

# Durabilidad del aluminio desnudo y anodizado en atmósferas de muy diferentes corrosividades. I. Aluminio desnudo<sup>(\*)</sup>

J.A. González\*, E. Escudero\*, V. López\*, J. Simancas\* y M. Morcillo\*

## Resumen

Se estudia el comportamiento del aluminio desnudo durante la exposición atmosférica en 11 estaciones de ensayos naturales, con salinidades que oscilan entre 2,1 y 684 mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. En atmósferas de agresividades bajas y moderadas, el aluminio se comporta como un material pasivo, pero la insignificante corrosión que se produce es suficiente para perjudicar el aspecto. Sin embargo, el aluminio es susceptible a la corrosión por picaduras, ya durante el primer año de exposición atmosférica, para salinidades de 50 mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> o superiores y, durante el segundo año, para salinidades  $\geq 10$  mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. A efectos comparativos se incluyen resultados de aluminio protegido con un anodizado de 28  $\mu$ m de espesor, expuesto en las mismas estaciones de ensayo. Un anodizado de 28  $\mu$ m, correctamente sellado, evita el riesgo de corrosión localizada, incluso en las situaciones más desfavorables.

**Palabras clave** Aluminio. Anodizado. Durabilidad. EIE. Corrosión atmosférica.

## Durability of bare and anodised aluminium in atmosphere of very different corrosivities. I. Bare aluminium

## Abstract

The behaviour of bare aluminium is studied in atmospheric exposure at 11 natural testing stations with salinity levels ranging between 2.1 and 684 mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. In atmospheres of low or moderate aggressivity aluminium behaves as a passive material, though the insignificant corrosion that is produced is sufficient to spoil its appearance. In contrast, at salinity levels of 50 mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> or above, aluminium is susceptible to pitting corrosion even in the first year of atmospheric exposure, or in the second year at salinities of  $\geq 10$  mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. For comparative purposes, results are included for aluminium protected with an anodic film of 28  $\mu$ m thickness exposed at the same testing stations. A 28  $\mu$ m anodic film, correctly sealed, prevents the risk of localised corrosion even in the most unfavourable situations.

**Keywords** Aluminium. Anodising. Durability. EIS. Atmospheric corrosion.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las primeras publicaciones sobre el comportamiento del aluminio y sus aleaciones frente a la corrosión atmosférica aparecen al final del decenio de los años 20 del pasado siglo<sup>[1]</sup>. La mayoría de las aleaciones de aluminio exhiben una resistencia excelente frente a la degradación atmosférica, no necesitando protección, en muchos ambientes, para alcanzar durabilidades muy prolongadas. Estas características se conocieron según se fueron desarrollando las aleaciones y, como en tantas otras ocasiones, el aprovechamiento práctico de este

comportamiento precedió al establecimiento de las bases científicas, con destacables aplicaciones arquitectónicas como los tejados de la iglesia de S. Gioacchino o del templo Israelí, ambas en Roma, que superan ya, o se aproximan, al siglo de existencia<sup>[2]</sup>.

Responsable de este excelente comportamiento es una capa pasivante de óxido extremadamente fina, en torno a 25 Å que se forma en muchos ambientes naturales sobre la superficie del aluminio y sus aleaciones y garantiza la conservación de propiedades y, en muchos casos, también la permanencia del aspecto<sup>[3]</sup>.

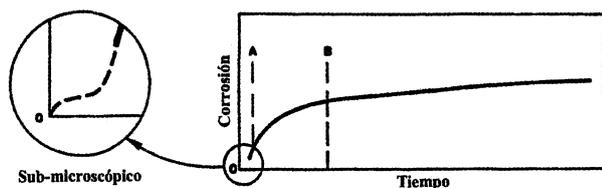
(\*) Trabajo recibido el día 12 de marzo de 2004 y aceptado en su forma final el día 2 de octubre de 2004.

(\*) CENIM, Avda. Gregorio del Amo, nº 8. 28040-Madrid.

Cuando la corrosión ocurre, en presencia de ciertos contaminantes, es localizada; la mayoría de las veces por picaduras. Como consecuencia, la forma usual de cuantificar la cinética de corrosión gravimétricamente tiene la limitación, en las aleaciones de aluminio, de no representar, siempre, una medida fiable de la pérdida de características mecánicas. Conviene complementar los ensayos gravimétricos con otras técnicas, como la medida de la profundidad local del ataque y la determinación de la resistencia a la tracción<sup>[1]</sup>.

Generalmente, la cuantía de la corrosión se ajusta a expresiones de tipo semilogarítmico<sup>[4 y 5]</sup>. En consecuencia, el ataque suele atenuarse fuertemente con el tiempo, lo que ponen de manifiesto tanto las medidas gravimétricas como las de resistencia a la tracción, si bien el porcentaje de pérdida de las características mecánicas depende fuertemente del espesor de las muestras ensayadas, ya que, a igualdad de profundidad de las picaduras se incrementa el deterioro relativo, al disminuir los espesores. El ataque, inicialmente apreciable, disminuye pronto a una velocidad muy pequeña y aproximadamente constante, ya sea valorado como pérdida de masa o de resistencia a la tracción, de acuerdo con el esquema de la figura 1, después de pasar por la formación de un film submicroscópico pasivante y una etapa corta de transición<sup>[1 y 6]</sup>.

Sin embargo, cuando el aluminio o sus aleaciones se exponen sin proteger, a la atmósfera, pueden presentar alteraciones estéticas, en forma de una pérdida general de brillo o de manchas aisladas asociadas a condensaciones de humedad (moteado), así como picaduras superficiales especialmente en atmósferas industriales<sup>[7-10]</sup>. En consecuencia, aunque en la mayoría de los ambientes no se requiera ningún tipo de protección para alcanzar largas vidas en servicio, dado que, en muchas de las aplicaciones del aluminio y sus aleaciones la apariencia se valora tanto como la durabilidad, suelen exponerse a la atmósfera con algún tipo de protec-



**Figura 1.** Forma característica de las curvas de corrosión atmosférica-tiempo, según Barton<sup>[6]</sup>.

Figure 1. Characteristic shape of atmospheric corrosion-time curves, according to Barton<sup>[6]</sup>.

ción superficial. Dos son las tecnologías principales de protección: anodizado y lacado.

