

Estudio del comportamiento a la corrosión por picadura de materiales compuestos de matriz de aluminio (A3xx.x/SiCp)

A. Pardo*, M.C. Merino*, S. Merino**, M.D. López***, F. Viejo*, M. Carboneras*
y R. Arrabal*

Resumen Se estudia la influencia de la proporción de SiCp, en la resistencia a la corrosión por picadura, de composites A3xx.x/SiC/xxp, mediante medidas de polarización potenciodinámica y de doble polarización cíclica cuando operan en ambiente salino a 25 °C. La matriz del material A360/SiC/xxp no contiene cobre, mientras que el material A380/SiC/xxp contiene 1,39-1,44 % Ni y 3,13-3,45 % Cu. El estudio cinético se realizó mediante medidas gravimétricas. La naturaleza de los productos de corrosión se estudió por difracción de rayos X de incidencia rasante y microscopía electrónica de barrido. La degradación está asociada a la nucleación y crecimiento de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ sobre la superficie de los materiales y aumenta con la proporción de refuerzo, la concentración de iones cloruro del medio y la concentración de cobre del material.

Palabras clave Corrosión de materiales compuestos. Corrosión generalizada. Materiales compuestos Al/SiCp. Corrosión por picadura

Pitting corrosion behaviour study of aluminium matrix composites (A3xx.x/SiCp)

Abstract The influence of the SiCp proportion on the pitting corrosion of A3xx.x/SiC/xxp composites was studied by means of potentiodynamic polarization and double cyclic polarization in saline environment at 25 °C. A360/SiC/xxp matrix does not contain copper, whereas the A380/SiC/xxp matrix contains 1,39-1,44w %Ni and 3,13-3,45wt %Cu. The kinetic study was carried out by gravimetric measurements. The nature of corrosion products was analysed by low angle XRD and Scanning Electron Microscopy (SEM). The corrosion is due to nucleation and growth of $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ on the material surface. The corrosion increases with the reinforcement proportion, chloride concentration and copper content.

Keywords Pitting corrosion. Composites corrosion. Generalised corrosion. Composite materials Al/SiCp

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha crecido el desarrollo de materiales compuestos de matriz metálica, fundamentalmente de aluminio reforzado con partículas cerámicas, whiskers o fibras, debido a su elevada resistencia mecánica, baja densidad y alta resistencia a elevada temperatura^[1]. Habitualmente, el volumen de partículas que se suele añadir a un material compuesto para optimizar la transmisión de la

carga entre el refuerzo y la matriz, oscila en el intervalo entre 10 y 30 % en volumen. Sin embargo, la adición de fases cerámicas a las aleaciones de aluminio en forma de fibras o partículas puede alterar su comportamiento frente a la corrosión^[2]. El efecto que ejercen las partículas reforzantes de SiC en el proceso de ataque por corrosión, en materiales compuestos con matriz de aluminio, parece que está asociado, principalmente, a un ataque localizado por picadura^[3 y 4].

(*) Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España. E-mail: anpardo@quim.ucm.es

(**) Departamento de Tecnología Industrial, Universidad Alfonso X El Sabio, 28691, Villanueva de la Cañada, Madrid, España

(***) Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, 28931, Móstoles, Madrid, España

Este ataque parece estar favorecido en las intercaras aluminio/SiCp, que actúan como sitios preferentes para la iniciación del ataque por picadura^[5-8].

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento frente a la corrosión, en presencia de distintas concentraciones de iones cloruro, de materiales compuestos de matriz de aluminio, preparados por moldeo (A360/SiC/10p, A360/SiC/20p, A380/SiC/10p, A380/SiC/20p). Se estudia la influencia del volumen de partículas reforzantes y de la composición de la matriz en el proceso de corrosión, mediante el empleo, tanto de medidas electroquímicas de corriente continua como de ensayos gravimétricos. El estudio de los productos de corrosión originados se lleva a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X de incidencia rasante.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales ensayados fueron las aleaciones base aluminio preparadas por moldeo A360 y A380 reforzadas con SiCp. Se utilizó, como aleación de referencia, la aleación de moldeo A361 sin refuerzo. A todas las muestras se las sometió a un tratamiento de homogeneización a 500 °C, durante 2 h, y posterior temple en agua. La composición química de los materiales ensayados se muestra en la tabla I.

