

04.72.17

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1972

TE 15/82

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE TECNOLOGIA

MECANISMOS DE CORROSION EN ALEACIONES

TERMOTRATABLES DE ALUMINIO

S.M. de DE MICHELLIS Y J.R. GALVELE

Presentado a las V JORNADAS METALURGICAS de la S.A.M. , setiembre de 1972

BUENOS AIRES

- 1972 -

TE 15/82

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE TECNOLOGIA

MECANISMOS DE CORROSION EN ALEACIONES

TERMOTRATABLES DE ALUMINIO

S.M. de DE MICHELLIS Y J. R. GALVELE

Presentado a las V JORNADAS METALURGICAS de la S.A.M., setiembre de 1972

BUENOS AIRES

- 1972 -

MECANISMOS DE CORROSION EN ALEACIONES TERMOTRATABLES DE ALUMINIO

Stella M. de De Micheli y José R. Galvele

RESUMEN

Los tratamientos térmicos de aleaciones de aluminio determinan la aparición de fases con comportamientos mecánico y electroquímico diferentes, lo que puede dar lugar a la localización del ataque en medios corrosivos.

En el presente trabajo se discute la validez de la teoría ampliamente aceptada que explica el ataque intergranular en estas aleaciones tomando en cuenta los potenciales de corrosión de las fases presentes. Se propone en cambio un mecanismo para esta forma de corrosión localizada en base a los valores de los potenciales de picado de dichas fases.

A partir de resultados obtenidos en nuestro laboratorio y a otros que figuran en la literatura se estudia el ataque intergranular en Al-Cu, Al-Mg y Al-Zn.

INTRODUCCION

Los tratamientos térmicos utilizados para mejorar las propiedades mecánicas de un importante grupo de aleaciones de aluminio dan origen a fenómenos de precipitación como consecuencia de los cuales se obtienen sistemas constituidos por varias fases. Las propiedades mecánicas de la aleación están estrechamente vinculadas con la microestructura así obtenida, y ésta a su vez determina la forma de corrosión sufrida en medios agresivos. En particular la susceptibilidad al ataque intergranular aparece en aquellos casos en los cuales hay precipitación preferencial de fases intermetálicas sobre los límites de grano y se forman además regiones libres de precipitados adyacentes a los mismos. Para estos sistemas se encuentra por lo general una correspondencia entre la mayor susceptibilidad al ataque intergranular y el máximo de resistencia mecánica.

Para poder estudiar y predecir el comportamiento de una aleación en un medio corrosivo determinado es necesario conocer la naturaleza y la distribución de las fases originadas por el tratamiento térmico y además el comportamiento electroquímico de cada una de ellas en el medio considerado. Puede decirse que en tanto que existen numerosos trabajos dedicados al estudio de los procesos de en-

vejecimiento de diversas aleaciones de aluminio, el conocimiento que existe hasta el presente de las propiedades electroquímicas de las mismas es incompleto. En efecto, la mayor parte de los trabajos hasta ahora publicados se limitaron a la determinación de los potenciales de corrosión de las diferentes fases. En base a esta información se ha propuesto un mecanismo de corrosión de aleaciones de aluminio que ha sido ampliamente utilizado.

En el presente trabajo se analiza el mecanismo de corrosión localizada de aleaciones de aluminio, desarrollado por Dix y colaboradores en 1940, que ha tenido hasta ahora amplia aceptación, comprobándose que el mismo se basa en principios erróneos. La discusión del mecanismo de corrosión localizada se hace principalmente en base a la información bibliográfica recopilada para los sistemas Al-Cu, Al-Mg y Al-Zn y a resultados recientes obtenidos en nuestro laboratorio. Con el propósito de completar la información se efectuaron además determinaciones de potenciales de corrosión y curvas de polarización para los sistemas mencionados.

Microestructuras obtenidas por envejecimiento

Se acepta en forma general^(1, 2, 3, 4) que a partir de soluciones sólidas sobresaturadas, el proceso de envejecimiento da origen a las siguientes transformaciones:

(sobresaturada) + zonas GF (saturada) + fase de equilibrio

Durante el envejecimiento los precipitados de la fase se forman más rápidamente sobre los límites de grano que en el seno de los mismos por el cual, en tanto que el material del límite ha completado su precipitación, el material de los granos se encuentra aún en alguna de las etapas intermedias de precipitación.

Como resultado de este proceso aparecen por lo general a lo largo de los límites de grano regiones libres de precipitados. Según la aleación o el tipo de tratamiento térmico éstas pueden formarse debido a:

- i) un mecanismo de empobrecimiento de vacancias, conservándose la composición del resto de la matriz,
- ii) por un proceso de empobrecimiento de soluto,
- iii) por ambos mecanismos actuando conjuntamente. En este último caso las regiones libres de precipitados están constituidas por una zona próxima al límite de grano, más pobre en soluto y otra alejada del límite, pobre en vacancias⁽⁵⁾.

En el caso del sistema Al-Cu el proceso de precipitación sigue la siguiente secuencia: (1, 2, 6)

(sobresaturada) + zonas GP + fases de transición (saturada) + fase de equilibrio (Al_2Cu).

Las fases o se forman sobre los límites de grano según la desorientación de los mismos⁽⁷⁾. Además se ha comprobado la formación de regiones sin precipitados a lo largo de los límites de grano sin que exista aún evidencia directa sobre el mecanismo operante. Sin embargo se ha encontrado que para Al-4% Cu existe un empobrecimiento en la matriz que rodea los precipitados de la fase alcanzándose una concentración de 0,5% de Cu⁽⁸⁾. Resultados de estudios electroquímicos realizados en nuestro laboratorio⁽⁹⁾ apoyan la existencia de un empobrecimiento de soluto a lo largo de los límites de grano en este sistema.

El proceso de envejecimiento del sistema Al-Mg ha sido estudiado para varias composiciones^(3, 4, 10, 11, 12). El precipitado de equilibrio es Al_2Mg_3 , el cual se nuclea inicialmente sobre los límites de grano, luego crece hasta alcanzarse un cubrimiento máximo del área del límite de grano y finalmente se dispersa. No parece estar definitivamente demostrado que para tratamientos térmicos adecuados pueda producirse la formación de una capa continua de Al_2Mg_3 . En efecto, se encontró en aleaciones envejecidas que el ataque aparentemente continuo a lo largo de los límites corresponde a precipitados discretos aunque muy pequeños y próximos entre sí⁽¹³⁾, Fig. 1).