En esta comunicación sólo va a considerarse la primera de ellas, comparando el comportamiento de probetas de aluminio de pureza comercial (99,5 % Al), desnudas y protegidas con un anodizado de suficiente espesor para aplicaciones arquitectónicas, 28  $\mu\text{m}$ , y expuestas en 11 estaciones con una gama muy amplia de corrosividades<sup>[10]</sup>, ya que sus salinidades varían desde valores despreciables hasta 684  $\text{mg Cl}^- \text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , y a las cuales se han expuesto muy diversos materiales y sistemas protectores por investigadores integrados en la Red Temática PATINA<sup>[11-15]</sup>, incluidos el aluminio anodizado sellado<sup>[16 y 17]</sup> y sin sellar<sup>[18 y 19]</sup>. En una próxima comunicación se analizará el efecto del espesor de los anodizados en la eficacia protectora frente a la corrosión atmosférica.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la red de estaciones de corrosión atmosférica del Proyecto PATINA<sup>[10-19]</sup>, relacionadas en la tabla I por orden de salinidades crecientes, se expusieron probetas de 10 × 15 × 0,15 cm de aluminio de pureza comercial (99,5 % Al), desnudo y con un recubrimiento anódico de 28  $\mu\text{m}$ , formado en el laboratorio bajo las siguientes condiciones industriales: baño de ácido sulfúrico del 18 % en peso, a 20 ± 1 °C y a 1,5 A/dm<sup>2</sup>. Inmediatamente después de la operación de anodizado se realizó un sellado en agua desionizada a ebullición durante 60 min.

### 2.1. Técnicas utilizadas

Se realizaron determinaciones gravimétricas de la variación de masa después de periodos de exposición de 12, 24 y 42 meses, en todas las estaciones de ensayo de la tabla I. Se efectuaron, también, observaciones visuales con lupa hasta 60 aumentos y con el microscopio electrónico de barrido (MEB) para determinar la topografía superficial después de la exposición atmosférica y con el microscopio óptico para precisar la profundidad de las picaduras. Así mismo, en el laboratorio, se determinó la cinética de corrosión del aluminio en presencia de capas invisibles de humedad adsorbida y de capas visibles de electrolito, mediante un sensor electroquímico de diseño especial, esquematizado en la figura 2. Una lámina central aislada, que no recibía polarización durante las medidas, actuaba de electrodo de referencia, mientras que las dos partes dentadas actuaban como electrodo de trabajo y

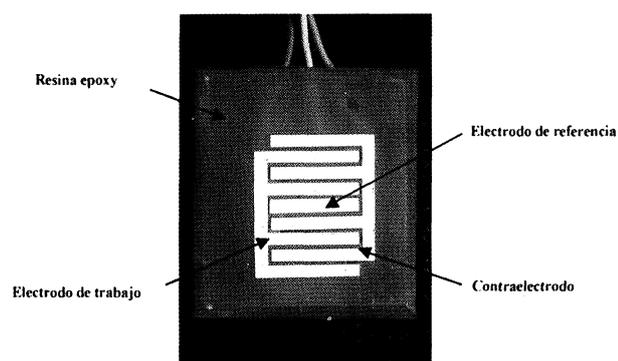
**Tabla I.** Características ambientales de las estaciones de ensayo y niveles de corrosividad estimados a partir de dichas características y de las pérdidas de masa del aluminio desnudo durante el primer año

Table I. Environmental characteristics of the testing stations and corrosivity levels estimated from these characteristics and from mass losses during the first year

Estación País	Tª anual media , °C	TDH (Fracción anual)	Cl <sup>-</sup> mg/m <sup>2</sup> d	SO <sub>2</sub> mg/m <sup>2</sup> d	Corrosión del Al g/m <sup>2</sup> año	Corrosividades según ISO 9223	
						Clim.	Corr.
ESMERALDAS (Ecuador)	26,8	0,710	2,1	16,5	0,38	C4	C2
PARDO (España)	15,0	0,366	3,9	6,4	0,15	C3	C1
CUBATAO (Brasil)	22,7	0,579	8,1	54,5	0,43	C3-C4	C2
PANAMA (Panamá)	26,9	0,596	11,2	14	0,36	C3	C2
LUMIAR (Portugal)	16,1	0,135	19,6	22,6	0,50	C3	C2
TABLAZO (Venezuela)	27,7	0,504	63,3	6,0	0,65	C3-C4	C3
LIMA (Perú)	—	0,589	92,1	14,6	5,21	C3-C4	C5
PUNTA ESTE (Uruguay)	16,3	0,438	124	4,7	0,67	C3-C4	C3
JUBANY (Argentina)	-2,7	0,293	160*	Desp.*	0,58	C3-C4	C2
LA VOZ (Venezuela)	—	0,483	374	29,9	1,31	C5	C3
VIRIATO (Cuba)	24,8	0,500	684	31,4	1,78	C5	C3

\*Datos estimados

TDH – Tiempo de humectación.



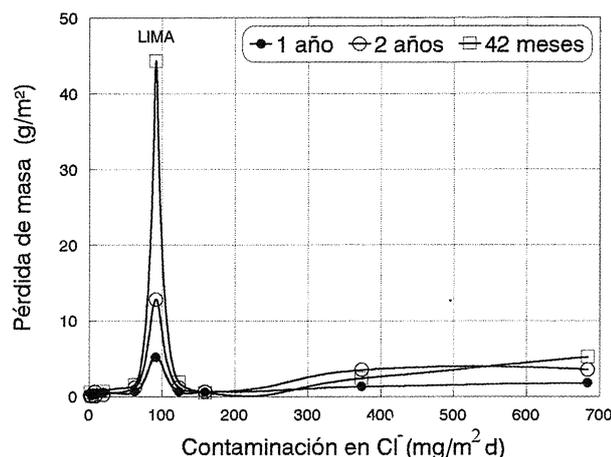
**Figura 2.** Esquema del sensor electroquímico de diseño especial, en forma de peine, empleado para realizar medidas en capas muy finas de electrólito, como las procedentes de la adsorción de humedad.