Para la realización, tanto de las medidas electroquímicas de corriente continua como de las gravimétricas, se prepararon probetas rectangulares de los materiales ensayados, con unas dimensiones 30x20x3 mm. Las muestras se expusieron a los distintos medios con un área superficial de, aproximadamente, 18 cm². Antes de comenzar los ensayos, se realizó una preparación superficial mediante desbaste hasta papel de grano 600 SiC en medio acuoso. Los ambientes agresivos estudiados fueron

disoluciones de NaCl con unas concentraciones de 1, 2 y 3,5 % en peso.

Para la realización de las medidas electroquímicas se utilizó un montaje de tres electrodos, en el que se utilizó como electrodo de trabajo el material objeto de estudio, y como contraelectrodo y electrodo de referencia grafito y Ag/AgCl, respectivamente. Las medidas de polarización cíclica se realizaron a una velocidad de barrido de 0,3 mV/s, desde -300 a 400 mV con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). A partir de este potencial, se invierte la dirección de barrido hasta el potencial inicial. Para los materiales A380 se realizó una segunda polarización, ya que no se detecta E_{pic} durante el trazado de la primera curva de polarización cíclica. Este hecho es debido a que, normalmente, E_{pic} se sitúa muy cerca de E_{corr} e, incluso, a potenciales más activos. Este método ha sido empleado, habitualmente, por distintos autores para determinar E_{pic} ^[9 y 10].

Paralelamente a los ensayos electroquímicos se realizaron ensayos gravimétricos en los mismos medios agresivos. Antes de comenzar los experimentos, todas las muestras fueron pesadas y medidas para calcular el área expuesta al medio agresivo. Una vez finalizados los experimentos las muestras se limpiaron con acetona, se secaron con aire caliente y se pesaron de nuevo. De esta forma se calculó la variación en masa, por unidad de área, para distintos tiempos de inmersión.

Se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), tanto la morfología, como la evolución de los productos de corrosión originados sobre la superficie de los materiales compuestos, en función del tiempo de exposición al medio agresivo, con el fin de estudiar la influencia de la presencia de partículas reforzantes de SiC y de la composición de la matriz de los materiales ensayados en el mecanismo de degradación.

Se realizaron DRX de incidencia rasante para identificar los constituyentes de los materiales

Tabla I. Composición química de los materiales

Table I. Chemical composition of the materials

Material	Elementos (% masa)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr
A360/SiC/20p	9,96	0,94	0,004	0,64	0,64	0,007	0,002	0,006	0,09	0,010
A360/SiC/10p	9,94	0,89	0,007	0,62	0,63	-	-	0,013	0,08	mod.
A380/SiC/20p	10,07	0,97	3,13	0,59	0,39	1,44	0,003	0,01	0,08	0,01
A380/SiC/10p	9,96	0,79	3,45	0,41	0,43	1,39	-	0,030	0,08	mod.
A361	10	0,45	< 0,1	0,5	0,35	-	-	< 0,1	-	-

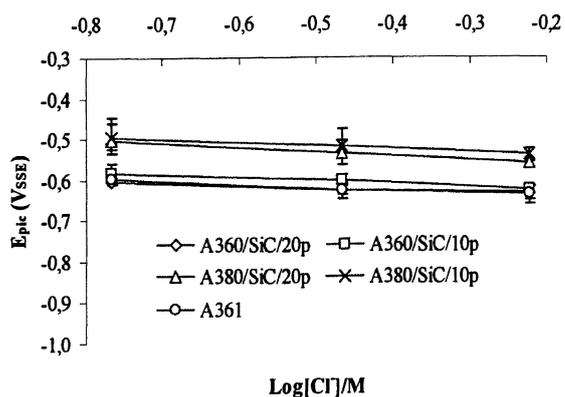
compuestos ensayados y los productos de corrosión originados sobre sus superficies.