El proceso de precipitación de estas aleaciones muestra ser muy lento a temperatura ambiente, pudiendo acelerarse por trabajado en frío. A temperaturas mayores se observa un aumento de la velocidad de precipitación.

Se ha comprobado la existencia de zonas empobrecidas en magnesio junto a los límites de grano como resultado del envejecimiento. En aleaciones de Al-7% Mg, dichas zonas alcanzan un ancho de aproximadamente $500 \text{ \AA}$ a cada lado del límite y la composición de las mismas sería de alrededor de 5% de Mg⁽¹⁴⁾.

Para las aleaciones de Al-Zn la secuencia probable de precipitación es⁽⁴⁾:

(sobresaturada) zona GP Zn

La fase intermedia correspondería a una fase rica en Zn originada en la solución sólida conjugada que existe por encima de 275°C .

El envejecimiento a 100°C de aleaciones con aproximadamente 10% Zn da origen a la precipitación de Zn y de fase en la matriz y de Zn en los límites de grano. Para esta aleación la precipitación de zonas GP y de fase no va

acompañada por la aparición simultánea de regiones libres de precipitados. Para aleaciones de Al-17,5% Zn se ha observado la formación de estas regiones a lo largo de los límites de grano⁽¹⁵⁾. Se acepta que en estos casos operan los mecanismos de empobrecimiento en soluto y en vacancias en forma simultánea. No se encontraron referencias sobre el empobrecimiento en soluto alcanzado en los límites de grano.

Mecanismos de corrosión localizada

Mecanismo de Dix y colaboradores

En 1940, Dix⁽¹¹⁾ publica una recopilación de trabajos realizados en su laboratorio que llevaron al desarrollo de un mecanismo de ataque localizado de aleaciones termotratables de aluminio. Una versión más elaborada del mismo, aplicada al proceso de corrosión bajo tensiones, fue publicada por Mears, Brown y Dix en 1945⁽¹⁷⁾.

El mecanismo de corrosión intergranular de aleaciones de aluminio desarrollado por Dix se funda básicamente en los dos hechos siguientes:

- 1) La velocidad de precipitación en los límites de grano es mayor que en el resto del metal, dando así lugar a la aparición de inhomogeneidades en las aleaciones.
- 2) Los potenciales de electrodo de las diferentes fases presentes en una aleación envejecida son muy diferentes entre sí cuando se los mide en una solución de 53 g de ClNa + 3g de H₂O₂ por litro de solución.

En sus trabajos, Dix presenta una serie de mediciones de potenciales realizadas por Brown las cuales muestran una buena coincidencia con los datos publicados en 1932 por Akimov y Olechko. Los resultados obtenidos por Dix y colaboradores indican que el potencial de electrodo del aluminio es del orden de 100 milivolts más bajo que el de la solución sólida de Al-4% Cu o el del intermetálico Al₂Cu. Por otra parte el potencial de electrodo del aluminio es unos 100 milivolts más alto que el de los intermetálicos Al₈Mg₅ y MgZn₂ y que el del Zn puro. No se observan diferencias apreciables entre los potenciales del aluminio puro y los de las aleaciones de Al-Mg y de Al-Mn. Una recopilación actualizada de estos potenciales ha sido publicada recientemente por Dix, Brown y Binger⁽¹⁸⁾.

Según el mecanismo propuesto por Dix, cuando el aluminio está en contacto con otra fase de mayor potencial, el primero se corroerá, en tanto que la segunda actuará como cátodo. Tal sería el caso de la aleación envejecida de Al-Cu,

donde los límites de grano, empobrecidos en cobre, actuarían como ánodos y los granos, ricos en cobre, como cátodos. Del mismo modo, cuando el aluminio está en contacto con una fase cuyo potencial es más bajo, ha de ser esta fase la que se corroerá preferencialmente, como en el caso de los precipitados de intermetálico que se forman en las aleaciones de Al-Mg.

Este mecanismo de ataque intergranular de aleaciones de aluminio ha tenido amplia aceptación por cuanto sus predicciones coinciden en general con los hechos experimentales. Sin embargo se fundamenta en varios conceptos erróneos. Para analizarlo es conveniente destacar los siguientes puntos:

- 1) Los potenciales con los que se trabaja no son potenciales de equilibrio, como podría inferirse de los trabajos de Dix, sino que son potenciales de corrosión que resultan de la suma de una reacción anódica y otra reacción catódica que están ocurriendo simultáneamente sobre la superficie metálica ensayada, Fig. 2. En ausencia de interferencias externas, el potencial de corrosión de un metal es aquél al cual la suma de las corrientes correspondientes a las reacciones anódicas es igual y de signo contrario a la suma de las corrientes correspondientes a las reacciones catódicas, Fig. 3. Si bien este hecho es ampliamente conocido(19, 20), Dix no hace énfasis en el mismo pese a ser muy importante en el mecanismo del ataque localizado de las aleaciones de aluminio.
- 2) En el mecanismo considerado se supone que siempre que se unen dos fases con potenciales diferentes se forma una pila donde la fase con menor potencial actuará como ánodo y se corroerá rápidamente. Al no hacerse ninguna mención sobre el efecto de las variaciones del potencial sobre la corriente, se deduce que los autores suponen que ésta última variará en forma monótona al variar el potencial.
- 3) El uso de H_2O_2 en las soluciones de medida no aparece justificado. Además las conclusiones que se obtienen de las mediciones hechas en $ClNa-H_2O_2$ se extienden luego a otros medios donde no es común la presencia del peróxido de hidrógeno. El mecanismo de Dix presupone, sin demostrarlo, que la misma secuencia de potenciales hallada en presencia de H_2O_2 se mantendrá cuando actúan otros oxidantes.
- 4) No se da ninguna razón que justifique la presencia de iones cloruro en las soluciones de medida. Según el mecanismo desarrollado por Dix, su presencia no sería indispensable.

