

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Corrosión de las aleaciones de aluminio AA6061, AA5052
y AA5083 en medios de baja conductividad (*)**

Por Ing. Evelina M. Linardi

Directores

Dra. Liliana A. Lanzani

Dr. Juan R. Collet-Lacoste

***Tesis para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología - Mención Materiales
República Argentina**

2022

Título: Corrosión de las aleaciones de aluminio AA6061, AA5052 y AA5083 en medios de baja conductividad.

Resumen:

En Argentina los elementos combustibles (EECC) gastados en reactores nucleares experimentales, se almacenan en piletas con agua de alta pureza. La aleación de aluminio AA6061 se utiliza para fabricar los EECC, y para otras estructuras en las piletas junto con aleaciones de la serie 5xxx. Debido a que el almacenamiento en agua puede extenderse hasta 60 años, es necesario estudiar los fenómenos de degradación que podrían afectar la integridad de los EECC y demás estructuras, para prevenir la liberación de productos de fisión al medio.

El objetivo de esta tesis es estudiar la corrosión de las aleaciones AA6061, AA5083 y AA5052 en las condiciones óptimas requeridas en las piletas: agua de alta pureza a temperatura ambiente; y en una solución que simula una eventual contaminación del sitio: solución de NaCl 0,001 M. Con fines comparativos también se estudió el aluminio de 99,999 % (A15N).

El crecimiento de óxido en las aleaciones AA6061, AA5083 y AA5052 en agua de alta pureza y NaCl 0,001M aireados, ocurre por un mecanismo de disolución del aluminio como aluminato - reprecipitación de hidróxido. La alcalinización debida a la reducción del H^+ y el O_2 sobre las partículas con hierro presentes en las aleaciones, disuelve la matriz formando especies solubles que luego reprecipitan sobre la superficie como hidróxido. En particular para la AA6061 en ensayos de inmersión en agua a un tiempo de 6 meses, se observó que las penetraciones de hidróxido provocadas por la disolución/reprecipitación alrededor de los intermetálicos con hierro alcanzan valores máximos del orden de 20 μm en agua. Este tipo de corrosión localizada no representa un riesgo para la conservación de los Elementos Combustibles Gastados, ya que dichos valores son despreciables con respecto al espesor de la tapa o *cladding* de la placa combustible: 0,4 mm.

En el A15N se verifica el mismo mecanismo, excepto que en este material puro los sitios de emergencia de electrones para las reacciones catódicas son las impurezas y defectos en los límites de grano.

En la solución de NaCl se encontró que el espesor de óxido formado, tanto en las aleaciones como en el Al5N, es menor que en agua debido a la formación de complejos estables y solubles del tipo $\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, la cual inhibe en parte la reprecipitación del hidróxido.

A partir de ajustar un modelo a los datos experimentales de aumento de peso en función del tiempo en ensayos de inmersión de 21 meses de duración, se obtuvieron parámetros para estimar el espesor de la capa de hidróxido formado (fase bayerita) que crecería sobre las aleaciones luego de 60 años de inmersión en piletas con agua desmineralizada. Para las tres aleaciones se estimaron espesores de $\sim 13 \mu\text{m}$ en agua y de $\sim 7 \mu\text{m}$ para agua contaminada con cloruro 0,001 M.

Las partículas ricas en hierro también influyen en el potencial de picado (E_p) de la AA6061. Se demostró mediante análisis estadístico que en cloruro 0,001 M aireado el E_p es $\sim 100 \text{ mV}$ menor que en la solución desaireada. En el Al5N en la misma solución de cloruro, la presencia de oxígeno no influye en el E_p . La mayor susceptibilidad al picado de la AA6061 en solución aireada está relacionada con la cavidad producida por el ataque alcalino, la cual favorece la nucleación de picaduras. La diferencia entre los E_p en esta aleación puede explicarse en base al modelo de acidificación localizada.

Por otra parte, se estudió el comportamiento de la fase Mg_2Si en la AA6061 mediante ensayos de inmersión a potencial de circuito abierto (E_{CA}) y de polarización en soluciones de pH 7 a 14. Se encontró que el magnesio se disuelve de las partículas de Mg_2Si a pH menor a 8, mientras que es estable a pH mayor a 9. La disolución es independiente del potencial.

Además, se realizaron mediciones de EIS para estudiar el óxido pasivo en la AA6061, y se ajustó un circuito eléctrico equivalente (CEE) a los resultados. Se utilizó un modelo para describir la formación del óxido pasivo, y mediante un tratamiento matemático se relacionaron las ecuaciones que describen el modelo con los parámetros obtenidos del CEE. A partir de éstos, se calculó un gradiente de potencial relacionado al campo eléctrico de $1\text{-}5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$, el cual está en buen acuerdo con un proceso de migración a través del óxido pasivo.

Palabras clave: AA6061, AA5083, AA5052, Al5N, Al-Fe-Si, Al_3Fe , Mg_2Si , ataque alcalino, picado, EIS, Elementos Combustibles MTR, almacenamiento húmedo de ECG.

Title: Corrosion of aluminum alloys AA6061, AA5052 and AA5083 in low conductivity media.

Abstract

In Argentina, the spent fuel elements (SFE) coming from nuclear research reactors are stored in pools with high purity water. The fuel elements are manufactured with aluminum alloy AA6061, which is also used in structural parts in the pools, as well as AA5xxx alloys. Considering that the interim storage stage in water may extend up to 60 years, it is important to know the degradation phenomena that may affect the integrity of the FE and other structures, in order to prevent the leak of fission products to the environment.

The main objective of this work is to study the corrosion of alloys AA6061, AA5083 and AA5052 in the optimal conditions required in the pools: high purity water at room temperature, and in 0.001 M NaCl solution in order to simulate a possible contamination event. Aluminum 99,999% purity (Al5N) was also included in the study for the sake of comparison.

The mechanism of oxide growth in AA6061, AA5083 and AA5052 alloys in aerated high purity water and 0.001 M NaCl solution is: aluminum dissolution as soluble aluminate – reprecipitation as hydroxide. The localized alkalization due to the H^+ and O_2 reduction over the iron-rich particles present in the alloys, dissolves the matrix giving soluble species which then reprecipitates on the surface as hydroxide. In particular in the AA6061 during immersion tests in water up to 6 months, the hydroxide penetrations caused by the dissolution/reprecipitation surrounding the iron-rich intermetallics, reach a value of 20 μm . This type of localized corrosion does not pose a risk for the integrity of the spent fuel elements, because such value is negligible with respect to the thickness of the fuel plate cladding of 0.4 mm.

In the Al5N the corrosion mechanism in water and in chloride solution at room temperature is the same as in the alloys, except that in the pure material the defects and grain boundaries are the preferred sites for the emergence of electrons for the cathodic reactions.

In the chloride solution the oxide thicknesses are significantly lower for the alloys and for the Al5N. This difference is attributed to the formation of soluble coordination compounds of the type $Al(OH)_xCl_y$, which partially inhibits the reprecipitation of the hydroxide.

From fitting a function to the weight gain vs. time data obtained during immersion tests of 21 months, parameters were obtained to estimate the hydroxide thickness (bayerite phase) which would grow on the alloys after 60 years immersion in the water pools. Thicknesses of 12–14 μm were estimated for the alloys in water, and ~ 7 μm in the chloride contaminated water event.

The iron-rich particles have also influence in the pitting corrosion in the AA6061 alloy. Through statistical analysis it is shown that in aerated 0.001 M NaCl solution, the pitting potential (E_p) is ~ 100 mV lower than in deaerated solution. For Al5N in the same solution, the oxygen presence has no influence in the E_p value. The greater susceptibility to pitting in aerated solution is related to the cavity produced by the alkaline attack surrounding the cathodic particles, which favors the pit nucleation. This finding can be explained using the localized acidification model for pitting.

The phase Mg_2Si is also an intermetallic present in the AA6061. From the results of immersion tests at open circuit potential (OCP) and polarization tests in solutions of pH 7 to 14, it was found that the magnesium dissolves from the Mg_2Si particles at pH values lower than 8, and is stable for pH greater than 9. The dissolution is chemical in nature and does not depend on the potential.

Additionally, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were performed in the AA6061 in different buffer solutions of pH 5.5, in order to study the passive oxide film. An electric equivalent circuit (ECC) was fitted to the EIS data. Besides, a model was used to describe the oxide film formation. The equations that describe the model were related to the EEC parameters through a mathematical treatment. From these parameters, a potential gradient was calculated: $1\text{-}5\cdot 10^6$ V/cm, which is related to the electrical field. This value is in good agreement with a migration process through the passive oxide.

Keywords: AA6061, AA5083, AA5052, Al5N, Al-Fe-Si, Al_3Fe , Mg_2Si , alkaline attack, pitting, EIS, MTR-type fuel elements, SFE wet interim storage.

Índice de contenido

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	14
1.1 Aluminio: Características y propiedades generales.....	14
1.2 Aleaciones de aluminio y principales aplicaciones	15
1.2.1 Partículas de segundas fases en aleaciones de aluminio.....	16
1.2.2 Sistema de designación para aleaciones de aluminio y tratamientos termo-mecánicos.....	17
1.3 Aleaciones de aluminio en la industria nuclear	20
1.4 Reactores nucleares experimentales y de investigación	23
1.4.1 Reactores nucleares experimentales y de investigación en Argentina .	24
1.4.2 Política de gestión de combustibles gastados en Argentina	27
1.4.3 Gestión de ECG de reactores experimentales a nivel internacional	29
1.5 Corrosión de aluminio y sus aleaciones	30
1.5.1 Pasividad del aluminio en agua	30
1.5.2 Propiedades de la capa de óxido en el aluminio.....	41
1.5.3 Cinética de corrosión a largo plazo en aluminio y sus aleaciones.....	43
1.5.4 Corrosión localizada	44
1.5.5 Otros tipos de corrosión.....	50
1.6 Objetivos del trabajo de Tesis	51
CAPITULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	53
2.1 Materiales utilizados.....	53
2.1.1 Aleaciones de aluminio	53
2.1.2 Aluminio de alta pureza.....	55
2.2 Preparación de las probetas	55
2.2.1 Pulido de probetas rectangulares de AA6061, AA5052 y AA5083	56
2.2.2 Pulido de probetas de Al5N.....	56
2.2.3 Montaje de probetas para ensayos electroquímicos	57

2.3	Celdas utilizadas para los ensayos electroquímicos	58
2.4	Descripción de los ensayos realizados.....	60
2.4.1	Ensayos de corrosión de placas de AA6061 en agua de alta pureza a temperatura ambiente hasta 120 días.....	61
2.4.2	Ensayos de corrosión de la AA6061 en agua de alta pureza y en solución de NaCl 0,001 M a temperatura ambiente a largo plazo. Efecto de Rendijas.	61
2.4.3	Ensayos para estudiar la estabilidad de la fase Mg ₂ Si en la AA6061 ..	64
2.4.4	Ensayos de inmersión para estudiar la cinética de corrosión a largo plazo de las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 y de Al ₅ N.....	64
2.4.5	Ensayos para estudiar el comportamiento anódico de la AA6061 y de Al ₅ N en solución de NaCl 0,001M y mezcla de (NaCl 0,001M + solución reguladora fosfato pH~6).....	68
2.4.6	Mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en la AA6061 en soluciones de pH~5,5	71
CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		73
3.1	Corrosión de AA6061 en agua de alta pureza hasta 120 días de inmersión a temperatura ambiente.....	73
3.2	Corrosión de la AA6061 en agua de alta pureza y en NaCl 0,001 M a largo plazo. Efecto de Rendijas	77
3.2.1	Ensayos en Placas Simples	78
3.2.2	Ensayos en Rendijas artificiales	82
3.2.3	Análisis de los resultados en Placas Simples y Rendijas en ambos medios	87
3.3	Ensayos de inmersión de Rendijas Artificiales en soluciones reguladoras de pH	89
3.4	Estabilidad de la fase Mg ₂ Si.....	94
3.4.1	Caracterización de las partículas de la fase Mg ₂ Si en la aleación AA6061	94

3.4.2	Ensayos de inmersión a circuito abierto (E_{CA}) en soluciones de NaOH y en soluciones reguladoras de NaOH/ KH_2PO_4 desaireadas.....	96
3.4.3	Ensayos de polarización en soluciones desaireadas de NaOH y de NaOH/ KH_2PO_4 :.....	100
3.4.4	Resumen de los valores obtenidos de la relación Mg/Si	104
3.4.5	Análisis del comportamiento de la AA6061 en medio alcalino y estabilidad de la fase Mg_2Si	105
3.5	Cinética de corrosión a largo plazo de las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 y de Al5N.....	108
3.5.1	Determinación de aumento de peso/área ($\Delta W/A$) vs tiempo de inmersión	108
3.5.2	Análisis químicos de las soluciones utilizadas en los ensayos de inmersión	114
3.5.3	Estado superficial de las probetas al finalizar los periodos de inmersión	118
3.5.4	Análisis de las curvas cinéticas en agua y en NaCl 0,001M	126
3.5.5	Mecanismo de crecimiento de óxido en agua de alta pureza, solución de NaCl 0,001M y solución reguladora de fosfato.....	133
3.6	Comportamiento anódico de la AA6061 y de Al5N en solución de NaCl 0,001 M y solución de (NaCl 0,001 M + KH_2PO_4/K_2HPO_4 0,05 M pH ~6).....	138
3.6.1	Curvas de polarización	138
3.6.2	Estado superficial de las probetas luego de la polarización	147
3.6.3	Mediciones de perfilometría óptica en AA6061 luego de la polarización en NaCl 0,001 M aireado.....	151
3.6.4	Análisis de los potenciales de picado (E_p).....	153
3.6.5	Comentarios sobre el efecto de la solución reguladora en los E_p	161
3.7	Mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en AA6061 en soluciones reguladoras de pH ~5,5	163

3.7.1	Resolución matemática de la impedancia para el modelo de óxidos pasivos	164
3.7.2	Análisis de los resultados obtenidos en la solución de fosfato pH 5,8173	
3.7.3	Análisis de los resultados obtenidos en buffer citrato pH 5	181
3.7.4	Comparación del comportamiento electroquímico en diferentes soluciones	185
3.7.5	Análisis de los resultados obtenidos en soluciones de EDTA y buffer acetato pH 5	189
3.7.6	Análisis de las Transformadas de Kramer Kronig	192
CONCLUSIONES		197
ANEXOS		214

Presentaciones a congresos nacionales e internacionales

20° Congreso Internacional de Materiales – SAM/CONAMET 2022

“Picado de la aleación AA6061 y de Al 99,999% en solución diluida de cloruro”. E.

Linardi y L. Lanzani.

Mar del Plata, Bs. As., 2 al 6 de mayo de 2022.

http://intema.gob.ar/sam2022/assets/files/libro_de_resumenes_2022.pdf

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales – SAM/CONAMET 2018

“Cinética de corrosión a largo plazo de la aleación AA6061 en medios de baja conductividad”. E. Linardi y L. Lanzani.

“Sobre el mecanismo de la corrosión de la aleación AA6061 en ácido sulfúrico”. D. Valdez, E. Linardi y J. R. Collet-Lacoste.

Bariloche, 1 al 5 de octubre de 2018.

NACE CORROSION 2017

“Effect of cathodic intermetallic particles on the corrosion behavior of AA6061 in low conductivity media”. E. Linardi y L. Lanzani (Presentación de póster).

New Orleans, EE UU, 26 al 30 de marzo de 2017.

XLII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear - AATN

“Picado de la aleación AA6061 en solución diluida de cloruro”. E. Linardi y L. Lanzani

Buenos Aires, 30 de noviembre al 4 de diciembre de 2015

XLI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear - AATN

“Comportamiento de rendijas de AA6061 en soluciones reguladoras de diferentes pHs”.

E. Linardi y L. Lanzani.

Buenos Aires, 1 al 5 de diciembre de 2014

Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales– SAM/CONAMET 2013

“Caracterización de óxidos de la aleación AA6061 obtenidos en soluciones acuosas”.

Autores: E. Linardi, J. R. Collet-Lacoste y L. Lanzani

Puerto Iguazú, Misiones, 20 al 23 de agosto de 2013

XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica

“Estudio de óxidos de la aleación AA6061 mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica”, E. Linardi, L. Lanzani y J. R. .

Rosario, Santa Fe, 9 al 12 de abril de 2013

Publicaciones con referato

"Pitting behavior of AA6061 alloy and Al5N in diluted chloride solution", E. Linardi and L. Lanzani, *Materials and Corrosion*, Vol. 73, 4 (2022), p. 573-586.
<https://doi.org/10.1002/maco.202112836>

“Characterization of AA6061 alloy oxides obtained in high purity water and in diluted NaCl solution”, E. Linardi, J. R. Collet Lacoste and L. Lanzani, *Procedia Materials Science*, Vol. 8 (2015), p. 56-64.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.048>

“Stability analysis of the Mg₂Si phase in AA6061 aluminum alloy”, E. Linardi, R. Haddad y L. Lanzani, *Procedia Materials Science*, Vol. 1 (2012), p. 550-557.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.074>

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a la Comisión Nacional de Energía Atómica, a la Universidad Nacional de General San Martín y al Instituto Prof. Jorge Sabato por darme el espacio y proveer los recursos para la realización de este trabajo de tesis. Agradezco a la Dra. Liliana Lanzani y al Dr. Juan Collet-Lacoste por la dirección de este trabajo, por transmitir generosamente sus conocimientos, por su asesoramiento, paciencia y las incontables horas analizando y discutiendo bibliografía y resultados.

Un agradecimiento especial al Lic. Roberto Haddad quien fue el director de la Beca con la cual ingresé a la Comisión Nacional de Energía Atómica y comencé con el tema de investigación en aleaciones de aluminio y gestión de combustibles gastados.

Agradezco a todo el personal de la Gerencia de Materiales y especialmente del Departamento Corrosión. A todos mis compañeros de oficina y a todos aquellos con los cuales compartí horas de cursada y estudio, congresos y horas de charla: “las Carolinas”, Ana, Dennis, Jhon, Damián, Martin, Carlitos, Rodrigo, Edgar, Mauricio, María Laura, Jorge, Pablo, Estefanía, Enzo, Juan, Sebastián, Fátima, Eugenia, Naty, Laura, Maya, Zaira, Maia.

Al Ing. Sebastián Rodríguez y a la Tca. Silvia Fernández.

Al personal del departamento de Metalografía y Microscopía: Patricia Bolzano, Adriana Domínguez, Ricardo Montero, Ramón Castillo Guerra, Guillermo Arnaldo, Gonzalo Zbhilei, Ana Marzocca.

Al Sr. Daniel Podestá de la Planta ECRI por provisión de materiales para las probetas, y su asesoramiento en el proceso de fabricación de los Elementos Combustibles. Al Sr. Miguel Restelli.

A los Sres. Julio Papalia, Ernesto Alonso, Julio Migliore por realizar maquinado de probetas y dispositivos varios.

Al Dr. Claudio Di Grillo por las mediciones de Rayos X.

A los Ing. Juan Bonaparte y Andrés Di Donato por su asistencia en las medidas con el Perfilómetro Óptico.

Al Dr. Javier Fava y al Lic. Guillermo Cosarinsky por las mediciones de Corrientes Inducidas.

Al personal del Laboratorio de Química Analítica en Medios Activos de la Gerencia del Ciclo del Combustible Nuclear, del CAE.

Al personal de la instalación FACIRI: Lic. Oscar Novara, Ing. Marcos Ratner, Ing. Mariano Flores, Ing. Victoria Rojas Luppi, Ing. Nora Loureiro, Nancy Andrada, Gabriel Manrique, por la provisión de material para este trabajo, y por su colaboración y excelente predisposición en cada oportunidad en que visité la instalación.

A Alexandra Elbakyan.

A mi familia.

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Aluminio: Características y propiedades generales

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, luego del oxígeno y el silicio. Dentro de los metales no ferrosos, es el de mayor uso en el mundo, siendo su consumo anual en la actualidad de 24 millones de toneladas [1]. En la naturaleza, el aluminio se encuentra combinado en forma de minerales, principalmente óxidos y silicatos de diversos grados de pureza e hidratación, siendo el más importante la bauxita. Históricamente la producción comercial de aluminio primario se basó en el uso de dicho mineral. En todos los yacimientos de bauxita, el óxido de aluminio hidratado está asociado a pequeñas cantidades de hierro, silicio y titanio, y trazas de otros elementos. A partir de la bauxita, se puede obtener la alúmina (Al_2O_3) de manera relativamente fácil y a bajo costo mediante el proceso Bayer patentado en 1888. El aluminio metálico se obtiene por reducción de alúmina a través de una electrólisis con fluoro-aluminato de sodio fundido (criolita) en el proceso Hall-Héroult que fue desarrollado en 1889. Una descripción detallada de ambos procesos y sus variantes puede ser consultada en la ref. [1]. En la Tabla 1.1 se resumen las propiedades físicas más importantes para aluminio de distintos grados de pureza [2].

Tabla 1.1 Propiedades físicas del aluminio puro, adaptado de ref.[2].

Property		Purity, %				
		99.999	99.990	99.800	99.500	99.000
Melting point	°C		660.2			657.0
Boiling point	°C		2480			
Latent heat of fusion	cal/g		94.6			93.0
Specific heat at 100°C	cal/g		0.2226			0.2297
Density at 20°C	g/cm^3	2.7	2.7	2.71	2.71	
Electrical resistivity at 20°C	$\mu\Omega\cdot\text{cm}$	2.63	2.68	2.74	2.8	2.87
Coefficient of thermal expansion x 10 ⁶			23.86	23.5	23.5	23.5
Thermal conductivity, e. g. units at 100°C			0.57	0.56	0.55	0.54
Reflectivity total	%		90	89	86	
Modulus of elasticity x 10 ⁻⁶	lb/in^2		9.9			10.0

En las últimas décadas, la producción de aluminio ha ido aumentando de manera constante. En la Tabla 1.2 se presentan los valores de producción de aluminio primario a nivel mundial desde 2015 hasta 2019, según estadísticas de la Organización Mundial de Aluminio [3].

El aluminio y sus distintas aleaciones tienen una gran variedad de aplicaciones que abarcan desde utensilios de cocina hasta componentes de aeronaves, debido a la combinación de buenas propiedades mecánicas, baja densidad, aptitud para el conformado, resistencia a la corrosión y altas conductividades térmica y eléctrica.

Tabla 1.2 Producción de aluminio primario a nivel mundial (valores en miles de toneladas métricas). Adaptado de ref. [3]. (GCC: Gulf Cooperation Council).

Period	Africa	Asia (ex China)	GCC	China (estimated)	North America	South America	West Europe	East & Central Europe	Oceania	Total
2019	1643	4395	5644	35797	3809	1079	3449	4157	1917	63690
2018	1668	4415	5331	36485	3774	1164	3733	4049	1917	64336
2017	1679	3951	5149	35905	3950	1378	3776	3999	1817	63404
2016	1691	3442	5197	32641	4027	1361	3779	3981	1971	59890
2015	1687	3001	5104	31518	4469	1325	3745	3829	1978	58456

1.2 Aleaciones de aluminio y principales aplicaciones

Es sabido que los metales puros son de uso limitado en las aplicaciones de ingeniería ya que carecen de buenas propiedades mecánicas, principalmente resistencia, dureza, resistencia al desgaste y fluencia. Por lo tanto, en el caso del aluminio puro, este metal se alea con distintos elementos como cobre, magnesio, silicio, manganeso y zinc, en concentraciones de entre 1-7% [4]. A modo de ejemplo, un valor típico de resistencia a la tracción para aluminio de 99,99% de pureza es de 45 MPa, mientras que para una aleación de Al con ~5% de cinc, esa resistencia aumenta a 700 MPa. Además de los aleantes mencionados, las aleaciones de aluminio pueden contener otros aditivos en concentraciones menores al 1%, los cuales mejoran algunas propiedades como tamaño de grano, soldabilidad y la templabilidad.

En el área de electricidad y comunicación, el aluminio ha ido reemplazando progresivamente al cobre desde la década del 50 en las líneas de transmisión de alto voltaje, y actualmente es una de las formas más económicas de transportar electricidad, además de que

es más eficiente que el cobre para un peso de cobre equivalente. En la industria automovilística, durante la última década la utilización de aluminio ha aumentado de forma constante. Se fabrican en aluminio piezas fundidas, radiadores, estructuras y carrocerías. En términos de reciclaje, en América del Norte y Europa más del 98% del aluminio contenido en los automóviles es recuperado y reciclado. En el sector aeroespacial es indispensable la utilización de aleaciones de aluminio debido a sus propiedades de baja densidad, resistencia y maleabilidad. La resistencia a la corrosión en agua de mar del aluminio también lo hace útil para fabricar cascos de barco y otros componentes en el sector de la navegación. En la industria de la construcción, es utilizado en aberturas, en otras estructuras como cubiertas para grandes superficies, y en infraestructura para el transporte. En el sector del *packaging* de alimentos tiene varias aplicaciones, desde la fabricación de latas, el *foil* para envolver, la capa intermedia de envases de cartón (*tetra pack*), hasta láminas para cerrado de envases de alimentos, *blisters* de medicamentos, etc.

