



Universidad  
Rey Juan Carlos

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL,  
ESPECIALIDAD QUÍMICA INDUSTRIAL**

**Curso académico 2003/04  
Proyecto de Investigación**

**RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN DE  
ALUMINIO A361 RECUBIERTA POR SOL-GEL**

**Autor: Javier Barreras Carballo  
Director: M<sup>a</sup> Dolores López González**

**A Carolina, por su apoyo  
incondicional y su cariño.**

Una vez finalizado el presente proyecto de investigación quisiera expresar mi mas sincera gratitud a todas aquellas personas que con su colaboración y apoyo han hecho posible su realización.

He de destacar la dedicación diaria de la profesoras M<sup>a</sup> Dolores López, además de su dirección investigadora, orientación y apoyo a lo largo de todo el desarrollo del proyecto. También quisiera expresar mi gratitud a todo el Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales en especial a Antonio Julio López Galisteo por su compañerismo y colaboración en todos los meses de experimentación.

Por último, agradecer la ayuda más importante a mi familia, novia y amigos por el apoyo prestado, por sus consejos y cariño y sobre todo por estar siempre a mi lado.

A todos ellos, GRACIAS.

# ÍNDICE

<b>1. RESUMEN .....</b>	<b>3</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>4</b>
2.1. EL ALUMINIO .....	4
2.1.1. Propiedades del aluminio .....	4
2.1.2. Fabricación del aluminio. ....	6
2.1.3. Aleaciones de aluminio .....	7
2.1.4. Aleaciones de aluminio 3xx.x .....	10
2.2. CORROSIÓN .....	11
2.2.1. Clasificación de los procesos de corrosión .....	12
2.2.2. Corrosión en el aluminio y sus aleaciones .....	14
2.2.3. Soluciones al problema de la corrosión.....	18
2.3. EL PROCESO SOL-GEL .....	20
2.3.1. El Proceso Sol-Gel.....	20
2.3.2. Procesos Sol-Gel de formación de recubrimientos .....	22
2.3.3. Método de Inmersión. Dip-Coating .....	24
2.3.4. Aplicaciones .....	25
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>26</b>
<b>4. METODOLOGÍA .....</b>	<b>27</b>
4.1. ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE PROCESO .....	27
4.1.1. Composición del sol-gel .....	27
4.1.2. Espesor de la película.....	27
4.1.3. Secado .....	27
4.1.4. Curado .....	28
4.1.5. Numero de capas aplicadas .....	28
4.2. DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA .....	28
4.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	29
4.4. PREPARACIÓN DEL RECUBRIMIENTO .....	30
4.4.1. Preparación de la solución.....	30
4.4.2. Preparación del recubrimiento .....	31
4.5. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS .....	31
4.5.1. Equipo Experimental .....	32
4.5.2. Preparación de la celda electroquímica y del medio de ensayo .....	32
4.5.3. Ensayo de resistencia de polarización (Rp).....	33
4.5.4. Ensayo de polarización anódica y catódica.....	33



4.6. CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION .....	34
4.6.1. Método de resistencia a la polarización (Rp).....	34
4.6.2. Método de intersección (Tafel).....	35
4.7. MUESTRAS ESTUDIADAS .....	35
4.8. CARACTERIZACION DEL MATERIAL, DEL RECUBRIMIENTO DE SiO <sub>2</sub> Y DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION .....	37
4.8.1. Microscopia óptica.....	37
4.8.2. Microscopia electrónica de barrido (M.E.B) y EDX.....	38
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>39</b>
5.1. CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA.....	39
5.1.1. Estudio antes del ataque ácido.....	39
5.1.2. Estudio después del ataque ácido.....	40
5.2. CARACTERIZACION DEL RECUBRIMIENTO .....	41
5.2.1. Serie BV1T1 .....	41
5.2.2. Serie BV2T1 .....	41
5.2.3. Serie 2BV1T1 .....	42
5.2.4. Serie 2BCV1T1.....	43
5.2.5. Serie 2BCV1V2T1.....	43
5.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS .....	44
5.3.1. Variación del potencial de corrosión (Ecorr).....	44
5.3.2. Variación de Rp .....	46
5.3.3. Polarización anódica y catódica.....	49
5.3.4. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo.....	51
5.4. ESTUDIO MICROSCOPICO DESPUÉS DE LOS ENSAYOS DE CORROSION.....	54
5.4.1. Recubrimientos .....	54
5.4.2. Morfología de la superficie y análisis de los productos de corrosión formados .....	58
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>67</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>69</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>70</b>
8.1. Anexo I: PROPIEDADES MECÁNICAS TÍPICAS Y APLICACIONES DE DIVERSAS ALEACIONES DE ALUMINIO. ....	70

## 1.- RESUMEN.

## 1.- RESUMEN

El aluminio y sus aleaciones son ampliamente usados en multitud de sectores diferentes y con una tendencia en alza, respecto de su utilización y por tanto de su producción. Esto se debe a las buenas propiedades mecánicas y la baja densidad con respecto a otros metales.

El aluminio es un material que tiene un alto potencial de corrosión y en presencia de una atmósfera oxidante se oxida rápidamente dando lugar a  $Al_2O_3$ . Este óxido de aluminio formado hace que se pasive la superficie, formando así una barrera protectora que le inhibe de seguir siendo atacada (se autoprotege). Este proceso presenta el inconveniente de que la capa protectora en presencia de ciertos ambientes como agua de mar, cotas altas de la atmósfera, y en general cualquier medio que contenga iones halogenuros, provoca el fenómeno de corrosión en el aluminio y sus aleaciones.

Para intentar evitar este fenómeno se recurre a la aplicación de capas delgadas. Este campo tecnológico es uno de los que más futuro presentan, ya que se pueden modificar materiales tradicionales para otras aplicaciones al modificar sus propiedades, mediante la aplicación de dicha capa.

Una de estas técnicas de nueva aplicación para evitar efectos de corrosión es el recubrimiento por sol-gel. Esta técnica se basa en la formación de recubrimientos vítreos ó cerámicos por polimerización química de sus componentes en estado líquido (sol) a baja temperatura.

Las razones por la que se usa este método son variadas, como es el hecho de que sea un proceso fácil de aplicar y barato. También porque se generan capas vítreas y amorfas que confieren al material buenas propiedades, más complejas de obtener por métodos convencionales.

La química del proceso se realiza en este proyecto por el mecanismo de hidrólisis y policondensación de organometálicos. Aunque también se podría realizar por el mecanismo de desestabilización del sol.

En el estudio realizado en este proyecto se han recubierto aleaciones de aluminio A361, por la técnica sol-gel, usando el método Dip-Coating. Los recubrimientos realizados son de varios tipos, según se han modificado algunas variables de estudio: espesor, capas aplicadas, tratamientos térmicos, etc. Dichos recubrimientos han sido ensayados en disoluciones de NaCl al 3,5 % con objeto de estudiar su resistencia a la corrosión.

El proyecto finaliza con un estudio microscópico de los recubrimientos, productos de corrosión producidos y de los mecanismo de corrosión dados.

## 2.- INTRODUCCIÓN.

## 2.- INTRODUCCIÓN.

### 2.1.- El Aluminio.

El Aluminio es un metal moderno, con algo más de 100 años de vida, e interviene de alguna forma en todas las actividades de la humanidad. Precisamente en aquellas que se consideran más avanzadas técnicamente. Debido a las ventajas que ofrece el consumo, se prevee una gran expansión de la producción, como puede apreciarse en la siguientes figura.

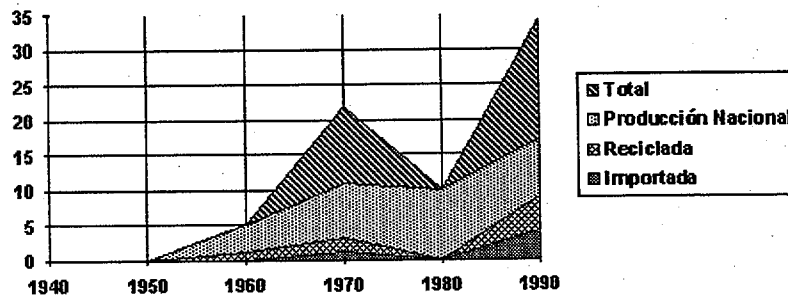


Figura 1. Evolución en la producción de aluminio en USA

El aluminio es un metal que reúne una serie de propiedades mecánicas excelentes dentro del grupo de los metales no féreos, de ahí su elevado uso en la industria.

Dentro del ciclo vital del aluminio, éste se encuentra actualmente en la etapa de madurez, es decir su producción está estabilizada desde hace un par de décadas, aunque en la industria de la automoción su uso es cada vez mayor. Esta aparente contradicción se debe a que está siendo sustituido por nuevos materiales, como los polímeros o los materiales compuestos, en aplicaciones en las que hasta ahora se había utilizado el aluminio. Esto mismo ocurre en mayor medida con los metales ferrosos, donde su producción sí ha disminuido, al verse sustituidos por los nuevos materiales o por el propio aluminio, es el caso de los automóviles o motocicletas, donde cada día aparecen más motos con bastidores de aluminio y coches con suspensiones, partes del chasis y carrocería fabricados con aluminio.

#### 2.1.1.- Propiedades del Aluminio.

El aluminio se puede caracterizar con los datos de la figura 2, donde se recogen los datos físico-químicos básicos del aluminio:

- Símbolo: Al
- Número atómico: 13
- Masa Atómica (g/mol): 26,9815
- Número de oxidación: +3
- Electronegatividad: 1,61
- Punto de Fusión (°C): 660,32
- Punto de Ebullición (°C): 2450
- Densidad (kg/m<sup>3</sup>): 2,699 (20°C)
- Volumen atómico (cm<sup>3</sup>/mol): 9,999
- Estructura cristalina FCC
- Color: plateado-blanco

Figura 2. Propiedades físico-químicas del aluminio

Las propiedades mas importantes del aluminio se puede resumir en las siguientes:

▪ *Ligero, resistente.*

El aluminio es un metal muy ligero con un densidad de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , un tercio el peso del acero. Su resistencia puede adaptarse a la aplicación que se desee modificando la composición de su aleación.

La buena resistencia mecánica de algunas de sus aleaciones, incluso a altas temperaturas, hace que esté llegando a sustituir a aleaciones de titanio en el mundo aeronáutico, donde la ligereza unida a la resistencia mecánica son factores importantísimos

▪ *Muy resistente a la corrosión.*

El aluminio genera de forma natural una capa de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que lo hace muy resistente a la corrosión. Esta propiedad puede potenciarse con distintos tratamientos, basados en crear recubrimientos mas eficaces contra la corrosión. Esta propiedad resulta especialmente útil para aquellos productos que requieren de protección y conservación.

▪ *Excelente conductor de la electricidad.*

El aluminio es un excelente conductor del calor y la electricidad y, en relación con su peso, es casi dos veces mejor que el cobre. La alta conductividad térmica y eléctrica, le hace adecuado para muchas aplicaciones dentro de la industria eléctrica, ya que su baja temperatura de fusión unido a su elevada temperatura de ebullición hacen al aluminio muy idóneo para la fundición.


▪ *Buenas propiedades de reflexión.*

El aluminio es un buen reflector tanto de la luz como del calor. Esta característica, junto con su bajo peso, hacen de él, el material ideal para reflectores. Por ejemplo, de la instalación de tubos fluorescente, bombillas o mantas de rescate.

▪ *Muy Dúctil.*

El aluminio es dúctil. Esta propiedad junto con otras propiedades como el tener baja densidad o tener un punto de fusión bajo, permiten que los productos de aluminio se fabriquen en una fase muy próxima al diseño final del producto. Dicho procesado puede realizarse por diferentes métodos.

La ductilidad del aluminio se debe a que esté cristaliza en la red FCC (ó CCC) y no sufre cambios alotrópicos, lo que le confiere una alta plasticidad, aunque las propiedades mecánicas varían enormemente según sean los elementos aleantes y los tratamientos termomecánicos a los que se haya sometido el aluminio.

- 
- *Completamente impermeable e inocuo.*

La lámina de aluminio, incluso cuando se lamina a un grosor de 0,007 mm. sigue siendo completamente impermeable y no permite que las sustancias pierdan ni el más mínimo aroma o sabor. Además, el metal no es tóxico, ni desprende olor o sabor. Esta propiedad hace que se pueda usar con garantías en muchos procesos relacionados con la industria alimentaria.

- *Totalmente reciclable*

El aluminio es totalmente reciclable sin merma de sus cualidades. El refundido del aluminio necesita poca energía. El proceso de reciclado requiere sólo un 5% de la energía necesaria para producir el metal primario inicial. Esta propiedad esta cada vez más en alza, ya que si bien el aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, el proceso de obtención del aluminio requiere una alta cantidad de energía en comparación con otros metales, como puede ser el acero, pero esta cantidad de energía se reduce enormemente en el proceso de producción secundaria (reciclaje) para el caso del aluminio<sup>(3)</sup>.

### 2.1.2.- **Fabricación del aluminio.**

El proceso de fabricación del aluminio se puede dividir en dos etapas:

#### A. Obtención del aluminio primario.

El aluminio primario se obtiene en dos etapas, integradas en el diagrama de proceso de la figura 3a. En una primera etapa obtendremos la alúmina o hidrato de alúmina a partir de la bauxita (mineral). En esta etapa tras acondicionar la bauxita, lo primero que se obtiene es la alúmina o el hidrato de alúmina, que se precipita del filtrado por adición de gas carbónico y, después de filtrar y lavar, el hidrato se calcina para convertirlo en alúmina. En una segunda etapa, se obtiene el aluminio metálico por reducción electrolítica de la alúmina pura en un baño de criolita fundida.

#### B. Obtención del aluminio secundario.

Dentro de la producción secundaria de aluminio (Figura 3b) hay que destacar dos procesos diferenciados por el tipo de horno empleado (rotativo y otros). La diferencia entre ambos radica en el empleo o no de sales fundentes para la fusión de las chatarras. Mediante el empleo de sales se obtiene un mayor grado de recuperación del aluminio, ya que éstas disminuyen el grado de oxidación del metal durante la fusión (las sales forman una capa fundida sobre el aluminio y ayudan a prevenir la oxidación), con el consecuente aumento de la producción de escorias salinas, principal problema medioambiental<sup>(1)</sup>.

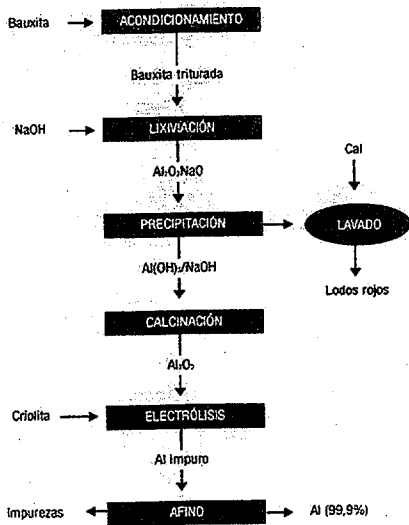


Figura 3a. Obtención de aluminio primario

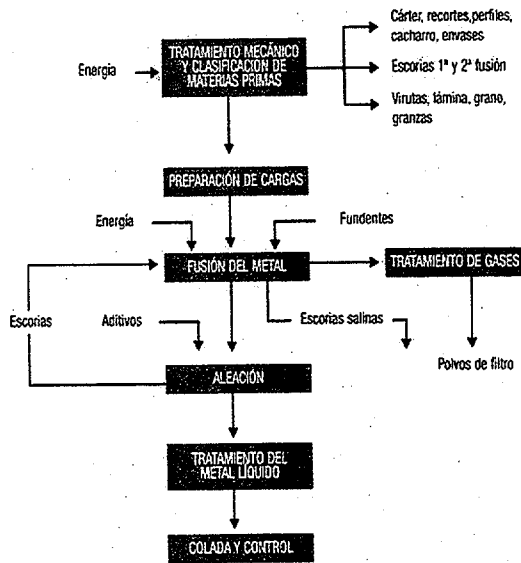


Figura 3b. Obtención de aluminio secundario

### 2.1.3.- Aleaciones de Aluminio.

La clasificación del aluminio y sus aleaciones se realiza, en base a la forma de fabricación u obtención de dicho metal. Existen dos grupos bien diferenciados, aleaciones de forja y de fundición que a su vez, se subdividen en varios tipos. A continuación se describirán brevemente cada una de las aleaciones y sus características principales:

#### A. Aleaciones de forja.

Estas aleaciones se clasifican de acuerdo con los elementos aleantes principales, que contenga la aleación. Para identificar las aleaciones de aluminio forjado, se usan una designación de cuatro dígitos. De los cuales, el primero de ellos indica el grupo de aleaciones que contienen elementos aleantes específicos. El segundo dígito indica la modificación de la aleación original ó los límites de impurezas. Y los dos últimos números identifican la aleación de aluminio ó indican la pureza del aluminio.

Aluminio, 99% mínimo y superior	1xxx
Aleaciones de aluminio agrupadas por elementos principales aleantes:	
Cobre	2xxx
Manganeso	3xxx
Silicio	4xxx
Magnesio	5xxx
Magnesio y Silicio	6xxx
Cinc	7xxx
Otros elementos	8xxx
Series no usadas	9xxx

Tabla 1. Nomenclatura de aleaciones de forja



Además las aleaciones de forja se dividen en tratables térmicamente y no tratables térmicamente en función de cómo se endurezcan las aleaciones, ya sean en frío o por precipitación, respectivamente.

#### **1.a.- Aleaciones de aluminio forjado no tratables térmicamente**

Estas aleaciones no pueden ser endurecidas por precipitación y solo pueden ser trabajadas en frío para aumentar su resistencia mecánica. Los tres grupos más importantes de las aleaciones que pertenecen a este grupo son:

- Aleación 1xxx: Es todo aluminio, con impurezas de hierro y silicio. Su resistencia aumenta adicionando hasta un 0.12 % de cobre. Destaca dentro de este grupo la aleación 1100 la cual se aplica en laminación de metales.
- Aleaciones 3xxx: El aleante principal es el manganeso. La aleación más importante de este grupo es la 3003, la cual se compone de una aleación 1100 con una adición de 1.25 % de manganeso. Esta aleación se suele usar cuando se requiere un material trabajable.
- Aleaciones 5xxx: En este grupo el aleante principal es el magnesio, se añade hasta un máximo de 5%. La aleación más importante de este grupo es la 5052 con un 2.5 % en magnesio. Esta aleación se usa en la fabricación de piezas para autobuses, camiones y aplicaciones marinas.

#### **1.b.- Aleaciones de aluminio forjado tratables térmicamente.**

En este caso la aleación se endurece por precipitación mediante tratamientos térmicos. Dentro de este grupo destacan las siguientes series:

- Aleaciones 2xxx: El principal aleante de esta serie es el cobre, aunque se añaden también magnesio y pequeñas cantidades de otros elementos. Una aleación que cabe destacar de este grupo es la 2024, la cual se encuentra reforzada por un mecanismo de endurecimiento por solución sólida y reforzamiento por precipitación. Uno de los usos de esta aleación es para crear estructuras en aviones.
- Aleación 6xxx: Los principales elementos aleantes de esta serie son el magnesio y silicio, que se combinan entre sí para dar el compuesto intermetálico  $Mg_2Si$ , que refuerza la aleación en forma de precipitado. La aleación 6061 es una de las aleaciones más importantes, con una gran resistencia a la tracción, que hace que se use para fines estructurales de carácter general.
- Aleaciones 7xxx: Los aleantes en este grupo son el cinc, magnesio y cobre. Donde el cinc y el magnesio se combinan para formar el compuesto intermetálico  $MgZn_2$ , que conforma el precipitado básico que refuerza la aleación. En estas aleaciones se consigue una alta densidad de precipitados de cinc y magnesio, debido a la alta solubilidad de estos en el aluminio, esto hace que se consigan grandes aumentos de la resistencia. La aleación más importante de este grupo es la 7075 la cual posee una alta resistencia a la tracción, y se usa en estructuras de aviones.

**B. Aleaciones de aluminio de fundición o colada.**

Estas aleaciones se han desarrollado porque proporcionan calidades de fundición idóneas, como fluidez o capacidad de alimentación, así como otras propiedades como resistencia mecánica y a la corrosión y ductilidad. Como resultado se obtienen aleaciones que difieren bastante en su composición química a las aleaciones de forja. La forma de nombrar estas aleaciones es la siguiente:

<b>Aluminio, 99% mínimo y mayor</b>	<b>1xx.x</b>
<b>Aleaciones de aluminio agrupadas por elementos aleantes principales:</b>	
<b>Cobre</b>	<b>2xx.x</b>
<b>Silicio, con adición de cobre y/ magnesio</b>	<b>3xx.x</b>
<b>Silicio</b>	<b>4xx.x</b>
<b>Magnesio</b>	<b>5xx.x</b>
<b>Cinc</b>	<b>7xx.x</b>
<b>Estaño</b>	<b>8xx.x</b>
<b>Otros elementos</b>	<b>9xx.x</b>
<b>Series sin emplear</b>	<b>6xx.x</b>

**Tabla 2. Nomenclatura de aleaciones de forja**

Este tipo de aleaciones se dividen en tres clases, en función del proceso de moldeo usado:

**2.a.- *Fundición de arena***

Es el mas sencillo y mas versátil de los procesos de fundición. El proceso de fundición en arena se usa normalmente para la producción de:

- Cantidades pequeñas de piezas moldeadas idénticas.
- Piezas moldeadas complejas con núcleos complicados.
- Grandes piezas moldeadas.
- Piezas moldeadas estructurales.