Trabajos recientes de Uhlig⁽²¹⁾, Kaesche⁽²²⁾, Galvele y De Micheli⁽²³⁾, Galvele y Muller⁽⁹⁾ muestran que ni el aluminio ni sus aleaciones presentan un comportamiento monótono en las curvas potencial-densidad de corriente en soluciones conteniendo cloruros (Fig. 4). En todos los casos se observó que hay un amplio rango de potenciales dentro del cual la densidad de corriente se mantiene

baja y casi constante y que por encima de un cierto potencial, llamado potencial de picado E_p , hay un aumento brusco de la densidad de corriente el cual va acompañado por la aparición de intenso picado del metal. Esto indica que el comportamiento del aluminio como ánodo en un par galvánico dependerá del potencial de corrosión del que se parte. Si la medición se hace en presencia de un oxidante débil se tendrá un potencial de corrosión como el indicado en la Fig. 5. En estas condiciones un aumento de potencial del orden de hasta 100 mV puede producir efectos despreciables sobre la reacción anódica del aluminio. En cambio si se está en presencia de un oxidante fuerte, tal como en el caso de la Fig. 6, un aumento de unos pocos mV irá acompañado por un aumento de varios órdenes de magnitud en la densidad de la corriente anódica. De esto resulta que la suposición de un comportamiento monótono de la corriente con el potencial, no es correcta.

Al preparar el presente trabajo se realizaron un conjunto de mediciones de potenciales de corrosión en soluciones de ClNa conteniendo H_2O_2 y en otras de ClNa saturadas con aire. Las mediciones hechas en ClNa- H_2O_2 dieron resultados similares a los publicados por Dix y colaboradores⁽¹⁸⁾. Las determinaciones en soluciones ClNa- O_2 , en cambio, dieron resultados muy diferentes. Los valores obtenidos se recopilaron en la Tabla I. En dicha tabla se incluyeron además los potenciales de picado para las diferentes fases, hallados en la literatura, y que fueron determinados en soluciones deaereadas de ClNa.

Tal como lo muestra la Tabla I, de los casos estudiados la única fase que presenta iguales potenciales de corrosión en presencia de H_2O_2 y de O_2 es el intermetálico Al_2Cu . Todos los otros sistemas ensayados dan potenciales de corrosión más bajos en soluciones sin H_2O_2 , con diferencias que en algunos casos superan los 100 mV. Además la diferencia de potenciales hallada no es la misma para todos los sistemas sino que varía apreciablemente. Esto hace que el orden de "nobleza" hallado en soluciones de ClNa- H_2O_2 no sea el mismo que en soluciones de ClNa- O_2 . En este segundo medio el orden de potenciales del Al_2Cu y el de Al-4% Cu se invierte. Además, mientras en ClNa- H_2O_2 el potencial del Zn es el más bajo de los aquí estudiados, en ClNa- O_2 se encuentra por encima del de las aleaciones de Al-3% Zn y Al-3% Mg. Según esto una fase que en soluciones de ClNa- H_2O_2 debiera comportarse como ánodo, puede actuar como cátodo en soluciones que no contengan H_2O_2 . De esto se deduce que el uso del H_2O_2 no está justificado si se desea obtener valores que representen el comportamiento de las aleaciones en la práctica. Sin embargo, tal como se verá más adelante al discutir el significado de los potenciales mencionados por Dix y colaboradores, al usar peróxido de hidrógeno en las soluciones de ClNa, los potenciales de corrosión hallados son cercanos a los potenciales de picado, siendo estos potenciales de picado los factores decisivos en el mecanismo del ataque localizado de estas aleaciones.

Respecto a la presencia de los iones cloruro, Galvele y De Micheli⁽⁹⁾ hallaron, al estudiar el mecanismo de corrosión intergranular del Al-Cu, que el mismo ocurriría solamente en presencia de iones capaces de romper la pasividad de la zona empobrecida en soluto. De los iones estudiados, los únicos que cumplen es-

te requisito son los halogenuros y los iones perclorato. En los demás medios utilizados en dicho trabajo no se encontró ataque intergranular.

Significado de los potenciales de Dix y colaboradores

Pese a todas las críticas expuestas, no deja de llamar la atención que el mecanismo propuesto por Dix haya sido usado con provecho durante tantos años. El análisis de la Tabla I permite dar una explicación a este hecho. Resulta sorprendente la concordancia que existe entre los potenciales de picado de las aleaciones de aluminio y los potenciales medidos en soluciones de $\text{ClNa-H}_2\text{O}_2$. Tal como se observa en las Figs. 7 y 8, la densidad de corriente de la reacción catódica en presencia del peróxido de hidrógeno alcanza valores mucho más altos que la reducción del oxígeno. Es preciso hacer notar que este hecho que se ilustra para el caso del Al y del Al-Cu solubilizado, se cumple también para el resto de las aleaciones consideradas en este trabajo y para el Zn puro.

En estas condiciones el potencial del metal aumentará hasta que la corriente anódica que circula alcance el mismo valor que la corriente catódica de reducción del H_2O_2 . Esta corriente catódica es relativamente alta y por lo tanto no puede ser equilibrada por la corriente anódica de un metal pasivo. Por consiguiente, en el caso que los iones agresivos no estén presente en el medio, el potencial de corrosión del metal aumentará hasta alcanzar prácticamente el potencial de equilibrio de la reacción de reducción del peróxido de hidrógeno que es de aproximadamente 1,2 VH. En presencia de iones agresivos, en cambio, el potencial de corrosión aumentará hasta alcanzar el valor del potencial de picado E_p . En efecto, a este potencial la corriente anódica experimenta un considerable aumento sin que exista prácticamente polarización, por lo cual alcanza un valor igual al de la corriente catódica.

Puesto que la polarización de un electrodo en picado es despreciable, el potencial de corrosión que se alcanza en $\text{ClNa-H}_2\text{O}_2$ es entonces muy cercano al potencial de picado del metal. De esto resulta que el método de medida de potenciales utilizado por Dix no es otra cosa que una forma de medir potenciales de picado.

Tal como lo destacan Galvele y colaboradores⁽²³⁾, es el potencial de picado y no el potencial de electrodo el que determina la aparición de ataque localizado en las aleaciones de aluminio. Cuando una aleación polifásica de aluminio es expuesta a un medio corrosivo a un potencial dado, todas aquellas fases cuyo potencial de picado sea inferior al potencial al que se encuentra la aleación sufrirán un ataque intenso. En cambio, todas aquellas fases que tengan potenciales de picado más altos que aquél al que se encuentra el sistema, sufrirán un ataque muy lento. Cuando las fases atacables se localizan en los límites de grano se crean las condiciones que llevan a la corrosión intergranular.