1.2.1 Partículas de segundas fases en aleaciones de aluminio

Los diferentes elementos aleantes, además de los aditivos e impurezas, dan lugar a la formación de partículas de segundas fases durante la solidificación de la aleación y los posteriores tratamientos termo-mecánicos. Estas partículas se pueden dividir en diferentes clases en base a cómo se formaron y a su solubilidad en la matriz, a saber: partículas primarias, constituyentes, dispersoides y precipitados [5].

Las partículas primarias se forman cuando una fase distinta del aluminio en solución sólida se separa primero de la fundición. Por ejemplo en aleaciones para conformado, se pueden formar partículas de Al_7Cr , Al_3Ti o Al_3Zr .

Los constituyentes son compuestos intermetálicos formados por reacción eutéctica durante la solidificación de una aleación. En muchos casos estas partículas están compuestas por Si o Fe combinadas con otros elementos con baja solubilidad, y pueden incluir aluminio. Como ejemplos se pueden citar: Al_3Fe , Al_6Fe , Al_6Mn , $Al_{12}(Fe-Mn)_3Si$, $Al_6(FeCu)$ y Al_7Cu_2Fe . Su tamaño generalmente está entre 1-30 μm .

Los dispersoides surgen de la combinación de aluminio directamente con metales de transición como Cr, Mn o Zr para formar intermetálicos con poca o nula solubilidad en la matriz de aluminio. Se forman como precipitados muy pequeños, del orden de 1 μm durante la solidificación o el precalentamiento del lingote. Algunos dispersoides encontrados usualmente son Al_3Zr , $Al_{12}(Mn,Fe)_3Si$, $Al_{20}Cu_2Mn_3$.

Por último, los precipitados son los que se forman durante cualquier tratamiento térmico cuando la temperatura se lleva por debajo de la línea solvus. Dependiendo de la velocidad de enfriamiento y de la aleación, los precipitados se pueden formar en granos o en bordes de grano. Como ejemplos se pueden citar: en aleaciones de la serie 2xxx: Al_2CuMg o Al_2Cu , Mg_2Si en la serie 6xxx, y MgZn_2 en la serie 7xxx. La siguiente Tabla reúne algunos de los intermetálicos más usuales encontrados en aleaciones de aluminio.

Tabla 1.3 Principales partículas de segundas fases presentes en aleaciones de aluminio [4].

Aleación	Aleantes principales	Partículas principales
1xxx	--	Al_3Fe , Al_6Fe , Al-Fe-Si
2xxx	Cobre	Al_2Cu , Al_2CuMg , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_6(\text{CuFeMn})$
3xxx	Manganeso	Al_6Mn , $\text{Al}_6(\text{MnFe})$, Al-(MnFe)-Si
5xxx	Magnesio	$\text{Al}_6(\text{MnFe})$, Al_3Mg_2 , Al_8Mg_5
6xxx	Magnesio y silicio	Mg_2Si , Al_2Cu , Al_3Fe , Al-Fe-Si , Al-Mg-Si
7xxx	Zinc	MgZn_2 , Al_3Fe , $\text{Al}_{12}\text{CrMn}$, $(\text{Fe,Cr})_3\text{SiAl}_{12}$
8xxx	Li	Al_2CuLi , Al_3Fe , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_2CuFe

1.2.2 Sistema de designación para aleaciones de aluminio y tratamientos termo-mecánicos

La primera aleación de aluminio se fabricó en Estados Unidos a fines del siglo XIX. Tenía una composición en aluminio de 99% y se designó como Aluminio-1100 [2]. En la actualidad, uno de los sistemas de clasificación y nomenclatura de las aleaciones es el creado por la Aluminum Association (AA). En primer lugar las aleaciones se separan en dos grandes categorías: aleaciones para conformado, es decir, para obtener productos por deformación mecánica (forja, laminado, extrusión o trefilado); y aleaciones para moldeo: obtención de piezas a partir del colado del aluminio fundido en un molde. A su vez, las aleaciones para conformado se dividen en aleaciones tratables y no tratables térmicamente. Luego, dentro de cada categoría, cada aleación se nombra con un número de cuatro dígitos, siendo el primero de ellos el que designa al elemento aleante mayoritario. El segundo dígito (xXxx), si es diferente a cero, indica una modificación de la aleación específica, y el tercer y cuarto dígitos (xxXX) son números arbitrarios para identificar una aleación específica dentro de la serie. Por ejemplo, en la aleación AA5183, el número 5 indica que pertenece a la serie de aleaciones con magnesio, el 1 indica la primera modificación de la AA5083, y el 83 identifica la aleación dentro de su serie.

A continuación se detallan las series de las aleaciones para conformado no tratables térmicamente, es decir que sólo se trabajan en frío para aumentar su resistencia:

- **Serie 1xxx.** Denominada aluminio de pureza comercial, tiene un contenido en aluminio de 99% o superior, con hierro y silicio como sus principales impurezas. Tiene alta resistencia a la corrosión y aptitud para el conformado. Se utiliza principalmente para trabajos de laminado en frío. Puede sustituir a los alambres de cobre en tendidos eléctricos ya que provee mejor conductividad para un peso de cobre equivalente.
- **Serie 3xxx.** El principal aleante es el manganeso, que está presente hasta en 1,2%. Se utiliza en componentes que exijan buena maquinabilidad. Se encuentran en utensilios de cocina y equipamientos para industria química, intercambiadores de calor y radiadores. La 3004 y la 3104 son las utilizadas en latas para bebidas. Tiene una resistencia aproximada de 110 MPa en condiciones de recocido.
- **Serie 5xxx.** El Mg es su aleante mayoritario, se agrega entre 2 y 5%. Son endurecibles por deformación y poseen buena resistencia a la corrosión en agua de mar, además de tenacidad a temperaturas criogénicas y buena soldabilidad. Su aplicación mayoritaria es en la industria de la construcción, también se utilizan en tanques de almacenamiento, sistemas criogénicos y cascos de barcos. La resistencia de estas aleaciones puede ser de hasta 193 MPa en condiciones de recocido.

Otro grupo de aleaciones para conformado son aquellas a las que se realizan tratamientos térmicos además de los tratamientos mecánicos. Existen tres grupos principales de este tipo de aleaciones:

- **Serie 2xxx.** El principal aleante es el cobre. Son endurecibles por envejecimiento y poseen alta resistencia aunque son susceptibles a corrosión. En ciertas condiciones pueden sufrir corrosión intergranular. Se usan típicamente en aplicaciones estructurales, como material mayoritario en carrocerías y en estructuras de aviones, concretamente en la parte inferior y en el fuselaje donde se precisa de una gran tenacidad además de buena resistencia.

- **Serie 6xxx.** En estas aleaciones se agrega Mg y Si en cantidades estequiométricas para lograr la precipitación de la fase Mg_2Si durante el tratamiento de envejecimiento, lo que le confiere sus propiedades mecánicas. Pueden alcanzar una resistencia a la tracción de 290 MPa. Tienen buena resistencia a la corrosión además de muy buena aptitud para procesos de extrudado. A diferencia de la serie 5xxx, las aleaciones 6xxx son inmunes a la corrosión bajo tensión. La 6063 es utilizada en muchas aplicaciones estructurales. Los cables para conducción eléctrica están fabricados con 6101 y 6201.
- **Serie 7xxx.** Están aleadas con 1 a 8% de cinc. Fueron desarrolladas para aplicaciones en donde se requiere alta resistencia. Son térmicamente tratables, y el endurecimiento se logra con la precipitación de $MgZn_2$ y $Mg_3Zn_3Al_2$ durante el envejecimiento. La industria aeroespacial es la principal consumidora de estas aleaciones, siendo las más usadas la 7150, 7175 y 7475 ya que poseen además una excelente resistencia a la fatiga. Se utilizan en el revestimiento de alas, para marcos, tirantes y construcción del fuselaje.

Existen además otros dos grupos de aleaciones, de menor importancia:

- **Serie 4xxx.** Contiene entre 4,5 y 6% de silicio. Generalmente se utiliza en piezas de máquinas, forja y materiales de soldadura, con alta resistencia a la corrosión. La aplicación principal incluye forjado de pistones para aeronaves y material de relleno para soldadura.
- **Serie 8xxx.** El principal aleante es el litio. Estas aleaciones poseen menor densidad y alta resistencia y rigidez debido a la formación de Al_3Li , Al_2CuLi . Sin embargo, aún presentan problemas técnicos que limitan su aplicación en componentes estructurales a gran escala.

Por último, a la designación de cada aleación se le agrega una letra y un número para identificarlos tratamientos termo-mecánicos a los que fue sometida la aleación. En la Tabla 1.4 se detallan los tratamientos más usuales realizados en aleaciones de aluminio con su correspondiente código de identificación.

La clasificación de las aleaciones de aluminio para moldeo se basan en el mismo sistema que las de conformado, y a excepción del endurecimiento por deformación, se pueden aplicar los mismos tratamientos térmicos. La principal diferencia es que estas aleaciones contienen

agregados de silicio muy por encima de las cantidades que utilizan las de conformado. El agregado de silicio desde 4 hasta 12% permite producir piezas de moldeo con diseños muy intrincados, con grandes variaciones de espesor de la sección y de gran superficie.

Tabla 1.4 Designación de tratamientos termo-mecánicos en aleaciones de aluminio [6]

Letra	Primer dígito
F	Salida de fábrica
O	Recocido (solo aleaciones de forja)
H – trabajado en frío	1: sólo trabajado en frío
	2: trabajado en frío y parcialmente recocido
	3: trabajado en frío y estabilizado
T – tratado térmicamente	1: solubilizado parcial y envejecimiento natural.
	2: solubilizado parcial, trabajado en frío y envejecimiento natural.
	3: solubilizado, trabajado en frío y envejecimiento natural.
	4: solubilizado y envejecimiento natural.
	5: solubilizado parcial y envejecimiento artificial.
	6: solubilizado y envejecimiento artificial.
	7: solubilizado y estabilización
	8: solubilizado, trabajado en frío y envejecimiento artificial.
	9: solubilizado, envejecimiento artificial y trabajado en frío.
	10: solubilizado parcial, trabajado en frío y envejecimiento artificial.

1.3 Aleaciones de aluminio en la industria nuclear

Como ya fue mencionado, las aleaciones de aluminio se utilizan extensamente en la industria en general debido a una combinación de buenas propiedades mecánicas, disponibilidad y costo relativamente bajo. Además, estas aleaciones tienen otras propiedades relevantes que las hacen adecuadas para su uso en aplicaciones nucleares.

En primer lugar, el aluminio tiene un valor bajo de sección eficaz de captura neutrónica: 0,24 barn, es decir, es “transparente” a los neutrones [7]. La cantidad de metales con sección eficaz pequeña, adecuada para su uso en un reactor nuclear, es muy limitada. En la siguiente Tabla se muestran los valores de sección eficaz para algunos de ellos.

Tabla 1.5 Valores de sección eficaz de captura neutrónica para algunos metales. Adaptado de ref. [7].

Metal	Sección eficaz (barn) 1 barn = 10^{-24} cm ²
Berilio	0,010
Magnesio	0,069
Zirconio	0,185
Aluminio	0,24
Niobio	1,2
Hierro	2,6
Cobre	3,8
Níquel	4,6
Titanio	5,8

Por otra parte, el aluminio tiene 8 isótopos cuyas masas atómicas varían entre 23 y 30 una (Ver Tabla 1.6). Sólo el Al-27 y el Al-26 se encuentran en la naturaleza, siendo el Al-27 el de mayor abundancia relativa (~99,99%). El Al-26 es radiactivo con una vida media de $0,72 \cdot 10^6$ años, y el Al-27 es estable. Los productos de irradiación del Al-27 son de corta vida media, del orden de segundos [2].

Tabla 1.6 Isótopos de aluminio y sus propiedades nucleares. Adaptado de ref. [2].

Isotope	Half-life	Particles absorbed	Type of decay	Energy of radiation, eV*	Typical modes of formation
Al ²³	0.13 sec	--	--	--	--
Al ²⁴	2.7 sec	Neutron	$\beta+$	~8.5	Mg ²⁴ (p,n)
			γ	1.38-1.71	--
Al ²⁵	7.5 sec	Neutron	$\beta+$	3.2	Mg ²⁵ (p,n)
Al ^{26m}	7.0 sec	Neutron	$\beta+$	3.2	Mg ²⁵ (d,n)
Al ²⁶	10 ⁶ years	Neutron	ec (**)	--	Mg ²⁵ (d,n)
			β	1.16	Mg ²⁶ (p,n)
			γ	1.83, 1.14	Al ²⁷ (n,2n)
Al ²⁷	100% ab, stable		--	--	--
Al ²⁸	144 sec	2 protons	$\beta-$	2.86	Al ²⁷ (n, γ)
		1 proton	γ	1.78, 1.27	Al ²⁷ (n, γ)
Al ²⁹	396 sec	Proton	$\beta-$	2.5, 1.4	Al (α ,2p)
		Proton	γ	1.28, 2.43	Mg (α ,p)

*Electron-volts

**Electron capture

Debido al valor bajo de sección eficaz de captura neutrónica y la corta vida media de los nucleídos producidos durante la irradiación, el aluminio fue el material elegido inicialmente para el desarrollo de EECC para reactores nucleares de investigación [8]. Además, las aleaciones de aluminio presentan buena resistencia a la corrosión en agua desmineralizada, la

cual se utiliza como refrigerante y moderador, y buena tenacidad aún después de la exposición prolongada a un campo de radiación neutrónica [9].

En los primeros diseños de EECC se utilizó la aleación denominada 1100 (Al de 99% de pureza) como material de vaina y estructural. Luego, a fin de mejorar las propiedades mecánicas de la 1100, se fabricaron otras aleaciones, entre ellas la AA6061. En la actualidad la AA1100 y la AA6061 se han convertido en estándares en la industria nuclear para envainado de elementos combustibles, como material estructural en componentes de reactores nucleares, y para otros usos siempre que no impliquen exposición a temperaturas muy elevadas [8]. Otras aleaciones de uso común en reactores de investigación son AA1050, AA5086, AA5083 y AA6063 [10].

La aleación AA6061 pertenece al grupo de las aleaciones para conformado que pueden ser tratadas térmicamente. Durante la fabricación de la AA6061 se le agrega magnesio (entre 0,8 y 1,2%) y silicio (0,4-0,8%) para lograr la precipitación de la fase endurecedora Mg_2Si durante el tratamiento térmico de solubilizado y envejecimiento natural o artificial, condiciones denominadas T4 y T6 respectivamente [11].

La primera etapa de dicho tratamiento consiste en llevar la aleación a una temperatura suficiente para solubilizar el magnesio y el silicio, aproximadamente $585^{\circ}C$. Luego, se produce un enfriamiento a velocidad rápida y, a medida que desciende la temperatura, dichos elementos se van agrupando progresivamente formando aglomerados pequeños que se separan de la matriz. Este proceso continúa hasta que finalmente se forman los precipitados de Mg_2Si . Esta fase funciona como un impedimento a la deformación plástica por deslizamiento, por lo tanto a medida que progresa la precipitación y crecen los precipitados en número y en tamaño, la aleación se endurece y aumenta su resistencia. Por esta razón, este tipo de aleaciones se suelen llamar endurecidas por precipitación o endurecidas por envejecimiento [12].

La AA6061 tiene además otros aleantes como Cu, Mn y Zn, y se le agrega Ti como aditivo para refinamiento del grano. Contiene también ~0,7% de hierro como impureza [5].

Las aleaciones AA5052 y AA5083 contienen entre 2 y 5% de magnesio como aleante principal. Pertenecen al grupo de aleaciones no tratables térmicamente, son endurecidas por solución sólida y por trabajado en frío.

1.4 Reactores nucleares experimentales y de investigación

A diferencia de los reactores nucleares de potencia que son utilizados para producción de energía eléctrica, en los reactores nucleares experimentales y de investigación se utilizan los neutrones generados en la fisión nuclear para producir radioisótopos como herramienta de investigación. Debido a que tienen gran variedad de aplicaciones, se han construido reactores de distintos tipos. Algunos son presurizados y otros son de tipo pileta abierta, en algunos se usa agua pesada como moderador de neutrones, pero la mayoría utiliza agua liviana. Los distintos núcleos tienen combustibles con diseños muy diferentes, tales como varillas simples, haces de tubos, o placas [13,14]. Los reactores también tienen gran variedad de composiciones de su combustible, de configuraciones del núcleo y niveles de potencia, desde potencia cero (en los llamados conjuntos críticos) hasta reactores de 250 MW [14]. Si bien existen distintas denominaciones, en esta tesis para fines prácticos se denominarán en general como “reactores experimentales”.

La mayor parte de las aplicaciones de la tecnología nuclear se investigan y llevan a cabo en este tipo de reactores. Se utilizan para educación y entrenamiento de operadores, investigación básica sobre efectos de la radiación en materiales y en muestras biológicas, estudios de dispersión de neutrones en estructuras cristalinas, y producción de isótopos para investigación o para uso industrial o en medicina nuclear, análisis de activación neutrónica, radiografía neutrónica, entre otras aplicaciones [15].

Desde el primer reactor construido en 1942, conocido como “Chicago Pile 1”, más de 600 reactores experimentales se han construido en el mundo, de los cuales hay 220 actualmente en operación y 230 fuera de servicio, según la Base de Datos de Reactores Experimentales de la Organización Internacional de Energía Atómica (OEA) [16]. En la ref. [14] se puede consultar un resumen sobre la historia de los reactores experimentales y la evolución en los distintos diseños.

El tipo más común de reactor experimental es el de pileta abierta. En estos reactores, el núcleo (formado por varios elementos combustibles) y las barras de control están dentro de un tanque abierto lleno con agua liviana desmineralizada, que funciona como moderador, refrigerante y blindaje para la radiación [14,15]. Dentro de los reactores tipo pileta, se encuentra el “MTR”-*Materials Testing Reactor*. El primero de ellos comenzó a funcionar en Estados Unidos en 1952. Se trataba de un reactor de 40 MW enfriado y moderado con agua liviana desmineralizada, con elementos combustibles que contenían una dispersión de

partículas de UAl_3 en una matriz de aluminio como material fisil, envainado en placas de aleación de aluminio AA6061 [17].

El elemento combustible (EC) de los reactores MTR es básicamente un conjunto de placas combustibles, cada una de ellas compuesta por dos chapas de aleación de aluminio en cuyo interior está contenido el material fisil. La técnica de fabricación de estas placas se denomina *picture-frame* o tapa-marco. De acuerdo a esta técnica, el material fisil en forma de bloque compacto se coloca dentro de un marco de aleación de aluminio, luego se colocan dos chapas cubriendo el marco y el material fisil, y se suelda todo el perímetro del conjunto. En la Fig. 1.1 se puede observar el esquema de la fabricación de una placa combustible según esta técnica [15]. Posteriormente se realiza la laminación de las placas, y el ensamblado final del elemento combustible. Un EC puede contener entre 12 y 23 placas [14], que se encuentran regularmente espaciadas para permitir la circulación del fluido refrigerante y del moderador.

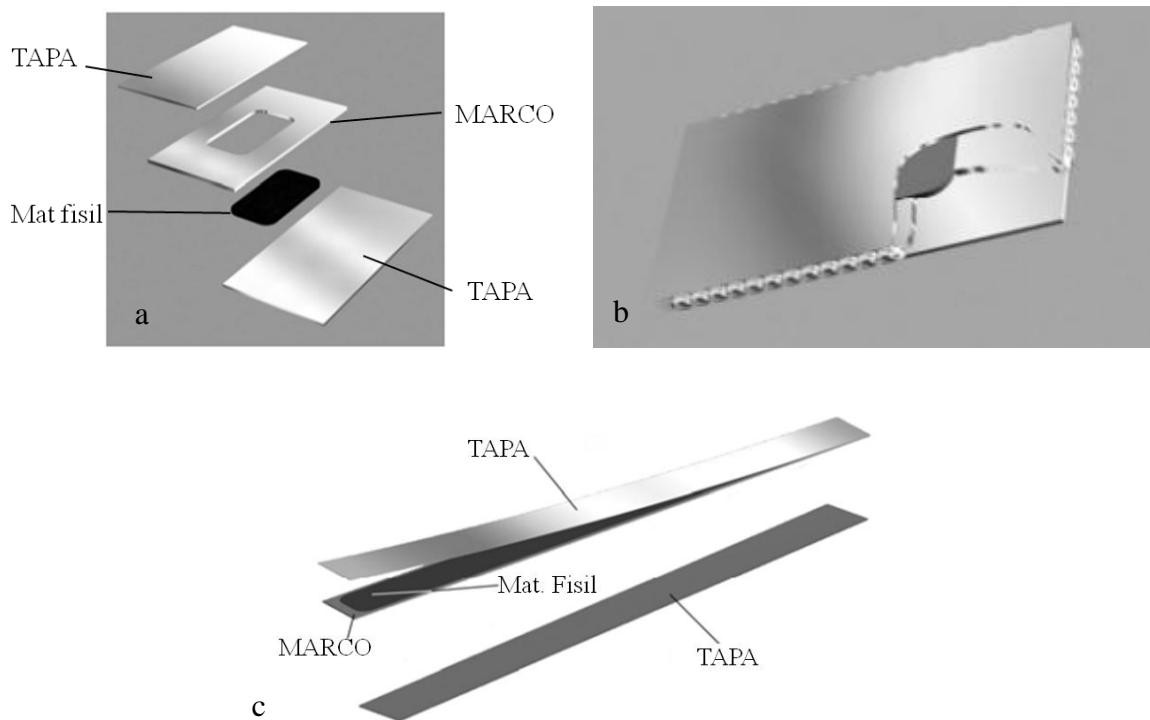


Fig. 1.1 a) Diagrama esquemático del proceso de fabricación de una placa combustible según la técnica Picture-Frame; b) Placa ensamblada y soldada; c) Placa laminada. Tomado de ref. [15].

1.4.1 Reactores nucleares experimentales y de investigación en Argentina

La Comisión Nacional de Energía Atómica tiene operativos cinco reactores de investigación distribuidos en distintos puntos del país. A todos ellos se los denominan RA (Reactor Argentino) y pertenecen al patrimonio de la CNEA.

El reactor RA-1 es un reactor del tipo tanque abierto, se puso en marcha en el Centro Atómico Constituyentes (CAC) en el año 1957, siendo el primer reactor nuclear argentino y el primero en operar en Latinoamérica. Actualmente se utiliza para formación de recursos humanos y apoyo a actividades de investigación y desarrollo.

El reactor RA-3 es de tipo pileta, está localizado en el Centro Atómico Ezeiza (CAE) y produce radioisótopos para su uso en el país y para exportación. No sólo es el más importante por su potencia (10 MW) sino también porque es el mayor productor de radioisótopos de Latinoamérica. En este reactor se desarrolló una nueva generación de blancos de irradiación mediante los cuales se consigue garantizar la continuidad de la producción nacional de Mo-99, importante radionucleído de aplicación en medicina nuclear.

El RA-6, también de tipo pileta, se encuentra instalado en el Centro Atómico Bariloche (CAB). Sus actividades principales son docencia en colaboración con el Instituto Balseiro, entrenamiento de personal e investigación y desarrollo. En el año 2009 cambió su potencia a 3 MW cambiando su combustible de U-235 al 90% a U-235 al 20%, en concordancia con la política argentina de usos pacíficos de la energía nuclear y la no proliferación.

Los reactores RA-0 y RA-4 son conjuntos críticos (o reactores de potencia cero) que fueron cedidos a la Universidad Nacional de Córdoba y a la Universidad Nacional de Rosario, respectivamente. Dichas instituciones los operan con la finalidad de formar profesionales en el campo nuclear. El RA-8 es otro conjunto crítico ubicado en el Complejo Tecnológico Pilcaniyeu, fue diseñado realizar experimentos asociados con el diseño el reactor CAREM.

La experiencia de la CNEA en construcción y operación de reactores experimentales ha llevado al diseño y la construcción de reactores para ser exportados a Australia, Argelia, Egipto y Perú. Además, en la actualidad se encuentra en construcción el RA-10, un reactor experimental tipo MTR que cubrirá el 10% de la demanda mundial de radioisótopos para aplicaciones médicas.

La Fig. 1.2 muestra los distintos reactores experimentales existentes en Argentina, así como también los que han sido fabricados en el país y exportados, con sus respectivas fechas de primera criticidad.

