

Seguimiento de la corrosión de la aleación AA2024 en disoluciones de NaCl mediante la medida del ruido electroquímico

A. Aballe^(*), M. Bethencourt^(*), F.J. Botana^(*), M. Marcos^(**)
y M.A. Rodríguez-Chacón^(*)

Resumen Se ha realizado un seguimiento del comportamiento frente a la corrosión de la aleación AA2024 en disolución acuosa de NaCl al 3,5 %, medio en el cual esta aleación es muy sensible a la acción de pequeñas polarizaciones anódicas. El estudio se ha llevado a cabo utilizando diferentes técnicas electroquímicas: polarización lineal (PL), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y medida del ruido electroquímico (ENM). Los datos obtenidos mediante esta última técnica se han analizado utilizando parámetros estadísticos y conceptos relacionados con la Teoría del Caos. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el registro de ruido electroquímico puede resultar de gran utilidad para el seguimiento de sistemas, como el aquí estudiado, susceptibles de ser modificados al aplicar otras técnicas electroquímicas.

Palabras clave: AA2024. EIS. ENM. Caos.

Corrosion monitoring of the AA2024 alloy in NaCl solutions by electrochemical noise measurements

Abstract The behaviour of the AA2024 alloy against corrosion in 3.5 % NaCl solution has been monitored. In this environment the alloy can be easily damaged under small anodic polarizations. Linear polarization, electrochemical impedance, spectroscopy and electrochemical noise measurement have been used as experimental techniques. Data from ENM have been analyzed using statistical parameters and Chaos Theory. The results here obtained suggest that ENM is particularly useful to monitor systems that can be modified using other electrochemical techniques.

Keywords: AA2024. EIS. ENM. Chaos.

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de ruido electroquímico (ENM) se basa en el estudio de las oscilaciones de corriente y potencial, en función del tiempo, que se producen cuando un metal se corroe libremente. El análisis de los resultados así obtenidos proporciona información relacionada con el proceso de corrosión que está teniendo lugar (1).

En la bibliografía, se describen diferentes métodos para el análisis de los datos procedentes de ensayos de ENM. Así, los métodos estadísticos se centran, fundamentalmente, en el estudio de la evolución en el tiempo de la desviación estándar de las señales de densidad de corriente, σ_i , y de potencial, σ_E . La resistencia de ruido, R_n , definida como el cociente σ_E/σ_i , se ha relacionado con la resistencia de polarización, R_p , y se ha discutido su validez para evaluar la velocidad de corrosión (2-5).

Una segunda tendencia en el análisis de los datos de ruido electroquímico se basa en el empleo de conceptos relacionados con la Teoría del Caos. El método del retardo en el tiempo permite reconstruir, en el espacio de las configuraciones, los posibles atractores caóticos que controlan el proceso global. En (6) se propone que la distribución de los puntos

(*) Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Fac. de Ciencias del Mar. Univ. de Cádiz. Polígono Río San Pedro s/n. Apto. 40. Puerto Real. 11510-Cádiz (España). e-mail: javier.botana@uca.es.

(**) Dpto. de Ingeniería Mecánica y Diseño Industrial. Esc. Sup. de Ingeniería. Univ. de Cádiz. C/ Sacramento, 82. 11003-Cádiz (España).

en dicho espacio está condicionada por las características del proceso corrosivo. A partir del análisis de los diagramas obtenidos mediante este método, se pueden determinar las correlaciones existentes entre los datos de un mismo registro. Así, en el espacio de las configuraciones equivalentes, sistemas bajo corrosión uniforme dan lugar a una nube de puntos desordenada; procesos de corrosión localizada dan lugar a múltiples lazos y las situaciones de pasividad se manifiestan a través de un alineamiento de los puntos del diagrama.

Finalmente, en la bibliografía se propone utilizar un método basado en la transformación de las señales del dominio temporal al dominio de frecuencias. Esta transformación se realiza normalmente por medio del algoritmo de transformada rápida de Fourier (FFT) o por el método de la máxima entropía (MEM). Los espectros de densidad de potencia, PSD, obtenidos por cualquiera de estos dos métodos, quedan caracterizados por su valor medio, ϕ_m , en un intervalo dado de frecuencias, y por su pendiente en la zona lineal, α . La media del PSD de una señal de corriente, ϕ_{i_m} , se ha relacionado con la velocidad de corrosión (7), asociándose la pendiente de los espectros de corriente o potencial, α_i y α_E , con el tipo de corrosión (7 y 8).

