

Estudio de la formación de picaduras en el aluminio y su modelación a escala de laboratorio mediante EIS

Norma Betancourt García, Asela Abreu Sanz y Francisco Corvo Pérez

Departamento de Corrosión, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Apartado Postal 6880, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 30 de junio de 1999

Aceptado: 1ro de junio del 2000

Palabras clave: Corrosión atmosférica, aluminio, corrosión picadura, espectroscopia de impedancia electroquímica
Key word: Atmospheric corrosion, aluminum, pitting corrosion, electrochemical impedance spectroscopy

RESUMEN. El tipo de corrosión que más frecuentemente afecta al aluminio y sus aleaciones es la localizada, particularmente la corrosión picadura, por este motivo se realizó un estudio sobre la cinética de la corrosión picadura del aluminio a la atmósfera y se comparó con su comportamiento en soluciones. Se expusieron probetas de Aluminio 3003 en una zona costera de Cuba, evaluando las probetas mediante EIS y al mismo tiempo se realizó un ensayo paralelo en solución de NaCl 0.5 mol/L con humectación continua y bajo régimen de secado parcial. Los resultados muestran que existe analogía entre la cinética de formación de picaduras en una atmósfera tropical de alta salinidad y la corrosión que transcurre con humectación continua de la superficie metálica.

ABSTRACT. The aluminum and their alloys slightly corrode when they are exposed to the atmosphere, that is why this metal is very often used in the industry and buildings. This behavior is due to the fact, as it is very well known, a passive film of Al_2O_3 is formed on the surface; however, activators anions such as Cl^- cause of pitting corrosion. Traditionally, the fundamental cause of pitting corrosion has been attributed to the local breakdown of the passive film formed on the surface, causing the dissolution of the metallic substrate. It is possible to determine the resistance to pitting corrosion by the electrochemical stability of the protective film as well as their capacity to repassivate. The propensity to pitting of a given metal-electrolyte system is characterized by the pitting potential (E_p), although it is only valid for pure aluminum. One of the electrochemical techniques most widely used now is the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) that allows determining the corrosion rate of the metal by means of the utilization of an equivalent circuit obtained and the Nyquist diagrams. Aluminum 3003 impedance diagrams in several conditions were obtained in NaCl 0.5 mol/L solution in order to study the pitting formation kinetic and compare it with the mechanism of the pitting corrosion that is produced during two years in an aluminum alloy exposed at the coastal zone. The results show that the kinetic of formation of in a tropical atmosphere of very high salinity are equivalent to those obtained for a metallic surface continuously wet.

la formación de cloruros de aluminio que son menos estables que los hidróxidos u óxidos de aluminio y la disolución o adelgazamiento de la película, continuando así el proceso de corrosión.¹⁻³

Tradicionalmente se considera que la causa fundamental de la corrosión picadura es el rompimiento local de la película pasiva formada sobre la superficie, trayendo consigo la disolución del sustrato metálico. Es posible determinar la resistencia a la picadura por la estabilidad electroquímica de la película protectora así como su capacidad de repasivación. La propensión a la picadura de un sistema metal-electrolito dado, es caracterizado por su potencial de picadura (E_p) aunque esto realmente sólo es válido para el aluminio puro.⁴

Este tipo de corrosión es muy peligrosa porque si bien la pérdida de peso del metal es pequeña, las picaduras pueden ser de tal magnitud o profundidad que pueden provocar la ruptura del metal. Es por ello que a través de muchos años se ha estudiado el comportamiento del aluminio en diferentes atmósferas. Los estudios iniciales se hacían en base a la pérdida de peso sufrida por el metal lo que no reflejaba la magnitud real de la corrosión producida. Los estudios sobre la base de la densidad y profundidad de las picaduras así como del tamaño de éstas seguido de un análisis complementario de la microestructura dan una información más real del cambio ocurrido en la capa de óxido pasivo sobre el metal. Estos trabajos tienen menos adeptos debido a que son más laboriosos.⁵

INTRODUCCION

El aluminio y sus aleaciones se corroen relativamente poco cuando son expuestos a la atmósfera, es por ello el auge que ha tomado en la industria y en la construcción, la utilización de este metal. Este comportamiento es debido a que como es conocido, sobre su superficie se forma una

película compacta de Al_2O_3 que lo pasiva, sin embargo, frente a aniones tales como el Cl^- se produce corrosión picadura. El mecanismo mediante el cual se inicia la picadura no está aún totalmente esclarecido, la picadura es atribuida a un mecanismo en varias etapas que incluye: primero la adsorción del ión Cl^- sobre la capa de óxido,