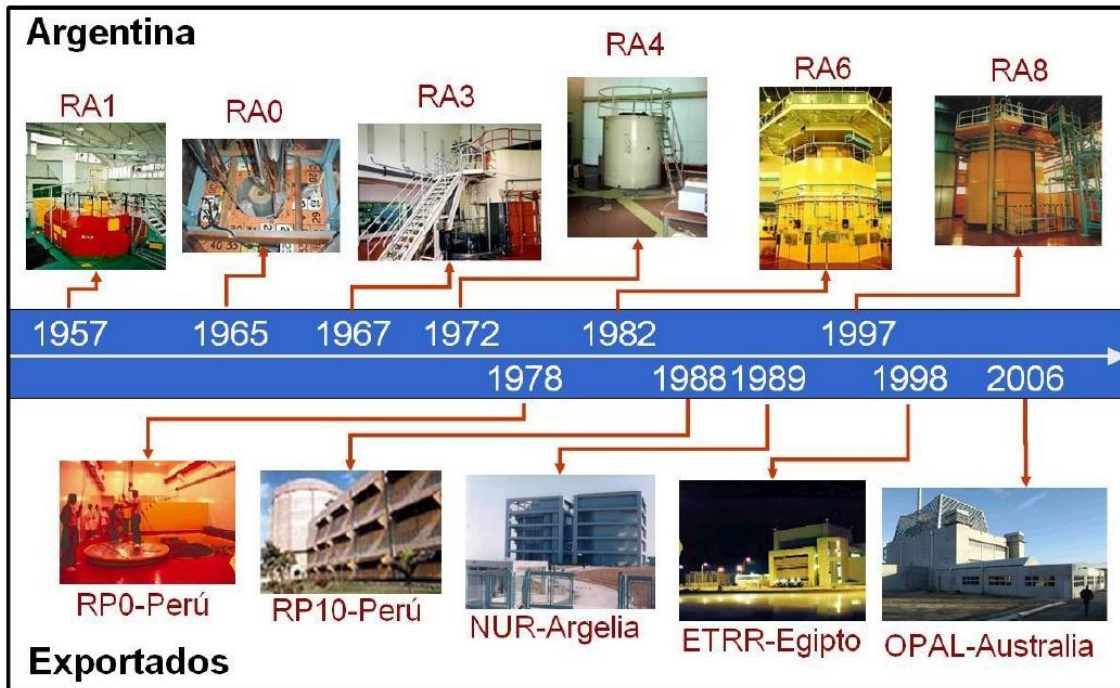


Fig. 1.2 Reactores experimentales y de producción de radioisótopos construidos por Argentina [18].

Entre los reactores argentinos mencionados, el RA-3, RA-6 y el futuro RA-10 utilizan elementos combustibles fabricados con aleación de aluminio AA6061.

1.4.1.1 Proceso de fabricación de elementos combustibles (EECC) para reactores de investigación en Argentina.

La fabricación de los elementos combustibles (EECC) para el reactor RA-3 se realiza en la planta ECRI (Elementos Combustibles para Reactores de Investigación) situada en el CAC. Las placas de los EECC se fabrican según la técnica tapa-marco.

El material de partida son chapas de AA6061 provenientes de fábrica con la denominación T4 o T6, de espesores 5 mm para las tapas y 8 mm para el marco. En primer lugar se laminan las dos chapas de 5 mm a 500°C hasta reducir su espesor hasta 3,5 mm. La chapa de 8 mm se utiliza para maquinar el marco, el cual deberá contener el bloque compacto con la mezcla de polvos de aluminio y de U_3O_8 (20% U-235). Luego se arma el ensamble tapa-marco-tapa y se suelda en todo su perímetro. La placa así obtenida, de 15 mm de espesor, es sometida a ocho pasos de laminación a 500°C con enfriamiento en horno. Finalmente se ajusta el espesor total hasta 1,5 mm mediante un último paso de laminación en frío. En estas condiciones, cada una de las tapas externas presenta un espesor de aproximadamente 0,4 mm y el marco interno 0,7 mm.

El montaje de cada EC se realiza con 18 placas, que se colocan repujadas sobre dos placas laterales. Por último se suelda la boquilla, un perno para sujeción y demás partes estructurales, fabricadas también en AA6061. Si bien el material de origen es T4 o T6, esta denominación no tiene validez luego del proceso de fabricación, por lo cual de aquí en adelante la aleación se denominará simplemente AA6061.

En la Fig. 1.3 se muestra el esquema de montaje (a), y un prototipo de un EC fabricado en la planta ECRI para el reactor RA-3 (b).

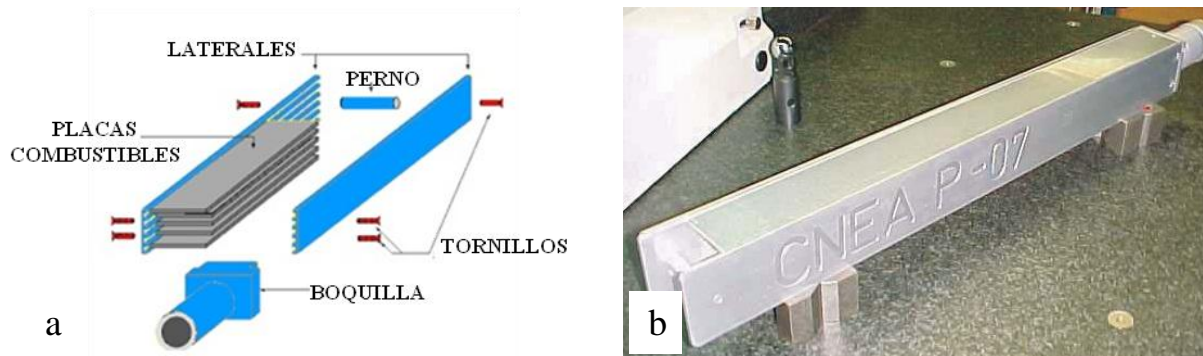


Fig. 1.3a) Esquema de montaje de un EC tipo MTR; b) Elemento combustible utilizado en el reactor RA-3.

1.4.2 Política de gestión de combustibles gastados en Argentina

Todas las actividades vinculadas a la producción de radioisótopos, actividades de investigación y desarrollo y todas las correspondientes al ciclo del combustible nuclear generan residuos radioactivos y elementos combustibles gastados (ECG) de muy diferentes características, los cuales se originan en las etapas de operación, mantenimiento, descontaminación y desmantelamiento de las instalaciones, equipos y dispositivos utilizados en la actividad nuclear. En Argentina se creó, a través de la ley N° 25.018, el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) [19]. Esta ley define residuo radiactivo a todo material radiactivo, combinado o no con material no radiactivo, que haya sido utilizado en procesos productivos o aplicaciones, para los cuales no se prevean usos inmediatos posteriores en la misma instalación, y que por sus características radiológicas no puedan ser dispersados en el ambiente de acuerdo con los límites establecidos por la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) [19].

En Argentina los ECG no son considerados residuos radioactivos pero el estado, a través de la CNEA, es el responsable de los materiales fisionables especiales contenidos en los ECG

cualquiera sea su origen: centrales nucleares, reactores experimentales y reactores de investigación y/o producción (Art. 2 de la Ley N° 24804) [20]. La Ley N° 24.804 dispone que la CNEA tiene a su cargo “ejercer la responsabilidad de la gestión de los residuos radiactivos cumpliendo las funciones que le asigne la legislación específica” y “ejercer la propiedad estatal de los materiales radioactivos fisionables especiales contenidos en los elementos combustibles irradiados”.

En cuanto a los ECG generados en la operación de los reactores de investigación y/o de producción de radioisótopos, para los que no se prevea su recuperación o uso posterior, la estrategia de gestión presenta dos alternativas:

- Remisión al país donde se originó el enriquecimiento del material nuclear en el caso de los ECG que contengan uranio de alto enriquecimiento (HEU).
- Almacenamiento interino vía húmeda, es decir, instalaciones donde los ECG permanecen un período limitado de tiempo bajo agua. Posteriormente, tratamiento y acondicionamiento para su disposición final.

Debido a que Argentina adhirió al programa *Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* (RERTR), todos los ECG de reactores de investigación y producción que contenían HEU se exportaron con destino al Departamento de Energía de los Estados Unidos [21]. En consecuencia, la estrategia adoptada para la gestión de los ECG que aún permanecen en el país, es el almacenamiento interino en vía húmeda.

El diseño de los sitios de almacenamiento contempla que los ECG sean recibidos, manipulados, almacenados, inspeccionados y retirados en forma segura, manteniendo la subcriticidad y confinando el material radiactivo. El agua provee blindaje contra la radiación y actúa disipando el calor remanente. Los depósitos deben conservar los ECG hasta tanto se decida su reprocesamiento o disposición final, teniendo en cuenta que aún contienen un alto potencial energético no consumido y que puede ser aprovechable si se separan el uranio y el plutonio contenidos [18]. En este sentido, antes del año 2030 se deberá tomar la decisión de reutilizar o no los materiales fisiles contenidos en los combustibles gastados. Para esa fecha, deberá iniciarse la instalación de un laboratorio subterráneo que permita diseñar y construir el repositorio geológico profundo, el cual debería estar operativo en el año 2060 [18].

Actualmente, los ECG son almacenados en la pileta de decaimiento de los respectivos reactores hasta que los productos de fisión decaigan lo suficiente para ser transportados al sitio de almacenamiento interino. En el caso de los ECG generados en el reactor RA-3, los mismos se trasladan posteriormente a una instalación centralizada de almacenamiento en vía húmeda denominada FACIRI (Facilidad de Almacenamiento de Combustibles Irradiados de

Reactores de Investigación). La instalación tiene 608 posiciones de almacenamiento y posee capacidad para 25 a 30 años de operatividad del reactor RA-3, que produce en promedio 13 combustibles gastados al año. Asimismo, la instalación tiene previsto espacio para recibir los ECG provenientes del reactor RA-6 y, eventualmente, los del reactor RA-1 [22].

1.4.3 Gestión de ECG de reactores experimentales a nivel internacional

A excepción de aquellos países que cuentan con plantas de reprocesamiento de ECG o los que contratan dicho servicio, tales como Francia, Japón, Reino Unido, Rusia e Italia, en los demás se ha adoptado la estrategia de almacenamiento en vía húmeda.

A comienzos de 1980 comenzaron a detectarse problemas de corrosión en algunos de los ECG almacenados bajo agua desmineralizada en piletas de almacenamiento en Savannah River Site (SRS) y otras locaciones en Estados Unidos. Al examinar algunos elementos combustibles se encontraron casos de “corrosión nodular”, una forma de corrosión en donde luego de una picadura se acumula gel de alúmina sobre la misma. Al analizar los productos de corrosión se verificó que contenían cesio-137, uranio, plutonio y otros productos de fisión, lo que indicaba claramente que el picado había causado la perforación de la vaina en el combustible [23].

Además del caso de SRS se comenzaron a observar problemas de corrosión en ECG de aluminio en distintos sitios alrededor del mundo, razón por la cual la OIEA organizó en 1994 un programa de vigilancia de elementos combustibles gastados de aluminio. Este programa se llevó a cabo en 1996 como parte de un Proyecto Coordinado de Investigación (CRP) denominado “Corrosión acuosa de Elementos Combustibles envainados en aluminio” [10]. El Proyecto se implementó en dos fases, luego de las cuales se organizó además un Proyecto con la misma temática para países de Latinoamérica: “Proyecto Regional de Cooperación Técnica para Latinoamérica” (RLA/4/018) [24]. En estos proyectos participaron alrededor de 10 países incluyendo Argentina. Los países participantes llevaron a cabo distintos estudios de corrosión básica de aluminio para interpretar los fenómenos de corrosión observados, a fin de lograr una mejor comprensión de las distintas cuestiones asociadas al almacenamiento interino seguro de los ECG de aluminio bajo agua [25].

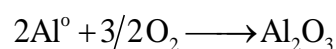
Luego de las dos fases de los CRP [10,25] y el proyecto en Latinoamérica [24], se hizo evidente que existían mecanismos de corrosión en las aleaciones de aluminio sometidas a almacenamiento prolongado en agua, para los cuales no se tenían referencias previas.

Algunos de los países participantes del proyecto coordinado en Latinoamérica, entre los que se encuentra Argentina, continuaron de manera independiente con los Programas de Monitoreo de sus ECG en almacenamiento interino en agua. En Argentina desde el año 2011 hasta la fecha, se lleva a cabo dicho Programa en los reactores RA-1, RA-3, RA-6 y en la instalación FACIRI. Como parte del Proyecto que incluye el Programa de Monitoreo en nuestro país, se inició una línea de investigación básica acerca de los mecanismos de corrosión de ECG de aluminio durante su almacenamiento en agua por tiempos prolongados. Este trabajo de Tesis se comenzó dentro de dicha línea de investigación. En las Secciones siguientes se detallan los distintos tipos de corrosión que puede sufrir el aluminio en medios acuosos.

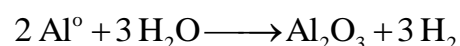
1.5 Corrosión de aluminio y sus aleaciones

1.5.1 Pasividad del aluminio en agua

El aluminio debe su utilidad comercial a las propiedades de la capa de óxido que se forma en su superficie en contacto con la atmósfera o con soluciones acuosas. El aluminio elemental es termodinámicamente inestable con respecto a sus óxidos e hidróxidos, por lo cual se oxida rápidamente en presencia de oxígeno, según la siguiente reacción [26]:



En agua o en soluciones acuosas la formación del óxido procede con evolución de hidrógeno [26]:



Varios autores coinciden en que la capa de óxido formada inicialmente corresponde a alúmina amorfa (Al_2O_3) cuyo espesor alcanza entre 2–10 nm al cabo de varias horas [27–29]. La relación de Pilling y Bedworth para este óxido es de 1,29 [30], es decir que se trata de un óxido protector. Este film de óxido sobre la superficie del aluminio es lo que le confiere al material la característica de pasividad.

Entre los metales que presentan óxidos pasivos, el aluminio se encuentra dentro de los llamados “metales válvula” junto con el circonio, hafnio, niobio, tantalio y titanio [31]. Esta denominación hace referencia a metales en los cuales -cuando están sumergidos en determinado electrolito- la corriente circula cuando el metal actúa como el cátodo de la celda, mientras que si actúa como ánodo la corriente que circula es muy pequeña. Este efecto surge

como consecuencia de la formación de una película de óxido, denominada en electroquímica película pasiva [31]. Ha existido mucha discusión acerca del mecanismo por el cual la corriente catódica pasa a través de la película pasiva, de la cual se considera que es un aislante electrónico. Se han propuesto varios mecanismos, uno de ellos basado en la existencia de defectos en el óxido, ha sido demostrado por Vermilyea para el tantalio, en el cual la corriente catódica pasa por pequeños poros y defectos en la película pasiva asociados con inclusiones e impurezas en la superficie del metal [31]. Según Vedder y Vermilyea [28] en el aluminio opera el mismo mecanismo. Al tratarse de películas tan delgadas (menores a 100 nm) se obtienen a través de ellas, campos eléctricos del orden de 10^6 a 10^7 V/cm. Con campos tan altos no es válida la ley de Ohm y la corriente que circula por la película es una función exponencial de la intensidad del campo eléctrico [30,32-34].

1.5.1.1 Modelo para estudiar el comportamiento de la capa pasiva de óxido

En este trabajo se estudiará el comportamiento de la capa pasiva de óxido en la aleación AA6061 en soluciones reguladoras de pH~5,5, en donde el óxido presenta su solubilidad mínima [35]. Se utilizará el modelo de “dos reacciones consecutivas con un intermediario adsorbido”, cuyo desarrollo teórico fue presentado por primera vez por Armstrong y Henderson [36]. El modelo se basa en el Análisis de los Mecanismos de Reacción o RMA (por sus siglas en inglés).

De manera esquemática, la Fig. 1.4 muestra la distribución del potencial en el modelo propuesto para interpretar el comportamiento electroquímico del óxido pasivo para corrientes anódicas. En dicha figura se muestran: el metal “m”, la película de óxido pasiva “f” y la solución “s”, y las interfases: metal/film “m/f” y film/solución “f/s”.

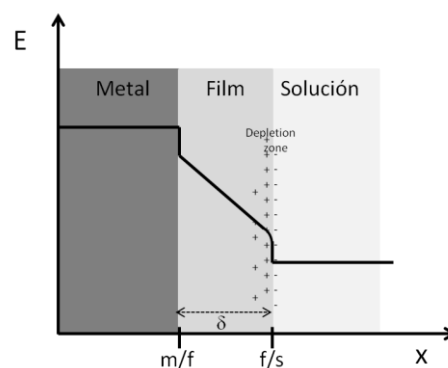
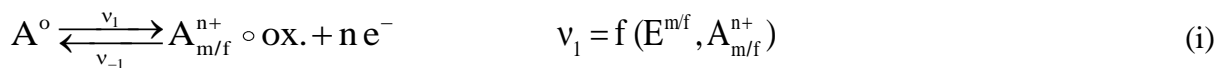


Fig. 1.4 Esquema de la distribución de potencial en un óxido pasivo. E: potencial; δ : espesor de la película de óxido.

El modelo está descrito por una serie de reacciones electroquímicas que se producen en las interfaces y que tienen como resultado final la oxidación del Al^0 a Al^{3+} y su pasaje a la solución. El modelo es el mismo que describe la oxidación de Fe en medio ácido, que también tiene como resultado final la oxidación del Fe^0 a Fe^{3+} . A continuación se detallan las posibles reacciones según el modelo de Vetter y Gorn [32] (que fuera desarrollado para el Fe), indicando la dependencia de las velocidades de reacción (v_i) con las distintas variables consideradas (*i.e.*, el potencial en cada fase, las concentraciones de las especies variables, etc.). Hay que tener en cuenta que este modelo no es el único que explica los resultados experimentales como se discutirá más adelante. Sin embargo, salvando algunos detalles se puede decir que estas reacciones son las mínimas necesarias para explicar la cinética del sistema. Los símbolos $A_{m/f}^{n+}$ y $A_{f/s}^{n+}$ representan la concentración de las especies catiónicas en las respectivas interfaces (*i.e.*, Al^{3+} o Fe^{3+}) y los símbolos “ $\circ\text{ox.}$ ” y “ $\circ\text{aq.}$ ” se refieren a las fases óxido y acuosa, respectivamente, a cuyo volumen se encuentra referida la concentración de las especies intervinientes.

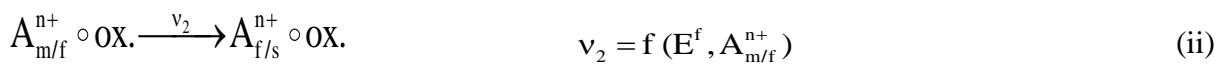
En el desarrollo siguiente, en todas las ecuaciones se utilizará la letra E para referirse al potencial.

Oxidación del metal:



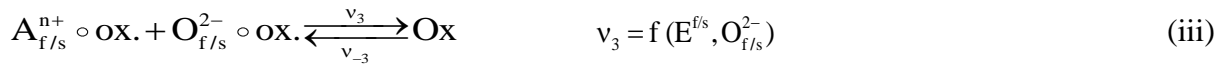
Esta reacción es la que tiene en cuenta la oxidación del metal y se considera que es muy reversible, teniendo una corriente de intercambio muy alta. En estado estacionario esta reacción está levemente desplazada hacia la derecha para mantener el flujo a través del campo alto de la película igual a la corriente estacionaria.

Migración por campo alto a través del óxido:



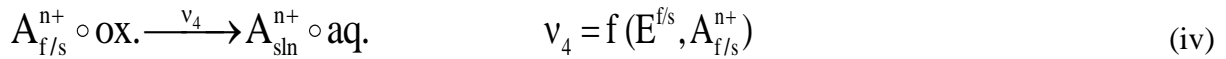
Este proceso es un conjunto infinito de reacciones relacionadas al transporte de materia a través del óxido pasivo a través de una coordenada de reacción espacial (el espesor del óxido), siguiendo una ley de transporte exponencial con respecto al campo eléctrico que se forma en la película pasiva [37].

Formación o disolución de la película pasiva:

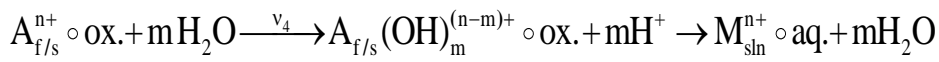


Esta reacción es reversible pero su velocidad es mucho más pequeña que en el caso de velocidad de la reacción (i). En estado estacionario su velocidad total es cero.

Transferencia de los portadores de carga a la solución o velocidad de corrosión:

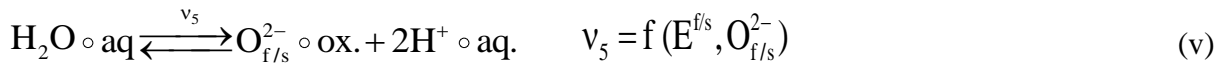


Esta reacción es muy irreversible y en estado estacionario es la que controla la velocidad global del sistema. Esta reacción está constituida por diferentes reacciones en serie que dependen del pH a través de la formación de complejos superficiales del tipo [32]:



Además, al menos en hierro en medio muy ácido como demostraran Vetter y Gorn [32], depende de la composición de los aniones de la solución que forman complejos más o menos estables con el catión metálico variando relativamente su velocidad.

Formación de agua:



Esta transformación también tiene una corriente de intercambio muy alta, es muy reversible y está muy desplazada hacia la formación de agua. En el caso de los óxidos la concentración de $O_{f/s}^{2-}$ adsorbida en la interfaz f/s puede llegar a ser importante dado que el óxido la estabiliza a través de enlaces químicos. Fuera del óxido la especie química O^{2-} es muy reactiva, no existiendo prácticamente como tal en la naturaleza.

Como se mostrará en el capítulo de Resultados, este mecanismo de cinco reacciones permite explicar para todo el ámbito de potenciales los diagramas de impedancia donde existe una película pasiva que controla la velocidad de disolución del metal como son los casos del Al y del Fe principalmente en medio ácido. Desde el punto de vista electroquímico, (i) a (v) son las reacciones generales que se producen en las tres zonas de las fases m/f/s descritas en la Fig. 1.4.

El catión metálico que se produce en la reacción (i) es transportado por la película pasiva a través del campo alto (reacción (ii)) hasta la interfaz f/s donde puede reaccionar con el O^{2-} adsorbido sobre la superficie f/s formando óxido a través de la reacción (iii). A su vez este

óxido se disuelve según la reacción (iv) produciendo cationes que pasan a la solución y O^{2-} que reacciona con los protones del medio a través de la reacción rápida (v) para formar H_2O . La reacción (iv) es muy irreversible y por lo tanto la reacción inversa es despreciable. Por esta razón es que v_4 sólo depende del potencial de la interfaz $E^{f/s}$.

Al analizar la cinética de electrodos pasivos surgen algunas dificultades debidas en gran parte a la superposición de los distintos procesos: transferencias de carga, difusión-migración dentro de la película pasiva, y su disolución y/o crecimiento. En este sentido, la separación entre todos estos procesos puede ser llevada a cabo por medio de técnicas de modulación, como la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) [38]. La EIS es una técnica muy utilizada para investigar mecanismos de reacciones electroquímicas, medir propiedades dieléctricas y propiedades de transporte en materiales, estudiar las propiedades de electrodos porosos y de superficies pasivadas.

Debido a esto, en este trabajo se realizaron mediciones de EIS para estudiar el comportamiento de la capa pasiva en aluminio y se desarrolló un modelo considerando el sistema de reacciones (i) a (v) que se ajusta tanto a las mediciones realizadas en la aleación AA6061 como en el Fe. En este sentido y a pesar de las suposiciones que se realizan los resultados de los ajustes por el modelo a los datos experimentales son tan buenos y precisos que hacen de este mecanismo como el más probable para el Al y el Fe.

Si bien la EIS es una técnica muy poderosa, requiere de una correcta interpretación de los resultados. Las herramientas utilizadas para interpretar los datos de EIS pueden ser de dos tipos: análogos (en la forma de circuitos eléctricos equivalentes o CEE) o modelos físicos. Un CEE es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitores, inductancias, y varias formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta que el sistema en estudio para todo el rango de frecuencias. El análisis mediante CEE no describe las propiedades fisicoquímicas del sistema sino que simplemente las reproduce. Por otro lado, los modelos físicos apuntan no sólo a reproducir el fenómeno en estudio, sino que también explican los mecanismos de los procesos que ocurren en las interfaces en términos de conceptos válidos desde el punto de vista de la electroquímica [38].

En el presente trabajo se utilizará el CEE mostrado en la Fig. 1.5 para ajustar los resultados experimentales obtenidos de las mediciones de EIS. El CEE utilizado tiene diez parámetros: $R_S, R_1, R_2, R_3, Y_{dl}, \alpha_{dl}, Y_L, \alpha_L, Y_C, \alpha_C$. Como se demostrará en la Sección 3.7, a partir del planteo de la dependencia de las velocidades de las reacciones (i) a (v) con las variables: $E^f, E^{f/s}, L_{OX}, j_F$ y las concentraciones de $Al_{m/f}^{3+}$ y $O_{f/s}^{2-}$ y mediante el análisis RMA

se obtendrán las expresiones de los parámetros del CEE como función de las derivadas parciales de las velocidades de reacción respecto de las variables de estado del sistema.

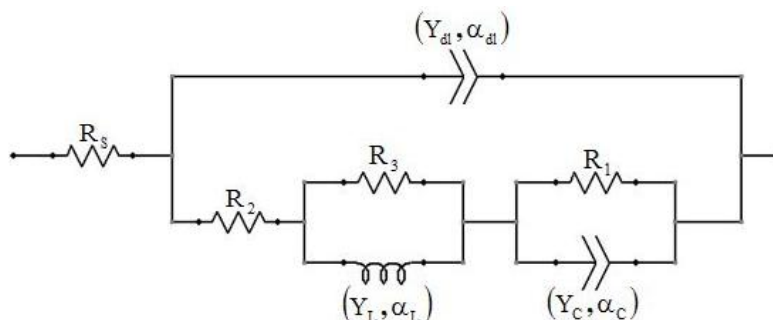


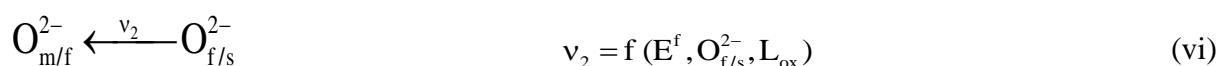
Fig. 1.5 Circuito equivalente asociado al modelo utilizado para estudio de la capa pasiva.

