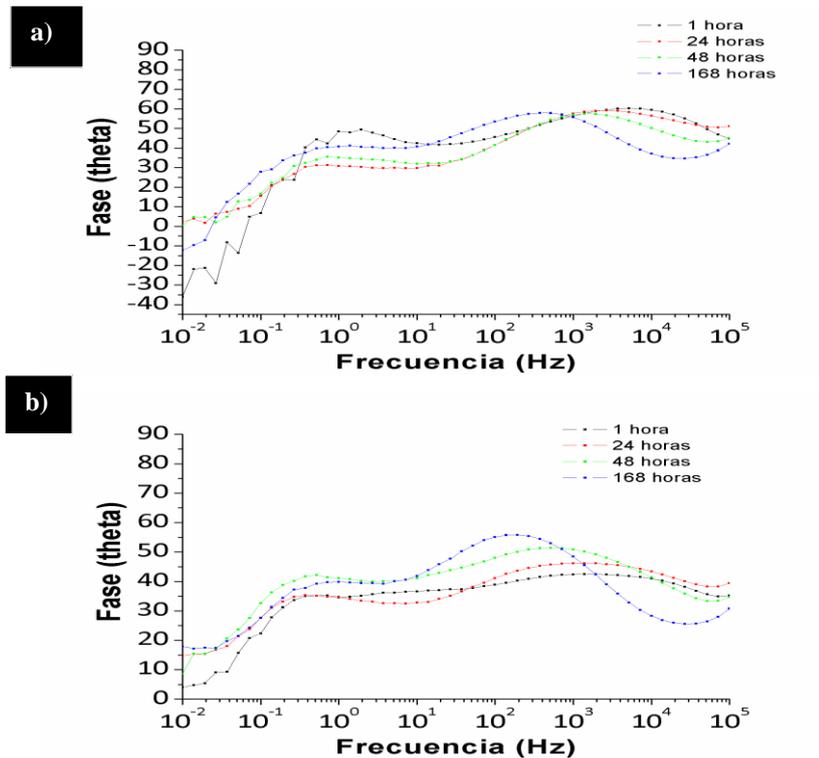


Figura-110. Gráficos Bode después de 1 hora y 168 horas de ensayo: frecuencia frente a fase. a) muestras HPDC. b) muestras SSR

La interpretación de los datos obtenidos requieren la modelización mediante un circuito eléctrico análogo al sistema físico estudiado, también llamado circuito equivalente.

7.2.3.- Circuitos eléctricos equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión. Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos.

La corriente en el circuito, se debe a la circulación de electrones en los electrodos metálicos y de iones en electrolito. Para interpretar la corriente de iones conviene distinguir dos procesos en la superficie del electrodo de trabajo: uno que incluye reacciones químicas y transferencia de electrones a través de la interface electrodisolución y que puede llamarse proceso faradaico, por cuanto se cumple la ley de Faraday de que la cantidad de carga transferida es proporcional a la cantidad de la reacción química involucrada. El otro proceso no faradaico y sin reacciones de

transferencia de carga a través de la interfase, se debe a adsorciones y desorciones iónicas que generan en el circuito señales de corriente alterna.

La migración de iones en el electrolito y lejos de la interface, igual que la circulación de electrones en los metales, exhiben un comportamiento óhmico razón por la cual se incluye siempre un elemento resistivo RE en el circuito que simula o representa la interface.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente, que es el que se ha seguido a la hora de elegir el utilizado en este estudio, tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física.

En este caso, se han realizado circuitos equivalentes correspondientes a las muestras obtenidas mediante los dos procesos al comienzo del ensayo y al finalizar el mismo, es decir, a la hora (figura-111) y a la semana (112) consecutivamente.

1hora:

HPDC

SSR

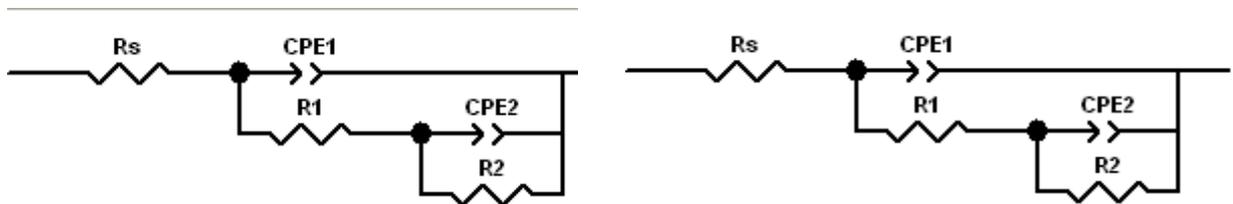


Figura-111. Circuitos equivalentes a las 1 hora del ensayo.

1semana:

HPDC

SSR

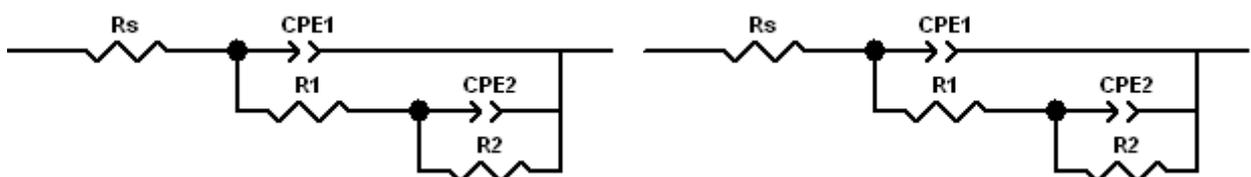


Figura-112. Circuitos equivalentes a la semana desde el comienzo del ensayo

Como se puede observar, los circuitos no han variado en ninguno de los casos. Para comprobar que la elección de los circuitos eléctricos equivalentes ha sido correcta, se ha realizado una comparativa entre las gráficas obtenidas en el ensayo, y la gráfica correspondiente a la facilitada por el programa.

A continuación, puede verse una superposición de las gráficas en las figuras-113 y 114. En la primera figura (figura-113), se ha ajustado para el caso de las muestras HPDC, mientras que en la segunda figura (figura-114) se ha ajustado para las muestras SSR para demostrar que los circuitos se ajustan a ambos tipos de muestras.

1 hora

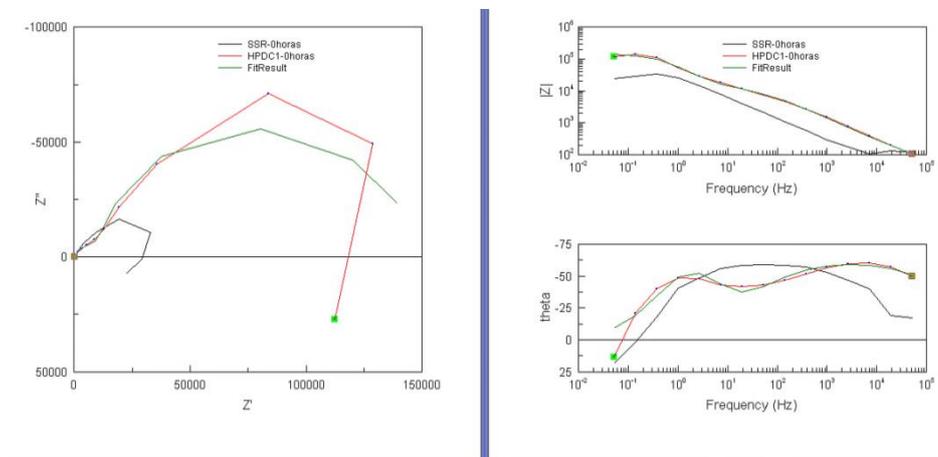


Figura-113. Gráficos comparativos de los resultados obtenidos en el ensayo frente al resultado teórico facilitado por el programa al inicio del ensayo.

1 semana

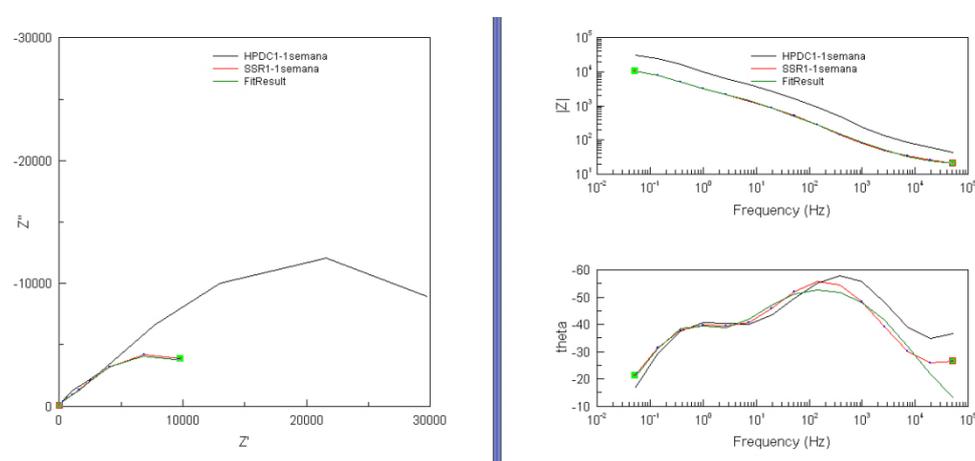


Figura-114. Gráficos comparativos de los resultados obtenidos en el ensayo frente al resultado teórico facilitado por el programa cumplida la semana de ensayo.

Una vez comprobado que los circuitos eléctricos equivalentes son los correctos, se procede a la obtención de los datos. Dicho datos se recogen en la tabla-38.

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, se ha realizado mediante ajustes de los datos obtenidos a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Entre los parámetros más discutidos están la resistencia y capacitancia del recubrimiento, la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa. Sin embargo estos parámetros que se pueden obtener de los espectros de impedancia no son los únicos que nos ayudan a dilucidar el comportamiento de los recubrimientos orgánicos a diferentes condiciones y a lo largo del tiempo

De esta manera los valores experimentales fueron ajustados a un modelo formado por una resistencia (R_s) debida a la preparación experimental (electrodos, alambres, portamuestra) y dos circuitos equivalentes que representan cada uno un proceso y consisten en una resistencia (R_n) y un elemento de fase constante (CPE) (Figura 111 y 112). La conductividad a diferentes temperaturas fue calculada para cada proceso, así como, los valores correspondientes de capacitancia a partir de los datos CPE (Tabla-38). Valores de los parámetros CPE-T and CPE-P obtenidos de los ajustes de los datos, y valores de la capacitancia, C, calculada a partir de ellos.

Tabla-39. Resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos realizados con el material anodizado.

Muestras	R_s (Ωcm^2)	R_1 (Ωcm^2)	CPE1-T ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	CPE1-P	CPE2-T ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	CPE2-P	R_2 (Ωcm^2)
HPDC 1 horas	2,30E+01	1,33E+05	1,61E-06	6,94E-01	1,91E-06	9,50E-01	1,78E-06
SSR 1 horas	5,02E+01	5,64E+03	9,91E-06	7,02E-01	5,97E-16	5,23E-01	2,05E-26
HPDC 1 semana	2,73E+01	2,90E+04	1,28E-05	6,55E-01	1,98E-05	8,31E-01	1,76E-05
SSR 1 semana	1,73E+01	1,04E+04	4,20E-05	6,58E-01	7,78E-05	8,02E-01	7,39E-05

7.2.4.- Microanálisis de las zonas sometidas a ensayo

Una manera de contrastar los resultados obtenidos mediante los ensayos electroquímicos realizados a las muestras, es analizar la superficie afectada mediante un estudio microscópico.

A través de dicho estudio, se puede advertir si ha habido algún cambio en la capa anódica que recubría las muestras o si por el contrario no se ha visto afectada. Además,

en caso afirmativo, puede valorarse el alcance de la corrosión midiendo el grado de penetración en las muestras dañadas.

El examen superficial se ha realizado analizando por medio de un microscopio óptico y de un microscopio electrónico de barrido el área afectada. A través de este análisis, se observa el grado de degradación sufrido por las muestras.

7.2.4.1.- Microscopio óptico

Las imágenes “a” y “b” de la figura-115 pertenecen a las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC, mientras que las imágenes “c” y “d” corresponden a las muestras fabricadas por el proceso SSR.

En las dos primeras imágenes (“a” y “b”), se observa que la capa de alúmina (Al_2O_3) apenas ha sufrido variaciones, además no se encuentran cúmulos de sólidos depositados en la superficie. Es cierto que aunque no se aprecie correctamente mediante el microscopio óptico, existe una fina capa de sal en el área que ha estado sumergida en la disolución. En las siguientes dos micrografías (“c” y “d”) por el contrario, puede apreciarse con mayor nitidez el cloruro sódico adherido en la superficie. El recubrimiento no ha sido dañado a pesar del NaCl que se observa en las muestras.

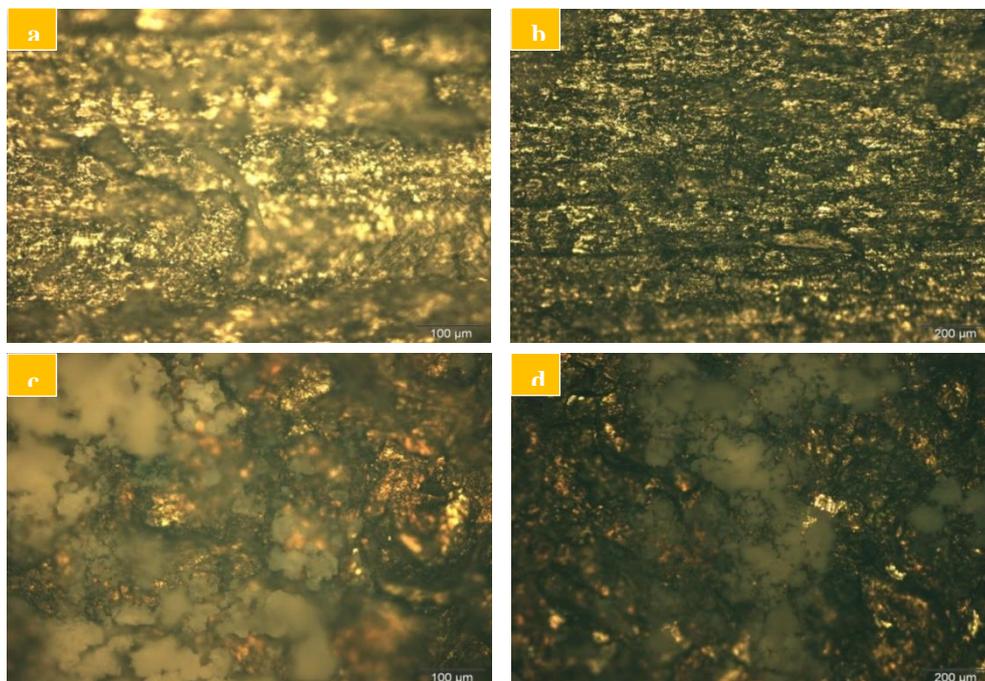


Figura-115. Micrografías de las muestras ensayadas electroquímicamente con electrolito de NaCl. a) y b) Muestras obtenidas por HPDC. c) y d) Muestras obtenidas mediante SSR.

7.2.4.2.- Microscopio electrónico de barrido

Al igual que en la figura-115, en la figura-116 las microfractografías “a” y “b” corresponden a las muestras HPDC y las microfractografías “c” y “d” a las muestras SSR.

En este caso, de la misma manera que sucede con las muestras observadas al microscopio óptico, se aprecia una corrosión más acuciada en las muestras obtenidas mediante el proceso SSR que en el caso en las muestras fabricadas por el proceso HPDC.

A su vez, la cantidad de sólidos depositados en la superficie es superior en las imágenes “c” y “d” que en las imágenes “a” y “b”, aunque a través del microscopio electrónico de barrido, puede verse con mayor claridad que en las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC también existe NaCl adherido. En el caso de dichas muestras, la sal se deposita en el borde que delimita el área ensayada del resto de la muestra.

Por medio de la sonda EDX instalada en el microscopio electrónico de barrido, se ha realizado un análisis de la composición química de los restos hallados en las muestras para corroborar que se trata de NaCl.

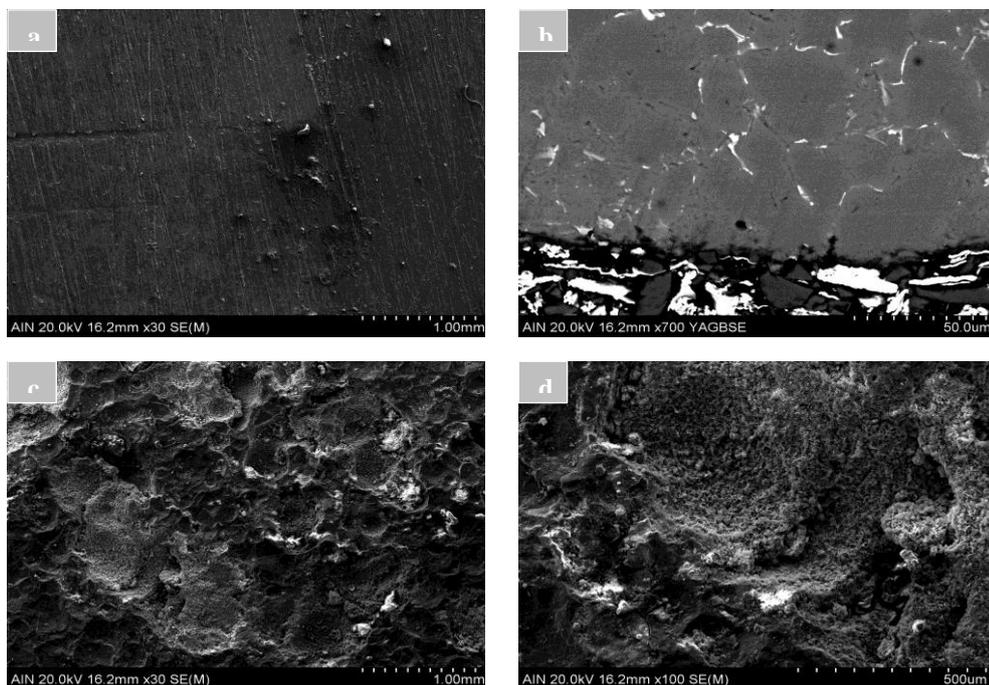


Figura-116. Microfractografías de las muestras ensayadas electroquímicamente. a) y b) Muestras obtenidas por HPDC. c) y d) Muestras obtenidas mediante SSR.

Las figuras que se muestran a continuación pertenecen a los análisis químicos realizados mediante la sonda EDX a las muestras ensayadas electroquímicamente. En todos los

casos, la figura principal que se expone en primer lugar corresponde a la microfractografía de la que se han obtenido los datos de la composición.

Las dos primeras microfractografías y sus correspondientes composiciones químicas (figura-117 y figura-118), hacen referencia a las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC. Por otro lado, las microfractografías y los análisis químicos de las figuras 119 y 120, corresponden a las muestras obtenidas mediante el proceso SSR.