En el presente trabajo se ha realizado un estudio del comportamiento frente a la corrosión de la aleación de Al-Cu AA2024 en disolución acuosa de NaCl al 3,5 %. El sistema ha sido estudiado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), polarización lineal (PL) y medida del ruido electroquímico (ENM). El análisis de los datos de ruido, mediante parámetros estadísticos y por el método de retardo, ha puesto de manifiesto la utilidad de la técnica de ENM, frente a otras técnicas electroquímicas, para el seguimiento de sistemas muy sensibles a pequeñas polarizaciones.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se han estudiado muestras de la aleación Al-Cu AA2024, cuya composición aparece en la tabla I. Previamente a la realización de los ensayos, las probetas se lijaron con papel de SiC de 500 *grits*, se desengrasaron con acetona y se enjuagaron con agua destilada. Como medio corrosivo, se ha em-

pleado una disolución acuosa de NaCl al 3,5 % saturada de oxígeno.

Los ensayos se realizaron en una celda plana doble, especialmente diseñada para este tipo de ensayos (9). Como equipo de medida, se utilizó una interfase electroquímica SI1287 de Solartron, controlada mediante un ordenador, que permite registrar, simultáneamente, valores de corriente y potencial. Las medidas de corriente se efectuaron conectando dos electrodos de trabajo idénticos a través de un ZRA. Por su parte, las variaciones de potencial se registraron conectando los dos electrodos de trabajo a un electrodo de referencia de Ag/AgCl por medio de un DVM. La velocidad de adquisición de datos fue de 2,15 Hz y en cada registro se almacenaron 2.048 puntos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La curva de polarización lineal de la aleación Al-Cu AA2024, en disolución de NaCl al 3,5 %, se caracteriza por presentar una rama anódica casi horizontal (Fig. 1). Este comportamiento es atribuible a la presencia de fases intermetálicas que aumentan el potencial de corrosión, haciéndolo coincidir con el de nucleación de picaduras, de forma que la zona de pasividad de la aleación es casi inexistente (10). Esta propiedad limita las posibilidades de estudio de este tipo de sistemas, ya que, al utilizar técnicas electroquímicas convencionales su reactividad puede modificarse como consecuencia del propio proceso de medida.

Este hecho queda reflejado en los diagramas de Nyquist correspondientes a la aleación AA2024 en disolución de NaCl al 3,5 % registrados a diferentes tiempos de exposición (Fig. 2). Estas medidas se realizaron a circuito abierto, aplicando una señal AC de tan sólo 5 mV de amplitud. De acuerdo con la figura 1, la señal AC impuesta para obtener el diagrama de impedancia hace que el sistema se polarice hasta alcanzar densidades de corriente superiores a $10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cuando se realizan medidas de resistencia de polarización, se obtiene un comportamiento semejante, al ser necesario aplicar potenciales del mismo orden de magnitud. En consecuencia, al utilizar ambas técnicas se inducen corrientes relativamente altas que pueden provocar alteraciones en el sistema que modifiquen su posterior

TABLA I.— Composición nominal (% en masa) de la aleación AA2024

TABLE I.— AA2024 alloy chemical composition (% in mass)

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	Otros	Al
3,8 – 4,9	1,2 – 1,8	0,3 – 0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,25	< 0,15	< 0,1	< 0,15	resto