Paralelamente se han utilizado métodos electroquímicos para tratar de explicar el mecanismo de acción frente al ataque de iones agresivos. A tal efecto, una de las técnicas utilizadas actualmente para el estudio de la corrosión picadura del aluminio y sus aleaciones es la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)⁶ la cual permite la simulación directa del sistema electroquímico con el circuito electrónico modelo, consistente en componentes eléctricos discretos. Además de la especificación de las propiedades físicas del sistema, EIS es en primer lugar una importante técnica de análisis que permite determinar con bastante exactitud, si se logra ajustar adecuadamente un circuito eléctrico equivalente, la velocidad de corrosión del metal mediante la utilización de un modelo de circuito equivalente dado por los llamados diagramas de Nyquist que permite calcular además la resistencia de polarización y la capacidad de la doble capa eléctrica.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la corrosión picadura que se produce en el aluminio, expuesto en una zona costera durante 2 años. Estos resultados se comparan con el proceso que tiene lugar a escala de laboratorio mediante EIS.

PARTE EXPERIMENTAL

Se expusieron probetas de Aluminio 3003 en una zona costera de alta velocidad de deposición de cloruros durante períodos de 1 y 2 años.

Se realizaron los diagramas de impedancia a muestras de Aluminio 3003 en solución de NaCl 0.5 mol/L las cuales fueron previamente lavadas y decapadas en solución de NaOH al 20 % y en solución de HNO₃ al 10 %.

Se determinó la densidad de picaduras (# de pic./cm²) en un microscopio metalográfico (NEOPHOT 32) con un aumento de 50 X, tomándose 3 réplicas de la superficie de la placa y fueron evaluadas 3 placas por período de exposición.

La velocidad de deposición de cloruros se determinó mediante el método de la bujía seca.⁷

Los diagramas de impedancia se realizaron a distintos tiempos de inmersión. La inmersión intermitente consistió en que la probeta sólo se encontraba en contacto con la solu-

ción durante el tiempo de realización de la curva y después se dejaba secar al aire. En la inmersión continua la probeta estuvo todo el tiempo de ensayo en contacto con la solución de cloruro de sodio. Se utilizó un electrodo de platino platinado como electrodo auxiliar y el electrodo de Ag/AgCl como referencia. Para trazar los diagramas se pegó a la superficie del aluminio un tubo de PVC de 3,5 cm de diámetro donde se adicionó la solución y se introdujeron los electrodos auxiliar y de referencia.

Las mediciones de impedancia fueron hechas en un equipo electroquímico AUTO-AC DSP producido por ACM Instruments. La amplitud de la señal sinusoidal fue de 10 mV y el rango de frecuencia fue desde 1.10⁻³ hasta 3.10³ Hz. Los datos fueron procesados mediante el programa EQUIVALENT CIRCUIT⁸. Las mediciones se realizaron por duplicado.

RESULTADOS

Los datos obtenidos de densidad de picaduras para las probetas expuestas a la intemperie se muestran en la Tabla 1.

Como se observa, hay un incremento de la densidad de picaduras en el segundo año de exposición que resulta inferior al primer año, debido posiblemente al aumento del tamaño de las picaduras. Esto concuerda con lo observado en el microscopio (Figuras 1 y 2) y con lo obtenido anteriormente⁹ con una aleación de aluminio en esta misma zona. Se reporta al mismo tiempo un incremento en la velocidad de deposición de cloruros para el segundo año.

Al analizar los diagramas de Nyquist obtenidos para estas mismas probetas (Fig. 3) se ve que en los dos se obtienen dos semicírculos: uno a alta frecuencia y el lazo inductivo a bajas frecuencias característico del aluminio para este tipo de curvas. Se plantea¹⁰ que esto último es debido a la adsorción del cloruro en el hueco de

la picadura y en las micrografías puede verse la inclusión de sales de cloruro en las picaduras formadas (Fig. 4). El semicírculo para dos años es menor, de tal manera que analizando el proceso de corrosión ocurrido y tomando en consideración los valores de *i*_{corr}, *R*_{ct} y *V*_{corr}, obtenidos del análisis del gráfico, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 2.

