

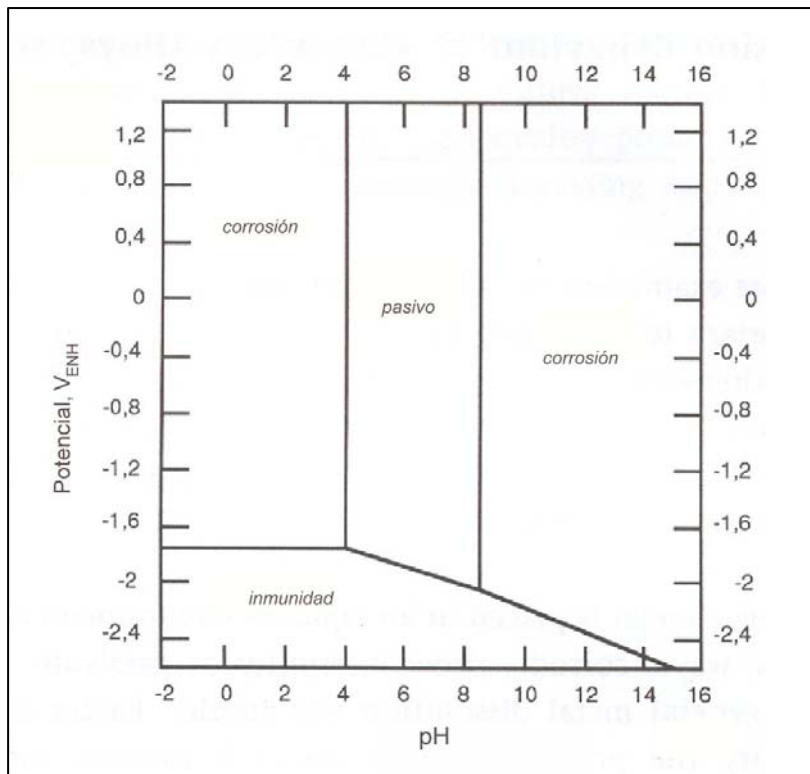
# 8 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

## 8.1 INTRODUCCIÓN

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

La capa pasiva originada por exposición al aire, tiene un espesor entre 20 y 100 Å. En muchos medios oxidantes, si se daña la capa pasiva vuelve a regenerarse rápidamente [Luc93]. El óxido de esta capa pasiva tiene un volumen molecular 1,5 veces mayor que el del aluminio, con lo que trabaja a compresión [Wer87]. Por este motivo puede soportar cierta deformación del sustrato sin romperse. Cualquier factor que mejore la adherencia e integridad de esta capa mejora la resistencia a la corrosión.

Las condiciones de estabilidad termodinámica de esta capa pueden determinarse utilizando el diagrama de Pourbaix que se muestra en la Fig. 8.1. El aluminio, pasivado con una película de hidrargilita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), permanece pasivo en agua en el rango de pH de 4 a 8,5 aproximadamente [Pou66]. Los límites de esta pasividad dependen de la temperatura y de la estructura de la capa de óxido, la cual depende de las condiciones ambientales existentes durante su formación.



**Figura 8.1.** Diagrama de Pourbaix para el aluminio con una capa de hidrargilita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) a 25°C. Valores de potencial frente a un electrodo normal de hidrógeno (ENH) [Pou66].

Godard [God67] sugiere que el producto inicial de la corrosión del aluminio en un ambiente acuoso es hidróxido de aluminio, el cual dará lugar a la formación de un óxido hidratado o una mezcla de óxidos. Como la formación del recubrimiento protector es un proceso complejo y dependiente del medio, Godard sugiere que la bayerita ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) es el constituyente mayoritario de la capa pasiva formada en medio acuoso.

El comportamiento frente a la corrosión del aluminio es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal, muchas de las cuales, a excepción del magnesio tienden a ser catódicas con relación al aluminio. En general, el metal de alta pureza es mucho más resistente a la corrosión que el metal de pureza comercial que, a su vez, es más resistente que las aleaciones de aluminio.

El aluminio tiende a atacarse localmente en medios que contienen cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), en particular en resquicios (crevice corrosion) y en áreas de estancamiento, en las que desaparece la pasividad por la formación de pilas de aireación diferencial. Las pequeñas cantidades (trazas) de  $\text{Cu}^{2+}$  (en tan pequeña cantidad como 0,1 ppm) o de  $\text{Fe}^{3+}$  (por ser de menor tamaño que el  $\text{Fe}^{2+}$ ) en el agua, también son eficaces para alterar la pasividad, debido a la formación de pilas galvánicas entre el aluminio y el cobre o hierro depositados (por reacciones de desplazamiento) que estimulan la disolución del aluminio en áreas locales. En las aleaciones que contienen magnesio y silicio pueden producirse precipitados de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Este compuesto iónico, ligeramente anódico respecto a la matriz [Buc95], y que se disuelve en disoluciones ácidas, tiene un pequeño efecto en el potencial de electrodo. De todas formas, la corrosión intergranular decrece cuando la relación magnesio/silicio es significativamente distinta de la requerida para la estequiometría del  $\text{Mg}_2\text{Si}$  o cuando existe una cantidad significativa de impurezas catódicas.

El aluminio se corroe con mayor rapidez en medios ácidos o en álcalis que en medio neutro. La velocidad de corrosión en medios ácidos depende de la naturaleza del anión.

En general, el aluminio resiste bien a la corrosión en los siguientes medios:  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ácido acético y muchos ácidos orgánicos, ácidos grasos, ácido nítrico >80%, agua destilada, atmósfera no marina, azufre y atmósferas sulfurosas y gases refrigerantes sulfurados. Por el contrario, la resistencia a la corrosión del aluminio es baja en: ácidos

fuertes (tales como HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HF), álcalis, mercurio y sus sales, agua de mar, aguas con iones de metales pesados, disolventes clorados y alcoholes a temperaturas elevadas [Ote97].

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

En general, las aleaciones de aluminio presentan comportamientos similares a los descritos para el aluminio, aunque, como ya se ha dicho, la resistencia a la corrosión suele ser algo menor. Factores tales como relación superficie/volumen, acabado superficial, cantidad y propiedades de los aleantes y defectos superficiales modifican la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio. La composición, volumen, localización y potencial de los microconstituyentes tienen, también, una influencia directa en la cantidad, forma y distribución del ataque por corrosión.

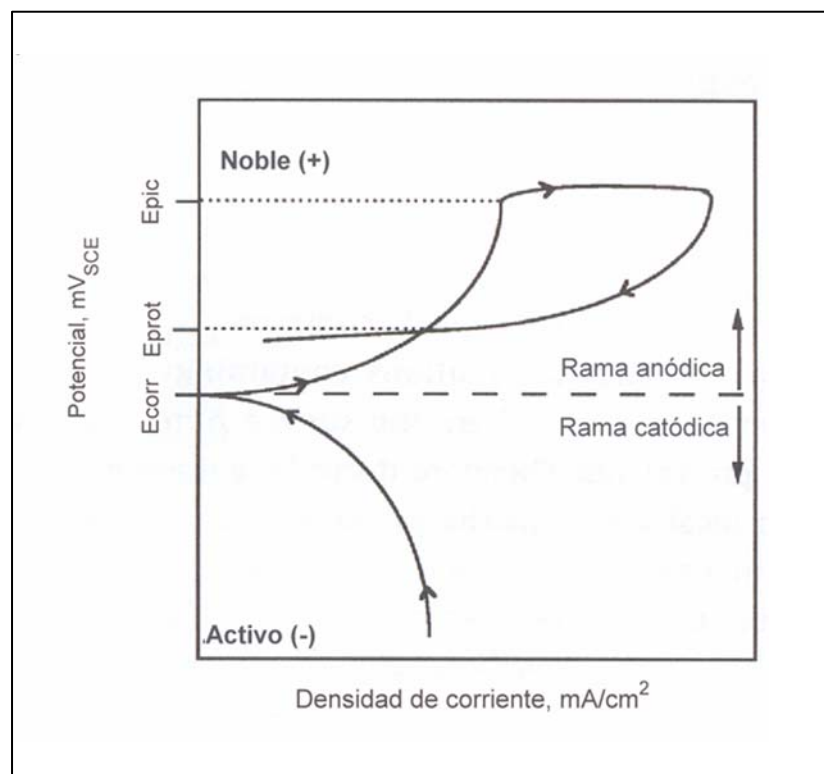
De todas formas, el daño que se produce al acoplar dos metales no puede predecirse a partir de los potenciales galvánicos ya que depende también del grado en que se polaricen.

La corrosión por picadura representa la forma más común de corrosión del aluminio, particularmente en soluciones que contienen cloruros. Ello ocurre bajo condiciones en las que la capa pasiva no es completamente protectora. Las picaduras son consecuencia de una acción localizada en presencia de un electrolito, frecuentemente en condiciones neutras, cuando la capa pasiva es estable, se ha propuesto que la capa de óxido se repasa continuamente. La presencia de iones agresivos dificulta la repasivación [Wer87].

La respuesta electroquímica de un metal a un potencial aplicado se representa en la Fig. 8.2 (curva de polarización), donde se detallan las posiciones relativas del potencial de corrosión ( $E_{cor}$ ), el potencial de picadura ( $E_{pic}$ ) y el potencial de pasivación ( $E_{prot}$ ).