Considerando solamente la parte faradaica de la impedancia, que es la relacionada al mecanismo (o sea sin considerar la capacidad distribuida de la doble capa, Y_{dl}, α_{dl} y la resistencia de la solución R_s), el mecanismo de reacción de (i) a (v) predice la existencia de tres procesos puramente disipativos que son las resistencias relacionadas a las reacciones (ii), (iii) y (iv) y a dos procesos conservativos relacionados a la variación de las concentraciones de $Al_{m/f}^{3+}$ y de $O_{f/s}^{2-}$ que son los que generan la capacidad (Y_C, α_C) y la inductancia (Y_L, α_L) distribuidas respectivamente. Si bien toda reacción química es por naturaleza disipativa y viene representada por una resistencia, en el caso de las reacciones (i) y (v) sus efectos disipativos son despreciables dado que la resistencia que las describe es proporcional a la inversa de su corriente de intercambio, que al ser muy alta la hace tender a cero. Sumado a esto, hay que destacar que el modelo también predice la posición que ocupa cada resistencia, capacidad e inductancia en el circuito equivalente, que está relacionado a la causalidad generada entre los sucesivos procesos. Como se va a demostrar, este circuito es consistente con la existencia de un sistema de dos fases separadas por un medio.

Sin embargo, este modelo es ambiguo como consecuencia de una limitación propia de la electroquímica. En la electroquímica sólo se tiene la relación de la corriente de electrones a través del electrodo con el potencial. Esto hace que se desconozca, por ejemplo, qué especie conduce la corriente dentro de la película pasiva. Es claro que el transporte de cargas a través del óxido se realiza por un mecanismo de vacancias. Pero este mecanismo puede ser por migración de $A_{m/f}$ en la red de cationes (vacancias catiónicas) y/o intersticiales catiónicos; o por migración de O^{2-} (vacancias aniónicas) o ambos al mismo tiempo, o sea, no se conocen lo que se denominan los números de transporte de las especies dentro del óxido. Por lo tanto sólo se pueden hacer suposiciones, porque desde el punto de vista electroquímico estas dos

situaciones son en principio indistinguibles. La única forma de conocer los números de transporte en forma directa es realizar una experiencia complementaria a la electroquímica, como se suele hacer cuando se quiere conocer los números de transporte de los iones en soluciones salinas. Sin embargo, en algunos casos como el tratado en esta tesis, en forma indirecta se puede especular sobre el valor de los números de transporte a través del modelo teórico, estudiando la variación de un dado parámetro para diferentes estados estacionarios.

En este caso particular, conocer el número de transporte es importante desde el punto de vista del mecanismo de reacción para saber en qué parte espacial se da la reacción (iii) de disolución o formación del óxido. En el mecanismo que se propuso de las reacciones (i) a (v) se consideró que esta reacción se produce en la interfaz f/s. Esta consideración es la realizada por el modelo de Vetter y Gorn [32]; que tiene un cierto basamento experimental. Este modelo supone tácitamente que la corriente es transportada sólo por los cationes, lo que viene explicitado en la reacción (ii). Si fuera el O^{2-} que transportara toda la corriente (*i.e.*, número de transporte igual a uno) el óxido se formaría totalmente en la interfaz m/f y la reacción (ii) tendría que escribirse como:



En el caso de que la movilidad de uno u otro fuera distinta, el óxido se produciría en forma proporcional a los números de transporte en una u otra interfaz.

En este sentido, se quiere dejar en claro que los elementos de los diagramas de impedancia a partir del mecanismo son independientes del número de transporte. Sin embargo, los valores teóricos particulares de los elementos de un modelo dado sí son influenciados por éstos.

Se pueden hacer diferentes especulaciones sobre qué defecto transporta la carga en los óxidos pasivos en Al y Fe. Para el aluminio, algunos autores como Martin *et al.* [39] suponen que la corriente es sólo transportada por las vacancias de oxígeno, dado que la variación de la capacidad de alta frecuencia en función del potencial, sugieren un comportamiento semiconductor tipo N. Por lo tanto serían las vacancias de oxígeno el transportador de cargas por la película pasiva. Pero debe considerarse si es válida esta suposición obtenida de medidas de alta frecuencia, para las obtenidas a bajas frecuencias. A altas frecuencias el transporte de materia está “congelado” y sólo se pueden observar fenómenos relacionados con modos de rotación y vibración de los dipolos que conforman el óxido y se puede especular con el desplazamiento disipativo de sus cargas de un sitio electrónico a otro. Todos estos procesos están asociados a fenómenos de relajación de los dipolos que no están relacionados con los fenómenos del transporte de materia.

Por otro lado, el modelo de Vetter y Gorn para el hierro, que considera sólo el movimiento de los cationes por la película pasiva, supone que la reacción (i) tiene una corriente de intercambio muy alta y está controlada por el flujo a través del óxido que sería el paso limitante de la velocidad global del proceso (r.d.s, *rate determining step*). Esto supone que para una misma corriente la variación del potencial en la interfaz m/f es muy pequeña con respecto a la de la película pasiva f y a la de la interfaz f/s. Esto tiene sentido, considerando que tanto el Al como el Fe puros son muy inestables respecto a la oxidación del agua y con una pequeña variación del potencial se obtienen grandes corrientes. En el caso del hierro se puede bien suponer que es el Fe^{+3} el que se transporta por vacancias catiónicas. Lo que avala esta consideración son los cálculos realizados en el trabajo de Vetter y Gorn [32] y que a su vez es consistente con el análisis por saltos galvanostáticos [33,34] y potenciostáticos [40]. En el caso del Fe existen en la bibliografía suficientes artículos que confirman experimentalmente que la movilidad de los iones Fe es aún mayor debido a la pérdida de orden y que una parte considerable de los estados electrónicos se volverían localizados [41,42]. Heusler *et al.* [41] y Wagner [43] señalaron la importancia de esto para los estudios de pasivación en las películas pasivas amorfas, la movilidad de los iones Fe sería mucho mayor que en las espinelas puras debido a la pérdida de orden y una parte considerable de los estados electrónicos se localizarían, dando como resultado una interconvertibilidad considerable entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 . Wagner [43] enfatizó este punto particularmente en su análisis del comportamiento del hierro pasivo en soluciones ácidas y usó para el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la fórmula $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ con el fin de subrayar la similitud estructural y la existencia de óxidos con gran cantidad de defectos catiónicos.

En el caso del aluminio Davies *et al.* [44] midieron los números de transporte en aluminio y tantalio anodizados a altos voltajes (10 y 200 V) por medio de una experiencia complementaria con un trazador de ^{125}Xe . El resultado para el aluminio fue que en este caso la corriente se transporta mayormente por medio de la migración de O^{2-} (vacancias aniónicas). Sin embargo, no necesariamente sea éste el caso de las películas pasivas generadas a bajos potenciales en medios relativamente ácidos, como los estudiados en esta tesis. En el caso del anodizado del Al a altos potenciales el óxido que se genera suele tener una estructura cristalina con pocos defectos internos, a diferencia de los óxidos pasivos formados a bajo potencial que se considera que son poco cristalinos y que contienen una gran cantidad de defectos. En estos últimos, al tener la película pasiva un espesor tan fino, están continuamente renovándose y puede ser bastante probable que la corriente sea transportada por vacancias catiónicas. Sumado a esto, en medio ácido la reacción (v) está muy desplazada hacia la

formación de agua con lo que la concentración de $O_{f/s}^{2-}$ es muy deficiente promoviendo esto la formación de vacancias catiónicas dentro del óxido lo que aumenta el flujo de cationes dentro de la película pasiva. En definitiva no se pueden extrapolar los resultados de un sistema al otro, como si fueran equivalentes.

1.5.1.1.1 La capacidad y la inductancia de sistemas electroquímicos. Capacitores e inductancias distribuidas.

En la sección anterior se explicó que la variaciones de las concentraciones de $Al_{m/f}^{3+}$ y de $O_{f/s}^{2-}$ son las que generan la capacidad (Y_C , α_C) y la inductancia (Y_L , α_L) distribuidas, respectivamente. Sin embargo, el mecanismo planteado de cinco reacciones sólo predice capacidades e inductancias ideales, o sea α_C y α_L iguales a uno. Es claro que la aparición en el sistema de estos elementos distribuidos es consecuencia de un fenómeno que existe en el sistema pero que no está contemplado en el mecanismo. En lo que sigue se va a dar una explicación de este comportamiento y una justificación teórica.

Las capacidades e inductancias “ideales” en los sistemas electroquímicos tienen un carácter físico totalmente diferente al de los sistemas eléctricos, si bien eléctricamente se comportan en forma similar. Efectivamente, en los capacitores eléctricos es la carga eléctrica adsorbida sobre las caras del capacitor lo que acumula la energía del sistema, mientras que en el sistema electroquímico es la cantidad de moléculas neutras de una especie que se adsorbe sobre la superficie de la interfaz (2D) o fase (3D). Esta diferencia hace que los capacitores electroquímicos tengan capacidades dos o tres órdenes de magnitud mayor que la capacidad de la doble capa que se comporta como un capacitor eléctrico, acumulando cargas. En el caso de los capacitores eléctricos, como la doble capa, la acumulación de energía potencial es consecuencia del trabajo reversible coulombiano o electrostático entre las cargas. En el caso de los capacitores electroquímicos la acumulación de energía potencial proviene de la acumulación del proceso de adsorción reversible de un átomo o molécula a través de una reacción química a un único estado de mayor energía potencial. Sin embargo, la inductancia eléctrica acumula la energía como energía magnética, en cambio en la inductancia electroquímica la acumulación es por la adsorción de moléculas, al igual que el capacitor electroquímico. Si bien, desde el punto de vista eléctrico, estos dos tipos de elementos diferentes son indistinguibles, desde el punto de vista del desarrollo de modelos cinéticos la diferencia en el modo de acumular energía cobra gran importancia. Por esta razón nos parece apropiado llamar a estos capacitores e inductancias como pseudocapacitores y

seudoinductancias, con el fin de distinguirlos de los eléctricos. Si bien es una clasificación que no influye en sus características matemáticas, cobra importancia en la interpretación física, lo que en la bibliografía ha llevado a errores y confusiones importantes.

Las seudocapacidades y seudoinductancias se producen como consecuencia de la aparición de procesos faradaicos. Esto hace que siempre estén asociados a dos reacciones químicas. Existen varios procesos de dos reacciones que generan seudocapacidades o seudoinductancias, siendo el más relevante para este trabajo de tesis el de “dos reacciones consecutivas con un intermediario adsorbido” de Armstrong y Henderson [36], ya que se usará dos veces para explicar la aparición del capacitor y de la inductancia que se observan experimentalmente.

A diferencia de la impedancia de las resistencias que son siempre reales y disipativas, las impedancias de los capacitores e inductancias ideales son puramente imaginarias y por lo tanto son no disipativas, siendo iguales a:

$$Z_C(\omega) = -\frac{j}{\omega C}, \quad Z_L(\omega) = j\omega L \quad (1)$$

En general, en los sistemas electroquímicos no se observan capacidades puras sino que estos elementos vienen caracterizados por lo que se suele llamar un CPE (*Constant Phase Element*), cuya impedancia es igual a:

$$Z_{CPE}(\omega) = (j\omega)^{-\alpha} / Y_0 \quad \text{con} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2)$$

Este elemento, a diferencia de los capacitores ideales, presenta una parte real y una imaginaria:

$$\text{Re}(Z_{CPE}(\omega)) = \cos(\alpha\pi/2) / \omega Y_0, \quad \text{Im}(Z_{CPE}(\omega)) = \text{sen}(\alpha\pi/2) / \omega Y_0 \quad (3)$$

El cociente entre la parte imaginaria y la real es igual a la fase que es independiente de la frecuencia de allí su nombre de *Constant Phase Element*.

Como se dijo anteriormente los procesos disipativos están siempre asociados a reacciones químicas, con lo cual la parte real del CPE está asociada a reacciones químicas que no se tienen en cuenta en el desarrollo de los modelos y que están relacionadas a reacciones químicas con las concentraciones de $\text{Al}_{m/f}^{3+}$ y de $\text{O}_{f/s}^{2-}$. Estas reacciones son procesos de relajación internos de estas especies, relacionados ya no a un único estado, sino a diferentes estados energéticos y su interconversión. Esto da cuenta de que el sistema es mucho más complejo que una simple adsorción monoenergética de la especie. La justificación teórica de

esto fue realizada por Meixner *et al.* [45,46] quienes demostraron que: “en el caso de una variación armónica de las variables de estado, la presencia de transformaciones internas se expresa simplemente con que los coeficientes termodinámicos se vuelven funciones complejas de la frecuencia sin que haya que tenerlos en cuenta explícitamente”. No se va a entrar en detalle de la razón por la cual la impedancia relacionada con estos procesos internos es descrita por la ec. (2), lo único que se remarca es que los procesos internos de relajación están asociados a procesos de difusión de la especie a través de transformaciones químicas en coordenadas espaciales o energéticas, asociados a operadores integrales o compactos que suelen tener la propiedad de autosimilaridad como los fractales. El caso que tiene una solución analítica es el del transporte de materia por una coordenada espacial que da como resultado la impedancia de Warburg y que se corresponde con una línea de transmisión capacitiva cuyo valor de α es $1/2$. En la Fig. 1.6 se presenta el circuito equivalente de su linealización. En el caso de la inductancia distribuida se tiene el mismo carácter y también puede ser representada por una impedancia igual a:

$$Z_{Ldis}(\omega) = (j\omega)^\beta Y_0 \quad \text{con} \quad 0 < \beta < 1 \quad (4)$$

La existencia de esta impedancia de una inductancia distribuida fue desarrollada y demostrada matemáticamente para el caso $\beta=1/2$ en nuestro grupo de trabajo de corrosión aplicada [47]. Esta impedancia permite ajustar los diagramas de impedancia en aluminio y hierro, y aún no existe en los softwares comerciales.

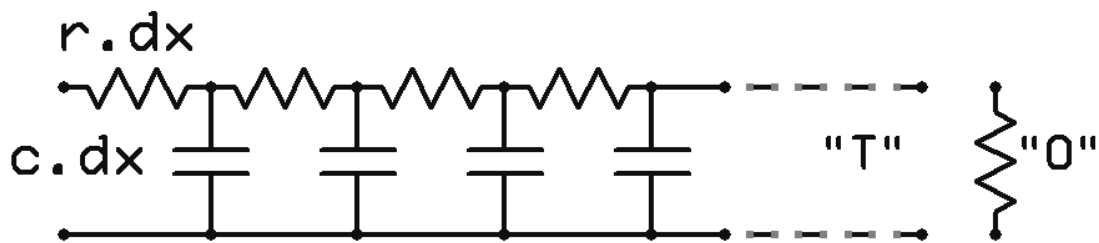


Fig. 1.6 Línea de transmisión resistivo-capacitiva que describe el comportamiento de un proceso de difusión semi-infinito. Con una resistencia final un sistema transmisivo “O”, típico de la difusión en condiciones permeables. Sin una resistencia final un Sistema reflectivo “T”. Al infinito una impedancia de Warburg a 45° .

En la próxima Sección se presentarán las propiedades de la capa de óxido en el aluminio que se desarrolla sobre la capa pasiva en distintas condiciones, que suele ser bastante compleja con la aparición de diferentes tipos de óxidos e hidróxidos con estabilidades y propiedades de transporte diferentes.

1.5.2 Propiedades de la capa de óxido en el aluminio

Cuando la capa de óxido amorfo (alúmina) formada inicialmente al aire, se pone en contacto con agua o soluciones acuosas a potencial de circuito abierto (E_{CA}), se hidrata y se forma un compuesto denominado boehmita: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, que también suele expresarse como oxi-hidróxido de aluminio: $\text{AlO}(\text{OH})$ [35]. Según Alwitt [48] la parte externa de esa capa de óxido es muy porosa, mientras que la capa interna en contacto con el metal es más compacta y suele denominarse capa barrera. Un segundo proceso de hidratación, para temperaturas menores a 80°C aproximadamente, da lugar a la formación de bayerita cristalina ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sobre la superficie de la capa compacta de boehmita. Este compuesto también puede expresarse como hidróxido de aluminio: $\text{Al}(\text{OH})_3$. Luego la bayerita puede transformar a otra variedad más estable denominada hydrargilita (o gibbsita): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [35]. En un informe de ALCOA (*Aluminum Company of America*), se menciona además otra fase del óxido trihidratado, llamada nordstrandita [26]. Por encima de 80°C , la boehmita es el único producto de la reacción. De acuerdo al proceso descrito, el óxido crecido en aluminio en soluciones acuosas a temperatura ambiente, estaría formado por una doble capa: una capa barrera amorfa y adherente, en contacto con el metal y, sobre ella, otra capa cristalina de mayor espesor, porosa y por lo tanto más susceptible a la corrosión, correspondiente a bayerita [49,50]. En la Tabla 1.7 se resumen las distintas variedades de los óxidos e hidróxidos de aluminio mencionados.

Tabla 1.7 Nomenclatura y fórmula de los óxidos e hidróxidos de aluminio. Adaptado de ref. [35].

Nombre	Composición	Fórmula	Sistema cristalino
Hydrargilita (o Gibbsita)	Óxido de aluminio trihidratado	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínico
Bayerita	Óxido de aluminio trihidratado	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínico
Boehmita	Óxido de aluminio monohidratado	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{AlO}(\text{OH})$	Triclínico
Corindón	Óxido de aluminio anhidro.	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal

Los varios hidratos que se forman durante el proceso descrito anteriormente, van aumentando su estabilidad en el orden: boehmita-bayerita-hydrargilita. Además, van cambiando sus propiedades, en particular su solubilidad en ácidos, bases o agua pura. En el gráfico de la Fig. 1.7 se representa la influencia del pH en la solubilidad de los compuestos

mencionados. Se observa que las distintas variedades de óxido y óxidos hidratados tienen una solubilidad mínima a $\text{pH} \sim 5$ [35].

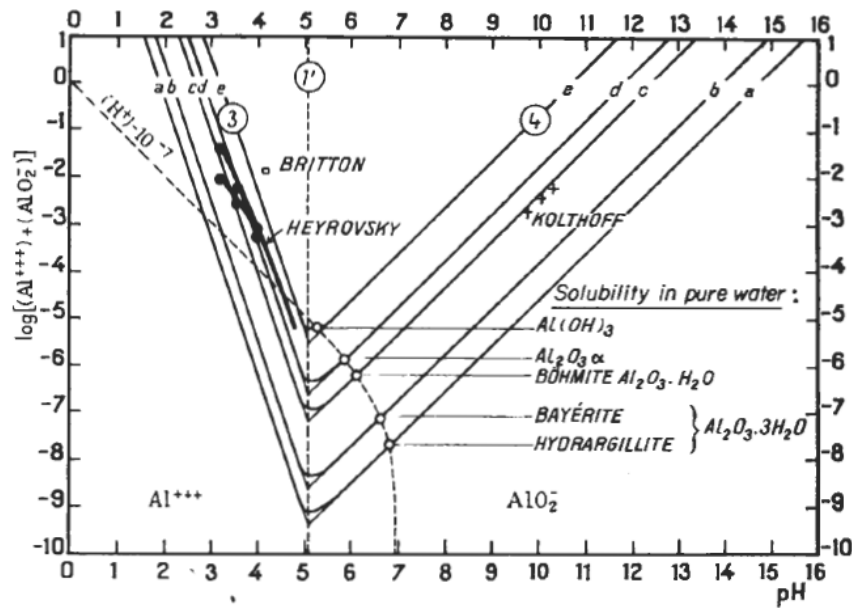
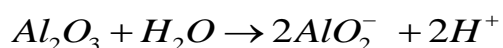
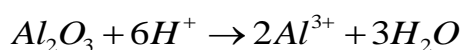


Fig. 1.7 Solubilidad del Al_2O_3 y sus hidratos en función del pH a 25°C [35].

Deltombe *et al.* [35] estudiaron las condiciones termodinámicas teóricas bajo las cuales se desarrolla la capa de óxido en aluminio en soluciones acuosas, y desarrollaron el diagrama de equilibrio pH-E correspondiente a 25°C , considerando la formación de la fase hidrargilita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1.8). En el estudio no se contempló la presencia de agentes complejantes o compuestos que formen sales solubles con aluminio. De acuerdo al diagrama, la hidrargilita es estable sólo en el rango de pH 4 – 9, es decir que el aluminio se encuentra pasivo en ese intervalo de pH . Los límites del rango de pasividad dependen de la temperatura, de la forma del óxido presente, y de los valores de concentración de aluminio en solución que se tomaron para realizar los cálculos para el diagrama.

A valores de pH menores a 4 o mayores a 9, el óxido de aluminio se disuelve produciendo Al^{3+} o AlO_2^- (ion aluminato) respectivamente [26], según las reacciones:



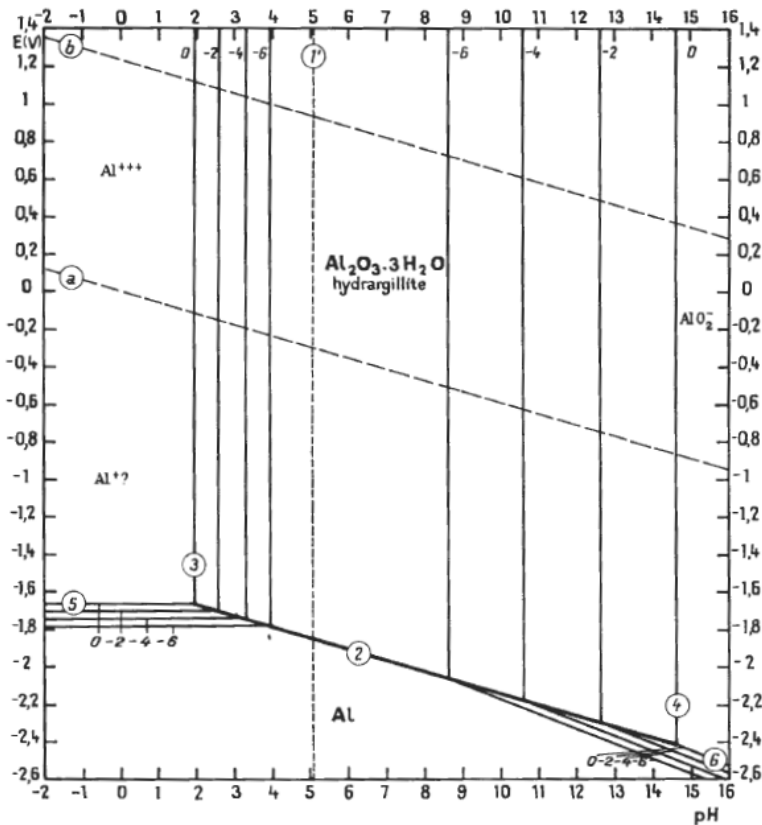


Fig. 1.8 Diagrama pH-potencial para aluminio en agua a 25°C [35].

1.5.3 Cinética de corrosión a largo plazo en aluminio y sus aleaciones

La cinética de crecimiento de óxido en aluminio y sus aleaciones para distintas condiciones (temperatura, tiempo de exposición y soluciones) ha sido estudiada aproximadamente desde la década de 1940 [51]. Con respecto a este trabajo de tesis, es relevante conocer la bibliografía disponible sobre los mecanismos de crecimiento de óxido en aleaciones de aluminio en agua desmineralizada o en soluciones de baja conductividad a temperaturas cercanas a la ambiente, y para largos tiempos de exposición.

Hart [29] estudió la cinética de crecimiento de óxido en aluminio 99,995 % en agua de alta pureza saturada con oxígeno, a temperaturas de 20 hasta 80°C, midiendo aumento de peso/área vs. tiempo. Este autor encontró que la cinética a 20°C puede ser modelada por una función sigmoidea y que el aumento de peso/área alcanza un valor límite de $\sim 130 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ a los 20 días de inmersión. También propone que la película de óxido se desarrolla en tres etapas, dando lugar a tres capas: óxido amorfo – boehmita – bayerita cristalina. Vedder y Vermilyea [28] estudiaron la cinética de aluminio 99,99% en agua a temperaturas de: 50, 70 y 100°C y plantearon un mecanismo semejante al de Hart. Además, los autores sugirieron cuáles son las reacciones químicas limitantes en cada una de las etapas.

Thomas y Ondrejcin [51] recopilaron los datos disponibles de cinética de corrosión de aluminio 99,99% en agua destilada e informaron que, a excepción del trabajo de Hart, en los demás trabajos se utilizaron temperaturas de entre 40 y 100°C, y tiempos de exposición de entre una hora y dos semanas, y que por lo tanto, los datos disponibles son insuficientes para estimar espesores de óxido en aluminio de alta pureza a largo plazo a temperaturas menores a 40°C. Con respecto a las aleaciones de aluminio, la mayoría de los datos de cinética disponibles corresponden a trabajos en la aleación AA1100 para tiempos de 45 días de exposición en agua destilada a temperaturas entre 50 y 95°C [51].