Figure 2. Scheme of specially designed comb-shaped electrochemical sensor used to make measurements in very fine electrolyte layers such as those resulting from the adsorption of humidity.

contraelectrodo, comunicados entre sí por las capas de humedad actuando como electrólito, de manera que se podía utilizar la técnica usual de tres electrodos en las determinaciones electroquímicas. El conjunto se embutía en una resina autoendurecible, quedando expuestos al medio corrosivo sólo un extremo de los electrodos.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La figura 3 ilustra los cambios de masa experimentados por el aluminio desnudo, durante los tres periodos de exposición considerados, en función de la salinidad de las estaciones. Es de destacar que la estación Lima, con  $92 \text{ mg Cl}^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , manifiesta una corrosividad muy superior a la previsible por su contaminación ambiental. El resto de las estaciones, incluidas las de mayor salinidad, La Voz



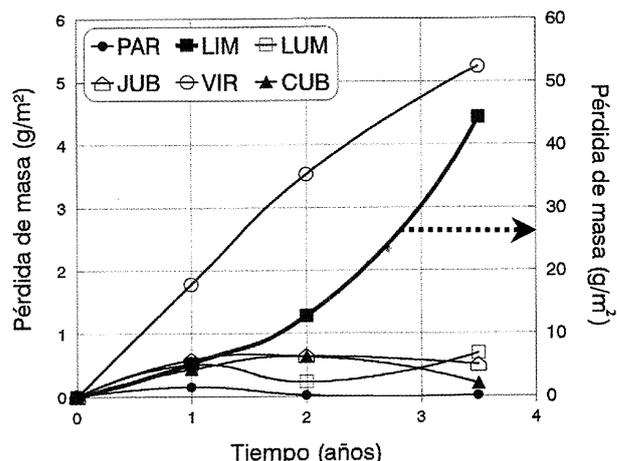
**Figura 3.** Pérdidas de masa de las diferentes estaciones, para los tres periodos de ensayo, en función de la salinidad ambiental.

Figure 3. Mass losses in the different stations for the three exposure times as a function of environmental salinity.

y Viriato, exhiben una corrosión muy reducida, siempre inferior a  $2 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ . Aunque no existe una variación continua de la contaminación en cloruros entre las distintas estaciones, resulta evidente que dicha variable no condiciona, por sí sola, la corrosividad ambiental para el aluminio. Mientras el contenido máximo de cloruros es unas 300 veces superior al mínimo, la corrosión, dejando aparte la excepción de Lima, se multiplica por un factor inferior a 5.

La singularidad de Lima se manifiesta, también, por el hecho de ser el único lugar en el que la cinética de corrosión se acelera con el tiempo, mientras que las 10 estaciones restantes muestran velocidades de corrosión prácticamente constantes, como puede comprobarse en los casos considerados en la figura 4. En esta figura se incluyen, junto a la estación Lima, la de El Pardo, como ejemplo de ambientes poco contaminados, la Lumiar, de contaminación moderada, la Cubatao, como representante de las atmósferas industriales, la Jubany, como marina antártica y la Viriato, como atmósfera tropical marina de fuerte salinidad.

Los espectros de energías dispersivas de rayos X (EDX) en áreas no atacadas de la superficie son los correspondientes al aluminio prácticamente puro, con trazas de oxígeno y una significativa contaminación superficial en carbono, incluso en la estación Viriato, la de mayor salinidad (Fig. 5a). El microanálisis realizado en picaduras de corrosión sobre probeta metalográfica pone de relieve, en cambio, una elevada participación del oxígeno y significativa del cloro y el azufre, en los productos



**Figura 4.** Curvas corrosión atmosférica-tiempo para el aluminio expuesto en estaciones con grados de contaminación bajos, moderados y altos. La estación Lima se refiere a una escala 10 veces mayor que todas las restantes.

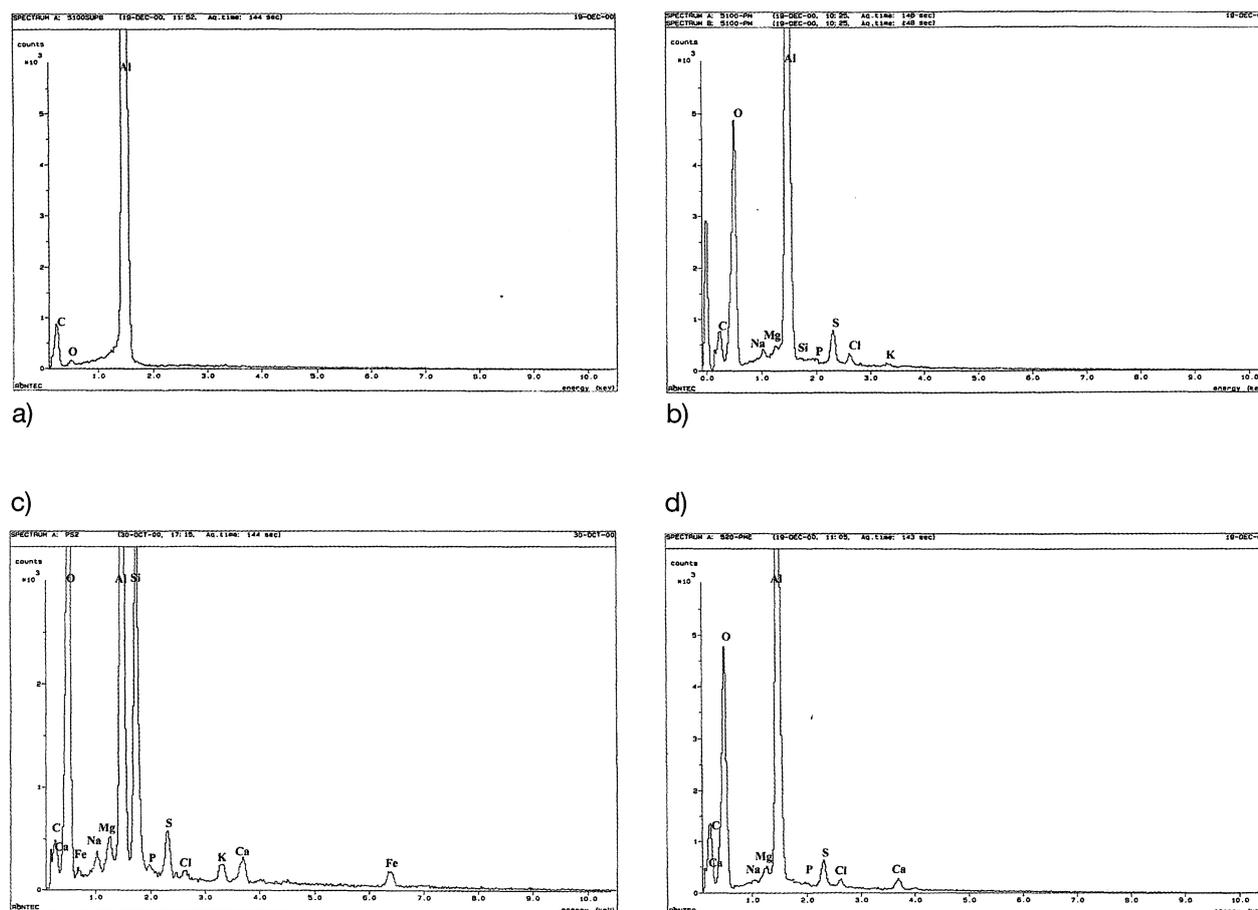
Figure 4. Atmospheric corrosion-time curves for aluminium exposed in stations with low, moderate and high pollution levels. Lima station refers to a scale 10 times greater than all the others.