En este caso se observa que los valores de *i*_c y *V*_c para las muestras expuestas a la intemperie se encuentran dentro del mismo orden de variación, sin embargo la resistencia de transferencia de carga tiene una ligera disminución al segundo año de exposición, teniendo en cuenta que los valores velocidad de corrosión obtenidos suponen corrosión uniforme y como se expresa al inicio del trabajo este tipo de corrosión no es el parámetro idóneo para analizar corrosión picadura, debemos pensar que si la resistencia a la transferencia de carga es menor es porque hay un incremento en la velocidad de corrosión que no es apreciable debido a los pequeños valores que se obtienen. En trabajos anteriores⁹ con una aleación de aluminio (2024) durante 5 años se obtuvo que a partir del segundo año de exposición la velocidad de corrosión se mantenía constante, pues al parecer se llega a un momento en que la velocidad de formación, activación y pasivación de picaduras se iguala, alcanzando un valor estacionario. Por otra parte, como ya se ha expresado, al medir densidad de picaduras se obvia el tamaño de éstas, por lo que una disminución en número de picaduras no tiene necesariamente que implicar una disminución de la velocidad de corrosión, sino una localización mayor de ésta. Por esta razón no tiene por qué existir plena concordancia entre los resultados de las Tablas 1 y 2.

En el gráfico de Bode (Fig. 5) se muestra con mayor nitidez que los valores de *R*_p se encuentran en el mismo orden de variación.

Tabla 1. Valores de densidad de picaduras y velocidad de deposición de cloruros

	1 año	2 años
Densidad de picaduras (# de pic./cm ²)	65.0	87.0
Veloc. dep. de Cl ⁻ media anual (mg/m ² d)	250.1	315.0

Tabla 2. Valores de densidad de corriente de corrosión (i_c), resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y velocidad de corrosión (V_c) suponiendo corrosión uniforme obtenidos para los tres ensayos

Tiempo	i_c (mA/cm ²)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	V_c (mm/a)
Ensayo en intemperie			
1 año	5.51×10^{-4}	6.10×10^4	6.35×10^{-3}
2 años	5.29×10^{-4}	5.01×10^4	6.04×10^{-3}
Ensayo en inmersión intermitente			
10 min	5.30×10^{-2}	4.62×10^2	6.13×10^{-1}
48 h	1.28×10^{-2}	2.02×10^3	1.48×10^{-1}
72 h	1.05×10^{-2}	2.46×10^3	1.22×10^{-1}
216 h	2.62×10^{-3}	9.94×10^3	3.03×10^{-2}
Ensayo en inmersión continua			
10 min	6.24×10^{-4}	4.20×10^4	7.17×10^{-3}
24 h	1.27×10^{-3}	2.05×10^4	1.46×10^{-2}
72 h	1.00×10^{-3}	2.58×10^4	1.16×10^{-2}
96 h	2.80×10^{-3}	1.25×10^4	2.40×10^{-2}