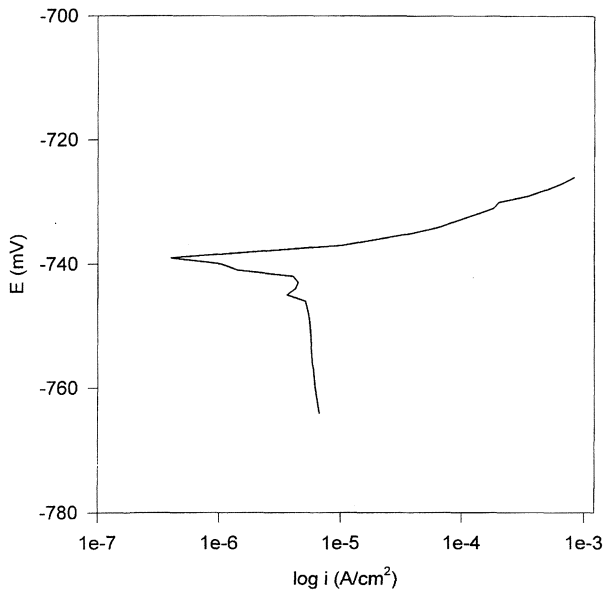


FIG. 1.— Curva de polarización lineal correspondiente a una muestra de la aleación AA2024 en disolución aireada de NaCl al 3,5 %.

FIG. 1.— Linear polarisation curve corresponding to a AA2024 sample in 3.5 % NaCl aerated solution.

comportamiento. En definitiva, para este tipo de sistemas, las técnicas citadas anteriormente pueden considerarse destructivas.

En la figura 3, se representan, en función del tiempo de exposición, los valores de la R_p obtenidos mediante EIS y PL. Estos valores se han obtenido a partir de ensayos encadenados, de forma que las posibles alteraciones inducidas por una medida condicionan los valores obtenidos en ensayos posteriores. En esta figura, se observa que en las primeras horas de exposición se obtienen valores de R_p relativamente bajos, que aumentan progresivamente con el tiempo. Estos datos indicarían, por tanto, que la aleación presenta una elevada reactividad en las primeras horas, que disminuye al aumentar el tiempo de exposición.

Para comprobar si la reactividad detectada, mediante PL y EIS, en las primeras horas de exposición es propia del sistema o es inducida por la señal aplicada, se han realizado registros del ruido electroquímico, con objeto de no introducir perturbaciones durante el proceso de medida. De acuerdo con lo comentado en la Introducción, a partir de los registros experimentales de ruido es posible estimar la resistencia de ruido, R_n , parámetro que puede ser utilizado en los mismos términos que la resistencia de polarización R_p , determinada mediante ensayos de polarización lineal o de impedancia electroquímica (2). En la figura 3 se han incluido los valores

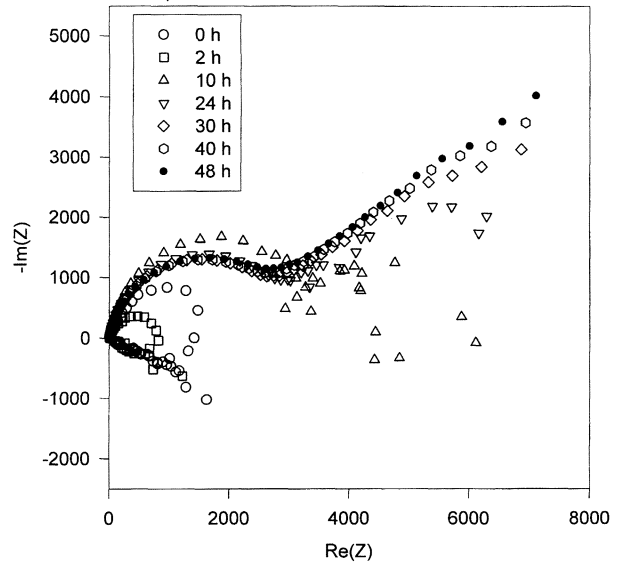


FIG. 2.— Diagramas de Nyquist de la aleación AA2024 en disolución de NaCl al 3,5 % tras los períodos de inmersión que se indican.