Algunos autores sugieren que la picadura solo se inicia por encima del  $E_{pic}$  [Nis78]. Una vez iniciada la picadura se propaga a potenciales menores que  $E_{pic}$  pero mayores que el potencial de pasivación,  $E_{prot}$ , en el cual se repasan. El  $E_{pic}$  parece estar afectado por la concentración de oxígeno en la solución, variaciones moderadas de temperatura, y la presencia de elementos de aleación en forma de precipitados. Por

ello, estos autores sugieren que el  $E_{pic}$  no debe ser utilizado como criterio para determinar la susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones de aluminio, pero sí para determinar el límite de la protección catódica [Nis78]. Las curvas de polarización se utilizan, también, como ensayo acelerado, para comparar el comportamiento frente a la corrosión de los materiales, aunque no parece adecuado asumir que vaya a producirse una respuesta similar cuando el componente de aluminio se encuentre en servicio, donde las condiciones son usualmente diferentes.



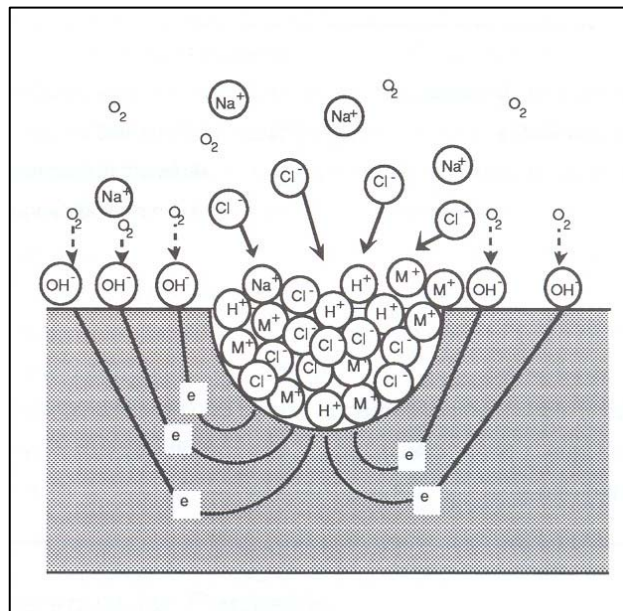
**Figura 8.2.** Curva de polarización [Luc93].

El punto de iniciación de una picadura es un ánodo, el cual está rodeado de una matriz catódica, que provoca la disolución del metal. Donde el metal forma un hidróxido insoluble aumenta la acidez. La solución en la vecindad que corresponde a zona catódica deviene alcalina. Sin embargo, como la solución adyacente a la superficie catódica está expuesta a la solución, el grado de alcalinidad se mantiene en un grado de magnitud equivalente al de la picadura. Un ejemplo esquemático se muestra en la Fig. 8.3. Cuando aparece una picadura se observa que los productos insolubles de la corrosión forman una barrera que actúa de barrera física a la difusión del oxígeno al ánodo. El cátodo tiene acceso al oxígeno de toda la solución.

## Corrosión

Las distintas aleaciones de aluminio tienen distinta susceptibilidad a la corrosión por picadura. Algunas sufren sólo temporalmente este tipo de corrosión hasta que las fases catódicas alcanzan la superficie de corrosión o ésta queda recubierta por el hidróxido de aluminio. Las aleaciones más susceptibles a la corrosión son las de la familia 2XXX debido al cobre, por la formación del compuesto catódico  $\text{CuAl}_2$ .

Entre las causas más comunes de formación de estas celdas locales pueden destacarse impurezas en el metal, presencia de compuestos intermetálicos, grietas locales, heterogeneidades del medio, diferencias en la concentración, composición o velocidad, desgaste o rotura de la capa protectora por efecto de tensiones o abrasiones.



**Figura 8.3.** Mecanismo de corrosión en una picadura. El metal M se corroe en una disolución aireada de NaCl, disolviéndose. El oxígeno se reduce en las superficies catódicas adyacentes [Luc93].

Una vez producida la picadura e iniciado su avance, la continuidad del ataque localizado puede explicarse por la combinación de la protección catódica en los bordes de la picadura, el mantenimiento de un ambiente ácido en el interior de la picadura y por la deposición de los productos insolubles de corrosión sobre ella.

La morfología de una picadura individual está controlada por la naturaleza e intensidad del ataque. Según Mondolfo [Mon76], en ácido clorhídrico la orientación cristalográfica preferente de ataque es la [100] y las picaduras tiene forma cúbica; cuando éste es concentrado la dirección preferente es [111] y con forma octaédrica. En disolución neutra de cloruros la boca de la picadura es circular y la sección de la misma es hemiesférica.

En las aleaciones de aluminio también se produce la corrosión intergranular por precipitación o formación en la frontera de grano de fases más anódicas o catódicas que la matriz. Así, puede producirse una corrosión selectiva en el borde de grano o bien en zonas adyacentes, mientras que el resto de la matriz permanece inalterado. Las aleaciones con cobre presentan este tipo de ataque. El magnesio de las familias de las aleaciones 6XXX o 3XX aumenta la resistencia a este tipo de ataque dado que el  $Mg_2Si$  tiene un potencial similar al de la matriz [Buc95]. Los tratamientos con sobre-envejecimiento hacen aumentar esta resistencia [Luc93].

La aleación A357 posee una buena resistencia a la corrosión [www4]. Aunque el magnesio en solución sólida tiende a hacer el potencial más anódico y el silicio más catódico, como ambos se encuentran formando una solución sólida en proporción de Mg/Si:2/1, el potencial es esencialmente el mismo que el del aluminio. De esta manera, los precipitados endurecedores de la aleación A357 no promueven la corrosión intergranular en la estructura. En este handbook [www4], se afirma que esta resistencia a la corrosión se da también en la aleación sometida a tratamientos T6, con una penetración de la corrosión de 10 micras, tanto colada en coquilla como en arena.

## **8.2 ENSAYOS EN CÁMARA DE NIEBLA SALINO-ACÉTICA (NSA)**

Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los materiales estudiados se ha realizado un ensayo en cámara de niebla salino-acética (NSA), de acuerdo con las normas DIN 50.021 (NaCl 5%, 35°C y pH entre 3,1 y 3,3), ASTM G1-90 y ASTM B117-95, sobre preparación de muestras, cámara y evaluación de los resultados.

## Corrosión

Para determinar el avance de la corrosión en los componentes se ha realizado un análisis visual cada 8 horas. En las muestras de Thixocasting T5 y T6 a las 144 horas de ensayo no se había detectado corrosión, sin embargo a las 156 horas ya estaban corroídas. El ensayo finalizó a las 156 horas, cuando las muestras presentaban un alto grado de corrosión.

Las muestras evaluadas y los tiempos de tratamiento en la cámara de niebla salino-acética (NSA) se indican en la Tabla 8.1. En la Fig. 8.4 se muestran los distintos materiales ensayados.

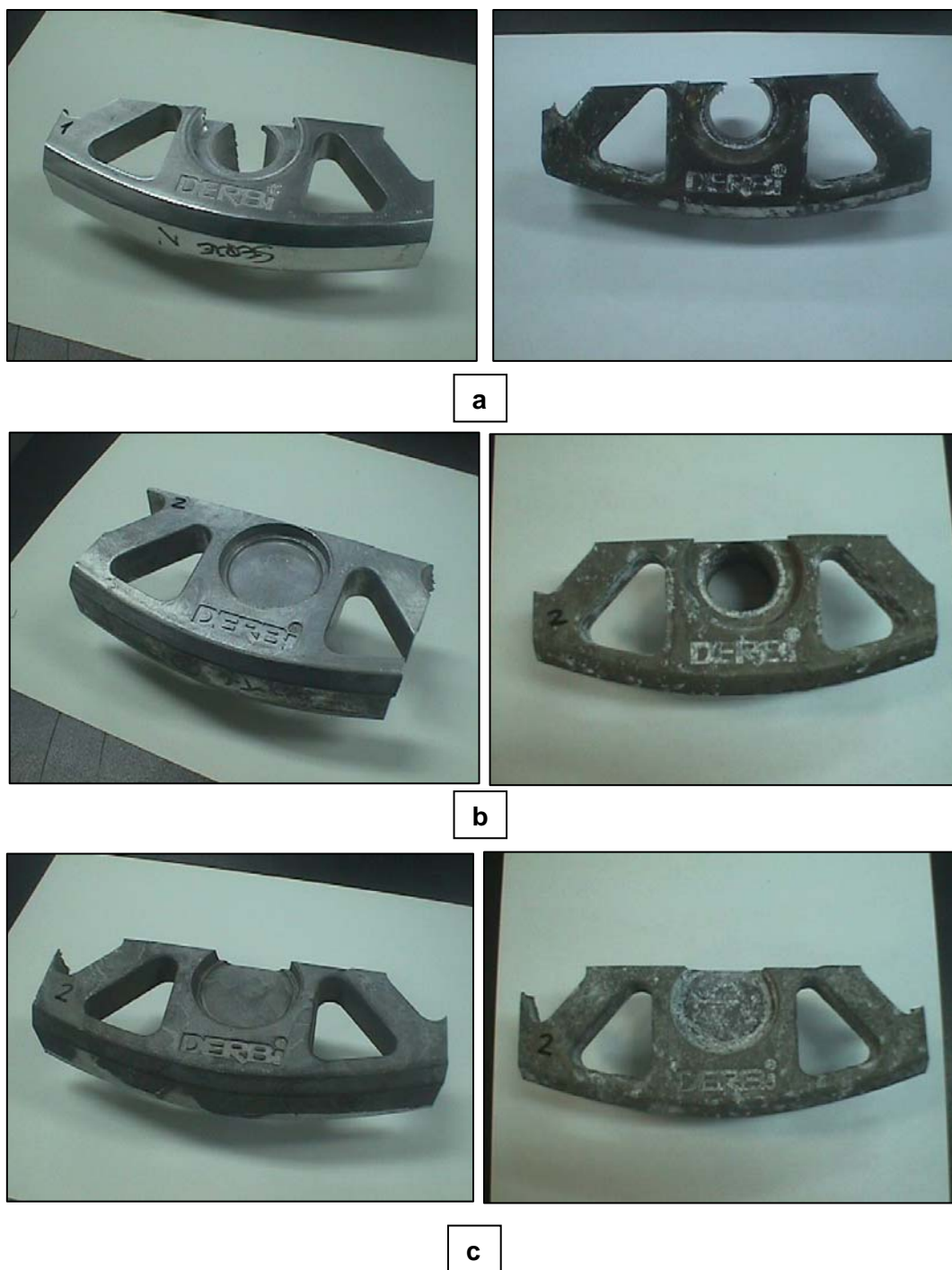
**Tabla 8.1.** Ensayo en cámara de niebla salino-acética.