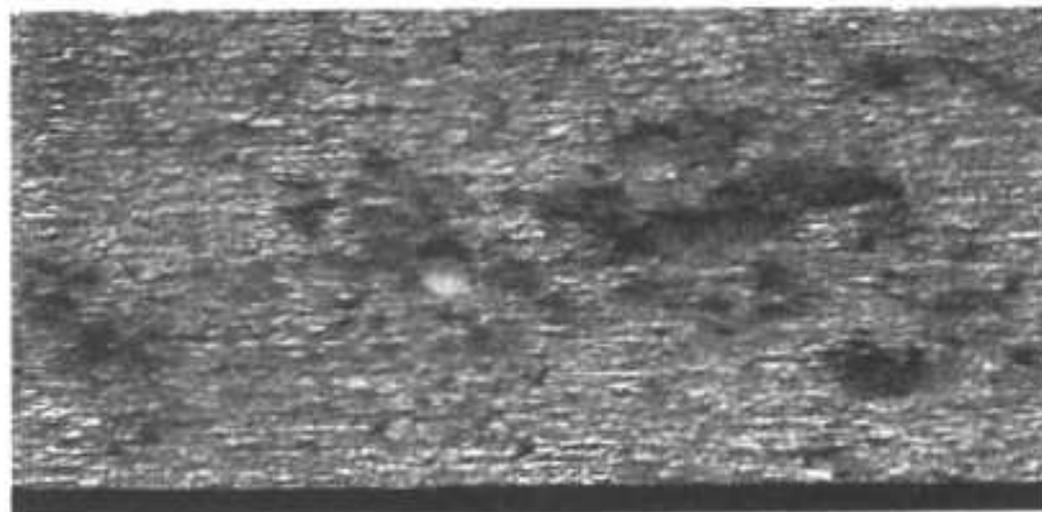


Fig. 1. Fotografía de una probeta expuesta durante 1 año a la intemperie

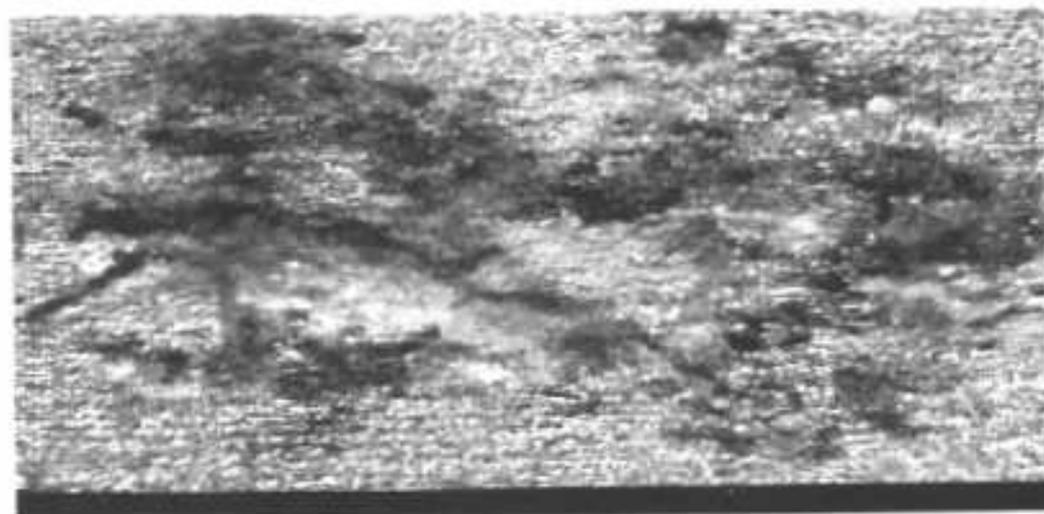


Fig. 2. Fotografía de una probeta expuesta durante 2 años a la intemperie

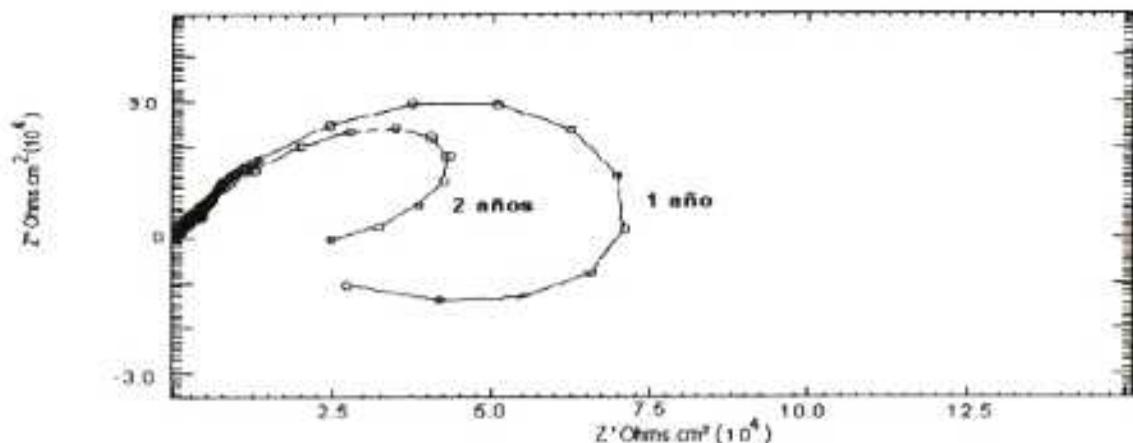


Fig. 3. Diagrama de Nyquist de Al 3003 expuesto en zona costera durante 1 y 2 años en solución 0,5 mol/L de NaCl



Fig. 4. Fotografía de una probeta expuesta a la intemperie donde se observan los cristales de NaCl