3. RESULTADOS

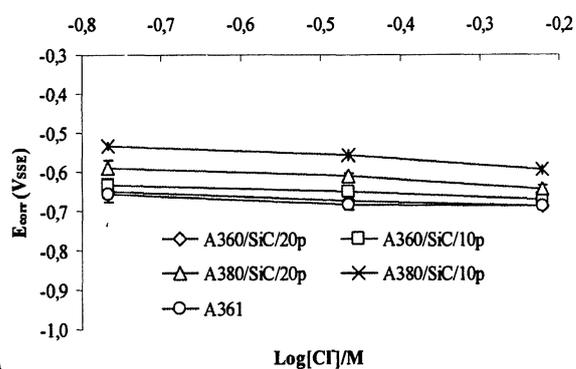
Se trazaron curvas de polarización cíclica de todos los materiales durante un período de 7 d, con el fin de determinar sus potenciales característicos E_{corr} , E_{pic} y E_{rp} y observar la variación de estos con el tiempo de exposición en el medio agresivo. Como potencial de picadura se ha tomado, en todos los casos, el correspondiente a una densidad de corriente de 25 mA/cm². El resultado de estos ensayos se presenta en la tabla II para un período de 1 h. Se pone de manifiesto que, un aumento de la concentración de iones cloruro desplaza ligeramente el E_{corr} hacia valores más activos. Este efecto es más significativo para los potenciales de picadura (E_{pic}) y de repasivación (E_{rp}). La protección de todos los materiales frente al fenómeno de corrosión localizada por picadura es, en principio, muy baja, ya que los potenciales E_{corr} y E_{pic} son prácticamente iguales y, por tanto, la diferencia $E_{pic}-E_{corr}$ tiende a cero. Además, al potencial de corrosión, básicamente el ataque se produce por picadura. La diferencia entre E_{rp} y E_{corr} es negativa, lo que indica que el material, una vez que se ha picado, no se repasiva.

La figura 1 muestra la variación, tanto de E_{corr} como de E_{pic} , en función de la concentración de iones cloruro en el medio. En ambos casos, el aumento de la concentración de Cl⁻ desde el 1 al 3,5%, hace que ambos potenciales se desplacen ligeramente hacia valores más activos.

La figura 2 muestra la variación de la ganancia en masa de los cinco materiales estudiados cuando son expuestos a la acción de una solución 3,5 % NaCl durante cuatro semanas. Se puede observar una pérdida de masa durante, aproximadamente,



a)



b)

Figura 1. Variación vs. $\log[Cl^-]$ de: a) E_{corr} y b) E_{pic} .

Figure 1. Variation vs. $\log[Cl^-]$ of: a) E_{corr} and b) E_{pic} .

los 3-4 primeros días de ensayo, la cual asociamos a un ataque localizado por picadura. A partir de este período inicial, parece que está favorecida una ganancia en masa, asociada al crecimiento de una capa de productos de corrosión. También, se observa que un aumento de la concentración de refuerzo retrasa su crecimiento.

Particular interés presentan los materiales con aproximadamente 3 % de Cu en su matriz

Tabla II. Resultados del estudio de polarización cíclica en NaCl

Table II. Results of cyclic polarization in NaCl

Material	E_{corr}			E_{rp}			E_{pic}			$E_{rp}-E_{corr}$			$E_{pic}-E_{corr}$		
	1 %	2 %	3,5 %	1 %	2 %	3,5 %	1 %	2 %	3,5 %	1 %	2 %	3,5 %	1 %	2 %	3,5 %
A361	-0,641	-0,644	-0,673	-0,658	-0,668	-0,690	-0,608	-0,617	-0,654	-0,017	-0,024	-0,017	0,033	0,027	0,019
A360/SiC/10p	-0,640	-0,646	-0,615	-0,663	-0,676	-0,687	-0,608	-0,616	-0,614	-0,023	-0,03	-0,072	0,032	0,03	0,001
A360/SiC/20p	-0,631	-0,638	-0,625	-0,655	-0,672	-0,682	-0,602	-0,606	-0,606	-0,024	-0,034	-0,057	0,029	0,032	0,019
A380/SiC/10p	-0,563	-0,565	-0,564	-0,605	-0,622	-0,604	-0,545	-0,558	-0,553	-0,042	-0,057	-0,04	0,018	0,007	0,011
A380/SiC/20p	-0,547	-0,574	-0,572	-0,605	-0,623	-0,622	-0,540	-0,568	-0,568	-0,058	-0,049	-0,050	0,007	0,006	0,004

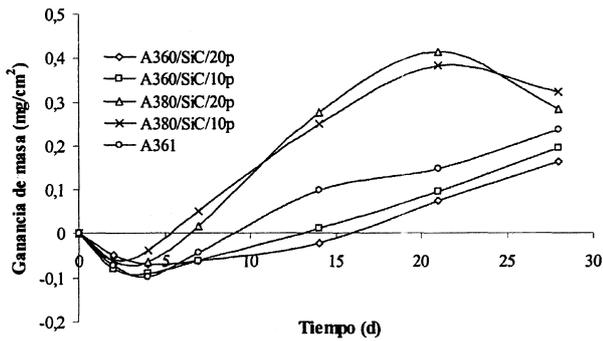


Figura 2. Ganancia en masa vs. tiempo para los materiales ensayados en 3,5 % NaCl.