<b>Material</b>	<b>Tiempo de ensayo (h) inicio de corrosión</b>
Lingote A357	120
Componente A357	145
Componente A356 T6	156
Componente A357 T5	156
Componente A357 T6	156
Componente L-2560 T6	24
Probeta pulida A357 T5	320
Probeta pulida A357 T6	320

La inspección macroscópica de las muestras indica que las piezas conformadas en coquilla después de estar sometidas a la cámara de niebla salino-acética durante 24 horas tienen peor aspecto que el lingote de Rheocasting y el componente de Thixocasting ensayados durante 120 horas. Los componentes en estado T5 han sufrido un mayor grado de corrosión que los T6. Así mismo, los componentes A356 T6 presentan mayor grado de corrosión que los A357 T6 [Forn00].

A continuación se describen las observaciones realizadas en los diferentes materiales mediante microscopía óptica y electrónica. Las micrografías que se presentan corresponden, en todos los casos, a secciones perpendiculares a la superficie de ataque. En las muestras pulidas se ha observado directamente la superficie expuesta a la niebla salino-acética.

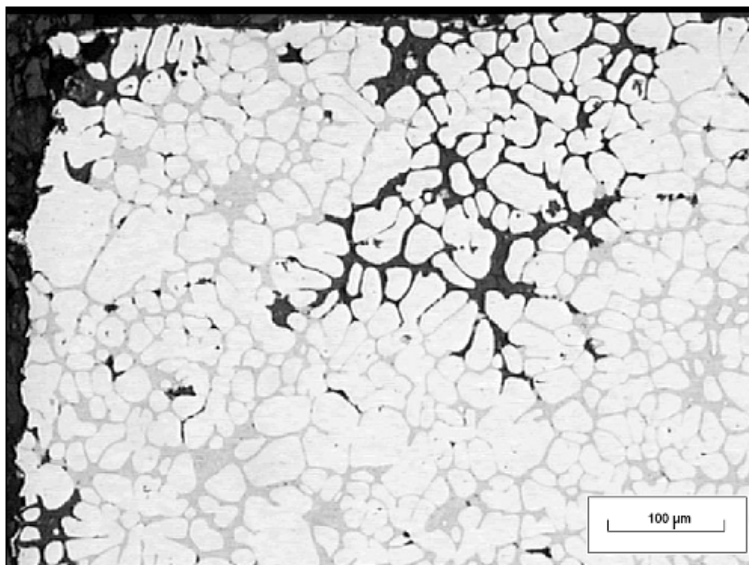




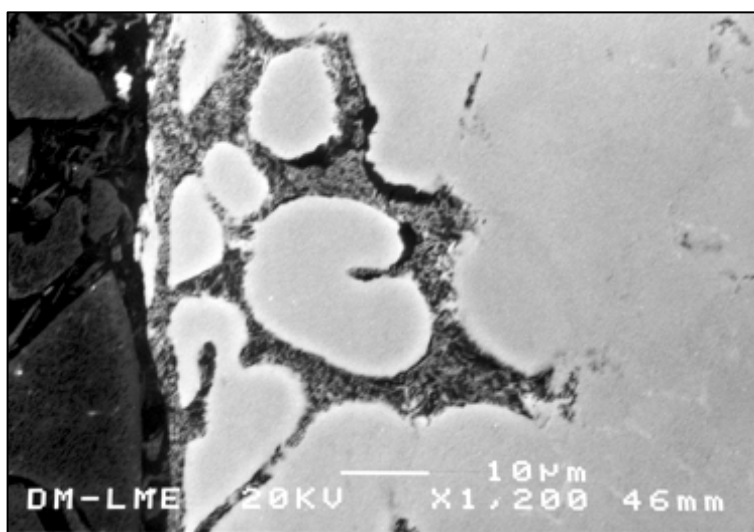
**Figura 8.4.** Aspecto de los componentes antes y después del ensayo en niebla salino-acética; a) componente L-2560 T6 antes y después de 16 h de ensayo; b) componentes A357 T5 antes y después de 156 h; c) componente A357 T6 antes y después de 156 h.

### Lingote de Rheocasting A357

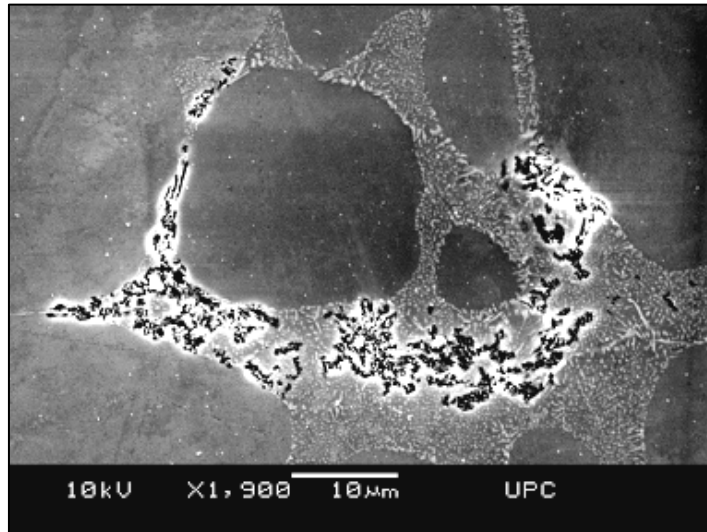
Se ha obtenido por Rheocasting, mediante agitación electromagnética y presenta una estructura esferoidal no dendrítica de fase  $\alpha$ , rodeada de un eutéctico modificado muy fino. En este material no se observa la presencia de precipitados intermetálicos. En este caso la corrosión avanza, preferentemente, por las zonas eutécticas (ver Figs.8.5 -8.8) y la fase  $\alpha$  sufre un ligero ataque por picadura, tal y como se observa en la Fig. 8.9.



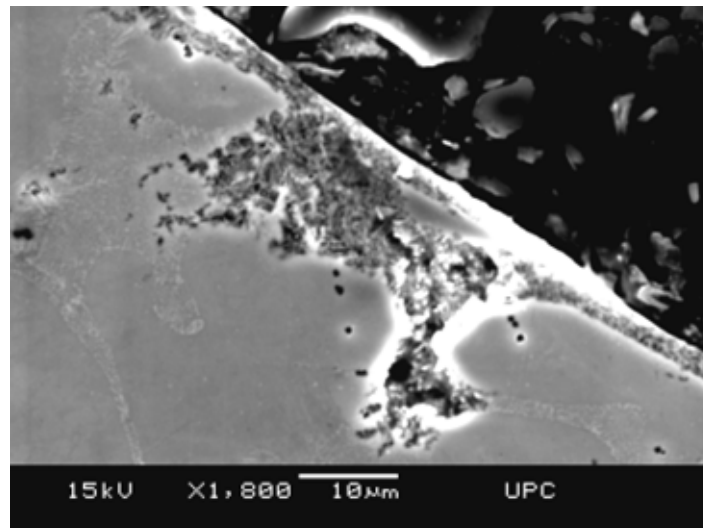
**Figura 8.5.** Picadura en el lingote de Rheocasting A357 después de 120 h de ensayo en NSA.



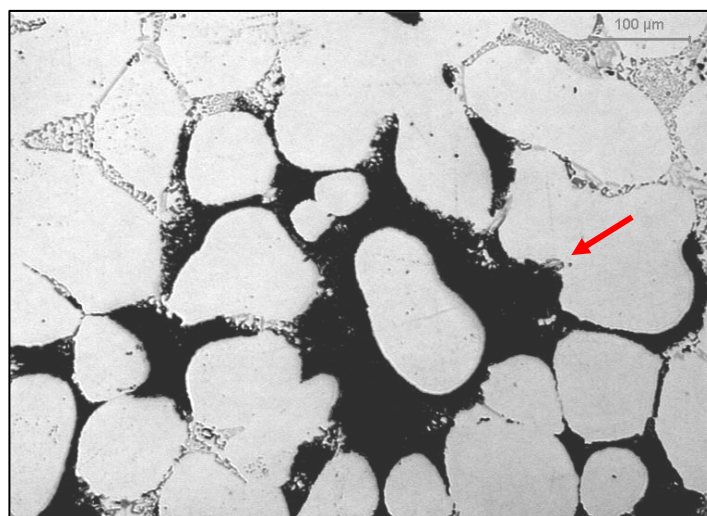
**Figura 8.6.** Corrosión por el eutéctico en el lingote de Rheocasting A357 después de 120 h de ensayo en NSA.