**2.b.- *Fundición con molde permanente***

En este proceso se vierte el metal fundido sobre un molde metálico permanente bajo gravedad, bajo presión o bajo presión centrífuga solamente. Las piezas moldeadas de una aleación con este método, tienen una estructura de grano más fino y son más resistentes, además de tener menores contracciones y porosidades que las moldeadas con moldes de arena. Esta estructura de grano más fino se produce debido a una velocidad de enfriamiento mas rápido.

Este método tendrá como desventaja la difícil obtención de piezas de gran tamaño o piezas complejas.

## 2.c.- *Fundición en coquilla.*

Con este método se consiguen moldear el máximo de piezas idénticas en el menor tiempo de producción, para ello es necesario aplicar presiones considerables al metal fundido. La forma de realizar este proceso es cerrando las dos partes de la matriz de metal de forma que pueda resistir la alta presión. Posteriormente el aluminio es forzado a repartirse por las cavidades de la matriz. Una vez que el material está solidificado, se separan las dos partes de la matriz y se extrae la pieza caliente recién moldeada. De forma que se puede repetir el proceso. Las ventajas de este proceso son:

- Las piezas moldeadas a presión están casi completamente acabadas y pueden producirse a ritmo alto.
- Las tolerancias dimensionales de cada parte de la pieza moldeada pueden mantenerse más cercanas que con otros procesos.
- Es posible obtener superficies lisas.
- El rápido enfriamiento de las piezas produce una estructura de grano fino.
- Puede automatizarse el proceso fácilmente.

En el **anexo I** se adjunta una tabla con las aleaciones más generales tanto de forja como de colada, y las aplicaciones que pudiesen tener.

### 2.1.4.- Aleaciones de Aluminio 3xx.x

Esta aleación se fabrica tanto por el método de moldeo en arena como por el de molde permanente. Respecto a las propiedades mecánicas, tanto de resistencia a la tracción como de resistencia a la fluencia, son intermedias ya que existen aleaciones con valores más altos de resistencia y más bajos también, por lo que se concluye diciendo que se encuentra a medio camino entorno al resto de aleaciones. Estos datos se pueden contrastar en la tabla del **anexo I**, donde aparecen distintas aleaciones y sus respectivos valores.

Las propiedades de esta serie se deben a los aleantes que lleva, de los cuales destaca por un lado el silicio, que constituye el elemento aleante más importante. El silicio endurece al aluminio y, sobre todo, aumenta su fluidez en la colada y su resistencia a la corrosión. Las aleaciones Al-Si son muy dúctiles y resistentes al choque; tienen un bajo coeficiente de dilatación y una elevada conductividad calorífica y eléctrica, pero son difíciles de mecanizar por la naturaleza abrasiva del silicio.

Las propiedades mecánicas de las aleaciones aluminio-silicio pueden mejorarse añadiendo a la cuchara de colada de estas aleaciones cloruro sódico o una mezcla de fluoruro y cloruro sódico. Esta operación incorpora una pequeña cantidad de sodio, inferior al 0,01% a la aleación pero suficiente para variar la concentración eutéctica del 11,6% al 13% y bajar la temperatura eutéctica de 577°C a 570°C.



Pero sobre todo, las aleaciones Al-Si modificadas con esta adición, resultan con un grano extremadamente fino en lugar de las agujas o láminas en que cristaliza el silicio en las aleaciones sin modificar.

Esta mejora en la estructura micrográfica se traduce en una notable mejora de las propiedades mecánicas de las aleaciones modificadas, y concretamente, de su ductilidad, resistencia al choque, resistencia mecánica e incluso de su resistencia a la corrosión.

La principal aplicación de estas aleaciones Al-Si son la fundición de piezas difíciles, por sus buenas cualidades de moldeo, y la fabricación de piezas para la marina, por su resistencia a la corrosión. Pero no se emplean para piezas ornamentales porque ennegrecen con el tiempo.

Entre los otros metales aleantes que incorpora, el magnesio, aunque en un porcentaje muy pequeño, proporciona un aumento de la resistencia de la aleación.

También se encuentra un pequeño porcentaje de hierro en esta serie de aleantes. Esta cantidad de hierro son impurezas que quedaron del proceso de obtención del aluminio.

Por último cabe destacar el otro aleante presente, el manganeso el cual aumenta la dureza y la resistencia mecánica, así como la resistencia a la corrosión.

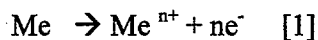
La aleación usada en el proyecto es la A361, la cual tiene una composición química en tanto por ciento que a continuación se detalla<sup>(2)</sup>:

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr	Al
10	0.43	< 0.1	0.5	0.35	---	---	< 0.1	---	---	Resto

Tabla 3. Composición porcentual de la aleación de aluminio A361

## 2.2 CORROSION

La corrosión se define como la reacción química o electroquímica de una aleación o un metal con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. La reacción básica de este proceso es la siguiente:



El fenómeno de corrosión puede describirse de forma más gráfica como el paso de un metal de su forma reducida a su forma catiónica, liberando electrones. Los cationes formados en función del medio circundante, se recombinarán para formar óxidos, hidróxidos, sulfuros etc, que son en la forma en que se encuentran habitualmente en la naturaleza, por ser termodinámicamente más estables.

Por otro lado tenemos que los electrones liberados en la oxidación son aprovechados por uno o varios elementos del medio para reducirse. Por lo tanto el proceso completo estará formado por dos semireacciones, una de oxidación y otra de reducción.

Los metales se encuentran en la naturaleza de forma catiónica, y deben ser reducidos para obtenerse en forma de metal. A mayor energía gastada en este proceso, mayor tendencia a la oxidación tendrá el metal en cuestión. Por lo que se puede concluir diciendo que la corrosión es un proceso espontáneo.<sup>(4,5 y 6)</sup>

### 2.2.1.- Clasificación de los procesos de corrosión.

Hay múltiples clasificaciones en función de los criterios escogidos, de los cuales destaca:

#### A. Según el mecanismo de reacción:

##### ▪ Corrosión Directa:

En este mecanismo lo que sucede es que el metal se combina con el medio por reacción directa; los átomos metálicos reaccionan químicamente con la sustancia agresiva, produciéndose el proceso en toda la superficie metálica y de una manera similar. Este proceso se da a altas temperaturas, en donde no cabe la posibilidad que se genere una película de humedad sobre la superficie.

##### ▪ Corrosión Electroquímica:

En este caso la corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas en las que la disolución metálica se da en las regiones anódicas; en este caso el proceso no afecta por igual a toda la superficie, ya que en las regiones catódicas no hay ataque.

La corrosión electroquímica tiene lugar cuando los metales se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos.

#### B. Según la morfología del ataque.

##### ▪ Corrosión Uniforme

Como indica su nombre el fenómeno de corrosión se da por con igual intensidad sobre toda la superficie del metal, produciendo aproximadamente la misma pérdida de material en todos los puntos del metal. Existe una relación entre la pérdida de material, reducción de espesor y gravedad del fenómeno, por lo que es más fácil de predecir y prevenir este tipo de corrosión.

##### ▪ Corrosión selectiva o en placas.

En este caso la corrosión ya no se da de forma homogénea, sino que se localiza en zonas metálicas determinadas. Este tipo de corrosión se puede apreciar frecuentemente en aleaciones con fases de diferente composición.

Las fases al tener distinta composición, también se comportaran de forma distinta ante el medio agresivo, originándose el ataque sobre alguna de ellas. Se considera un mecanismo intermedio entre corrosión uniforme y corrosión por picadura.

- Corrosión por picadura.

El ataque producido en este caso es muy localizado, dándose en zonas puntuales de la superficie propagándose hacia el interior del metal con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser alta. En este mecanismo la picadura actúa de ánodo, dándose la reducción de la superficie. La corrosión por picadura es muy peligrosa ya que afecta solamente al 1-2 % de la superficie del material, pero en ocasiones provoca graves defectos en el material, dejándolo fuera de servicio.

Este mecanismo es típico de materiales con heterogeneidades y de materiales pasivables en los que se ha producido una pérdida de la película pasiva<sup>(5, 6 y 7)</sup>.

- Corrosión por resquicio

Este tipo de corrosión es típico de zonas de solape, uniones, intersticios, zonas roscadas, y en general todas aquellas zonas que están mal aireadas. Normalmente se da en estas zonas porque en ellas se puede producir una diferencia de concentración de  $O_2$ , entre el resquicio y el medio próximo. Produciéndose pilas de aireación diferencial, como consecuencia de tener distintas presiones parciales de oxígeno en distintas zonas de la superficie.

En este mecanismo, actúa como ánodo la zona de menor contenido en  $O_2$  (el resquicio, cavidad, etc), y el resto del metal será el cátodo .

- Corrosión intergranular

Consiste en la disolución de fases que se localizan principalmente en el límite de grano, donde ha habido un cambio de composición o estructura. Esto hace que sea un tipo de corrosión grave, ya que se pierde la coherencia entre granos y el material reduce los valores de sus características mecánicas habituales.

Este mecanismo es característico de aleaciones de especial interés industrial como aceros inoxidable, aleaciones de Ni-Cr ó aleaciones endurecidas por precipitación, sobre todo las que llevan cobre como aleante.

- Corrosión bajo tensión.

Este fenómeno de corrosión se suele dar en aleaciones que han estado sometidas a tensiones mecánicas, en presencia de un medio agresivo. Es típico la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión.

Este tipo de corrosión se puede llamar “corrosión-fatiga”, cuando la tensión aplicada es cíclica. De cualquier forma este mecanismo produce grietas en el material que producen la rotura de éste a tiempos cortos.

### ▪ Corrosión por erosión.

Se produce al combinarse dos fenómenos, la corrosión y la acción abrasiva. Se suele dar en conducciones de fluidos, y se agrava cuando en los fluidos hay arrastre de sólidos, la velocidad es elevada y existe agitación. Este tipo de mecanismo se produce con mayor gravedad en materiales pasivados, ya que la abrasión erosiona la película pasiva dejando al descubierto la superficie metálica y dando lugar a una pila activa-pasiva<sup>(3, 4 y 6)</sup>.

### 2.2.2.- Corrosión en aluminio y sus aleaciones.

El aluminio es un metal muy activo con un potencial  $E = -1.66 \text{ V}$  (25 °C). Sin embargo el aluminio se protege de forma natural y espontánea formando una capa de óxido de aluminio de un espesor de 20 a 100 Å. Esta capa de óxido se forma con la presencia del  $\text{O}_2$  atmosférico y es bastante estable ya que en caso de que se rompa, es posible su regeneración en la mayoría de ambientes<sup>(5 y 7)</sup>.

La resistencia a la corrosión del aluminio y sus aleaciones esta íntimamente relacionada con la estabilidad de la película de óxido formada. Los factores principales que influyen en la estabilidad de la capa son: pH (entre 4 y 8,5), la temperatura y la presencia de sustancias que puedan formar complejos solubles o sales insolubles con el aluminio<sup>(8 y 9)</sup>.

De modo que cualquier factor que mejore la integridad y adherencia de la película de óxido, mejorara la resistencia a la corrosión del aluminio.

En el aluminio, al ser un material pasivable, es más frecuente el deterioro local de la capa pasiva que la pérdida del estado pasivo en toda la superficie. Tal comportamiento genera formas típicas de corrosión que afectan a una mínima parte de la superficie metálica, dando lugar a penetraciones considerables sin apenas pérdida de masa. Estas características hacen que sea extremadamente peligrosa, ya que sólo se detectan cuando se ha producido el daño y por tanto no es posible tomar medidas preventivas.

Los fenómenos corrosivos más importantes que se dan por tanto en el aluminio son:

A. Corrosión por picadura.

B. Corrosión en resquicio.

Otros mecanismos de corrosión que se dan en el aluminio de forma mas minoritaria y por tanto menos graves que los ya mencionados son: Corrosión intergranular y corrosión bajo tensión<sup>(10)</sup>.

A continuación se procederá a contar de forma mas detallada los dos mecanismos fundamentales de corrosión en al aluminio.

### A. Corrosión por Picadura

Es el mecanismo más frecuente y peligroso que se da en el aluminio y sus aleaciones. La causa fundamental para que se dé es la presencia de iones halogenados, principalmente el ion  $\text{Cl}^-$ . Estos iones atacan la capa pasiva en las partes deformadas y donde existen imperfecciones, de forma que impiden la repasivación y generan zonas donde el aluminio queda al descubierto, dándose por tanto las condiciones idóneas para que se de la corrosión por picadura. El mecanismo del crecimiento de la picadura se muestra en la figura 4.

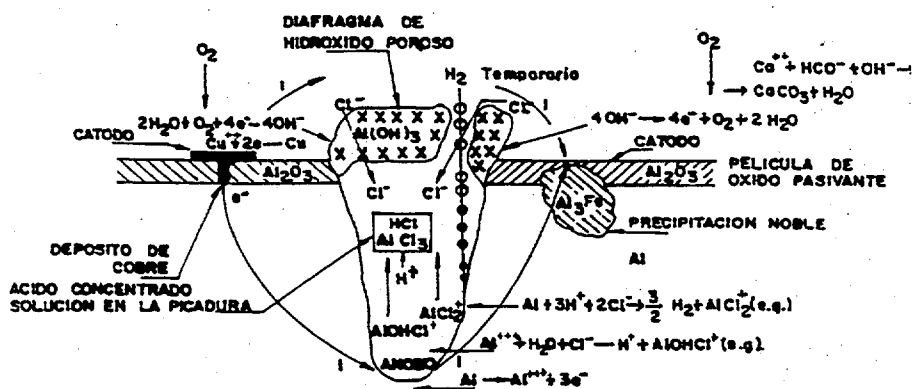


Figura 4. Mecanismo de corrosión por picadura en el aluminio

Este tipo de corrosión es muy agresivo y peligroso, ya que en poco tiempo, es capaz de perforar el material. Esta rapidez se debe a que el proceso de corrosión se da en áreas muy pequeñas y de baja protección, frente a las zonas catódicas mucho más grandes (resto de la superficie). Esto provoca que la densidad de corriente sea muy alta y que se forme y avance la picadura.

En ocasiones se produce una hidrólisis del medio, formando hidróxidos insolubles, que en ocasiones taponan la picadura, favoreciendo aún más el avance de la picadura hacia el interior del metal. En la formación de la picadura, se acidifica el medio, esta variación del pH, favorece el aumento de la velocidad de corrosión.

Por otro lado al actuar en zonas muy pequeñas, son difíciles de detectar ya sea de forma visual o por diferencia de pesada, cuando se pueda realizar.

El poder de penetración en el material, junto con la dificultad para ser detectadas, es lo que hacen que este tipo de corrosión sea tan peligrosa.



Los casos de corrosión por picadura tienen lugar debido a heterogeneidades, ya sean en la superficie del metal ó en el electrolito. Estos factores que favorecen la formación de picaduras son de dos tipos:

1. Macroscópicos: Cualquier discontinuidad local en el medio ó el material como:
  - Límites de grano, especialmente sí en su contorno existen precipitados de carburo de cromo.
  - Presencia de inclusiones no metálicas en la superficie del metal.
  - Existencia de superficies metálicas no decapadas suficientemente.
  - Pequeñas microgrietas, imperfecciones del material y discontinuidades.
  - Puntos calientes de la superficie que tienen una pasividad más inestable que las otras.
  - Rugosidad, cuanto más lisa sea la superficie, menos estará sometida al ataque de las picaduras, en igualdad de condiciones.

2. Microscópicas: Se producen en metales que en principio tienen una alta resistencia a la corrosión pero, que en presencia de ciertos aniones la pierden.

Para que se dé la corrosión por picadura se deben dar a la vez diversas causas como son , tipo de ambiente en el que esta inmerso el material y la presencia de las zonas de ataque ya citadas.

En el aluminio a pesar de no presentar heterogeneidades ni los factores ya mencionados, también se puede dar la corrosión por picadura. Se produce por la rotura local de la capa pasiva por efecto de iones agresivos como, por ejemplo, los halógenuros:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ...

Estos iones halógenos son fácilmente deformables, lo que les permite penetrar a través de la estructura reticular de los productos oxidados de la capa pasiva. Esto hace que se distorsione la red y se creen canales de comunicación entre la superficie de la aleación y el medio agresivo. La zona desnuda funciona como ánodo y la región con capa pasiva estable como cátodo<sup>(2)</sup>.

La condición para que suceda la ruptura del estado pasivo está determinada por la combinación de tres parámetros:

- La resistencia intrínseca del material al tipo de corrosión.
- La concentración de la solución agresiva.
- El tipo de iones agresivos.

Se podría esperar que el material se volviera a pasivar. Esto no sucede debido a que los cationes producidos en el proceso de pasivación, son fácilmente hidrolizables, lo que genera una acidificación local de la cavidad. Esta acidez impide que se den las condiciones para la regeneración de la capa

pasiva, aunque las condiciones electroquímicas sean idóneas, y por tanto la corrosión prosigue hacia el interior <sup>(3)</sup>.

Los ambientes típicos capaces de desarrollar la corrosión por picaduras son principalmente el agua marina y en general, las aguas que contienen cloro, sobre todo si están estancadas.

En el fondo de la picadura se manifiesta una acumulación de iones cloruro que permite la formación de cloruros metálicos fácilmente hidrolizables. Esta acumulación, aumenta la acidez de la disolución en el fondo de la picadura (disminuye el pH), acelerando la velocidad de penetración del ataque, mientras que la práctica ausencia de oxígeno en la profundidad de la picadura impide cualquier tentativa de reconstrucción del estado pasivo.

Se puede por tanto concluir que la corrosión por picadura es el resultado de un fallo de la capa pasiva. Las soluciones de ensayo deben ser suficientemente oxidantes para favorecer la pasividad, y el cloruro se presenta como un elemento que rompe la capa pasiva e inicia la corrosión localizada.

#### *B. Corrosión en Resquicio.*

El factor común de aparición y progreso del fenómeno en todos los materiales es la creación y desarrollo de medios localizados distintos al medio general. La grieta ó canal, genera la creación de celdas de aireación diferencial. En el resquicio se consume el oxígeno, mientras que en las zonas aireadas de la superficie tienen acceso inmediato al oxígeno, convirtiéndose pues en zonas catódicas.

Este mecanismo se inicia en materiales pasivables, cuando se produce una liberación de iones metálicos, que genera unas condiciones de acidificación en la fisura como resultado de las reacciones de hidrólisis [2].



Cuando hay un exceso de protones, para que exista la electroneutralidad, los iones cloruro migran y se concentran desde el exterior hacia el interior de la grieta. Cuando la concentración de protones y cloruros es suficientemente alta como para romper la capa pasiva, da comienzo la corrosión en resquicio.

Los factores que afectan en la aparición de la corrosión por resquicio son:

- Tipo de resquicio: Metal-metal, Metal- No metal,...
- Medio agresivo: pH, presencia de Cl<sup>-</sup>, [O<sub>2</sub>],...
- Reacciones electroquímicas.
- Factores metalúrgicos: Tipo de aleación, características de capa pasiva<sup>(6)</sup>.

### 2.2.3.- Soluciones al problema de la corrosión.

La corrosión es un problema que produce pérdidas económicas, ya sea por el mantenimiento que obligan a realizar ó por el fallo de la instalación a largo plazo, en caso de no atajarse el ataque.

Esto promueve que se esté continuamente investigando y mejorando las técnicas que se aplican, para inhibir la corrosión en los distintos materiales estructurales. Entre las técnicas empleadas más frecuentemente, y que mejores resultados están dando se encuentran las siguientes:

#### A. Protección catódica.

Es uno de los métodos más empleados y más importante. Aparte del aluminio, se puede proteger otros metales como acero, cobre, plomo ó latón, entre otros. Este método es empleado en la protección de los mencionados metales, cuando se sitúan enterrados ó en medios acuosos.

Existen dos formas principales de proteger catódicamente:

1.- Protección con corriente impresa: Se conecta el terminal negativo de un rectificador al material, y por otro lado se conecta el terminal positivo a un ánodo auxiliar situado a cierta distancia. Dicho rectificador suministra una corriente continua de bajos voltajes. Esta forma de protección se usa en estructuras enterradas y sumergidas.

2.- Protección con ánodos de sacrificio: Es más deseable este tipo de protección catódica, cuando se trata del aluminio. Lo que se hace es incorporar otro metal más activo que el aluminio, de forma que la corrosión se centrará en el ánodo de metal añadido. El metal usado como ánodo de sacrificio suele ser el Cinc<sup>(5 y 9)</sup>.

#### B. Protección anódica.

Es un método de lucha anticorrosivo más moderno, que se aplica en metales pasivables. Lo que se hace es forzar el desarrollo de películas de pasivación sobre la superficie para protegerlo y separarlo del medio agresivo. Se consigue haciendo pasar por él una corriente anódica suficiente como para mantener el aluminio en zona de pasividad (Proceso de anodizado).

De esta forma se consigue en la superficie una cobertura integral de óxido amorfo de aluminio, mucho más grueso que el formado de forma natural y espontánea. La zona pasivada tendrá dos zonas, la más próxima al metal será una capa no porosa, mientras que la capa más exterior será porosa. En ocasiones se hace un tratamiento hidrotérmico en agua ó en solución de sal del metal, para sellar la capa porosa exterior y así aumentar su valor protector<sup>(10)</sup>.