de corrosión (Fig. 5b). En la estación Lima los microanálisis en superficie y en el interior de picaduras dan lugar a espectros parecidos, con la consabida participación de oxígeno, cloro y azufre y cantidades apreciables de silicio, calcio, fósforo, sodio, potasio, hierro y magnesio (Figs. 5c y 5d).

En los ambientes de contaminación baja o moderada se produce un moteado blanco, que sólo deteriora el aspecto. Un comportamiento de este tipo puede observarse en la macrografía de la figura 6, que reproduce el aspecto de la superficie inferior de la probeta de aluminio desnudo expuesta durante 12 meses en la estación Panamá.

Superado el primer ciclo anual, suele producirse una transición de las manchas blancas que constituyen el moteado a pequeñas picaduras superficiales, tan pequeñas que se necesita recurrir a la lupa para apreciarlas (Fig. 7). Para salinidades superiores a  $50 \text{ mg Cl}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , es decir, a partir de la estación Tablazo, las picaduras son apreciables visualmente, ya al término del primer año de exposición, siendo máximo el deterioro en la estación Lima, en la que se desarrollan numerosas ampollas (Fig. 8), evolucionando luego a picaduras, que alcanzan profundidades cercanas a  $100 \mu\text{m}$ , ya al término del primer año (Fig. 9a), reduciéndose la velocidad de penetración posteriormente (Fig. 9b).

En la tabla II se resume, mediante símbolos, la sintomatología visual de la corrosión en función del tiempo para las distintas estaciones. Concretamente, se resalta la ausencia de cualquier síntoma



**Figura 5.** Espectros EDX observados en áreas no atacadas de la superficie (a) y en picaduras de corrosión sobre probeta metalográfica (b) del aluminio expuesto 42 meses en la estación Viriato. Espectros obtenidos, para las mismas condiciones, en el caso de probetas expuestas en Lima (c) y (d).

*Figure 5.* EDX spectra observed on areas of the surface free of attack (a) and in corrosion pits on a metallographic specimen (b) of aluminium exposed for 42 months at Viriato station. Spectra obtained for the same conditions with specimens exposed at Lima, (c) and (d).

de corrosión localizada; la presencia de manchas blancas o “moteado” precursoras de picaduras; la aparición de ampollas y de corrosión por picaduras.

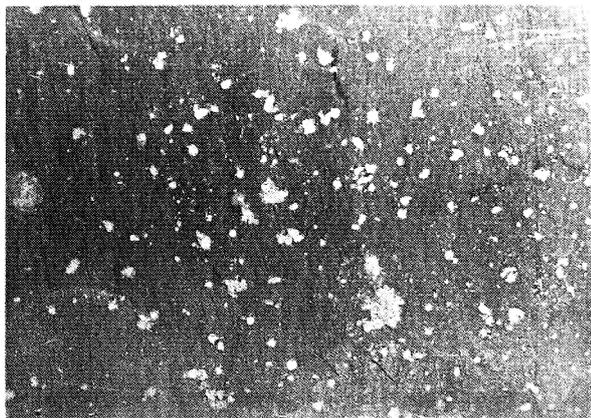
En el caso de las probetas anodizadas, en lugar de las pérdidas de masa registradas en las probetas de aluminio desnudo (Figs. 3 y 4), tienen lugar ganancias de masa en todas las estaciones, mucho mayores durante el primer ciclo anual que en ciclos sucesivos (Fig. 10), sin que se aprecie, en la mayoría de los casos, ningún síntoma visible de deterioro. Los resultados demuestran que un anodizado de suficiente espesor, como el de 28  $\mu\text{m}$  al que nos estamos refiriendo en esta comunicación, es un método eficaz de protección del aluminio, capaz de eliminar los síntomas de corrosión, al menos para periodos de tiempo no superiores a los 42 meses, incluso en la estación de Lima, la más corrosiva de todas las consideradas (Fig. 11).

Finalmente, en la figura 12 se reproducen los diagramas de impedancia, obtenidos con el sensor de la figura 2, para la superficie de aluminio en una atmósfera saturada de humedad y cubierta con capas invisibles de humedad adsorbida y con capas visibles de electrolito. Se trata de conseguir, así, una información instantánea aproximada, sin los larguísimos periodos de espera impuestos por los ensayos de exposición natural, sobre la cinética de corrosión atmosférica en periodos de HR superior a la crítica pero sin precipitaciones, y en periodos con precipitaciones.

## 4. DISCUSIÓN

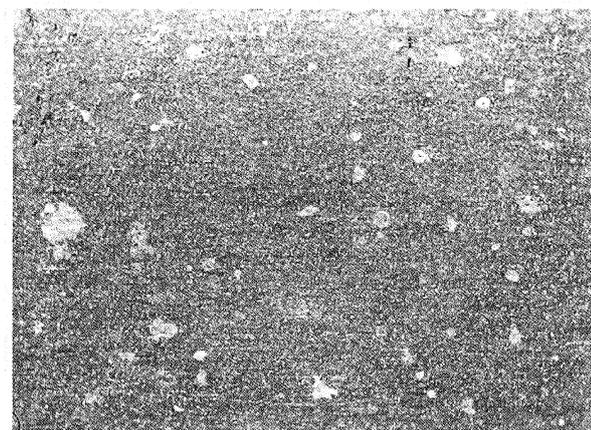
### 4.1. Comportamiento del aluminio desnudo

Los resultados de las figuras 3 y 4 confirman la experiencia previa<sup>[1-10 y 16]</sup>, en el sentido de



**Figura 6.** Aspecto, a 7 aumentos, de la superficie inferior de la probeta de aluminio desnudo expuesta durante 12 meses en la estación Panamá, mostrando un moteado característico.