**Figura 8.7.** Micrografía SEM mostrando la corrosión por el eutéctico en el lingote de Rheocasting A357 después de 120 h en NSA.



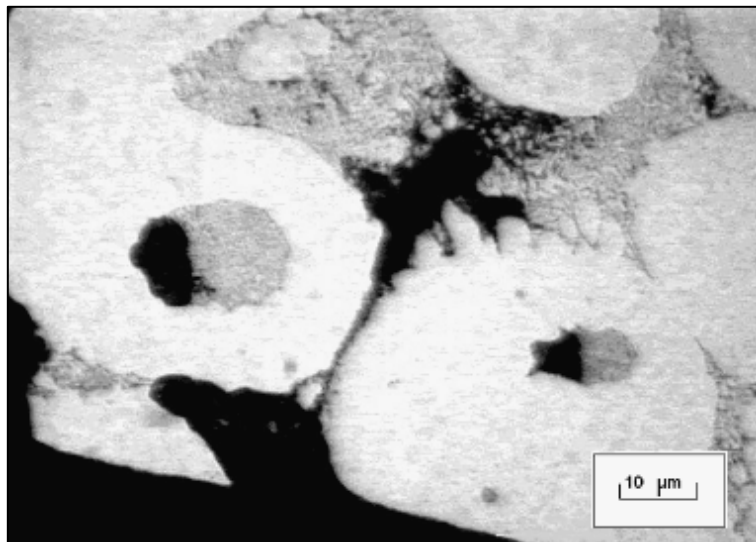
**Figura 8.8.** Micrografía SEM mostrando la corrosión por el eutéctico en el lingote de Rheocasting A357 después de 120 h en NSA.



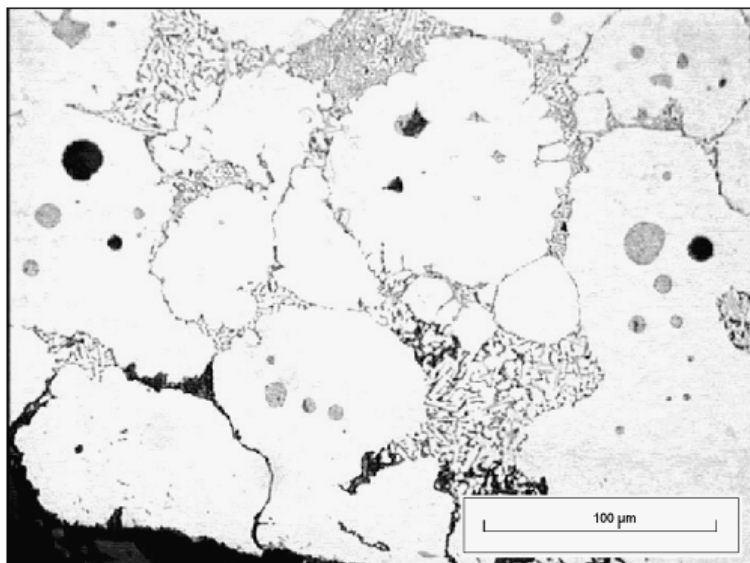
**Figura 8.9.** Micrografía óptica mostrando picaduras semiesféricas en el lingote de Rheocasting después de 120 h en NSA.

**Componente A357**

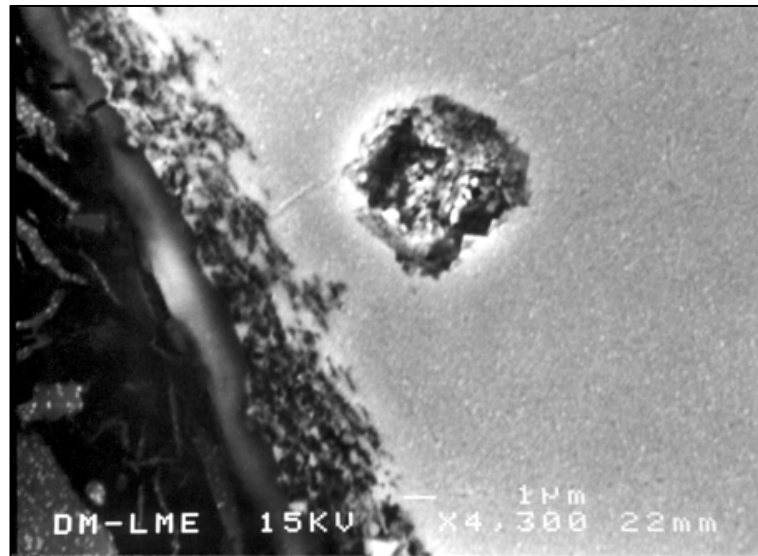
A partir del lingote descrito en el apartado anterior se obtiene este componente por conformación en estado semisólido, después de calentar el lingote a 570°C, en horno de inducción, durante 7 minutos, por Thixocasting. Como en el caso anterior, la estructura es de esferoides  $\alpha$  rodeados de eutéctico, pero en este caso aparecen abundantes precipitados de compuestos intermetálicos. En el interior de los granos se observan esferas de eutéctico muy fino que solo se resuelven en el microscopio electrónico. El ataque se desarrolla rápidamente por el eutéctico intergranular y en los esferoides de eutéctico que afloran a la superficie. (Figs. 8.10 - 8.12). Mediante microscopía electrónica de barrido se observan algunos compuestos intermetálicos, que no parecen afectar a los procesos de corrosión (Fig. 8.13).



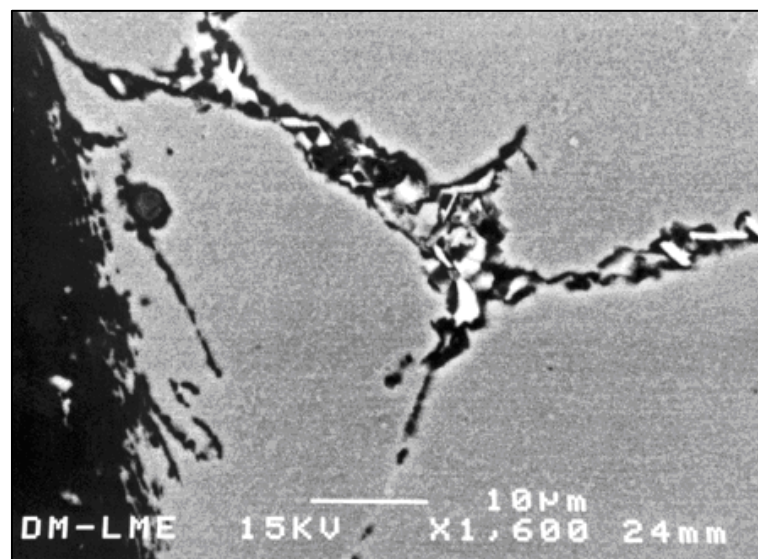
**Figura 8.10.** Micrografía óptica de A357 después de 120 h en NSA.



**Figura 8.11.** Micrografía óptica de A357 después de 120 h en NSA.



**Figura 8.12.** Micrografía SEM mostrando un esferoide eutéctico atacado después de 120 h en NSA.

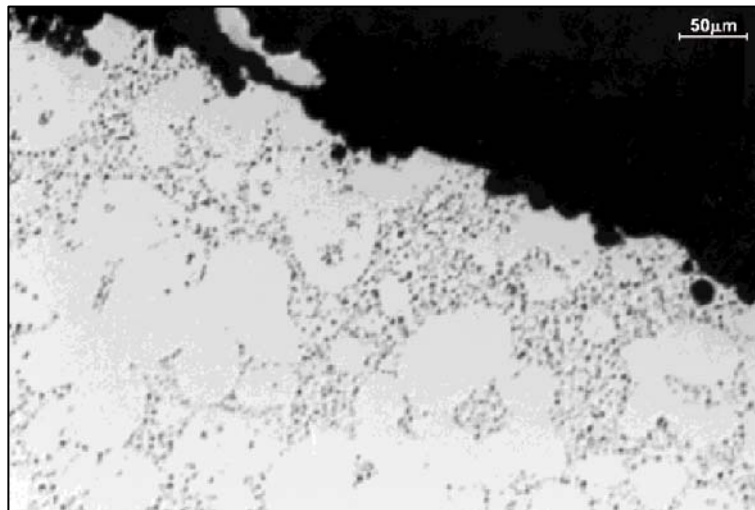


**Figura 8.13.** Micrografía SEM mostrando un intermetálico de  $\beta$ -AlFeSi y el ataque por el eutéctico después de 120 h en NSA.

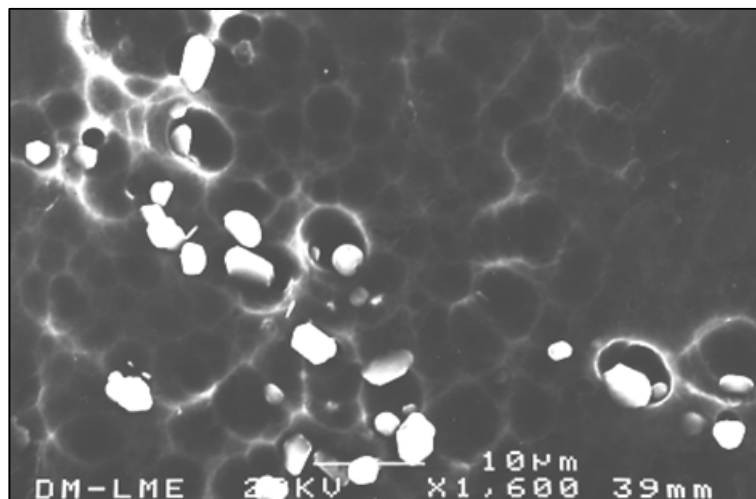
### Componente A357 T6

El tratamiento de solubilización provoca el crecimiento de los granos  $\alpha$  y del silicio eutéctico, obteniéndose finalmente una estructura continua de fase  $\alpha$  con grandes cristales de silicio distribuidos en torno a los primitivos granos  $\alpha$ .