### C. Recubrimientos.

Lo que se pretende con esta técnica es proteger de la corrosión interponiendo una barrera física entre el material que queremos proteger y el medio agresivo.

En ocasiones estos recubrimientos no sólo actúan como barrera física sino que se les incorpora inhibidores como en el caso de las pinturas, a las que se les añade cinc, haciendo el recubrimiento más activo que el metal base.

Existen un numero ilimitado de recubrimientos, los cuales se pueden agrupar en tres tipos de recubrimientos:

- 1.- Metálicos
- 2.- Inorgánicos y capas de conversión
- 3.-Orgánicos.

Tipos de recubrimiento	Modos de obtención	Campos de aplicación	Observaciones
Metálicos	Inmersión en caliente, proyección, electrodeposición, plaeado. Cementación: calorizado, sherardizado, cromizado, y siliciurizado.	Protección contra la corrosión atmosférica, industria alimentaria, redes de distribución de agua, industria eléctrica, embellecedores, decoración de interiores, recubrimientos refractarios y resistentes a la abrasión...	La continuidad es la característica fundamental de los recubrimientos más nobles que el metal base, que se pica en las discontinuidades: p.e., niquelados o cromados sobre hierro. El espesor y la capacidad de formar capas protectoras son las variables más importantes de los recubrimientos más electronegativos que el metal base, al que protegen catódicamente en las discontinuidades.
Inorgánicos y capas de conversión	Esmaltado, capas de cemento por proyección o centrifugación. Anodizado Fosfatado Cromatado	Aplicaciones decorativas, señales de tráfico, paneles de arquitectura, recubrimientos de tanques, baños y equipos domésticos, depósitos y conducciones de agua. Las capas de conversión, salvo el anodizado de las aleaciones de Al, se suelen emplear sólo como protección temporal o base para pinturas.	Los esmaltes vítreos suelen ser frágiles y difíciles de reparar, resistentes a casi todos los reactivos excepto fluorhídrico, deben ser continuos, sin defectos superficiales. Los recubrimientos de cemento son baratos y con un coeficiente de expansión próximo al del acero.
Orgánicos	Pinturas, lacas, barnices, grasas, aceites, brea, alquitrán, betún. Aplicación a brocha, a pistola, por electroforesis, etc.	Aunque la aplicación más extendida es contra la corrosión atmosférica, el número de sistemas y calidades es tan enorme, que existen soluciones adecuadas para proteger metales sumergidos en muchos medios naturales e industriales.	Pueden proteger por simple exclusión del medio o combinar esta acción con otros mecanismos, como la inhibición o la protección catódica.

**Tabla 4. Tipos de recubrimientos protectores, modos de obtención y campo de aplicación**

Cabe destacar de entre los recubrimientos uno muy novedoso y de reciente aplicación como método de protección contra la corrosión: Recubrimientos mediante la técnica Sol-Gel, el cual será explicado más extensamente, a continuación.

## 2.3 EL PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel, se conoce desde 1846, siendo ya utilizado por el químico francés Jacques Ebelman. Pero su uso y desarrollo se incrementa a partir de 1970.

Esta técnica consiste en la formación de materiales vítreos ó cerámicos a partir de la polimerización química de sus componentes en estado líquido (sol) a baja temperatura. El sol es una suspensión con partículas de 1-100 nm, a las cuales las fuerzas de gravedad nos les afecta, y que están regidas por fuerzas débiles como son las de Van der Waals ó cargas superficiales, lo cual hace imposible que se de la sedimentación.

Si le aumentamos la viscosidad del sol se obtiene un estado gelatinoso (gel), que estará formado por una red de partículas, alcohol y agua. Lo normal es que este gel sea blando y con modulo elástico reducido.

Un calentamiento elevado consigue que este gel origine el vidrio o cerámico consiguiente. Esta temperatura será siempre mucho menor que la necesaria en procesos de fusión convencionales de vidrios ó de tratamientos de polvos cerámicos. En principio, el vidrio ó cerámico resultante puede ser obtenido en diferentes formas: Polvo, esferas, fibras, etc.

### 2.3.1 El Proceso Sol-Gel

En este proceso se usan precursores de alcóxidos metálicos, que forman parte de los compuestos metalorgánicos y con formula química  $M(OR)_n$ , donde cada sigla corresponde:

- $M \rightarrow$  Metal o metaloide.
- $R \rightarrow$  Grupo alquil como  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , etc
- $n \rightarrow$  Es la valencia del átomo del metal.
- 

En el proceso, el paso de sol a estado gel se puede dar a través de dos mecanismos:

#### A. Desestabilización del sol

El proceso puede activarse de dos formas:

1.- Incremento de la temperatura, reduciéndose así la cantidad de liquido por evaporación. Esto provoca una agitación térmica que produce un mayor número de choques entre partículas y su unión superficial.

2.- Adición de un electrolito el cual modifica el pH del sol y reduce la repulsión eléctrica entre partículas.

La transición sol-gel sólo se produce si no existen fuerzas activas que provoquen la coagulación de los agregados (precipitación). Algunos cationes metálicos, particularmente polivalentes, tienden a originar precipitación en lugar de formación de gel.

### B. Hidrólisis y Policondensación de organometálicos.

Este mecanismo es mas utilizado y consta de cuatro etapas:

1.- Homogenización de los diferentes componentes de la solución: Agua, alcohol, y catalizadores.

2.- Reacción de hidrólisis: Esta puede darse de forma parcial o total dependiendo de la velocidad de la reacción y de la cantidad de agua presente así como de la existencia de catalizadores.

3.- Reacción de condensación: El producto de hidrólisis se une al alcóxido añadido, para formar el éter correspondiente.

4.- Calentamiento del gel que origina el oxido vítreo o cerámico, habitualmente se desarrolla en dos pasos:

4.1.- Secado a baja temperatura para eliminar los restos de agua y orgánicos.

4.2.- Tratamiento térmico a elevada temperatura para obtener el enlace químico final.

En el proceso las reacciones de hidrólisis y de condensación pueden ser catalizadas variando el pH. Esto también conlleva la formación de distintos polímeros, ya que un mismo gel dará polímeros distintos, dependiendo si es catalizado de forma ácida ó básica.

Durante el proceso de secado del gel y su conversión a vidrio, se suceden diferentes transformaciones químicas y estructurales:

- Desorción física de agua y disolventes desde las paredes de los microporos .
- Carbonización y combustión de los grupos orgánicos residuales.
- Condensación polimérica.
- Relajación volumétrica.
- Sinterización por flujo viscoso.

El grado de densificación dependerá de las tres últimas transformaciones mencionadas. Mientras que la porosidad del óxido final, depende de las condiciones en que se realice el tratamiento.

El vidrio ó cerámico formado tiene la misma densidad, expansión térmica, índice refractario y características mecánicas que el material de la misma composición obtenido por fusión.

El material resultante del secado de geles catalizados con bases muestra una densidad final muy baja, a diferencia de la catálisis ácida en que la densidad final es mucho mayor, debido a que las partículas formadas son mucho mas pequeñas<sup>(11)</sup>.

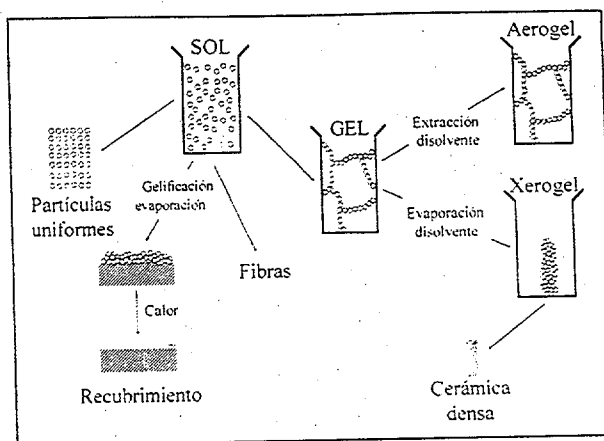


Figura 5. Esquema general de fabricación en el proceso sol-gel

### 2.3.2.- Procesos Sol-Gel de formación de recubrimientos.

Los distintos métodos que existen, se diferencian fundamentalmente en la forma de aplicar la solución de sol-gel sobre el material en cuestión. Se destacan los siguientes métodos, como los mas comúnmente usados:

#### A. Dip-Coating (Inmersión)

En este caso la forma de aplicar la solución sol-gel, es por inmersión del material que se quiera recubrir sobre la disolución en cuestión. Este método consta de varias etapas como muestra la figura 6.

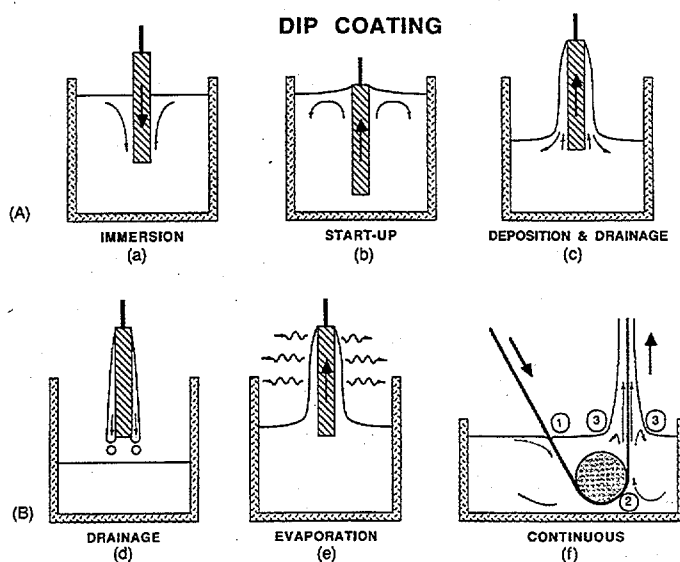


Figura 6. Etapas del método Dip-Coating

De las 6 etapas que muestra la figura 6, la (f) sólo es válida cuando se quiere realizar el recubrimiento de forma continua.

Cabe destacar que la etapa más importante es la (c), que es donde se realiza la deposición del sol-gel sobre el material. En esta etapa la velocidad de extracción es un parámetro fundamental que se debe controlar, teniendo en cuenta que a mayor velocidad de extracción, mayor será el espesor de la película aplicada.

### B. *Spin-Coating*

La forma de aplicar el sol-gel sobre el material en este caso es depositando la solución con el sol-gel sobre el material, y posteriormente se ejerce una fuerza centrífuga. Dicha fuerza centrífuga hace que se reparta el sol-gel por toda la superficie del material.

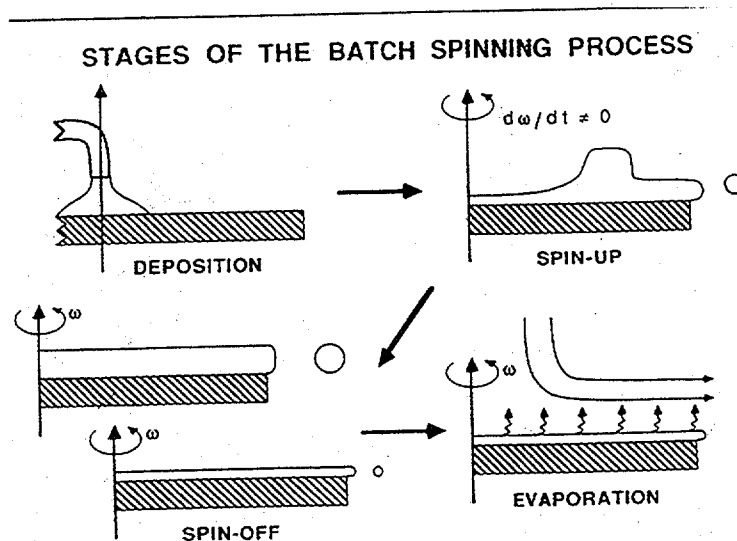


Figura 7. Etapas del método Spin-Coating

En este caso el espesor de la película formada dependerá de la velocidad de giro y por tanto de la fuerza centrífuga aplicada, así como de la viscosidad del sol-gel.



### C. *Spraying*

En esta técnica la forma de aplicar el sol-gel, es pulverizándolo sobre la superficie del material. Es más difícil de controlar el espesor de la película formada, ya que esta no será tan homogénea como en los casos anteriores.

Existen otras técnicas aparte de las ya mencionadas, como son la electroforesis o termoforesis, así como técnicas híbridas de varios métodos. El inconveniente de estas técnicas, es que necesitan equipamientos técnicos y por tanto son potencialmente más caras de realizar<sup>(12)</sup>.

#### 2.3.3.- Método de inmersión. Dip-Coating.

Es la técnica más usada en la aplicación de capas delgadas. La pieza a recubrir se extrae en condiciones estacionarias, de manera que se obtiene una capa de espesor uniforme y controlado.

Cuando se aplica esta técnica sobre un metal, se debe tratar la superficie, para así obtener un buen grado de adherencia. Para ello se recurre al desbaste (sin llegar al pulido), creando así líneas de desbaste que ayudan a que ancle el sol-gel al material cuando se le trata térmicamente.

La película aplicada se someterá a procesos térmicos para la formación del vidrio. Para ello se le somete a un secado donde se eliminan los disolventes del sol-gel (agua ó etanol) y posteriormente se trata a temperaturas entre 400°C y 500°C.

En este tratamiento térmico lo que se consigue es la densificación de la capa aplicada, por tanto según como se realice se obtendrán capas, más ó menos densas. Interesará que el recubrimiento sea lo más denso posible, cuando se use como barrera protectora contra la corrosión.

Por otro lado se deben evitar tiempos de exposición elevados a temperaturas altas, ya que se podrían perder propiedades mecánicas del sustrato, lo cual no suele ser deseado.

El espesor de la capa se puede controlar con bastante precisión, controlando los parámetros de concentración y viscosidad del sol-gel así como la velocidad de extracción. En caso de que queramos tener un mayor espesor de la capa se puede recurrir a la aplicación de multicapas. Puede ser una alternativa a la modificación de la viscosidad ó concentración de la disolución del sol-gel.

Las ventajas que hacen que sea el método más aplicado son:

- Las temperaturas aplicadas no influyen sobre el sustrato ni química, ni mecánicamente.
- La adherencia de la película de vidrio es buena.
- Estabilidad química y térmica.
- Resistencia a la abrasión.
- Economía del proceso para formas simples.

#### 2.3.4.- Aplicaciones.

Existen múltiples aplicaciones de los recubrimientos vítreos, pero cabe destacar tres grandes aplicaciones:

- Ópticas. Estos recubrimientos se hacen para aprovechar las propiedades ópticas del recubrimiento de silicio, como es la realización de recubrimientos antirreflectantes, usados en cristales usados en la construcción de estructuras.
- Electrónicas: Uno de los recubrimientos más usados en este área es el recubrimiento de superconductores de alta temperatura.
- Protectoras: Estos recubrimiento protectores tienen normalmente la función de proteger los metales contra la corrosión, como en este estudio. Este uso se debe a que es un método barato y sencillo que proporciona buenas propiedades anticorrosivas a los metales. Además de proteger este revestimiento puede mejorar las propiedades mecánicas del material lo que le hace aun más interesante.

Aparte de las aplicaciones mencionadas (los usos más frecuentes), se usa también en la producción de películas porosas, como protección de material ortopédico, etc<sup>(12)</sup>.



### **3.- OBJETIVOS.**

### 3.- OBJETIVOS

Los objetivos perseguidos en este estudio son:

- 1.- Desarrollar un sistema de protección contra la corrosión en aleaciones de aluminio.
- 2.- Desarrollar la técnica de recubrimiento por sol-gel "Dip-Coating".
- 3.- Optimización de variables del proceso, con el fin de obtener un recubrimiento homogéneo y protector.
- 4.- Evaluar el comportamiento a la corrosión del material recubierto por sol-gel en NaCl al 3,5 %.
- 5.- Estudio de la homogeneidad y continuidad de los recubrimientos a través de la microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB), antes y después de los ensayos electroquímicos.
- 6.- Estudio de los productos de corrosión formados.

## 4.- METODOLOGÍA.

## 4.- METODOLOGÍA

### 4.1.- Estudio de las variables del proceso.

En el proceso de recubrimiento sol-gel por el método Dip-Coating, se intenta obtener un recubrimiento cerámico en la aleación de aluminio A361, que proteja contra la corrosión. En este proceso las variables que afectan, están relacionadas con las etapas de formación de la película: Composición del sol-gel, espesor de la película, Secado y Curado. En cada una de estas etapas hay variables que nos afectan, y que debemos controlar.

#### 4.1.1.- Composición del sol-gel.

La composición del sol-gel es una variable fundamental en el proceso de recubrimiento por dip-coating. En el proyecto se fijará la composición a un valor fijo, y se le denominará como *sol-gel B*, y tendrá la relación molar :

- 1 mol de TEOS
- 11 moles de Etanol
- 1 mol de HCl 0,1 N (Agua acidulada).

Se elige esta composición de sol-gel por los buenos resultados obtenidos en otros estudios paralelos a este, que usaron esta composición.

#### 4.1.2.- Espesor de la película.

Esta variable está relacionada fundamentalmente con la velocidad de extracción del material de la disolución de sol-gel a la hora de hacer el Dip-Coating. En general, se ha comprobado que a mayor velocidad de extracción mayor es el espesor de la película formada en el material.

El aparato usado para realizar dicho recubrimiento dispone de un regulador de velocidad con 10 posiciones. De las cuales se han elegido dos, la menor y la intermedia, que se corresponden con:

- $V_1 = 10 \text{ cm / min.}$
- $V_2 = 35 \text{ cm / min.}$

#### 4.1.3.- Secado.

En esta etapa se persigue la gelificación del sol depositado sobre el material, de forma que se introduce en una estufa un cierto tiempo a una temperatura dada. Para este proyecto la temperatura escogida es de 100°C. La razón por la que se elige esta temperatura es que existen otros estudios paralelos a este en el que se ha comprobado que esta temperatura da buenos resultados.

La temperatura de secado influye en la velocidad de evaporación del disolvente, por eso se escoge como variable de diseño del proceso. Mientras que el tiempo de secado siempre será el mismo, 1 hora. Con este tiempo se asegura que a las temperaturas dadas, el disolvente se ha evaporado.

#### 4.1.4.- Curado.

Consiste en la formación de la película vítrea sobre el material. Y queda fijado a una temperatura de 500 °C y 1 hora, debido como en otras variables, a la existencia de otros estudios en los que se determinó que esa temperatura de 500 °C es un buen valor.

#### 4.1.5.- Número de capas aplicadas.

Esta variable esta íntimamente relacionada con el espesor de la película aplicada. Es una forma de dar más espesor, pero en aplicaciones sucesivas. De esta forma se evita que la capa se agriete por un exceso de espesor.

Habrán dos formas de aplicar la doble capa:

A. *“Ciclo completo”*: Se repite el paso de secado y curado en cada una de las capas aplicadas.

B. *“Doble secado”*: “Lo que se hace es dar la primera capa, y se seca para dar la segunda capa. Una vez dada esa segunda capa se procede a completar el ciclo, secando y curando la pieza.

#### 4.2.- Descripción de material de partida.

En este proyecto el material usado es la aleación de aluminio A361, la cual se recubrirá con SiO<sub>2</sub> a través de proceso sol-gel denominado Dip-Coating.

Esta aleación de aluminio está fabricada por colada, y su composición química en % en masa es la que se muestra en la tabla 5:

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr	Al
10	0.43	< 0.1	0.5	0.35	-----	----	< 0.1	----	----	resto

Tabla 5. Composición porcentual de la aleación de aluminio A361

#### **4.3.- Preparación de las muestras.**

Lo primero que se hace es un corte del lingote de la aleación, con el fin de obtener chapas de la aleación A361 de unas dimensiones determinadas. Las piezas obtenidas tras el corte son de dos tipos:

1.- 35 x 24,5 x 3 (mm).

2.- 22,8 x 17 x 3,1 (mm).

Una vez que se tienen piezas de tamaño determinado hay que realizar siempre una preparación de las muestras, con objeto de tener una superficie con un relieve determinado y "rugoso" para mejorar el posterior anclaje del sol-gel.

Esta preparación superficial consiste en la eliminación de las imperfecciones, para ello se utilizan papeles abrasivos de SiC, con distinta granulometría. En este proyecto se usaron papeles de: 120, 320 y 600  $\mu\text{m}$ .

La forma de realizar el desbaste es apoyando el papel de desbaste sobre una superficie lo más plana posible, como por ejemplo un trozo de vidrio. Posteriormente se moja la superficie del papel abrasivo, con el fin de que haga de líquido lubricante y arrastre las partículas desprendidas de SiC.

Se toma la pieza que se va a desbastar y se frota sobre el papel abrasivo, siempre en la misma dirección y procurando que la fuerza con la que se frota sea siempre la misma. Se continúa el proceso de desbaste hasta que todas las líneas de desbaste de la pieza correspondan al papel de desbaste usado, y tengan la misma dirección. Este paso se realizará en todas las caras de la pieza.

Para pasar al siguiente papel hay que limpiar la superficie con agua y jabón para eliminar las partículas del papel abrasivo que hayan podido quedar sobre la superficie de la muestra. Luego se limpia con alcohol para eliminar los restos de agua que haya sobre la muestra, y se seca con una corriente de aire caliente. Una vez hecho esto, se pasa al siguiente papel de desbaste.