*Figure 6. Aspect at x 7 magnification of the under side of the bare aluminium specimen exposed for 12 months at Panama station, showing a characteristic spotting.*

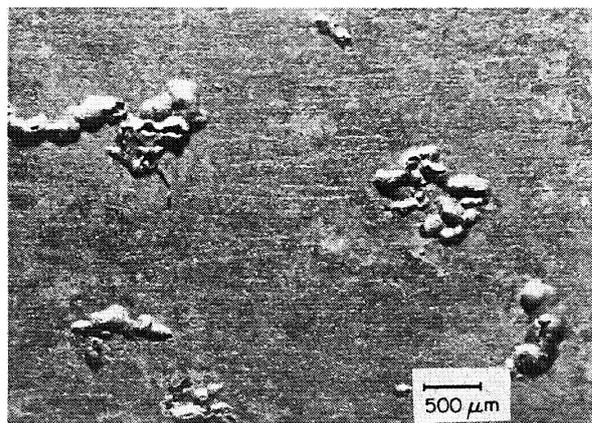


**Figura 7.** En Lumiar ya parece producirse, durante el primer año de exposición, la transición del moteado a minúsculas ampollas o picaduras, inapreciables a simple vista. Macrografía a 7 aumentos.

*Figure 7. At Lumiar, even during the first year of exposure there seems to be a transition from spotting to tiny blisters or pits, inappreciable with the naked eye. Macrograph at x 7 magnification.*

demostrar la excelente resistencia a la corrosión del aluminio en la mayoría de los ambientes naturales con grados de contaminación bajos o moderados.

Concretamente, el aluminio desnudo se comporta como un material pasivo y no muestra signos de ataque localizado en ninguna de las estaciones atmosféricas con una contaminación en  $\text{Cl}^- \leq 30 \text{ mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , durante el primer año de expo-



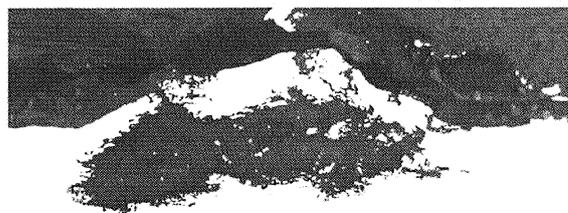
**Figura 8.** Aspecto, a 20 aumentos, de la superficie del aluminio expuesto durante 1 año en la estación Lima.

*Figure 8. Aspect at x 20 magnification of the aluminium surface exposed for 1 year at Lima station.*



a)

b)



**Figura 9.** Corte transversal de ampollas que ya han reventado, transformándose en picaduras, desarrolladas sobre el aluminio expuesto 12 meses (a) y 42 meses (b) en Lima. X 20.

*Figure 9. Cross section of blisters that have already burst, becoming transformed into pits, developed on aluminium exposed for 12 months (a) and 42 months (b) at Lima (x20).*

sición. Salvo en el caso singular de la estación de Lima (Fig. 3), la corrosión puede considerarse despreciable, inferior a  $2 \text{ g m}^{-2}\text{año}^{-1}$  (Fig. 4 y Tabla I),

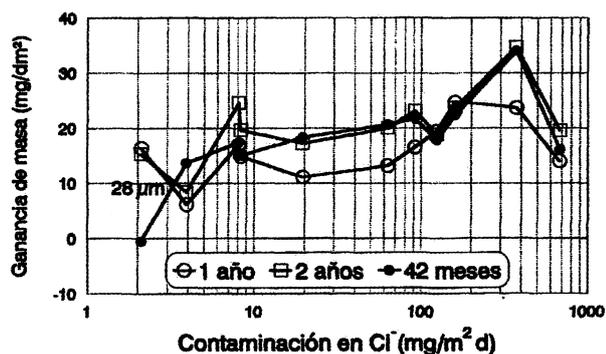


Figura 10. Ganancia de masa de los anodizados de 28 µm de espesor en todas las estaciones de ensayo al final de los tres periodos de exposición.

Figure 10. Mass gains for specimens with 28 µm anodic films at all the testing stations after the three exposure times.

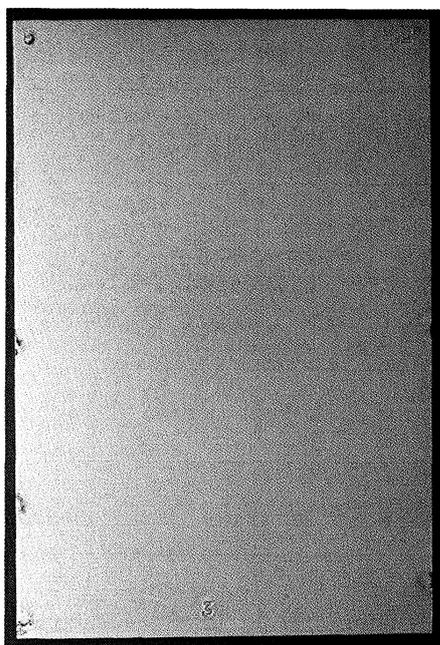


Figura 11. Al final de los 42 meses de exposición en Lima, el anodizado de 28 µm no muestra síntomas visibles de corrosión, salvo en algunos defectos mecánicos de los bordes.

Figure 11. After 42 months of exposure at Lima the specimen with an anodic film of 28 µm does not show visible symptoms of corrosion, except at some mechanical defects at the edges.

incluso en las estaciones La Voz y Viriato con salinidades muy superiores a la de Lima, lo que corresponde a una penetración media  $\leq 1 \mu\text{m/año}$ , es decir a  $i_{\text{corr}} \leq 0,1 \mu\text{A/cm}^2$ , propias de un estado pasivo. Las resistencias de transferencia,  $R_t$ , deducidas de diagramas de impedancia obtenidos en el laboratorio con sensores electroquímicos de diseño especial (Fig. 2), conducen a  $i_{\text{corr}}$  similares cuando se encuentran cubiertos por capas visibles de elec-