La principal diferencia entre las muestras obtenidas por los distintos procesos es la cantidad de restos de electrolito depositado en cada una de ellas.

Muestras HPDC:

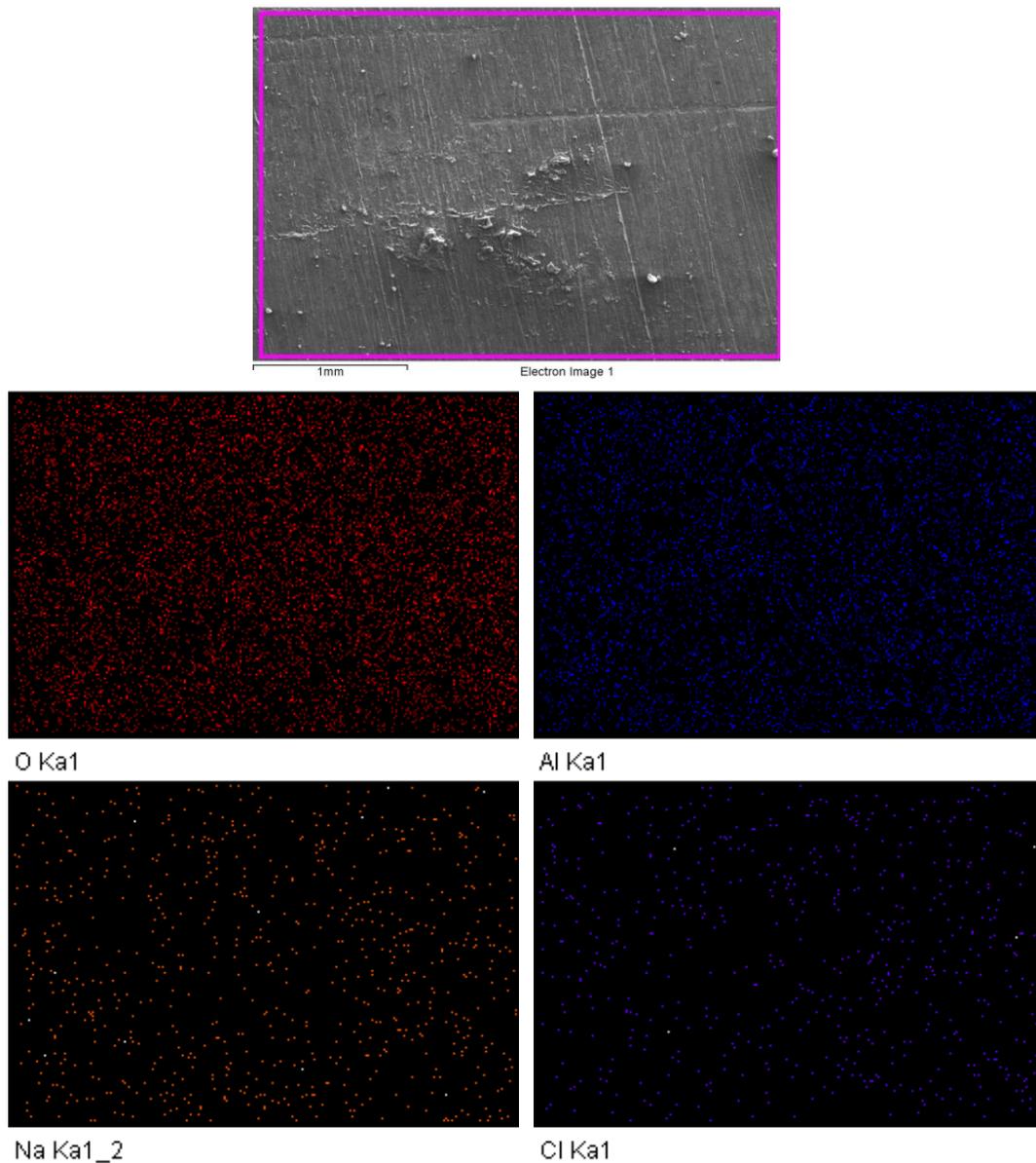


Figura-117 Microanálisis de las muestras HPDC mediante sonda EDX.

En la figura-117, se observa que los elementos que aparecen en mayor cantidad son el aluminio y el oxígeno frente a las cantidades menores de sodio y aluminio. Esto es debido principalmente a que por un lado, las muestras examinadas están compuestas por aluminio y por otro lado, que al haber anodizado las muestras, en la superficie existe una proporción elevada de Al_2O_3 que es detectada por la sonda.

El sodio y el cloro recogidos en la medida, corresponden al electrolito depositado en la superficie, por lo que se deduce que los cúmulos encontrados en los bordes del área ensayada, están compuestos por NaCl .

En la figura-118, se aprecia una cantidad más elevada de cloruro sódico que en la figura anterior, lo que confirma que los restos encontrados en las muestras se deben a que se ha depositado electrolito proveniente de la disolución utilizada para llevar a cabo el ensayo.

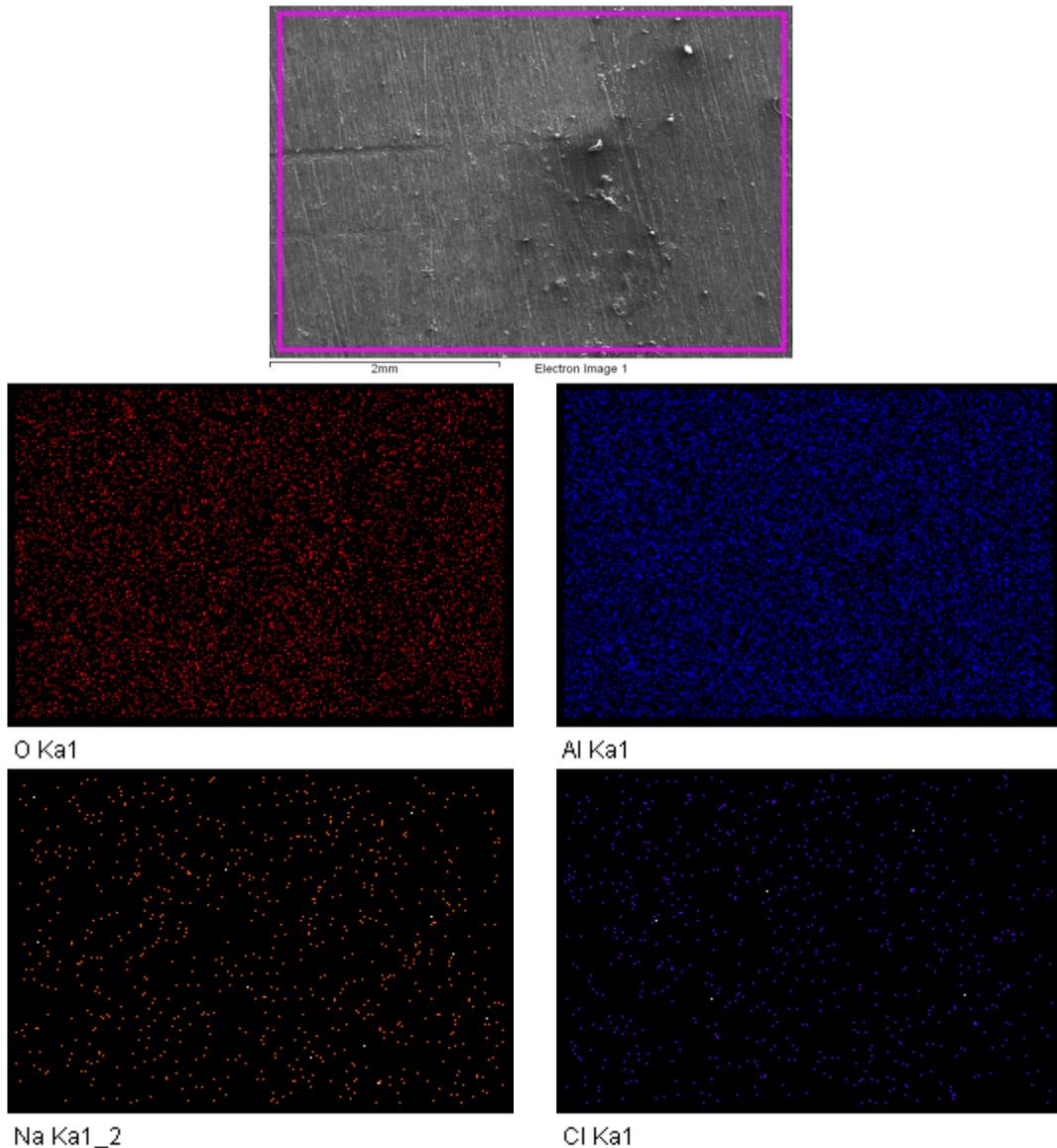


Figura-118 Análisis de la composición química de los sólidos depositados en la muestra HPDC.

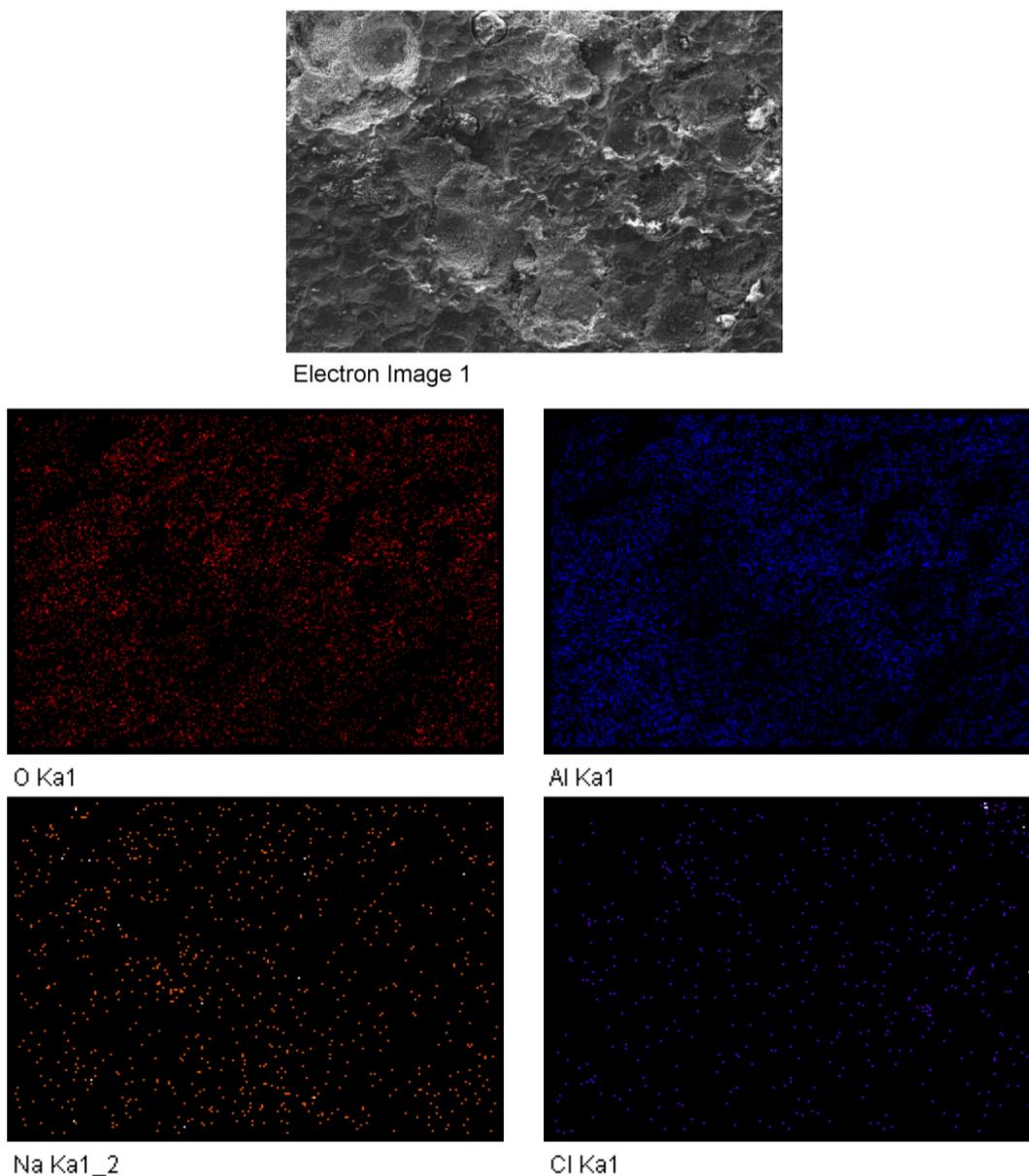
Muestras SSR:

Figura-119. Análisis de la composición química de los sólidos depositados en la muestra HPDC.

Como sucediera con las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC, las muestras presentadas en las figuras 119 y 120 pertenecientes al proceso de conformado SSR, revelan mayor contenido de aluminio y oxígeno en el análisis realizado mediante la sonda EDX.

A su vez, los niveles de sodio y cloro son similares al caso anterior, y en el análisis de ambas figuras, puede observarse que varían las cantidades de dichos elementos, siendo algo superiores en la muestra de la figura 120.

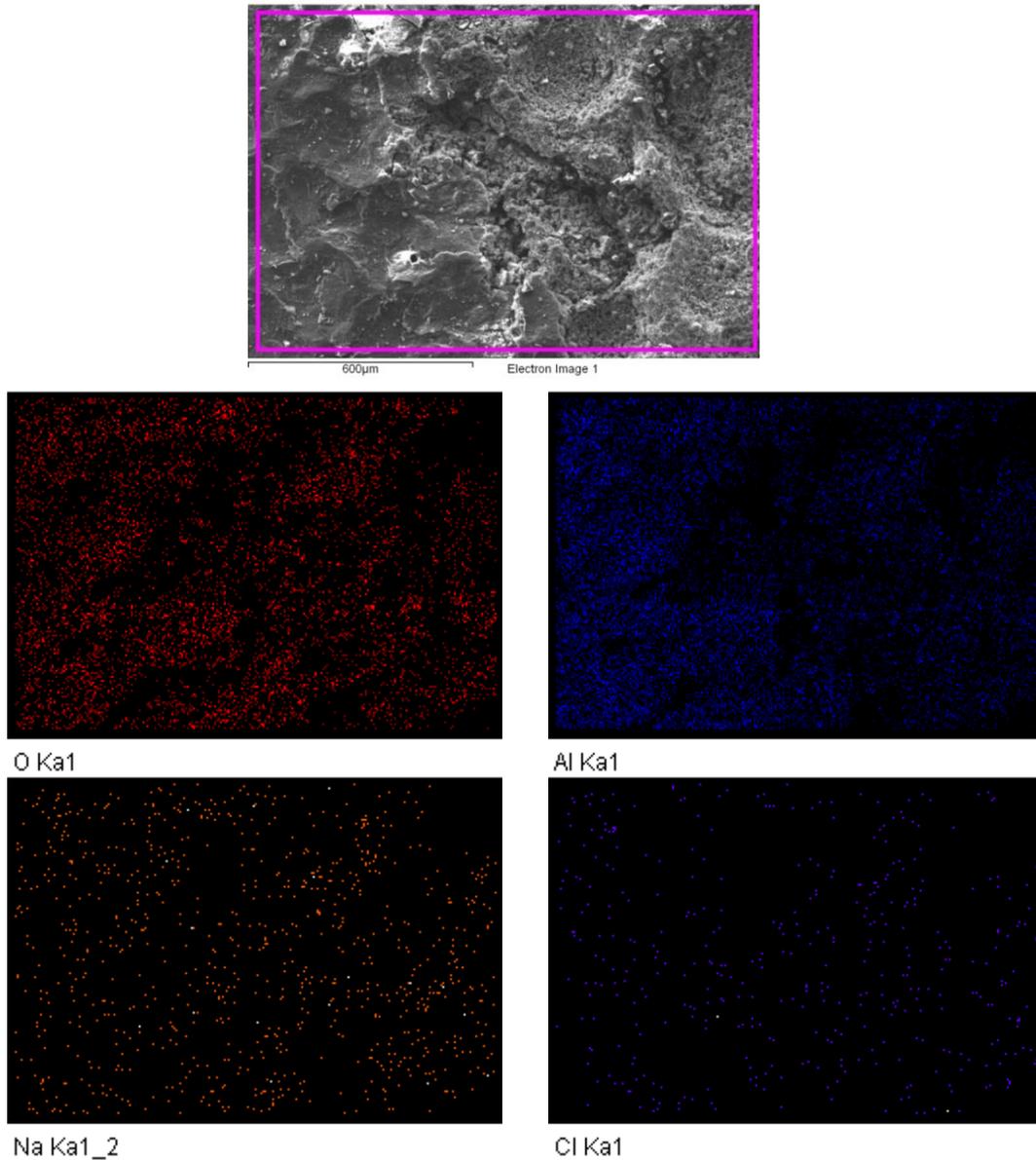


Figura-120. Microanálisis de las muestras SSR mediante sonda EDX.

7.3.- Recubrimiento polimérico

El recubrimiento escogido ha sido un polímero de poliéster. Se ha querido establecer una comparativa entre diferentes acabados y los resultados que presentan, frente a los obtenidos con las muestras sin recubrimiento. Para ello, se ha realizado un estudio a nivel microestructural mediante un microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido, para valorar la influencia del recubrimiento sobre la aleación de aluminio. Además, se han realizado ensayos en cámaras de corrosión acelerada, con la intención

de comparar los resultados con los obtenidos en el ensayo electroquímico y por otro lado, valorar a su vez el grado de degradación que sufre el polímero.

Por último, se han querido completar los ensayos de corrosión acelerada tanto en cámara de niebla salina, como en cámara Kesternich con ensayos mecánicos.

7.3.1.- Microestructura

El análisis de la microestructura se ha llevado a cabo en condiciones similares a los realizados con las muestras sin recubrimiento. Así pues, para observar los granos con mayor nitidez y limitar sus bordes, se utiliza el ácido fluorhídrico (HF) como reactivo. Mientras que para diferenciar con más precisión los precipitados, las probetas han sido sumergidas en el reactivo Barker. De este modo se consigue observar con mayor claridad la estructura granular en el microscopio óptico.

A su vez, mediante el microscopio óptico de barrido se ha examinado la adhesión y homogeneidad del recubrimiento, y se ha efectuado el análisis químico de la aleación.

7.3.1.1.- Microscopía óptica.

Las imágenes de la figura-121, reflejan una microestructura de grano homogéneo. Respecto al tamaño de grano, se puede decir que es un tamaño de grano fino, esto ocurre cuando la cristalización del material se produce a una velocidad de enfriamiento alta. En la figura-121a, se observa una especie de mancha, que se forma cuando los precipitados se acumulan en una determinada zona.