Cada vez que se cambia de papel de desbaste es conveniente que la dirección de las nuevas líneas de desbaste sean perpendiculares a las anteriores, para así poder observar mejor cuando debemos dejar de desbastar la superficie. Esto se consigue girando 90° la superficie de la muestra.

El orden en los papeles de desbaste será desde el papel con partículas de SiC más gruesas a las más finas: 120  $\rightarrow$  320  $\rightarrow$  600.



#### 4.4.- Preparación del recubrimiento.

##### 4.4.1.- Preparación de la solución.

La solución usada para realizar el recubrimiento de SiO<sub>2</sub>, es una solución a la que denominaremos **B**, en la cual se ha utilizado como alcóxido el tetraetilortosilicato (TEOS) al 98 % , etanol (98 %) y agua acidulada.

Dicha solución tiene una relación molar de 1/11/1, en TEOS, etanol y agua acidulada (HCl 0.1 N), respectivamente.

Para calcular la cantidad de cada reactivo, hay que tener en cuenta las características de los reactivos que se exponen en la siguiente tabla:

COMPONENTE	REACTIVO	PESO MOLECULAR	DENSIDAD
Alcóxido	TEOS	288,33 g/mol	0,93 g/ mL
Agua acidulada	Agua	18 g/mol	1,0 g/mol
Alcohol	Etanol	178,31 g/mol	0,79 g/mol

Tabla 6. Propiedades de los reactivos usados en la preparación del sol-gel B

A partir de estos datos se realizan los cálculos para obtener los mL que debemos añadir de cada uno de los reactivos de manera que se cumplan la proporciones molares fijadas para realizar la solución B. Para la preparación de 50 mL, se obtienen las siguientes cantidades:

TEOS ----- 12,68 mL.

Etanol ----- 36,30 mL.

Agua acidulada ----- 1,02 mL.

La preparación del sol se realiza siguiendo la siguiente secuencia:

- 1.- Añadir en un vaso de precipitados la cantidad correspondiente de TEOS y comenzar a agitar, con un agitador magnético.
- 2.- Posteriormente se añade el etanol y se prosigue mezclando con el agitador magnético durante 5 minutos.
- 3.- Se baja un poco la velocidad de agitación trascurrido los 5 minutos y se añade el agua acidulada gota a gota con la ayuda de una pipeta Pasteur.
- 4.- Dejar agitando la mezcla durante 2 horas.
- 5.- Una vez terminada la agitación se debe dejar reposar 30 minutos antes de usarla en el Dip- Coating.

#### 4.4.2.- Preparación del recubrimiento.

El recubrimiento se realiza partiendo de la técnica sol-gel Dip-Coating, para ello se usa el aparato de la figura 8. Con este aparato controlaremos la velocidad de extracción.

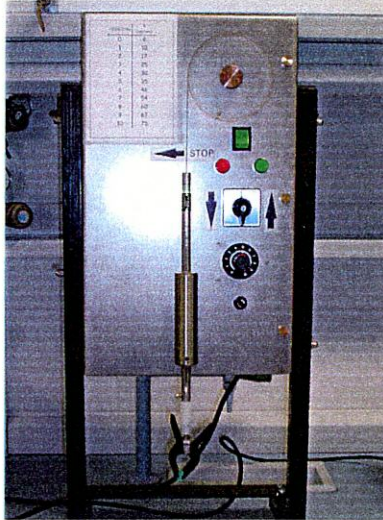


Figura 8. Aparato usado en la inmersión de las muestras

La forma de realizar el recubrimiento es colocando la muestra en una pinza que tiene el aparato y se pone debajo la solución con el sol-gel. Posteriormente se regula la velocidad, en función del ensayo que se realice ( $V_1$  ó  $V_2$ ), y se acciona el botón de inicio de bajada de la pinza de dicho aparato. Se baja la muestra hasta que la solución la cubra casi por completo, y se mantiene durante 1 minuto. Transcurrido ese tiempo se acciona el botón para suba la muestra. Una vez fuera de la solución se mantiene durante dos minutos antes de llevarla al secado.

A continuación se lleva la muestra a una estufa, previamente calentada a la temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora, que es la temperatura que fijamos para el secado en todos los casos. En este paso se debe coger la muestra con pinzas y tocarla lo menos posible.

Pasado ese tiempo se pasa la muestra de la estufa a la mufla que se encuentra a  $500^{\circ}\text{C}$ , donde permanece 1 hora, tras la cual se apagará y se dejara enfriar la muestra dentro, para que así el descenso de temperatura de la muestra sea lo más gradual posible. Así se evitan tensiones producidas por el choque térmico que pueden provocar el agrietamiento del recubrimiento.

#### 4.5.- Ensayos Electroquímicos.

Durante el fenómeno de corrosión se produce un movimiento de partículas cargadas eléctricamente, así como un proceso anódico y catódico, a los cuales les corresponde una intensidad proporcional a la velocidad del fenómeno<sup>(10)</sup>. En estos procesos de corrosión se produce una transferencia de electrones, que nos permite realizar un calculo de la velocidad de corrosión, a través de la medida de la corriente continua.

Los ensayos potenciostáticos de corriente continua, se basan en suministrar un abanico de potenciales a la muestra y medir la respuesta en intensidad que se producen en ese proceso.

#### 4.5.1.- Equipo Experimental.

Estos ensayos se realizan con un Potenciostato de marca AUTOLAB modelo PGSTAT 30, con un amplificador diferencial y todo ello controlado por un ordenador.

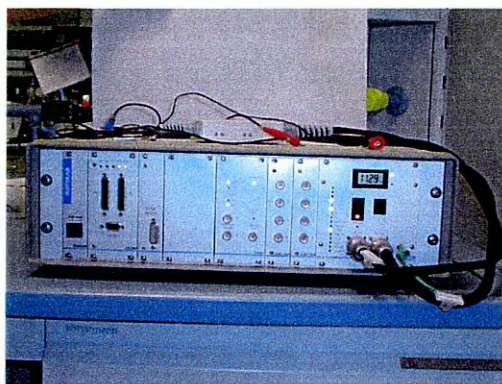


Figura 9. Potenciostato usado en los ensayos electroquímicos

El potenciostato usado se manipula a través de un ordenador, que mediante el software GPES permite realizar los ensayos, registrar los datos obtenidos e incluso calcular alguno de los parámetros relevantes de los ensayos realizados.

#### 4.5.2.- Preparación de la celda electroquímica y del medio de ensayo.

Lo primero que se debe hacer es preparar el medio corrosivo en el que se sumergirán las muestras. Este medio será una disolución acuosa de NaCl al 3,5 %.

A continuación se debe montar la celda electroquímica como indica la figura 10.

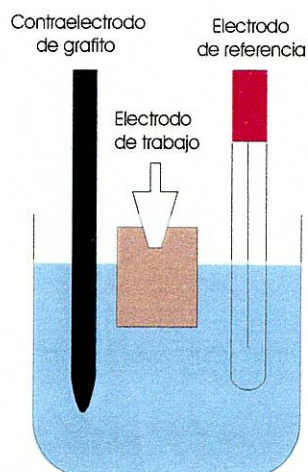
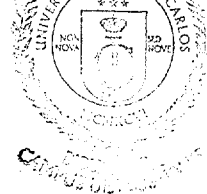


Figura 10. Celda electroquímica usada en los ensayos de corrosión



Los electrodos que constituyen la celda son:

- Electrodo de referencia de Ag/AgCl.
- Contraelectrodo de grafito, nos sirve para cerrar eléctricamente el circuito.
- Electrodo de trabajo, constituido por la muestra (Aleación de Al A361, recubierta por Sol-Gel).

Una vez que se tiene el montaje hecho se realizaran dos ensayos distintos conocidos como Rp y Taffel.

#### 4.5.3.- Ensayo de resistencia de polarización (Rp)

Este ensayo se realiza a cada uno de los recubrimientos realizados. Haciéndose tres ensayos por cada tipo de recubrimiento. Cada uno de los ensayos se realizaran a distinto tiempo de exposición al medio agresivo: 1 hora, 1 día y 3 días.

Pasado el tiempo indicado en cada caso en el medio agresivo, se monta la celda electrolítica como indica la figura 10, y posteriormente se conecta eléctricamente al potencióstato.

Por ultimo se abre el software GPES y se configura para aplicar un barrido de potencial de  $\pm 10$  mV y una velocidad de 1 mV/s.

Cuando finalice el ensayo, el software registra los datos de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la curva de polarización que servirán posteriormente para hallar la velocidad de corrosión y Rp.

#### 4.5.4.- Ensayo de polarización anódica y catódica (Tafel)

En este ensayo, como en el anterior, se realizan tres ensayos para cada tipo de recubrimiento, que corresponden a los tiempos de exposición a los que serán sometidas las piezas: 1 hora, 1 día y 3 días.

En este ensayo (Tafel) se debe configurar el programa GPES para aplicar un barrido de potencial de  $\pm 100$  mV y una velocidad de 1 mV/s.

Cuando finalice el ensayo, el software registra los datos de potencial de circuito abierto (también llamado  $E_{corr}$ ) y la curva de polarización que servirán posteriormente para hallar las pendientes anódica ( $\beta_a$ ) y catódica ( $\beta_c$ ) y la velocidad de corrosión.

#### 4.6.- Cálculo de la velocidad de corrosión.

##### 4.6.1.- Método de resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

Este método se basa en que en el entorno del  $E_{corr}$ , las curvas de polarización, se aproximan a una recta, cuya pendiente se relaciona con la velocidad de corrosión.

Para hallar dicha recta y su pendiente, se impone una pequeña polarización respecto al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de  $\Delta E \pm 10$  mV. En este proceso de polarización se recogerán las variaciones de densidad de corriente ( $\Delta i$ ). Obteniendo una curva de este tipo (Figura 11):

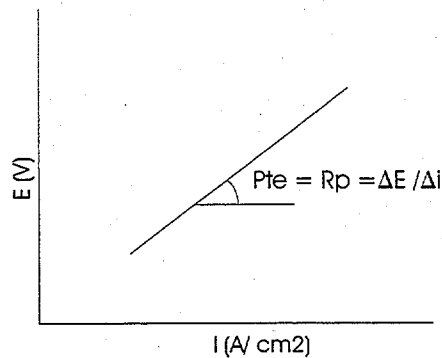


Figura 11. Forma típica de las gráficas de polarización obtenidas con  $R_p$

Como se puede observar de la pendiente se calcula el valor de  $R_p$  ó resistencia de polarización.

Una vez que obtenido el valor de  $R_p$ , junto con los valores de las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica, que hallaremos en el ensayo de polarización anódica y catódica, podremos obtener el valor de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ):

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad [3]$$

Donde B es el valor obtenido de aplicar la ecuación:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c / i}{2,3 \cdot (b_a + b_c / i)} \quad [4]$$

Donde:

$i_{corr}$ : Densidad de corriente de corrosión ( $A/cm^2$ ).

B: Constante de Stern -Geary (V).

$\Delta i$ : Variación de la densidad de corriente ( $A/cm^2$ ).

$\Delta E$ : Variación del potencial (V).

$R_p$ : Resistencia a la polarización ( $\Omega \cdot cm^2$ )

$b_a$ : Pendiente de la rama anódica de la curva Tafel (V).

$b_c$ : Pendiente de la rama catódica de la curva Tafel (V).

Este método tiene la ventaja de que se aplican polarizaciones muy pequeñas, de forma que no se altera prácticamente el electrodo y se puede usar para realizar más determinaciones sobre esa muestra. Además se halla la  $i_{corr}$ , la cual nos permite calcular la velocidad de corrosión aplicando la ley de Faraday, pudiendo así obtener la pérdida de masa ( $g/cm^2$ ) ó expresada como velocidad de penetración (mm/año).

#### 4.6.2.- Método de intersección (Tafel).

Este método también se basa en la aplicación de un potencial sobre la muestra ó electrodo de trabajo. La polarización aplicada es de  $\pm 100$  mV, recogiendo la respuesta de densidad de corriente la cual pasaremos posteriormente a valores logarítmicos ( $\log i_{corr}$ ).

En este método al aplicar polarizaciones suficientemente grandes, la curvas experimentales de polarización responden a la ley de Tafel.

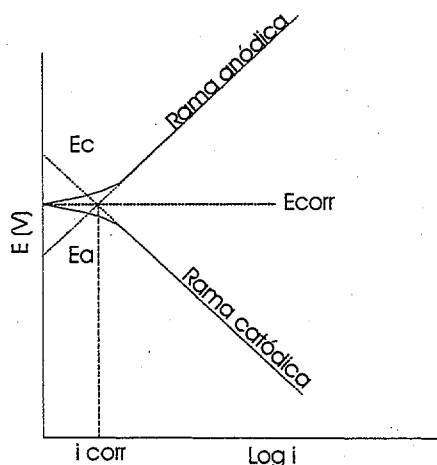


Figura 12. Forma típica de las graficas de polarización obtenidas con Tafel.

De la ecuación general:

$$\eta = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_{corr} + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_a = a + b_a \log i_a \quad [5]$$

Si esta expresión cumple que  $\eta \gg RT/\alpha nF$  o  $-\eta \gg RT/\alpha nF$ , la ecuación general se reduce a las ecuaciones de las semireacciones anódica y catódica, que corresponden con las rectas de Tafel, con las pendientes :

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad [6]$$

$$b_c = \frac{-2.3RT}{\beta nF} \quad [7]$$

Tomando logaritmos de cualquiera de las ecuaciones, se llega a la conocida expresión de Tafel:

$$\log i_a = \log i_{corr} + \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta \quad [8]$$



En este método se necesita realizar un trazado completo de la curva de polarización, lo que implica dos cosas. Por un lado permite realizar un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión. Y por otro lado puede dar lugar a modificaciones del material debido al elevado potencial aplicado.

#### 4.7.- Muestras estudiadas.

En la tabla 7 se enumeran, las muestras estudiadas, con la nomenclatura usada:

NOMBRE	Tiempo de Exposición al medio agresivo	Velocidad de Extracción 1ª capa (cm/min)	Velocidad de Extracción 2ª capa (cm/min)
BV1T11H	1 hora	10	-----
BV1T11D	1 día	10	-----
BV1T13D	3 días	10	-----
BV2T11H	1 hora	35	-----
BV2T11D	1 día	35	-----
BV2T13D	3 días	35	-----
2BCV1T11H	1 hora	10	10
2BCV1T11D	1 día	10	10
2BCV1T13D	3 días	10	10
2BV1T11H	1 hora	10	10
2BV1T11D	1 día	10	10
2BV1T13D	3 días	10	10
2BCV1V2T11H	1 hora	10	35
2BCV1V2T11D	1 día	10	35
2BCV1V2T13D	3 días	10	35

Tabla 7. Muestras ensayadas.

La interpretación de la nomenclatura usada es la siguiente:

- 2: Indica si se le ha realizado doble capa.
- C: Indica si se realizó en cada una de las capas el tratamiento térmico completo

(Estufa y Mufla)

- B: Sol-gel con relación molar 1/11/1.
- V<sub>1</sub> : Velocidad de extracción de 10 cm /min y V<sub>2</sub> : 35 cm/min.
- T<sub>1</sub> : Temperatura de secado de 100 °C.
- 1H : Indica que se ha tenido en vaso con solución salina 1 hora antes de realizar el

ensayo electroquímico.

En caso de que sea doble capa y sólo se refleje una velocidad de extracción, esto indica que la velocidad de extracción en las dos capas es la misma.

#### **4.8.- Caracterización microestructural del material, recubrimiento de SiO<sub>2</sub> y de los productos de corrosión.**

Paralelamente a los ensayos electroquímicos, se tomará una pieza a la que no se le haya aplicado ningún recubrimiento, y se procederá a realizar los siguientes pasos para revelar su microestructura.

Primero se realiza un desbaste de una de las caras de la superficie de la pieza. Para ello se utilizan papeles de SiC de distinta granulometría. Se usan los siguientes papeles y en el orden que se indican: 120 → 360 → 600 → 1200 → 2400.

La forma de realizar el desbaste es la misma que se explicó en el apartado 4.3, siguiendo los mismos pasos. Se debe usar agua en abundancia en el proceso para que arrastre bien todas las partículas desprendidas de SiC, ya que persigue eliminar todas las rayas de la superficie.

Una vez que se ha pasado por todos los papeles se pasará al pulido de la superficie, para lo cual se vuelve a hacer un lavado con jabón y secado con alcohol de la pieza.

En el pulido se usa un paño más suave y que no contiene material abrasivo, en este caso habrá que incorporarlo por medio de pasta de diamante, con partículas de 3 μm. Una vez repartida la pasta por todo el paño, este se lubrica con etilenglicol y se frota hasta tener la superficie brillante y libre de arañazos.

Cuando tenemos la muestra pulida podemos proceder al ataque ácido de la superficie y así revelar la microestructura del material. El ácido usado en esta operación es HF al 0,5 %, en donde se sumerge la pieza durante 1 minuto aproximadamente.

Tras el ataque ácido de la superficie se podrá llevar al microscopio óptico, donde se tomarán imágenes de la microestructura del material.

##### **4.8.1.- Microscopia óptica.**

El microscopio óptico empleado para llevar a cabo la observación microscópica es un microscopio LEICA DMR que permite realizar distintos tipos de observaciones como campo claro, campo oscuro y Nomarski. Permite llegar hasta 1600 aumentos en el aire debido a que posee objetivos de 50, 100, 500 y 1000 aumentos y un multiplicador de tamaño de la imagen de hasta 1,6.

Además, el microscopio empleado lleva acoplado un sistema de fotografía automatizado permitiendo realizar fotomicrografías mediante una cámara digital NIKON modelo Coolpix 990. Las fotomicrografías realizadas pueden obtenerse en soporte informático a través del método de adquisición digital de imágenes que también dispone el microscopio.

Con este se trata de observar y hacer fotomicrografías de las probetas recubiertas de sol-gel, antes y después de los ensayos electroquímicos para poder observar así las diferencias.

También se persigue observar los productos de corrosión creados, picaduras y en general cualquier detalle relevante.



#### 4.8.2.- Microscopia electrónica de barrido (MEB). EDX.

Para realizar una observación más profunda de las muestras y de los efectos causados en los ensayos electroquímicos se llevarán las muestras al microscopio electrónico de barrido.

El equipo empleado es un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM) XL30 Philips de última generación, el cual admite el análisis de muestras en condiciones ambientales ó en régimen de alto vacío.

El microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

La microscopía electrónica de barrido consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones. Dicho haz se va moviendo por la superficie de la muestra, barriendo ésta y recogiendo en distintos detectores la radiación que sale de la muestra debido a la interacción electrón-muestra.

Esta radiación procedente de la muestra puede ser de distinta naturaleza: electrones ó radiación X. Dentro de la radiación electrónica podemos distinguir entre los electrones que son arrancados de las nubes atómicas de la muestra (electrones secundarios) al incidir los electrones procedentes de la fuente, y los electrones de dicho haz incidente que rebotan y salen al exterior al chocar con las nubes atómicas de los átomos que contiene la muestra (electrones retrodispersados). Cada uno de estos tipos de electrones son recogidos por el detector correspondiente que lleva dicho nombre, y además proporcionan una información distinta: los electrones secundarios dan información sobre la topografía de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados dan información de los pesos atómicos de los elementos presentes en la muestra analizada.

La radiación X procedente de la muestra da información de la composición de ésta, siendo una herramienta de determinación cuantitativa de los átomos presentes. La técnica se denomina Espectroscopía de Energía Dispersiva (E.D.S.) y posee su detector correspondiente.

El microscopio electrónico utilizado permite dos modos de trabajo distintos:

- *El modo a vacío tradicional:* tanto la columna por la que viajan los electrones hacia la muestra, como la cámara que contiene a ésta, se encuentran a vacío. En este modo de trabajo, la muestra debe ser conductora. De no ser así, se debe hacer conductora, recubriendo la superficie de ésta de una fina capa de oro o de grafito.
- *El modo ambiental:* la columna permanece a vacío, mientras la cámara que aloja la muestra está a presión atmosférica en una atmósfera húmeda. Este modo permite trabajar con muestras no conductoras (cerámicos, muestras biológicas, etc.).

## **5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

## 5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 5.1.- Caracterización del material de partida.

Como se indicó en la metodología se procede a caracterizar el material mediante microscopía óptica. En este proceso, se realizan fotos con el microscopio óptico a varios aumentos antes y después del ataque con ácido para revelar la microestructura de la aleación A361.