Discusión y conclusiones

Se ha visto arriba que los potenciales que determinan el ataque localizado de aleaciones de aluminio son los potenciales de picado. Veremos ahora cómo se aplica este criterio al ataque localizado de algunas de las aleaciones del aluminio.

Sistema Al-Cu

Galvele y De Micheli⁽²³⁾ estudiaron los potenciales de picado de las diferentes fases que componen este sistema. En la Fig. 9 se muestran los potenciales de picado de dichas fases en función de la concentración de ClNa. Se encuentra que para todas las concentraciones ensayadas los potenciales de picado de la aleación solubilizada Al-4% Cu y los del intermetálico Al_2Cu presentan poca diferencia entre sí. Por el contrario las fases pobres en Cu, tales como las que se encontrarían en los límites de grano, tienen potenciales de picado del orden de 100 mV menores. Esto indica que existe un rango de unos 100 mV donde la única fase que se ataca es la fase empobrecida en cobre a lo largo de los límites de grano. Por encima de este rango toda la aleación sufre ataque localizado y por debajo del mismo toda la aleación permanece en un estado de pasividad o pseudo-pasividad (Figs. 10 y 11).

El efecto del tratamiento térmico sobre la susceptibilidad al ataque intergranular está directamente relacionado con la aparición, en distintas partes de la aleación, de la fase que tiene el potencial de picado más bajo⁽⁹⁾. En la Fig. 12 se muestra que tan pronto como aparecen en la aleación fases pobres en cobre, el potencial de picado comienza a descender. Puesto que este proceso ocurre más rápidamente en los límites de grano, éstos tienen, durante un apreciable lapso del tiempo de envejecimiento un potencial de picado mucho menor que el del resto de la aleación. Finalmente la presipitación en los granos adquiere importancia y tan pronto como la misma avanza lo suficiente, la diferenciación entre potenciales de picado de granos y de límites de grano desaparece. En estas condiciones la corrosión pasa de ser intergranular a un picado generalizado.

El criterio de potenciales de picado también se aplica a la corrosión bajo tensiones del Al-Cu⁽⁹⁾. Cuando se tracciona en soluciones de cloruros una aleación de Al-4% Cu envejecido, la elongación del mismo depende del potencial al que se encuentra el sistema (Fig. 13). Si el potencial es inferior al de picado de los límites de grano la elongación medida en el medio corrosivo es igual que en aire. Sin embargo, cuando el potencial llega a igualar al de picado, se produce una brusca reducción en la elongación de la aleación, fisurándose ésta en forma intergranular.

Sistema Al-Zn

La información que se encuentra sobre corrosión localizada para este sistema es relativamente antigua⁽¹⁶⁾. La facilidad con que se corroe esta aleación le ha restado interés práctico, utilizándose actualmente la aleación binaria casi exclusivamente como "cladding" de otras aleaciones. Tal como se indicó antes, en los límites de grano de la aleación envejecida precipita Zn. Estudios recientes del comportamiento anódico del Zn puro⁽²⁴⁾ muestran que a diferencia del aluminio, la ruptura de la pasividad del Zn puede ocurrir en presencia de un gran número de electrolitos a valores muy próximos al de E_p para cloruros. En este caso no sería necesaria la presencia de iones cloruro para que aparezca el ataque intergranular. El mismo se presentará también en sulfatos, nitratos, etc.

Sistema Al-Mg

Batrakov⁽²⁵⁾ realizó medidas de potenciales de picado de las fases componentes de este sistema en soluciones de ClNa demostrando que el intermetálico es la fase que debería atacarse primero. Por otro lado se sabe⁽²⁶⁾ que esta aleación sufre ataque intergranular en presencia de un número apreciable de iones. Por lo tanto, pese a que no se conocen medidas del E_p del Al_2Mg_3 en otros medios aparte del ClNa, debería esperarse que este intermetálico sufra ataque preferencial en presencia de números aniones, como ocurre para el Zn.

Dado que la fase pobre en soluto tiene un potencial de picado más alto, la corrosión bajo tensiones de esta aleación debería producirse por disolución del precipitado acompañada por ruptura mecánica de la región libre de precipitados tal como lo sugieren Beck y colaboradores⁽¹⁰⁾.

Otras aleaciones de Al

El sistema Al-Zn-Mg ha despertado gran interés recientemente en cuanto a su uso industrial. Los estudios realizados hasta el presente sobre este sistema no han permitido establecer claramente el tipo de fase que sufriría el ataque preferencial⁽²⁷⁾. Davies y colaboradores⁽²⁸⁾ estudiaron recientemente el ataque intergranular de aleaciones Al-4% Zn-3% Mg, hallando que las mismas sufren ataque sólo por encima de un cierto potencial. Los autores atribuyen este fenómeno a la existencia de un potencial de picado de alguna de las fases presentes en los límites. Un resultado similar fue señalado por Cecchini y Victoria Neto⁽²⁹⁾ para una aleación no balanceada de Al-Mg-Si. También en este caso se encuentra que el ataque intergranular aparece sólo por encima de un cierto potencial relacionándose este hecho al potencial de picado del material que existe en el límite de grano.