En lo que respecta a las figuras-121c y a la 121d, además de la estructura homogénea mencionada, se pueden apreciar un grupo de granos columnares, que se forman cuando el metal solidifica en presencia de un fuerte gradiente de temperatura.

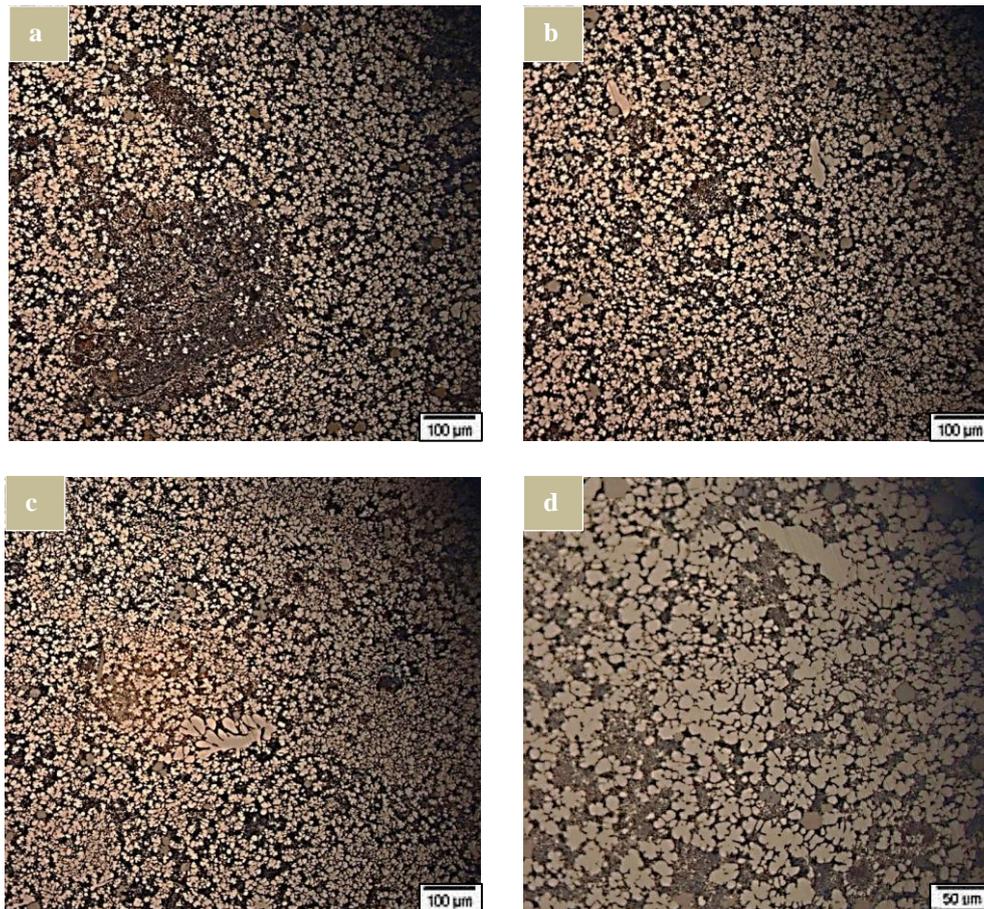
Reactivo HF:

Figura-121. Microfotografías de las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC sumergidas en HF.

Para estudiar y examinar de un modo más detallado la forma y distribución de la estructura granular, las muestras han sido atacadas con el reactivo Barker. Las microfotografías de las probetas atacadas con dicho reactivo se muestran a continuación.

Como puede apreciarse en las imágenes de la figura-122, existe alguna zona en la que la cristalización de los granos no se ha dado de una forma homogénea. Las microfotografías de la figura 122a y la figura 122c, presentan microestructura similar donde se puede ver que los precipitados presentan forma dendrítica. Además, en todas las imágenes se observan grupos de precipitados en forma de escritura china.

En general, se deduce que la aplicación del recubrimiento de poliéster no afecta a la microestructura superficial de los componentes, ya que la microestructura observada es prácticamente la misma.

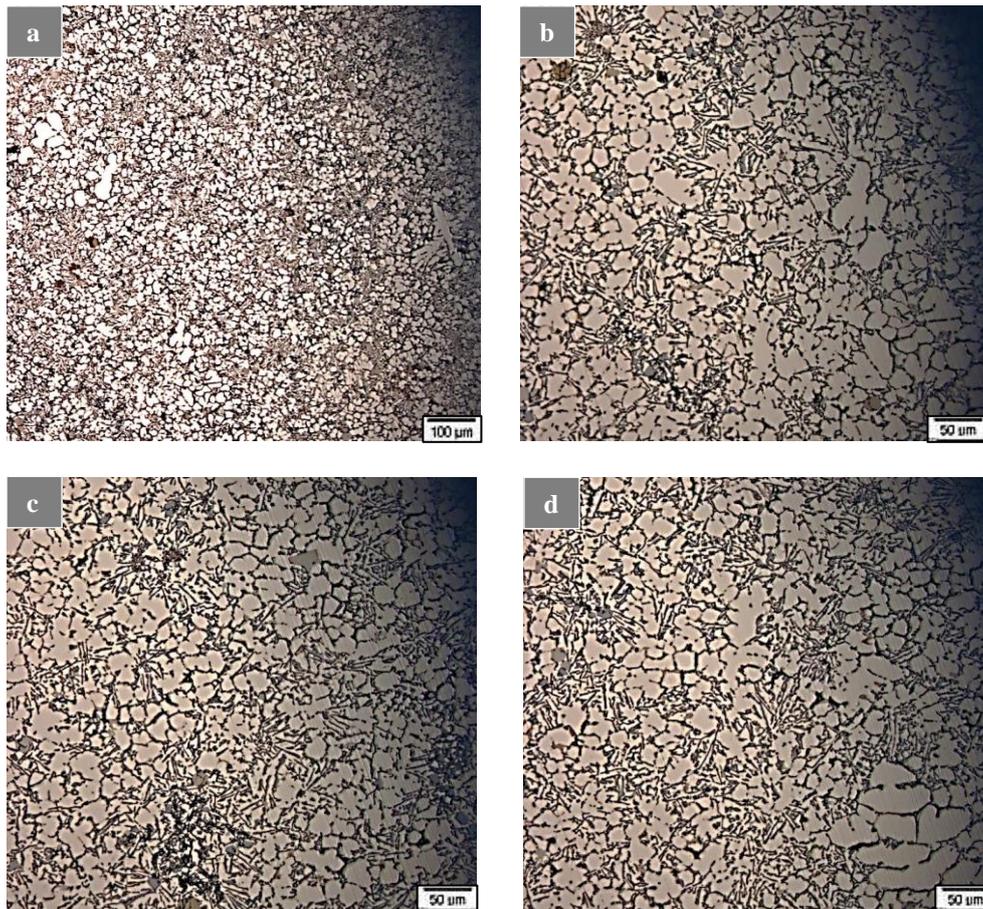
Reactivo Barker:

Figura-122. Microfotografías de las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC sumergidas en el reactivo Barker.

7.3.1.2.- Microcopía electrónica de barrido

Las microfractografías que se observan en las figuras 123 y 124 reflejan una fractura transcristalina. Las estructuras más representativas de este tipo de fracturas, son las cúpulas y las serpentinas de deslizamiento que pueden verse en las imágenes, tal y como recoge la norma UNE 7220:2004. Teniendo en cuenta dichas características, se puede afirmar que la fractura sufrida por las probetas, es de carácter dúctil. En la figura 123a, por ejemplo, se aprecia con mayor nitidez el serpentín formado en esa zona específica de la superficie de rotura. En la figura-123b, por otro lado, se observa mejor las cúpulas de eje normal, que también son características en este tipo de roturas.

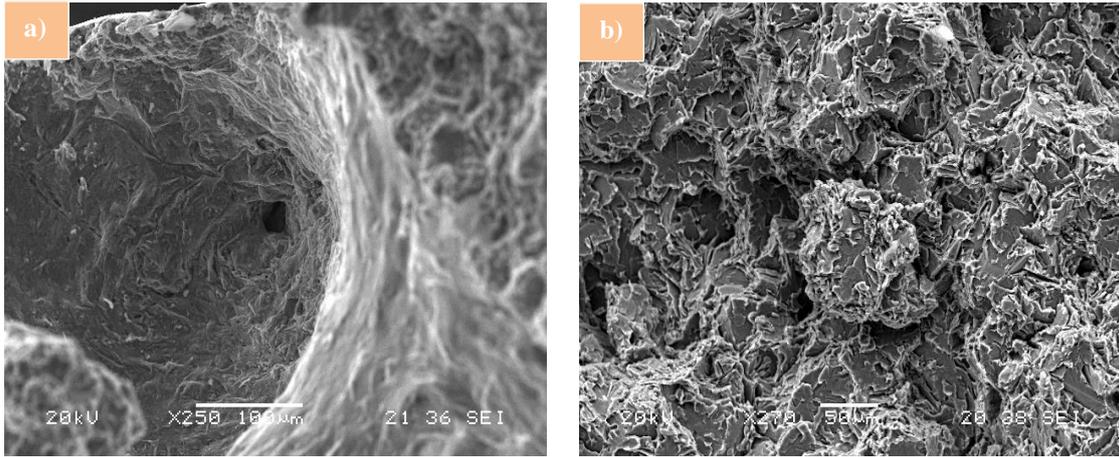


Figura-123. Microfractografía donde se observa el carácter dúctil de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento.

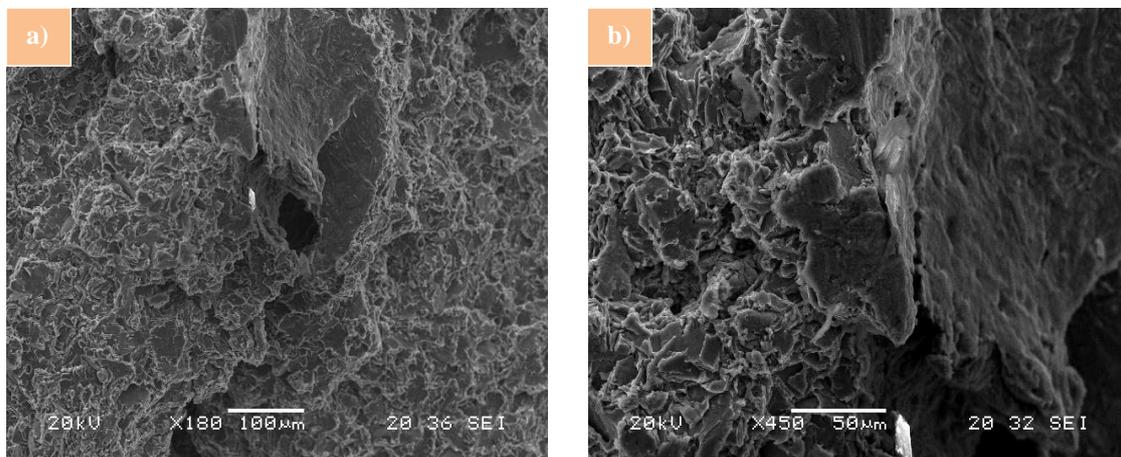


Figura-124. Microfractografía de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento.

También cabe destacar la imagen de la figura-124b, donde se puede observar la faceta de corte de grano derivada de la rotura. Las facetas de corte de grano se dan en las fracturas transcrystalinas y son aparentemente planas delimitadas por las líneas de intersección del plano de fractura con las caras del grano correspondiente.

Las imágenes que se encuentran en la figura-125, muestran seudofacetas en la superficie de la fractura y también puede verse una inclusión formada por aluminio, hierro y silicio cuyo microanálisis se muestra en la figura-126.

En la figura-127, puede apreciarse la microfractografía de un precipitado imbuido en el material, dicha esfera está formada únicamente por aluminio y silicio. En la figura-128 se puede observar el microanálisis realizado sobre la esfera mediante sonda EDX.

A su vez, se aprecian diferencias en la superficie de rotura, aun siendo ambas de carácter dúctil. En la figura-129, pueden verse las serpentinas de deslizamiento como en

las microfactografías de las figuras 123 y 124, mientras que en la figura-125, la superficie de fractura presenta zonas estiradas.

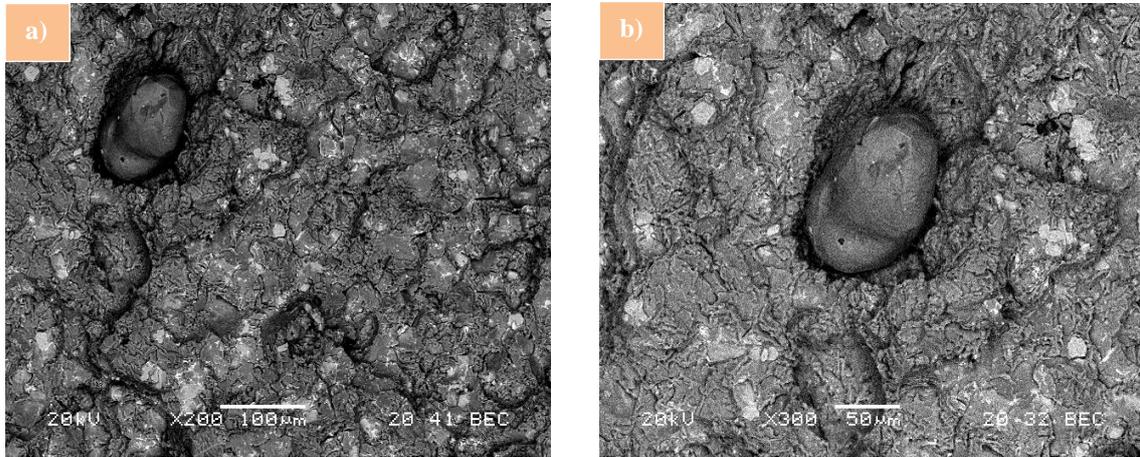


Figura-125. Micrografía de una esfera de aluminio-silicio-hierro en la aleación AA 380 HPDC recubierto

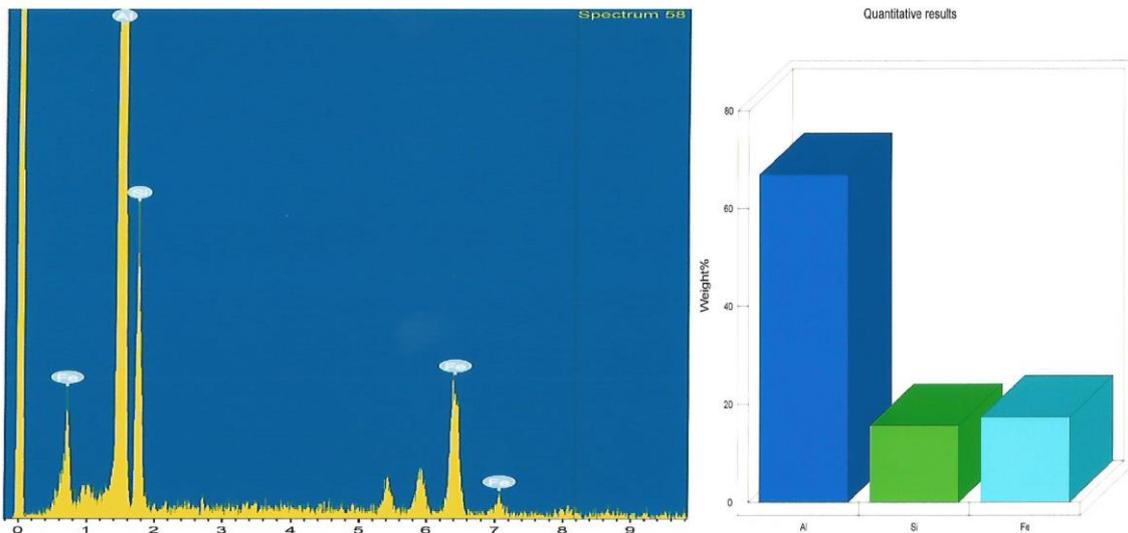


Figura-126. Microanálisis de la esfera observada en la figura-125.

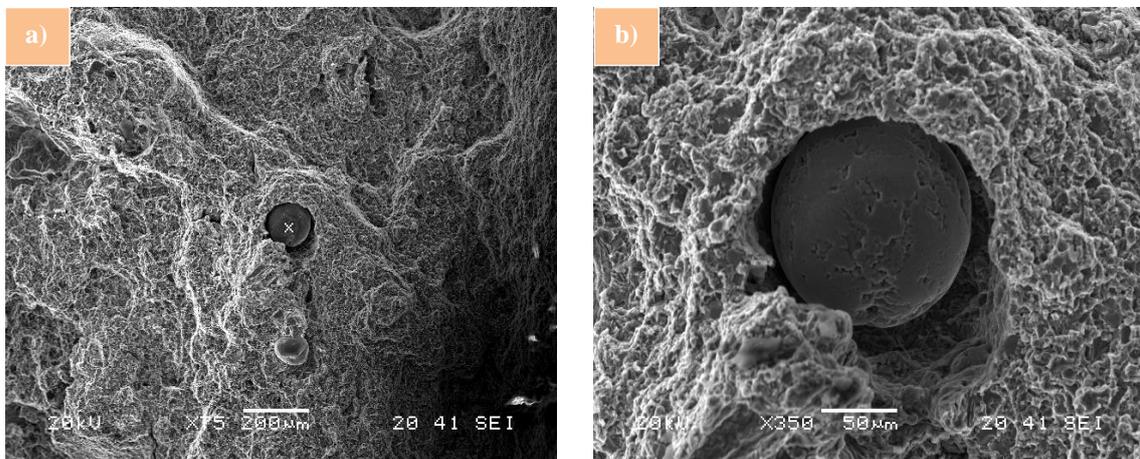


Figura-127. Inclusión encontrada en la aleación AA 380 con recubrimiento.

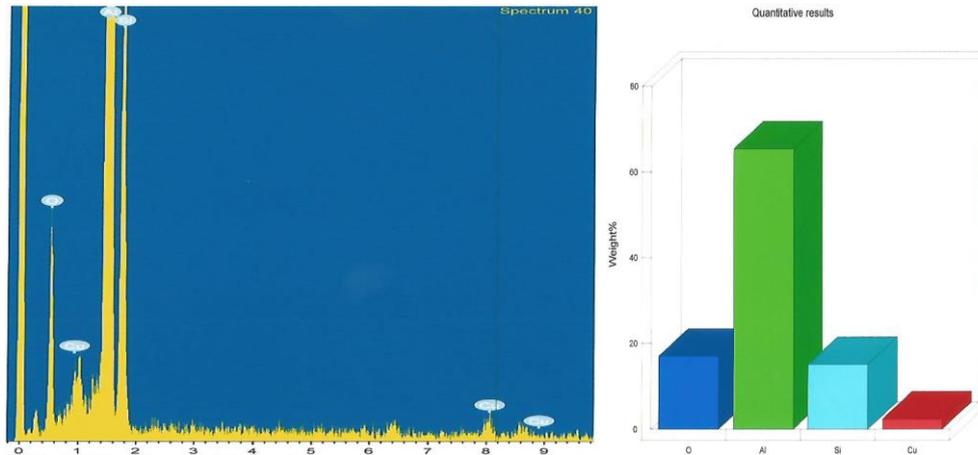


Figura-128. Microanálisis de la esfera ocluida observada en la figura-127.