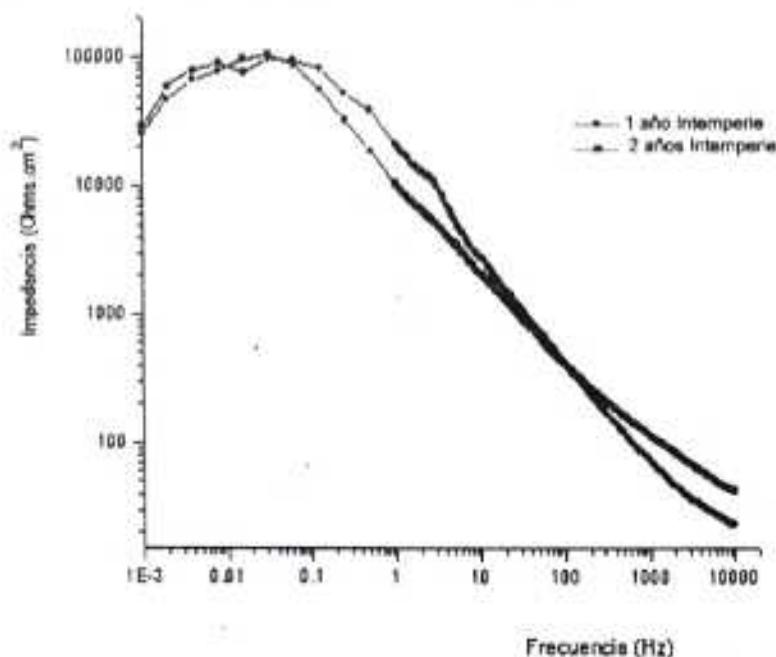


Fig. 5. Diagramas de Bode de Al 3003 expuesto en zona costera durante 1 y 2 años en solución 0,5 mol/L de NaCl

A partir de estos resultados se decidió realizar un ensayo de laboratorio que permitiera simular los resultados obtenidos, con el objetivo de contar con un ensayo de menor duración. Para ello se tomaron en cuenta dos variantes: la primera dejar secar la placa después de cada medición y la segunda dejando la placa todo el tiempo en solución. Para una mejor comprensión del fenómeno que ocurre se utilizaron los gráficos de Bode (Figuras 6 y 7). En los resultados obtenidos de la primera variante para la curva a los 10 min de inmersión se ve claramente que coexisten dos procesos por cuanto hay dos procesos capacitivos y resistivos bien delimitados, esto pudiera ser explicado por la resistencia inicial al rompimiento de la película de óxido y el posterior inicio de formación de la picadura. Sin embargo, a las 48 h de inmersión ya la segunda meseta no está tan bien defi-

nida debido a que ya hay picaduras formadas y por lo tanto la resistencia a la formación debe ser menor, para los otros dos períodos se observa claramente que prácticamente no existe la segunda meseta.

El comportamiento cuando la probeta se mantiene continuamente en solución es diferente y se asemeja mejor a lo obtenido con las expuestas en la zona costera. Obsérvese que en este caso el proceso es básicamente

capacitivo hasta los 3 días, a los 5 días ya comienza a presentar una meseta a bajas frecuencias la que se incrementa con el tiempo. Eso puede deberse a que con el paso del tiempo se depositaba sobre la superficie de la placa una gruesa capa de óxido, por lo que las condiciones no eran las mismas del inicio y no se puede esperar un comportamiento similar. Para corroborar estos resultados sería recomendable la obtención de datos para períodos más cortos de exposición en condiciones naturales. Esto nos dice que la corrosión en la zona costera transcurre con la superficie prácticamente húmeda durante todo el tiempo, lo cual es producto de las sales depositadas que como es conocido son muy higroscópicas y aumentan el tiempo de condensación de humedad sobre la superficie metálica.

CONCLUSIONES

El comportamiento de la corrosión en las condiciones estudiadas es similar al obtenido en una solución 0.5 mol/L de NaCl en condiciones de inmersión continua, lo que da la posibilidad de desarrollar un ensayo acelerado para evaluar el comportamiento del Aluminio en una zona costera de alta salinidad sobre la base de mediciones de EIS en solución de NaCl.

Los resultados muestran que el proceso de formación de picaduras en una atmósfera tropical de muy alta salinidad transcurre con humectación continua de la superficie metálica.

BIBLIOGRAFIA

1. Foley R.T. *Corrosion*, 42, 277, 1986.
2. McCafferty E. *Corrosion Science*, 37, 481, 1995.
3. Oesch S. and Failer M. *Corrosion Science*, 39, 1 505-1 530, 1997.
4. Chen G.S. *Corrosion*, 52, 8, 1996.
5. Elola A.S. et. al. *Corrosion*, 48, 854, 1992.
6. Badaway W. A. and Al-Kharafi F. M. *Corrosion Science*, 39, 681, 1997.
7. NC-12-01-09:88. Determinación de la velocidad de deposición de cloruros en la atmósfera. Método de determinación.
8. Boukamp B.A. Equivalent Circuit. University of Twente, Netherlands, 1988-1989.
9. De Wit J.H.W. and Lenderink H.J.W. *Electrochimica Acta*, 41, 1 111-1 119, 1996.
10. Betancourt N. y Corvo F. XII Seminario Científico del CNIC. Ciudad de La Habana, Cuba, 1995.