BIBLIOGRAFIA

- 1) G. W. LORIMER y R. B. NICHOLSON. Inst. of Metals, Proceedings of the International Symposium on the Mechanism of the Phase Transformations in Crystalline Solids, Manchester, Julio 1968, p. 36.
- 2) R. B. NICHOLSON, G. THOMAS y J. NUTTING. J. of the Inst. of Met. V. 87, (1958-1959), p. 429.
- 3) P. N. T. UNWIN y R. B. NICHOLSON. Acta Metallurgica, V. 17, (1969), p. 1379.
- 4) A. KELLY y R. B. NICHOLSON. Progress in Materials Science, V. 10, Pergamon Press, 1963, p. 151.
- 5) J. B. CLARK. Acta Metallurgica, V. 12 (1964), p. 1197.
- 6) C. LAIRD y H. I. AARONSON. Acta Metallurgica, V. 14 (1966), p. 171.
- 7) D. VAUGHAN. Acta Metallurgica, V. 16 (1968), p. 563.
- 8) A. F. BECK. J. Appl. Phys., V. 36 (1965), p. 2944.
- 9) J. R. GALVELE, S. M. de De MICHELI, I. L. Muller, S. B. de WEXLER y I. L. ALANIS. U. R. Evans International Conference on Localized Corrosion, Williamsburg, Virginia, Diciembre 1971.
- 10) A. F. BECK y P. R. SPERRY. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio 1967, Proceedings of Conference, NACE, Houston 1969, p. 513.
- 11) D. O. SPROWLS y R. H. BROWN. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio 1967, Proceedings of Conference, NACE, Houston 1969, p. 466.
- 12) G. THOMAS y J. NUTTING. J. of the Inst. of Met., V. 86, (1957-1958), p. 7.
- 13) A. T. THOMAS. J. of the Inst. of Met., V. 94 (1966), p. 37.
- 14) S. L. CUNDY, A. I. M. METHERELL, M. J. WHELAN, P. N. T. UNWIN y R. B. NICHOLSON. Proc. Roy. Soc. VA. 307, (1968), p. 267.
- 15) M. H. JACOBS y D. W. PASHLEY. Inst. of Metals. Proceedings of the International Symposium on the Mechanism of the Phase Transformations in Crystalline Solids, Manchester, Julio 1968, p. 43.

- 16) E.H.DIX. Transactions, Inst. of Met. Div., Am. Inst. Mining and Metallurgical Engrs, V.137, (1940). p.11.
- 17) R.B.MEARS, R.H.BROWN y E.H.DIX. A.S.T.M., A.I.M.E. Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, 1945, p.323.
- 18) E.H.DIX, R.H.BROWN y W.W.BINGER. Metals Handbook, V.1, p.916.
- 19) K.J.VETTER. Electrochemical Kinetics, Academic Press, 1967, p.732.
- 20) T.P.HOAR. J. Appl. Chemistry, V.11 (1961), p.121.
- 21) H. BOHNI y H.H. UHLIG. J. Electrochem. Soc., V.116, (1969), p.906.
- 22) H. KAESCHE. U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion, Williamsburg, Virginia, Diciembre 1971.
- 23) J.R. GALVELE y S.M. de De MICHELI. Corr. Sci., V.10 (1970), p.795.
- 24) G. ALVAREZ y J. R. GALVELE. (en preparación).
- 25) V.P. BATRAKOV. 3rd. International Congress on Metallic Corrosion. Moscú 1966. V.1, p.313.
- 26) T.M. SIGALOVSKAYA y E. M. ZARETSKII. Zashchita Metallov., V.3, (1967) p.339.
- 27) M. J. PRYOR y M. R. BOTHWELL. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. Ohio 1967, Proceedings of Conference, NACE, Houston, 1969, p.465.
- 28) D.E.DAVIES, J.P.DENNISON y M.L.MEHTA. U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion, Williamsburg, Virginia, Diciembre 1971.
- 29) P.VICTORIA NETO y M.A.CECCHINI. II Simposio Sul-Americano de Corrosao Metálica. Río de Janeiro, Noviembre 1971.
- 30) I. L. MULLER y J. R. GALVELE. (en preparación).



Fig. 1 - Micrografía electrónica de un límite de grano en una aleación de Al-Mg envejecida durante 6 h. a 230°C (x21.600) (13).

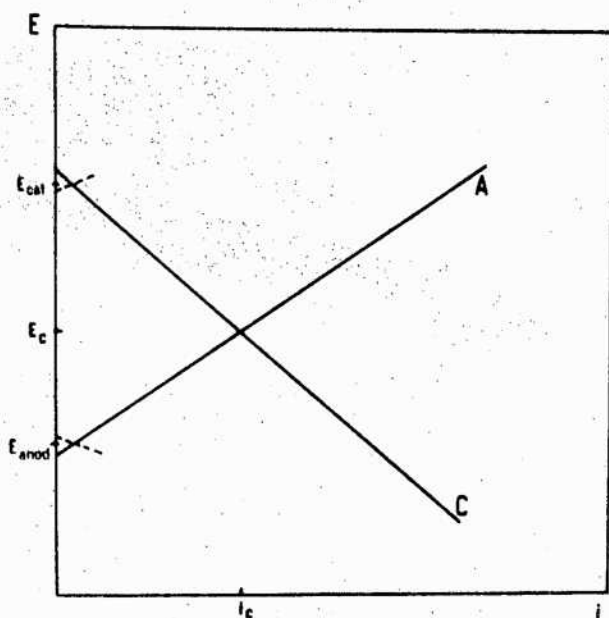


Fig. 2 - Potencial de corrosión, E_c , que alcanza un electrodo en el cual ocurren la reacción anódica A y la reacción catódica C. i_c es la corriente de corrosión del sistema que es igual a $|i_a| = |i_c|$.

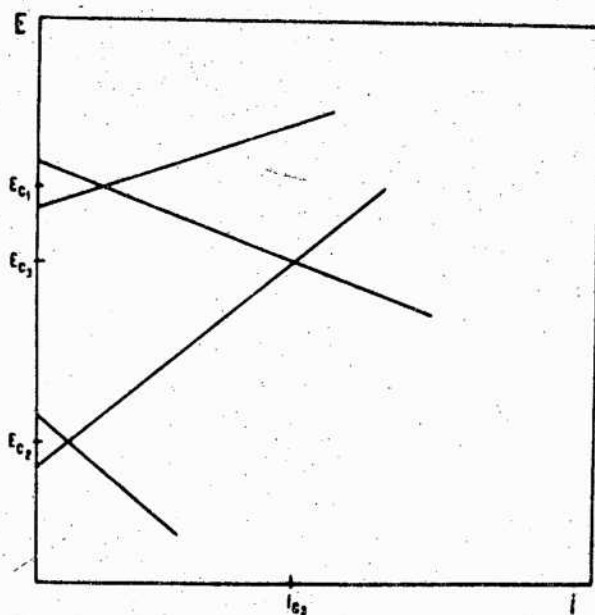


Fig. 3 - Potencial de corrosión, E_{c3} , que alcanza un par galvánico constituido por los metales 1 y 2. E_{c1} y E_{c2} son los potenciales de corrosión de los electrodos 1 y 2 respectivamente.

