

## INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN SALINA EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN COMERCIAL DE ALUMINIO AA3003H16

### INFLUENCE OF IMMERSION TIME IN SALINE SOLUTION ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COMMERCIAL ALUMINUM ALLOY AA3003H16

SOLANGE YSBETH PAREDES-DUGARTE, BENJAMÍN HIDALGO-PRADA, ETZEL GUERRA,  
CARLOS RODRÍGUEZ

*Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai",  
Departamento de Ciencia de los Materiales, Cumaná, Venezuela  
E-mail: dupar99@udo.edu.ve*

#### RESUMEN

Se analizó el comportamiento de la aleación comercial de aluminio CVG-AA3003H16 en medio ambiente salino. Para ello, se determinó mediante la técnica electroquímica de extrapolación Tafel, la velocidad de corrosión de la aleación para diferentes tiempos de exposición (12 h, 1, 2, 4, 6 y 8 días) en el medio corrosivo. La morfología del daño por corrosión se examinó mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido con microanálisis por dispersión de energía de rayos X. Los resultados determinaron que la velocidad de corrosión de la aleación AA3003H16 aumentó con el tiempo de exposición. Este comportamiento fue atribuido no solamente al cambio en la película de óxido natural del aluminio sino también a las características de las partículas intermetálicas y la matriz de aluminio. El ataque por corrosión nuclea preferentemente en la periferia de las partículas intermetálicas  $\alpha$ -Al(FeMn)Si y  $\beta$ -Al(FeMn). El tiempo de exposición en el medio corrosivo no influyó en la morfología del ataque, observándose pequeñas y extensas picaduras desde las primeras horas de inmersión en la solución salina.

**PALABRAS CLAVE:** Velocidad de corrosión, polarización potenciodinámica, microscopía electrónica de barrido, intermetálicos.

#### ABSTRACT

The behavior of AA3003H16 aluminum alloy was analyzed in a saline environment. The corrosion rate of the alloy at different exposure times (12 h, 1, 2, 4, 6 and 8 days) in the corrosive medium was determined by electrochemical technique of Tafel extrapolation. The corrosion damage morphology was examined by optical microscopy and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray microanalysis. Results show that corrosion speed of alloy AA3003H16 increased with time of exposure. Such behavior was attributed not only to the change in the natural oxide film, but also to the characteristics of the intermetallic particles and the aluminum matrix. The corrosion attack nucleated preferentially at the periphery of the intermetallic particles  $\alpha$ -Al (FeMn) Si and  $\beta$ -Al (FeMn). The exposure time in the corrosive medium does not influence the morphology of the attack, showing small and large bites from the early hours of immersion in saline solution.

**KEY WORDS:** Corrosion rate, potentiodynamic polarization, scanning electron microscopy, intermetallics.

#### INTRODUCCIÓN

El aluminio y sus aleaciones poseen una combinación de propiedades mecánicas, físicas, y químicas que los convierten en materiales útiles para la industria automotriz, aeroespacial, construcción y arquitectónica, entre otras. Sin embargo, estas aplicaciones no están exentas de inconvenientes ya que diversas aleaciones base aluminio ven afectadas su resistencia a la corrosión y fatiga, en especial en ambiente salino (Davis 1999). Las aleaciones comerciales de aluminio contienen además de su elemento aleante mayoritario alrededor de diez elementos, que debido a la baja solubilidad sólida de algunos de estos elementos en solución sólida del aluminio y a la solidificación de no equilibrio de la aleación (producto de las condiciones industriales

utilizadas durante el proceso de fabricación) se forman partículas intermetálicas de diferentes morfologías, tamaños y composición química.

La aleación comercial de aluminio 3003 pertenece a la serie 3xxx cuyo principal elemento aleante es el Mn, contiene además cantidades apreciables de silicio y hierro que entran como impurezas provenientes de la fabricación del aluminio primario vía proceso Bayer (Starke y Sandern1986, Orsetti 1997). Las fases intermetálicas que se forman en esta aleación son  $\beta$ -AlFeMn y  $\alpha$ -Al(FeMn). Si de acuerdo con el sistema cuaternario Al-Fe-Mn-Si (Belov *et al.* 2005), el cual es utilizado para caracterizar las fases de las aleaciones comerciales de aluminio de forja del tipo 8006 y las aleaciones de la serie 3000 de bajas concentraciones de Si.

Estas partículas intermetálicas presentan estequiometrias  $\beta$ -Al<sub>6</sub>FeMn y  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(FeMn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, respectivamente (Barlock y Mondolfo 1975, Belov *et al.* 2005). En el proceso industrial la aleación AA3003 se produce en forma de lingotes de colada, que luego son sometidos a tratamientos de homogeneización para su posterior deformación en caliente y en frío, pudiéndose alcanzar, por trabajo en frío, espesores de láminas de hasta 0,23 mm dependiendo de los requerimientos del cliente.

La corrosión por picadura es una forma de corrosión localizada que se presenta generalmente en los metales que poseen una capa de óxido protectora. Se desarrolla principalmente en presencia de especies aniónicas agresivas, aunque este factor no es el único. Normalmente, ataca selectivamente áreas de la superficie del metal donde se encuentra: (i) una grieta superficial o un rompimiento inducido mecánicamente en la capa externa de la película protectora; (ii) una heterogeneidad composicional como una inclusión, partículas intermetálicas, segregación o precipitados (Davis 1999).

La susceptibilidad a la corrosión por picadura de las aleaciones de aluminio ha sido estudiada ampliamente (Elboujdaini *et al.* 1990, Seri 1994, Frankel 1998, Szklarska-Smialowska 1999), sin embargo, aún quedan aspectos relevantes por vislumbrar, tales como: (i) el exacto mecanismo de la iniciación y nucleación de la picadura. Hasta ahora, ninguna de las teorías propuestas han podido de manera convincente interpretar el rol de la película pasiva en la nucleación de la picadura. Entre estas se incluyen teorías cinéticas, que explican el rompimiento de la pasividad en términos de la absorción competitiva entre los iones cloruro y el oxígeno y teorías termodinámicas, las cuales consideran el potencial de picadura como aquel potencial al cual el ión cloruro está en equilibrio con la película de óxido (MacDonald 1999, Frankel y Sridhar 2008) y (ii) la compleja participación de las partículas intermetálicas en el proceso de corrosión, debido a que estas partículas pueden formar micropilas galvánicas matriz/partículas y promover corrosión por picadura cuando la aleación está expuesta en medios agresivos, particularmente en ambientes salinos; por lo que la población y distribución de estos compuestos intermetálicos comienza a ser un factor determinante en la corrosión de las aleaciones de aluminio (McAlister y Murray 1990, Belov *et al.* 2005, Grilli *et al.* 2010, Liang *et al.* 2013, Ryl *et al.* 2014).