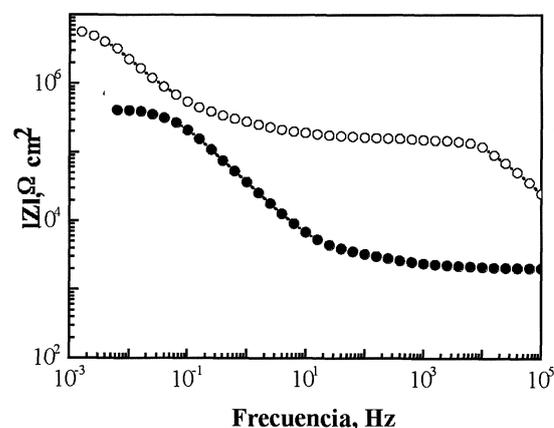
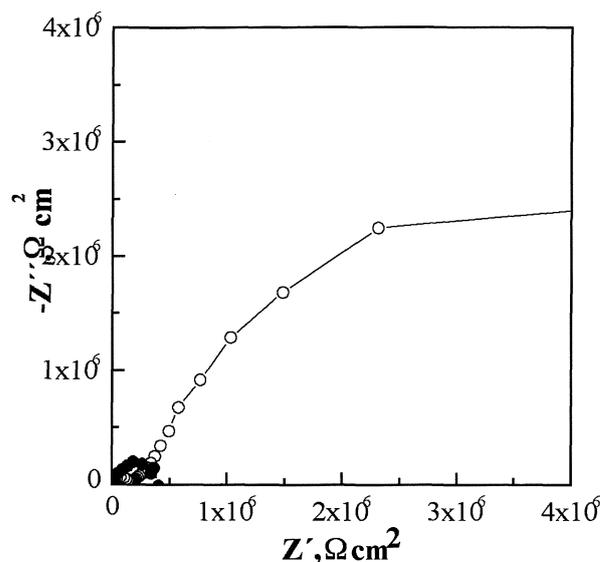


Figura 12. Diagramas de impedancia (Nyquist y Bode) obtenidos con el sensor electroquímico de la figura 2 para los casos del aluminio con una capa invisible de humedad adsorbida (o) y con una película de agua destilada de 0,05 cm de espesor (•).

Figure 12. Impedance diagrams (Nyquist and Bode) obtained with the electrochemical sensor in figure 2 for the cases of aluminium with an invisible adsorbed humidity layer (o) and a distilled water film of 0.05 cm thickness (•).

trólito, e incluso menores, cercanas a  $0,01 \mu\text{A/cm}^2$  en presencia de capas invisibles de humedad adsorbida (Fig. 12), como las responsables de la corrosión atmosférica para HR superiores a la crítica pero en ausencia de precipitaciones. Estas velocidades tan reducidas de corrosión no producen reducciones significativas de las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio, ni representan riesgo para la durabilidad.

Sin embargo, se produce un moteado antiestético ya durante el primer año (Fig. 6), incluso en atmósferas con salinidades reducidas  $\leq 10 \text{ mg}$

**Tabla II.** Sintomatología visual de la corrosión en el aluminio desnudo para los tres períodos de tiempo considerados

*Table II. Visual symptoms of corrosion on bare aluminium for the three considered exposure times*

ESTACIONES	SÍNTOMAS DE CORROSIÓN		
	1 año	2 años	42 meses
ESMERALDAS	○	◻■	●
EL PARDO	○	◻	◻
CUBATAO	○	●	■●
PANAMÁ	○	◻	◻
LUMIAR	○◻	◻	◻●
TABLAZO	●	●	●
LIMA	■●	■●	■●
PUNTA DEL ESTE	◻●	◻●	◻●
JUBANY	◻●	◻●	◻●
LA VOZ	●	●	●
VIRIATO	■●	●	●

- Ausencia de síntomas de corrosión
- ◻ Moteado apreciable a simple vista
- ◻ Moteado apreciable con lupa
- Formación de ampollas visibles a ojo desnudo
- Formación de ampollas apreciables con lupa
- Formación de picaduras visibles a ojo desnudo
- Formación de picaduras apreciables con lupa

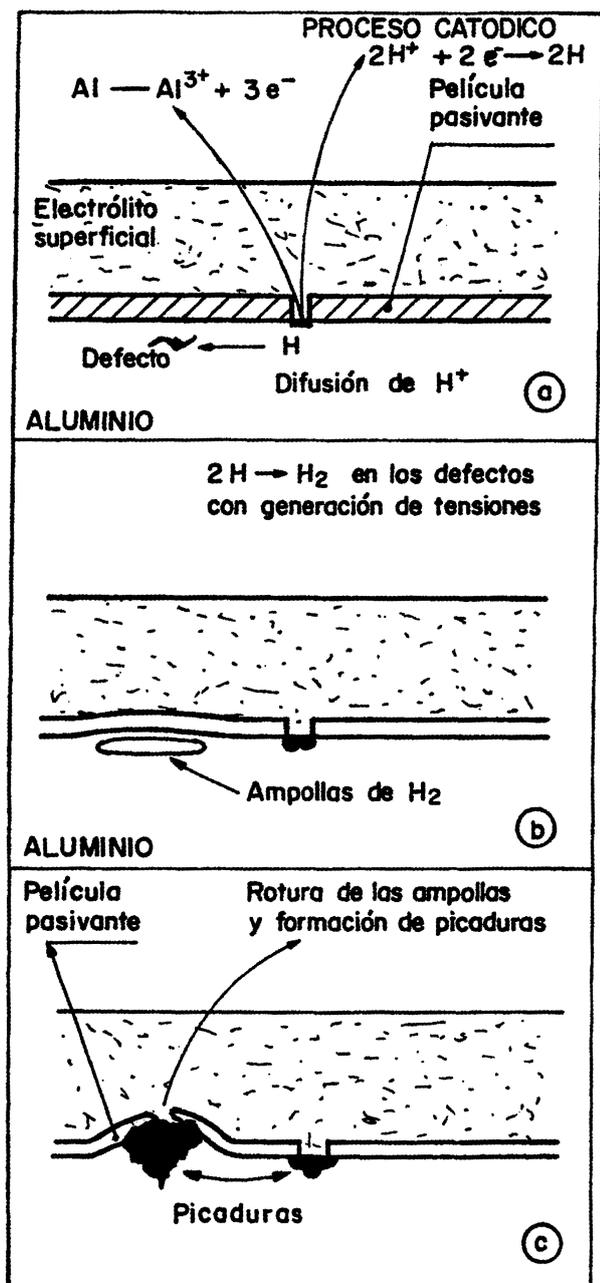
$\text{Cl}^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Para exposiciones de 2 o más años de duración, las pequeñas manchas blancas que se observaban en las estaciones Esmeraldas, Cubatao, Panamá y Lumiar van dando paso a minúsculas ampollas precursoras de picaduras o a picaduras muy pequeñas (Fig. 6 y Tabla II). En las estaciones con salinidades  $\geq 50 \text{ mg Cl}^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  el ataque localizado en forma de picaduras se hace ya evidente durante el primer año de exposición, siendo tanto más intenso cuanto más fuerte es la contaminación (Figs. 7-9). Todo esto perjudica las propiedades decorativas, tan apreciadas en las aplicaciones arquitectónicas, y explica la gran difusión del lacado y anodizado de las aleaciones de aluminio para preservar su apariencia inicial.