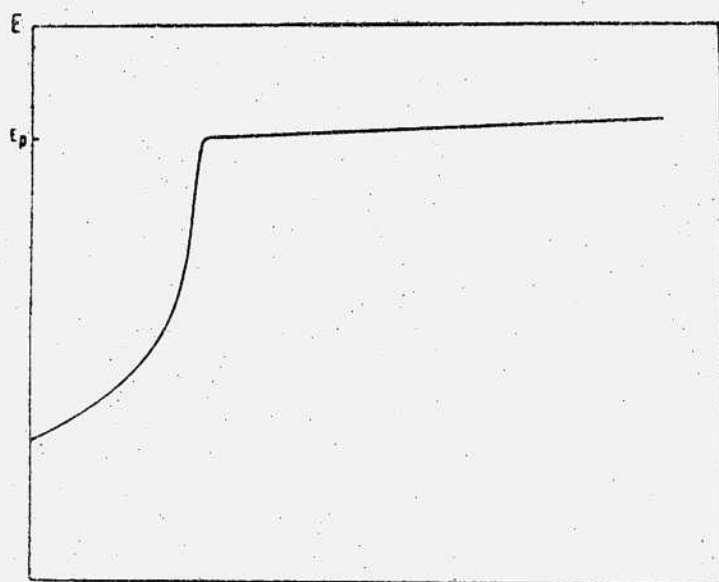


Fig. 4 - Forma de la curva anódica del aluminio y sus aleaciones en soluciones de Cl^- donde se muestra el potencial de picado E_p .

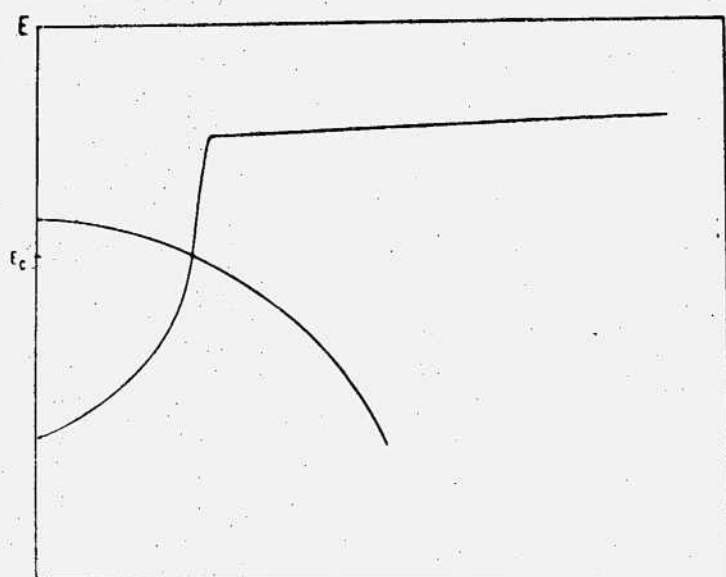


Fig. 5 - Potencial de corrosión, E_c , que se alcanza en presencia de cloruros y de un oxidante débil.

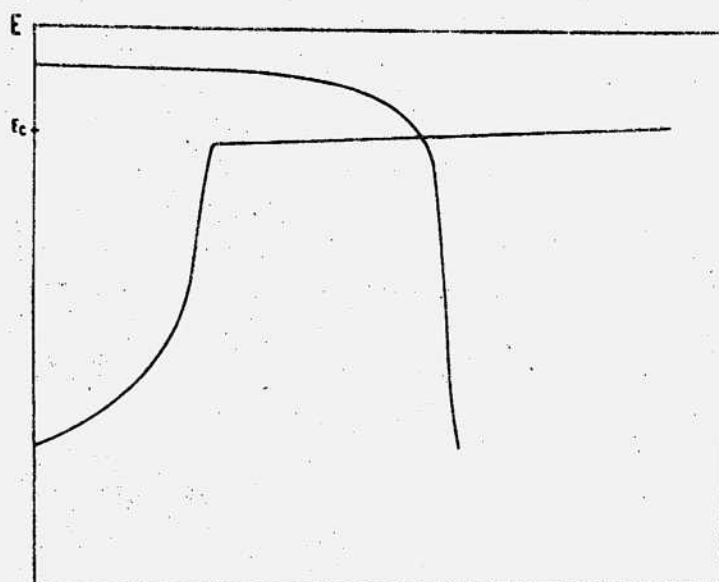


Fig. 6 - Potencial de corrosión, E_c , que se alcanza en presencia de cloruros y de un oxidante fuerte.

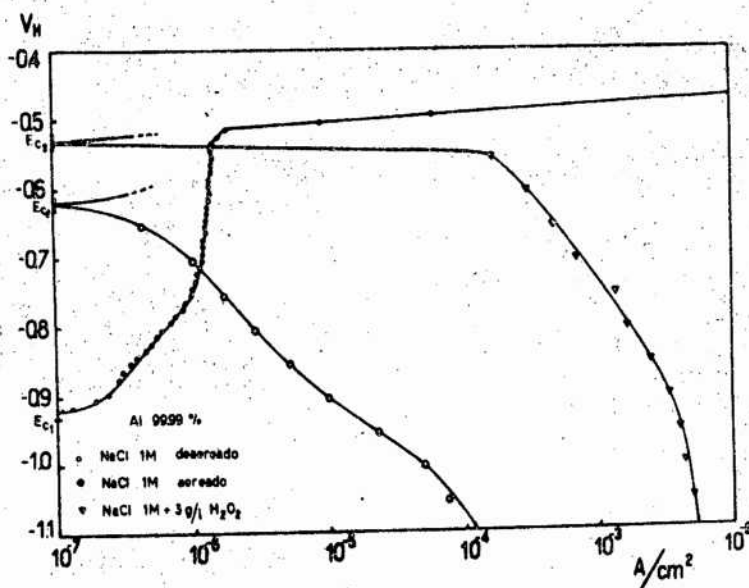


Fig. 7 - Curvas de polarización y potenciales de corrosión de Al 99,99% en distintos medios.

E_{C1} : potencial de corrosión en soluciones deareadas de ClNa.

E_{C2} : potencial de corrosión en soluciones de ClNa- O_2 .