Debido a la gran aplicabilidad de las aleaciones de aluminio de la serie 3xxx (Al-Mn) su comportamiento electroquímico en diferentes medios agresivos ha sido

explorado por diferentes investigadores, entre ellos se encuentran Ambat *et al.* (2004) que ponen de manifiesto la importancia de las capas superficiales altamente deformadas en el control del comportamiento a la corrosión de los productos laminados de la aleación de aluminio Al-Mn; Afseth *et al.* (2002) sugieren que el incremento de la actividad anódica que experimenta la aleación de aluminio 3005 expuesta por corto tiempo en solución de cloruro de sodio es atribuido a cambios en la capa de óxido como resultado de los tratamientos térmicos a altas temperaturas a que fue sometida la aleación. Koroleva *et al.* (1999) en sus estudios de corrosión en aleaciones de aluminio de la serie 1050, 1602 y 3103, en solución alcalina, muestran que las fases presentes en las aleación 3103 incrementan la tasa de evolución de hidrogeno, conduciendo a un incremento en la tasa de disolución de la aleación cuando la aleación está inmersa en el medio agresivo por largos periodos de tiempo.

La caracterización metalúrgica y la susceptibilidad a la corrosión por picadura que presentan las aleaciones de aluminio de producción nacional han sido tratadas por el sector industrial con el apoyo de las universidades con miras a optimizar los productos terminados (Vera 1990, Romero e Hidalgo-Prada 2007, Ramírez 2008, Romero *et al.* 2009, Matta-Zaibak *et al.* 2013).

Basados en las consideraciones anteriores, el presente trabajo estuvo dirigido en estudiar el efecto del tiempo de inmersión en solución salina sobre el comportamiento a la corrosión de la aleación comercial de aluminio 3003, a fin de aportar información referente a la velocidad de corrosión, morfología de las picaduras y participación de las partículas intermetálicas en el proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para llevar a cabo esta investigación se utilizó una lámina de la aleación AA3003 de 3 mm de espesor correspondiente al Temple H16 procesada en el sector de laminación en frío de la empresa Venezolana Aluminio del Caroní S.A (CVG-ALCASA). La composición química de la aleación se detalla en la Tabla 1.

Las mediciones electroquímicas se realizaron según estándares ASTM G 3-89 usando un equipo *Gamry Instrument, Inc* y una celda convencional electroquímica de tres electrodos, con un contraelectrodo inerte de platino, Pt, un electrodo de calomelano saturado (ESC) como referencia y el electrodo de trabajo que lo constituye el material en estudio. Para preparar los electrodos de

trabajo se cortaron muestras de 1 cm<sup>2</sup>, de la lámina de aluminio, a las que se les hizo un contacto eléctrico en una de sus superficies mediante un cable soldado que luego se empotró en un tubo de vidrio. Seguidamente los sistemas muestra-cable se embutieron en resina epóxica para ser usados como electrodos de trabajo. El área de la superficie libre de las muestras fue desbastada con cintas abrasivas de SiC de diferentes numeraciones (240-600) y pulida con óxido de aluminio de 5 μm y óxido de magnesio de 2 μm hasta obtener una superficie especular.

Tabla 1: Composición química de la aleación de aluminio AA3003, en (% m/m).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr
0,20	0,65	0,128	1,042	0,003	0,0007
Ni	Zn	Ti	B	Pb	Al
0,0028	0,0075	0,013	0,0022	0,0033	Balance

Como medio electrolítico se utilizó una solución de NaCl al 3,5% (m/v), la cual se preparó con agua destilada y NaCl grado reactivo analítico, marca Merck. Para cada experiencia se utilizaron 300 ml de esta solución. Los ensayos se realizaron por duplicado para cada metal, utilizando en cada ocasión un electrodo de trabajo diferente y renovando la solución salina. Para determinar el efecto del tiempo de inmersión en el comportamiento electroquímico de la aleación comercial de aluminio AA3003H16, los electrodos de trabajo se mantuvieron en

solución salina por 12 h, 1, 4, 6 y 8 días antes de iniciar los ensayos electroquímicos. Transcurrido este tiempo se registró el potencial a circuito abierto durante 30 minutos para obtener el potencial de equilibrio, luego se registraron las curvas de polarización potenciodinámicas comenzando el barrido del potencial desde 250 mV por debajo y por arriba del potencial de circuito abierto a una velocidad de 1 mV/s. A partir de estas curvas se obtuvieron las pendientes de Tafel y las densidades de corriente de corrosión, con las cuales se determinó la velocidad de corrosión de la aleación en función del tiempo de inmersión en el electrolito.

La morfología del ataque superficial se inspeccionó por microscopia óptica usando un microscopio Olympus GX-51 y por microscopia electrónica de barrido usando un microscopio MEB marca Hitachi S-2500 equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos-X - EDS Thermo NORAN.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Ensayos electroquímicos

En la Figura 1 se muestra el efecto del tiempo de inmersión sobre el comportamiento electroquímico de la aleación de aluminio AA3003H16 en solución NaCl. Las curvas Tafel indican que el aumento del tiempo de inmersión (12 h, 1, 2, 4, 6 y 8 días) ajusta el potencial de corrosión,  $E_{CORR}$ , a una dirección más negativa como se observa en la Tabla 2.