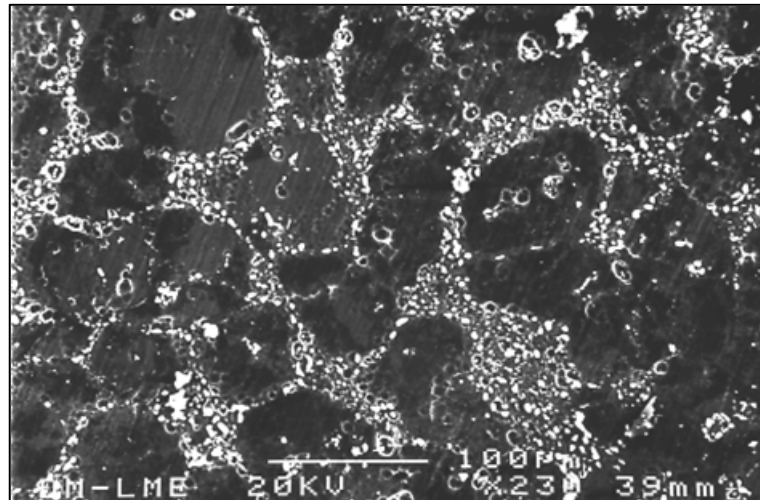
En este caso, solo se detectan de forma muy aislada precipitados intermetálicos de  $\beta$ -AlFeSi, aunque cabe suponer que la matriz contenga finos precipitados coherentes de  $Mg_2Si$  distribuidos de forma homogénea, como se deduce de la mejora de sus propiedades mecánicas. Este material presenta un ataque en forma de picaduras semiesféricas homogéneamente distribuidas como puede observarse en la sección perpendicular a la superficie (Fig. 8.14). Las picaduras son mas penetrantes en torno a los cristales de silicio como se demuestra en las Figs. 8.15 y 8.16, obtenidas después de tratar una superficie pulida en la niebla salino-acética.



**Figura 8.14.** Micrografía óptica de A357 T6 después de 152 h de ensayo en NSA.



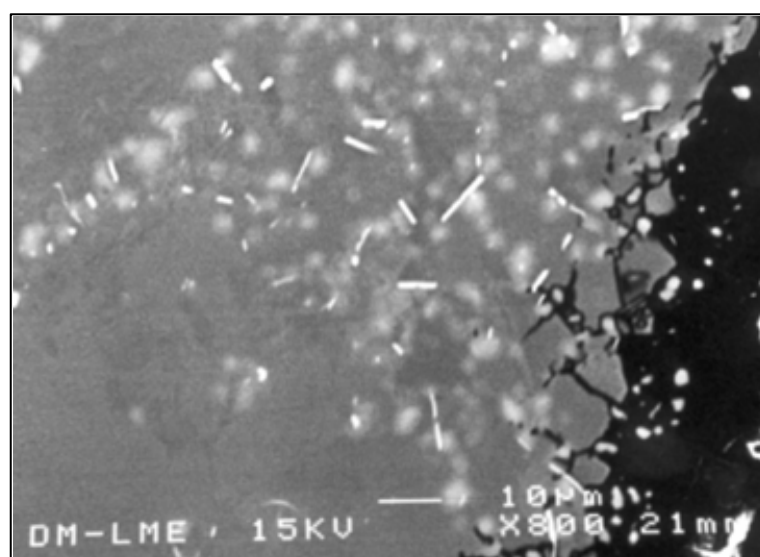
**Figura 8.15.** Micrografía SEM de una superficie pulida A357 T6 después de 320 h en NSA.



**Figura 8.16.** Micrografía SEM de una superficie pulida A357 T6 después de 320 h en NSA.

#### Componente A357 T5

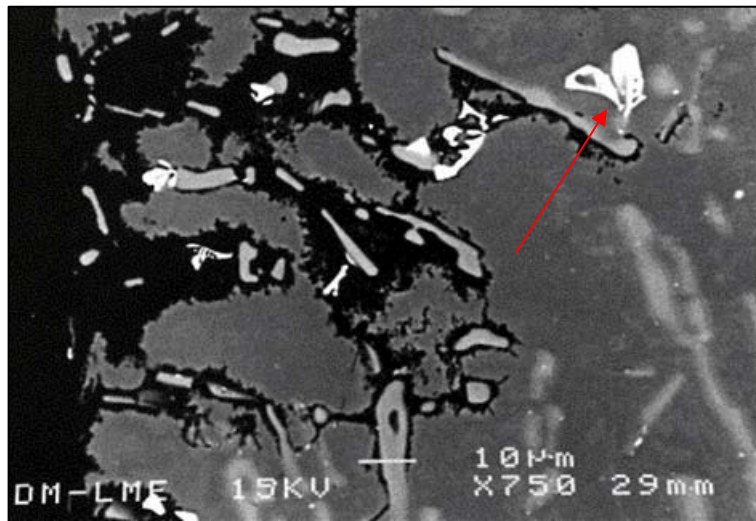
Este material presenta grandes granos de fase  $\alpha$  rodeados de eutéctico con cristales de silicio de mayor tamaño que en el lingote inicial y con numerosos precipitados de compuestos intermetálicos  $\beta$ -AlFeSi y  $Mg_2Si$ , especialmente en las zonas eutécticas (Fig. 8.17). La corrosión se desarrolla por las zonas eutécticas y también se observan picaduras semiesféricas en la fase  $\alpha$  aunque menos penetrantes que en la T6 (Fig. 8.14).



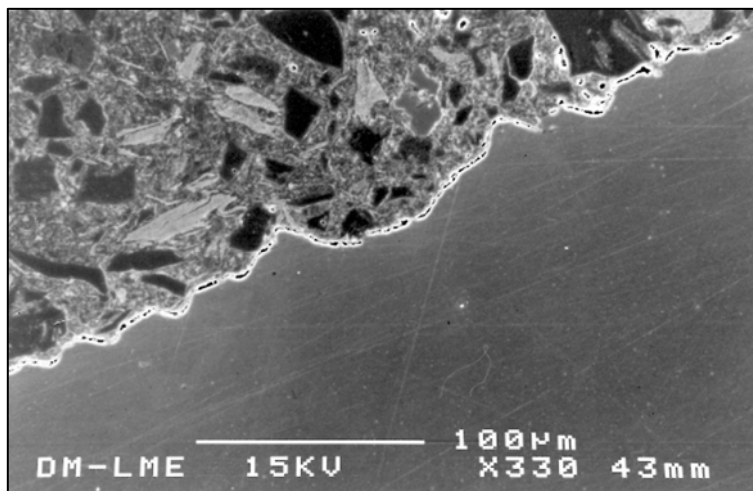
**Figura 8.17.** Micrografía SEM de A357 T5 después de 152h en NSA, mostrando intermetálicos  $\beta$ -AlFeSi.

### Componente L-2560 T6

Se ha obtenido por colada en coquilla y presenta una estructura eutéctica no modificada con cristales de silicio en forma de agujas. Se observan precipitados intermetálicos de AlFeMnSi. En la Fig. 8.18 se presenta el avance de la corrosión en torno a los cristales de silicio y en la Fig. 8.19 puede observarse el aspecto de las picaduras.



**Figura 8.18.** Micrografía SEM de L-2560 T6 después de 24 h en NSA mostrando el avance de la corrosión y intermetálicos de AlFeMnSi (blancos).



**Figura 8.19.** Micrografía SEM de L-2560 T6 después de 24 h en NSA mostrando el perfil de las picaduras.



### 8.3 MEDIDAS DE IMPEDANCIA Y CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las muestras utilizadas en los ensayos electroquímicos se han preparado tal y como se indicó en el Apartado 4.3.3. Así mismo, se han realizado los ensayos de impedancia en la forma indicada en dicho apartado.

Las Figs. 8.20 y 8.21 muestran los diagramas Nyquist de las muestras conformadas por Thixocasting A357, A357 T5 y A357 T6, obtenidos en el potencial de corrosión ( $E_{cor}$ ), después de 30 minutos de inmersión en solución aireada de NaCl al 3,5% y a temperatura ambiente. Se ha dejado que se establezca el  $E_{cor}$ .

En las Figs. 8.20 y 8.21 se puede observar la aparición de un semicírculo capacitivo aplanado a elevadas frecuencias (EF), y un semicírculo pseudoinductivo que aparece en el cuarto cuadrante a bajas frecuencias (BF).