#### 5.1.1.- Estudio antes del ataque ácido.

Las fotos que se exponen a continuación se realizaron a 50, 100 y 200 aumentos, y en ellas se puede observar la microestructura de la aleación antes del ataque:

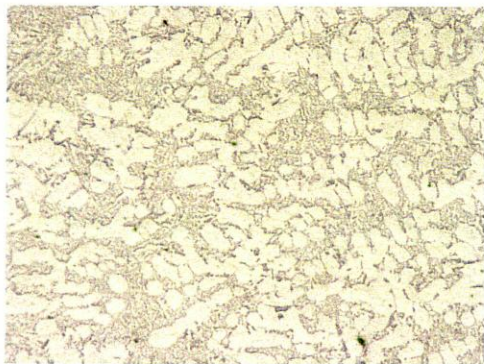


Figura 13. Aleación A361 pulida. 50 X

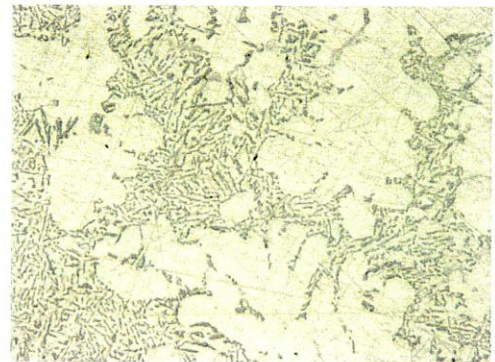


Figura 14. Aleación A361 pulida. 100 X

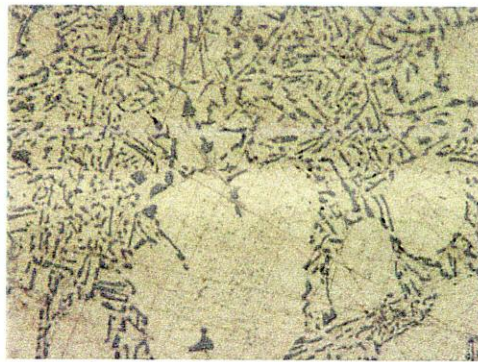


Figura 15. Aleación A361 pulida. 200 X

Como se observa en las figuras 13 a 15, antes de realizar el ataque ácido, y con tan sólo un pulido el material, se observa ya su microestructura.

Lo primero que se puede decir es que se aprecia porosidad (oclusiones) en la figura 13, esto se debe a que el material es de colada. Estas oclusiones se producen cuando se quedan gases atrapados durante la solidificación del material.



En general se aprecia, una microestructura dendrítica rodeada del eutéctico laminar Al-Si. Formándose así una matriz de aluminio con placas alargadas de Si. Donde las zonas claras corresponden al aluminio, mientras que las grises y alargadas son principalmente silicio.

Además las fases están muy desordenadas por todo el material, lo cual esta relacionado con que sea material de colada. El rápido enfriamiento que sufre este tipo de aleaciones, impide la ordenación de las estructuras que lo componen.

### 5.1.2.- Estudio después del ataque ácido.

A continuación se presentan las fotos tomadas a 50, 100 y 200 aumentos de la aleación de aluminio A361, pero ya pulida y atacada con HF al 0,5 % (figuras de 16-18).

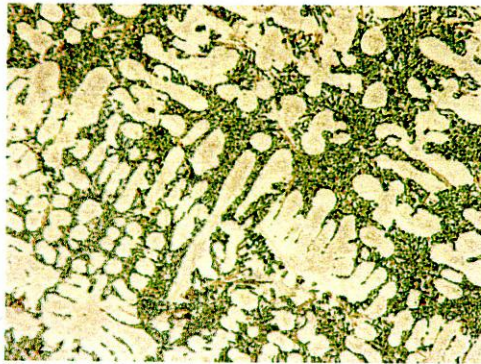


Figura 16. Aleación A361 atacada con ácido. 50 X

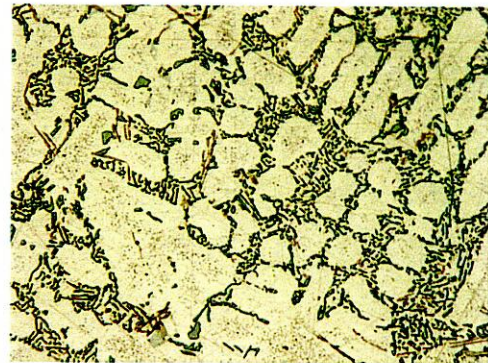


Figura 17. Aleación A361 atacada con ácido. 100 X



Figura 18. Aleación A361 atacada con ácido. 200 X

El ataque de la aleación con HF revela mas nítidamente la microestructura del material coloreando en tonos verdosos el Si, y los intermetálicos (AlFeSi) en tonos marrones. El intermetálico se denominan AlFeSi, debido a que está compuesto de aluminio, hierro y silicio. En estas aleaciones se intenta minimizar la cantidad de hierro, añadiendo Mn, evitando así en la medida de lo posible que se formen los intermetálicos AlFeSi.



### 5.2.- Caracterización del recubrimiento.

A todas las muestras se les realizaron fotos, con el fin de examinar el recubrimiento de cada una de las series, antes de realizar los ensayos de corrosión. Las fotos se realizaron con el microscopio óptico y a varios aumentos, aunque sólo se muestran las fotos mas relevantes en cada caso.

#### 5.1.2.- Serie BV1T1.

En las figuras 19 y 20 se muestra la morfología de la superficie del material recubierto con una sola capa y velocidad de extracción V1 (10 cm/min):

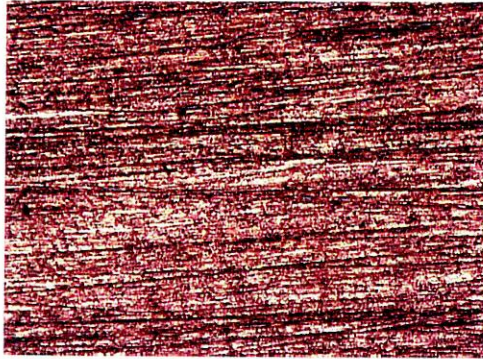


Figura 19. Recubrimiento de BV1T11D . 50 X

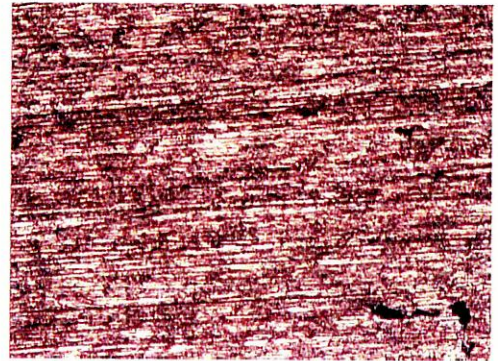


Figura 20. Recubrimiento de BV1T11D. 50 X

Ambas fotos están realizadas en la zona central. En ellas se puede observar que se ha recubierto totalmente y una forma homogénea toda la superficie, solo se observa un hueco sin recubrir, en la foto 20, debido a las oclusiones que contiene la aleación.

En general se puede decir que el recubrimiento es apto y que ha tenido un buen anclaje en el material, cosa que se aprecia en las líneas de desbaste, donde se observa una acumulación de sol-gel mayor.

#### 5.2.2.- Serie BV2T1.

El recubrimiento de esta serie es monocapa, realizado a una velocidad de extracción de V2 (35 cm/min). Las figuras 21 y 22, muestran dicho recubrimiento antes de ser ensayado:

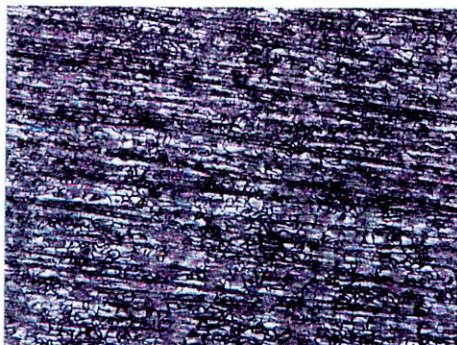


Figura 21. Recubrimiento de BV2T11D. 50 X

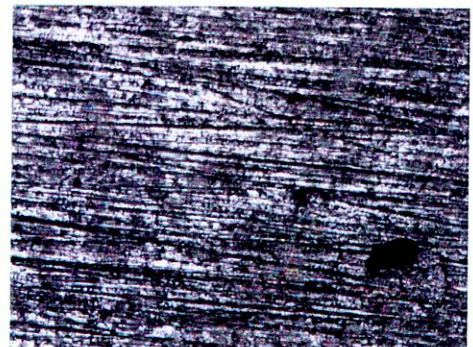


Foto 22. Recubrimiento de BV2T11D. 50 X



En las fotos 21 y 22 se aprecia como el recubrimiento se ha agrietado, formando una estructura discontinua por toda la superficie del material. Esto puede deberse a que al realizar el método de dip-coating, la velocidad de extracción fue mayor que en el caso anterior ( BV1T1).

El objetivo de aumentar la velocidad de extracción era para conseguir un mayor espesor del recubrimiento. Pero como se ha comprobado al usar una velocidad de extracción mayor se consigue un recubrimiento parcialmente agrietado. Este agrietamiento puede deberse a que en la fase de evaporación se formen canales, que deriven en grietas debido a las dilataciones producidas en el proceso térmico. Estas tensiones serán mayores que en el caso anterior al tener un mayor espesor de recubrimiento.

### 5.2.3.- Serie 2BV1T1.

Las condiciones usadas en este caso, para la realización del recubrimiento fue la velocidad de extracción que mejor resultado ha dado V1 (10 cm/min), y un proceso de doble capa, para aumentar el espesor. La figuras 23 y 24 muestran los resultados obtenidos:

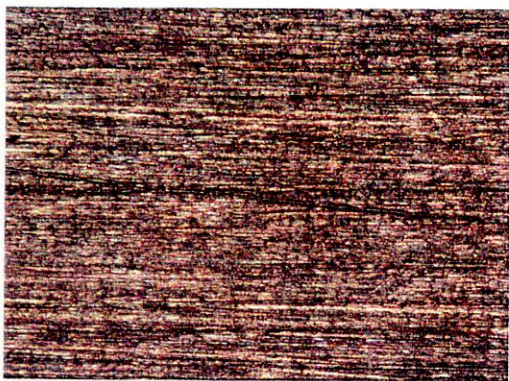


Figura 23. Recubrimiento de 2BV1T13D. 50 X

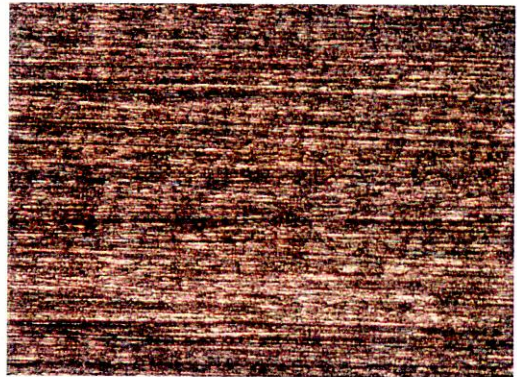


Figura 24. Recubrimiento de 2BV1T13D. 50 X

En ambas fotos no se aprecian grietas, ni ningún defecto destacable, siendo un recubrimiento bastante homogéneo. En esta serie se ha conseguido aumentar el espesor del recubrimiento haciendo doble capa. De esta forma se evita el agrietamiento ocurrido en la serie BV2T1, en el que se intentaba dar todo el espesor de una vez. El tratamiento térmico usado en este caso comprende un secado de la primera capa, y un secado y curado de la segunda capa.



#### 5.2.4.- Serie 2BCV1T1.

Esta serie solo se diferencia en la anterior en el proceso térmico usado, ya que la velocidad de extracción utilizada para las dos capas aplicadas es de V1 (10 cm/min). Obteniéndose los resultados que indican las figuras 25 y 26:

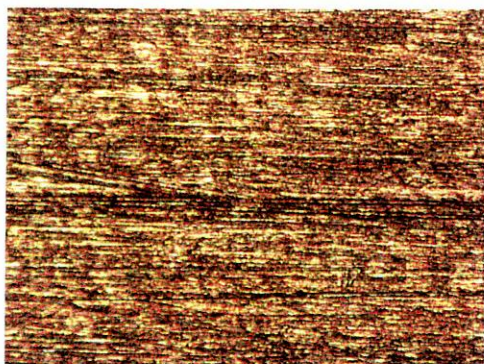


Foto 25. Recubrimiento de 2BCV1T1ID. 50 X

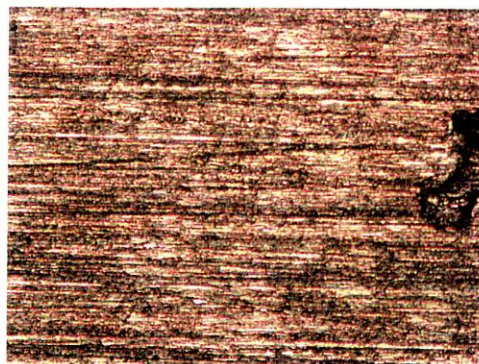


Foto 26. Recubrimiento de 2BCV1T1ID. 50 X

En este caso al igual que en el anterior también se ha conseguido obtener un recubrimiento homogéneo y de mayor espesor. El tratamiento térmico en este caso ha sido un secado y curado de cada una de las capas aplicadas.

#### 5.2.5.- Serie 2BCV1V2T1.

En esta última serie se realizó también un recubrimiento de doble capa, pero en este caso la velocidad de extracción de la primera capa se realizó a V1 (10 cm/min) y la segunda capa a V2 (35 cm/min). Intentando ampliar aun más el espesor del recubrimiento. El resultado se muestra en las fotos 27 y 28.

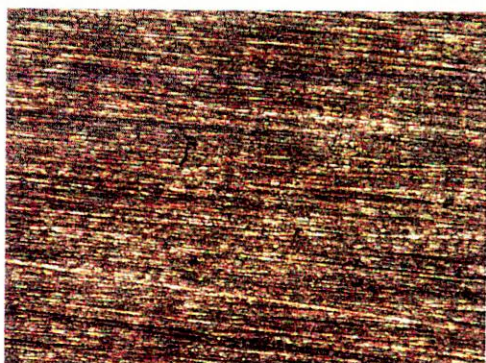


Foto 27. Recubrimiento de 2BCV1V2T1ID. 50 X

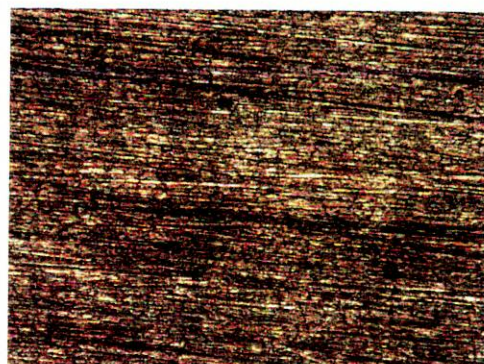


Foto 28. Recubrimiento de 2BCV1V2T1ID. 50 X

Como se puede ver, en este caso, también se consiguió tener un recubrimiento homogéneo y aparentemente sin grietas. Por lo tanto se ha obtenido por este método el recubrimiento de mayor espesor y sin que tenga grietas.

El proceso térmico usado en este caso fue secado y curado en cada una de las capas aplicadas, al igual que la serie anteriormente explicada.

### 5.3.- Ensayos electroquímicos.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos, donde se compararan los resultados de las series con una sola capa y las obtenidas en las series con doble capa.

#### 5.3.1.- Variación del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ).

En la figura 29, se muestra gráficamente la variación de  $E_{corr}$  con el tiempo, en las series con una sola capa, pudiéndose ver la diferencia en el  $E_{corr}$ , según la velocidad de extracción usada:

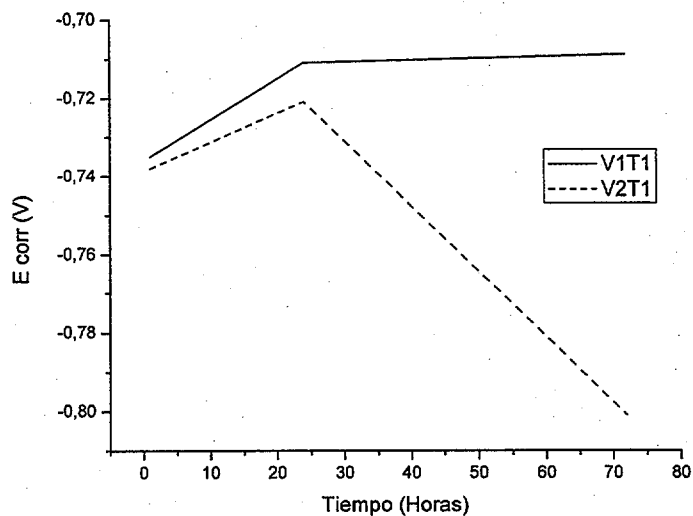


Figura 29. Variación del  $E_{corr}$  Vs tiempo en las series de una sola capa en NaCl al 3,5%

Se observa como para la serie en la que se usó la velocidad de extracción V1, el  $E_{corr}$  permanece prácticamente constante con el tiempo de inmersión, a partir de 1 día. Mientras que para la velocidad de extracción V2, el  $E_{corr}$  disminuye hacia valores de potenciales más activos a partir también de 1 día de exposición en 3,5 % de NaCl.

Al disminuir la velocidad de extracción el  $E_{corr}$  tiende hacia valores de potencial más nobles (más positivos), lo que significa que el recubrimiento obtenido aísla al material del medio agresivo.



La siguiente grafica (figura 30), se corresponde a la que nos representa los datos hallados de Ecorr frente al tiempo en las muestras multicapa:

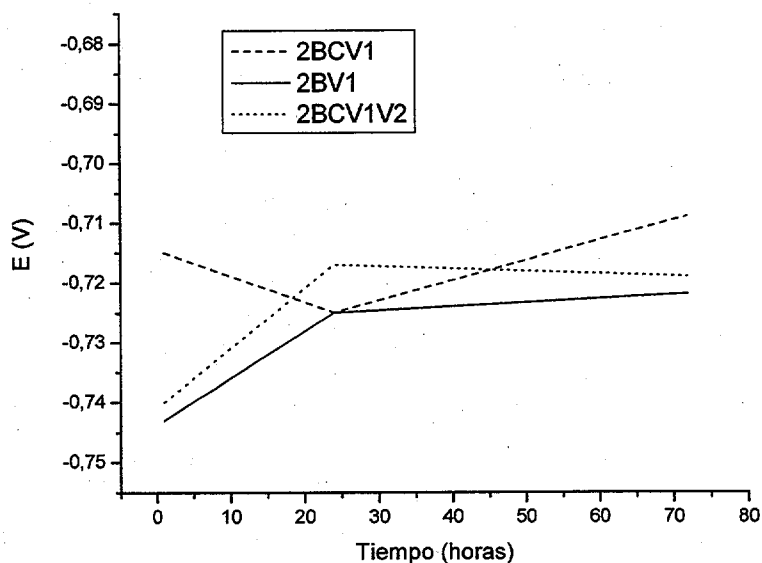


Figura 30. Variación del Ecorr Vs tiempo en las series de doble capa en NaCl al 3,5 %

En la figura 30, se observa como el Ecorr a tiempos pequeños, es ligeramente más positivo (más noble) en el caso de la serie 2BCV1. Pero a medida que pasa el tiempo de exposición todas las series se igualan, obteniéndose potenciales muy parecidos. Los Ecorr hallados en todas las series oscilan entre  $-0,710$  y  $-0,725$  V, una vez que el tiempo de exposición en NaCl al 3,5 %, pasa de 1 día.

Estos potenciales hallados en todas las series multicapa son muy similares a los hallados en la muestra monocapa, en la que se uso una velocidad de extracción V1 (10 cm/min). Por lo que se deduce que en este caso los recubrimiento conseguidos también aíslan frente al medio, como ocurría con esta serie monocapa.

### 5.3.2.- Variación de Rp.

Usando el método de resistencia de polarización, explicado en la metodología se calcula Rp. Se pondrá como ejemplo el calculo en una de las muestras (2BCV1V2T11D). La curva E(V) Vs i(A/cm<sup>2</sup>) obtenida en el ensayo de polarización lineal se muestra en la figura 31.

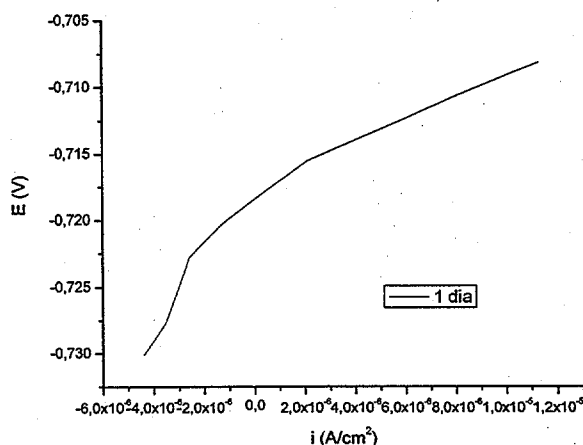


Figura 31. Representación de los valores obtenidos al realizar el ensayo de resistencia a la polarización en la muestra 2BCV1V2T11D

En este caso, el E<sub>corr</sub> es de -0.720 V, por lo que se toman los puntos alrededor de este valor y se realiza una regresión lineal de esa zona. Así se obtendrá del valor de la pendiente Rp (Ohm/cm<sup>2</sup>).

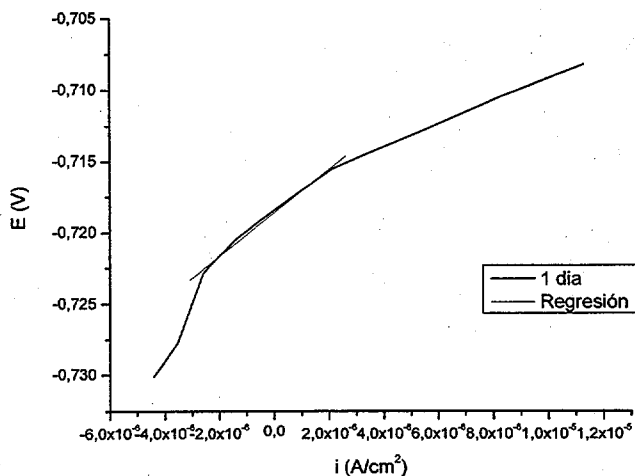


Figura 32. Representación de la regresión lineal en la muestra 2BCV1V2T11D

De esta forma se obtiene el valor de Rp para cada una de las muestras y se procede a representar dicho valor frente al tiempo en cada una de las series.