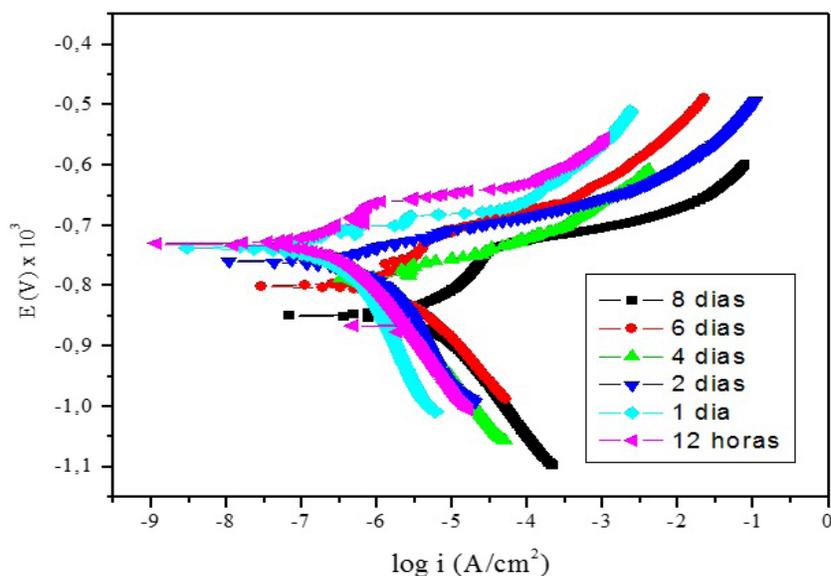


Figura 1. Curvas Tafel obtenidas de muestras de la aleación de aluminio AA3003 H16 en solución de NaCl al 3,5% (m/v) a diferentes tiempos de inmersión.

Esta disminución en la región pasiva de la aleación y el aumento de la densidad de corriente,  $I_{CORR}$ , con respecto al tiempo inicial de 12 horas produce un aumento de la velocidad de corrosión, la cual a su vez presenta una tendencia exponencial con respecto al tiempo de inmersión como se ilustra en la Figura 2. El aumento de la  $I_{CORR}$  hacia valores más positivos representa cambios en la cinética de los procesos anódicos y catódicos de corrosión, los cuales están asociados con el rompimiento de la pasivación del material (Sheir 1976). Kolotyrkin (1963) y Uhlig (1967) explican el rompimiento de la pasividad en términos de la adsorción competitiva entre los iones cloruro en solución y la monocapa de oxígeno adsorbida por la película de óxido protectora. Aunque el aluminio tiene una mayor afinidad por el oxígeno que los iones cloruros, la adsorción de este último será favorecida por un aumento en el potencial hasta que se alcanza un valor en el que el oxígeno adsorbido en sitios específicos se sustituye por iones cloruros, que catalizan la disolución anódica (Uhlig 1967). De acuerdo con estas consideraciones los resultados obtenidos sugieren que a mayor tiempo de permanencia del aluminio en la solución salina mayor es la tasa de disolución de la película de óxido, por lo que el tiempo de permanencia en el medio agresivo juega un rol importante en la determinación de la tasa de corrosión.

En la Tabla 2 se presentan los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos para las condiciones descritas previamente. Pudiéndose establecer que a mayor tiempo de exposición en la solución mayor es la velocidad de corrosión. El orden encontrado fue:  $V_{corr}$  (8 días)  $\gg$   $V_{corr}$  (6 días)  $\gg$   $V_{corr}$  (4 días)  $>$   $V_{corr}$  (2 días)  $>$   $V_{corr}$  (1 día)  $>$   $V_{corr}$  (12 h).

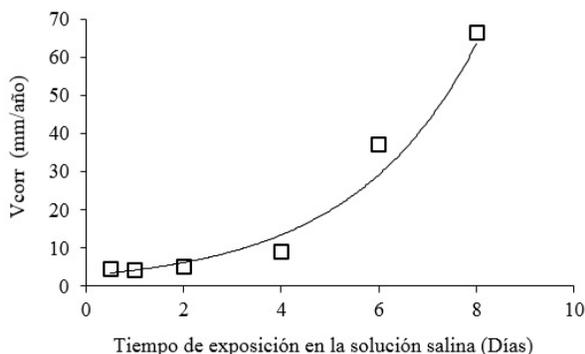


Figura 2. Relación entre la velocidad de corrosión y el tiempo de exposición de la aleación de aluminio AA3003H16 en solución NaCl al 3,5% (m/v).

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos usando el método de extrapolación de Tafel.

Tiempo de exposición	$E_{CORR}$ (mV)	$I_{CORR}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Tiempo de exposición	$E_{CORR}$ (mV)	$I_{CORR}$ (A/cm <sup>2</sup> )
12 h	-719,0	405,0 x10 <sup>-9</sup>	4 días	-763,0	927,0 x10 <sup>-9</sup>
12 h	-737,0	427,0 x10 <sup>-9</sup>	4 días	-789,0	729,0 x10 <sup>-9</sup>
Promedio	-728,0	416,0 x10 <sup>-9</sup>	Promedio	-776,0	828,0 x10 <sup>-9</sup>
1 día	-737,0	343,0 x10 <sup>-9</sup>	6 días	-799,0	2,98 x10 <sup>-6</sup>
1 día	-748,2	438,0 x10 <sup>-9</sup>	6 días	-813,0	3,84 x10 <sup>-6</sup>
Promedio	-742,6	390,5 x10 <sup>-9</sup>	Promedio	-806,0	3,41 x10 <sup>-6</sup>
2 días	-760,0	462,0 x10 <sup>-9</sup>	8 días	-849,0	7,27 x10 <sup>-6</sup>
2 días	-776,0	485,0 x10 <sup>-9</sup>	8 días	-840,0	4,92 x10 <sup>-6</sup>
Promedio	-768,0	473,5 x10 <sup>-9</sup>	Promedio	-844,5	6,095 x10 <sup>-6</sup>

**Morfología del ataque por corrosión**

**Microscopía óptica**

Las micrografías ópticas que se presentan en la Figura 3 de la superficie de la aleación de aluminio 3003H16 después de la polarización potenciodinámica en solución salina a diferentes tiempos de inmersión (12 h, 1, 2, 4, 6 y 8 días) exhiben el patrón característico de ataque

localizado, con leves y severas picaduras presentes desde las primeras horas de inmersión en el medio salino, corroborando el carácter altamente localizado de la corrosión por picadura. Para los dos primeros días de inmersión se observa un ataque moderado mientras que a partir del cuarto día el ataque superficial es más extenso acompañado de un crecimiento más acentuado de la película de óxido que tiende a cubrir en su totalidad la superficie del material. La micrografía de la superficie

de la aleación de aluminio AA3003H16 en condición de recibida y pulida especular se muestra a modo de comparación, la cual presenta un elevado número de partículas intermetálicas inmersas en la matriz de aluminio.