1.5.4 Corrosión localizada

1.5.4.1 Picado

El picado (o *pitting*) es una forma de corrosión localizada que se presenta casi exclusivamente en metales y aleaciones que están en su estado pasivo, con muy buena resistencia a la corrosión generalizada. Ocurre con mayor frecuencia en aleaciones de importancia tecnológica como aleaciones base hierro o base níquel, y aleaciones de aluminio [52]. El picado se observa como un ataque muy intenso en áreas pequeñas, del orden del mm², en tanto que el resto de la superficie del metal permanece pasivo. La velocidad de disolución del metal en la picadura puede ser de hasta 10⁶ veces mayor que en el resto de la superficie. Según la literatura se encuentran tres tipos diferentes de picado: depasivación química, depasivación electroquímica y figuras de corrosión [30]. La forma más común y la más relevante desde el punto de vista práctico es la depasivación electroquímica.

Este tipo de picado se caracteriza por tener asociado un potencial crítico por encima del cual se produce el ataque, denominado potencial de picado (E_p). Una condición necesaria para que ocurra el picado es que el medio contenga un anión agresivo. Para aluminio y sus aleaciones se ha encontrado picado en presencia de cloruro, bromuro, ioduro, perclorato, nitrato y tiocianatos [30]. El cloruro, además de ser el más frecuente en condiciones de servicio, es el más agresivo para el aluminio, siendo el menos agresivo el ioduro [52]. Esta forma de picado aparece como resultado de una acidificación localizada en la interfase metal-solución [30].

La determinación precisa del E_p en aluminio de 99,99% de pureza la realizó por primera vez Kaesche [53] utilizando técnicas potencioestáticas y galvanostáticas. Este autor encontró que el potencial por encima del cual el aluminio sufre corrosión por picado en solución desaireada de NaCl 0,5 M es $-0,46 V_{ENH}$, y que ese valor es independiente del pH en el

intervalo 2–11. Posteriormente, varios autores midieron el E_p en aluminio de alta pureza (99,99% – 99,999%) mediante diferentes técnicas en soluciones desaireadas de cloruro de concentraciones entre 0,01-10 M [54–58] y encontraron que el E_p sigue una relación con la concentración de cloruro del tipo $E_p = A - B \log [Cl^-]$, siendo A y B constantes. La pendiente B depende de varios factores: la composición del electrolito soporte, la técnica de medición y la naturaleza del metal o aleación [52]. Se encontró que los valores de B obtenidos por técnicas potenciodinámicas son mayores que los obtenidos por técnicas potencioestáticas [59]. La disminución del E_p con el aumento de la concentración de anión agresivo se ha observado prácticamente en todos los metales en solución de distintos aniones agresivos [59].

En aleaciones de aluminio, el picado se ha estudiado principalmente en relación a sus aplicaciones en ambientes agresivos, es decir, soluciones con alta concentración de cloruro y a altas temperaturas, o en presencia de inhibidores [60–62]. Por el contrario, existe escasa bibliografía acerca del picado en aleaciones de aluminio en soluciones diluidas de cloruro. Además en el caso del aluminio, a diferencia de otros metales, no se conoce una concentración umbral de cloruro para que ocurra picado [60].

En general, los valores de E_p dependen de diferentes variables: composición de la solución, temperatura, tratamiento superficial, la agitación de la solución y la técnica de medición [52]. En el caso del aluminio puro, sin embargo, se encontró que en soluciones desaireadas de NaCl, dicho valor es independiente de la agitación [53,63], del tratamiento superficial y del espesor del film de óxido previamente formado [63]. Los valores de E_p recopilados por Nisancioglu y Holtan [63] para aluminio de 99,53% de pureza obtenidos en solución de NaCl 3% a una temperatura de 30°C en soluciones aireadas y desaireadas muestran además que la presencia de oxígeno en la solución no influye en el resultado.

El método utilizado para determinar el potencial de picado también influye en el valor obtenido. En el caso del aluminio, el E_p ha sido determinado por diferentes técnicas: método estacionario [54,58,64], método de interrupción mecánica de la película pasiva o “raspado” [64], trazado de curvas corriente vs. tiempo a potencial constante [54] y métodos potenciodinámicos [55–57]. De acuerdo a la bibliografía, los métodos estacionarios proporcionan valores de potencial más activos y más precisos, mientras que las técnicas de barrido muestran bastante dispersión y son más útiles para fines comparativos [59,63,66].

Según Shibata y Takeyama [67] la dispersión en los valores de potencial, es decir la baja reproducibilidad, se atribuye a veces a una mala calidad en la preparación superficial de las muestras. Sin embargo, tomando mayores precauciones en la preparación, no se logra disminuir la dispersión. Este hecho sugiere que las variaciones aleatorias de los resultados

experimentales son intrínsecas al fenómeno de corrosión por picado, y por lo tanto deben ser analizadas desde un punto de vista estadístico. Asimismo, la norma ASTM-G16 [68] menciona que los resultados de los ensayos de corrosión muestran mayor dispersión que los de otro tipo de ensayos debido a varios factores, incluyendo el hecho de que una mínima concentración de impurezas tiene una gran influencia en el control de las velocidades de los procesos de corrosión. En este sentido, varios autores han encontrado que tanto los potenciales de picado (E_P) como los potenciales de corrosión (E_{CA}) siguen distribuciones estadísticas, por ejemplo en las aleaciones AISI 304, aleaciones Fe-Cr-Ni, AA2024, en aluminio de alta pureza, en titanio y en aleaciones de base aluminio amorfas [69]. Por lo tanto, se recomienda el uso de técnicas estadísticas para analizar los resultados obtenidos en ensayos en donde se miden E_P o E_{CA} . En particular, el análisis estadístico es útil para determinar si las diferencias entre los valores de E_P o E_{CA} obtenidos variando las condiciones de un ensayo son significativas o se pueden atribuir a errores experimentales [67–69].

1.5.4.2 Efecto de las partículas de segundas fases en la corrosión localizada de aleaciones de aluminio

En aleaciones de aluminio se ha observado que algunos intermetálicos influyen en ciertos fenómenos de corrosión localizada. Según Smialowska [60] el comportamiento de dichos intermetálicos depende principalmente de la diferencia de potencial entre la partícula y la matriz en una determinada solución. Yasakau *et al.* [4] denominan este proceso “corrosión microgalvánica”. La nobleza relativa de los intermetálicos depende de su composición química, siendo por ejemplo las partículas con hierro y cobre más nobles que la matriz de aluminio y mostrando por lo tanto un comportamiento catódico. Buchheit [70] recopiló los potenciales de corrosión de varias fases intermetálicas presentes en aleaciones de aluminio, principalmente en soluciones de NaCl, y estableció que el valor de dichos potenciales puede utilizarse para predecir la formación y el comportamiento de la microcelda galvánica. Sin embargo, algunos autores [4,71,72] consideran que el concepto tradicional de comportamiento noble o activo de cada elemento no es suficiente para describir el mecanismo de corrosión.

Existen numerosos trabajos acerca del comportamiento de intermetálicos ricos en cobre en aleaciones de la serie 2xxx [4,72], o fases ricas en hierro usualmente presentes en las aleaciones de las series 1xxx, 5xxx, 6xxx y 7xxx. Nisancioglu estudió el comportamiento electroquímico de las partículas Al_3Fe y Al-Fe-Si en solución de NaOH 0,1 N desaireada a

25°C [71]. Según este autor, las partículas ricas en hierro actúan como cátodos para la reacción de reducción del oxígeno e hidrógeno provocando un aumento localizado del pH, y en consecuencia se produce la disolución del aluminio alrededor de las partículas de Al_3Fe . Büchler *et al.* [73], mediante mediciones de microscopía de fluorescencia, detectaron zonas en donde aumentaba el pH alrededor de los intermetálicos catódicos en AA6061 expuestas a KCl 0,1 M. Park *et al.* [74] desarrollaron un microelectrodo para medir el pH alrededor de una partícula de Al_3Fe incluida en una matriz de AA6061 en solución aireada de NaCl 0,6 M (pH=6), obteniendo un valor de pH=9,5. La cavidad creada en la matriz como consecuencia de la disolución alrededor de la partícula catódica, se conoce como ataque alcalino o *alkaline pitting*. Büchler *et al.* [73] encontraron ataque alcalino en la AA6061 en ensayos de 20 min de inmersión en solución aireada de cloruro 0,1 M. También se estudió este tipo de corrosión en la AA5083 en solución de NaCl 3,5% alrededor de partículas de $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe,Cr})$ [75], y en la aleación AA5052 en ensayos de inmersión en solución aireada de Na_2SO_4 0,5M [77]. El ataque alcalino también ha sido estudiado en relación a partículas ricas en Cu y Fe en aleaciones de la serie 7xxx [72,77].

Huang *et al.* [78] estudiaron el efecto del ataque alcalino en la corrosión de placas de elementos combustibles de AA6061. Estos autores encontraron que en las primeras instancias de la corrosión, se genera una trinchera alrededor de las partículas ricas en hierro, y eventualmente si el proceso corrosivo continúa, la partícula se desprende pero siempre mantiene su carácter catódico. Los autores calcularon que, debido al ataque alcalino, por cada kg de aleación AA6061 se pueden desprender 11,5 g de hierro con un volumen de $3,2 \text{ cm}^3$. Esas partículas son arrastradas por el fluido refrigerante y podrían llegar a ocluir filtros en los sistemas de recirculación.

Con respecto a los precipitados con magnesio, tales como Mg_2Si y MgZn_2 , basándose en su potencial de corrosión en solución de NaCl, Buchheit [70] estableció que son anódicos con respecto a la matriz de aluminio. En las aleaciones AA2024 y AA6061, Alodan y Smyrl [79] informaron un resultado similar en ensayos de inmersión en KCl 0,1 M de pH 4, ya que encontraron que las inclusiones ricas en magnesio tienen potenciales de corrosión más negativos que la matriz en la etapa inicial de inmersión. En la aleación AA7075-T6, Andreatta *et al.* [77] encontraron que los intermetálicos del tipo MgZn_2 son anódicos con respecto a la matriz y se disuelven preferencialmente, al igual que en partículas ricas en Mg en la AA2024 en solución ácida (pH=4) de KCl 0,1 M [79].

En la aleación AA6061 utilizada en la fabricación de las placas para elementos combustibles de reactores experimentales en Argentina, se realizó una caracterización de los

intermetálicos mediante observación por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis dispersivo en energía (EDS, por sus siglas en inglés) [80]. Para identificar las partículas con hierro se utilizó el análisis semicuantitativo obtenido mediante EDS, y se tomaron como referencia los rangos de composición para cada tipo de partículas de segundas fases informados por Raynor y Rivlin [81], encontrándose los siguientes intermetálicos: Al_3Fe , $\alpha\text{-(Fe,Cr,Mn)}_3\text{SiAl}_{12}$, $\beta\text{-(Fe,Cr,Mn)}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ y $\pi\text{-(Fe,Cr,Mn)Mg}_3\text{Si}_6\text{Al}_8$. Además se identificaron los precipitados Mg_2Si , Si y TiAl_3 . En dicha aleación se realizaron ensayos de inmersión en agua de alta pureza ($\kappa=1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; pH 5,5) a temperatura ambiente. Luego de cuatro horas de exposición al agua se detectó ataque alcalino alrededor de los intermetálicos Al_3Fe , $\alpha\text{-(Fe,Cr,Mn)}_3\text{Si Al}_{12}$ y $\beta\text{-(Fe,Cr,Mn)}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$.

Al estudiar el ataque alcalino a tiempos de inmersión mayores, el óxido reprecipitado dificulta la observación de la superficie. Por esta razón, Rodríguez [82] realizó ensayos de inmersión en solución aireada de citrato de sodio (pH 7; $\kappa=114 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), el cual actúa como complejante de los óxidos e hidróxidos de aluminio. Luego de 35 días de inmersión, también se pudo detectar el ataque alcalino en la AA6061.

Rodríguez *et al.* [80] confirmaron también que los precipitados de Mg_2Si en la AA6061 sufrieron disolución selectiva de magnesio luego de 20 días de inmersión en agua de alta pureza.

1.5.4.3 Picado y ataque alcalino

Algunos autores hacen la distinción entre distintos tipos de corrosión localizada en aleaciones de aluminio, informando que encuentran dos tipos de ataque con morfologías distintas: cristalográfica y hemisférica [62,83]. Cabe aclarar que los autores denominan hemisférica a la cavidad formada por el ataque alcalino, lo que no debe confundirse con la picadura hemisférica de fondo pulido que se produce en aluminio en solución de nitrato [30]. En muchos de los trabajos publicados puede resultar confuso el hecho de que se denomina “picado” a la disolución de la matriz alrededor de las partículas catódicas a potencial a circuito abierto (E_{CA}) [77,84]. A lo largo de este trabajo de tesis, se reservará el término “picado” para describir la corrosión localizada que ocurre cuando se polariza anódicamente la aleación en una solución con un anión agresivo, y se alcanza el E_p . En presencia del ion agresivo cloruro, la morfología característica de este tipo de picado es un ataque cristalográfico, observándose en el interior de las picaduras los planos de la familia

{100} [30,86]. La disolución de la matriz a E_{CA} debida a la alcalinización alrededor de partículas catódicas, se denominará “ataque alcalino”.

En este sentido, picado y ataque alcalino son dos tipos de corrosión localizada con mecanismos y morfologías diferentes pero que podrían estar relacionados. Según Smialowska [60] las “picaduras” por ataque alcalino ocurren a potenciales por debajo del potencial de picado y luego se repasivan, pero el óxido que se forma resulta más débil que la capa pasivante original y, por lo tanto, sería susceptible a la nucleación de futuras picaduras. Esta autora menciona que es necesario continuar investigando este tema para determinar si esta suposición es correcta. Con respecto al ataque alcalino, Frankel [83] señala que resulta difícil entender cómo una cavidad iniciada por una disolución alcalina se convierta en un sitio ácido. Este autor está de acuerdo con la teoría de que una fisura pre-existente o un defecto en el borde entre el intermetálico y la matriz podrían facilitar la iniciación de ataque por picado en la interfase. Ambat *et al.* [84] estudiaron el efecto de partículas intermetálicas ricas en hierro en la corrosión de aleaciones modelo Al-Fe (composición de hierro entre 0,04 y 0,42 % p/p). Sus resultados experimentales muestran que un aumento en el número de partículas de Al_3Fe aumenta la reactividad catódica de la superficie, incrementando así el potencial a circuito abierto (E_{CA}). Pero con respecto al potencial de picado (E_P), los autores informan que un aumento en el número de partículas no causa un cambio significativo en el E_P . Blanc y Mankowski [86] estudiaron la susceptibilidad al picado de la aleación AA6056 en soluciones diluidas de cloruro entre 0,001 M y 0,1 M, e informaron que la aleación es más susceptible al picado que el aluminio 99,99%. De acuerdo a dichos autores esto se atribuye al hecho de que el film pasivo en la superficie de la AA6056 es más heterogéneo debido a la presencia de los intermetálicos. Sin embargo, ya que observaron picado tanto en la matriz como en los alrededores de las partículas, los autores concluyeron que las partículas no son sitios preferenciales para el picado.

Según Yasakau *et al.* [4] se ha estudiado en detalle el efecto en la corrosión de las partículas catódicas de la fase Al_2MgCu en aleaciones de la serie 2xxx, en particular en la AA2024. La influencia de otros intermetálicos en la corrosión de esta aleación no está completamente clara. Con respecto a otras aleaciones de aluminio, hay menos información disponible, y sigue siendo un área activa de investigación. Según Zhu *et al.* [72] el efecto de los intermetálicos en la aparición de picado estable o metaestable aún no está comprendido completamente.

De lo anterior se concluye que aún existen discrepancias en la bibliografía acerca de la influencia de los intermetálicos catódicos en los distintos fenómenos de corrosión localizada

que se presentan en aleaciones de aluminio, y es necesario continuar la investigación en el área. Además, sería necesario encontrar algún método que permita cuantificar el efecto de las partículas de intermetálicos en el comportamiento al picado de la AA6061.

1.5.5 Otros tipos de corrosión

Otros tipos de corrosión a considerar en las aleaciones de aluminio son: corrosión intergranular, corrosión bajo tensión, corrosión por exfoliación, corrosión fatiga, corrosión-erosión, corrosión filiforme y corrosión inducida por microorganismos.

Tanto la corrosión intergranular como la corrosión bajo tensión se dan mayormente en aleaciones con cobre en su composición, como las series 2xxx, 5xxx y 7xxx. La corrosión filiforme ocurre especialmente en aluminio con recubrimientos orgánicos. La expresión “corrosión inducida por microorganismos” o MIC (por sus siglas en inglés) se refieren a la influencia de los microorganismos adheridos a superficies formando *biofilms*, en los procesos de corrosión de metales. Este fenómeno no implica la existencia de nuevos mecanismos de corrosión, sino que integra el rol de los microorganismos en los fenómenos de corrosión [87].

Uno de los informes del Programa de Monitoreo de la OIEA [10] menciona que en todos los sitios de almacenamiento existe una determinada concentración de microorganismos, la cual disminuye al aumentar la calidad del agua. Debido a esto, se consideró la posibilidad de existencia de MIC causada por la formación de un *biofilm* sobre la superficie de los ECG de aluminio. En 1998, se decidió estudiar este fenómeno en piletas de almacenamiento existentes en el sitio SRS [10]. Para ello se colocaron cupones de aleaciones de aluminio, observándose la aparición de *biofilm* a los 21 días de inmersión y su engrosamiento al cabo de un año. El análisis de la matriz debajo del *biofilm* reveló la ausencia de ataque localizado. En este estudio se concluyó que la adherencia de bacterias y hongos a la superficie metálica puede generar un medio acuoso que favorezca los mecanismos clásicos de disolución del aluminio, como por ejemplo variaciones en el pH. Por otra parte, se halló que la mejora en la calidad del agua disminuía la concentración de bacterias.

1.6 Objetivos del trabajo de Tesis

Objetivo general:

Considerando lo expuesto anteriormente, el principal objetivo de este trabajo de tesis fue estudiar la corrosión de las aleaciones de aluminio AA6061, AA5083 y AA5052 durante su exposición en agua desmineralizada a temperatura ambiente, con énfasis en la AA6061. La elección de las aleaciones está fundamentada en que la AA6061 es la utilizada para la fabricación de EECC para reactores experimentales en Argentina. Por otra parte, tanto la AA6061 como las AA5083 y AA5052 han sido utilizadas en la construcción de estructuras en la pileta de almacenamiento de ECG en la instalación FACIRI, la cual es la más importante en cuanto al volumen de combustibles almacenados en la actualidad en Argentina.

El comportamiento de las aleaciones se estudió principalmente en agua y en soluciones diluidas de cloruro, el principal contaminante en las piletas de almacenamiento, poniendo especial énfasis en investigar la influencia de los intermetálicos en los procesos de corrosión. El conocimiento de dichos procesos permitirá optimizar las condiciones de almacenamiento de manera de prevenir y evitar la degradación de los materiales en las instalaciones, con la consecuente contaminación en los sitios.

Además, teniendo en cuenta que Argentina tiene previsto el almacenamiento en húmedo de ECG como mínimo hasta el año 2060, se espera que los resultados del presente trabajo puedan ser utilizados para predecir el comportamiento de las aleaciones a largo plazo en los distintos sitios de almacenamiento y, además, que constituyan una base de conocimientos sobre materiales para el diseño y construcción de otras instalaciones en el futuro.

Objetivos específicos:

- Estudiar el comportamiento de las partículas de segundas fases en la corrosión de la AA6061 en agua de muy alta pureza y en soluciones de cloruro de baja conductividad a temperatura ambiente.

- Estudiar la cinética de corrosión a largo plazo de las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 en agua y en soluciones de baja conductividad en condiciones que simulan un sitio de almacenamiento de combustibles gastados.
- Estudiar el efecto de los intermetálicos catódicos en la corrosión localizada de la aleación AA6061 en solución diluida de NaCl, aplicando herramientas estadísticas estandarizadas.
- Estudiar el mecanismo de la formación del óxido pasivo en la aleación AA6061 en soluciones reguladoras de pH~6 mediante la aplicación de la técnica de EIS.
- Recibir capacitación y entrenamiento en la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), tanto en el diseño de los ensayos y operación del equipamiento involucrado como en la correcta interpretación de los resultados obtenidos.

CAPITULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales utilizados

En este trabajo de tesis se estudió el comportamiento de tres aleaciones de aluminio: AA5052, AA5083 y AA6061 con énfasis en esta última. Con fines comparativos, también se realizaron ensayos en aluminio de 99,999% de pureza.

2.1.1 Aleaciones de aluminio

En la siguiente Tabla se detalla la composición de las aleaciones de aluminio utilizadas.

Tabla 2.1 Composición de las aleaciones de aluminio (1: según datos ECRI; 2: según proveedor ORMETAL)

Aleación	Aleantes (% p/p)									Al
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	otros	
AA6061 (1)	0,4- 0,8	0,7 max	0,15- 0,4	0,15 max	0,8-1,2	0,04- 0,35	---	0,15 max	0,15 tot	bal
AA5052 (2)	0,25 max	0,4 max	0,1 max	0,10 max	2,2-2,8	0,15- 0,35	0,10 max	---	0,15 tot	bal
AA5083 (2)	0,4 max	0,4 max	0,1 max	0,4-1	4-4,9	0,05- 0,25	0,25 max	0,15 max	0,15 tot	bal

Las probetas de aleación AA6061 empleadas en este trabajo provienen de remanentes (libres de material físil) de la fabricación de placas para EECC fabricadas en la planta ECRI según el proceso descrito en la Sección 1.4.1.1. En la Fig. 2.1 se muestra esquemáticamente la zona de extracción de las probetas.

En un trabajo previo se realizó la caracterización de las partículas de segundas fases presentes en la AA6061 utilizada en la planta ECRI, y se identificaron las siguientes: Al_3Fe , $\alpha\text{-(Fe,Cr,Mn)}_3\text{SiAl}_{12}$, $\beta\text{-(Fe,Cr,Mn)}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$, $\pi\text{-(Fe,Cr,Mn)Mg}_3\text{Si}_6\text{Al}_8$, Mg_2Si , Si , y TiAl_3 [80].

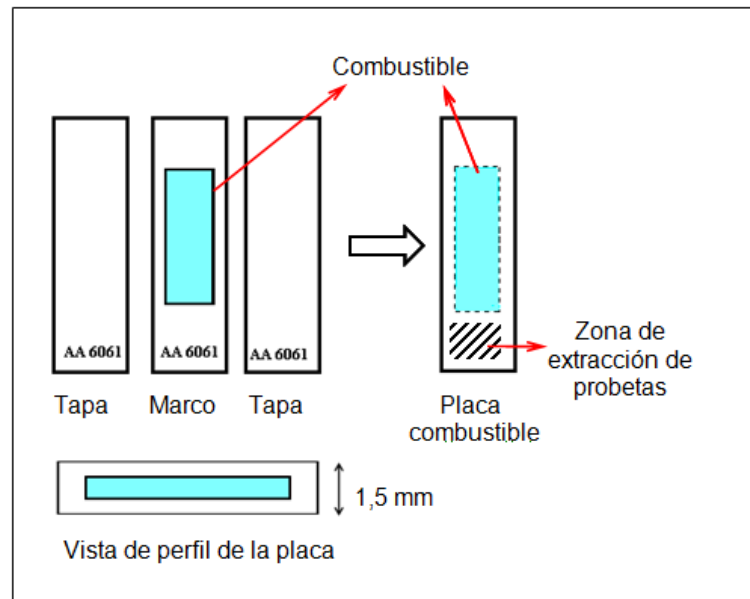


Fig. 2.1 Esquema obtención de las placas combustibles mostrando la zona de extracción de probetas.

Como consecuencia del proceso de fabricación de las placas del EC, resultan diferencias en el tamaño y la distribución de las partículas de segundas fases. Se observa que las partículas son de menor tamaño en la zona de la tapa que en la zona del marco. La micrografía óptica de la Fig. 2.2 corresponde a la sección transversal de una muestra de AA6061 pulida a espejo, en donde pueden apreciarse las diferencias en la distribución y el tamaño de las partículas [80].

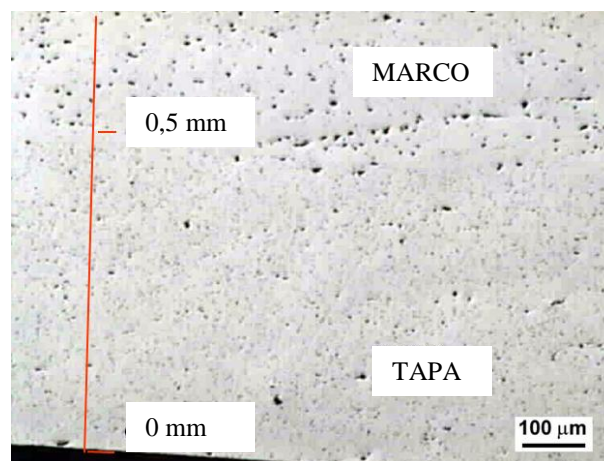


Fig. 2.2 Imagen de Microscopía Óptica de la sección transversal de una placa del elemento combustible fabricado en AA6061. Tomado de ref. [80].