Sin embargo, las imágenes más destacables de entre todas las microfractografías que se han obtenido con el microscopio SEM, de las probetas recubiertas con resina de poliéster, son aquellas que se muestran a continuación.

Observando las microfractografías presentes en la figura 129, lo más llamativo de ellas resulta, la aparición de una especie de figura cúbica que forma parte de la superficie de fractura. El cubo en cuestión, se encuentra en una de las cavidades que se han formado en la superficie de fractura. No se pudo analizar la composición química de esta formación, elemento, pero teniendo en cuenta la estructura del material se podría concluir que es silicio, ya que en otras microfractografías como la mostrada en la figura-130 por ejemplo, se han observado la formaciones de este elemento. En la figura-130, puede verse silicio recristalizado en forma de “barras”, por lo que la figura cúbica que se aprecia en la figura-129, puede ser una estructura derivada de la rotura de una de esas “barras” de silicio. La microfractografía que se muestra en la figura-130, está tomada en otra zona diferente a la anterior, no siendo la única zona en la que se han podido encontrar este tipo de cristalizaciones del silicio.

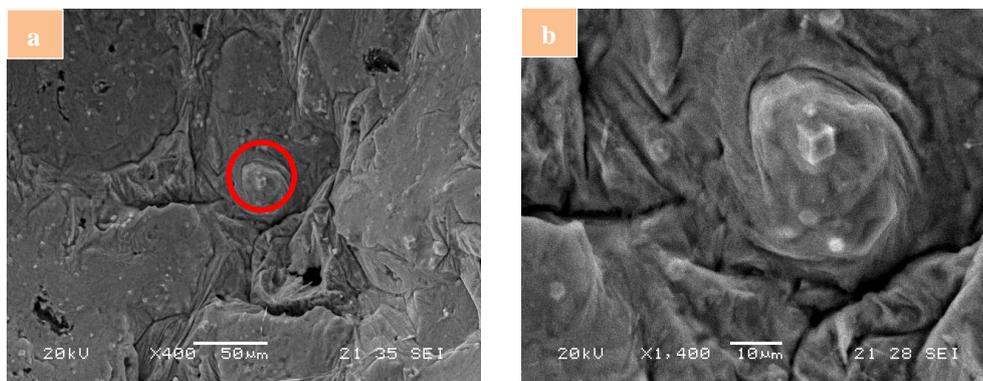


Figura-129. Detalle de silicio cristalizado en forma de “barra”.

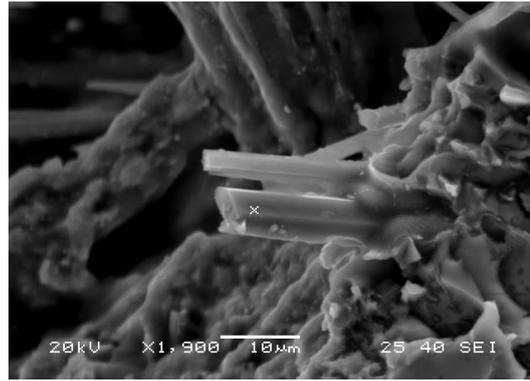


Figura-130. Microfractografía de silicio en forma de "barra".

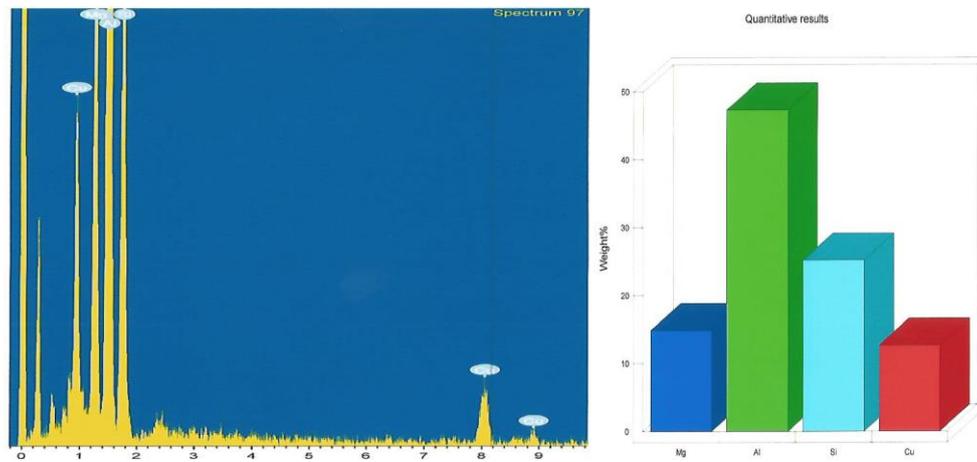


Figura-131. Microanálisis mediante sonda EDX de las "barras" mostradas en la figura-130.

A continuación, se muestran algunas microfractografías tomadas de la fractura sufrida por las probetas sometidas a los ensayos mecánicos. En figura-125, se puede apreciar el espesor de la capa de recubrimiento de las piezas ensayadas. A través de dicha imagen, se puede determinar que el espesor de la capa es de 77 µm.

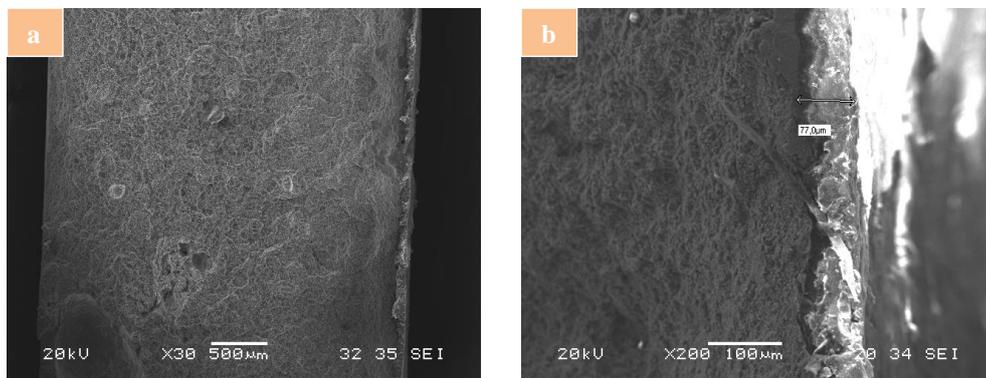


Figura-132. Microfractografía donde se muestra el espesor del recubrimiento de poliéster

A continuación, se muestra la gráfica obtenida mediante la sonda EDX con el que está dotado microscopio electrónico de barrido.

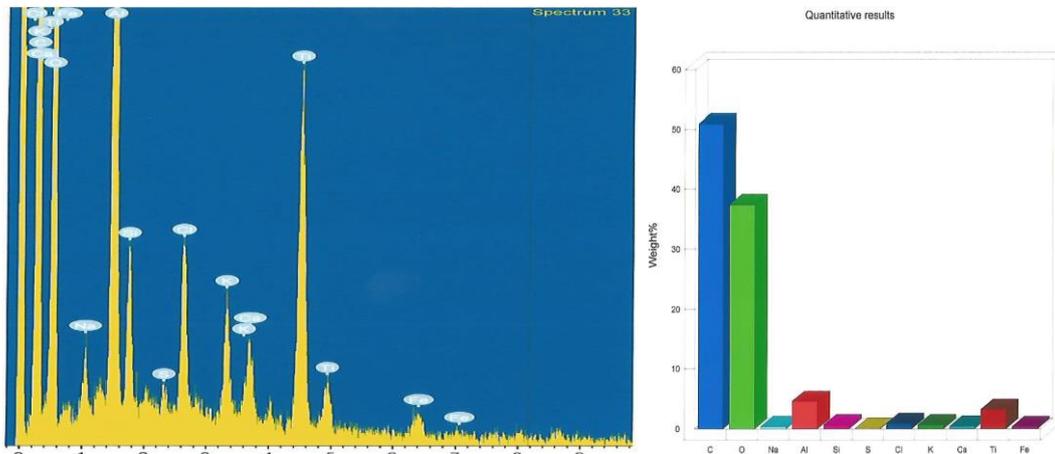


Figura-133. Gráfica EDX de la figura-132.

También puede verse que la rotura sufrida por la probeta se corresponde a una rotura de naturaleza dúctil.

Las imágenes de las figuras 134 y 135 muestran con más detalle las características de la rotura. En concreto, en la figura-134, se aprecia la entalla de las muestras y la superficie resultante de la fractura. Se confirma además, el carácter dúctil de la rotura, puesto que en la superficie pueden verse cúpulas derivadas de ese tipo de rotura. En un principio, puede considerarse que son cúpulas de eje normal. En la figura-135, se muestran microfractografías con mayor resolución, para establecer con una mayor precisión el tipo de microrelieve de la superficie de fractura. En las imágenes de dicha figura, se aprecia una mezcla de cúpulas de eje normal y serpentines de deslizamiento según norma UNE 7220:2004. Las características que presenta la superficie de fractura del material, reflejan que el tipo de rotura sufrida por las probetas es la que se ha observado, desde un principio, es decir dúctil.

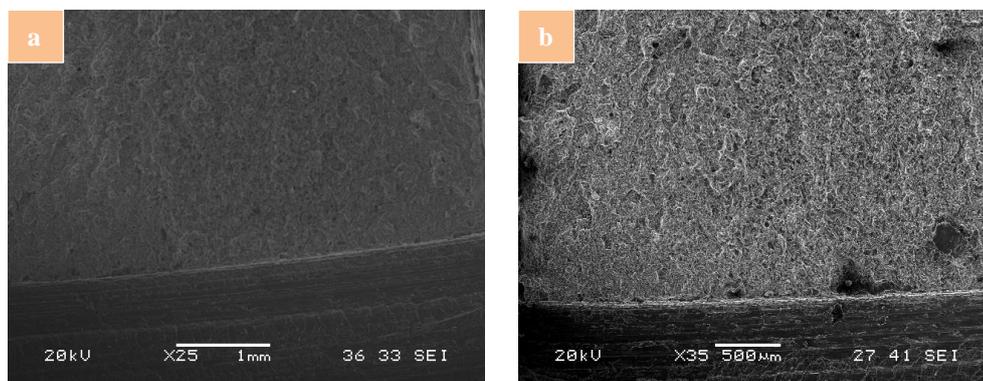


Figura-134. Microfractografía de la entalla de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento.

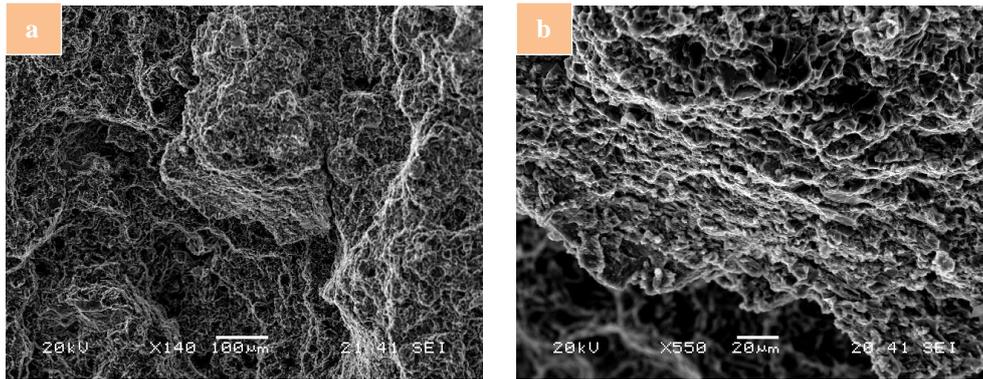


Figura-135. Microfractografía de la superficie de fractura de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento, donde se aprecia el carácter dúctil del material.

Además, en algunas probetas, se encuentran ciertas cavidades como puede verse en la imagen de la figura-136a, donde se pueden observar algunas de las cavidades mencionadas.

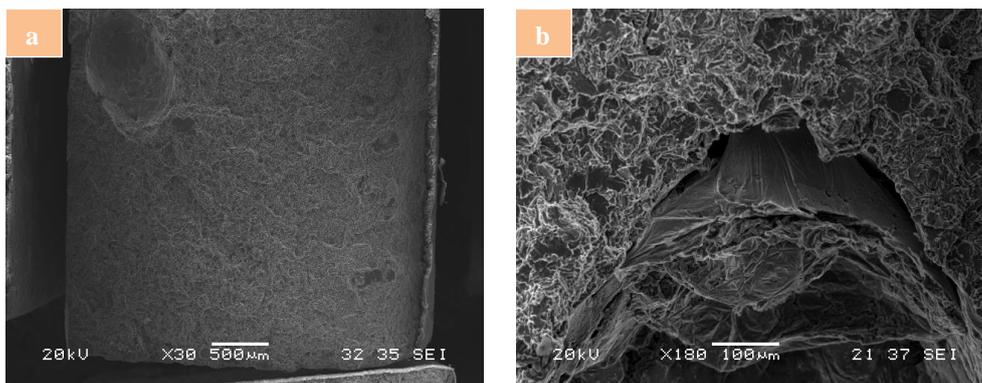


Figura-136. Microfractografía de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento, ensayada a tracción.

Las microfractografías de la figura-137, muestran dos de las mayores cavidades que se han encontrado, entre las muestras estudiadas mediante el microscopio electrónico de barrido. Estas pueden ser debidas a la coalescencia de microvacíos producidos en el proceso de rotura durante el ensayo de tracción.

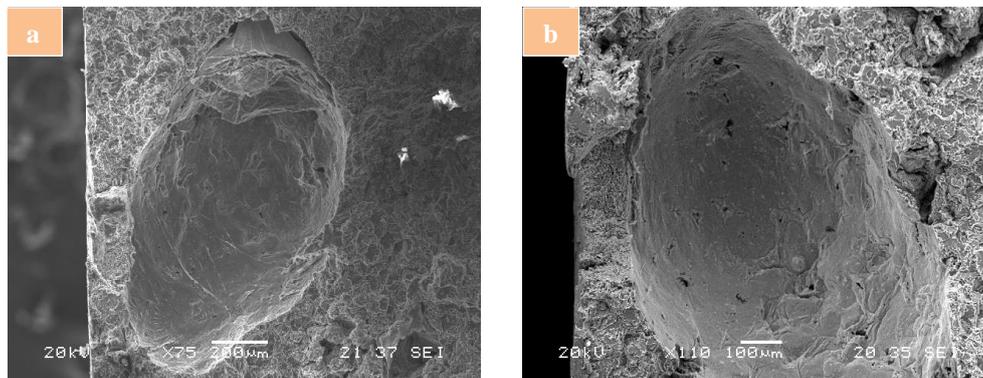


Figura-137. Microfractografía de la aleación AA 380 con recubrimiento, ensayada a tracción.

Aunque en la mayoría de las microfractografías realizadas a las probetas obtenidas con el microscopio SEM, muestran la naturaleza dúctil del material, apreciándose claramente las cúpulas de eje normal y las serpentinadas de deslizamiento, existen varias excepciones, siendo alguna de ellas las cavidades observadas en la figura-137.

En la figura-138, por ejemplo, se aprecia la descohesión transcristalina con marcas de pluma de ave que se ha producido entre las cúpulas de ejes inclinados.

En la figura-139, se muestra el microanálisis de la zona, realizado mediante la sonda EDX del microscopio electrónico de barrido.

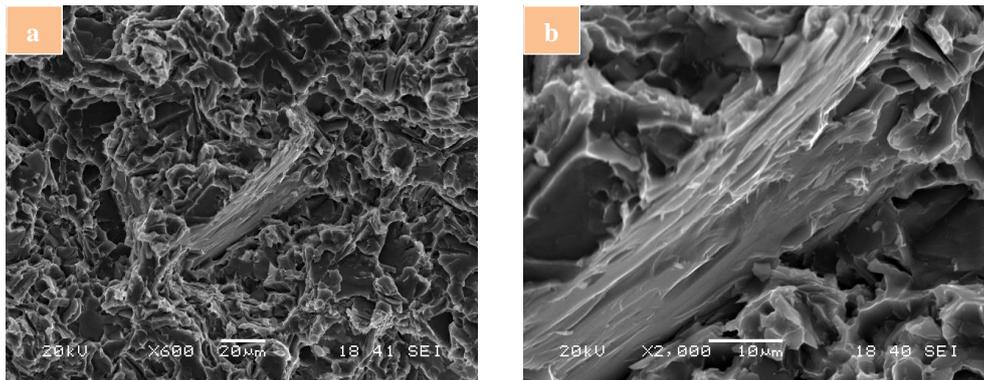


Figura-138. Microfractografía de la superficie de rotura de la muestra AA 380 con recubrimiento, ensayada a tracción.

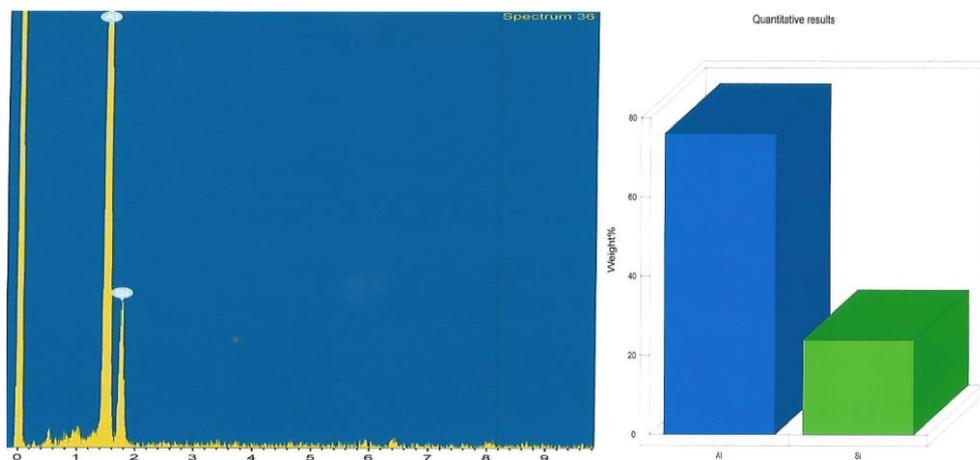


Figura-139. Microanálisis realizado sobre la imagen de la figura-138.

7.3.3.- Corrosión

7.3.3.1.- Cámara de niebla salina

Para llevar a cabo el seguimiento de la degradación del material de una manera progresiva, se han tomado fotografías en color de las piezas cada 24 horas.