Las micrografías ópticas que se presentan en la Figura 3 de la superficie de la aleación de aluminio 3003H16 después de la polarización potenciodinámica en solución salina a diferentes tiempos de inmersión (12 h, 1, 2, 4, 6 y 8 días) exhiben el patrón característico de ataque localizado, con leves y severas picaduras presentes desde las primeras horas de inmersión en el medio salino, corroborando el carácter altamente localizado de la corrosión por picadura. Para los dos primeros días de inmersión se observa un ataque moderado mientras que a partir del cuarto día el ataque superficial es más extenso acompañado de un crecimiento más acentuado de la película de óxido que tiende a cubrir en su totalidad la superficie del material. La micrografía de la superficie de la aleación de aluminio AA3003H16 en condición de recibida y pulida especular se muestra a modo de comparación, la cual presenta un elevado número de partículas intermetálicas inmersas en la matriz de aluminio.

En la Figura 4 se presentan imágenes metalográficas tomadas a mayor magnificación (500X) mostrando la participación de las partículas intermetálicas en el proceso de corrosión así como una picadura de mayor tamaño con productos de corrosión a su alrededor como resultado del desgaste por corrosión de la matriz de aluminio en la zona próxima de los intermetálicos. Los productos de corrosión eventualmente cubrirán la picadura.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La micrografía por MEB que se presenta en la Figura 5 muestra con mayor detalle el desarrollo general de la corrosión por picadura (zona indicada por la flecha roja de la Figura 4) donde se evidencia que las picaduras nuclean preferentemente en la periferia de los compuestos intermetálicos. Las cavidades que se aprecian en la imagen están asociadas con el desprendimiento de las partículas intermetálicas como consecuencia de la pérdida de contacto matriz-partícula. Este proceso de corrosión ha sido encontrado en distintos sistemas de aleaciones de aluminio, lo que ha llevado a establecer que la nucleación y crecimiento de las picaduras se debe al carácter electroquímico, tamaño, composición, población y distribución de las partículas intermetálicas (Aballe *et al.* 2003, Birbilis *et al.* 2005).

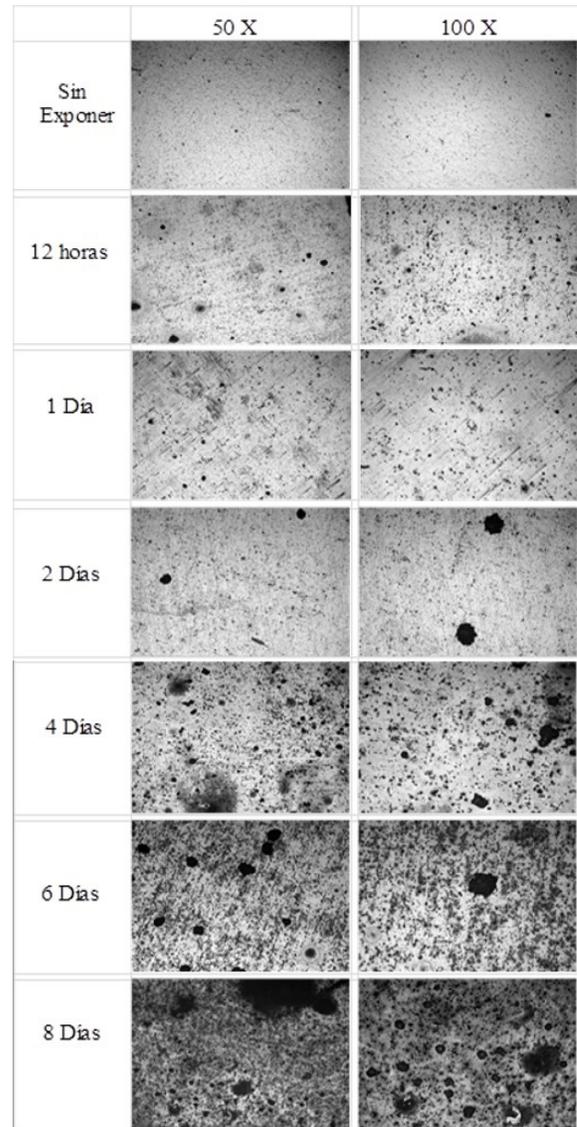


Figura 3. Micrografías ópticas de muestras de la aleación de aluminio AA3003H16 después de polarización potenciodinámica en solución NaCl al 3,5 (m/v) a diferentes tiempos de inmersión.

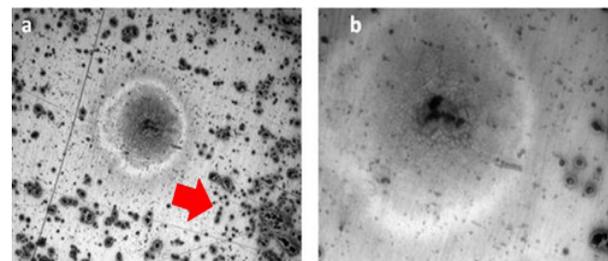


Figura 4. (a) Micrografía óptica tomada a 200X mostrando morfología del producto de corrosión acumulado en la periferia de la picadura, (b) detalle de la morfología del producto de corrosión, Magnificación 500X.