A continuación se representa la variación de  $R_p$  con el tiempo, tanto como para las series con una sola capa como para las multicapa.

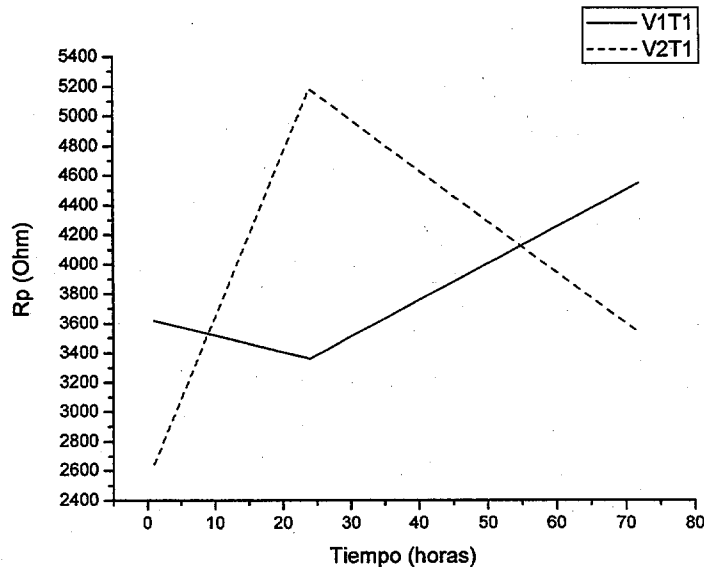


Figura 33. Variación de  $R_p$  Vs Tiempo en recubrimientos monocapa en NaCl al 3,5 %

El valor de  $R_p$  nos da una idea del proceso de corrosión, ya que al aumentar el valor de  $R_p$ , la velocidad de corrosión desciende. De forma que se puede observar que las tendencias de las series monocapa son opuestas (figura 33). En la serie que uso la velocidad de extracción V2, se observa que en un principio aumento mucho, pero que seguidamente también desciende de forma pronunciada. Por lo que se puede decir que tiene dos etapas, una inicial en la que la velocidad de corrosión es pequeña (al aumentar  $R_p$ ), y otra etapa con velocidad de corrosión en ascenso (al disminuir  $R_p$ ).

El caso de la serie que uso V1 como velocidad de extracción, la explicación sería la siguiente: Al principio la  $R_p$  baja ligeramente, para luego ascender de forma más pronunciada, de forma que inicialmente suponemos una velocidad de corrosión en ligero ascenso y al final una velocidad de corrosión en descenso

Los valores obtenidos nos indican lo mismo que lo hallado en el apartado A, donde el comportamiento de la serie que uso V1 era mejor que el obtenido en la serie que uso V2. Esto se debe a que la velocidad de corrosión es superior y los  $E_{corr}$  más activos en el caso de haber usado V2.

En la siguiente grafica (Figura 34), se representa el valor de Rp frente al tiempo, pero para las series multicapa.

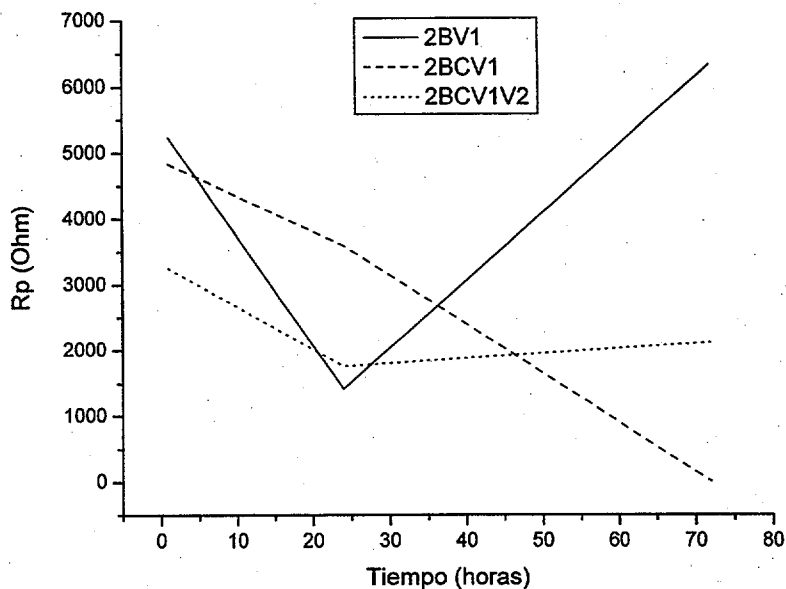


Figura 34. Variación de Rp Vs Tiempo en recubrimientos monocapa en NaCl al 3,5 %

A primera vista se puede observar que cada una de las series han tenido un comportamiento distinto.

En el caso de la serie 2BV1, hay dos cambios bruscos en la tendencia de Rp. En primer lugar un descenso pronunciado del valor de Rp y tras 1 día se produce un aumento también muy pronunciado. Esto se traduce en que en un principio había un aumento grande de la velocidad de corrosión, pero que pasado 1 día empezó a descender bruscamente. Sin embargo en el caso de 2BCV1, la tendencia es muy clara, en descenso paulatino del valor de Rp. Lo cual indica que la velocidad de corrosión a lo largo del tiempo va aumentando. Y por ultimo en la serie 2BCV1V2, al principio hay un ligero descenso de Rp (aumento de la velocidad de corrosión). Mientras que al llegar a un día el valor de Rp se estabiliza.

El comportamiento de las series 2BV1 y 2BCV1, está ligado a los productos de corrosión formados, y que serán explicados en el apartado 5.1.3. Los productos de corrosión taponan las picaduras, inhibiendo parcialmente el proceso de corrosión, y haciendo que la velocidad de corrosión en vez de aumentar (como estaba ocurriendo), tienda a disminuir. En el caso de 2BV1 ese descenso se hace de forma más brusca, ya que el recubrimiento tiene un carácter menos protector y forma rápidamente productos de corrosión, mientras que en la serie 2BCV1, se forman más moderadamente.

### 5.3.3.- Polarización anódica y catódica (Tafel).

En este apartado se representaran las graficas obtenidas en el ensayo electroquímico de polarización anódica y catódica, para cada una de las series realizadas, a los diferentes tiempos de inmersión en NaCl al 3,5 %.

La variación de la curvas de polarización anódica y catódica con el tiempo de inmersión correspondientes a la serie BV1T1 en NaCl al 3,5%, se muestra en la figura 35.

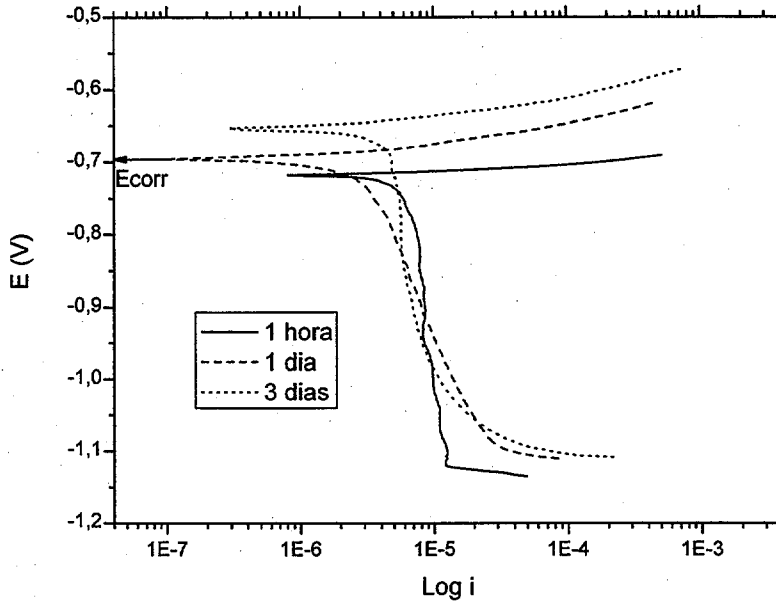


Figura 35. Gráfica de polarización anódica y catódica para la serie BV1T1

En la figura 36 se representa la misma gráfica, pero para la otra serie monocapa BV2T1.

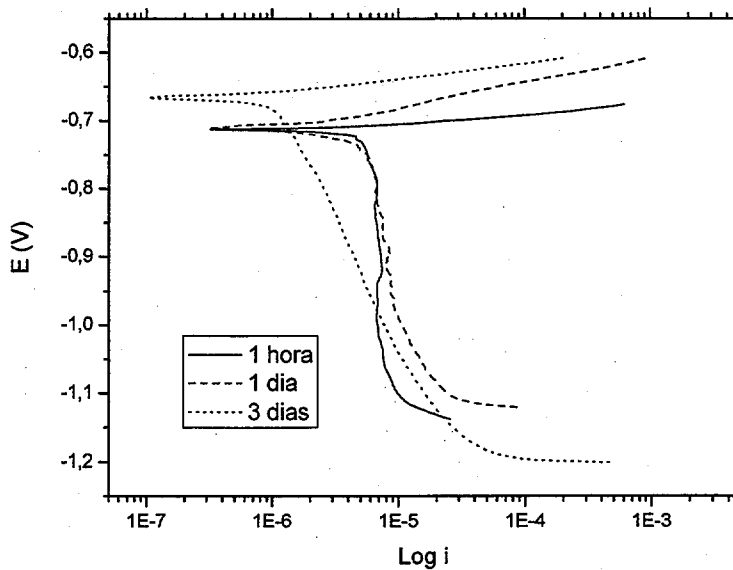


Figura 36. Gráfica de polarización anódica y catódica para la serie BV2T1

En ambas figuras se observa como al aumentar el tiempo de inmersión en el medio agresivo se produce un ligero aumento del potencial de corrosión hacia valores más positivos (nobles), obteniendo la misma tendencia que cuando se representó  $E_{corr}$  Vs tiempo. También se observa un ligero desplazamiento de las curvas hacia valores de densidad de corriente ligeramente menores.

Las siguientes gráficas expuestas corresponden a las series multicapa, en donde se podrá observar la misma tendencia que en las gráficas monocapa.

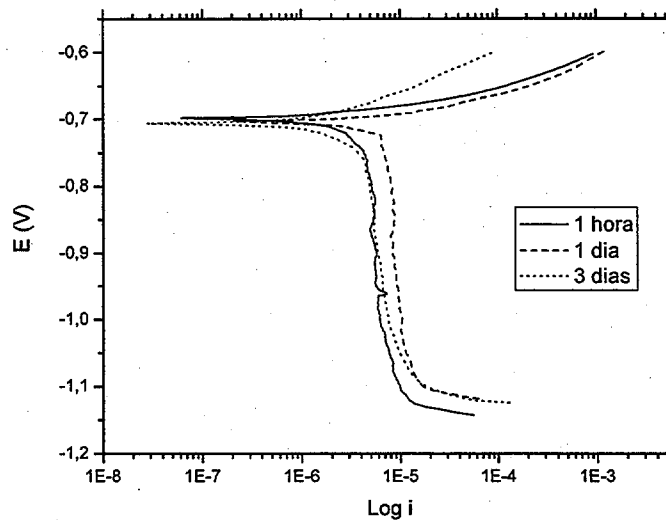


Figura 37. Gráfica de polarización anódica y catódica para la serie 2BV1T1

En este caso las tres curvas correspondientes a los tiempos de exposición al medio agresivo, están prácticamente superpuestas. Aunque sigue dándose la tendencia explicada en las series monocapa.

A continuación se representa la gráfica (figura 38) correspondiente a la serie 2BCV1T1:

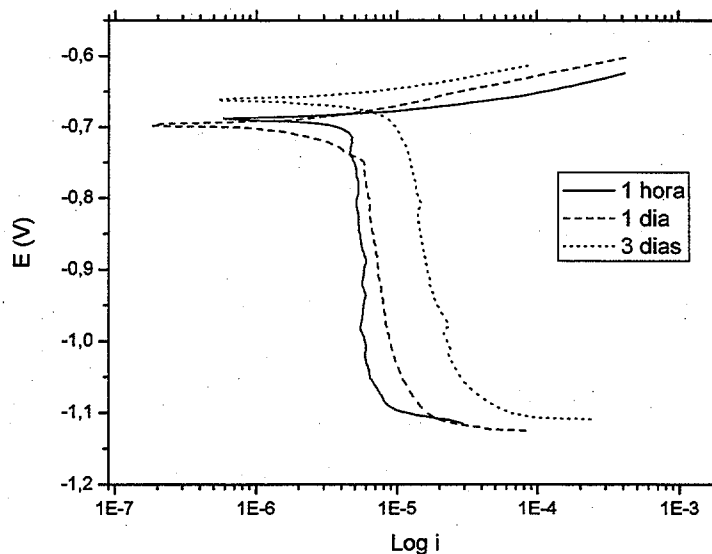


Figura 38. Gráfica de polarización anódica y catódica para la serie 2BCV1T1

Por último se observa la grafica de polarización anódica y catódica correspondiente a la serie 2BCV1V2T1:

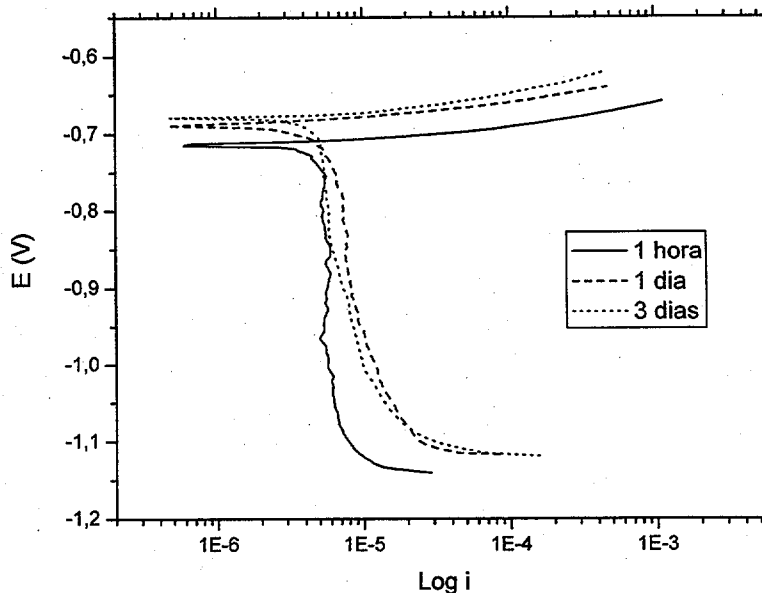


Figura 39. Gráfica de polarización anódica y catódica para la serie 2BCV1V2T1

En estas dos últimas series el comportamiento anódico-catódico es similar al observado en las otras series.

#### 5.3.4.- Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo.

En este caso la velocidad de corrosión se calcula con la ayuda del programa GPES, el cual como ya se menciono, registraba los datos de los ensayos electroquímicos. Con este método de calculo que incorpora dicho programa se obtienen los valores de  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  y de velocidad de corrosión.

A continuación se expondrá una tabla con los datos obtenidos en cada una de las series y un gráfico con la evolución de la velocidad de corrosión con el tiempo agrupados según tengan una capa ó más.

#### A. Monocapas.

Los datos obtenidos fueron:

BV1T1				
Tiempo de Exposición (h)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_c$ (V)	$\beta_a$ (V)	V. Corrosión (mm/año)
1	4,614E-09	0,007	0,01	5,032E-05
24	3,828E-08	0,002	0,013	4,175E-04
72	4,305E-07	0,044	0,071	4,695E-03

Tabla 8. Datos obtenidos con el programa GPES en el ensayo de polarización anódica y catódica de la serie BV1T1

BV2T1				
Tiempo de Exposición (h)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_c$ (V)	$\beta_a$ (V)	V. Corrosión (mm/año)
1	5,271E-08	0,009	0,011	5,749E-04
24	1,170E-07	0,001	0,026	1,283E-03
72	1,237E-07	0,011	0,125	1,349E-03

Tabla 9. Datos obtenidos con el programa GPES en el ensayo de polarización anódica y catódica de la serie BV2T1

La velocidad de corrosión se obtiene como milímetros de material corroídos en un año. Se representa la velocidad de corrosión acumulada frente al tiempo de exposición de la muestra al medio agresivo:

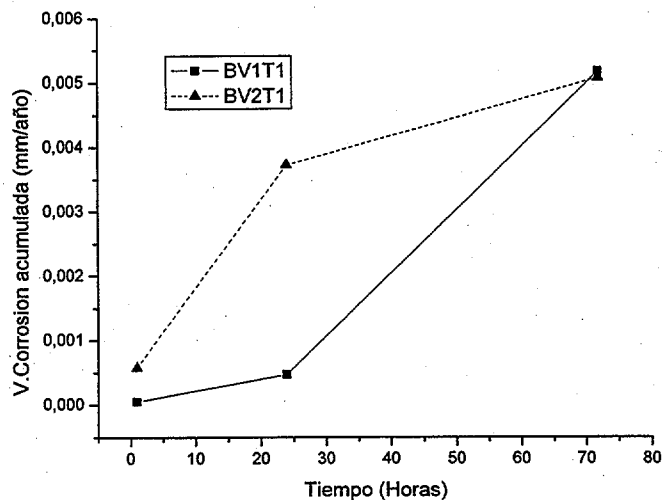


Figura 40. Velocidad de corrosión vs tiempo de exposición a NaCl al 3,5% en muestras monocapa

Se observa que a tiempos bajos, la velocidad de corrosión en ambas series es similar, mientras que a medida que aumenta el tiempo (1 día), la velocidad de corrosión de la serie BV2T1 aumenta bastante respecto a la serie BV1T1 que permanece constante. Estas velocidades se acaban igualando a 3 días.

Inicialmente el recubrimiento de la serie BV1T1, es más homogéneo que el de la serie BV2T1 como ya se había observado anteriormente. De manera que la velocidad de corrosión se mantiene estable hasta 1 día de ensayo aumentando su valor para tiempos de exposición superiores e igualando a la velocidad de corrosión de la muestra BV2T1. Sin embargo, en el caso de BV2T1, se ha obtenido un crecimiento continuo de la velocidad desde el principio. La causa de ello es el agrietamiento inicial que presentaba el recubrimiento antes de ser ensayado. Las picaduras se nuclean en estas zonas más activas, dando lugar a una velocidad de corrosión más elevada que la serie BV1T1. Para tiempos superiores a 1 día la velocidad de esta serie no crece con tanta rapidez, debido a que las picaduras se taponan con los productos de corrosión.



B. Multicapas.

En estas muestras los datos obtenidos con el programa GPES son los siguientes:

2BV1T1				
Tiempo de Exposición (h)	i corr (A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_c$ (V)	$\beta_a$ (V)	V. Corrosión (mm/año)
1	2,362E-08	0,014	0,016	2,576E-04
24	1,86E-07	0,013	0,01	2,028E-03
72	1,17E-07	0,066	0,05	1,271E-03

Tabla 10. Datos obtenidos con el programa GPES en el ensayo de polarización anódica y catódica de la serie 2BV1T1

2BCV1T1				
Tiempo de Exposición (h)	i corr (A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_c$ (V)	$\beta_a$ (V)	V. Corrosión (mm/año)
1	1,213E-07	0,03	0,011	1,323E-03
24	2,825E-08	0,024	0,021	3,082E-04
72	1,099E-07	0,023	0,009	1,199E-03

Tabla 11. Datos obtenidos con el programa GPES en el ensayo de polarización anódica y catódica de la serie 2BCV1T1

2BCV1V2T1				
Tiempo de Exposición	i corr (A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_c$ (V)	$\beta_a$ (V)	V. Corrosión
1	1,218E-08	0,007	0,008	1,328E-04
24	3,797E-07	0,137	0,021	4,141E-03
72	2,594E-07	0,021	0,037	2,022E-03

Tabla 12. Datos obtenidos con el programa GPES en el ensayo de polarización anódica y catódica de la serie 2BCV1V2T1

La gráfica de velocidad acumulada se presenta en las siguiente figura:

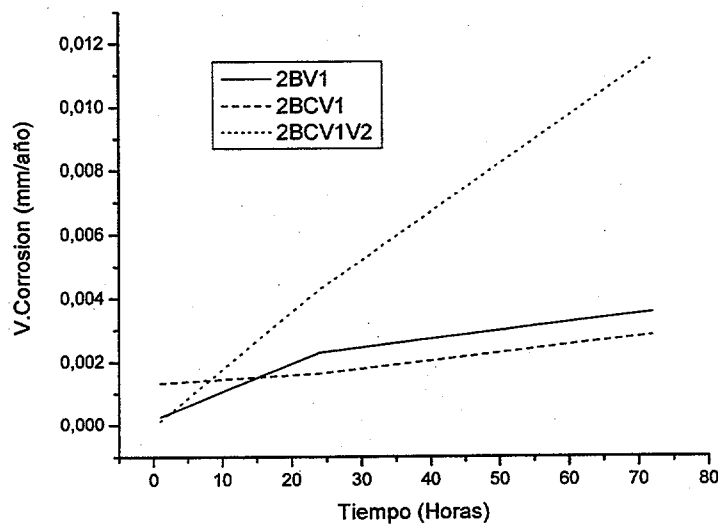


Figura 41. Velocidad de corrosión vs tiempo de exposición al medio agresivo en muestras multicapa

En este caso se observa que en las tres series la velocidad de corrosión es muy baja y similar. La serie 2BCV1V2 ha tenido un aumento regular de la velocidad de corrosión a lo largo del tiempo, las otras series han tenido un aumento más lento, a partir de tiempos de exposición de 1 día. Esto es así porque tienen un recubrimiento menos protector, propenso a la formación de picaduras, las cuales han dado lugar a la formación de productos de corrosión que han taponado la boca de las mismas y han reducido la velocidad de corrosión.