Cuando se exponen las muestras en las estaciones de ensayo, ya han desarrollado la película de óxido pasivante y, muy probablemente, se haya superado la etapa inicial de transición, que conduce a una velocidad de corrosión reducidísima (Fig. 1), aproximadamente constante<sup>[1]</sup>. El curso de las curvas de la figura 4 confirma esta forma de pensar. Debe resaltarse la excepción de la estación Lima,

con un ataque muy superior al esperado de su salinidad (Fig. 3), que requiere una escala de ordenadas un orden de magnitud mayor que el resto de las estaciones, en la representación de las variaciones de masa frente al tiempo (Fig. 4). En este caso la cinética de corrosión lejos de atenuarse progresivamente hasta estabilizarse en valores muy pequeños (Fig. 1), se acelera con el transcurso del tiempo.

Cualitativa y cuantitativamente los resultados concuerdan con la experiencia precedente<sup>[7-10]</sup> y se confirma que la corrosión por picaduras del aluminio la provoca, fácilmente, la contaminación por iones  $\text{Cl}^-$  o incluso por iones  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[8]</sup>. Pero otros factores de corrosión, menos conocidos, pueden condicionar decisivamente el comportamiento. Por ejemplo, los espectros EDX de las figuras 5a)-5d), ponen de manifiesto que en la superficie de las probetas expuestas en la estación Lima (Fig. 5c) se detectan cantidades significativas de una serie de elementos que se vuelven a encontrar en los productos de corrosión del interior de las picaduras (Fig. 5d). En cambio, dichos elementos no contaminan la superficie en estaciones como Viriato (Fig. 5a), la de máxima salinidad. Es más, la cantidad de polvo y suciedad adherida a la superficie de las probetas expuestas en Lima excede a la encontrada en cualquiera de las estaciones restantes, lo que, unido al elevado tiempo de humectación anual (TDH en la tabla I), podría conducir a un electrolito superficial agresivo para el aluminio. Un 5 %, aproximadamente, de la suciedad depositada en superficie estaba constituida por carbono, de manera que las pilas galvánicas Al-C, con más de 1 V de diferencia de potencial, serán responsables, al menos en parte, del singularísimo comportamiento de la estación Lima.

El hecho de que, en Lima, la formación de ampollas preceda a la aparición de picaduras (Figs. 8 y 9), induce a pensar que la elevada contaminación de los depósitos superficiales (Fig. 5c) sea capaz de generar electrolitos agresivos para el aluminio, de forma que sea la reducción de protones y no de oxígeno la semirreacción catódica dominante. Parte del hidrógeno formado podría penetrar en la red metálica y concentrarse en los defectos reticulares, evolucionando en ellos a hidrógeno molecular y generando tensiones suficientes para formar ampollas. El esquema de la figura 13 trata de idealizar el proceso y, en la práctica, se encuentran ampollas en diferentes grados de desarrollo<sup>[16]</sup>, como podría esperarse de las distintas etapas del modelo propuesto (Figs. 8, 9 y 14).

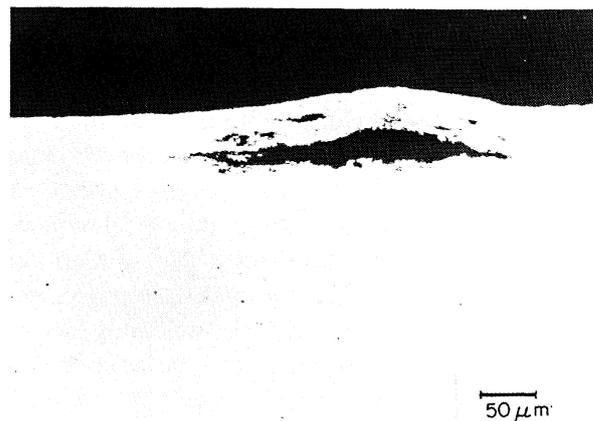


**Figura 13.** Representación idealizada de la generación de ampollas en el aluminio: a) iniciación a partir de un defecto de la película pasivante; b) formación de moléculas de hidrógeno en los defectos y desarrollo de ampollas; c) rotura de las ampollas y corrosión por picaduras al penetrar el medio agresivo.

*Figure 13. Idealized representation of the generation of blisters on aluminium: a) initiation from a defect in the passivating film; b) formation of hydrogen molecules at defects and development of blisters; c) bursting of blisters and pitting corrosion due to penetration of the aggressive medium.*

#### 4.2. Comportamiento del aluminio anodizado

El comportamiento del aluminio anodizado se analizará detalladamente en una próxima comunica-



**Figura 14.** En la estación Lima pueden encontrarse ampollas en todas las etapas de desarrollo (véanse también las figuras 8 y 9).

*Figure 14. At Lima station blisters can be found at all the stages of development (see also figures 8 and 9).*

ción, a partir de los resultados obtenidos durante la exposición de anodizados de 7, 18 y 28  $\mu\text{m}$  en todas las estaciones de ensayo de la tabla I. Aquí, sólo se quiere aportar los datos imprescindibles para demostrar que una anodización correcta, con un espesor de anodizado "suficiente", representa una solución adecuada a los problemas de corrosión localizada de las aleaciones de aluminio en atmósferas fuertemente contaminadas. La ausencia de síntomas de corrosión, al término de los 42 meses de exposición, en los anodizados de 28  $\mu\text{m}$  expuestos en Lima, ambiente de máxima corrosividad, así lo confirma (Fig. 11).