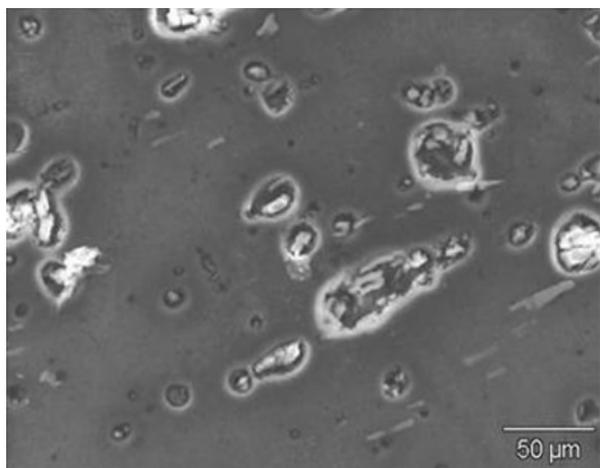


Figura 5. Micrografía por MEB evidenciando la participación de los compuestos intermetálicos en el proceso de corrosión.

Basados en el examen realizado en la superficie de los electrodos polarizados a su debido tiempo de inmersión, las partículas inducen pequeñas y severas picaduras. Las pequeñas picaduras generalmente están relacionadas con partículas intermetálicas aisladas en las que el proceso de corrosión procede levemente y finalmente se detiene, desarrollando de este modo un proceso general de picaduras a lo largo de la superficie del material. Las picaduras más extensas comienzan a formarse a partir de los aglomerados de partículas y tienden a coalescer con las picaduras más cercanas debido al proceso autocatalítico de la corrosión por picadura. En la Figura 6 se presentan micrografías por MEB tomadas con distintos grados de magnificación en cada uno de los sistemas estudiados en los diferentes tiempos de exposición en la solución de NaCl. La morfología de las picaduras es irregular y varían en tamaño y profundidad independientemente del tiempo de permanencia de la aleación en la solución salina y depende únicamente de la distribución de los centros de iniciación de las picaduras y de la concentración o segregación de las partículas catódicas. Ataques con morfología similar han sido reportados por otros autores (Zaid *et al.* 2008).

### Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)

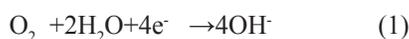
El análisis puntual cualitativo por EDS realizado en forma aleatoria en diferentes partículas de la misma muestra y en varias muestras del mismo material, permitió corroborar la existencia de los dos tipos de partículas de segunda fase que se forman en la aleación de aluminio 3003: una constituida de Al-Fe-Mn y otra compuesta de Al-Fe-Mn-Si.

De acuerdo con el análisis por MEB/EDS realizado en partículas asociadas con picaduras, muestran que estas partículas no parecen tener el mismo comportamiento frente a la corrosión. La partícula  $\alpha$ -(Al-Fe-Mn-Si) conduce a la alcalinización interfacial matriz-partícula con evidente iniciación de picadura en la zona donde se encuentra localizada la partícula, tal como se observa en micrografía por MEB de la Figura 7, el espectro de EDS presenta la composición elemental de esta partícula. Por el contrario, las partículas  $\beta$ -(Al-Fe-Mn) en algunos casos actúan como cátodos ocasionando disolución de la matriz en la vecindad de la partícula y en otros casos parecen no promover ningún tipo de actividad corrosiva, ni catódica ni anódica, como se muestra en la Figura 8, los espectros de EDS soportan esta característica dual de la fase  $\beta$ -(Al-Fe-Mn). Este comportamiento fue observado en todas las probetas ensayadas para los diferentes tiempos de inmersión en el medio agresivo.

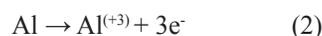
El carácter inerte de la fase  $\beta$ -(Al-Fe-Mn) puede estar relacionado con la relación Mn/Fe presente en estos intermetálicos. De acuerdo con Zamin (1981), elevadas relaciones Mn/Fe en los intermetálicos, polarizan el potencial de los mismos en la dirección anódica disminuyendo la diferencia de potencial matriz-partícula. Por otra parte, Paredes *et al.* (2007), refieren que intermetálicos con relaciones Mn/Fe < 1 favorecen la disolución de la matriz que rodea el intermetálico mientras que intermetálicos con relaciones Mn/Fe > 1 tienden a mantener un comportamiento inerte.

La propagación de una picadura por efecto de partículas intermetálicas se ilustra en el esquema que se presenta en la Figura 9 (Sheir 1976), la cual procede de la siguiente manera: una vez disuelta la película pasiva en el entorno del intermetálico, región alcalina, el aluminio reacciona fuertemente con las especies agresivas y se crea una picadura. De acuerdo con el esquema la propagación de las picaduras ocurre mediante las siguientes reacciones (Sheir 1976, Szklarska-Smialowska 1999):

La reacción de reducción del oxígeno (reacción catódica), la cual ocurre en la cima de los intermetálicos, viene expresada mediante la ecuación 1:



Mientras que la reacción anódica que ocurre en la matriz alrededor del intermetálico se representa mediante la ecuación 2:



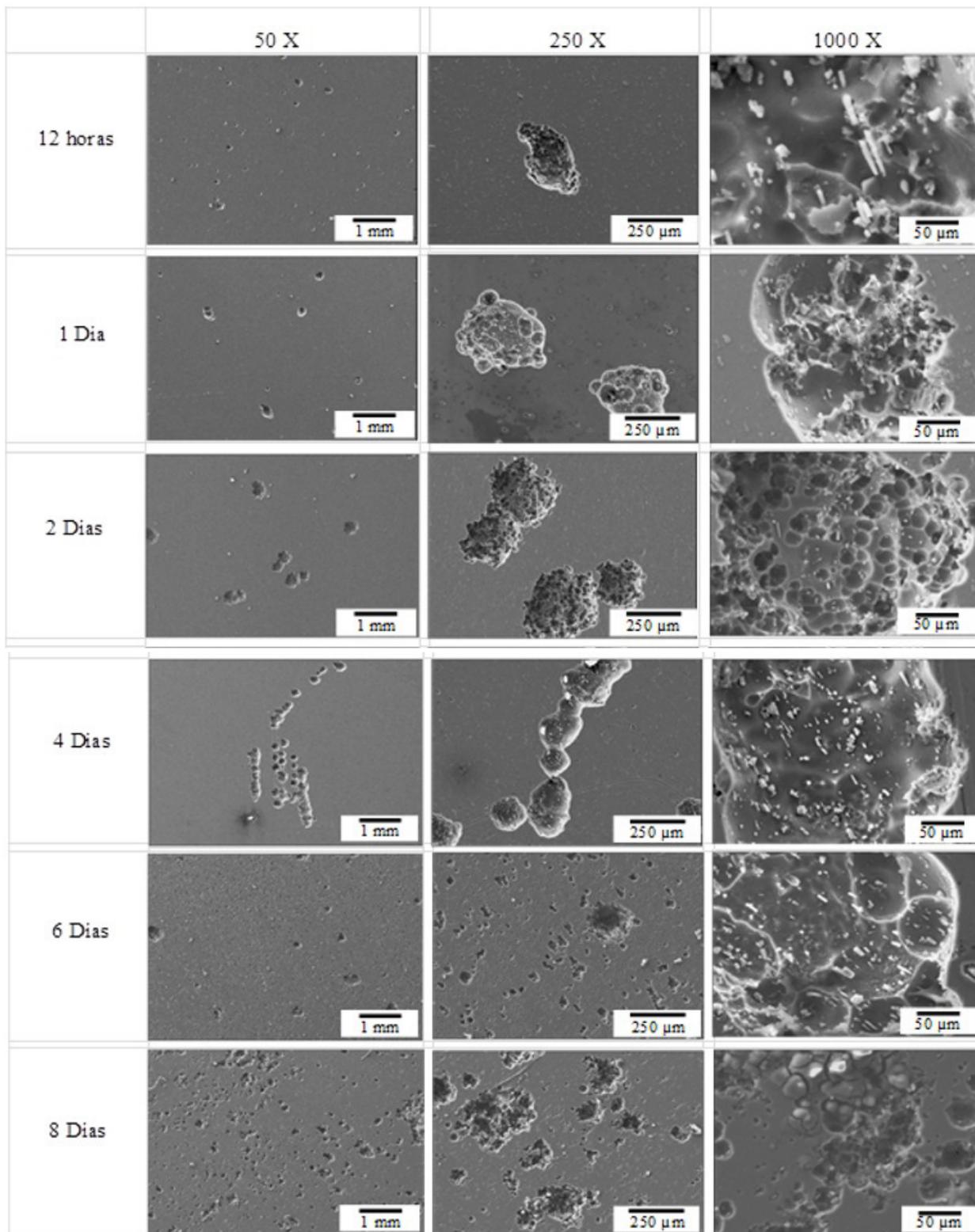


Figura 6. Micrografías por MEB mostrando la morfología del ataque de la aleación de aluminio AA3003 H16 después de polarización potenciodinámica en solución NaCl al 3,5% (m/v) a diferentes tiempos de inmersión.

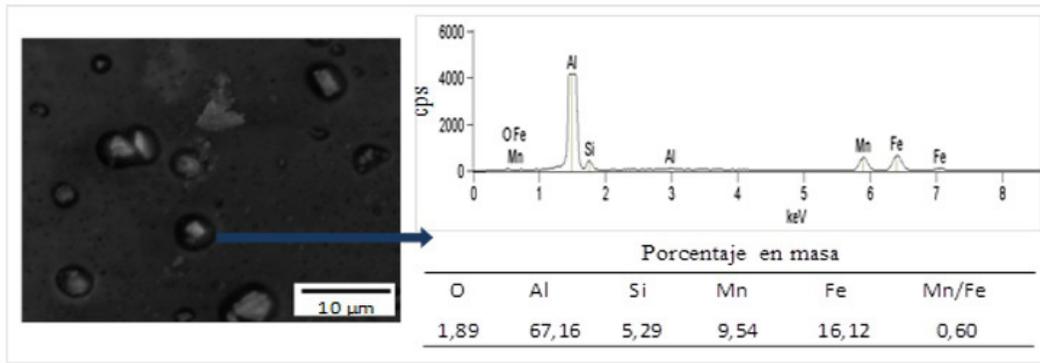


Figura 7. Micrografía por MEB mostrando el ataque localizado alrededor de la partícula intermetálica  $\alpha$ -Al(FeMn)Si junto con su espectro EDS y composición porcentual en masa.

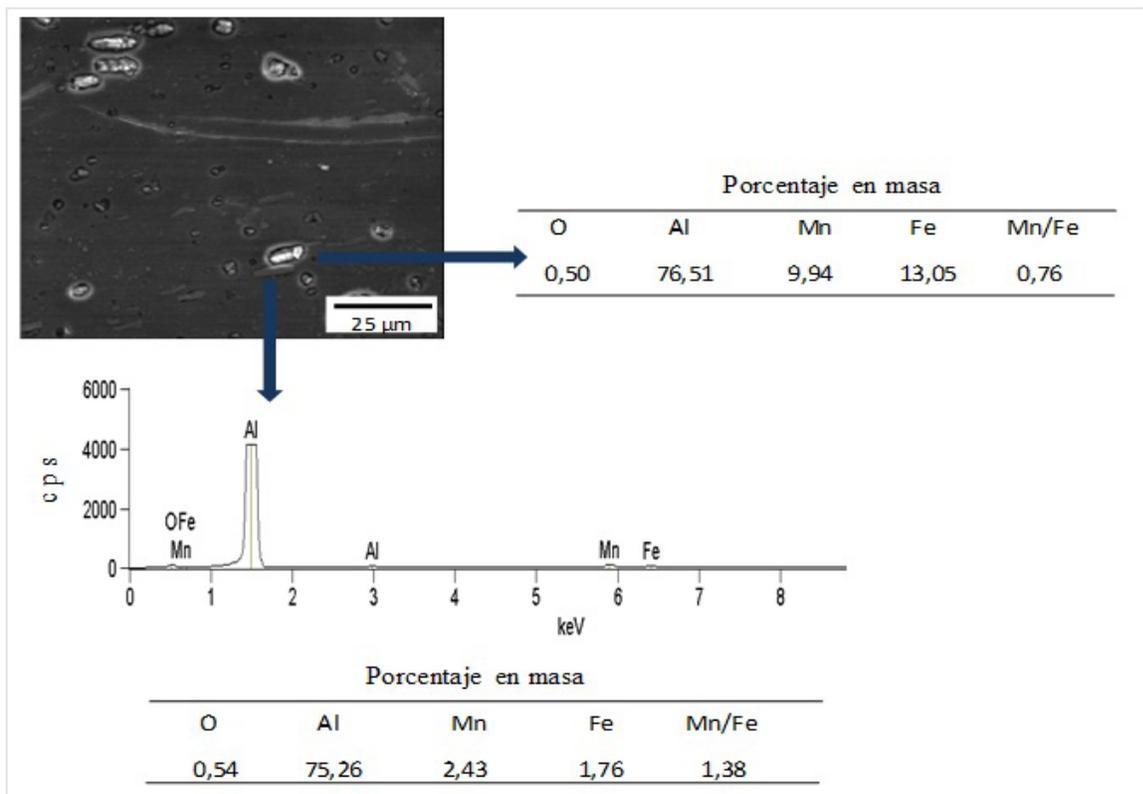
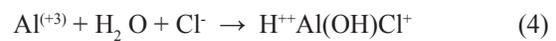