Figure 2. Mass gain vs. time for the materials tested in 3,5 % NaCl.

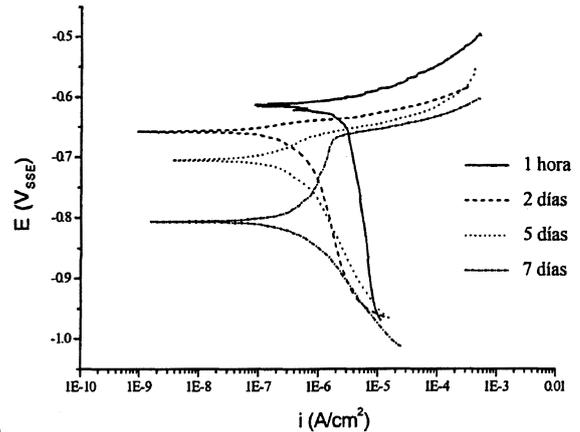
(A380/SiC/xxp). El efecto del par galvánico Cu/Al favorece la formación y crecimiento de esta capa de productos de corrosión.

La acción conjunta de crecimiento y desprendimiento de la capa de productos de corrosión favorece la degradación de este tipo de materiales. En los materiales A360/SiC/xxp no se ha detectado el desprendimiento de esta capa, sin embargo, es posible que para tiempos mayores de inmersión puedan aparecer ciclos de crecimiento/desprendimiento que favorezcan su degradación. Está claro que la presencia del par galvánico acelera la degradación de este tipo de materiales.

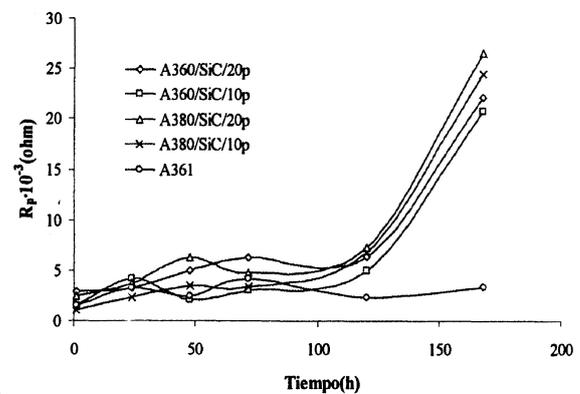
La figura 3 muestra curvas de polarización realizadas sobre muestras diferentes del mismo material (A360/SiC/10p) después de estar sumergidos en 3,5 % NaCl. Se confirma que, en los primeros días de inmersión, el mecanismo de corrosión está asociado a un ataque localizado por picadura (el potencial de corrosión se sitúa por encima del de picadura). A partir de, aproximadamente, el quinto día de inmersión, el mecanismo de corrosión está asociado al crecimiento de la capa de productos de corrosión, desplazándose el potencial de corrosión hacia valores más activos y aumentando, al mismo tiempo, la resistencia de polarización de los materiales.

La figura 4 muestra la morfología del ataque por corrosión de los materiales expuestos a la acción de una solución 3,5 % NaCl durante 28 d a temperatura ambiente. Todos los materiales presentan una capa débilmente protectora de productos de corrosión.

Se pone de manifiesto la presencia de ataque localizado por picadura, siendo este más intenso en el material que presenta el par galvánico Al/Cu. El grado de degradación es mayor en los materiales que contienen Cu en su matriz. El efecto de las



a)



b)

Figura 3. a) Curvas de polarización a distintos tiempos, del material A360/SiC/10p; b) Rp vs. tiempo para todos los materiales. 3,5 % NaCl.

Figure 3. a) Polarization curves times for different for A360/SiC/10p material; b) Rp vs. time for all materials tested. 3,5 % NaCl.

partículas de SiC, aunque favorecen el ataque localizado, es menos importante que el del par galvánico Al/Cu.

La figura 5 muestra un estudio de la capa de productos de corrosión realizado mediante difracción de rayos X de ángulo rasante. El producto de corrosión es, básicamente, en todos los casos, β -Al₂O₃·3H₂O (bayerita), el cual presenta un alto grado de porosidad. Así mismo, se puede apreciar que el espesor de la capa de bayerita es mayor en los materiales A380/SiC/xxp.