E_{C3} : potencial de corrosión en soluciones de ClNa- H_2O_2 .

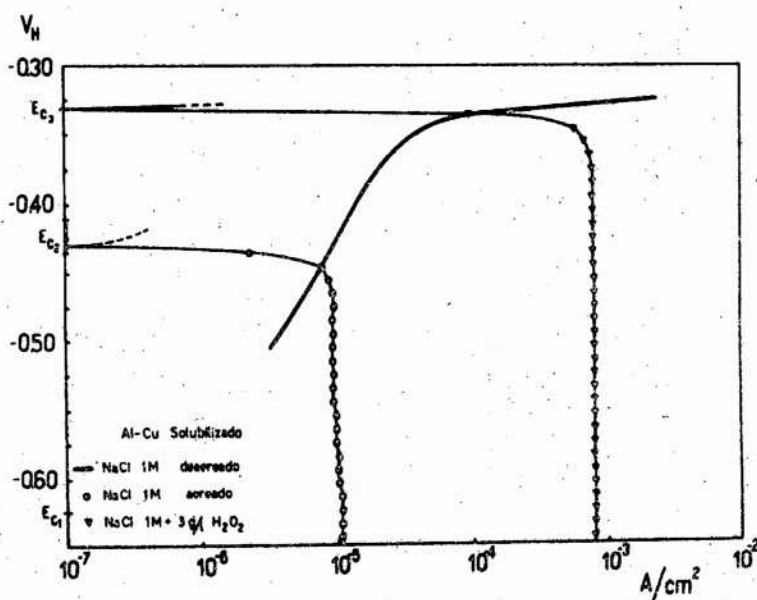


Fig. 8 - Curvas de polarización y potenciales de corrosión de Al-4% solubilizado en distintos medios (la curva anódica es una curva estimada para el sistema).

E_{C1} : potencial de corrosión en soluciones deareadas de ClNa.

E_{C2} : potencial de corrosión en soluciones de ClNa- O_2 .

E_{C3} : potencial de corrosión en soluciones de ClNa- H_2O_2 .

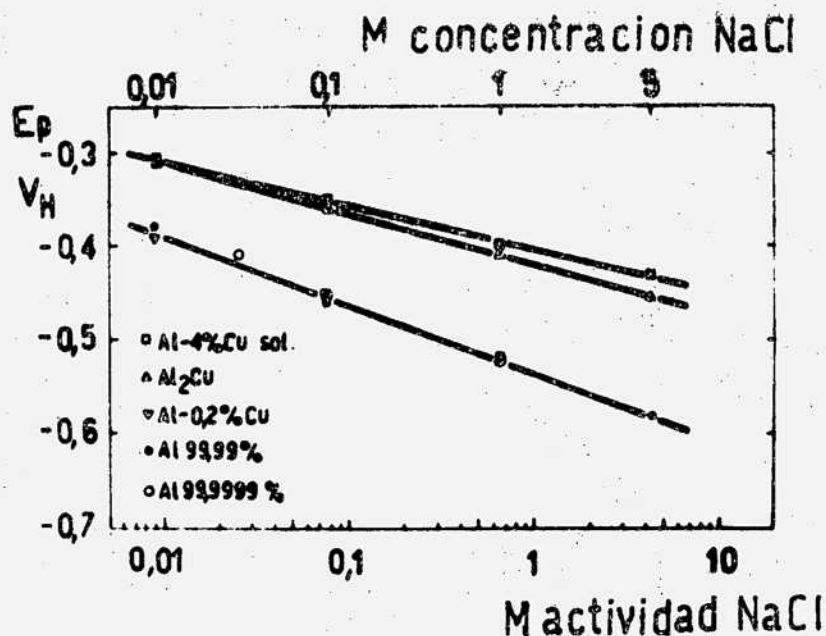


Fig. 9 - Potenciales de picado del Al puro y de diversas aleaciones de Al-Cu en función de la concentración de Cl^- en soluciones deareadas de ClNa (23).

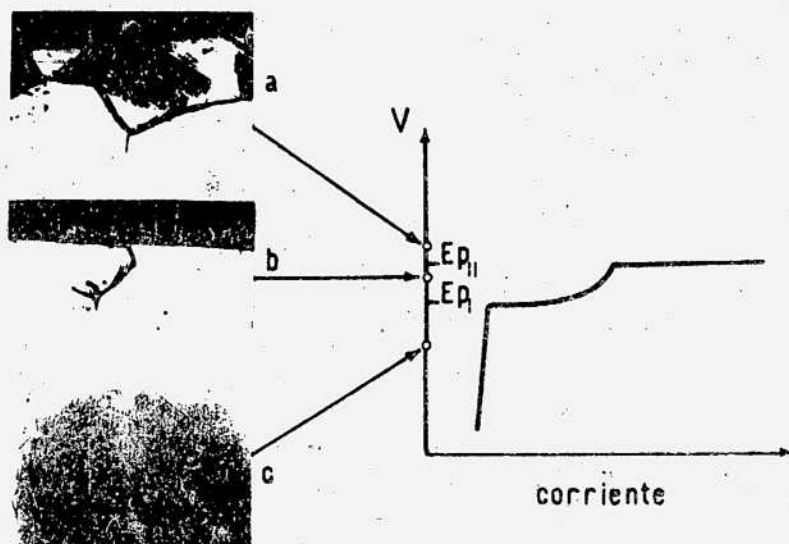


Fig. 10 - Curva de polarización anódica y características del ataque en aleaciones envejecidas de Al-4% Cu en ClNa 1 N deareado.

Condiciones de ataque: a: 20 min a -0.35 V (n.h.e.). En un corte transversal de la muestra se observa corrosión intergranular y picado en forma de túneles (x240). b: 20 min a -0.43 V (n.h.e.). En la sección transversal de la muestra se encuentra sólo ataque intergranular (x240). c: 90 min a -0.66 V (n.h.e.). En la superficie de la muestra no se observa ataque (x60) (23).