Figura 8. Micrografía por MEB mostrando el carácter dual catódico/inerte de la fase  $\beta$ -Al<sub>6</sub>(FeMn). Espectros EDS y composición porcentual en masa de las partículas señaladas.

Luego los cationes  $Al^{+3}$  se hidrolizan y forman el hidróxido de aluminio hidratado, un gel blanco que cubre las picaduras y que previene que la solución dentro de la picadura se mezcle con el electrolito creando así una celda ocluida que permanece ácida a medida que los iones  $Cl^-$  siguen penetrando al interior de la picadura a través del hidróxido hidratado, ecuación 3:



A su vez los cationes  $Al^{+3}$  disueltos en la picadura reaccionan con la solución salina del interior de la picadura incrementando el grado de acidez de acuerdo con las ecuaciones 4 y 5:



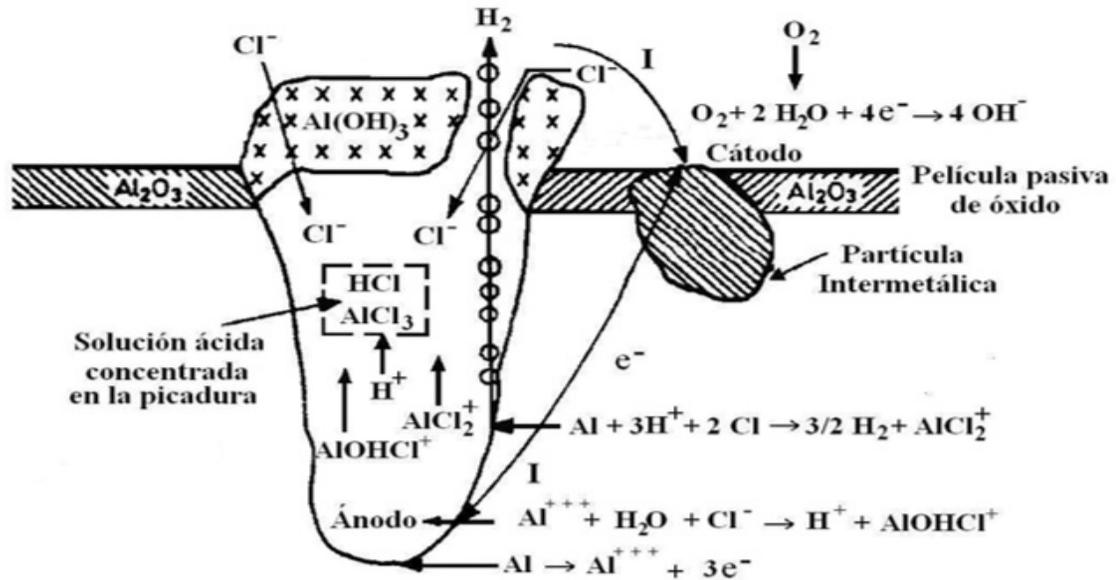


Figura 9. Esquema de propagación de una picadura por partículas intermetálicas catódicas.

La rápida producción de cationes metálicos dentro de la picadura conduce a un desequilibrio eléctrico, provocando que más iones  $\text{Cl}^-$  migren al interior de la picadura a través de hidróxido hidratado, de manera que se mantenga el mismo nivel de carga electrónica. Esto produce la formación de  $\text{HCl}$  que disminuye el pH del fondo de la picadura debido a la hidrólisis del catión y a la ausencia de reacciones catódicas locales, acelerando la propagación de las picaduras, ecuaciones 6 y 7.



Vermilyea (1971) considera que por arriba del potencial de picadura crítico ocurre rompimiento del óxido hidratado permitiendo que la sal  $\text{AlCl}_3$  formada en el interior de la picadura se incorpore al volumen de la solución, lo que contribuye con la propagación de las picaduras.

### CONCLUSIONES

El potencial de corrosión,  $E_{\text{CORR}}$ , se desplaza hacia valores más negativos de la zona catódica demostrando que la aleación de aluminio comercial de aluminio AA3003H16 disminuye su resistencia a la corrosión por picadura a medida que se incrementa el tiempo de

exposición en la solución salina.

El micromecanismo asociado a la corrosión por picadura que presenta esta aleación está asociado con la formación de micropilas galvánicas matriz/partículas intermetálicas.

El análisis MEB/EDS mostró que los tipos de partículas intermetálicas propias de esta aleación no parecen tener el mismo comportamiento frente a la corrosión. La partícula  $\alpha$ -(Al-Fe-Mn-Si) conduce a la alcalinización interfacial entre la matriz mientras que las partículas  $\beta$ -(Al-Fe-Mn) en algunos casos actúan como cátodos ocasionando disolución de la matriz en la vecindad de la partícula y en otros casos parecen no promover ningún tipo de actividad corrosiva.