La serie 2BCV1V2 (como se comentara en apartados posteriores) tiene un recubrimiento más homogéneo. Esto hace que la corrosión que se produce sea de forma generalizada, dando un valor de corrosión más alto que las otras series, en las que se produce corrosión por picadura.

#### **5.4.- Estudio microscópico después de los ensayos de corrosión.**

El estudio microscópico constara de dos partes, en una de ellas se estudiara el estado en que quedo el recubrimiento tras los ensayos (en cada serie). La otra parte del estudio comprende el estudio de la morfología de la superficie y el análisis de los productos de corrosión formados durante el proceso de corrosión.

##### **5.4.1.- Recubrimientos.**

A continuación se examinara el recubrimiento de cada una de las muestras, tras haber sido sometidas a NaCl al 3,5%.

##### **A. Serie BV1T1.**

En el estudio del recubrimiento realizado antes de los ensayos electroquímicos se observo que era homogéneo, quedando sólo sin recubrir algunas oclusiones propias de la aleación. Tras los ensayos el recubrimiento quedo como muestran las figuras siguientes:

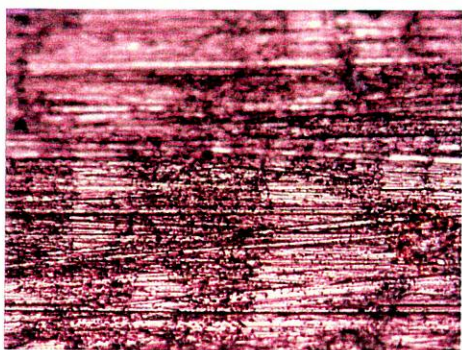


Figura 42. Micrografía de la muestra BV1T11H. 200X

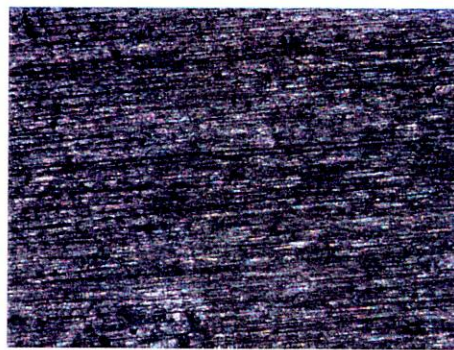


Figura 43. Micrografía de la muestra BV1T13D. 50 X

Como se puede observar en la figura 42, la muestra que solo estuvo una hora en NaCl al 3,5 %, tienen el recubrimiento ya afectado. Esto se puede apreciar en las zonas más oscuras que han aparecido. Esto se debe a la degradación del recubrimiento.



Esta degradación se observa en un grado más elevado en la figura 43, donde el recubrimiento ha perdido el brillo, oscureciéndose casi por completo todo el área sumergida.

Este recubrimiento fue observado en el microscopio electrónico apreciándose de forma clara como hay zonas de dicho recubrimiento, en las que se localiza el ataque (figura 44).

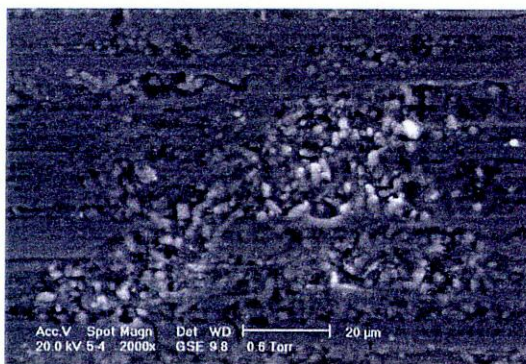


Figura 44. Micrografía de la muestra BV1T13D. 2000 X

Como se puede observar el recubrimiento no ha resistido el ataque, dejando que los  $\text{Cl}^-$  del medio entraran por los poros y disolvieran la muestra. Esto se aprecia en los productos de corrosión (blancos) en forma de bolitas situados en la superficie del recubrimiento, apreciándose el inicio de la degradación..

#### B. Serie BV2T1.

En este recubrimiento, ya se observó en la inspección previa, que tenía grietas por toda la superficie. Quedando las muestras después de estar ensayadas como se muestran en las figuras que a continuación se presentan:



Figura 45. Micrografía de la muestra BV2T11H. 2000X

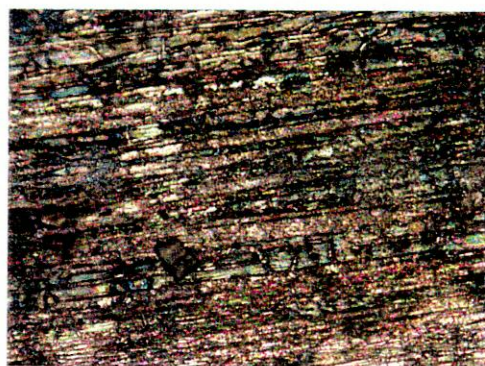


Figura 46. Micrografía de la muestra BV2T13D. 2000X

Como se puede ver en las figuras 45 y 46, las grietas que ya existían han permitido que el medio penetrase y oxidase la aleación. Esto se puede apreciar en el tono más oscuro que se observa por debajo del recubrimiento (figura 45).

En la figura 46, la muestra ya ha pasado más tiempo (3 días) en  $\text{NaCl}$  y el recubrimiento está muy dañado, existiendo zonas donde el recubrimiento ha desaparecido casi por completo.



### C. Serie 2BV1T1.

Las observaciones previas a los ensayos de este recubrimiento, nos daban la impresión de que era un recubrimiento bastante homogéneo, sin verse grietas aparentemente. El aspecto observado tras realizar los ensayos electroquímicos es la que muestran las siguientes figuras.

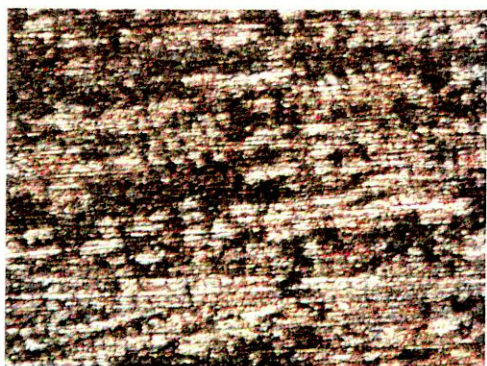


Figura 47. Micrografía de la muestra 2BV1T11H. 50X



Figura 48. Micrografía de la muestra 2BV1T13D. 200X

Como se puede observar en la figura 47, en tan solo una hora ya se ha degradado la superficie observándose como al menos la primera capa se ha atacado (zonas más oscuras). Aunque como muestra la figura 48, el recubrimiento no se ha degradado mucho más con el paso del tiempo. Se puede ver también en esta figura como el inicio de la degradación del recubrimiento, se ha producido posiblemente por la porosidad del mismo. Por donde entran los iones  $\text{Cl}^-$  y atacan la aleación, observándose estas zonas de color más oscuro.

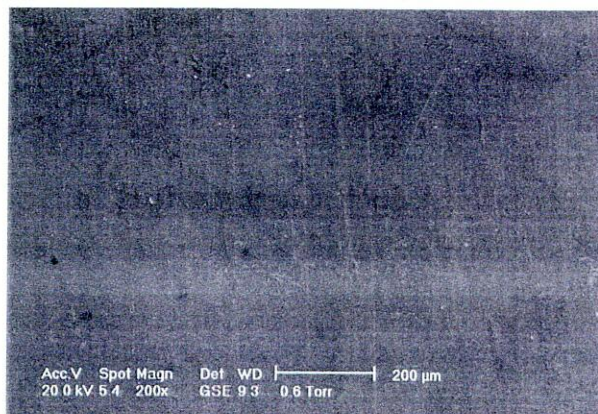


Figura 49. Micrografía de la muestra 2BV1T13D. 200X

En la figura 49, se muestra la observación en microscopio electrónico del recubrimiento ya sometido a los ensayos de corrosión. Se puede ver como hay zonas oscuras que nos indican que son las zonas donde se está produciendo el ataque, confirmando que la porosidad del recubrimiento permite que los iones entren en contacto con la aleación. No siendo por tanto suficiente el espesor dado en esta serie, ya que la porosidad existente sigue permitiendo el ataque.



#### D. Serie 2BCV1T1.

En este caso como en el anterior, la observación realizada del recubrimiento previo a los ensayos, nos revelaba que el recubrimiento era homogéneo y que no existían grietas en la superficie. El aspecto después de los ensayos de corrosión es el que muestra las figuras 50 y 51.

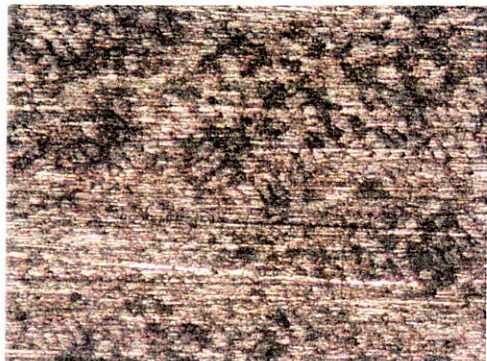


Figura 50. Micrografía de la muestra 2BCV1T11H. 50X



Figura 51. Micrografía de la muestra 2BCV1T13D. 200X

Como se observa en la figura 50, el recubrimiento en tan solo 1 hora ya se había degradado. Esta degradación se observa más nítidamente en la figura 51, donde se puede observar puntos oscurecidos, y zonas más ennegrecidas de mayor tamaño. Esto se explica por que todas las picaduras no tienen el mismo tamaño, de forma que los puntos observados son el inicio de las picaduras. Lo cual nos indica que las picaduras se inician en la porosidad del recubrimiento, dicha porosidad, sigue siendo lo suficientemente grande como para dejar pasar los iones  $Cl^-$ .

#### E. Serie 2BCV1V2T1.

En esta última serie observamos, que previamente a los ensayos, el recubrimiento era homogéneo y no presentaba grietas. La observación al microscopio tras los ensayos electroquímicos, nos la muestran las figuras 52 y 53.



Figura 52. Micrografía de la muestra 2BCV1V2T11H. 50X

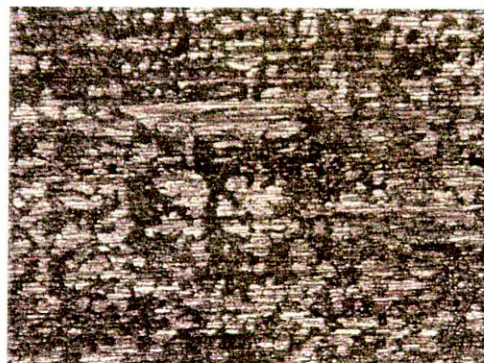


Figura 53. Micrografía de la muestra 2BCV1V2T13D. 50X

En la figura 52, se observa que al menos la primera capa del recubrimiento se ha agrietado. Por lo que en tan solo una hora de exposición al medio ya se ha producido un agrietamiento generalizado del recubrimiento.

En la figura 53, la muestra estuvo 3 días expuesta a NaCl al 3,5 %, y se observa que el agrietamiento es más pronunciado y se aprecia que en algunas zonas más oscuras no queda ya nada de recubrimiento.

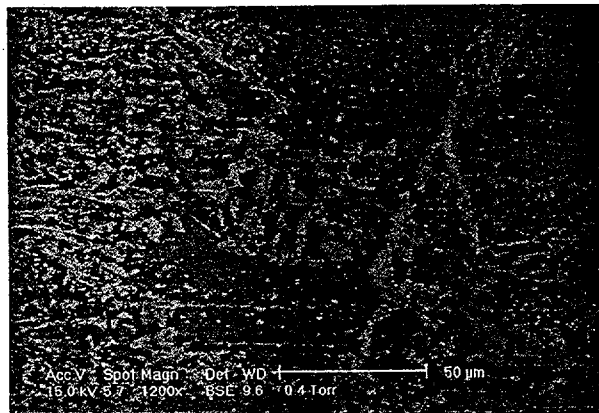


Figura 54. Micrografía de la muestra 2BCV1V2T13D. 1200X

La figura 54 es una foto tomada con el microscopio electrónico en donde se ha usado la técnica BSE. Esta técnica nos da una idea de los compuestos presentes, de forma que las zonas blancas son de mayor peso atómico y donde se han formado los productos de corrosión. Esto nos indica que estas zonas más claras son zonas anódicas donde se está produciendo la corrosión. Observándose puntos blancos que nos indican de nuevo que los poros del recubrimiento han sido el inicio del ataque.

Por tanto, aunque esta serie es la que mayor espesor tiene, sigue habiendo la porosidad suficiente como para que pueda producirse el ataque. Aunque este espesor ha dificultado un poco más este ataque ya que las picaduras observadas eran de menor tamaño y menos generalizadas que en otros casos.

#### 5.4.2.- Morfología de la superficie y análisis de los productos de corrosión formados.

La otra parte que comprende el estudio microscópico es el estudio morfológico de la superficie una vez realizados los ensayos electroquímicos. El fin de este estudio es la observación de los efectos causados por la corrosión (picaduras y causa de la formación de estas) y el análisis mediante EDX de los productos formados.

En todas las muestras ensayadas se ha observado la aparición de picaduras, la frecuencia de estas picaduras ha variado según el tipo de recubrimiento y la zona examinada.



De forma genérica se puede afirmar que en los bordes y en el límite de la probeta con el medio agresivo se ha producido una frecuencia de picaduras más elevada que en el resto.

Esto es así porque en los límites de la probeta hay un peor anclaje del recubrimiento, ya que sufre más tensiones y es mayor la tendencia a que se agriete por ahí, lo que supone la formación de picaduras.

Por otro lado en el límite de la probeta con el medio agresivo, se forman bastantes picaduras en todos los casos, ya que es una zona en la que hay una variación de concentración de  $O_2$  entre el medio agresivo y el aire que hay justo encima de ella. Esto provoca la formación de pilas de aireación diferencial, lo que da lugar a picaduras, y que sea una de las zonas más propensas a ser atacadas.

Debido a estas causas, el estudio de las picaduras y de los productos de corrosión producidos se realizara en la zona central del área sumergida, donde se supone que el recubrimiento debe ser más efectivo.

Al realizar una primera observación de las probetas ensayadas, se encuentra que las picaduras formadas tienen las mismas características, independientemente del recubrimiento previo realizado, como se puede apreciar en las siguientes micrografías:

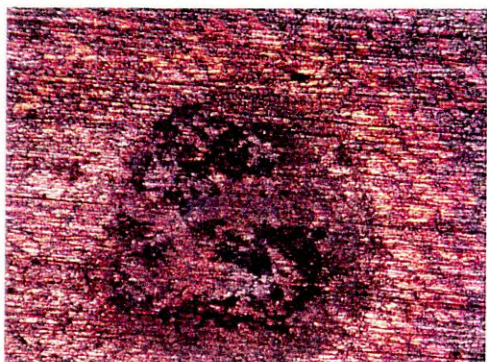


Figura 55. Micrografía de la muestra BV1T11D. 50 x

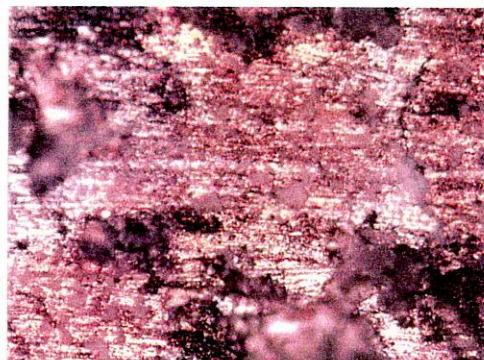


Figura 56. Micrografía de la muestra BV1T11D. 200 x



Figura 57. Micrografía de la muestra BV2T13D. 50 x

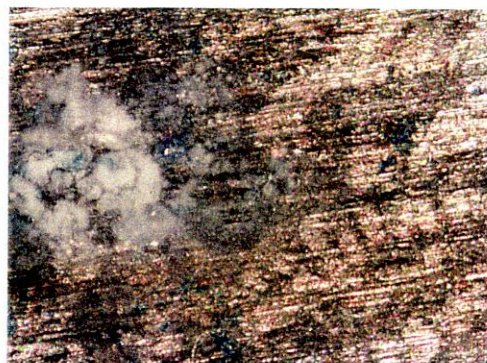


Figura 58. Micrografía de la muestra BV2T13D. 100 x



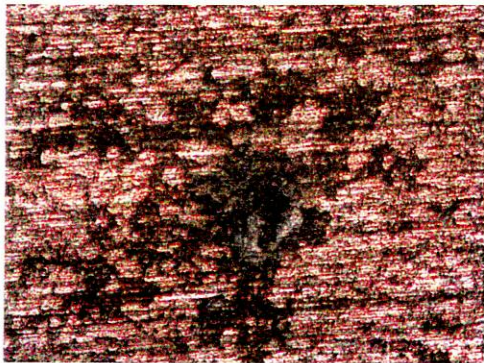


Figura 59. Micrografía de la muestra 2BV1T11D. 50 x



Figura 60. Micrografía de la muestra 2BV1T11D. 100 x



Figura 61. Micrografía de la muestra 2BCV1T11D. 50 x

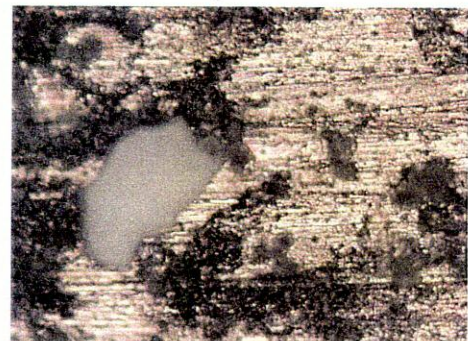


Figura 62. Micrografía de la muestra 2BCV1T11D. 200 x

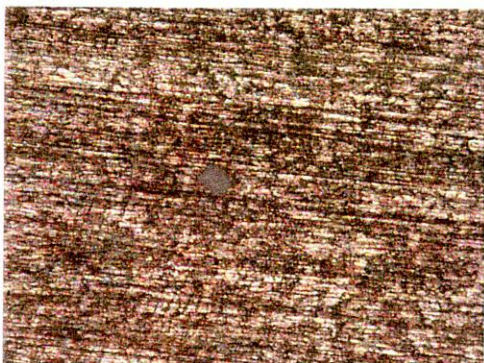


Figura 63. Micrografía de la muestra 2BCV1V2T11D. 50 X



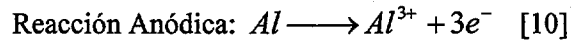
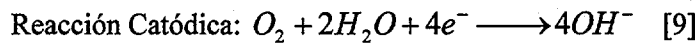
Figura 64. Micrografía de la muestra 2BCV1V2T11D. 200 X

Como puede verse todas tienen un color más oscuro en los alrededores de la picadura, observándose la degradación del recubrimiento, llegando ha apreciarse en algunas de ellas el metal totalmente desprotegido.



Se puede ver también, sobre todo en las micrografías hechas a mayores aumentos, la formación de unos productos de oxidación de color blanco, con formas redondeadas.

Se puede suponer que esos productos blancos formados son hidróxidos y óxidos de aluminio producidos en las reacciones de corrosión (ver figura 4 de la introducción). Se observa que las posibles reacciones son:



El  $Al^{3+}$ , se combina con los  $OH^-$  dando lugar a los óxidos ( $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ ) e hidróxidos ( $Al(OH)_3$ ).

Para realizar un estudio más detallado, se llevaron las muestras ensayadas al mayor tiempo de inmersión en el medio agresivo (3 días) a M.E.B (microscopia electrónica de barrido), donde se estudiaran mediante análisis EDX los productos de corrosión.

En la figura 65, se muestra un detalle de una de las picaduras, observadas en la muestra BV2T1, después de después de 3 días en NaCl al 3,5 %. Se escoge esta picadura para el estudio al ser representativa de otras producidas en otros recubrimientos.

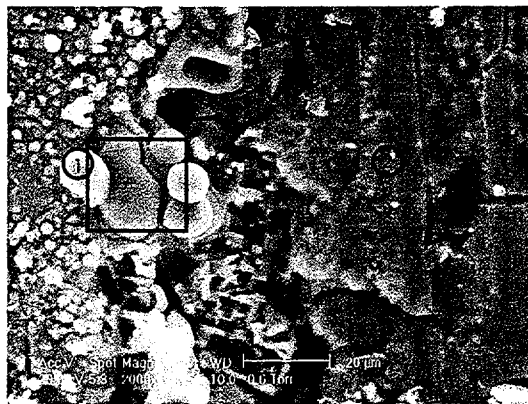


Figura 65. Picadura de la muestra BV2T13D. 2000 X

Se pueden observar las zonas blancas y redondeadas al borde de la picadura (productos de corrosión). Se realizaron análisis EDX en las zonas marcadas para analizar la posible composición.