Para la obtención de las probetas de AA5052 y AA5083 se utilizaron recortes de chapas de una pulgada de espesor, provenientes de la fabricación de partes estructurales de la instalación FACIRI.

2.1.2 Aluminio de alta pureza

Para todos los ensayos realizados en aluminio 99,999% de pureza (en adelante denominado Al5N) se cortaron probetas de una placa de 2 mm de espesor de Goodfellow®. El análisis de impurezas en este material se detalla en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición del aluminio 99,999%, valores en ppm (según proveedor Goodfellow)

Aluminio	matriz	Indio	< 0,5
Antimonio	< 0,8	Lantano	< 0,5
Arsénico	< 0,5	Magnesio	< 0,8
Azufre	< 1	Níquel	< 0,5
Bismuto	< 0,5	Paladio	< 1
Cerio	< 0,7	Plata	< 0,5
Cesio	< 0,5	Platino	< 1
Cobre	< 1	Plomo	< 0,5
Estaño	< 0,5	Silicio	< 1
Fosforo	< 3	Tungsteno	< 0,5
Germanio	< 1	Vanadio	< 1
Hierro	< 0,7	Zinc	< 0,5

2.2 Preparación de las probetas

Para la mayoría de los ensayos, tanto para la AA6061 como para las aleaciones de la serie 5xxx y el Al5N, partiendo de los materiales base se cortaron probetas rectangulares de aproximadamente (10x20x1,5) mm³. A las probetas se les perforó un agujero de ~2 mm de diámetro, para pasar un cable para contacto eléctrico para las mediciones electroquímicas o bien para colocar un alambre de aluminio para los ensayos de inmersión.

Únicamente para las mediciones de EIS se utilizaron probetas de AA6061 cilíndricas de 5 mm de diámetro y 15 mm de longitud también provistas por la planta ECRI.

En los casos particulares en que se utilizaron probetas con distinta geometría a las anteriores, se mencionará en cada sección.

2.2.1 Pulido de probetas rectangulares de AA6061, AA5052 y AA5083

El tratamiento superficial de las probetas de AA6061, AA5052 y AA5083 consistió en un desbastado y pulido. Se utilizó papel esmeril (carburo de silicio) de grano 400 y 600 sucesivamente, aplicados en disco. Luego se pasó a papel 1000 y 1500 aplicados en forma manual, utilizándose agua como lubricante en el caso del papel 1000. Para finalizar se pulió en paño con pasta de diamante de 3 μm hasta obtener una superficie espejada. Según Alodan y Smyrl [79] y Andreatta *et al.* [77], la fase Mg_2Si se disuelve durante el pulido con lubricantes acuosos, por lo que los autores recomiendan utilizar etanol o una mezcla de etanol y glicerol. En este trabajo, para la etapa de pulido con papel 1500 y con pasta de diamante, se utilizó etanol a fin de minimizar la disolución del magnesio en la fase Mg_2Si en la AA6061 y fases Al-Mg en las aleaciones 5xxx.

En el caso de la aleación AA6061, dependiendo del ensayo realizado, se trabajó con dos tipos de probetas denominadas marco “M” o tapa “T”, haciendo referencia al marco y la tapa en la fabricación de la placa combustible. En las probetas “M”, se realizó el pulido manual inicial desbastando una de las caras hasta un espesor total de 1 mm, de manera de dejar expuesta la zona del marco, luego se continuó con el pulido hasta obtener la superficie espejada. En las probetas tipo “T” se controló que el desbaste inicial no sea mayor a 0,3 mm de manera de conservar la microestructura correspondiente a la zona de la tapa.

2.2.2 Pulido de probetas de Al5N

Debido a su baja dureza, las probetas de Al5N presentaron cierta dificultad para el pulido manual. Aplicando el mismo procedimiento descrito para el pulido de aleaciones, no se pudo obtener una superficie espejada. Se tomó una de las muestras de Al5N pulida con dicho procedimiento, y mediante observación por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se encontró que algunas partículas de carburo de silicio habían quedado incrustadas en la superficie del aluminio, impidiendo lograr la superficie espejada. Para solucionar este inconveniente se determinó, por prueba y error, una técnica para optimizar el pulido a espejo del Al5N que consiste en las siguientes etapas:

- Pulido con papel esmeril 600-1000-1500 sucesivamente, lubricado con agua, en forma manual aplicando presión leve.
- Aplicación de ultrasonido (US) durante 15 min a fin de desprender las partículas de carburo de silicio.
- Pulido en paño con pasta de diamante de 3 μm durante 1,5 min.

- Aplicación de US 10 min.
- Terminación con pasta de diamante de 3 μm hasta obtener la superficie espejada.

2.2.3 Montaje de probetas para ensayos electroquímicos

Para hacer el contacto eléctrico en las probetas rectangulares, se pasó un cable de cobre a través del orificio realizado previamente, y se ajustó haciendo presión. Luego se colocó una varilla de vidrio cubriendo el cable. Se utilizó resina epoxi para aislar el contacto y para enmascarar una de las caras de la probeta, dejando una superficie expuesta de $\sim 1 \text{ cm}^2$ (Ver Fig. 2.3).

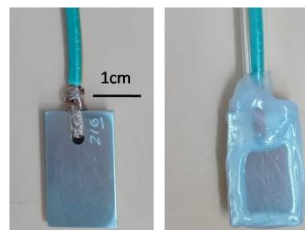


Fig. 2.3 Montaje de probetas para mediciones en celda tipo I.

Para el montaje de las probetas para mediciones de EIS, los cilindros de AA6061 de 5 mm de diámetro se pintaron en los laterales con pintura epóxica y se dejaron curar a temperatura ambiente. Luego, cada cilindro se embutió en otro cilindro de teflón de 15 mm de diámetro con una perforación en el centro de 5 mm. Una de las caras del cilindro así obtenido se pulió con papel esmeril 400-600-1000-1500 sucesivamente y luego con pasta de diamante de 3 μm . En la otra base se colocó una chapa de cobre para hacer contacto eléctrico, a la cual se le soldó un cable de cobre (Ver Fig. 2.4 a). Como alternativa, se ensayó otro tipo de montaje: el cilindro de AA6061 se incluyó en resina epoxi Dicast, se dejó curar por 12 hs y luego se pulió una de sus bases hasta superficie espejada con pasta de diamante de 3 μm . De esta manera se obtuvieron electrodos de trabajo de disco con un área de $0,196 \text{ cm}^2$.

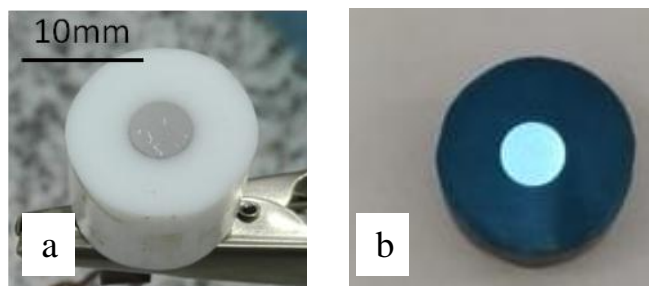


Fig. 2.4 a) Probeta AA6061 montada en teflón; b) AA6061 montada en resina epoxi.

2.3 Celdas utilizadas para los ensayos electroquímicos

Dependiendo de la geometría de las probetas, se utilizó la celda I (Fig. 2.5) o la celda II (Fig. 2.6). La celda I, utilizada para las probetas rectangulares, está fabricada en vidrio Pyrex, es de cuerpo cilíndrico, con la configuración de tres electrodos y con camisa para fluido termostatizante. Utiliza un volumen de solución de trabajo de aproximadamente 80 cm^3 . La Fig. 2.5 presenta un esquema de la celda I (a), y una imagen de la misma preparada para las mediciones (b).

La celda II está fabricada en acrílico. El cuerpo es un cilindro de base plana con camisa para circulación de fluido termostatizante. En la base de la celda se coloca el portaprobeta, el cual garantiza que la superficie de la probeta quede al ras de la base inferior. La tapa superior de la celda posee cinco entradas, una central y cuatro alrededor. Por los orificios de la tapa se coloca el burbujeador de nitrógeno, el contraelectrodo de Pt y un termómetro. La celda se llena con un volumen de aproximadamente 500 cm^3 del electrolito de trabajo. Por último, el electrodo de referencia se conecta por medio de un agujero realizado sobre la superficie inferior de la celda, cercano al electrodo de trabajo. Utilizando una manguera plástica se conecta ese agujero con un recipiente de vidrio en donde se coloca el electrodo de referencia. En la Fig. 2.6 se muestra el diseño de la celda II (a) y la celda preparada para la medición (b).

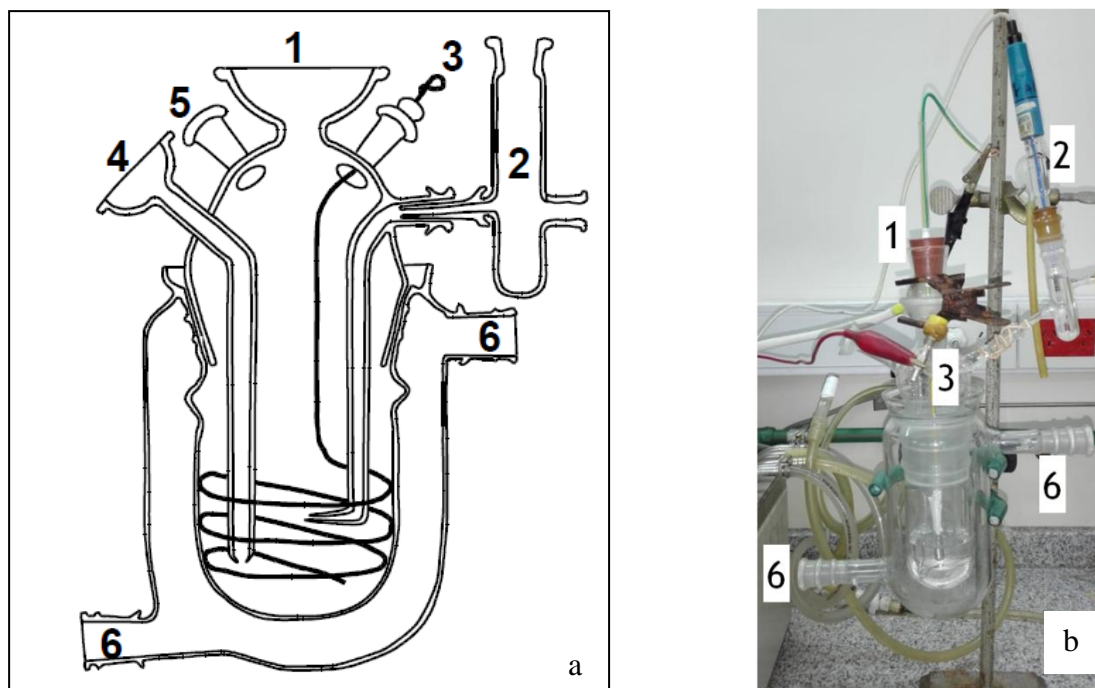


Fig. 2.5a) Vista en corte de la celda I [30]; b) Celda I montada para las mediciones. 1: entrada del portaprobeta, 2: entrada del electrodo de referencia, 3: contraelectrodo, 4: entrada de burbujeador de gas nitrógeno, 5: salida de gas y 6: entrada/salida de fluido termostático.

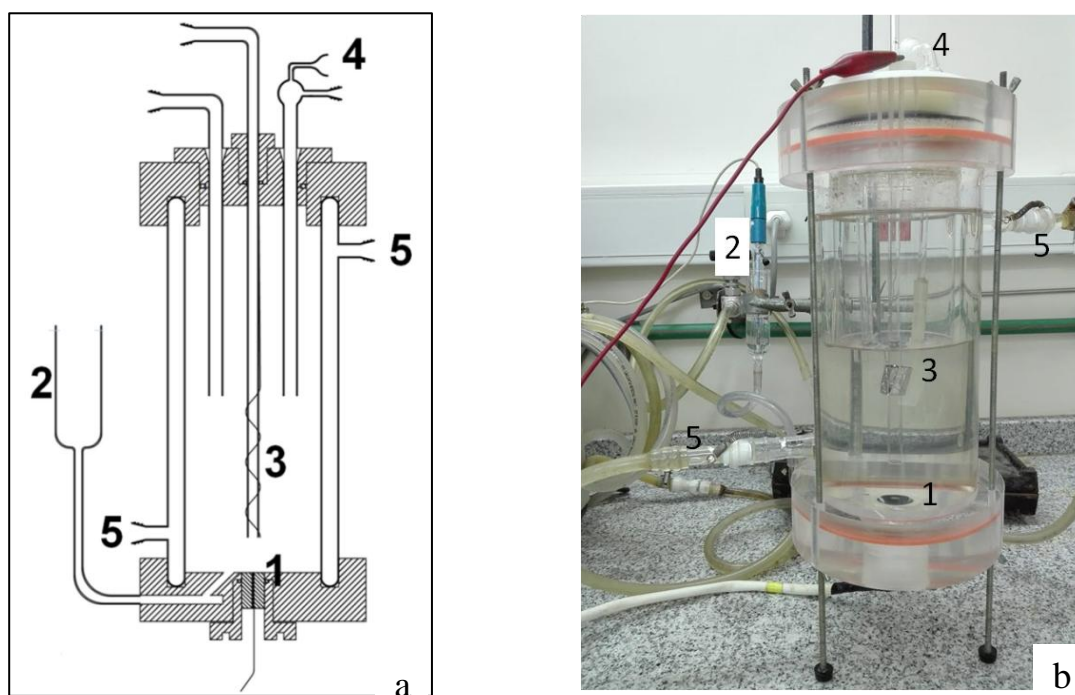


Fig. 2.6 a) Diseño y vista de la celda II. 1: entrada de portaprobeta; 2: electrodo de referencia; 3: contraelectrodo de platino; 4: entrada de burbujeador de nitrógeno; 5: entrada/salida de fluido termostático; b) Celda montada para mediciones.

2.4 Descripción de los ensayos realizados

En este trabajo de tesis se estudió el comportamiento de las aleaciones de aluminio principalmente en dos medios que simulan condiciones diferentes en las que podría encontrarse el agua de los sitios de almacenamiento de elementos combustibles de aluminio gastados (ECG):

- a. Agua de alta pureza: $\kappa=1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\text{pH}=5,5$. No se agrega ningún tipo de reactivo para acondicionar ni mantener el pH.

Según la OIEA el agua en las instalaciones de almacenamiento debe mantenerse con un valor de conductividad (κ) $\leq 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para garantizar la correcta preservación de los ECG de aluminio [13].

- b. Solución de NaCl 0,001 M; 35,5 ppm ($\kappa=120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\text{pH}=5,5$).

Se utilizó esta solución para simular un evento de contaminación que pudiera ocurrir en una instalación de almacenamiento. Existen antecedentes de sitios en donde el valor de conductividad alcanzó valores entre 120 y $180 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con una concentración de cloruros de 20 ppm ($5,6\cdot 10^{-4}\text{M}$) [23].

Además, algunos ensayos se realizaron en distintas soluciones reguladoras de pH. Tanto para el agua de alta pureza como para la solución diluida de NaCl y las soluciones reguladoras, el pH fue de $\sim 5,5$. Este valor corresponde al punto de mínima solubilidad de los óxidos e hidróxidos de aluminio [35].

En todos los casos, los medios se prepararon con agua de alta pureza ($\kappa=1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y reactivos de grado p.a.

Exceptuando las mediciones de EIS que serán detalladas en la Sección 2.4.7, todas las otras mediciones electroquímicas se realizaron en un Potenciostato Gamry PC4-750.

En la mayoría de los ensayos realizados, luego de finalizados, las probetas se caracterizaron mediante observación por Microscopía Óptica (MO) en un Microscopio Metalográfico Olympus CX 21 (Laboratorio de Metalografía, Gcia. Materiales, CNEA). En algunos casos, se observaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), en los equipos FEI Quanta 200 (Laboratorio de Microscopía, Gcia. Materiales, CNEA), Carl Zeiss NTS SUPRA 40 (Centro de Microscopía Avanzada, FCEyN, UBA) y Microscopio Electrónico de Barrido de Química de Reactores (Gcia. Química, CNEA).

Durante las observaciones en MEB, se seleccionaron algunas partículas de segundas fases y se analizaron por EDS. Para identificar las distintas fases con hierro presentes en la aleación

AA6061 se utilizaron los datos de composición semicuantitativa del EDS, y se tomaron como referencia los rangos de composición para cada tipo de partículas (Al_3Fe ; α ó β -Al-(Fe,Cr,Mn)-Si y π -Al-(Fe,Cr,Mn)-Si-Mg) informados por Raynor y Rivlin [81].

2.4.1 Ensayos de corrosión de placas de AA6061 en agua de alta pureza a temperatura ambiente hasta 120 días.

Se realizaron ensayos de inmersión con muestras de AA6061 tipo “T” pulidas de acuerdo al método descrito en la Sección 2.2.1 en agua de alta pureza a temperatura ambiente. Se utilizó una muestra independiente para los distintos periodos de inmersión (en días): 3, 7, 15, 24, 30, 60 y 120. Cada muestra se colocó en posición horizontal apoyada en un recipiente de vidrio con tapa con intercambio de aire con la atmósfera. Para esta disposición experimental, se calculó la relación $\text{Área aluminio/Vol. de solución} = 2300 \text{ mm}^2 \text{ l}^{-1}$.

Al finalizar el tiempo de inmersión para cada muestra, cada una se retiró de su recipiente, se enjuagó con agua de alta pureza y se secó con etanol en corriente de aire caliente. Luego se tomaron fotografías macro de las probetas. El espesor de óxido formado se midió con la técnica de corrientes inducidas (CI) en un equipo Fischer Dualscope MP40ES. Posteriormente se realizaron cortes transversales de las probetas y se incluyeron en resina epoxi para observar los perfiles de los óxidos mediante MO y MEB.

2.4.2 Ensayos de corrosión de la AA6061 en agua de alta pureza y en solución de NaCl 0,001 M a temperatura ambiente a largo plazo. Efecto de Rendijas.

Para esta Sección se diseñaron ensayos para estudiar la influencia de las siguientes variables sobre la corrosión y el ataque alcalino medido a potencial de circuito abierto: conductividad del medio, tiempo de inmersión y presencia de rendijas artificiales.

Se realizaron ensayos de inmersión de probetas de AA6061 en dos configuraciones denominadas: Placas Simples y Rendijas Artificiales:

- Placas Simples: probetas de aleación AA6061 de $(10 \times 20 \times 1,5) \text{ mm}^3$
- Rendijas Artificiales: preparadas con dos probetas de AA6061 colocando una como base, con dimensiones $(37 \times 30 \times 1,5) \text{ mm}^3$ y sobre ella, otra de $(25 \times 10 \times 1,5) \text{ mm}^3$ obteniendo una relación de áreas de aproximadamente 4,5:1.

En la Fig. 2.7 se muestran la placa base de la rendija (a) y la correspondiente placa superior (b) pulidas a espejo. La placa simple es idéntica a la placa superior de las rendijas (Fig. 2.7b).

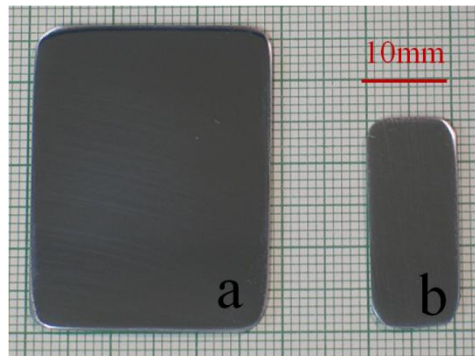


Fig. 2.7 Placa base (a) y placa superior (b) del montaje de rendija artificial.

Todas las probetas de AA6061 fueron pulidas según el procedimiento descrito en la Sección 2.2.1, de manera de obtener probetas tipo “T”. Los ensayos de inmersión se realizaron a temperatura ambiente, en dos medios:

- Agua de alta pureza ($\kappa=1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; pH 5,5).
- Solución de NaCl 0,001M ($\kappa=120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; pH 5,5).

Para cada medio y para cada tipo de configuración se realizaron tres ensayos independientes para tres periodos: 6, 12 y 18 meses. Cada una de las Placas Simples y de las Rendijas Artificiales se colocó en posición horizontal apoyada en un recipiente de vidrio de 300 ml de capacidad, con una tapa que aseguraba el intercambio de aire con la atmósfera. En la Fig. 2.8 se muestra uno de los recipientes con una Rendija Artificial.

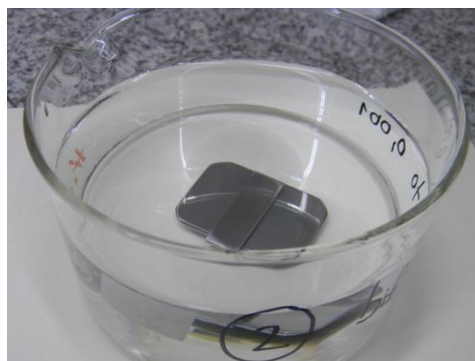


Fig. 2.8 Rendija artificial en su recipiente de inmersión.

Al concluir los ensayos se registró el estado de las probetas mediante fotografías. En todas las muestras se midió el espesor del óxido con la técnica de CI. La caracterización del óxido crecido en las Placas Simples se realizó mediante Difracción de Rayos X con radiación de Co

$K\alpha_{1-2}$ ($\lambda_1 = 1,789 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,793 \text{ \AA}$). La identificación de los distintos picos se hizo de acuerdo al *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Por último se realizaron cortes transversales de las placas simples y de las placas base de las rendijas, y se incluyeron en resina epoxi. Luego del curado, las muestras incluidas se pulieron hasta calidad espejo para su observación por MO, MEB y EDS.

2.4.3 Ensayos de corrosión de la AA6061 en soluciones reguladoras de pH. Efecto de Rendijas

Se realizaron ensayos de inmersión de Rendijas Artificiales preparadas de igual manera que las descritas en la Sección 2.4.2, con la diferencia de que en este caso se utilizó como placa superior una probeta de Al5N con el objeto de concentrar el ataque alcalino en la placa base de AA6061.

Todas las probetas de AA6061 y de Al5N se pulieron a espejo. Los ensayos de inmersión se realizaron en recipientes de vidrio de 300 ml, con una duración de 35 días, a temperatura ambiente. En la Tabla 2.3 se detalla la composición de las soluciones, sus valores de concentración y pH, y la nomenclatura que se utilizará para presentar los resultados.

Tabla 2.3 Concentración y pH de las soluciones reguladoras utilizadas en los ensayos

Composición de la solución	Concentración	pH	Nomenclatura
ftalato de K/bifalato de K	0,05 M	5	Bifalato pH 5
ftalato de K /bifalato de K (d)	0,001 M	5	Bifalato (d) pH 5
fosfato ácido de K /fosfato diácido de K	0,05 M	5,8	Fosfato pH 5,8
fostato de Na/fostato dibásico de Na	0,05 M	11,5	Fosfato pH 11,5

Al finalizar el tiempo de inmersión, las rendijas se retiraron, se enjuagaron con agua destilada y se secaron con etanol en corriente de aire caliente. El estado final de las probetas se registró mediante fotografías. Las placas base de AA6061 fueron observadas mediante MO y MEB. En algunas partículas de segundas fases se realizó el análisis semicuantitativo mediante EDS. En cada solución se midieron los valores finales de pH y κ . Luego se realizó el análisis de las soluciones para determinar la concentración de los elementos componentes de la aleación (Al, Fe, Mg, Si, Cr, Mn y Cu), mediante ICP-MS (Espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente) en el laboratorio de Química Analítica en Medios Activos (CAE).

2.4.4 Ensayos para estudiar la estabilidad de la fase Mg₂Si en la AA6061

Considerando que en la fase Mg₂Si se produce la disolución selectiva de magnesio en agua de alta pureza de pH~5,5 a potencial de circuito abierto (E_{CA}) [80], se diseñaron ensayos para estudiar el efecto del pH y del potencial en la estabilidad de dicha fase en la aleación AA6061. Teniendo en cuenta que el objetivo es analizar precipitados de Mg₂Si, las probetas utilizadas se pulieron a espejo pero con desbaste inicial para obtener probetas tipo “M” en donde dichos precipitados son de mayor tamaño.

En primer lugar se caracterizaron partículas de Mg₂Si en probetas pulidas y simplemente expuestas al aire, mediante observación en MEB y análisis semicuantitativo EDS. De dicho análisis se calculó la relación Mg/Si en % atómico, la cual se utilizó como valor de referencia: $(Mg/Si)_{REF}$.

Luego se realizaron ensayos de inmersión a E_{CA} y de polarización en soluciones de NaOH y soluciones reguladoras de NaOH/KH₂PO₄ en un rango de pHs de 7 a 14. Los ensayos de inmersión tuvieron una duración de cuatro horas con registro del E_{CA} . Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron a una velocidad de barrido de 0,23 mV·s⁻¹ desde -2,1 V_{ESS} hasta -0,4 V_{ESS}, con una hora previa de estabilización del E_{CA} .