Las micrografías ópticas y las micrografías electrónicas de barrido de la superficie corroída de muestras de la aleación AA3003H16 después de los experimentos de polarización potenciodinámica a diferentes tiempos de inmersión soportan los resultados electroquímicos obtenidos.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALLE A, BETHENCOURT M, BOTANA FJ, CANO MJ, MARCOS M. 2003. Influence of the cathodic

- intermetallics distribution on the reproducibility of the electrochemical measurements on AA5083 alloy in NaCl solutions. *Corros. Sci.* 45(1):161-180.
- AFSETH A, NORDLIEN JH, SCAMANS GM, NISANCIOGLU K. 2002. Effect of heat treatment on electrochemical behaviour of aluminium alloy AA3005. *Corros. Sci.* 44(1):145-162.
- AMBAT R, DAVENPORT A, AFSETH A, SCAMANS G. 2004. Electrochemical behavior of the active surface layer on rolled aluminum alloy sheet. *J. Electrochem. Soc.* 151(2):B53-B58.
- BARLOCK J, MONDOLFO L. 1975. Structure of some aluminium-iron-magnesium-manganese-silicon alloys. *Z. Metallkde.* 66(10):605-611.
- BELOV N, ESKIN D, AKSENOV A. 2005. Chapter 1. Alloys of the Al-Fe-Mn-Si System. In: BELOV N, ESKIN D, AKSENOV A (Eds). *Multicomponent Phase Diagrams*. Elsevier, Oxford, UK, pp. 1-46.
- BIRBILIS N, BETHENCOURT M, BOTANA FJ, MARCOS M, SÁNCHEZ-AMAYA JM. 2005. Electrochemical characteristic of intermetallic phases in aluminum alloys. *J. Electrochem. Soc.* 152(4):B140-B151.
- DAVIS JR. 1999. *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*. Davis & Associates and ASM International, Ohio, USA, pp. 313.
- ELBOUJDAINI M, GHALI E, BARRADAS RG, GIRGIS M. 1990. An electrochemical investigation of the behaviour of aluminum alloys in different electrolytes. *Corros. Sci.* 30(8/9):855-867.
- FRANKEL GS. 1998. Pitting corrosion of metals; a summary of the critical factors. *J. Electrochem. Soc.* 145(6):2186-2198.
- FRANKEL GS, SRIDHAR N. 2008. Understanding Localized Corrosion. *Materials Today.* 11(10):38-44.
- GRILLI R, BAKER MA, CASTLE JE, DUNN B, WATTS JF. 2010. Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution. *Corros. Sci.* 52(9):2855-2866.
- KOLOTYRKIN J. 1963. Pitting Corrosion of Metals. *Corrosion.* 19(8):261t-268t.
- KOROLEVA EV, THOMPSON GE, HOLLRIGL G, BLOECK M. 1999. Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution: effect of second phase material. *Corros. Sci.* 41(8):1475-1495.
- LIANG WJ, ROMETSCH PA, CAO LF, BIRBILIS N. 2013. General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu. *Corros. Sci.* 76:119-128.
- MACDONALD D. 1999. Passivity: The Key to our Metals-Based Civilization. *Pure Appl. Chem.* 71(6):951-978.
- MICALISTER AJ, MURRAY JL. 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., Vol. 1. ASM International, Ohio, USA, pp. 171-174.
- MATTA-ZAIBAK M, PAREDES-DUGARTE S, HIDALGO-PRADA B. 2013. Caracterización de defectos superficiales de la aleación comercial de aluminio 3003 (Al-Mn) luego de laminada en caliente y en frío. *Acta Microscópica* 22(4):319-327.
- ORSETTI PL. 1997. Caracterización de aleaciones de aluminio de ALCASA: Revisión de la literatura. Centro de Investigación y Desarrollo CVG VENALUM, Puerto Ordaz, Venezuela, pp.1-97.
- PAREDES SY, HIDALGO-PRADA B, ÁVILA R, BRICEÑO M. 2007. Estudio de la corrosión por picadura de la aleación comercial de aluminio AA3003 en medio ambiente salino. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.* 30:168-177.
- RAMÍREZ E. 2008. Micromecanismos asociados con partículas de segunda fase en el proceso de incubación e iniciación de la corrosión por picadura en la aleación comercial de aluminio CVG-ALCASA 3003. Cumaná: Universidad de Oriente, Escuela de Ciencias, Departamento de Química [Disertación Grado Licenciado en Química], pp. 89.
- ROMERO M, HIDALGO-PRADA B. 2007. Análisis de textura de la aleación comercial de aluminio CVG - ALCASA 3003 (Al-Mn) y su relación con las propiedades mecánicas del material laminado en frío. *Acta Microscópica.* 16(1-2) (Supp. 2):272-275.

- ROMERO M, HIDALGO-PRADA B, VELANDIA M. 2009. Caracterización microestructural de la aleación AA-3003 con temple H14. *Copérnico Revista Arbitrada Interdisciplinaria*, 59-65.
- RYL J, WYSOCKA J, JARZYŃKA M, ZIELIŃSKI A, ORLIKOWSKI J, DAROWICKI K. 2014. Effect of native air-formed oxidation on the corrosion behavior of AA 7075 aluminum alloys. *Corros. Sci.* 87:150-155.
- SERI O. 1994. The effect of NaCl concentration on the corrosion behaviour of aluminium containing iron. *Corros. Sci.* 36(10):1789-1803
- SHEIR LL. 1976. *Corrosion. Volume I.* Newnes Butterworth, London, England, pp. 93-180.
- STARKE E, SANDER T. 1986. *Aluminium alloys their physical and mechanical properties Volume III.* Eds EMAS, West Midlands, England, pp. 1575-1599.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. 1999. Pitting Corrosion of Aluminum. *Corros. Sci.* 4(9):1743-1767.
- UHLIG HH. 1967. Structure and growth of thin films on metals exposed to oxygen. *Corros. Sci.* 7(6):325-328.
- VERA R. 1990. Influencia de los tratamientos termomecánicos sobre las propiedades anticorrosivas de la aleación comercial de aluminio 3003. Caracas: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales [Disertación Magister Scientiarum], pp.120.
- VERMILYEA DA. 1971. Concerning the Critical Pitting Potential. *J. Electrochem. Soc.* 118(4):529-553.
- ZAID B, SAIDI D, BENZAID A, HADJI S. 2008. Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. *Corros. Sci.* 50(7):1841-1847.
- ZAMIN M. 1981. The role of Mn in the corrosion behaviour of Al-Mn alloys. *Corros.* 37(11):627-632.