Se dispuso de cuatro muestras, con el objeto de comparar si la evolución del proceso de corrosión de todas las piezas se daba de igual manera y así poder establecer conclusiones más certeras, acerca de la resistencia que podía oponer el material frente a la corrosión.

Como se disponía de dos piezas idénticas y de las mismas características, dos de las cuatro muestras que se analizan en este apartado se obtuvieron de una de ellas y las otras dos de la otra. De esta manera, se pretendía, además de establecer cualitativamente la velocidad de corrosión, evaluar la posibilidad de que puedan existir, pequeñas diferencias entre las piezas fabricadas en diversas partidas.

Los ensayos se han realizado en las mismas condiciones para todas las muestras.

Las dimensiones y forma de las muestras, son idénticas a las muestras pertenecientes al mismo proceso (HPDC) sin recubrimiento ensayadas en el apartado anterior.

Se han recogido muestras del condensado en una probeta graduada para posteriormente medir el pH.

En las muestras ensayadas, no se produjo ningún daño superficial durante las primeras 24 horas. El recubrimiento permaneció intacto en todas las muestras ensayadas, tal y como se puede apreciar en la figura-140.

Aunque el material no sufrió alteraciones superficiales en ninguno de los casos durante las primeras horas de ensayo, no se puede decir lo mismo de lo ocurrido en las horas sucesivas. De hecho, a las 48 horas, una de las cuatro muestras empezó a mostrar un leve deterioro, con la aparición de una burbuja en la superficie. La burbuja mencionada, puede ser atribuible a una mala adherencia del recubrimiento en dicha zona. De hecho, esto no sucede en la otra muestra que proviene de la misma pieza, por lo que se puede considerar la presencia de esta imperfección un hecho anecdótico; si bien el seguimiento de esta muestra en particular, se hizo de interés por si pudiese mostrar algún cambio superficial digno de mención.

A las 72 horas, las tres muestras restantes no habían sufrido degradación aparente, sin embargo la muestra de interés, continuaba con su proceso de degradación. El número de burbujas había aumentado. Dicho aumento no es pronunciado, pero a la burbuja inicial se le habían sumado otras tres, las cuales se señalan debidamente en la imagen correspondiente.

En las imágenes se puede apreciar, que a las 96 horas las muestras presentaban burbujas en la superficie. La pieza de interés, mostraba burbujas extendidas por toda la superficie, mientras que en el resto, estas se encontraban localizadas en los bordes.

A las 120 horas de ensayos, el recubrimiento de poliéster, muestra gran cantidad de burbujas en todas las muestras. Las tres muestras que comenzaron a deteriorarse más tarde presentaban burbujas de mayor tamaño y continuaban su propagación por los bordes de las piezas. Al mismo tiempo, la muestra de interés continuaba deteriorándose a una velocidad similar.

Tras 72 horas una vez comenzado el segundo ciclo, todas las muestras presentaban alteraciones en la superficie, si bien aún no se había producido ningún desconche, en la muestra de interés. La zona afectada por la degradación aumenta considerablemente, en todas ellas, pero aquellas que comenzaron a degradarse más tarde, seguían presentando un deterioro localizado en los bordes.

En la figura-140, se pueden observar las muestras a las 168 horas desde el comienzo del ensayo. Lo llamativo de esta etapa del ensayo, es que las muestras que presentaron una degradación tardía, en este momento presentaban burbujas de mayor tamaño, si bien el alcance de la degradación superficial continuaba siendo mayor en la muestra de interés. Como puede comprobarse en la figura-140, la superficie de las muestras se encuentra bastante dañada tras haber permanecido expuestas a un ambiente salino durante 196 horas. En ninguna de las muestras se aprecia que el recubrimiento se haya desconchado, pero si se ven muestras de una mala adherencia debido a las burbujas que se aprecian, tanto en los bordes, como en la superficie de las muestras.

El pH del condensado medido en este segundo ciclo fue de 7,5.

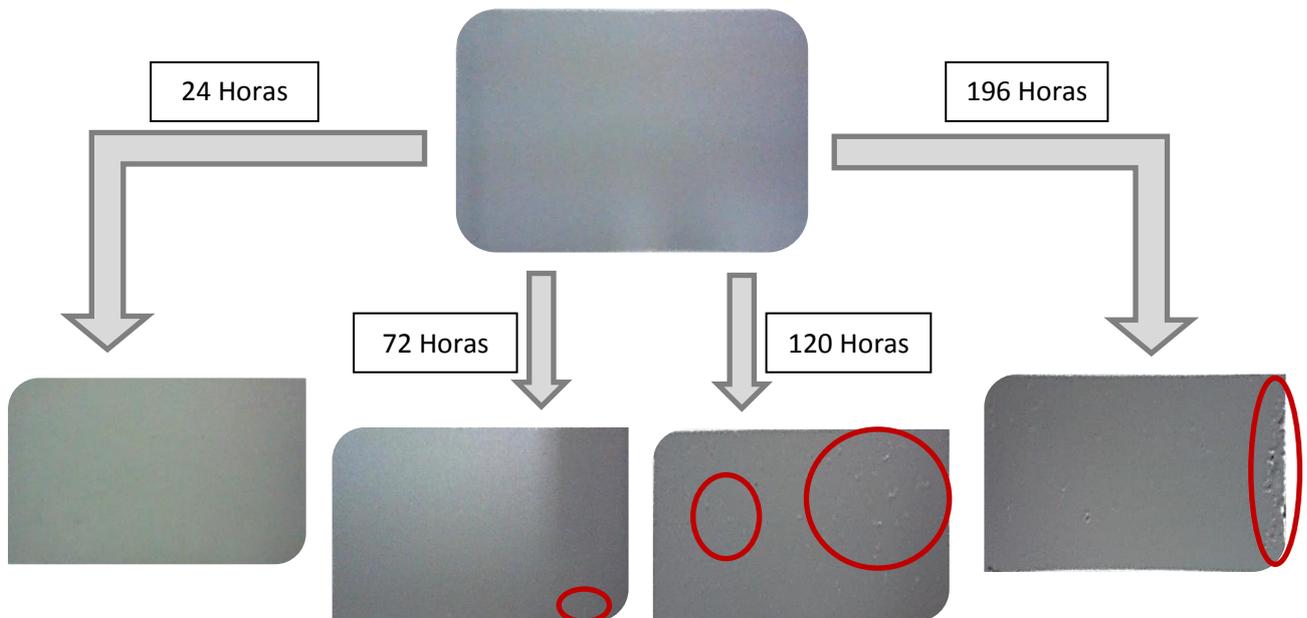


Figura-140. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 con recubrimiento de poliéster, ensayada en cámara de niebla salina.

7.3.3.2.- Cámara Kesternich

Como se hiciera en el apartado de *Cámara de niebla salina*, se tomaron fotografías de las muestras cada 24 horas. El ensayo consta de 196 horas de permanencia de las piezas en el ambiente industrial, con el fin de poder realizar la comparativa con las muestras ensayadas en la cámara de niebla salina.

En esta ocasión, se dispuso también de cuatro muestras, dos de las cuales pertenecían a una de las piezas y las otras a la segunda pieza. Estas muestras, se obtuvieron con el mismo proceso y tirada que las que se sometieron al ensayo en cámara de niebla salina. Ello supone, que en principio no haya diferencias estructurales notables, pues la pieza de donde se obtienen las muestras no es de diferente partida y pertenecen al mismo proceso de moldeo. Ambos ensayos de corrosión (niebla salina y Kesternich), se realizos simultáneamente, por lo que los tiempos de cada ciclo fueron exactamente los mismos.

En la figura-141 pueden observarse una de las muestras ensayadas, antes de comenzar el ensayo de corrosión acelerada.

Tal y como se podía esperar, debido a la resina que recubre las piezas, las variaciones superficiales que han experimentado al estar expuestas al anhídrido sulfuroso, han sido mínimas. Hay que destacar, que a diferencia que en el ensayo en cámara de niebla salina, en este caso, todas las piezas muestran un proceso de degradación similar.

La temperatura a la que se encontraba la cámara antes del ensayo era de 1 °C, alcanzando en una hora y media la temperatura de trabajo (40 °C). La proporción de anhídrido sulfuroso/ agua destilada fue de: 1/10.

Durante esta etapa del ensayo, no se detectó ninguna alteración superficial mencionable. Como puede comprobarse en las imágenes de la figura-141, el recubrimiento no sufre ninguna variación apreciable a lo largo del ciclo. Se puede decir que a las 72 horas, las piezas no han experimentado ningún tipo de modificación en su superficie.

Del mismo modo que ocurriera en las horas anteriores, a partir de las 72 horas de ensayo las muestras tampoco mostraron cambios significativos en la superficie. Por ello, se muestran algunas de las imágenes tomadas durante este ciclo.

En estas imágenes, puede verse que la superficie de todas las piezas adquiere una tonalidad ligeramente amarillenta, más perceptible en las imágenes pertenecientes a la figura-141.

La degradación sufrida por la superficie, a consecuencia de haber estado expuesta a una atmosfera industrial de carácter, es mínima. Tal y como se observa en la figura-141, la

única alteración que sufren las muestras en su superficie es el tono amarillento que adquieren.

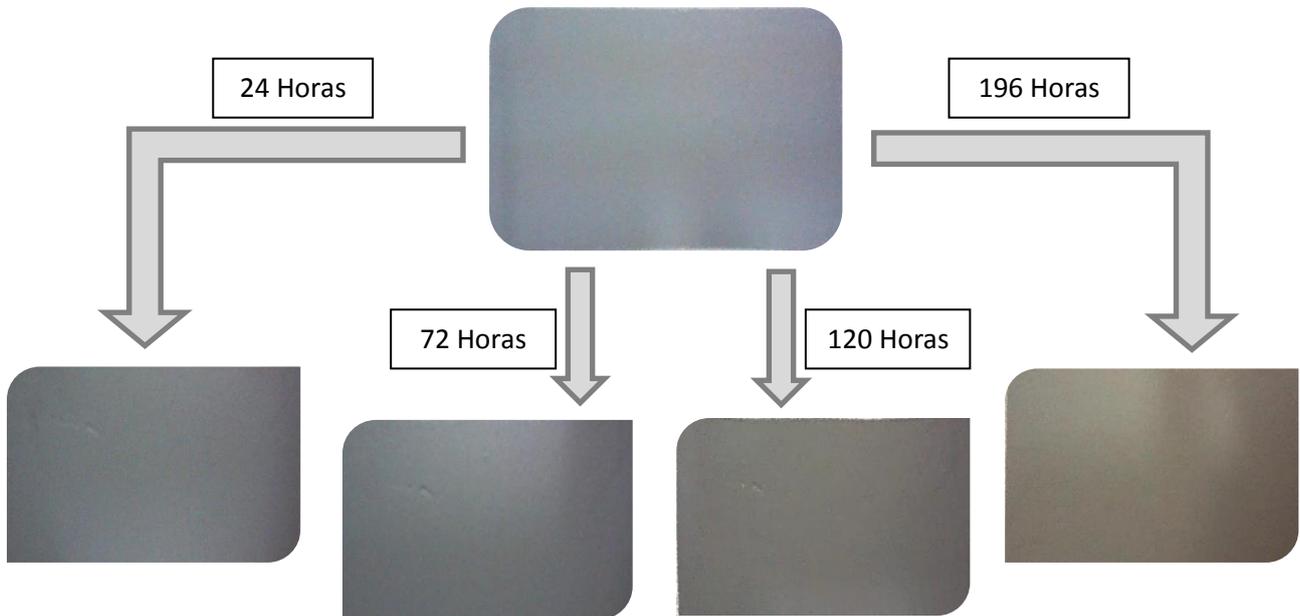


Figura-141. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 con recubrimiento de poliéster, ensayada en cámara Kesternich.

7.4.- Discusión

La microestructura y la composición química juegan un papel clave en este apartado, ya que influye tanto en la adherencia del anodizado y del recubrimiento, como en la dispersión de la corrosión. Dependiendo de la estructura granular la velocidad de corrosión y el grado de deterioro sufrido por el metal será diferente. La composición química del material es otro factor importante. Algunos elementos promueven la difusión de la corrosión, mientras que otros la reducen. Uno de los elementos que empeora el comportamiento en la superficie de los metales frente a corrosión es el cobre como se ha descrito en el apartado de corrosión. En este caso, AA 380 tiene una aleación de cobre del 3 % y un 9 % de silicio, estos porcentajes de los elementos que son demasiado altas para las aleaciones de moldeo. Los altos valores de silicio también generan problemas a la hora de aplicar un tratamiento superficial, como puede ser el tratamiento de anodizado.

La primera causa de que la mayoría de los materiales utilizados en la ingeniería falle, es debido a la corrosión por picadura. Este tipo de corrosión puede afectar a cualquier tipo

de metales y aleaciones. La resistencia a la formación de picaduras varía considerablemente de uno a otro. [More 08] Algunas aleaciones metálicas, como el aluminio, son capaces de crear una capa natural de Al_2O_3 a temperatura ambiente para proteger el material contra la corrosión. A fin de mejorar el proceso natural de anodizado, se realiza un anodizado industrial a las muestras. Este proceso corresponde a un tratamiento de superficie para acelerar la formación de la capa de Al_2O_3 y consiste en un proceso electroquímico donde los componentes se sumergen en un baño electrolítico compuesto de disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y una corriente continua se aplica durante un tiempo.

La mejor manera de medir la resistencia a la corrosión de las muestras puede ser la técnica de impedancias, ya que la utilización de la técnica de impedancias (EIS) para evaluar la resistencia a la corrosión de las capas de anodizado ha sido utilizado por más de 30 años [Hitz 86], [Mans 86].

La mayoría de estas obras han sido dirigidas al estudio de las capas de anodizado formado en aleaciones de aluminio obtenidas por deformación plástica. Por ejemplo, González et al [Gonz 99] estudiaron láminas de aluminio puro anodizado de manera convencional en ácido sulfúrico y sellado en agua hirviendo obteniendo una capa de 20 μm de espesor. Se concluye que el EIS es una técnica mucho más sensible que las pruebas estándar de control de calidad de la capa de anodizado.

Mourtalier et al [Mout 05] estudiaron una aleación de aluminio 2024-T3, en tres electrolitos diferentes que contienen ácido sulfúrico y posteriormente se sellaron en agua hirviendo. Analizaron las capas de anodizado mediante la técnica EIS a tiempos de inversión de 1, 2, 10, 24 y 48 horas en NaCl 3,5M. Encontraron que el tratamiento de sellado mejora significativamente la resistencia a la corrosión, debido al aumento del espesor de la capa barrera. Por último, concluyó que la adición de potasio al electrolito cambió la morfología de la capa porosa y mejorar de este modo la resistencia a la corrosión.

La técnica de la EIS se utiliza también para controlar el envejecimiento de la capa anodizada. Suay et al [Suay 03] utilizaron una aleación de aluminio anodizado 1050 utilizando una solución de ácido sulfúrico y posteriormente sellado en agua hirviendo. Encontraron que el envejecimiento de la capa anodizada presentaba mayor resistencia a la corrosión a lo largo del tiempo a lo largo de los primeros 24 meses de exposición, en distintos ambientes. Huang et al. [Huan 09] evaluaron la resistencia a la corrosión de

una aleación 6061-T6 de aluminio anodizado con dos diferentes electrolitos y sellado en agua caliente. Después de 365 días no se observaron problemas de corrosión.

Sin embargo, se han realizado pocos estudios para evaluar la anodización de las fundiciones de aluminio. Forn et al. [Forn 08] han estudiado la capa anódica obtenida en la fundición de aluminio A356 y A357. En el primer caso se estudió la fundición de aluminio anodizado y obtenidos en ácido sulfúrico al 1% y sellado en agua hirviendo. Llegaron a la conclusión de que las partículas de silicio presente en la aleación de aluminio A356 fueron responsables de la obtención de un espesor heterogéneo con grietas y agujeros.

Menargues et al. [Mena 10] obtuvieron resultados similares, con una aleación de aluminio 357 obtenidas por el mismo procedimiento. Gastón García et al. [Gast 11] estudian el comportamiento de una fundición de aluminio anodizado en AC 46500 en diferentes condiciones. Observaron el comportamiento de diferentes elementos intermetálicos en la formación de la capa de anodizado. Los compuestos Al-Cu, por ejemplo, estaban saturados dejando huecos en la capa, mientras que otros como Al-Si-Fe-Cr-Mn permanecieron atrapados en la capa de óxido.

En el caso del anodizado realizado tanto a las muestras obtenidas mediante HPDC, como a las obtenidas por el proceso SSR también se han tenido dificultades debido al alto contenido en silicio que presentaban ambos grupos de muestras. Tras varios ajustes en el proceso de anodizado, se ha logrado un recubrimiento homogéneo en la mayor parte de la superficie de aproximadamente 15-20 μm . Mediante la técnica GD-OES, se constata que para las muestras fabricadas mediante el proceso HPDC el recubrimiento alcanza 15 μm , mientras que en las muestras SSR el espesor se eleva a las 20 μm . No existen grietas ni agujeros, aunque se aprecia una mala adherencia del recubrimiento en algunas zonas superficiales, dando lugar a que la capa anódica se desprenda con mayor facilidad. De todo ello se concluye, que las aleaciones de la serie 2000, altamente utilizadas en el conformado de piezas a fundición, presentan malos resultados al intentar realizarles el proceso de anodizado.

Por ello, otra de las opciones planteadas en el presente estudio para proteger la aleación de aluminio ha sido el de aplicar a las muestras un recubrimiento de poliéster. De los materiales analizados, el que mejores resultados ha proporcionado ha sido la aleación revestida con dicho recubrimiento. La aleación recubierta no ha sufrido alteraciones significativas en el recubrimiento hasta haber transcurrido 96 horas (la duración del ensayo han sido 196 horas), en el caso de las muestras introducidas en la cámara de

niebla salina, mientras que no ha sufrido ningún tipo de degradación perceptible en la cámara Kesternich. En la primera de las cámaras, la degradación que han sufrido las muestras se ha debido principalmente a la aparición de burbujas en la superficie, sin haber llegado a producirse el desconchado de la misma. En la segunda cámara por otra parte, no han sufrido apenas degradación, si bien se ha observado un cambio de color en la superficie, adquiriendo una tonalidad amarillenta.

Por otro lado, en el caso de la aleación con recubrimiento de poliéster, el espesor de $77\mu\text{m}$ y la rugosidad que presentaban las muestras, ya hacían presagiar las dificultades que finalmente se han producido al intentar obtener el diagrama de Nyquist, ya que difícilmente se podía vislumbrar la forma semicircular que permite la obtención de los parámetros deseados. De hecho, muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido [Pira 10 (b)].