FIG. 2.— Nyquist diagrams corresponding to a AA2024 sample after increasing times of exposure (marked in the figure) in NaCl 3.5 % aerated solution.

de R_n , junto con los de R_p medidos mediante PL y EIS, correspondientes a la evolución en el tiempo de la aleación AA2024 en disolución de NaCl al 3,5 %. El aspecto más destacable de esta figura es que los valores de R_n son superiores a los de R_p , hecho

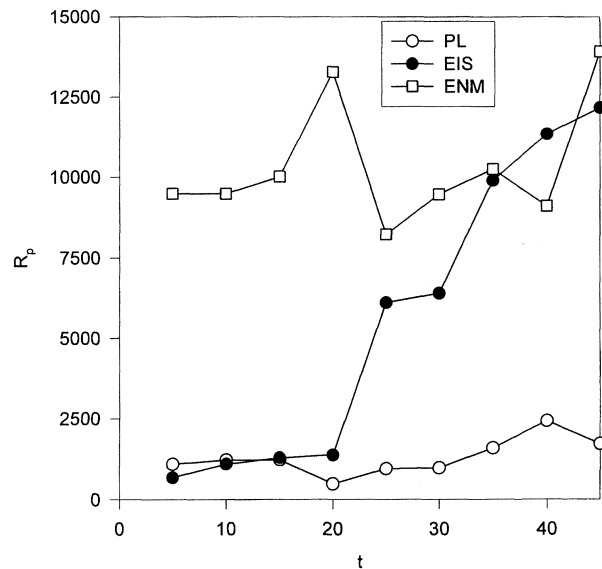


FIG. 3.— Evolución con el tiempo de exposición de los valores de R_n y R_p .

FIG. 3.— R_n and R_p values as a function of exposure time.

que sugiere que la velocidad de corrosión de la aleación debe ser inferior a la estimada mediante EIS o PL. La diferencia entre ambas magnitudes puede tener su origen en los daños producidos por las señales aplicadas durante las medidas de EIS o PL.

Al analizar los datos de ruido electroquímico mediante el método de retardo (Fig. 4), es posible obtener información adicional sobre la variación en el tiempo del estado del sistema. La reconstrucción de atractores en el espacio de las configuraciones ha permitido determinar el grado de localización del proceso de corrosión para cada registro de ruido. De acuerdo con (6), diagramas como los que aparecen en las primeras horas de inmersión en la disolución de NaCl (Fig. 4a), son característicos de sistemas que experimentan procesos de corrosión uniforme. Por otra parte, la presencia de lazos en la representación del espacio de las configuraciones indica que el proceso dominante es el de corrosión por picaduras (6). Los resultados que se representan en las figuras 4b) y c) indican que, para el sistema estudiado, estos lazos sólo empiezan a aparecer después de 27 h de inmersión.

En los diagramas de Nyquist registrados en las primeras horas de exposición (Fig. 2), aparece un lazo inductivo, que de acuerdo con (11) puede asociarse a un proceso intenso de corrosión por picaduras. La aplicación cualitativa de la teoría del caos a los datos de ruido electroquímico permite poner de manifiesto que, contrariamente a lo que podría concluirse a partir de los datos de EIS, el proceso de corrosión por picaduras de la aleación no empieza a ser predominante hasta transcurridas más de 20 h de inmersión. Por tanto, el proceso que se manifiesta en los primeros diagramas de impedancias a circuito abierto debe ser inducido por la señal AC utilizada. Un fenómeno semejante se produce al utilizar la técnica de polarización lineal. Por tanto, las corrientes generadas en este proceso deben ser las responsables de los bajos valores de R_p evaluados mediante RP y EIS.

En definitiva, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el registro de ruido electroquímico puede resultar de gran utilidad para el seguimiento de aquellos sistemas que puedan ser modificados al aplicar técnicas electroquímicas convencionales.

Agradecimiento

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), Proyectos MAT97-1075-C03-01 y MAR95-2011.