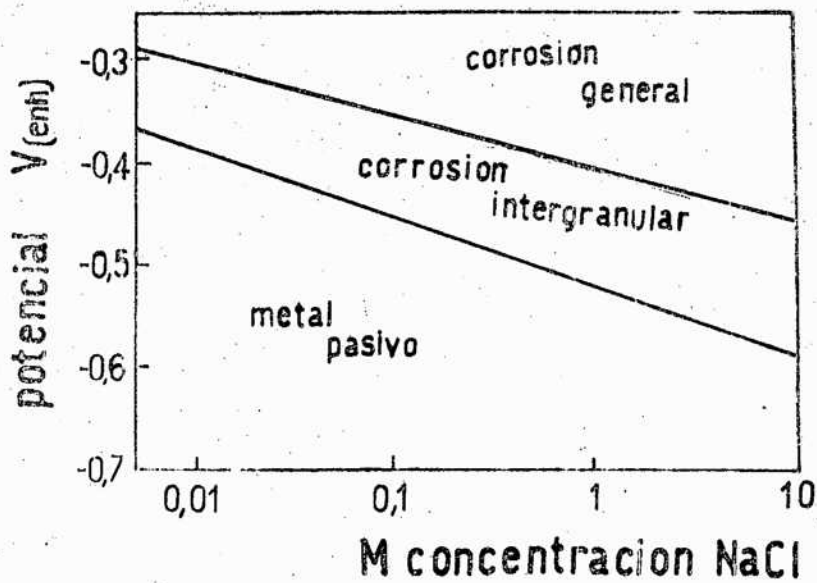


Fig. 11 - Diagrama esquemático del potencial en función de la concentración que muestra el tipo de ataque que en Al-4% Cu envejecido (23).

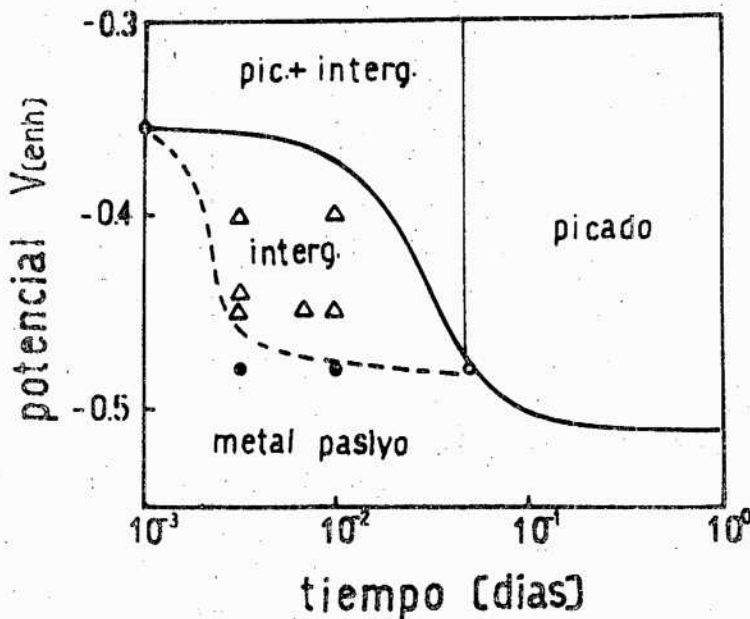


Fig. 12 - Efecto del tiempo de envejecido en la forma de ataque (corrosión intergranular y picado) en Al-4% Cu envejecido a 240°C, en presencia de ClNa 1 N deareado (9).

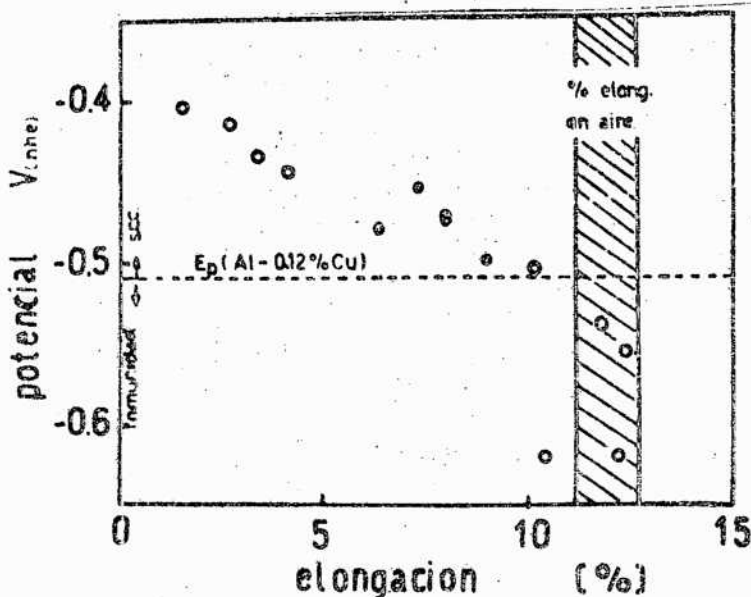


Fig. 13 - Efecto del potencial en la ductilidad del Al-4% Cu envejecido 3 h a 210°C. Las medidas se realizan por tracción en condiciones potencioestáticas en ClNa 1 N deareado. Velocidad inicial de deformación 1,6% / min (9).

TABLA I Potenciales de picado y potenciales de corrosión de fases presentes en aleaciones de aluminio. Valores en V (e.n.h.)

Fase	Potenciales de corrosión medidos en el presente trabajo	Potenciales de corrosión según Dix (18)	Δ mV	Potenciales de picado	Δ mV	Ref.
	CINa 1M + O ₂	CINa 1M + H ₂ O ₂		CINa 1M, degasado		
Al	-0,61 a -0,63	-0,52	+100	-0,53	-10	(23)
Al-2% Cu	-	-0,42		-0,41	+10	(9, 30)
Al-4% Cu	-0,41 a -0,43	-0,36	+ 60	-0,35	+10	(9, 30)
Al-1% Zn	-	-0,63		-0,62	+10	(30)
Al-3% Zn	-0,81 a -0,92	-0,70*	+150	-0,75*	-50	(30)
Al-3% Mg	-1,00	-0,54	+460	-0,57	-30	(30)
Al-5% Mg	-	-0,55		-0,58	-30	(30)
Zn	-0,83	-0,77	+ 60	-0,86	-90	(24)
Al ₂ Mg ₃	-			-0,75**		(25)
Al ₂ Cu	-0,40	-0,40	0	-0,41	-10	(23)

* Valores estimados a partir de los datos publicados por los respectivos autores.

** Mediciones realizadas en soluciones de CINa 0,5M.