8.- CONCLUSIONES FINALES

8.1.- Conclusiones referentes a la microestructura

A partir de los microanálisis realizados mediante la sonda EDX del microscopio electrónica de barrido, se establece que el material obtenido mediante el proceso SSR cristaliza de manera que la estructura predominante queda compuesta por la aleación de aluminio y silicio. En el caso del material obtenido mediante el proceso HPDC, esta estructura viene dada por la aleación de aluminio, silicio y cobre, aunque mayoritariamente el cobre se encuentra unido con el resto de elementos sin llegar a alearse.

Se constata la arborescencia de los granos y la agrupación de los precipitados en forma de agujas en el material obtenido mediante HPDC, dando lugar a una microestructura dendrítica. El material obtenido a través del proceso SSR por otro lado, está constituido por granos más esféricos, donde los precipitados se encuentran intercalados entre ellos, derivando en una estructura globular. El material obtenido mediante fundición a alta presión muestra una microestructura típica de una aleación de moldeo, pudiendo diferenciarse las distintas fases propias de una microestructura dendrítica, como son la fase α , el silicio eutéctico y la conformación de escritura china entre otras, siendo la fase α la predominante.

En ambos casos la estructura granular es homogénea. La diferencia entre los dos tipos de material es el tamaño de grano que presentan, en el caso de la aleación fabricada mediante el proceso HPDC el valor del índice de tamaño de grano G es de 6, mientras que en el caso del material obtenido por el método SSR este índice asciende a un valor de 2.

8.2.- Conclusiones referentes a las propiedades mecánicas

Teniendo en cuenta los ensayos mecánicos realizados se concluye que la aleación AA 380 obtenida mediante el proceso semi solid rheocasting muestra unos resultados ligeramente superiores en lo que respecta a las propiedades mecánicas en comparación con la aleación fabricada por el método HPDC.

De los ensayos de tracción se deduce que las muestras obtenidas mediante el proceso SSR presentan una resistencia a tracción más elevada y un límite elástico superior que aquellas fabricadas por el proceso HPDC. Por el contrario, la elongación mostrada por las segundas (HPDC) es mayor en comparación con las probetas obtenidas mediante el primer proceso (SSR). Estos resultados son consecuencia del carácter dúctil de las muestras HPDC frente al carácter semifrágil de las muestras SSR.

La microestructura de grano grueso observada en las muestras SSR revela un mayor grado de compactación y por ende, menos huecos entre granos que en las muestras HPDC, por lo que en dichas muestras (SSR) se miden valores mayores de dureza que en el caso de las fabricadas con el método HPDC. En el ensayo a impacto con péndulo de Charpy, los resultados obtenidos con las diferentes muestras son similares.

De los ensayos mecánicos realizados a las piezas sometidas previamente a corrosión en las cámaras de corrosión acelerada, se concluye que el hecho de haber sido ensayadas anteriormente no altera significativamente el valor de las propiedades mecánicas.

8.3.- Conclusiones referentes al comportamiento frente a corrosión

La aleación AA380 muestra un mal comportamiento frente a los procesos de corrosión, tanto las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC como por el proceso SSR, debido al elevado contenido en silicio y en cobre que presenta.

En los ensayos realizados en cámaras de corrosión acelerada, las muestras obtenidas por ambos procesos han mostrado un peor comportamiento al ser introducidas en la cámara de niebla salina, que en el caso de ser expuestas a una atmósfera de SO₂. Es decir, la aleación AA 380 soporta mejor un ambiente industrial que un ambiente marino.

Entre las muestras procedentes de los dos procesos de fabricación (HPDC y SSR), la velocidad y el grado de corrosión ha sido similar, mostrando resultados levemente mejores las muestras obtenidas mediante el proceso SSR.

A partir de los ensayos electroquímicos, se concluye que entre la aleación de aluminio obtenida mediante el proceso HPDC y la obtenida con el proceso SSR, no existe una diferencia apreciable en el comportamiento frente a la corrosión por picaduras en medios con cloruros, si bien la segunda presenta resultados ligeramente mejores.

8.4.- Conclusiones referentes al proceso de anodizado y al recubrimiento polimérico

El material conformado mediante fundición por moldeo, resulta más difícil de anodizar que el material fabricado para forja.

El espesor de capa anódica conseguido en las muestras obtenidas por los diferentes procesos de fabricación no ha sido la misma en ambos casos. Esta variación es consecuencia de la microestructura y la composición química de cada muestra. La composición química de las muestras obtenidas mediante el proceso de SSR presenta menor cantidad de silicio que aquellas obtenidas mediante el proceso HPDC. Debido a esta ínfima diferencia en la cantidad

de silicio, la capa de anodizado generada en las muestras HPDC no ha sido del mismo espesor que en las muestras SSR.

Los gráficos GD-OES verifican que la capa de anodizado es superior en las muestras SSR que en las muestras HPDC, por ello presentan mejores resultados en las curvas de polarización, las cuales reflejan un potencial de picadura más positivo. A su vez, los resultados obtenidos en las pruebas de EIS siguen siendo superiores en el caso de las muestras SSR, a pesar de que presentan mayor cantidad de sólidos depositados.

Los ensayos realizados con la aleación recubierta de poliéster indican, que la aplicación de dicho recubrimiento puede ser adecuado para piezas que no vayan a estar expuestas a un ambiente marino. El recubrimiento soporta mejor las adversidades derivadas de un entorno industrial que las producidas en un entorno salino. Por otro lado, se observa que la microestructura no sufre ninguna variación, por lo que las características mecánicas mantienen sin soportar ningún cambio.

8.5.- Sugerencias para futuros trabajos

La línea de investigación que versa sobre la obtención, mediante el método SSR, de piezas de aleaciones ligeras es un campo aún novedoso. Por ello, es una línea que abre muchas posibilidades en lo que a futuros trabajos de investigación se refiere.

Una de esas líneas podría ser la posibilidad de mejorar el proceso de fabricación mediante programas de simulación. Sería de interés, que se contribuyera tanto al desarrollo del diseño de moldes con la ayuda de programas de simulación por elementos finitos, como que se pudiera determinar el efecto de los parámetros de proceso en la calidad de los productos conformados y consecuentemente, poder facilitar su optimización mediante métodos estadísticos.

Para ello, se podría plantear la utilización de un programa de simulación cuya validación se pudiera realizar a partir de los resultados experimentales. En consecuencia, sería posible optimizar el diseño del molde, así como las condiciones de llenado. Se debería comprobar si estos resultados son aplicables a los diversos procesos propuestos de conformación de aleaciones de aluminio en estado semisólido.

Otro aspecto en el que sería interesante profundizar en un futuro trabajo de investigación, es en las posibilidades de mejora tanto en la aplicación de la capa de anodizado a aleaciones de aluminio con un elevado porcentaje de silicio y en algunos casos de cobre como en el proceso

en sí mismo. A su vez, lograr mejorar la resistencia a la corrosión de muestras anodizadas sería de gran utilidad en el ámbito industrial.

Una nueva posibilidad, fuera de las líneas de investigación anteriores, podría ser la realización de un estudio económico, tanto de la inversión inicial, como de los posibles beneficios. Esta idea es interesante, ante todo, para el mundo empresarial, ya que el hecho de afrontar un cambio semejante en las líneas de producción para trabajar con aleaciones de estas características, puede implicar tal inversión, que se hacen necesarias ciertas garantías de éxito.

Desde un principio se ha decidido orientar la investigación hacia las necesidades de las empresas del sector metalúrgico, dándole un sentido más práctico. Después de realizar un estudio bibliográfico en profundidad, se optó por la consecución de una caracterización de una misma aleación ligera obtenida por dos procesos de fabricación diferentes. Uno de los citados procesos sería el proceso de fundición a alta presión, instalado con fuerza en el sector metalúrgico actual, mientras que el segundo debía ser un proceso emergente que presentara la posibilidad de mejorar el ya existente. El proceso de conformado seleccionado fue el proceso Semi Solid Rheocasting.

Los aspectos tratados para establecer una comparativa efectiva entre ambos procesos de fabricación, se han encaminado hacia un mayor conocimiento microestructural del material, caracterización mecánica para constituir una relación derivada de la estructura granular con respecto al comportamiento mecánico de la aleación y el proceder de los componentes ante factores externos adversos. Para conseguir resultados superiores en este último aspecto analizado, se han estudiado distintos métodos para observar cual muestra mejor rendimiento.

En resumen, en el presente trabajo se han descrito los descubrimientos realizados en lo que al comportamiento reológico de las aleaciones semisólidas respecta, tras haber revisado el actual estado de los procesos semisólidos. Asimismo, se ha introducido la terminología correspondiente y se ha identificado el origen de tal comportamiento. Igualmente, se han descrito las innumerables ideas que se presentan en este campo y los procesos de obtención del material, además de subrayar las diferencias entre los distintos procesos existentes y remarcar que los procesos emergentes continúan desarrollándose y mejorando desde un punto de vista económico y productivo. Se han dado algunos ejemplos de las aplicaciones industriales, resumiendo los antecedentes en lo que a reología se refiere para poder entender con mayor facilidad los parámetros de los modelos experimentales.

Todavía quedan retos o desafíos en el área de las aplicaciones, pero la tecnología está evolucionando en las crecientes aplicaciones industriales.

9.- REFERENCIAS

9.1. Referencias Bibliográficas

[ABAL 99] Asociación Brasileña de Aluminio (Abal). Programa especial de exportaciones. Sector de los metals no ferreos-Aluminio. 1999.

[Acos 01] Acosta Iborra, Beatriz. Desarrollo y validación de una nueva técnica de ensayo no destructivo, basada en el potencial termoeléctrico, para el conocimiento del envejecimiento de los aceros de vasija de reactores nucleares.], Tesis Doctoral, *Universidad Politécnica de Madrid*, 2001.

[Ahma 87] Ahmad M. Correlation between ageing heat treatments, microstructure and stress corrosion properties of Al-Li-Cu-Mg alloys. *Journal de Physique; Colloque C3*, Vol. 48; 1987.

[Al-Ma 06] Al-Marahleh G. Effect of Heat Treatment Parameters on Distribution and Volume Fraction of Mg₂Si in the Structural Al 6063 Alloy. *American Journal of Applied Sciences*; Vol. 3 (5), 1819-1823; 2006.

[Aper 11] Aperador W., Escobar A. F., Bautista J. H.. Caracterización de recubrimientos a base de poliéster sobre AACLAD 2024-T3 mediante pruebas aceleradas de corrosión. *Revista Científica Guillermo de Ockham*; Vol. 9 (1); 93-101, 2011.

[Arra 13] Arrabal R. et al. Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution. *Corrosion Science* Vol. 73, 342–355. 2013.

[ASM 87] ASM Metals HandBook Volume 12 – Fractography. ASM International, Materials Park, OH, 1987.

[ASM 91] ASM Handbook, Vol 4, Heat Treating, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

- [ASTM 96] ASTM, Standard Test Method for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, E 23-96, Annual Book of ASTM Standards. Section 3. Metals Test Methods and Analytical Procedures, 1996.
- [Atki 08] Atkinson H., Liu D.. Microstructural coarsening of semi-solid aluminium alloys, *Materials Science and Engineering A*; Vol. 496, 439-446; 2008.
- [Atki 10] Atkinson H., Liu D.. Coarsening rate of microstructure in semi-solid aluminium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 1672-1676; 2010.
- [Avne 66] Avner S. H. Introducción a la metalurgia física. Ed. de Castillo S.A. 1966.
- [Azpi 05] Azpilgain Z et al., Factores termodinámicos y microestructurales para el diseño de aleaciones tixotrópicas. *Revista. de Metalurgia*; Vol. Extr, 170-175. 2005.
- [Bayo 00] Bayo A., García C. y Retegui J.M., Evolución, Estructura y Comportamiento de la Industria Navarra. *Economía Industrial*; Nr. 335/336, 285-298; 2000.
- [Beck 10] Becker E. et al.. Impact of experimental conditions on material response during forming of steel in semi-solid state. *Journal of Materials Processing Technology*; Vol. 210, 1482–1492; 2010.
- [Berg 97] Bergsma S.C. et al.. Semi-solid thermal transformations of Al-Si alloys and the resulting mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*; Vol. 237, 24-34; 1997.
- [Beth 09] Bethencourt M. et al.. Behaviour of the alloy AA2017 in aqueous solutions of NaCl. Part I: Corrosion mechanisms. *Corrosion Science*; Vol. 51, 518-524; 2009.
- [Bigo 05] Bigot R., Favier V., Rouff C.. Characterisation of semi-solid material mechanical behaviour by indentation test. *Journal of Materials Processing Technology*; Vol. 160, 43-53; 2005.
- [Biro 09] Birol Y.. Solid fraction analysis with DSC in semi-solid metal processing. *Journal of Alloys and Compounds*; Vol. 486, 173–177; 2009.

[Blan 97] Blank C., Mankowski G.. Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy. *Corrosion Science*, Vol. 39(5), 949-959; 1997.

[BNDES 98] INFORME SECTORIAL de Minería y Metalurgia. Área de operaciones industriales. Impacto de la crisis Asiática en el mercado del aluminio. 1998.

[Bo-Ch 10] Bo Chao L., Young Koo P., Hong Sheng D.. Effects of rheocasting and heat treatment on microstructure and mechanical properties of A356 alloy. *Materials Science and Engineering A.*; Vol. 528, 986-995; 2010.

[Boho 10] Bohórquez C., Sierra M., Lemus J.. Influencia del tratamiento térmico de envejecimiento en las propiedades mecánicas de los aluminios 6061 T6 y 6063 T5. IBEROMET XII X CONAMET//SAM. 2010.

[Bold 13] Boldor C. et al., Influence of heat treatments on the properties of AlSi9Cu3 alloy parts obtained by means of HPDC and SSR processes; Vol. 2 (3), 9-20. 2013.

[Bolo 12] Bolouri A., Kang C. G.. Correlation between solid fraction and tensile properties of semisolid RAP processed aluminum alloys. *Journal of Alloys and Compounds*; Vol. 516, 192-200; 2012.

[Buch 97] Buchheit R. G. et al.. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. *Journal Electrochemical. Society*, Vol. 144 (8), 2621-2628, 1997.

[Buit 00] Buitelaar, R.M.. Como crear competitividad colectiva? Marco para la investigación de políticas de cluster. *CEPAL, División de Desarrollo Productivo y Empresarial, Unidad de Industria*. 2000

[Bura 10] Burapa R. et al.. Effects of primary phase morphology on mechanical properties of Al-Si-Mg-Fe alloy in semi-solid slurry casting process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 857-861; 2010.

- [Bust 06] Bustos O. et al.. Propiedades reológicas y microestructura de la aleación AA6063 obtenida por procesamiento semisólido vía agitación magnetohidrodinámica y fusión activada inducida por esfuerzos (proceso SIMA). Congreso CONAMET/SAM-2006.
- [Byme 65] Byme J.G. Recrystallization and Grain Growth, Recovery. Ed. The Macmillan Company. 1965.
- [Cabi 03] Cabibbo M., Spigarelli S. y Evangelista E.. A TEM investigation on the effect of semisolid forming on precipitation processes in an Al–Mg–Si Alloy. *Materials Characterization*; Vol. 49, 193-202; 2003.
- [Call 94] Callister W.D.. Materials Science and Engineering. Ed. John Wiley & Sons, Inc.1994.
- [Cama 09] Camargo A. et al. Caracterización Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de Películas Anódicas Crecidas Sobre Al 2024-T3. *Revista Colombiana de Física*; vol. 41 (2), 261-263; 2009.
- [Camp 10] Campillo M. et al.. The effect of injection conditions on the structural integrity of the components produced by Semi-Solid Rheocasting. *International Journal of Material Forming*; Vol. 3, 751-754; 2010.
- [Camp 13] Campillo M. et al.. Aplicación de tratamientos T5 y T6 a la aleación L-2630, conformada por SSR. *Tratamientos Térmicos*, Vol. 135; 2013.
- [Chia 00] Chiarmetta G.. Why Thixo?. 6th International Conference Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, 15-21. Torino (Italia) 2000.
- [CNCI 00] Memoria económica. Cámara Navarra de Comercio e Industria. 2000.
- [Cola 97] Colangelo V.J. and Heiser F.A.. Analysis of Metallurgical Failures. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1997.

[Cord 11] Córdoba Iturriagagoitia, Juan. Conformado en estado semisólido; revisión del estado del arte, Viabilidad del proceso y definición proyecto piloto, Trabajo fin de Master, *Universidad Pública de Navarra*, 2011.

[Curl 10] Curle U. A.. Semi-solid near-net shape rheocasting of heat treatable wrought aluminum alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 1719-1724; 2010.

[Czer 04] Czerwinski F.. The generation of Mg–Al–Zn alloys by semisolid state mixing of particulate precursors. *Acta Materialia*; Vol. 52, 5057–5069; 2004.

[Da-Si 06] Da Silva M. y Rodríguez J.M.. Resistencia y tenacidad de aleaciones de aluminio producidas mediante *New Rheocasting*. *Anales de Mecánica de la Fractura* Vol. II 2006.

[De-la 05] De la Fuente D., Chico B. y Morcillo M.. Simulación en laboratorio mediante ensayos de corrosión acelerada de la presencia y contenido en sales solubles en los productos de corrosión atmosférica del acero. *Revista de Metalurgia*; Vol Extr., 438-442; 2005.

[Diet 67] Dieter G. E.. *Metalurgia Mecánica*. Ed. Aguilar. 1967.

[Djur 06] Djurdjevic M. B. y Schmid-Fetzer R.. Thermodynamic calculation as a tool for thixoforming alloy and process development. *Materials Science and Engineering A*; Vol. 417, 24-33; 2006.

[DUCK 14] Ducker Worldwide. 2015 North American Light Vehicle Aluminium Content Study. 1-24. 2008

[EAA 08] Asociación Europea del Aluminio (EAA). *Aluminium in cars*. 2008

[Enes] Enescu M. C. et al.. Influence of heat treatment on microstructure and corrosion behavior of 7xxx Al alloys. *Proceedings of the 2nd International Conference on Manufacturing Engineering, Quality and Production Systems*. 212-216. 2010.