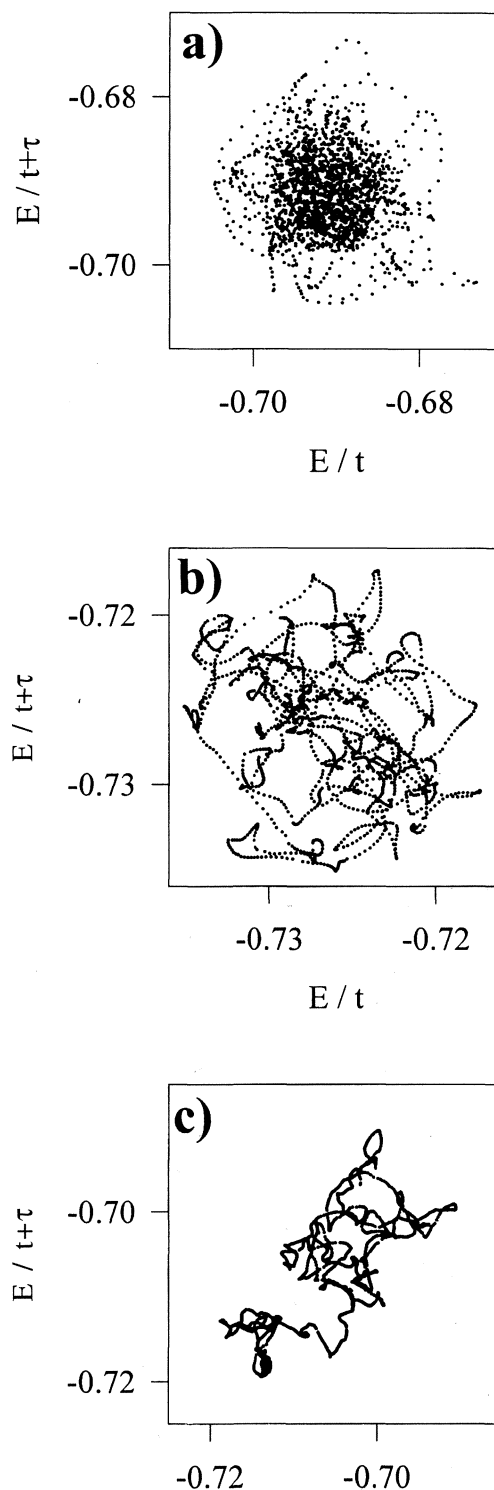


FIG. 4.— Diagramas del espacio de las configuraciones correspondientes a una muestra de la aleación AA2024 expuesta en disolución aireada de NaCl al 3,5 % durante los tiempos que se indican: a) 1 h, b) 27 h y c) 45 h.

FIG. 4.— Configuration space plots corresponding to a AA2024 sample exposed during the referred times in 3.5% NaCl aerated solution: a) 1 h, b) 27 h and c) 45 h.

REFERENCIAS

- (1) DAWSON, J. L., en *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 12277. Kearns, J.S., Scully, J.R., Roberge, P.R., Reichert, D.L., Dawson, J.L. Eds. A.S.T.M. Filadelfia (Penn., EE.UU.), 1996: 3.
- (2) MANSFELD, F. y XIAO, H., en *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 12277, Kearns, J.S., Scully, J.R., Roberge, P.R., Reichert, D.L., Dawson, J.L., Eds. A.S.T.M. Filadelfia (Penn., EE.UU.), 1996: 59.
- (3) MANSFELD, F. y XIAO, H. *J. Electrochem. Soc.* 140 (8), 1993: 2.205.
- (4) KELLY, R.G., INMAN, M.E. y HUDSON, J.L., en *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM STP 12277, Kearns, J.S., Scully, J.R., Roberge, P.R., Reichert, D.L., Dawson, J.L. A.S.T.M. Filadelfia (Penn., EE.UU.), 1996: 101.
- (5) CHEN, J.F. y BOGAERTS, W.F. *Corr. Sci.*, 37 (11), 1995: 1.839.
- (6) LEGAT, A. y GOVEKAR, E., en *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 12277, Kearns, J.S., Scully, J.R., Roberge, P.R., Reichert, D.L., Dawson, J.L., Eds. A.S.T.M. Filadelfia (Penn., EE.UU.), 1996: 129.
- (7) LEGAT, A. y DOLECEK, V. *Corrosion*, 51 (4), 1995: 295.
- (8) URUCHURTU, J. *Corrosion*, 47 (6), 1991: 472.
- (9) Tesis de Licenciatura de A. Aballe (1997).
- (10) ALDYKEWICZ, A.J., ISAACS, H.S. y DAVENPORT, A.J. *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1), 1996: 147.
- (11) BESSONE, J.B. *Electrochim. Acta*, 37 (12), 1992: 2.283.