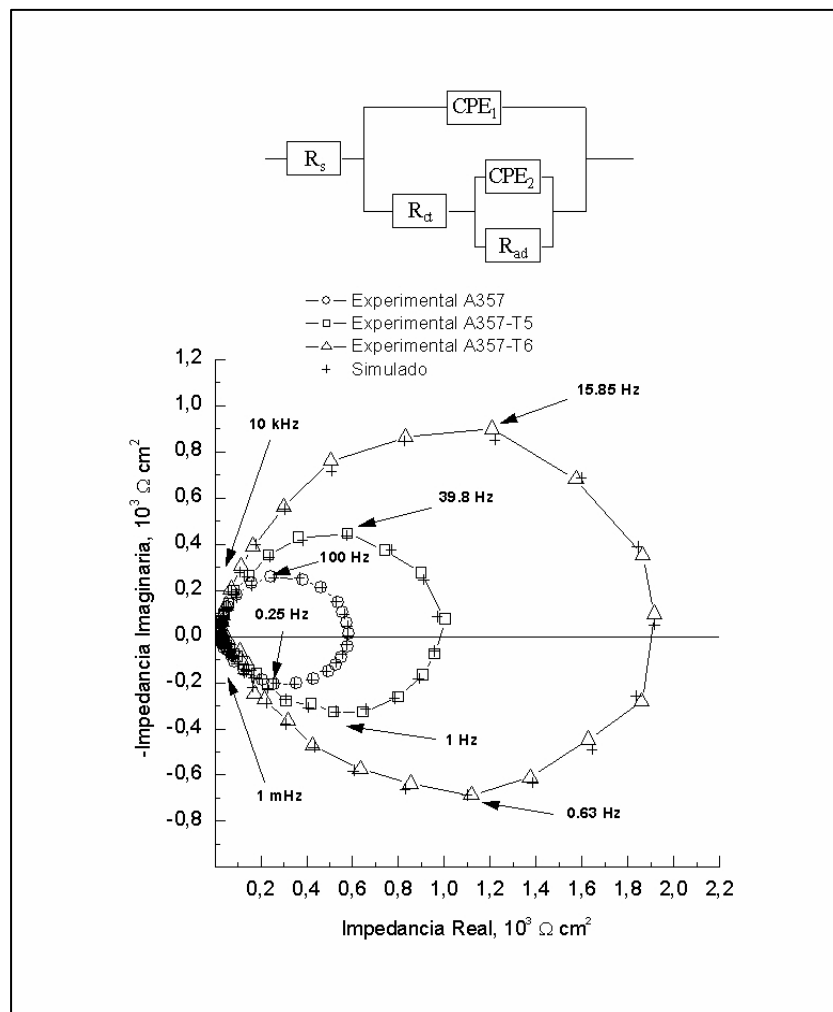
Las Figs. 8.20 y 8.21 muestran también los datos simulados. La simulación se realizó utilizando el circuito eléctrico equivalente que aparece en las figuras y los parámetros indicados en la Tabla 8.2.

Los parámetros que aparecen en la Tabla 8.2 tienen el significado siguiente:  $R_s$  es la resistencia del electrolito;  $Y_p$  y  $Y_q$  son constantes que definen a los elementos de fase constante  $CPE_1$  y  $CPE_2$ ;  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes que cuando tienen el valor unidad  $Y_p$  y  $Y_q$  se identifican con la doble capa electroquímica (un condensador);  $R_{ct}$  está relacionado directamente con la resistencia al proceso de corrosión de la aleación de aluminio;  $R_{ad}$  es la resistencia del proceso de adsorción; y  $\tau_{EF}$  y  $\tau_{BF}$  son las constantes de tiempo.

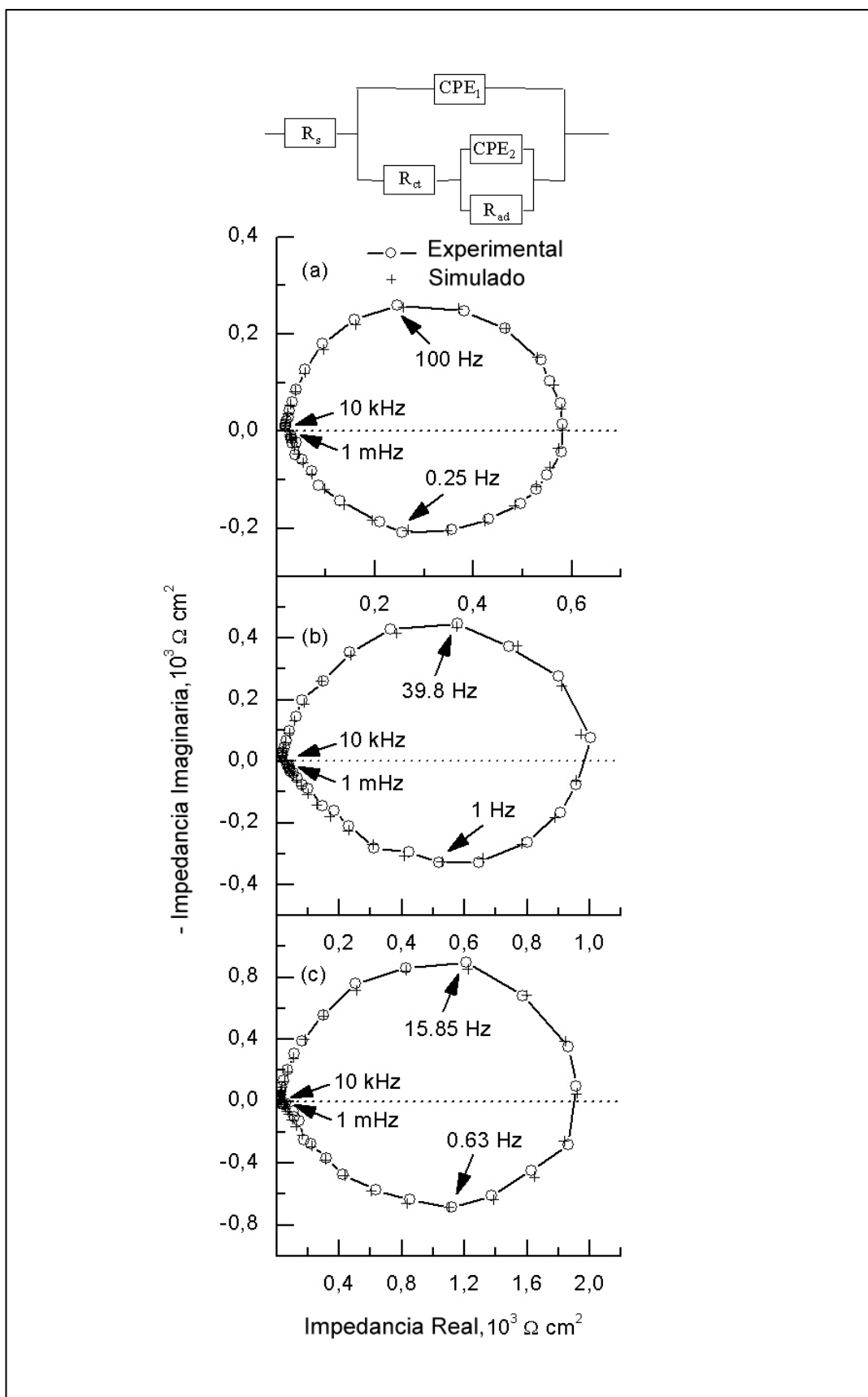
Un elemento de fase constante ( $CPE_1$ :  $Y=Y_p(j\omega)^\alpha$ ) en paralelo con la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) modela el semicírculo definido a EF. El parámetro  $R_{ct}$  está en serie con un segundo elemento de fase constante ( $CPE_2$ :  $Y=Y_q(j\omega)^\beta$ ) en paralelo con la resistencia de adsorción ( $R_{ad}$ ) y representan un proceso de adsorción, caracterizado por el semicírculo definido a BF y que aparece en el cuarto cuadrante.  $Y_p$  y  $Y_q$  son constantes independientes de la frecuencia;  $j^2=(-1)$ ;  $\omega$  es la frecuencia angular y, como se ha indicado anteriormente, el exponente  $\alpha$  es  $0 \leq \alpha \leq 1$  y  $\beta$  es  $0 \leq \beta$

$\leq 1$  [For00] [Bast01] [Bai02]. Se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados.

Los valores de  $R_{ct}$ , y así la resistencia a la corrosión, aumentan con el tratamiento T5 y son todavía mayores con un T6, como se puede observar en la Tabla 8.2. Valores bajos de  $R_{ct}$  se asocian con una superficie activa, en las aleaciones de aluminio ensayadas. El aumento de  $Y_p$  con los tratamientos térmicos puede interpretarse como un menor poder aislante de la superficie del electrodo. Los valores de  $Y_q$  y  $R_{ad}$  decrecen y crecen, respectivamente, con el tratamiento térmico. Se pueden calcular dos constantes de tiempo  $\tau_{BF}$  y  $\tau_{EF}$  distribuidas a altas y bajas frecuencias, respectivamente, dadas por  $\tau_{EF} = (Y_p R_{ct})^{1/\alpha}$  y  $\tau_{BF} = (Y_q R_{ad})^{1/\beta}$ . De acuerdo con la Tabla 8.2,  $\tau_{EF}$  aumenta con el tratamiento térmico. Por otra parte,  $\tau_{EF}$  se asocia con los procesos de relajación a elevadas frecuencias.



**Figura 8.20.** Diagrama de Nyquist de las probetas A357, A357 T5 y A357 T6 conformadas por thixocasting y A357 de rheocasting. En la parte superior aparece el circuito equivalente utilizado en la simulación [For00].



**Figura 8.21.** Detalle ampliado de la Fig. 8.20 correspondiente a: (a) A357 (b) A357 T5 y (c) A357 T6.

En la bibliografía, un comportamiento pseudoinductivo a bajas frecuencias se asocia a la relajación sobre la superficie metálica [Epe75]. En el presente caso, es posible la formación de complejos clorurados, que pueden adsorberse y/o acelerar la disolución del metal [Zha93] [Bak97]. Para modelar el efecto pseudoinductivo podemos considerar que esta adsorción conduce a contribuciones negativas de la resistencia y la capacidad a la impedancia total, mejor que a una elevada inductancia [Bast00]. Las componentes  $Y_q$  y  $R_{ad}$  que tienen valores negativos, no corresponden a elementos eléctricos físicos pasivos sino a una representación matemática equivalente de la impedancia [Cao90] [Bast01] [Basti01].