- [EU 15] Parlamento Europeo. Comisión de Industria, Investigación y Energía Informe sobre desarrollo de una industria europea sostenible de los metales básicos (2014/221 (INI)). 2015.
- [Fang 06] Fang X. y Fan Z.. Rheo-diecasting of Al–Si–Pb immiscible alloys. *Scripta Materialia*; Vol. 54, 789-793; 2006.
- [Flem 00] Fleming M. C.. Semi-Solid Forming. The Process and the path Forward. *Metallurgical Science and Technology*; Vol. 18(2), 3-4; 2000.
- [Forn 05 (a)] Forn A. et al.. Propiedades mecánicas y análisis fractográfico de componentes AlSiMg conformados en estado semisólido. *Anales de mecánica de la fractura*, Vol. 22, 2005.
- [Forn 05 (b)] Forn A. et al.. Effect of Heat Treatments in the Silicon Eutectic Crystal Evolution in AlSi Alloys, *Materials Science Forum* 480-481, 367-372, 2005
- [FMI 15] Fondo Monetario Internacional. Ajustándose a precios más bajos para las materias primas. *Estudios económicos y financieros, perspectivas de la economía mundial*. Octubre de 2015.
- [Forn 07] Forn A. et al.. Propiedades mecánicas y análisis fractográfico de componentes de aluminio conformados en estado semisólido. *Anales de la Mecánica de Fractura*, Vol. I, 2007.
- [Forn 08] Forn, A. et al.. Anodizing of A356 T6 alloys obtained by sub-liquidus casting. *Solid State Phenomena*; Vols 141-143. 755-760. 2008
- [Gast 11] Gastón-García, B. et al., Sulphuric acid anodising of EN AC-46500 cast aluminium alloy. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*; Vol. 89(6). 312-319. 2011
- [Gil 08] Gil L. et al.. Evaluation of the effect of Ni-P coating on the corrosion resistance of the aluminium 7075 T6 alloy. *Revista de Metalurgia*; Vol. 44 (1), 66-73; 2008.
- [Gonz 99] González, J.A. et al., Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements. *Journal of Applied Electrochemistry*; Vol. 29(2). 229-238. 1999

[Haga 02] Haga T. y Kapranos P.. Simple rheocasting processes. *Journal of Materials Processing Technology*; 130-131, 594-598; 2002.

[Hami 03] Hamilton R.W. et al.. Direct semi-solid forming of a powder SiC–Al PMMC: flow analysis. *Composites: Part A*; Vol. 34, 333-339; 2003.

[Hatc 84] Hatch J. E.. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, American society for Metals. 1984.

[Hayd 65] Hayden H.W., Moffatt W.G. y Wulff J.. The Structure and Properties of Materials, Vol III. Mechanical Behavior. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1965.

[Hirt 09] Hirt G., Khizhnyakova L., Baadjou R., Knauf F. y Kopp R.. Semi-solid Forming of Aluminium and Steel., Edited by G. Hirt and R. Kopp, 2009.

[Hitz 86] Hitzig, J., Juettner, K. y Lorenz, W.J.. AC- Impedance measurements on corroded porous aluminum oxide. *Journal of the Electrochemical Society*; Vol. 133(5). 887-892. 1986

[Hong 07] Hong-min G. y Xiang-jie Y.. Preparation of semi-solid slurry containing fine and globular particles for wrought aluminum alloy 2024. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 17, 799-804; 2007.

[Hong 10] Hong-min G. et al.. Isothermal coarsening of primary particles during rheocasting. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 1361-1366; 2010.

[Huan 08] Huang Y. et al.. Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Corrosion Science*; Vol. 50, 3569–3575. 2008.

[Huan 09] Huang, Y. et al.. Evaluation of the properties of anodized aluminum 6061 subjected to thermal cycling treatment using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Corrosion Science*, Vol. 51(10). 2493-2501. 2009

[INFO 10] INFORME SECTORIAL Sector de la Industria del Aluminio y sus manufacturas, Dirección de Oferta Exportable Dirección General de Estrategias de Comercio Exterior Subsecretaría de Comercio Internacional, 2010.

[Jutt 90] Juttner, K.. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion process on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*; vol. 35 (10): 1501-1508, 1990.

[Kang 97] Kang C.G. y Yoon J.H.. A finite-element analysis on the upsetting process of semi-solid aluminum material. *Journal of Materials Processing Technology*; Vol. 66, 76-84; 1997.

[Kang 06] Kang C.G., Seo P.K. y Kang S.S.. The effect of injection velocity on liquid segregation and mechanical properties in arm part fabricated by semi-solid die casting process. *Journal of Materials Processing Technology*; Vol. 176, 32-40; 2006.

[Kapr 03] Kapranos P. et al.. Thixoforming of an automotive part in A390 hypereutectic Al-Si alloy. *Journal of Materials Processing Technology*; Vol. 135, 271-277; 2003.

[Kapr 08] Kapranos P., Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. *Proc. 10th International Conference*. Aquisgrán, Alemania and Bélgica; 2008.

[Kauf 01] Kaufmann H. y Uggowitzer P.J.. The Fundamentals of the New Rheocasting-Process for Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*; Vol. 3 (12), 963-967; 2001.

[Kaza 01] Kazakov, A. A y Huu Luong N.. Characterization of semisolid materials structure. *Materials Characterization*; Vol. 46, 155-161; 2001.

[Kim 09] Kim S. J. y Jang S. K.. Effects of solution heat treatment on corrosion resistance of 5083F Al alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 19, 887-891; 2009.

[LeBe 98] LeBeau S. y Decker R.. Microstructural Design of Thixomolded Magnesium Alloys. *Proc. 5th Inter. Conf. Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Golden, Colorado, 1998.

[Leiv 04] Leiva R. et al.. Estudio de la evolución microestructural y comportamiento reológico mediante compresión semisólida entre placas paralelas de la aleación A356 solidificada bajo un campo magnético permanente en rotación. Congreso CONAMET/SAM 2004.

[Lemi 10] Lemieux A. et al.. Effect of Si, Cu and Fe on mechanical properties of cast semi-solid 206 alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 1555-1560; 2010.

[Loiz 08] Loizaga A., Sertucha J. y Suárez R.. Defectos metalúrgicos generados por la presencia de gases en el metal fundido. *Real Sociedad Española de Química*; Vol 104 (2), 111-119. 2008.

[Mans 86] Mansfeld, F. y Jeanjaquet, S.L.. The evaluation of corrosion protection measures for metal matrix composites. *Corrosion Science*, Vol. 26(9). 727-734. 1986

[Mari 62] Marín J.. *Mechanical Behavior of Engineering Materials*. Ed. Prentice-Hall. 1962.

[Mart 13] Martín-Rojo A.B, González M. y Tabarés F.L. Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): Introducción Teórica, Aspectos Generales y Aplicabilidad en el Marco del Programa Technofusion. *Informes Técnicos CIEMAT*. 2013.

[Mart 01] Martínez R. et al.. Efficient Formation of Structures Suitable for Semi-Solid Forming. *Die Casting*; Vol. 21, 47-55. 2001.

[Mart 07] Martínez H. V.. Metalurgia semisólida de aleaciones y composites metálicos procesado por agitación mecánica. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*; Vol. 27 (1), 13-28; 2007.

[Mart 12] Martínez Fortes, Javier. Estudio de componentes para automoción con aleaciones de Al-Si inyectadas a presión., Trabajo fin de Carrera, *Universitat Politècnica de Catalunya*, 2012.

- [Masu 10] Masuku E. P. et al.. Influence of surface liquid segregation on corrosion behavior of semi-solid metal high pressure die cast aluminium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 837-841; 2010.
- [Mena 10] Menargues, S.et al.. Surface finish effect on the anodizing behaviour of Al-Si components obtained by sub-liquidus casting process. *International Journal of Material Forming*; Vol. 3(SUPPL. 1). 767-770. 2010
- [Mena 11] Menargues Muñoz, Sergi. Optimización de componentes de aluminio obtenidos por Sub-Liquidus Casting., Tesis Doctoral, *Universitat Politècnica de Catalunya*, 2011.
- [Meta 86] Metals Handbook, 9" Edition, Vol. 11 Failure Analysis and Prevention, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.
- [Meye 99] Meyer-Stamer, J.. Participatory Appraisal of Competitive Advantage, a methodology to support local and regional development strategy initiatives based on the systematic competitiveness concept. *A Brief Introduction*. 1999.
- [Mich 10] Michels H., Bünck M. y Bührig-Polaczek A.. Suitability of lost cores in rheocasting process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 948-953; 2010.
- [Mids 04] Midson S. P. et al.. Guidelines for Producing Magnesium Thixomolded Semi-Solid Components used in Structural Applications. *Proc. 8th Inter. Conf. Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Limasol, Cyprus, 2004.
- [Mids 06] Midson S. P.. Rheocasting Processes for Semi-Solid Casting of Aluminum Alloys. *Die Casting Engineer*; January 2006.
- [Mids 08] Midson S. P.. Semi-Solid Casting of Aluminum Alloys: An Update, *Die Casting Engineer*; Septiembre 2008.

[MIE 10] Ministerio de Industri de España. Observatorio Industrial del Sector Fabricantes de Automóviles y Camiones. Asociación Española de Fabricantes de Equipos y Componentes para Automoción (SERNAUTO). 2010.

[Modi 01] Modigell M. y Koke J.. Rheological modelling on semi-solid metal alloys and simulation of thixocasting processes. *Journal of Materials Processing Technology*; Vol. 111, 53-58; 2001.

[Mohe 15] Mohedano M. et al., PEO of pre-anodized Al–Si alloys: Corrosion properties and influence of sealings. *Applied Surface Science*; Vol. 346, 57–67. 2015.

[More 08] Moreno Fernández, Esther. —Corrosión de armaduras en estructura de hormigón: estudio experimental de la variación de la ductilidad en armaduras corroídas aplicando el criterio de acero equivalente.], Tesis Doctoral, *Universidad Carlos III Madrid*. 2008.

[Mrow 05] Mrówka-Nowotnik G. y Sieniawski J.. Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of 6005 and 6082 aluminium alloys. *13th International scientific conference on achievements in mechanical and materials engineering*. 2005.

[Mout 05] Moutarlier, V. et al., EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species, *Corrosion Science*; Vol. 47(4). 937-951. 2005

[Mull 99] Mullis A. M.. Growth induced dendritic bending and rosette formation during solidification in a shearing flow. *Acta materialia*; Vol. 47 (6), 1783-1789; 1999.

[Neag 12] Neag A. et al.. M. Pop. Microstructure and flow behaviour during backward extrusion of semi-solid 7075 aluminium alloy. *Journal of Materials Processing Technology*; Vol. 212, 1472-1480; 2012.

[OBNE 15] Informe del Observatorio Navarro de Empleo. Diagnóstico del sector industrial en Navarra y propuestas de dinamización. 2015

- [ONU 01] Naciones Unidas. Red de Reestructuración y Competitividad, División de Desarrollo Productivo y Empresarial. Estrategia de desarrollo de *clusters* basados en recursos naturales: el caso de la bauxite en el norte de Brazil. 2001.
- [Park 05] Park C. et al.. Mechanical and corrosion properties of rheocast and low-pressure cast A356-T6 alloy. *Materials Science and Engineering A*; Vol. 391, 86–94. 2005.
- [Pate 08] Patel J.B. et al.. Rheo-processing of an alloy specifically designed for semi-solid metal processing based on the Al–Mg–Si system. *Materials Science and Engineering A*; Vol. 476, 341-349; 2008.
- [Pere 00] Pérez-Ilzarbe J., Faustmann J. y Suárez A.. Recristalización de bandas de aluminio procedentes de colada continua, laminadas en frío. *Revista de Metalurgia*; Vol. 36, 435-451; 2000.
- [Pere 11] Pérez Ilzarbe, Javier. —Nuevas aportaciones sobre la recristalización de hojas finas de aluminio 1050A procedentes de esbozos de colada continua y de laminación en caliente.]; Tesis Doctoral, *Universidad Pública de Navarra*, 2011.
- [Pero 92] Pero-Sanz A.. Ciencia e Ingeniería de Materiales, Metalurgia Física:estructura y propiedades. Ed. Dossat, 1992.
- [Pira 10 (a)] Piratoba U. et al.. Impedancia electroquímica-Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. *Dyna*; Nr. 164, 69-75. 2010.
- [Pira 10 (b)] Piratoba U. et al.. Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica. *Dyna*; Nr. 162, 13-19. 2010.
- [Polo 99] Polo J.L. et al.. Estudio de impedancia de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura. *Revista de Metalurgia*; Vol 35, 368-378. 1999.
- [Port 90] Porter, M.. The Competitive Advantage of Nations. *The Macmillan Press Ltd.* London.1990.

[Quian 06] Qian M.. Creation of semisolid slurries containing fine and spherical particles by grain refinement based on the Mullins–Sekerka stability criterion. *Acta Materialia*; Vol. 54, 2241-2252; 2006.

[Ratt 10] Rattanochaikul T. et al.. Development of aluminum rheo-extrusion process using semi-solid slurry at low solid fraction. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 1763-1768; 2010.

[Rodr 14] Rodríguez C., Biezma M. V.. Detección de la corrosión por picadura en aceros inoxidables empleando ultrasonidos. *Revista de Metalurgia*; Vol. 50 (1), 1-11; 2014.

[Rodr 07] Rodríguez G.G. et al.. Conformado de aleaciones livianas en estado semisólido potencial innovación tecnológica en la industria autopartista argentina. Congreso SAM/CONAMET 2007.

[Rodr 03] Rodríguez J.M. y da Silva M.. Caracterización microestructural y mecánica de la aleación de Al-Si A357 producida mediante rheocasting. *Revista de Metalurgia*; Vol 39 (6), 452-460, 2003.

[Roel 97] Roelandt, T. y Den Hertog, P. Cluster analysis and cluster based policies. *Mapping Innovative Clusters. Research Proposal and Discussion Note paper presented in a OCDE workshop*. 1997.

[Ronc 11] Roncero Peña, Blanca. —Estudio de recubrimientos protectores en ambiente marino para la aleación de magnesio AZ31B mediante el líquido iónico LMP-102.¶, Tesis Doctoral, *Universidad Politécnica de Cartagena*, 2011.

[Sado 10] Sadough S. A., Rahmani M. R. y Pouyafar V.. Rheological behavior, microstructure and hardness of A356 aluminum alloy in semisolid state using backward extrusion process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 906-910; 2010.

- [Shin 13] Shin S.S, Park I.M. y Lee J.C.. Comparison Studies of the Flow Characteristics of the Newtonian and Thixotropic Fluids. *Materials Transactions*; Vol. 54 (10), 1962-1967; 2013.
- [Shul 10] Shu-lin L. et al.. Effect of semi-solid processing on microstructure and mechanical properties of 5052 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol. 20, 758-762; 2010.
- [Sodena] Sodena development os Navarra. Guía para invertir en Navarra. Información sobre el sector de automoción en Navarra
- [Suay 03] Suay, J.J. et al.. Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS. *Corrosion Science*; Vol. 45(3). 611-624. 2003
- [Suku 04] Sukumaran K., Pai B.C. y Chakraborty M.. The effect of isothermal mechanical stirring on an Al–Si alloy in the semisolid condition. *Materials Science and Engineering A*; Vol. 369, 275-283; 2004.
- [Sun 09] Sun S. et al.. Wen. Long-term atmospheric corrosion behaviour of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments. *Corrosion Science*; Vol. 51, 719-727; 2009.
- [Szkl 99] Szklarska-Smialowska Z.. Pitting corrosion of aluminium. *Corrosion Science*; Vol. 41, 1743-1767; 1999.
- [TAA 09] The Aluminum Association. International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys. Inc. 2009.
- [Taha 10] Tahamtan S. y Fadavi A.. Evaluation of pitting corrosion of thixoformed A356 alloy using a simulation model *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; Vol 20, 1702-1706. 2010.

[UNCTDA 97] United Nation. Transactional Corporations, Market Structure and Competition Policy. *World Investment Report*; New York and Geneva. No. E.97.II.D.10. ISBN 92-1-112413-1 1997.

[Valc 04] Valcarce M.B., Vázquez M. y De Sánchez S.R.. Determinación de la velocidad de corrosión de latón al aluminio en agua potable. *Congreso CONAMET/SAM*. 2004.

[Vale 07] Valencia M., Coletto J. y Martínez V.. Procesamiento Semi-sólido de la aleación A-356 mediante NRC. *Scienza et Technica Año XIII*, Vol. 36, 91-95; 2007.

[Vale 96] Valer J., Rodríguez J. M. y Urcola J. J.. Conformado de aleaciones en estado semisólido. Aplicación a aleaciones. *Revista de Metalurgia*; Vol. 32 (4), 231-247; 1996.

[Vera 98] Vera R. et al.. Corrosión por picaduras del aluminio y de la aleación Al-6201 en soluciones de NaCl. *Revista de Metalurgia*; Vol. 34 (3), 268-272; 1998.

[Viej 08] Viejo F. et al. High power diode laser treatments for improving corrosion resistance of A380/SiCp aluminium composites. *Surface & Coatings Technology*; Vol. 202, 4291–4301. 2008.

[Wabu 02] Wabusseg H. et al.. Structure and properties of AlMgSi1 alloy tailored for semi-solid forming. *Journal of Materials Science*; Vol. 37, 1173-1178; 2002.

[West 86] West J.M. Corrosión y oxidación. Ed. Limusa. 1986.

[Wint 00] Winterbottom W. L.. Semi- solid forming applications: high volume automotive products. *Metallurgical Science and Technology*; Vol. 18 (2), 5-10; 2000.

[www1] <http://www.aluminum.org/>

[www2] <http://www.aluminum.org/about-association/annual-reports>

[www3] <http://www.drivealuminum.org/>

- [www4] <http://european-aluminium.eu/resource-hub/>
- [www5] <http://www.foundrytradejournal.com/>
- [www6] <http://observatorio.aimme.es>)
- [www7] <http://unstats.un.org>
- [www8] www.azom.com/Suppliers.asp?SupplierID=3362.
- [www9] www.azom.com/details.asp?ArticleID=1373.
- [www10] <http://www.engineersedge.com/>
- [www11] http://www.metalsbathorium.com/heat_treating_aluminium.htm
- [www12] <http://aluminium.matter.org.uk/content/>
- [www13] http://www.nasa.gov/mission_pages/constellation/altair/altair.html
- [www14] <http://www.astro.virginia.edu/class/oconnell/astr121/guide08-s04.html>
- [www15] www.monografias.com/
- [www16] <http://blog.utp.edu.co/metalografia/2012/07/31/>
- [www17] <http://dc407.4shared.com/doc/ySw32V61/preview.html>
- [www18] <http://slideplayer.es/slide/1052683/>
- [www19] <http://www.upv.es/materiales/>
- [www20] <http://www.alu-stock.es/tecnica/tratamientos.htm>

[www21] <http://slideplayer.es/slide/159180/>

[www22] www.uca.edu.sv/facultad/

[Xiao 09] Xiao-li Z. et al.. Microstructure evolution of A356 alloy in a novel rheocasting approach. *Journal of materials processing technology*; Vol. 209, 2092-2098; 2009.

[Yurk 06] Yurko J. y Boni R.. SSR Semi-Solid Rheocasting. *La metallurgia italiana*; Vol. 3, 35-41; 2006.

[Zhan 09] Zhang X. L. et al.. Microstructure evolution of A356 alloy in a novel rheocasting approach. *Journal of Materials Processing Technology* Vol. 209, 2092-2098; 2009.