4. CONCLUSIONES

- Estos materiales presentan el E_{corr} y el E_{pic} muy semejantes. Por tanto, el ataque localizado por picadura está muy favorecido. Además, ambos potenciales disminuyen ligeramente con la adición de iones cloruro.

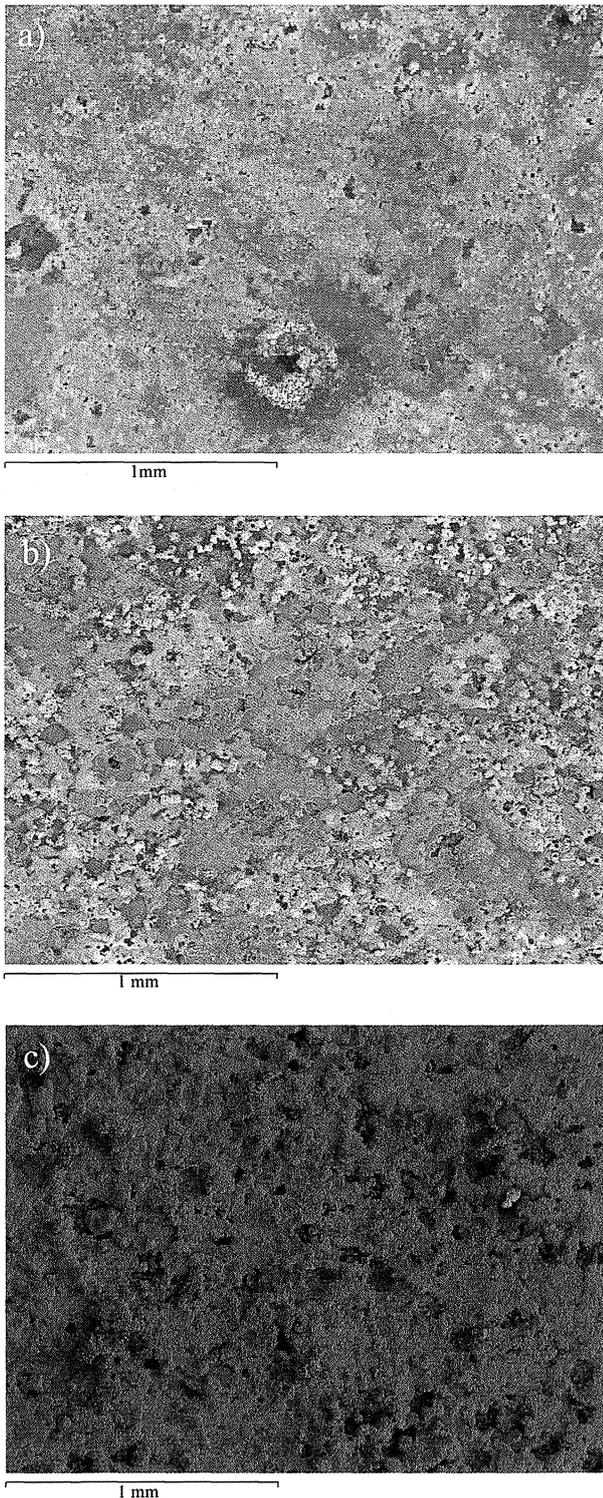


Figura 4. Morfología superficial de los materiales expuestos 28 días en 3,5 % NaCl: a) A361; b) A360/SiC/10p y c) A380/SiC/10p.

Figure 4. Surface morphology of materials exposed 28 days in 3,5 % NaCl: a) A361; b) A360/SiC/10p and c) A380/SiC/10p.

- El nivel de protección de estos materiales, cuando están inmersos en NaCl, es pequeño, ya que