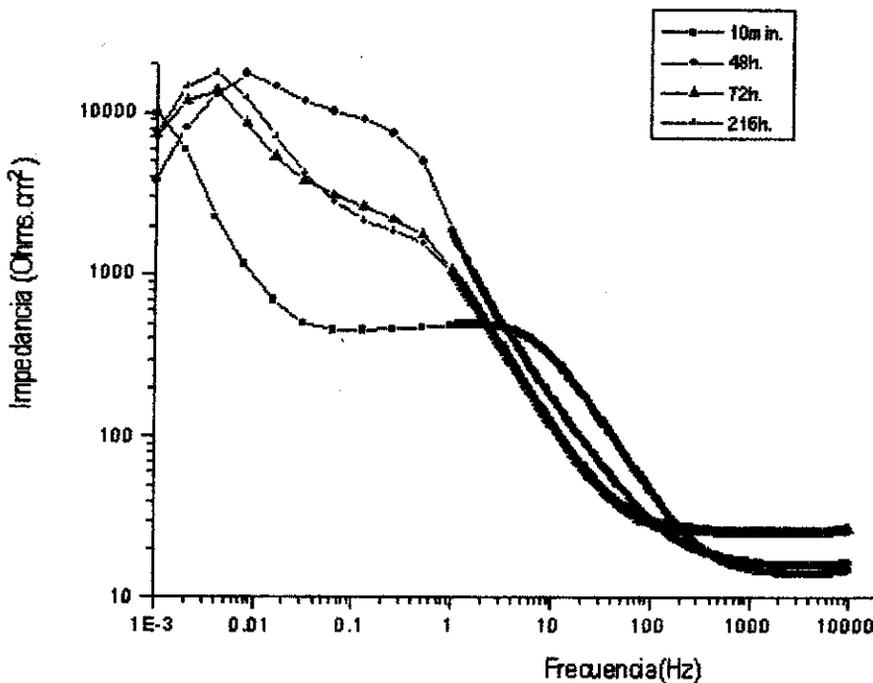


Fig. 6. Diagramas de Bode de Al 3003 en solución 0,5 mol/L de NaCl a diferentes tiempos de inmersión

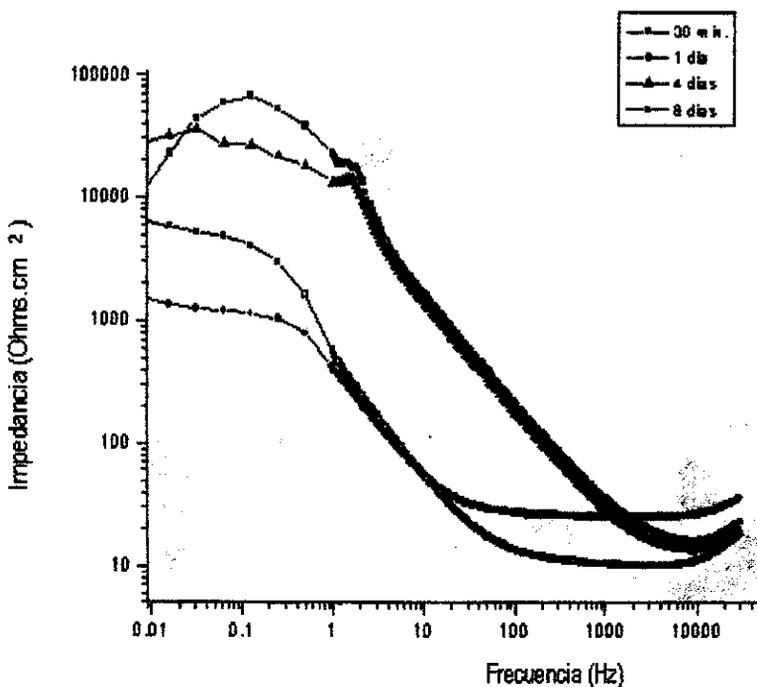


Fig. 7. Diagramas de Bode Al 3003 en solución 0,5 mol/L de NaCl a diferentes tiempos de inmersión continua