**Tabla 8.2.** Parámetros obtenidos del ajuste de los datos de impedancia en NaCl al 3,5%.

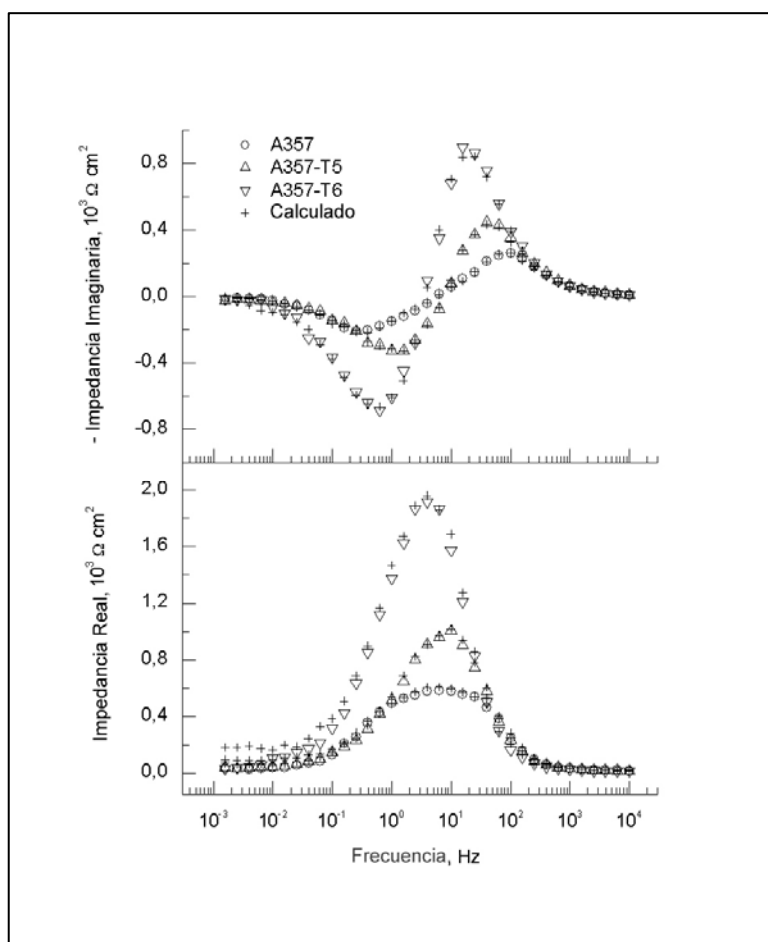
Parámetro	A357	A357 T5	A357 T6
Potencial $V_{SCE}$	-0,700	-0,710	-0,730
$R_s, \Omega \text{ cm}^2$	15	14	14
$Y_p, \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$	6	8	8
$\alpha$	0,922	0,869	0,871
$R_{ct}, \Omega \text{ cm}^2$	589	1141	2248
$\tau_{EF}, \text{ s}$	0,002	0,004	0,010
$Y_q, \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\beta)}$	-963	-205	-148
$\beta$	0,792	0,690	0,728
$R_{ad}, \Omega \text{ cm}^2$	-581	-1127	-2225
$\tau_{BF}, \text{ s}$	0,480	0,120	0,218

El bucle pseudoinductivo de las Figs. 8.20 y 8.21 no puede ser debido a un error experimental, dado que los experimentos se obtuvieron por triplicado, y la forma del diagrama fue siempre la que se muestra en la figura. Además, para validar los resultados de impedancia se utilizaron las transformadas de Kramers-Kronig (K-K); ésta es una herramienta útil para validar los datos experimentales [Basti01] [Pol98]. La Fig. 8.22 muestra los datos de la transformada K-K, y se puede observar como los datos experimentales satisfacen los datos calculados.

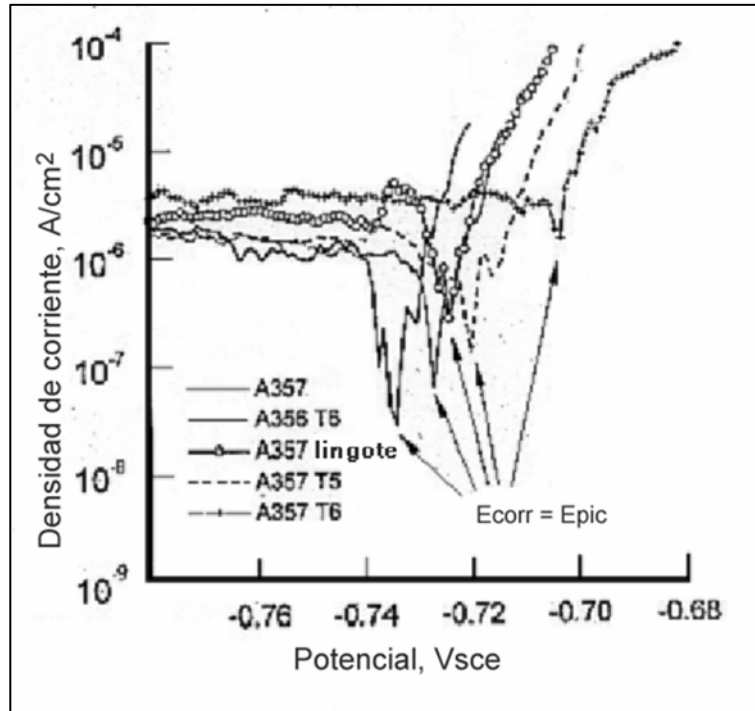
La Fig.8.23 muestra las curvas de polarización de las aleaciones estudiadas después de 30 minutos en la solución acuosa con 3,5% NaCl a temperatura ambiente, y con una velocidad de polarización de  $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ . Se puede observar que las curvas tienen una forma similar, con una meseta en la rama catódica controlando el proceso de corrosión, que puede asociarse con un mecanismo de reducción de oxígeno. Esta meseta también se observa en las condiciones de agitado (ver figura 8.24). Después del rellano de potencial se define el potencial en circuito abierto ( $E_{\text{corr}}$ ), e inmediatamente después el potencial de picadura ( $E_{\text{pit}}$ ).

Así, la rama anódica no muestra un rellano de pasividad. En la tabla 8.3 puede verse que  $E_{\text{pit}}$  cambia a valores más nobles con los tratamientos térmicos. No obstante, desde el punto de vista práctico estas diferencias en  $E_{\text{pit}}$  son insignificantes.

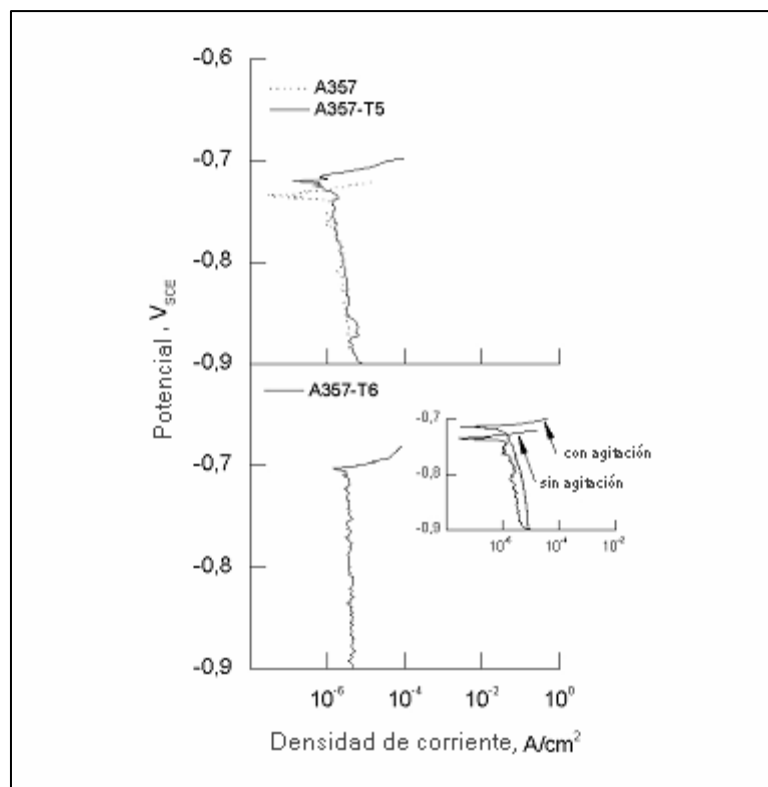
Una vez obtenidas las curvas de polarización, las muestras se extrajeron de la célula electroquímica y se analizaron mediante SEM. Las figuras 8.25 a 8.28 muestran los resultados del SEM.



**Figura 8.22.** Transformada Kramers-Kronig (K-K) para las muestras sumergidas 30 minutos en la solución acuosa con 3,5% NaCl [Forna04].



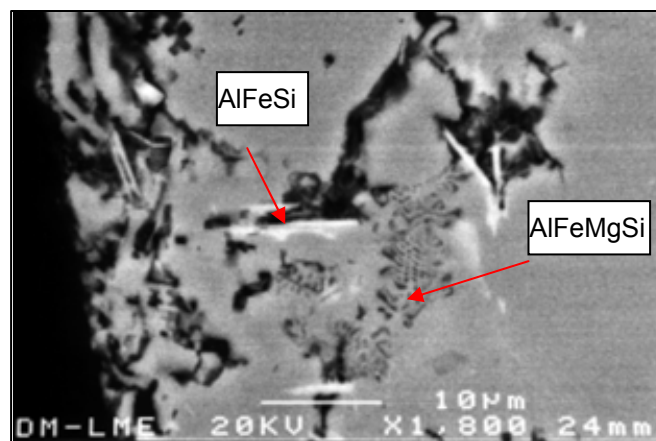
**Figura 8.23** Curvas de polarización de las probetas en NaCl al 3,5% después de 3 min de inmersión. Velocidad de polarización de 0,16 mV/s [For00].