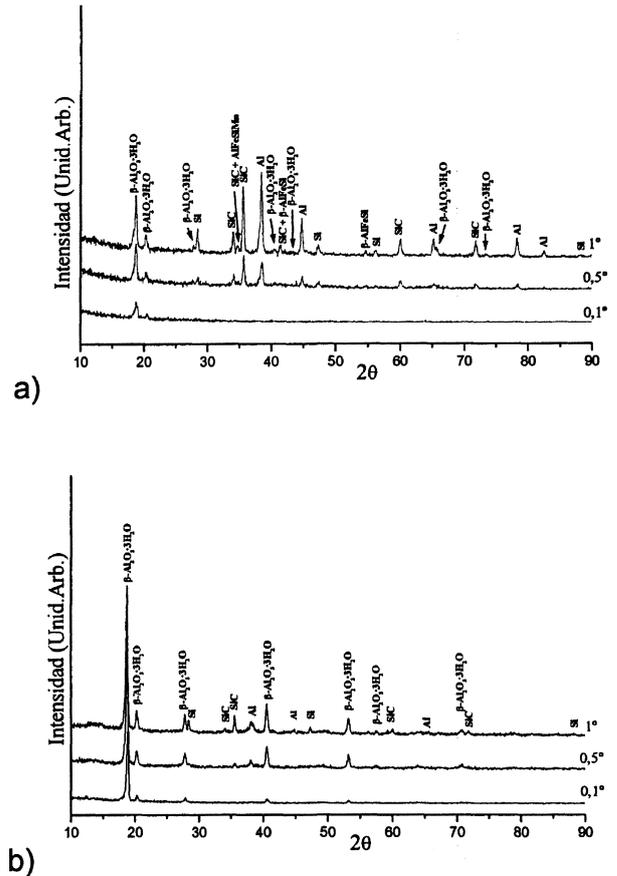


Figura 5. DRX de incidencia rasante tras 28 días en 3,5% NaCl para los materiales: a) A360/SiC/20p y b) A380/SiC/20p.

Figure 5. Low angle XRD of materials exposed 28 days in 3,5% NaCl: a) A360/SiC/20p and b) A380/SiC/20p.

las diferencias $E_{pic} - E_{corr}$ tiende a cero y $E_{rp} - E_{corr}$ se sitúa en valores negativos. Por tanto, estos materiales tienen mucha facilidad para sufrir ataque localizado por picadura y, si este sucede, su capacidad de repasivación es, prácticamente, nula.

- La adición de refuerzo no modifica sustancialmente los potenciales E_{corr} y E_{pic} . Sin embargo, la adición de cobre a la matriz modifica significativamente ambos potenciales, debido a la existencia del par galvánico Al/Cu.
- Existen dos mecanismos básicos de corrosión que afectan a estos materiales, cuando están operando sumergidos en NaCl. Durante los cinco primeros días, aproximadamente, el mecanismo de corrosión es, fundamentalmente, debido a un ataque localizado por picadura. A partir del quinto día, el proceso de corrosión más favorecido es el del crecimiento de la capa de productos de corrosión. Este efecto es más

significativo en los materiales con matriz A380. Este proceso de crecimiento de la capa de productos de corrosión, genera tensiones, favorece el agrietamiento y, por tanto, la entrada del medio agresivo hacia el material desnudo. La formación de una nueva capa de productos de corrosión facilita el desprendimiento de la antigua. Este proceso, aunque de baja intensidad, es autocatalítico y favorece la progresiva degradación de los materiales.

- El producto de corrosión que se origina durante el crecimiento de la capa de productos de oxidación de los materiales es, básicamente, bayerrita (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). El crecimiento está más acelerado por la presencia de cobre en la matriz que por la presencia de partículas reforzantes de SiCp.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT) proyecto MAT2000-1646-C-02-01 y 02.

REFERENCIAS

- [1] A.J. GRIFFITHS y A. TURNBULL, *Corros. Sci.* 36 (1994) 23-35.
- [2] C. ARROYAVE, *Rev. Metal. Madrid* 30 (1994) 365-377.
- [3] L.A. GODÍNEZ, Y. MEAS, R. ORTEGA y A. CORONA, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 140-158.
- [4] J.A. GONZÁLEZ, M. MORCILLO, E. ESCUDERO, V. LÓPEZ, A. BAUTISTA y E. OTERO, *Rev. Metal. Madrid Vol. Extr.* (2003) 110-115
- [5] G. KIOURTSIDIS y S.M. SKOLIANOS, *Mater. Sci. Eng. A* 248 (1998) 165-172.
- [6] S.L. COLEMAN, V.D. SCOTT y B. MCENANEY, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 2.826-2.834.
- [7] A.J. TROWSDALE, B. NOBLE, S.J. HARRIS, I.S.R. GIBBINS, G.E. THOMPSON y G.C. WOOD, *Corros. Sci.* 38 (1996) 177-191.
- [8] A. TURNBULL, *Brit. Corros. J.* 27 (1992) 27-35.
- [9] S.L. COLEMAN, B. MCENANEY y V.D. SCOTT, *Brit. Corros. J.* 26 (1991) 186-190.
- [10] G. KIOURTSIDIS, S.M. SKOLIANOS y E.G. PAVLIDOU, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1.185-1.203.