10.- ANEXOS

10.1.- Anexo de Figuras

Figura-1. Evolución de los mercados de materias primas.....	1
Figura-2. Índices de precios de los metales (2002-2015).....	2
Figura-3. Producción mundial y consumo de los principales países en el año 2014.....	2
Figura-4. Producción mundial de metales desglosada por empresa.....	4
Figura-5. Evolución de los mercados de metales.....	6
Figura-6.- Composición de las importaciones de la OCDE de productos de la cadena del aluminio (1996).....	7
Figura-7. Desarrollo del mercado de metales.....	11
Figura-8. Distribución del empleo industrial según agrupación sectorial de Navarra.....	15
Figura-9. Distribución de la economía de la comunidad Navarra.....	17
Figura-10. Distribución del empleo en Navarra y España.....	18
Figura-11 Evolución del PIB a precios básicos en el conjunto de la economía y en la industria. Navarra y España. 2001-2013.....	21
Figura-12. Comercio exterior de Navarra y España. Desglose sectores (2013).....	23
Figura-13. Evolución del contenido de aluminio en los automóviles producidos en Europa.....	33

Figura-14. Contenido de aluminio en algunos coches producidos en Europa en el año 2005.....	33
Figura-15. Esquema del proceso Squeeze Casting Indirecto.....	35
Figura-16. Esquema del proceso de fundición a presión.....	36
Figura-17. Esquema del proceso de funcionamiento de una máquina con cámara caliente. 1- Cierre del molde. 2- Relleno y enfriamiento. 3- Eyección de la pieza. 4- Lubricación.....	37
Figura-18. Esquema del proceso de funcionamiento de una máquina con cámara fría. 1- Cierre del molde. 2- Relleno y enfriamiento. 3- Eyección de la pieza. 4- Lubricación.....	37
Figura-19. Esquema del proceso HPDC.....	38
Figura-20. Esquema del proceso Semi Solid Rheocasting.....	39
Figura-21. Diagrama de fases del aluminio.....	40
Figura-22. Esquema proceso NRC (New Rheocasting).....	41
Figura-23. Esquema de los procesos CS y LSC.....	41
Figura-24. Esquema proceso SEED.....	42
Figura-25. Esquema proceso “Taper barrel”.....	43
Figura-26. Procesos de inyección gas en aleaciones.....	43
Figura-27. Esquema proceso Spray Forming.....	44
Figura-28. Solubilidad del nitrógeno dependiendo de los elementos aleantes.....	48
Figura-29. Fotografía de la cortadora Buehler.....	60

Figura-30. Fotografía de la empastilladora Struers.....	60
Figura-31. Fotografía de la pulidora Struers.....	61
Figura-32. Fotografía del microscopio óptico del laboratorio.....	62
Figura-33. Microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV.....	63
Figura-34. Fotografía del microdurómetro Mitutoyo.....	65
Figura-35. Croquis de las probetas de tracción ensayadas.....	66
Figura-36. Fotografía de la máquina de tracción del laboratorio.....	67
Figura-37. Fotografía del péndulo de Charpy.....	67
Figura-38. Croquis de las probetas Charpy ensayadas.....	68
Figura-39. Esquema del procedimiento del ensayo.....	68
Figura-40. Superficie adherente que delimita la superficie de contacto.....	70
Figura-41. Electrodo de referencia.....	70
Figura-42. Celda electrolítica utilizada en el ensayo.....	71
Figura-43. Montaje de la célula electrolítica y la conexión al potenciostato.....	71
Figura-44. Curva de polarización.....	73
Figura-45. Esquema de la corrosión por picadura.....	75
Figura-46. Esquema eléctrico de un ensayo de polarización.....	76

Figura-47. Potenciostato Galvanostato Autolab PGSTAT204 FRA32M.....	76
Figura-48. Dimensiones y fotografías de las muestras ensayadas en las cámaras de corrosión acelerada. a) Muestras obtenidas mediante HPDC. b) Muestras obtenidas mediante SSR.....	77
Figura-49. Fotografía de la cámara de niebla salina.....	78
Figura-50. Fotografía de la cámara Kesternich.....	79
Figura-51. Gráfica que muestra la evolución de la proporción de sellado en función del tiempo.....	86
Figura-52. Montaje de la cubeta de anodizado.....	88
Figura-53. Montaje en su totalidad del circuito necesario para la realización del anodizado.....	88
Figura-54. Superficie adherente que delimita la superficie de contacto.....	89
Figura-55. Electrodo de referencia.....	90
Figura-56. Celda electrolítica utilizada en el ensayo.....	90
Figura-57. Montaje de la célula electrolítica y la conexión al potenciostato.....	91
Figura-58. Esquema eléctrico analógico.....	92
Figura-59. Diagrama de Nyquist que puede ser modelado por el esquema anterior, figura-58.....	92
Figura-60 Diagrama de Bode del esquema eléctrico de la figura-58.....	93
Figura-61. Microestructura de la aleación AA 380 obtenida mediante HPDC, sumergido en HF.....	98

Figura-62. Microestructura de la aleación AA 380 obtenida mediante SSR, sumergido en ácido fluorhídrico.....	99
Figura-63. Morfología microestructural de la aleación AA 380 obtenida mediante SSR.....	100
Figura-64. Organización de los precipitados de la aleación AA 380 obtenida mediante HPDC.....	101
Figura-65. Microfotografías de la aleación AA 380 obtenida mediante SSR, sumergido en reactivo Barker.....	102
Figura-66. Microfractografía representativa de la microestructura general de la aleación AA 380 HPDC.....	103
Figura-67. Silicio embebido en la matriz de aluminio, AA 380 HPDC.....	103
Figura-68. Microanálisis mediante sonda EDX a) de la figura-66 b) de la figura-67.....	104
Figura-69. Microfractografía donde se muestra el carácter dúctil de la aleación AA 380 HPDC.....	105
Figura-70. Microfractografía de una esfera de Aluminio-Silicio.....	105
Figura-71. Microanálisis realizado sobre la esfera de la figura-70.....	106
Figura-72. Microfractografía donde se observa el carácter globular de la aleación AA 380 SSR.....	107
Figura-73. Microanálisis con sonda EDX realizado sobre la figura-72.....	107
Figura-74. Estructuras tubulares de la aleación obtenida por el proceso SSR.....	107
Figura-75. Microanálisis realizado sobre la figura-74.....	108

Figura-76. Superficie globular de la aleación AA 380 SSR.....	108
Figura-77. Microanálisis realizado sobre la superficie observada en la figura-76.....	108
Figura-78. Microfractografía de la aleación AA 380 SSR obtenida mediante microscopia SEM.....	109
Figura-79. Microanálisis mediante sonda EDX de la figura-78.....	109
Figura-80. Imagen de las “hebras de la aleación AA 380 SSR, obtenida por microscopia SEM.....	109
Figura-81. Microfractografías de la superficie de fractura ensayada a tracción de las muestras AA 380 HPDC.....	117
Figura-82. Microfractografías de los microhuecos presentes en las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC.....	117
Figura-83. Microfotografías de las esferas presentes en algunos huecos en la superficie de rotura.....	117
Figura-84. Microfractografía de la superficie de una muestra de la aleación AA 380 SSR ensayada a tracción.....	118
Figura-85. Detalle de la superficie de fractura de una muestra SSR ensayada a tracción....	118
Figura-86. Microfractografía de los escalones formados en la superficie de fractura de las muestras AA 380 SSR.....	118
Figura-87. Microfractografías donde se observa el carácter semifrágil de la aleación AA 380 SSR.....	119
Figura-88. Microfractografía donde se aprecia la entalla de las probetas HPDC.....	121

Figura-89. Microfractografía de la superficie de rotura de las probetas HPDC ensayadas a impacto.....	121
Figura-90. Microfractografía de la superficie de fractura de una muestra HPDC ensayada a impacto.....	122
Figura-91. Zona central de una muestra HPDC ensayada a impacto donde se observan dos superficies de composiciones diferentes.....	122
Figura-92. Microanálisis realizados a la figura 91. a) Microanálisis de la zona más clara. b) Microanálisis de la zona oscura.....	123
Figura-93. Superficie de fractura de la aleación AA 380 SSR, ensayada con el péndulo de Charpy.....	123
Figura-94. Detalle de la superficie de fractura de la aleación AA 380 SSR ensayada a impacto.....	124
Figura-95. Superficie de fractura de la aleación AA 380 SSR.....	125
Figura-96. Gráfica donde se muestra la equivalencia entre la dureza y la resistencia a tracción de los materiales obtenidos mediante ambos procesos.....	125
Figura-97. Gráfica donde se muestra la equivalencia entre la dureza y el límite elástico de los materiales obtenidos mediante ambos procesos.....	126
Figura-98. Gráfica de Log(i) vs E. a) En el caso del material obtenido mediante el proceso HPDC. b) En el caso del material obtenido mediante el proceso SSR.....	132
Figura-99. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 obtenida mediante el proceso HPDC, ensayadas en la cámara de niebla salina.....	136
Figura-100. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 obtenida mediante el proceso SSR, ensayadas en la cámara de niebla salina.....	136

Figura-101. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 obtenida mediante el proceso HPDC, ensayadas en la cámara Kesternich.....	137
Figura-102. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 obtenida mediante el proceso SSR, ensayadas en la cámara Kesternich.....	137
Figura-103. Microfotografía de la capa anódica de las muestras HPDC.....	147
Figura-104. Microfotografía de la capa anódica de las muestras SSR.....	148
Figura-105. Análisis de la capa anódica de las muestras.....	148
Figura-106. Gráficas Tafel de las muestras anodizadas y gráfica comparativa de las muestras antes y después de ser sometidas al proceso de anodizado.....	150
Figura-107. Curvas de voltametría cíclica obtenidas con las muestras anodizadas. a) I vs E. b)Log (I) vs E.....	153
Figura-108. Gráficos Nyquist de las muestras ensayadas electroquímicamente desde 1 hora hasta 168 horas. a) muestras HPDC. b) muestras SSR.....	155
Figura-109. Gráficos Bode después de 1 hora y 168 horas de ensayo: frecuencia frente a impedancia. a) muestras HPDC. b) muestras SSR.....	155
Figura-110. Gráficos Bode después de 1 hora y 168 horas de ensayo: frecuencia frente a fase. a) muestras HPDC. b) muestras SSR.....	156
Figura-111. Circuitos equivalentes a la hora del ensayo.....	157
Figura-112. Circuitos equivalentes a la semana desde el comienzo del ensayo.....	157
Figura-113. Gráficos comparativos de los resultados obtenidos en el ensayo frente al resultado teórico facilitado por el programa al inicio del ensayo.....	158

Figura-114. Gráficos comparativos de los resultados obtenidos en el ensayo frente al resultado teórico facilitado por el programa cumplida la semana de ensayo.....	158
Figura-115. Micrografías de las muestras ensayadas electroquímicamente con electrolito de NaCl. a) y b) Muestras obtenidas por HPDC. c) y d) Muestras obtenidas mediante SSR.....	160
Figura-116. Microfractografías de las muestras ensayadas electroquímicamente. a) y b) Muestras obtenidas por HPDC. c) y d) Muestras obtenidas mediante SSR.....	161
Figura-117. Microanálisis de las muestras HPDC mediante sonda EDX.....	162
Figura-118. Análisis de la composición química de los sólidos depositados en la muestra HPDC.....	163
Figura-119. Análisis de la composición química de los sólidos depositados en la muestra HPDC.....	164
Figura-120. Microanálisis de las muestras SSR mediante sonda EDX.....	165
Figura-121. Microfotografías de las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC sumergidas en el reactivo de HF.....	167
Figura-122. Microfotografías de las muestras obtenidas mediante el proceso HPDC sumergidas en el reactivo Barker.....	168
Figura-123. Microfractografía donde se observa el carácter dúctil de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento.....	169
Figura-124. Microfractografía de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento.....	169
Figura-125. Micrografía de una esfera de aluminio-silicio-hierro en la aleación AA 380 HPDC recubierto.....	170
Figura-126. Microanálisis de la esfera observada en la figura-125.....	170

Figura-127. Inclusión encontrada en la aleación AA 380 con recubrimiento.....	170
Figura-128. Microanálisis de la esfera ocluida observada en la figura-127.....	170
Figura-129. Detalle de silicio cristalizado en forma de barra.....	171
Figura-130. Microfractografía de silicio en forma de “barra”.....	172
Figura-131. Microanálisis mediante sonda EDX de las “barras” mostradas en la figura-130.....	172
Figura-132. Microfractografía donde se muestra el espesor del recubrimiento de poliéster.....	172
Figura-133. Gráfica EDX de la figura-132.....	173
Figura-134. Microfractografía de la entalla de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento.....	173
Figura-135. Microfractografía de la superficie de fractura de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento, donde se aprecia el carácter dúctil del material.....	174
Figura-136. Microfractografía de la aleación AA 380 HPDC con recubrimiento, ensayada a tracción.....	174
Figura-137. Microfractografía de la aleación AA 380 con recubrimiento, ensayada a tracción.....	174
Figura-138. Microfractografía de la superficie de rotura de la muestra AA 380 con recubrimiento, ensayada a tracción.....	175
Figura-139. Microanálisis realizado sobre la imagen de la figura 138.....	175

Figura-140. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 con recubrimiento de poliéster, ensayada en cámara de niebla salina.....177

Figura-141. Fotografías correspondientes a la aleación AA380 con recubrimiento de poliéster, ensayada en cámara Kesternich.....179

10.2.- Anexo de Tablas

Tabla-1. Producción mundial de aluminio primario 1992-1998 (*Millones de toneladas*).....7

Tabla-2. Importaciones de la OCDE de aluminio primario por país de origen 1996 (*En porcentajes*).....8

Tabla-3. Producción, consumo y comercio de transformados y manufacturados de aluminio 1997 (*En miles de toneladas*).....8

Tabla-4. a) Importaciones de la OCDE de transformados de país de origen de 1996. b) Importaciones de la OCDE de productos de aluminio por país de origen 1996. (*En porcentaje*).....9

Tabla-5. Saldo comercial de los transformados y manufacturados de aluminio por país 1996 (*en millones de toneladas*).....9

Tabla-6. Principales productores de aluminio primario en el mundo en el año 1999.....10

Tabla-7. Capacidad de producción de alúmina y laminados de aluminio.....10

Tabla-8. Producción de bauxita, alumina y aluminio primario 2004-2008 por país (toneladas).....11

Tabla-9. Producción de aluminio primario (toneladas).....13

Tabla-10. Conforme a los datos de 2014, la clasificación de Navarra es ahora de A-, dos niveles por encima de la calificación de España, BBB.....15

Tabla-11. Distribución porcentual del VAB a) en Navarra. b) en España.....	18
Tabla-12. Tamaño de la empresa industrial en Navarra.....	19
Tabla-13- Producto Interior Bruto a precios de mercado de Navarra y España. 2013.....	20
Tabla-14. Distribución sectorial del VAB a precios básicos y PIB a precios de mercado en Navarra y España. 2013.....	21
Tabla-15. Distribución del número de empresas en Navarra y España según sectores 2008-2013.....	22
Tabla-16. Evolución de la producción industrial de Navarra. Distribución según sectores (%). 2008-2012.....	22
Tabla-17. Variación Interanual producción industrial de Navarra.....	23
Tabla-18. Producción y el consumo mundial de aluminio en toneladas.....	24
Tabla-19. Composición química de la aleación AlSi9Mg.....	28
Tabla-20. Composición química AlMg5Si2Mn.....	29
Tabla-21. Composición química AlSi9Mn.....	29
Tabla-22. Composición química AlMg5Si2Mn (Maxxalloysuper).....	30
Tabla-23. Composición química AlZn10Si8Mg.....	30
Tabla-24. Composición química Al7Si0.3Mg.....	30
Tabla-25. Composición química Al7Si0.6Mg.....	31

Tabla-26. Designaciones de las aleaciones de aluminio más habituales en el sector de la automoción.....	34
Tabla-27. Composición (% en peso) de la aleación AA 380 según norma.....	57
Tabla-28. Composición química de la aleación AA380 (% en peso) obtenida mediante el proceso HPDC.....	58
Tabla-29. Composición química de la aleación AA380 (%en peso) obtenida mediante el proceso SSR.....	59
Tabla-30. Reactivos utilizados en el estudio microscópico.....	61
Tabla-31. Tabla explicativa de las conexiones realizadas en la celda electrolítica.....	71
Tabla-32. Tabla explicativa de las conexiones realizadas en la celda electrolítica.....	90
Tabla-33. Resultados promedio de los ensayos de dureza obtenidos con las muestras HPDC y SSR.....	115
Tabla-34. Resultados promedio de los ensayos de tracción obtenidos con las muestras HPDC y SSR.....	116
Tabla-35. Resultados promedio de los ensayos de impacto obtenidos con las muestras HPDC y SSR.....	120
Tabla-36. Propiedades de los electrodos de referencia y trabajo.....	131
Tabla-37. Parámetros electroquímicos de los ensayos de polarización lineal de la aleación AA380 obtenida mediante los distintos procesos de fabricación.....	132
Tabla-38. Resultados de las muestras sin capa anódica y con capa anódica producidas mediante ambos procesos (HPDC y SSR).....	149

Tabla-39. Resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos realizados con el material anodizado.....159

10.3.- Anexo de Ecuaciones

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,303} * \frac{\Delta i}{\Delta E} * \left(\frac{\beta a * \beta c}{\beta a + \beta c} \right) = \frac{k}{R_p} \quad (1) \dots\dots\dots 74$$

$$\text{Velocidad de corrosión (R)} = 0,129 * \frac{a * i_{\text{corr}}}{nD} \text{ (mmpy)} \quad (2) \dots\dots\dots 74$$



$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5) \dots\dots\dots 152$$

$$I_p = - (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (6) \dots\dots\dots 152$$

11.- GLOSARIO

a: Peso atómico del metal

A%: Alargamiento porcentual

A: Área del electrodo

$\Delta e / \Delta i$: Pendiente de la curva de polarización

β_a : Pendiente anódica de la recta Tafel

β_c : Pendiente catódica de la recta Tafel

C_o : Concentración en mol/cm³

D: Densidad de la aleación estudiada

D: Coeficiente de difusión (fórmula Randles Sevcik)

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión

i_p : Corriente máxima

E: Potencial corregido del electrodo

E^o : Potencial en condiciones estandar

E_{corr} : Potencial de corrosión

E_p : Potencial de picadura

n: Cambio del número de oxidación del metal al oxidarse

n: Cantidad de mol de electrones que participan en la reacción (fórmula de Nerst)

n: número de electrones transferidos en la reacción redox (fórmula Randles Sevcik)

v: Velocidad de barrido

R_1 : Resistencia-1

R_2 : Resistencia-2

R_m : Resistencia máxima a tracción

R_p : Resistencia a la polarización

$R_{p0,2}$: Límite elástico

R_s : Resistencia eléctrica del electrolito de trabajo

V_{corr} : Velocidad de corrosión