El resultado del EDS en las zonas marcadas con un recuadro y con un 1, coincide y es la siguiente:

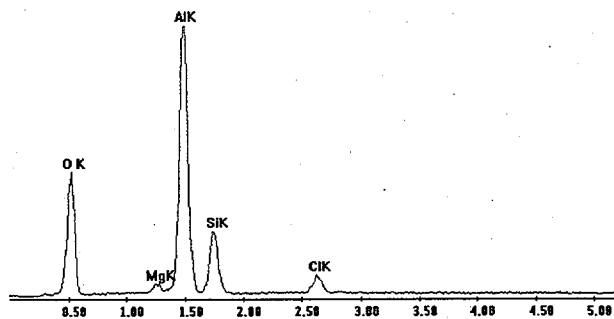


Figura 66. Análisis EDX de los productos de corrosión

Como se puede observar el elemento mayoritario es el Al y el O<sub>2</sub>, lo cual nos está indicando que los indicios que teníamos al principio eran correctos. Por lo que los productos de corrosión blancos pueden ser óxidos e hidróxidos de aluminio. El hidrógeno no puede detectarse con esta técnica, pero con la cantidad de O<sub>2</sub> y de Al que aparece es lógico pensar que también haya H<sub>2</sub>, que se haya combinado en forma de hidróxido con el O<sub>2</sub> y el Al.

También se observan trazas de Si y Mg, debido a que son aleantes de la aleación de aluminio. La pequeña cantidad de Cl, se debe a los restos quedados tras el ensayo electroquímico, ya que este se realiza con NaCl al 3,5 %.

Por otro lado se realizó otro análisis EDS en la zona 2, donde se encuentra el material limpio y expuesto totalmente al ataque, para ver que elementos predominan y poder comparar así:

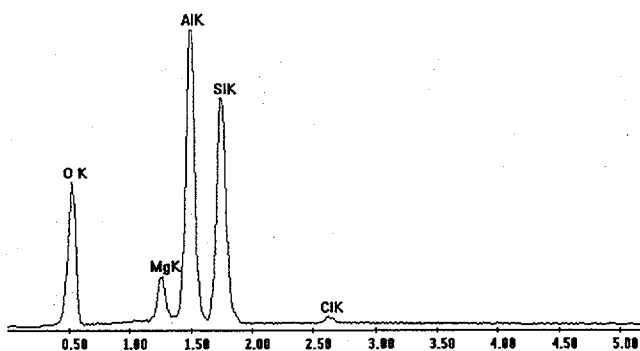


Figura 67. Análisis EDX del metal afectado de la picadura

La diferencia principal que se observa, es el alto pico de Si, que hay en esa zona. Esto se debe a que en el ataque el Si migra hacia la superficie. Esto provoca que haya un porcentaje de Si en la superficie mucho mayor que el porcentaje que lleva la aleación de fabricación.

El ultimo análisis EDS que se realizo fue en una zona de la probeta no recubierta, ni atacada en el medio agresivo, obteniéndose el siguiente resultado:

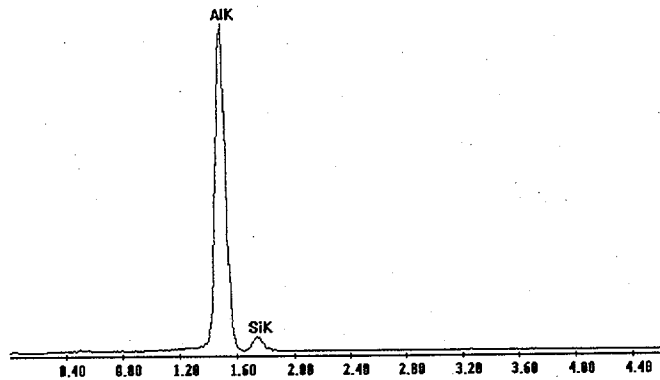


Figura 68. Análisis EDX del metal sin ser atacado

Se puede observar la gran diferencia de los compuestos, y de la cantidad. Sólo aparece Al y una pequeña parte de Si, ya que este constituye el aleante principal. Se puede apreciar la diferencia en la cantidad de Si tanto en los productos de corrosión, como en la zona del metal atacado, esto se debe a la migración sufrida, como ya se comentó con anterioridad.

En este estudio, también se han observado formas características de las picaduras y se han encontrado dos causas de la formación de las mismas.

Por un lado se ha observado que las picaduras acaban teniendo la estructura que se muestra en la figura 69:



Figura 69. Detalle de una picadura. 1500X

Como se puede observar en esta figura, el aspecto de las picaduras es debido a la disolución de zonas preferenciales, quedándose esta estructura de “esponja”.

Se puede explicar recurriendo al estudio micrográfico que se hizo del material de partida, ya que se comprobó que este tenía diferentes fases con distinta composición. Se produce una disolución selectiva de la matriz de Al (activo), mientras que las zonas ricas en Si (silicio eutéctico e intermetálicos AlFeSi), no se disuelven ya que son más nobles que el aluminio. La disolución selectiva y la forma de las dendritas es lo que hace que se observe esa estructura de “esponja” en la mayoría de las picaduras.

En este estudio se observó que había dos posibles causas de la formación de las picaduras, por un lado el ataque localizado del recubrimiento y por otro la presencia de oclusiones en el material de partida, que sirven como inicio de nucleación de picaduras.

En la figura 70 se observa como el recubrimiento se ha degradado y tiene un aspecto poco homogéneo, presentando agrupaciones localizadas de productos de corrosión en las zonas más activas (zonas con porosidad ó zonas donde el anclaje del recubrimiento es más débil).

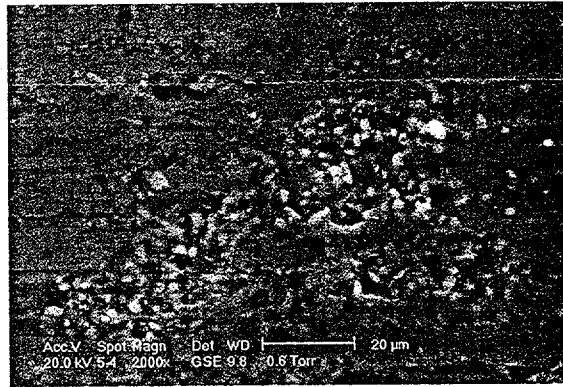


Figura 70. Recubrimiento BV1T13D. 2000 X

Esto se debe a que el Cl<sup>-</sup> del medio agresivo se ha introducido por la porosidad del recubrimiento, atacando a la aleación y dando lugar a productos de corrosión. Como consecuencia de este ataque el recubrimiento se degrada y empieza a agrietarse como se aprecia en la siguiente imagen.

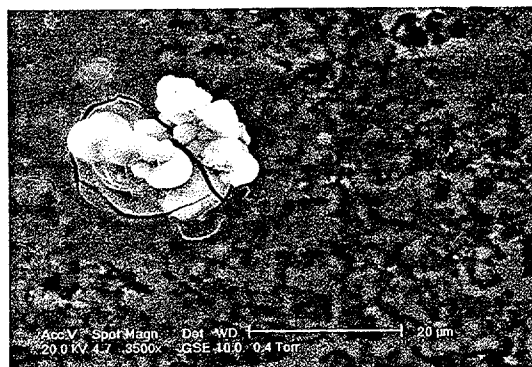


Figura 71. Recubrimiento 2BCV1V2T11H. 3500 X

Este agrietamiento del recubrimiento producido en un primer momento, provoca que se vaya acelerando el proceso de corrosión, ya que se rompe la capa protectora y habrá más accesibilidad del medio agresivo, hacia la aleación.

La otra causa que da lugar a la formación de picaduras es la existencia de oclusiones. Estas han provocado que en un principio el recubrimiento realizado no fuese homogéneo en toda la superficie, y como consecuencia sirvieron como inicio de formación de picaduras.

Dichas oclusiones se producen en el proceso de fabricación, ya que es un material de colada y se pueden quedar ocluidos gases, cuando se produce la solidificación del mismo.

A continuación se exponen algunas de las fotos tomadas de esas oclusiones antes de ser atacadas, donde se aprecia que el recubrimiento no llegó a cubrir las. Al no recubrir el material, se convierten en zonas preferenciales de corrosión, y por tanto la base la formación de picaduras (zonas anódicas).



Foto 72. Imagen de oclusión. 50 X

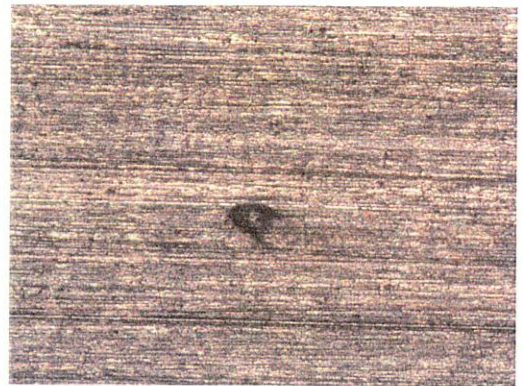


Foto 73. Imagen de oclusión 2. 50 X

Cuando se realiza el estudio microscópico de las muestras, puede caber la duda de si las picaduras observadas han sido causadas por una oclusión previa ó por la degradación local del recubrimiento.

En la siguiente figura 74, se muestra el detalle de una picadura observada en la muestra BV2T13D.

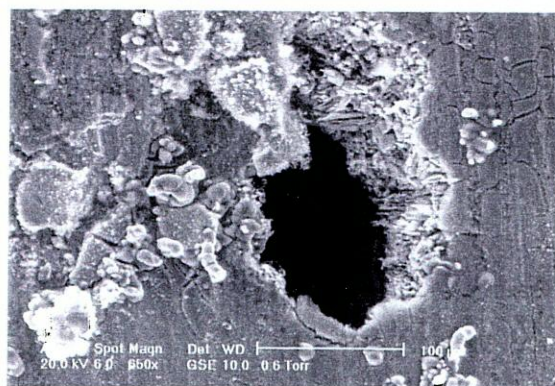


Foto 74. Imagen de picadura en la muestra BV2T13D. 650 x

A partir de esta imagen se puede averiguar que el origen de la picadura fue causada por una oclusión, como indican la figura 75, que a continuación se muestra:

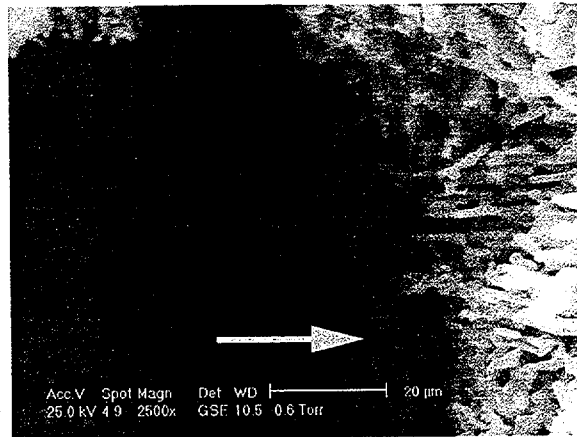


Foto 75. Imagen de picadura en la muestra BV2T13D. 2500 X

Las razones que hacen pensar en la presencia de una oclusión como causa del inicio de la picadura, son las siguientes:

- En el interior de la picadura las paredes son lisas en vez de tener el aspecto “esponjoso” debido al ataque selectivo dentro de la picadura. Lo que indica que no ha sido atacada y que la profundidad de la picadura ya existía antes del ataque.
- Este aspecto liso es típico de porosidad debida a gases atrapados, y por tanto se descarta el que se haya picado esa zona debido a un fallo del recubrimiento.

Este fenómeno se observa prácticamente todas las muestras ensayadas y por tanto es una de las causas principales de la formación de picaduras.

## **6.- CONCLUSIONES.**



## 6.- CONCLUSIONES.

En el proyecto realizado se ha intentado desarrollar un recubrimiento protector contra la corrosión mediante la técnica sol-gel, utilizando el método de Dip-Coating. Se consiguieron recubrimientos con características distintas, según se modificaban las variables que intervienen en el proceso de formación de la capa protectora.

Los resultados obtenidos referentes a los recubrimientos realizados son los siguientes:

### A. Recubrimientos monocapa.

- En la serie que usaba la velocidad de extracción V1 (10 cm/min) se observó que se obtenía un recubrimiento homogéneo y sin grietas. Mientras que la serie que usó V2 (35 cm/min), el recubrimiento presentaba agrietamiento generalizado en toda la superficie.
- El hecho de que el recubrimiento de la serie BV1T1 sea más homogéneo que el de BV2T1, se pone de manifiesto en los datos obtenidos en los ensayos electroquímicos. Se obtienen Ecorr más nobles (positivos) en el caso de BV1T1 que en el BV2T1, lo cual nos indica que el primer recubrimiento es más protector y aísla mejor del medio agresivo.
- Por otro lado, el valor de Rp y de velocidad de corrosión obtenidos indican que la resistencia a la corrosión en BV1T1 es mayor que en BV2T1 para tiempos de exposición pequeños, sin embargo se iguala dicha resistencia a la corrosión para tiempos de exposición de 3 días. En el estudio microscópico realizado después de los ensayos de corrosión se aprecia que el recubrimiento BV2T1 está mucho más deteriorado y con una mayor cantidad de picaduras.
- En la serie BV1T1, se produce un fenómeno de corrosión generalizada y en la serie BV2T1 se producen fenómenos de corrosión por picaduras.
- Los productos de corrosión son los que hacen que la velocidad de corrosión sea menor en BV2T1, ya que se sitúan en la boca de las picaduras, taponándolas y por tanto impidiendo el posterior ataque.
- Debido a que es más homogéneo, y que el tipo de corrosión producida es más favorable, se tomara como velocidad de extracción adecuada la de V1 (10 cm/min). Será utilizada en todas las demás series multicapa.



## B. Recubrimientos multicapa.

- Los resultados obtenidos son muy similares entre sí. El recubrimiento obtenido antes de los ensayos, en todos los casos, es homogéneo y sin grietas aparentes. Se utilizó una velocidad de extracción de 10 cm/min en todos los casos para realizar la 1ª capa.

- Respecto a los ensayos electroquímicos realizados en NaCl al 3,5 %, también se obtuvieron potenciales de corrosión muy parecidos en todos los casos, oscilando el valor de  $E_{corr}$  entre -0.710 y -0.725 V. Lo que indica que aparentemente el comportamiento frente al fenómeno de corrosión es el mismo.

- Pero si analizamos los datos de velocidad de corrosión, estos nos indican que los recubrimientos 2BV1T1 y 2BCV1T1 tienen velocidades de corrosión menores que en el caso de 2BCV1V2T1. Lo cual no es lo esperado, ya que la serie 2BCV1V2 es la serie con mayor espesor de todas y por tanto debería ser el recubrimiento más protector.

- A partir del estudio microscópico realizado después de los ensayos electroquímicos, se aprecia que el recubrimiento que mejor aspecto presenta es el 2BCV1V2T1 mientras que los otros recubrimientos presentan picaduras y productos de corrosión, que parcialmente inhiben el ataque del material. Esto se debe a que en la serie 2BCV1V2T1 el fenómeno de corrosión que presenta es ataque generalizado, mientras en las otras dos series el fenómeno de corrosión que predomina es el de corrosión por picaduras.

- En cuanto al tratamiento térmico usado, se puede concluir que no ha sido significativo, ya que los resultados obtenidos para las series 2BV1T1 y 2BCV1T1, son muy similares, tanto si atendemos a la velocidad de corrosión, como al estudio microscópico.

La conclusión general de este proyecto es que el recubrimiento hallado por la técnica Dip-Coating, es homogéneo pero no lo suficientemente protector, cuando el material es ensayado en NaCl al 3,5 %. Debido a que los iones  $Cl^-$  son capaces de penetrar a través del recubrimiento produciendo corrosión por picadura y corrosión generalizada, según el recubrimiento.

Las oclusiones existentes en la aleación A361, producto de la fabricación, son puntos de inicio de corrosión por picadura al no quedar perfectamente recubiertas por el sol-gel.

Por todo esto en estudios posteriores, se considerará la posibilidad de utilizar otro tipo de sol-gel, tratamiento térmico o la posibilidad de aplicar mayor número de capas, con la finalidad de reducir así la porosidad y por tanto conseguir un recubrimiento más protector.



## 7.- BIBLIOGRAFÍA.

## **7.- BIBLIOGRAFÍA.**

- 1.- Pagina web [www.confemetal.es/aseral](http://www.confemetal.es/aseral).
- 2.- **“Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales”**. Smith. William F. Ed Mc Graw-Hill. Madrid. 1999.
- 3.- **“Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros”**. J. F. Shackelford y A. Güemes. Ed Reverte. Madrid.1995.
- 4.- **“Diseño de Equipos e Instalaciones”**. Apuntes de la asignatura de 2º de Ingeniería Técnica Industrial de la Universidad Rey Juan Carlos. 2002.
- 5.- **“Corrosión y control de la corrosión”**. Herbert. H. Linlig. Ed. Urmo. Bilbao. 1979.
- 6.- **“Corrosión y degradación de los materiales”**. E. Otero Huerta . Ed. Síntesis. Madrid. 1997.
- 7.- **“Físico-Química”**. K. A. Lucas. Ed. Adisson Wesly Iberoamericana. Wilmington. 1987.
- 8.- **“Corrosion of aluminium based metal matrix composite”** .K. A. Lucas y H. Larke. Reserch Studies Press. Ltd 1993.
- 9.- **“Corrosion of aluminium and aluminium alloys”**. E. H. Hollingsworth and H. Y. Hunssicker. ASM Handbook. ASM International, Vol 13. 2001.
- 10.-**“Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas”**. J. A. Gonzalez Fernández. CSIC. Madrid 1989.
- 11.-**“El proceso Sol-Gel”**. Aparicio Ambros. Máximo. Tesis Doctoral. Capitulo 1. 1998.
- 12.-**“Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing”**. C.J. Brinker y G.W.Scherer. Ed. Academic Press. San Diego. 1990.

## 8.- ANEXOS.

Número AISI-SAE de aleación*	Composición química % en peso†	Tratamiento‡	Resistencia a la tracción		Resistencia a la fluencia		Elongación (%)	Aplicaciones típicas
			ksi	MPa	ksi	MPa /		
<b>Aceros al manganeso</b>								
1.100	99,0 min Al, 0,12 Cu	Recocido (-O) Semi-endurecido (-H14)	13 18	89 (av) 124 (av)	3,5 14	24 (av) 97 (av)	25 4	Trabajo de laminación del metal.
3.003	1,2 Mn	Recocido (-O) Semi-endurecido (-H14)	17 23	117 (av) 159 (av)	5 23	34 (av) 159 (av)	23 17	Recipientes a presión, equipamiento químico, trabajo de laminación del metal.
5.052	2,5 Mg, 0,25 Cr	Recocido (-O) Semi-endurecido (-H34)	28 38	193 (av) 262 (av)	9,5 26	65 (av) 179 (av)	18 4	Camiones, autobuses, usos en marina, tubos hidráulicos.
2.024	4,4 Cu, 1,5 Mg, 0,6 Mn	Recocido (-O) Tratamiento térmico (-T6)	32 64	220 (máx) 442 (mín)	14 50	97 (máx) 345 (mín)	12 5	Estructuras de aviones.
6.061	1,0 Mg, 0,6 Si, 0,27 Cu, 0,2 Cr	Recocido (-O) Tratamiento térmico (-T6)	22 42	152 (máx) 290 (mín)	12 35	82 (máx) 241 (mín)	16 10	Camiones y estructuras marinas, tuberías, carriles.
7.075	5,6 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr	Recocido (-O) Tratamiento térmico (-T6)	40 73	276 (máx) 504 (mín)	21 62	145 (máx) 428 (mín)	10 8	Aviones y otras estructuras.
<b>Aleaciones para fundición</b>								
355,0	5 Si, 1,2 Cu, 0,5 Mg	Fundición en arena (-T6) Molde permanente (-T6)	32 37	220 (mín) 285 (mín)	20 ...	138 (mín) ...	2,0 1,5	Bombas domésticas, accesorios de aviones, cárter de aviones.
356,0	7 Si, 0,3 Mg	Fundición en arena (-T6) Molde permanente (-T6)	30 33	207 (mín) 229 (mín)	20 22	138 (mín) 152 (mín)	3 3	Fundiciones de gran complejidad, ejes portadores de las motoras, ruedas de camiones.
332,0	9,5 Si, 3 Cu, 1,0 Mg	Molde permanente (-T5)	31	214 (mín)				Pistones de automóviles.
413,0	12 Si, 2 Fe	Fundición en coquilla	43	297	21	145 (mín)	2,5	Fundiciones complicadas.

\* Número de asociación de aluminio. † Balance de aluminio. ‡ O = recocido y recristalizado; H14 = endurecido por deformación únicamente; H34 = endurecido por deformación y estabilizado; T5 = enfriado desde temperatura elevada, proceso de conformado, luego envejecimiento artificial; T6 = tratamiento térmico de solución, luego envejecido artificialmente.