Para todas las mediciones se utilizó la celda I con un electrodo de referencia de sulfato saturado (ESS, $E=+0,640$ V_{ENH}) y un alambre de platino como contraelectrodo. En todos los casos se trabajó con soluciones desaireadas por burbujeo de nitrógeno durante una hora previa al ensayo y luego durante toda la medición. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Luego de los ensayos de inmersión y de polarización, las probetas se observaron con MEB y mediante EDS se analizaron en cada muestra entre 5 y 15 partículas correspondientes a la fase Mg₂Si. Sabiendo que, en los casos en que se detectó disolución de magnesio, el contenido de silicio permaneció constante [80], se definió el siguiente criterio: se calculó la relación (Mg/Si) en % atómico para cada partícula analizada y se comparó con la relación $(Mg/Si)_{REF}$. Si el valor (Mg/Si) resultaba menor que $(Mg/Si)_{REF}$ se concluía que había ocurrido disolución de magnesio.

2.4.5 Ensayos de inmersión para estudiar la cinética de corrosión a largo plazo de las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 y de Al5N

A fin de estudiar la cinética de corrosión a largo plazo de las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 se diseñaron ensayos de inmersión. Estas tres aleaciones han sido utilizadas en la

fabricación de partes estructurales de la instalación FACIRI. La instalación consiste básicamente en una pileta de hormigón, revestida en acero inoxidable, con una sección rectangular de 5 m^2 y una profundidad de 16 m. En su interior se disponen dos columnas con las estructuras (denominadas canastos) para contener los ECG, las cuales están fabricadas con placas de aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083. La pileta tiene una capacidad total de 70 m^3 y está llena con agua de alta pureza. Una descripción detallada de la instalación puede consultarse en la ref. [22].

A partir de los planos de la Ingeniería de Detalle, se realizó el cálculo del área total de aluminio expuesto incluyendo las tres aleaciones (AA6061, AA5052 y AA5083). El área correspondiente al aluminio de los ECG no se consideró en este cálculo, debido a que los combustibles ya están cubiertos con un óxido al momento de su ingreso a la instalación. Considerando un volumen de agua de 70 m^3 , se obtuvo una relación *Área aluminio/Volumen de agua* = $1255 \text{ mm}^2 \text{ l}^{-1}$. Los ensayos de inmersión se realizaron de manera de simular las condiciones en las que se encuentran las aleaciones en la instalación de almacenamiento. Para ello, se colocaron probetas de las tres aleaciones mencionadas en recipientes de acero inoxidable que contenían las distintas soluciones, manteniendo una relación *Área aluminio/Volumen de solución* similar a la que existe en la pileta de la instalación.

Se decidió realizar los ensayos en tres soluciones:

- Agua de alta pureza ($\kappa=1 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; pH 5,5)
- Solución de NaCl 0,001 M ($\kappa=120 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; pH 5,5)
- Solución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^-$ 0,05 M ($\kappa=4150 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; pH 5,8). Se utilizó una solución reguladora para estudiar el comportamiento de las aleaciones cuando se mantiene controlado el pH en un valor al cual se inhibe el ataque alcalino en las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083.

Para las tres aleaciones, se utilizaron probetas rectangulares pulidas en ambas caras a espejo según el procedimiento detallado en la Sección 2.2.1 (pág. 52). Las probetas de AA6061 utilizadas corresponden al tipo “T”, y se obtuvieron de remanentes de la fabricación de elementos combustibles. Para cada solución, se utilizó una probeta independiente para cada uno de 12 periodos de inmersión: 3, 7, 14, 21 días, y 1, 2,4, 7, 11, 14, 17 y 20 meses. Luego del pulido se identificó cada probeta con un número con lápiz eléctrico y se midieron las dimensiones de cada una: a (ancho), l (longitud), e (espesor) y d (diámetro del orificio) (Ver Fig. 2.9) con un calibre digital Schwyz SC111001, rango 0-150 mm, precisión $\pm 0,001 \text{ mm}$. A continuación, las probetas se lavaron con agua destilada, se enjuagaron con alcohol etílico y

se secaron en corriente de aire caliente. Por último, se pesaron en una balanza analítica Mettler AE240, rango 0-40 g, precisión $\pm 10^{-5}$ g.

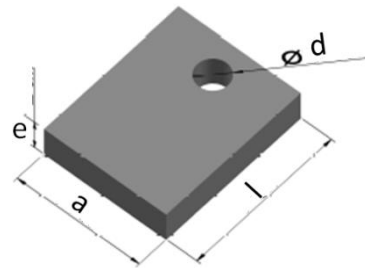


Fig. 2.9 Esquema mostrando las dimensiones de las probetas.

Se utilizaron recipientes de inmersión de acero inoxidable 18/8 de 30 litros de capacidad. Sobre la parte superior del recipiente, se colocó una grilla de alambre de aluminio comercial (99,5%) que sirvió de soporte para colgar las probetas sujetas cada una con un alambre del mismo tipo. Se tomó la precaución de aislar con cinta y tubo de teflón el contacto eléctrico entre los alambres y los recipientes. Las probetas quedaron suspendidas en posición vertical (Ver Fig. 2.10). Se utilizaron tres recipientes, uno por cada solución, conteniendo cada uno 12 probetas de cada aleación. En la Tabla 2.4 se resume la distribución de las muestras. Los recipientes se cubrieron con un film plástico con una abertura permitiendo el intercambio de aire con la atmósfera. Todos los ensayos se realizaron en el ambiente de laboratorio registrando la temperatura con un sensor Testo ® 174T.



Fig. 2.10 Vista del interior de uno de los recipientes de inmersión con las probetas de las tres aleaciones.

Con fines comparativos, también se realizaron ensayos de inmersión para Al5N, con el mismo diseño que el descrito para las aleaciones. En este caso, sólo se estudió la cinética en

agua de alta pureza y solución de NaCl 0,001 M. Se utilizaron dos recipientes de acero inoxidable de capacidad 12 litros, cada uno de ellos con 12 probetas de Al5N (Ver Tabla 2.4).

En todos los recipientes de inmersión, al inicio de los ensayos y luego a intervalos de tres meses, se midieron el pH (con papel reactivo Merck) y la κ de las soluciones (con un conductímetro Hannah). Además, se tomaron periódicamente muestras de las soluciones ($\sim 20 \text{ cm}^3$ cada vez), a fin de detectar y medir la concentración de los elementos componentes de las aleaciones: aluminio, hierro, magnesio, silicio, cromo, cobre y manganeso. En los ensayos realizados en Al5N sólo se analizó aluminio en solución. Se realizó también la determinación de los elementos en los tres medios (agua de alta pureza, solución de NaCl 0,001M y solución buffer de fosfato) antes del inicio de los ensayos. Los análisis químicos se realizaron con la técnica de ICP-MS (Espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente) en el laboratorio de Química Analítica en Medios Activos (CAE).

Tabla 2.4 Distribución y cantidad de probetas utilizadas en los recipientes de inmersión (pr: probeta).

Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3	Recipiente 4	Recipiente 5
Agua alta pureza	Solución de NaCl 0,001 M	Solución $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	Agua alta pureza	Solución de NaCl 0,001 M
12 pr. AA6061 12 pr. AA5052 12 pr. AA5083	12 pr. AA6061 12 pr. AA5052 12 pr. AA5083	12 pr. AA6061 12 pr. AA5052 12 pr. AA5083	12 pr. Al5N	12 pr. Al5N

Con el objetivo de estudiar el efecto de la orientación de las probetas en la cinética de corrosión a largo plazo, se repitieron los ensayos de inmersión con muestras en orientación horizontal, solamente para la aleación AA6061 y para el Al5N. Estos ensayos se realizaron en recipientes de vidrio de volumen 1,2 litros, manteniendo la misma relación *Área Aluminio/Vol. de solución* utilizada para los ensayos en orientación vertical. Para ambos materiales, AA6061 y Al5N, los ensayos se realizaron en los tres medios: agua de alta pureza, solución de NaCl 0,001 M y solución reguladora de fosfato de pH \sim 5,8. Todas las probetas de AA6061 y Al5N se pulieron, identificaron, se midieron y pesaron según la metodología ya mencionada.

Las muestras se colocaron en posición horizontal sostenidas con un alambre de aluminio sujeto al recipiente de vidrio, como se observa en la Fig. 2.11, cuidando que la cara inferior de la probeta no apoye en el fondo del recipiente. En los recipientes de vidrio, también se midieron periódicamente la κ y el pH.

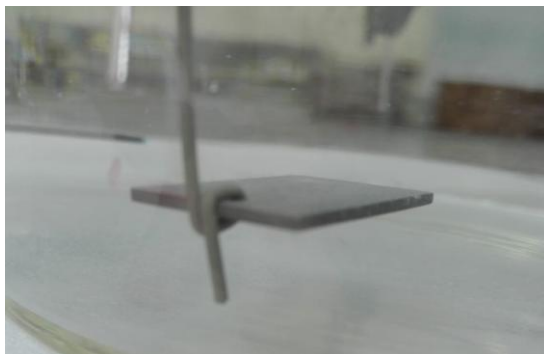


Fig. 2.11 Disposición de probetas en orientación horizontal en recipientes de inmersión de vidrio.

Tanto para los ensayos realizados con probetas en vertical como en horizontal, al finalizar cada uno de los 12 periodos de inmersión, se extrajo cada probeta, se enjuagó con agua de alta pureza, se secó con etanol en corriente de aire caliente y se pesó en la balanza analítica. Luego se guardaron en un desecador. Para cada probeta se calculó el valor de *Aumento de peso/Área* ($\Delta W/A$), a fin de determinar la cinética de corrosión según los valores de $\Delta W/A$ vs. tiempo de inmersión. La superficie de algunas de las probetas se observó mediante MO y MEB.

2.4.6 Ensayos para estudiar el comportamiento anódico de la AA6061 y de Al5N en solución de NaCl 0,001M y mezcla de (NaCl 0,001M + solución reguladora fosfato pH~6)

2.4.6.1 Preparación de las muestras

Se prepararon 40 probetas de AA6061 de $(15 \times 20 \times 1,5) \text{ mm}^3$ cortadas de uno de los extremos remanente de la fabricación de una placa combustible, y 40 de Al5N de $(15 \times 20 \times 2) \text{ mm}^3$. Las probetas de ambos materiales se pulieron (según método descrito en la Sección 2.2 hasta obtener una superficie espejada, y se montaron para utilizar en la celda I. En el caso de la AA6061, el pulido se realizó para obtener probetas tipo “T”. Cada probeta se preparó 20 hs antes de la medición y luego se mantuvo al aire a temperatura ambiente.

2.4.6.2 Trazado de curvas de polarización

Para estudiar el comportamiento anódico de la AA6061 y del Al5N se trazaron curvas de polarización a temperatura ambiente en soluciones aireadas y desaireadas de:

- NaCl 0,001 M (pH 5,5; $\kappa=120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
- Solución reguladora $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ 0,05 M + NaCl 0,001 M (pH 5,8; $\kappa=4150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). El agregado de la solución reguladora de fosfato garantiza que

se mantenga un valor de pH constante que inhibe el ataque alcalino en la AA6061 durante toda la polarización.

Las mediciones se realizaron en la celda I con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS, $E=+0,242 V_{ENH}$), y un alambre de platino como contraelectrodo. Luego de estabilizar el E_{CA} durante una hora, se comenzó el barrido anódico a una velocidad de $0,167 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta alcanzar una densidad de corriente de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En el caso de las soluciones desaireadas, las probetas se colocaron en la celda luego de burbujear nitrógeno en la solución durante una hora.

Con el objetivo de analizar los valores de E_{CA} y E_P desde un punto de vista estadístico se realizaron 10 curvas de polarización para cada material y para ambas soluciones en condiciones aireada y desaireada, haciendo un total de 80 mediciones.

El comportamiento del A15N se estudió además mediante barridos de polarización desde $E= -1000 \text{ mV}_{ECS}$ en sentido anódico a $0,167 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en solución desaireada de AlCl_3 saturada (3,4 M; pH -0,4) con agitación a temperatura ambiente.

2.4.6.3 Análisis estadístico de los resultados

De cada una de las curvas en NaCl y en (NaCl + solución reguladora de fosfato) se obtuvieron los valores de E_{CA} y E_P . Se consideró que cada conjunto de 10 valores de E_{CA} o E_P para un material en una dada solución, constituye una muestra estadística. Para cada muestra, se calcularon los valores de \bar{X} (promedio de los valores de E_{CA} o E_P) y s (desviación estándar).

Para analizar los valores de E_{CA} y E_P se utilizó el procedimiento estadístico de Test de Hipótesis. La condición necesaria para la aplicación de este método es que la frecuencia de las variables a analizar se ajuste a una distribución de Gauss o distribución normal. Las variables aleatorias continuas pueden ser modeladas con esta distribución [88]. Debido a que tanto el E_{CA} como el E_P son variables aleatorias continuas, según la bibliografía siguen una distribución gaussiana [67,68].

Para muestras de tamaño pequeño ($n < 10$) como es el presente caso, el estadístico de prueba recomendado para realizar el Test de Hipótesis es el parámetro “ t ” de Student. Este test se utiliza para comprobar si la diferencia entre dos medias muestrales es significativa o se puede atribuir a errores de tipo experimental o a la variabilidad propia del sistema. La expresión del estadístico de prueba “ t ” se escribe como [68]:

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (5)$$

En donde:

μ_1 y μ_2 son las medias poblacionales

\bar{X}_1 y \bar{X}_2 son las medias (promedios) muestrales

n_1 y n_2 es el número de mediciones utilizadas en el cálculo de \bar{X}_1 y \bar{X}_2 o tamaño de la muestra.

s_1 y s_2 son las desviaciones estándar de cada muestra.

De acuerdo a la recomendación para trabajo experimental dada por la norma ASTM-G16 [68], se decidió tomar un nivel de significancia de 95%, es decir un valor de $\alpha=0,05$, el cual es la probabilidad de rechazar una hipótesis nula que es verdadera. Por lo tanto, para un número de grados de libertad: $n_1 + n_2 - 2 = 18$ y $\alpha = 0,05$ y considerando una prueba “a dos colas”, se obtiene de una tabla de distribución t de Student un valor de t crítico (t_c) de 2,101 [88]. Comparando los valores del estadístico “ t ” calculados según la ec. (5) en cada caso, con el valor definido de t_c , es posible determinar si cada una de las H_0 se acepta o se rechaza. Si el estadístico “ t ” es menor al t_c , la hipótesis nula se acepta como verdadera con un nivel de confianza del 95%.

2.4.6.4 Mediciones complementarias

Luego de realizar cada curva, la superficie de las probetas se observó por MO a fin de verificar la ausencia de corrosión por rendijas. Se seleccionaron algunas probetas para observar por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y se analizaron ciertas partículas por EDS.

Para determinar la profundidad de las trincheras alrededor de las partículas catódicas, se realizaron mediciones con un perfilómetro óptico Veeco Wyco NT1100, utilizado en modo VSI (*Vertical Scanning Interferometry*). Los resultados del perfilómetro se analizaron con el software Gwyddion.

2.4.7 Mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en la AA6061 en soluciones de pH~5,5

Con el objetivo de estudiar el mecanismo de crecimiento de óxido pasivo en la aleación AA6061 se realizaron mediciones de EIS en distintas soluciones de pH~5,5, valor para el cual el óxido de aluminio presenta su solubilidad mínima.

- Solución reguladora de fosfato ácido de sodio/fosfato diácido de sodio 0,05M
- Solución reguladora de ácido cítrico/citrato de sodio 0,05 M
- Solución reguladora de ácido acético/acetato de sodio 0,05 M
- Solución de etilendiaminotetraacetato disódico (EDTA- Na_2) 0,05 M.

Todas las mediciones se realizaron en soluciones naturalmente aireadas, sin agitación, con fluído termostatzante para mantener la temperatura constante en 30°C. Para cada solución, se midió la impedancia en modo potencioestático, para distintos valores de E desde -600 mV_{ESS} hasta +1000 mV_{ESS}. Para cada valor de E seleccionado, se dejó estabilizar durante 12 hs la densidad de corriente previamente a la medición. Luego se aplicó una perturbación sinusoidal con una amplitud de entre 20 y 50 mV, en un barrido de frecuencias de 100 Hz a 0,1 mHz. Todas las medidas se hicieron al menos por duplicado.

Para estas determinaciones se utilizó una probeta cilíndrica de AA6061 como la mostrada en la Fig. 2.4 (a o b) en la celda II, con un electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado: Hg/Hg₂SO₄ (ESS, E = +640 mV_{ENH}) y un contraelectrodo de platino. Se utilizó un potencioestato LYP Electrónica M5 acoplado con un Solartron-Schlumberger 1254 FRA y una PC a través de una interfase IEEE con un software desarrollado en el laboratorio. Las señales de potencial y corriente se filtraron con un filtro gemelo (Kemo®) usándolo como filtro pasa bajo, de manera de eliminar los ruidos de alta frecuencia.

Los resultados experimentales se ajustaron con un Circuito eléctrico equivalente (CEE) de acuerdo a un modelo propuesto, mediante ajustes por cuadrados mínimos no lineales con un algoritmo desarrollado en MATLAB en el laboratorio.

CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Corrosión de AA6061 en agua de alta pureza hasta 120 días de inmersión a temperatura ambiente

En esta Sección se presentan los resultados correspondientes a los ensayos de inmersión de probetas de AA6061 en posición horizontal, apoyadas en el recipiente en agua de alta pureza. En la Fig. 3.1 se muestran fotografías macro de la superficie de la AA6061 al finalizar cada periodo de inmersión. En las muestras correspondientes a 3, 7 y 15 días no se observaron diferencias, todas conservaron el aspecto del pulido espejo. A partir de los 24 días, la superficie presentó cierta opacidad, y para inmersiones de 30, 60 y 120 días se observó un óxido de color gris pardo cubriendo toda la superficie de forma homogénea.

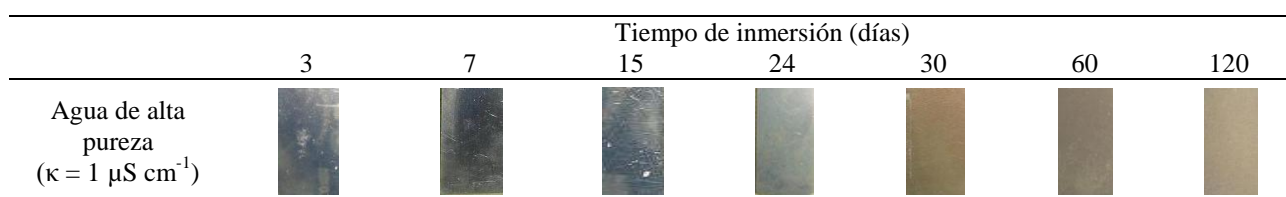


Fig. 3.1 Aspecto visual de las probetas expuestas a agua de alta pureza.

En todas las probetas se midieron los espesores de óxido con la técnica de CI. Los valores obtenidos (promedio de 10 mediciones) en función del tiempo de inmersión se graficaron en la Fig. 3.2. Hasta un mes de inmersión, el espesor se mantuvo constante en $\sim 1,5 \mu\text{m}$, luego de ese tiempo aumentó de manera abrupta hasta $\sim 11 \mu\text{m}$ y dicho valor se mantuvo constante hasta finalizar el tiempo del ensayo (4 meses). Los procesos que presentan este tipo de comportamiento suelen ajustarse con una función sigmoidea en caso de que no se disponga de otro modelo matemático. En este caso para describir el comportamiento del espesor de óxido (Esp) en agua en función del tiempo se utilizó la función sigmoidea de Boltzmann, definida por la ecuación:

$$Esp = \frac{(Esp)_1 - (Esp)_2}{1 + e^{(t-t_0)/dt}} + (Esp)_2 \quad (6)$$

Siendo Esp el espesor de óxido (medido por CI), t el tiempo de inmersión, $(Esp)_1$ y $(Esp)_2$ los valores mínimo y máximo, respectivamente, t_0 el tiempo correspondiente al punto de inflexión en la curva y dt la constante de tiempo (pendiente de la curva en el punto de

inflexión). La única restricción fue establecer el valor de $(Esp)_1=0$, es decir, a tiempo inicial el espesor se consideró igual a cero. Se obtuvieron los siguientes datos a partir del ajuste: $(Esp)_2 = (11,8 \pm 1,3) \mu\text{m}$; $t_0 = (41,5 \pm 5,8)$ días; $dt = (8,5 \pm 2,3)$ días.

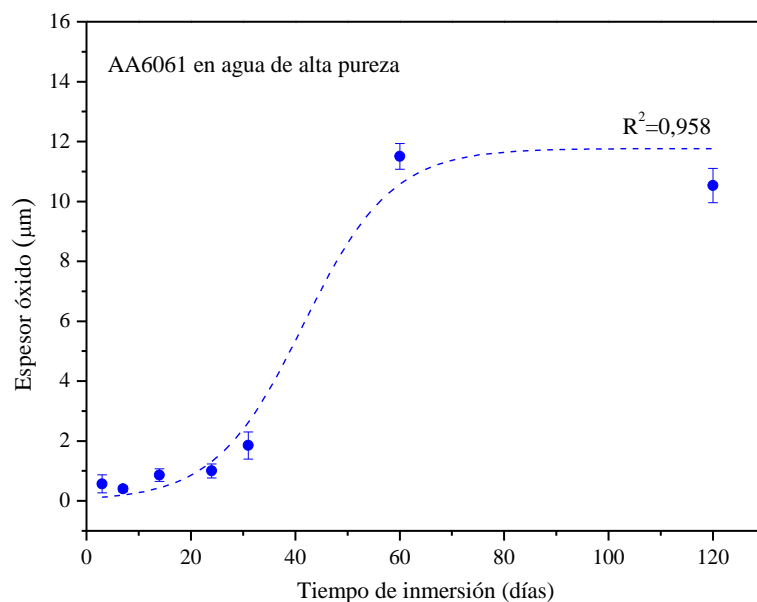


Fig. 3.2 Espesor de óxido en función del tiempo de inmersión en agua de alta pureza.

Hart [29] estudió la cinética de corrosión en aluminio de 99,995% de pureza, en agua destilada ($\kappa=0,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) saturada con oxígeno a 20°C , midiendo aumento de peso vs. tiempo de inmersión. Según este autor, la cinética se ajusta a una curva sigmoidea, llegando a un valor límite de aumento de peso de $125 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ a los 11 días de inmersión, el cual no varía hasta un tiempo de 20 días. El ajuste con una función sigmoidea a los datos de crecimiento de óxido en agua para la AA6061 obtenido en este trabajo está en buen acuerdo con el resultado presentado por Hart pero la escala de tiempo es diferente ya que en este trabajo el valor límite del espesor ($12 \mu\text{m}$) se alcanza aproximadamente a los 60 días de inmersión. La discusión de estos resultados en relación con el trabajo de Hart se retomará en la Sección 3.5.

Luego de finalizar las inmersiones, se realizaron cortes transversales de las probetas y se incluyeron en resina para observar el perfil de los óxidos mediante MEB. Las imágenes obtenidas (correspondientes al óxido formado en la cara de la probeta orientada hacia arriba en el recipiente) se muestran en la Fig. 3.3. En los perfiles de las probetas entre 3 y 24 días de inmersión no fue posible detectar el óxido mediante estas observaciones (Figs. 3.3). A partir

de los 60 días de inmersión, se observó un óxido formado por dos capas diferenciadas: una capa externa gruesa, de aspecto poroso, con bordes irregulares y algunas fisuras, y una capa interna con penetraciones hacia el interior de la matriz.

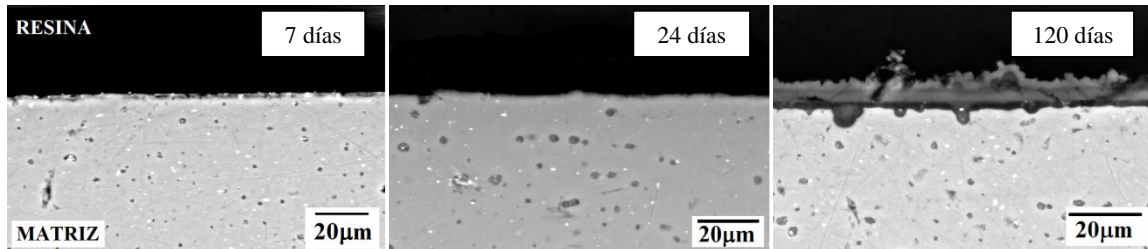


Fig. 3.3 Imágenes de MEB de cortes mostrando el perfil de los óxidos obtenidos en agua de alta pureza para 7, 24 y 120 días de inmersión.

En la siguiente figura se muestra un detalle del perfil del óxido crecido en agua a 120 días, indicando la capa externa (denominada “A”) y la interna (“B”), y las penetraciones hacia el interior de la matriz, observándose en una de ellas una partícula correspondiente a una fase conteniendo hierro. Las capas son de tonalidades diferentes y entre ellas se observa una interfase bien definida. En una zona se observa que el óxido de la capa “A” está desprendido.