Se tenía una experiencia muy positiva respecto a la gran durabilidad de los anodizados en atmósferas de agresividad moderada<sup>[20-23]</sup>, pero no en el amplio espectro de corrosividades que representan las estaciones de ensayo de la tabla I. Las técnicas gravimétricas no miden corrosión ni desgaste, al menos, en los primeros ciclos anuales, antes, al contrario, se comprueba una cierta ganancia de masa (Fig. 10), debida a la absorción de agua durante la exposición, para continuar los procesos de hidratación iniciados durante la operación de sellado, que no obtura los poros en toda su longitud<sup>[22 y 23]</sup>, sobre todo, en el caso de los espesores mayores de anodizado. El hecho de que la absorción total de agua durante el sellado y la exposición atmosférica sea la misma, e independiente del grado inicial de sellado<sup>[23]</sup>, demuestra que la variación de masa se debe a la saturación de los poros y no a la formación de productos de corrosión. Es más, el aluminio se encuentra en las capas

anódicas ya como  $Al^{3+}$ , igual que en la naturaleza, de manera que debe descartarse la corrosión incluso por consideraciones termodinámicas. El proceso se completa, prácticamente, durante el primer año y las ganancias de masa casi desaparecen en ciclos anuales sucesivos, invirtiéndose el signo de las variaciones para exposiciones muy prolongadas, poniendo de relieve desgastes  $\leq 0,15 \mu\text{m/año}$  en atmósferas de moderada agresividad, lo que permite estimar durabilidades de 100 o más años para los espesores de anodizado habituales en las aplicaciones arquitectónicas<sup>[21 y 23]</sup>.

## 5. CONCLUSIONES

- En el primer año de exposición el aluminio desnudo no muestra signos de ataque localizado en ninguna de las estaciones atmosféricas con salinidades inferiores a  $30 \text{ mg Cl}^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .
- En los ambientes de contaminación, baja o moderada, se produce un moteado blanco, que sólo deteriora el aspecto, pero que se va transformando en pequeñas picaduras con el transcurso del tiempo, incluso para salinidades en torno a  $10 \text{ mg Cl}^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .
- El aluminio desnudo sufre corrosión por picaduras en ambientes con salinidades superiores a  $50 \text{ mg Cl}^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , ya al término del primer año. El ataque es tanto más intenso cuanto más fuerte es la contaminación, pero las penetraciones medias de la corrosión son  $\leq 1 \mu\text{m/año}$ , propias del estado pasivo.
- Constituye una excepción la estación Lima, en la que se detecta una asociación de ampollas y picaduras mucho más intensa de la prevista en razón de su grado de contaminación. Todo parece indicar que una fuerte deposición de partículas carbonosas es la causa de este comportamiento singular.
- Las manifestaciones de la corrosión, salvo en el caso de la estación Lima, no afectan significativamente las propiedades mecánicas ni la durabilidad del aluminio expuesto a la atmósfera pero, si deterioran apreciablemente las propiedades decorativas, muy apreciadas en el sector de la construcción.

## Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer a F. Corvo (Cuba), S. Flores (Perú), E. Almeida (Por-

tugal), M. Sánchez (Panamá), J. Peña (Ecuador), F. Fragata (Brasil), S. Rivero (Uruguay), O.T de Rincón (Venezuela) y B. Rosales (Argentina) la exposición de los materiales en sus estaciones de ensayo, coordinadores en sus respectivos países del Proyecto PATINA, así como a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) por la financiación parcial de las investigaciones.

## REFERENCIAS

- [1] G. SOWINSKY y D.O. SPROWLS, *Atmospheric corrosion*, Ed. W.H. Ailor. John Wiley and Sons, New York, 1982, pp. 297-328.
- [2] F. GATTO y A. PERRONE, *Atmospheric corrosion*, Ed. W.H. Ailor. John Wiley and Sons, New York, 1982, pp. 827-839.
- [3] H.P. GODARD, *Mater. Perform.* 20 (1981) 9-15.
- [4] S. FELIÚ y M. MORCILLO, *Corrosión y protección de los metales en la atmósfera*, Ed. Bellaterra, Barcelona, España, 1982.
- [5] M. MORCILLO y S. FELIÚ, *Mapas de España de corrosividad atmosférica*, M. Morcillo y S. Feliú (Eds.), Ed. Programa CYTED 1993, Proyecto MICAT.
- [6] K. BARTON, *Protection Against Atmospheric Corrosion, Theories and Methods*, Ed. John Wiley, 1976, p. 64.
- [7] M. MORCILLO, E. ALMEIDA y B. ROSALES, *Aluminium* 76 (2000) 316-319.
- [8] M. MORCILLO, E. ALMEIDA y B. ROSALES, *Aluminium* 76 (2000) 610-614.
- [9] M. MORCILLO, E. ALMEIDA y B. ROSALES, *Aluminium* 76 (2000) 1.066-1.070.
- [10] J.A. GONZÁLEZ y COL., *Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte II- Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica*, M. Morcillo, E. Almeida F. Fragata y Z. Panossian (Eds.), Red Temática PATINA, XV.D/CYTED, Madrid, 2002, pp. 495-522.
- [11] J. SIMANCAS, J.G. CASTAÑO y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2003) 23-27.
- [12] N. BETANCOURT *et al.*, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2003) 38-42.
- [13] J.A. GONZÁLEZ *et al.*, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2003) 104-109.
- [14] M. MORCILLO *et al.*, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2003) 151-156.
- [15] B.M. ROSALES *et al.*, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2003) 201-205.
- [16] J.A. GONZÁLEZ, M. MORCILLO, E. ESCUDERO, V. LÓPEZ y E. OTERO, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 225-234.
- [17] V. LÓPEZ, J.A. GONZÁLEZ, E. OTERO, E. ESCUDERO y M. MORCILLO, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 235-244.

- [18] E. ESCUDERO, J.A. GONZÁLEZ, E. OTERO, V. LÓPEZ y M. MORCILLO, *Aluminium* 78 (2002) 1006-1012.
- [19] E. ESCUDERO, J.A. GONZÁLEZ, E. OTERO, V. LÓPEZ y M. MORCILLO, *Aluminium* 78 (2002) 1094-1100.
- [20] R. LIZARBE, J.A. GONZÁLEZ, E. OTERO y V. LÓPEZ, *Aluminium* 69 (1993) 548-552.
- [21] V. LÓPEZ, J.A. GONZÁLEZ, A. BAUTISTA, E. OTERO y R. LIZARBE, *Corros. Sci.* 40 (1998) 693-704.
- [22] J.A. GONZÁLEZ, V. LÓPEZ, E. OTERO y A. BAUTISTA, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 984-990.
- [23] V. LÓPEZ, E. OTERO, A. BAUTISTA y J.A. GONZÁLEZ, *Aluminium* 74 (1998) 398-402.