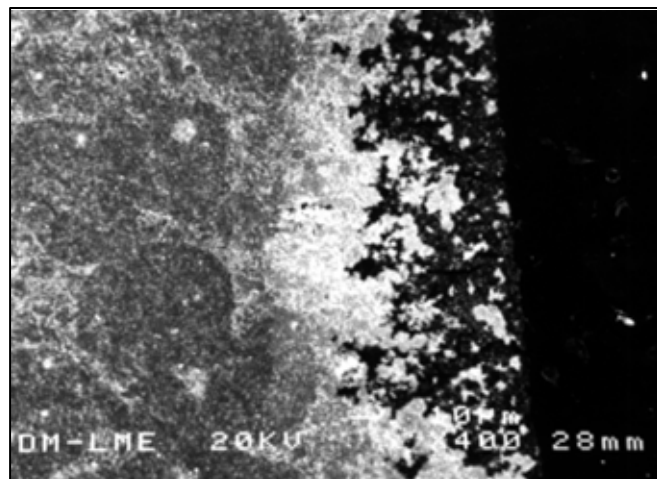
**Figura 8.24** Curva de polarización de la aleación A357, A357 T5, y A357 T6 con y sin agitación, después de 30 min de inmersión en NaCl 3,5%. Velocidad de polarización 0,16 mV/s [Bast01].

Tabla 8.3. Potencial de picadura de las muestras ensayadas

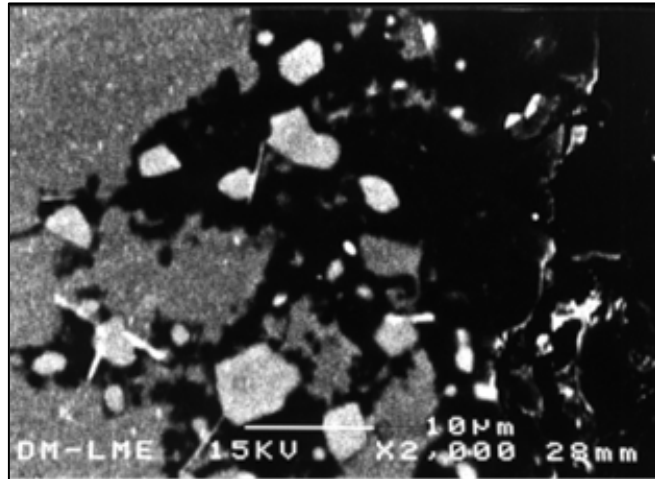
Probeta	$E_{pic}$ (V <sub>SCE</sub> )
A357 Thixocasting	-0,748
A356 T6	-0,735
A357 Rheocasting	-0,730
A357 T5	-0,720
A357 T6	-0,702



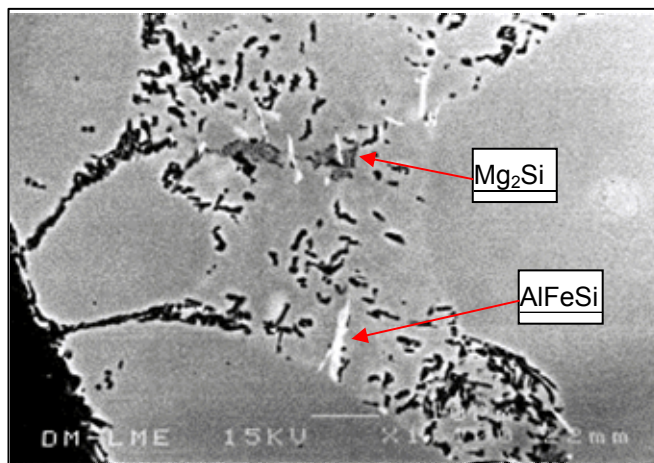
**Figura 8.25** Micrografía SEM de A357 después del ensayo de polarización, con intermetálicos de AlFeSi (blancos) y  $\pi$ -AlFeMgSi (escritura china) [Bai02]



**Figura 8.26** Micrografía SEM de A356 T6 después del ensayo de polarización.



**Figura 8.27** Micrografía SEM de una probeta A357 T5 después del ensayo de polarización mostrando intermetálicos de  $\beta$ -AlFeSi y cristales de Si (Ba021).



**Figura 8.28** Micrografía SEM del A357 después del ensayo de polarización, mostrando compuestos de  $Mg_2Si$  y  $\beta$ -AlFeSi [Bast01].

#### 8.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En general, en las aleaciones A356 y A357 se puede observar un ataque preferente a través de las regiones eutécticas y pequeñas picaduras semiesféricas en la fase  $\alpha$  distribuidas homogéneamente (Figs. 8.5 y 8.9). El proceso de corrosión que aparece alrededor de los cristales de silicio puede atribuirse a un comportamiento catódico de los cristales de silicio frente a la matriz  $\alpha$ , originando pares galvánicos, los cuales pueden estar favorecidos por la presencia de algunos defectos y la segregación de los



elementos de la aleación en la interfase  $\alpha$  y silicio. El tamaño, forma y distribución de los cristales de silicio tiene una gran influencia en el proceso de corrosión. Así los cristales pequeños, alargados y próximos aumentan la superficie de contacto aluminio-silicio y facilitan la conexión entre las zonas activas de fase  $\alpha$ , y en consecuencia favorece la penetración del ataque por las zonas eutécticas (Fig. 8.8).

En las Figs. 8.10 y 8.12 se observan esferoides de eutéctico atrapado en los que aparece corrosión y sin embargo no están en contacto con la superficie expuesta. Ello justifica que este eutéctico atrapado es un continuo con el eutéctico que rodea los glóbulos de  $\alpha$ .

En el lingote y en el componente A357 con estructura de silicio más fina, la resistencia a la corrosión es menor que en los componentes tratados térmicamente en condiciones T5 y T6 (Tabla 8.1).

Los componentes A357 T6 son más resistentes a la corrosión que los A356 T6 debido, probablemente, a que el contenido de magnesio de la fase  $\alpha$  en esta última aleación es más bajo. Cuando los materiales son tratados térmicamente, los cristales de silicio crecen y su efecto en la corrosión se reduce considerablemente. En estos casos, la resistencia a la corrosión de la fase  $\alpha$  está determinada por su contenido en magnesio. Así, la aleación A357 T6 presenta menos ataque que la A356 T6, con menor contenido en magnesio y por la distribución de precipitados incoherentes [Asm99]. Las aleaciones con tratamiento térmico T6 en las que el magnesio se encuentra en la fase  $\alpha$  presentan mayor resistencia a la corrosión que las T5, en las que un elevado porcentaje del magnesio aparece en forma de grandes precipitados de  $Mg_2Si$ , o en las aleaciones sin tratar (Fig. 8.28). Ello lo corroboran los datos de la Tabla 8.3.

En general, no se observa un efecto galvánico alrededor de los granos de los compuestos  $AlFeMgSi$ ,  $Mg_2Si$  y  $AlSr$ . Este resultado puede entenderse como si estos compuestos actuaran de barrera en el proceso de corrosión (Fig. 8.25). El mismo efecto se detecta en los compuestos de manganeso que aparecen en la aleación L-2560 (Fig. 8.18).

El ataque de la fase  $\alpha$  en forma de picaduras semiesféricas, que se observa en todos los casos, puede justificarse por la rotura de la capa pasiva en presencia de determinados iones como el ion cloruro y un posterior desarrollo del ataque por un

mecanismo de aireación diferencial [Asp87]. Sin embargo, el hecho de que estas picaduras sean poco profundas y se distribuyan homogéneamente parece indicar una evolución de las superficies anódicas a catódicas conforme se desarrolla el ataque [For00]. Este fenómeno se justifica porque en las zonas catódicas, la reducción del oxígeno contribuye al incremento del pH y, en consecuencia, la capa pasiva se vuelve activa [Luc93]. En este mecanismo, la concentración de oxígeno juega un papel importante, como se muestra en la rama catódica de las curvas de polarización (Fig. 8.23).

El incremento de pH en las zonas catódicas puede contribuir a la rotura de la interfase, transformándolas en zonas activas anódicas [Forn99]. Al mismo tiempo, en el ánodo el ataque del aluminio provoca la formación de hidróxidos de aluminio, la reducción del pH y, posiblemente, la formación de hidrógeno. Se considera que la precipitación de hidróxidos de aluminio debe provocar la pasivación de la zona.

Algunos autores, como McCafferty [McC03], proponen un modelo para la iniciación y propagación de picaduras en el aluminio en solución de cloruros. Así el inicio de la picadura se describe con un modelo cinético correspondiente a la adsorción del ion cloruro en la superficie del óxido, penetración de cloruros a través de la película de óxido y disolución localizada del aluminio en la interfase metal-óxido en consecutivas reacciones de transferencia de un electrón. El modelo sugiere que la penetración de iones cloruro puede ocurrir por migración a través de un mecanismo de vacantes de oxígeno o por disolución de la capa de óxido. La iniciación de la picadura ocurre por la disolución localizada de cloruros en la interfase metal-óxido.