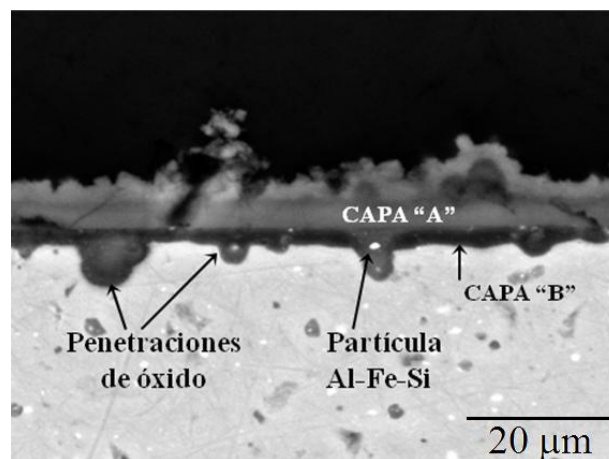


Fig. 3.4 Perfil del óxido crecido en AA6061 en agua durante 120 días. Detalle de las dos capas de óxido y las penetraciones hacia la matriz.

Es necesario en esta Sección ampliar la descripción del mecanismo de ataque alcalino que se presentó en la Introducción, y presentar ejemplos de su morfología en la AA6061. En agua en presencia de oxígeno y a potencial de circuito abierto (E_{CA}), como las condiciones del presente ensayo, las fases ricas en hierro tienen comportamiento catódico con respecto a la matriz de aluminio, actuando como sitios para la reacción de reducción de oxígeno [71], la

cual produce un aumento localizado del pH del orden de 9,5 [74]. Esta alcalinización es la causa de la disolución de la matriz de aluminio como aluminato [35] creando una cavidad alrededor de la partícula. El aluminato difunde hacia el seno de la solución en donde el pH es de ~5,5 y reprecipita como hidróxido de aluminio. El mecanismo se representa esquemáticamente en la Fig. 3.5.

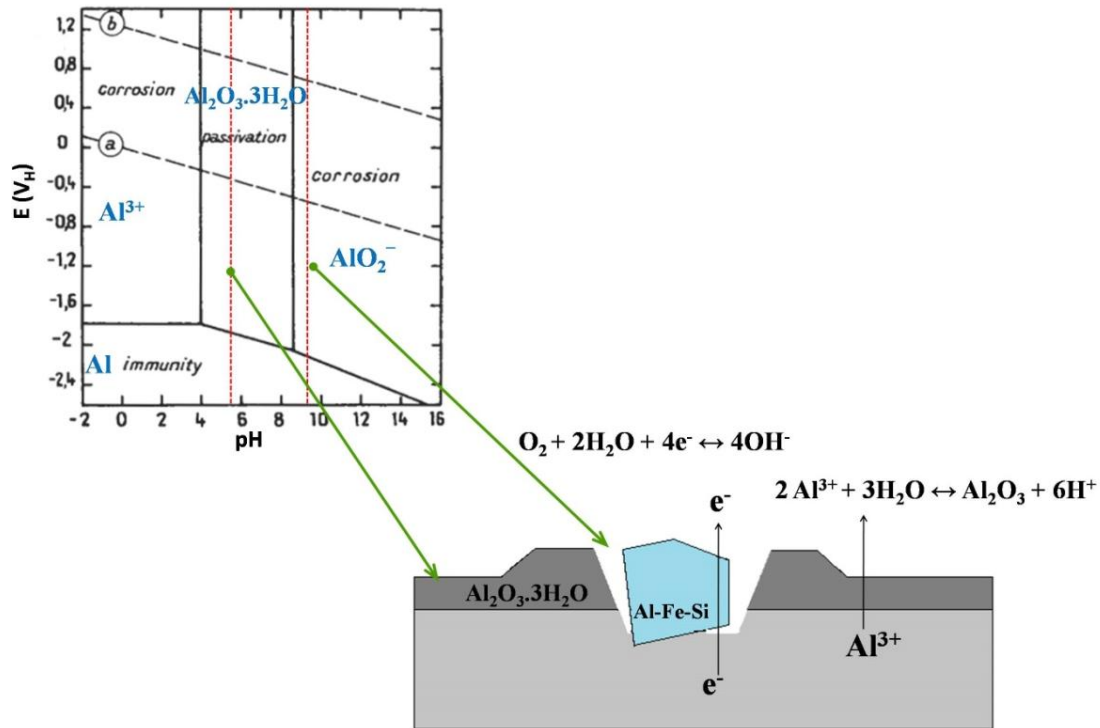


Fig. 3.5 Mecanismo del ataque alcalino en la aleación AA6061 en soluciones acuosas aireadas a E_{CA} , indicando en el diagrama de equilibrio pH-E [35] los valores $pH=5,5$ (solución) y $pH=9,5$ (valor en la zona de alcalinización).

A modo de referencia, en las Figs. 3.6 a y b se muestran ejemplos de ataque alcalino en la AA6061. La Fig. 3.6 a corresponde a la superficie de una probeta de AA6061 luego de 10 días de inmersión en agua de alta pureza ($pH=5,5$; $\kappa=1 \mu S \cdot cm^{-1}$) [80], donde se observa una partícula de Al-Fe-Si, la cavidad a su alrededor, y el óxido reprecipitado. Por otra parte, en la Fig. 3.6 b se aprecian las cavidades formadas en la probeta de AA6061 durante ensayos de inmersión de 35 días en solución de citrato de sodio ($pH=7$; $\kappa=114 \mu S \cdot cm^{-1}$) [82]. Como se mencionó en la Sección 1.5.4.2, el citrato es un anión complejante de los óxidos e hidróxidos de aluminio y por lo tanto permite estudiar el ataque alcalino en una superficie libre de óxidos.

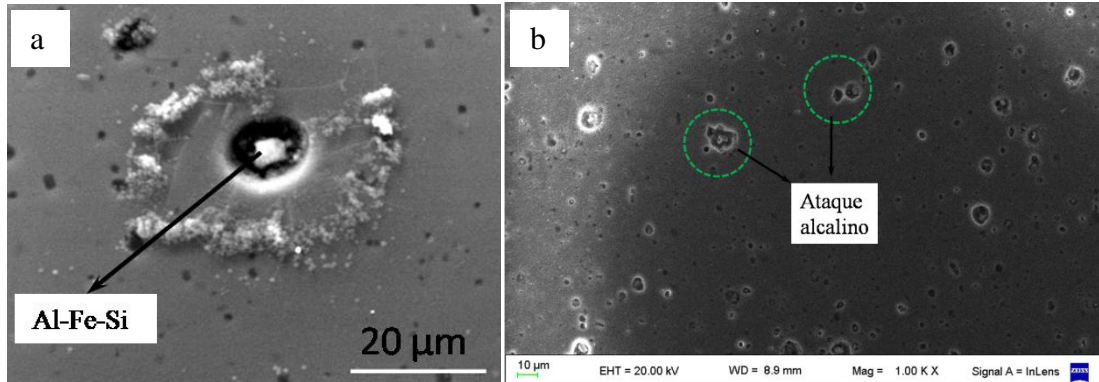


Fig. 3.6 Ejemplos de la morfología del ataque alcalino en la superficie de la AA6061 en: a) agua de alta pureza luego de 10 días [82]; b) solución de citrato de sodio luego de 35 días [82].

Observando los perfiles de los óxidos en las Figs. 3.3 y 3.4 se infiere que las penetraciones del óxido hacia el interior de la matriz son consistentes con las cavidades creadas por el ataque alcalino, e incluso en algunos casos la partícula catódica queda contenida en las penetraciones.

Es preciso aclarar que los ensayos de inmersión de la presente sección son de carácter cualitativo, y han permitido estudiar la evolución del ataque alcalino en la AA6061 en agua hasta tiempos de 120 días. En la Sección 3.5 se presentarán los resultados de ensayos diseñados para estudiar la cinética de corrosión en agua y en otras soluciones, midiendo con precisión el aumento de peso, y para distintas posiciones de las probetas en los recipientes de inmersión (horizontal y vertical). La discusión sobre la cinética se abordará con mayor detalle en dicha Sección.

3.2 Corrosión de la AA6061 en agua de alta pureza y en NaCl 0,001 M a largo plazo. Efecto de Rendijas

A fin de analizar el efecto del cloruro en el ataque alcalino, y su evolución para mayores tiempos de inmersión, se realizaron ensayos en agua de alta pureza y en solución de NaCl 0,001 M ambas saturadas con oxígeno a temperatura ambiente. Se ensayaron dos configuraciones: Placas Simples (PS) y Rendijas Artificiales (RA), en ambos casos para periodos de 6, 12 y 18 meses.

3.2.1 Ensayos en Placas Simples

Las imágenes en la Fig. 3.7 muestran la superficie de las Placas Simples (PS) luego de la inmersión en agua y en solución de cloruro. En las muestras sumergidas en agua se observó la formación de un óxido de color gris oscuro de espesor uniforme, con otro producto de corrosión con apariencia de puntos blancos distribuidos sobre toda la superficie. En las probetas correspondientes a NaCl 0,001 M, el óxido presentó un color gris más oscuro. Para ambos medios, el aspecto superficial del óxido resultó ser independiente del tiempo de ensayo.

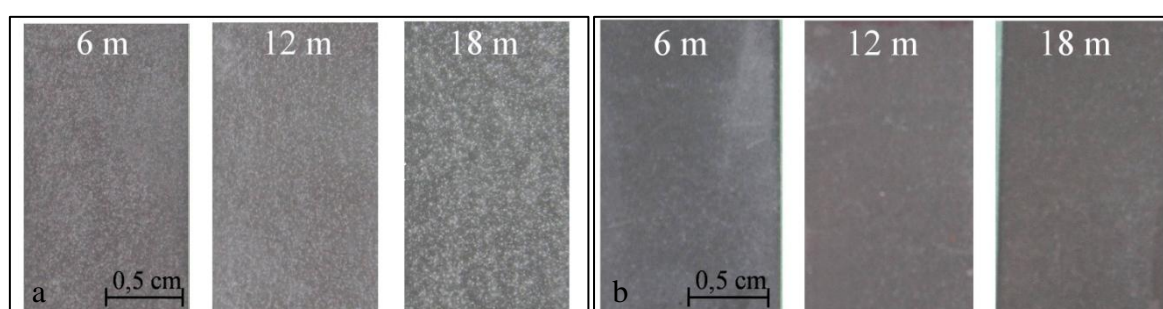


Fig. 3.7 Aspecto de los óxidos obtenidos en PS en: a) agua de alta pureza; b) solución de NaCl.

El óxido crecido en la superficie de todas las PS se caracterizó por Difracción de Rayos X. Se realizaron mediciones en el rango $2\theta = 0-120^\circ$. Los difractogramas se muestran en la Fig. 3.8 para ensayos en agua de alta pureza y en la Fig. 3.9 para solución de cloruro. En todas las muestras se identificó, además del material base, la fase bayerita del hidróxido de aluminio: $\text{Al}(\text{OH})_3$. De acuerdo a la bibliografía [26,28,29] en el óxido formado por reacción del aluminio en agua o soluciones acuosas a temperaturas por debajo de 80°C está presente la fase bayerita cristalina y otra fase que según los distintos autores es boehmita o pseudoboehmita (fase metaestable de la boehmita con menor grado de hidratación). En los resultados de DRX presentados en esta Sección, no se identificaron picos que permitan asegurar la existencia de las fases boehmita o pseudoboehmita.

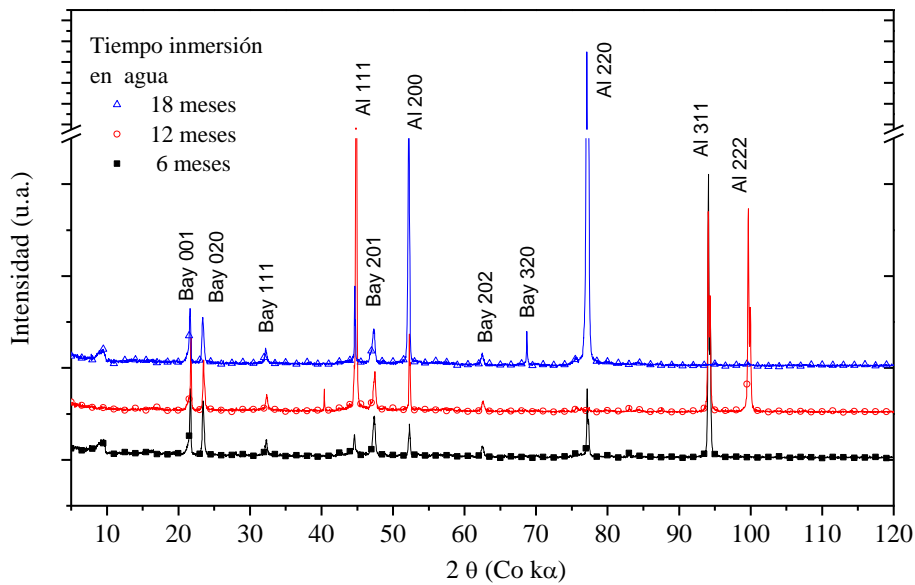


Fig. 3.8 Espectro de DRX correspondiente a los óxidos obtenidos en agua de alta pureza en “Placas Simples”. Bay: fase bayerita; Al: fase aluminio.

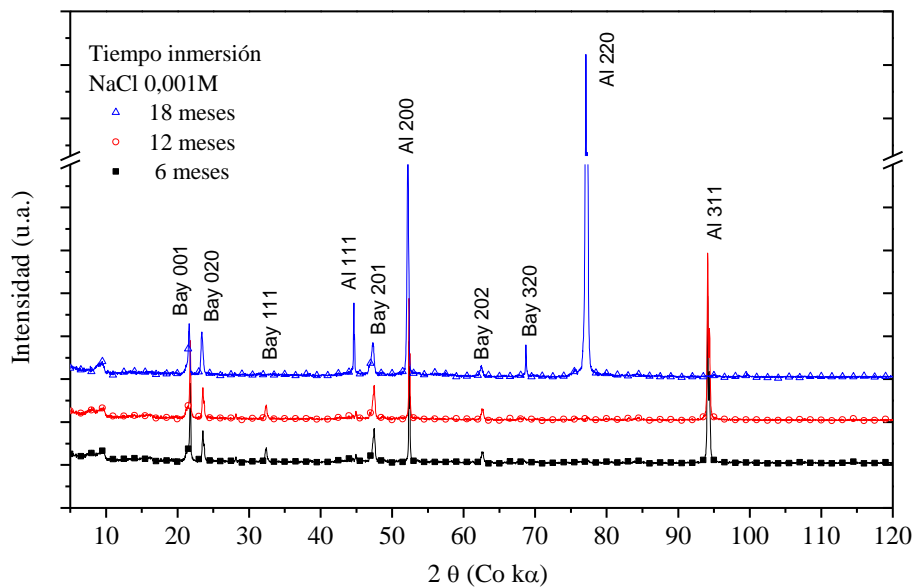


Fig. 3.9 Espectro de DRX correspondiente a los óxidos obtenidos en solución de cloruro en Placas Simples. Bay: fase bayerita; Al: fase aluminio.

Los espesores del óxido en PS medidos con CI se presentan en la Fig. 3.10, en comparación con los valores obtenidos para ensayos de menor duración en agua (presentados en la Sección 3.1). Se observa que los espesores para tiempos de 6, 12 y 18 meses en un mismo medio, no varían con el tiempo de inmersión. Por otra parte los espesores en agua resultaron mayores que en solución de NaCl.

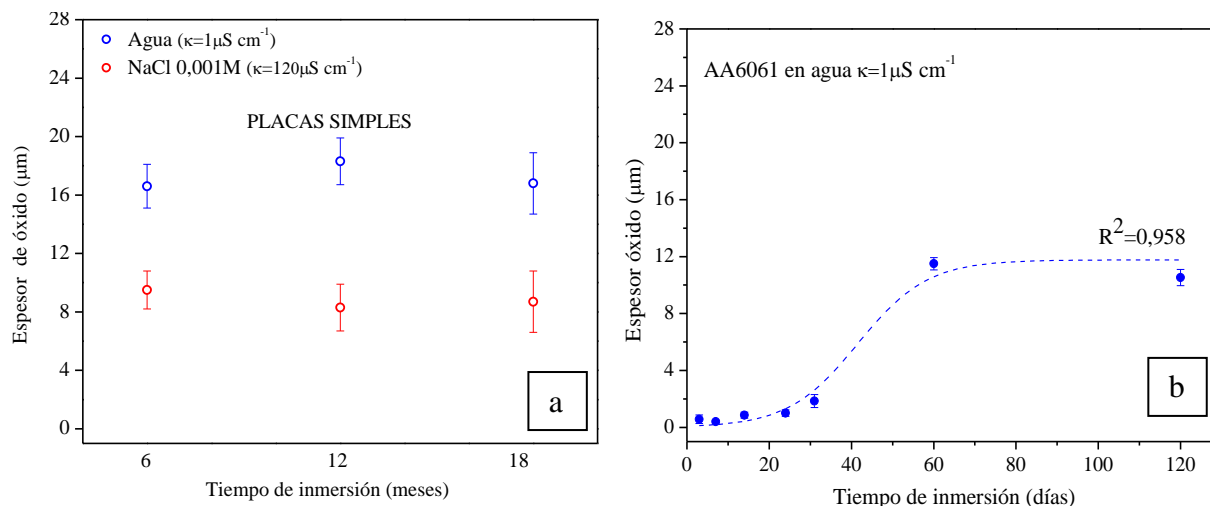


Fig. 3.10 a) Espesores de los óxidos medidos por CI en Placas simples, promedio de 10 valores. b) Comparación con cinética realizada a menores tiempos de inmersión.

Los cortes transversales realizados en las PS se observaron por MO. La Fig. 3.11 muestra los perfiles de los óxidos luego de 12 meses de inmersión en solución de NaCl y en agua, respectivamente. Para los tres periodos de inmersión (6, 12 y 18 meses) y en ambos medios se observó un óxido con las mismas características descritas en la Sección 3.1: dos capas bien diferenciadas, con la capa interna que presenta penetraciones del óxido hacia la matriz con partículas en su interior.

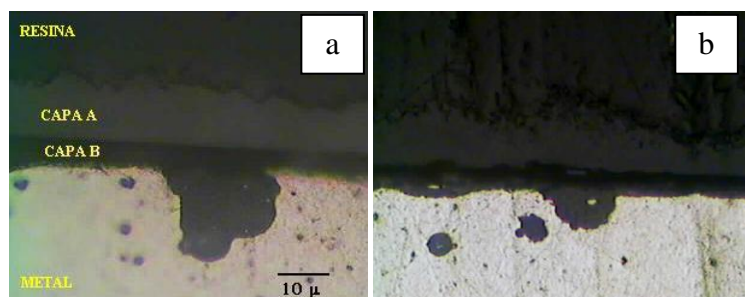


Fig. 3.11 a) Imagen de MO del corte de PS sumergida en NaCl por 12 meses; b) PS sumergida en agua por 12 meses. Se indican las distintas capas de óxido que se observaron.

Utilizando un ocular graduado se midieron por MO los espesores de las capas observadas. Los resultados se resumen en la Tabla 3.1, los cuales son consistentes con los valores obtenidos por CI: para agua los espesores resultaron mayores que para cloruro, e independientes del tiempo de inmersión.

Tabla 3.1 Espesor de capas "A" y "B" en los perfiles de los óxidos en las PS, promedio de 10 mediciones.

Tiempo inmersión (meses)	Espesor de óxido (μm) en Placas Simples (Error: $\pm 1 \mu\text{m}$)					
	Agua ($\kappa = 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)			NaCl 0,001 M ($\kappa = 120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		
	Capa A	Capa B	A+B	Capa A	Capa B	A+B
6	9	8	17	8	4	12
12	9	6	15	6	4	10
18	6	6	12	8	6	14

Los cortes realizados en las placas también se observaron mediante MEB. Las Figs. 3.12 y 3.13 muestran micrografías de los perfiles de dos PS sumergidas durante 6 meses en solución de cloruro y 18 meses en agua, respectivamente. En estas imágenes se pueden observar las distintas capas de óxido, con la particularidad de que en el óxido de la Fig. 3.12 hay una fisura entre las capas A y B; y en la Fig. 3.13 también una fisura entre la capa A y la resina epóxica, probablemente debidas al vacío aplicado durante la observación en el MEB. La fisura entre capas en el primer caso indicaría que la segunda capa de óxido (Capa A) no es adherente.

En las penetraciones del óxido hacia la matriz se detectaron partículas más claras dentro de ellas. Los análisis EDS indicaron la presencia de Fe en todas las partículas y en algunas además se detectó Si, Cr y Mn, por lo cual se identificaron como fases α/β -Al-Fe-Si, lo cual confirma el mecanismo de ataque alcalino.

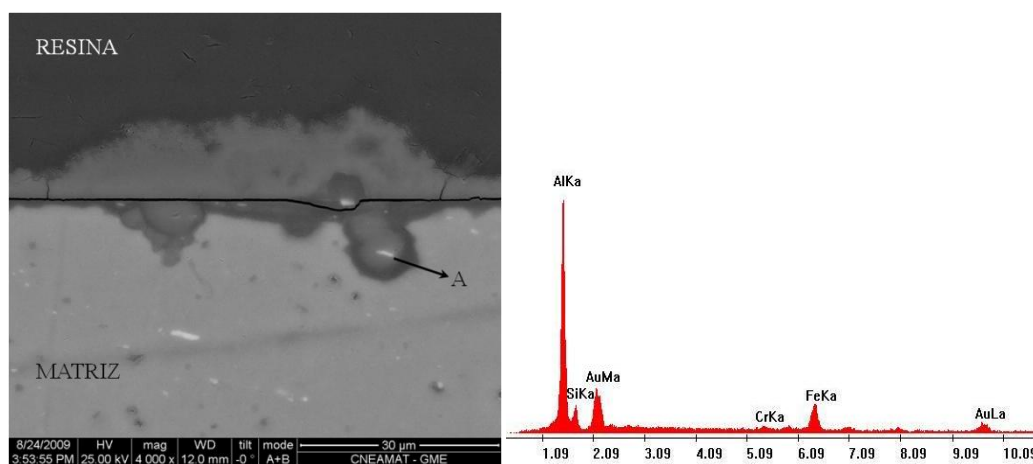


Fig. 3.12 Imagen MEB de corte de placa simple luego de 6 meses de inmersión en NaCl 0,001M; espectro EDS de partícula "A" correspondiente a la fase (Al-Fe-Si).

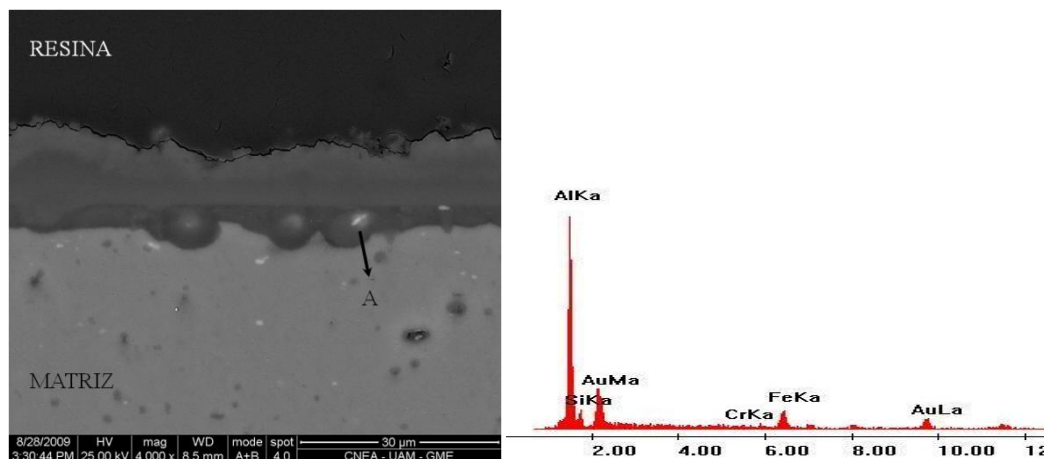


Fig. 3.13 Imagen MEB de corte de placa simple luego de 18 meses de inmersión en agua; EDS de partícula "A", identificada como Al-Fe-Si.

Haciendo uso del ocular graduado también se midió, a lo largo de la longitud de las probetas, la profundidad de las penetraciones observadas. Los resultados se presentan en la Tabla 3.2. La profundidad resultó independiente del medio y del tiempo de inmersión, y se obtuvo un valor promedio de 16 μm .

Tabla 3.2 Profundidad promedio de las penetraciones en las PS. (Valores en μm , medidas con ocular graduado en MO, error: $\pm 2 \mu\text{m}$)

Tiempo (meses)	Profundidad de penetraciones (μm)	
	Agua ($k = 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	NaCl 0,001 M
6	15	14
12	16	14
18	13	13

3.2.2 Ensayos en Rendijas artificiales

En la sección anterior se analizó el ataque alcalino en Placas Simples, en donde las reacciones catódica y anódica ocurren en toda la superficie de la probeta. En la presente sección se muestran resultados de ensayos realizados en Rendijas Artificiales (RA) que consisten en una placa base y una placa superior, ambas de AA6061 (Fig. 2.7).

En la placa base de las RA inicialmente las reacciones correspondientes a la oxidación del metal y a la reducción del oxígeno ocurren uniformemente en toda la superficie del material, incluida la superficie cubierta por la placa superior. Luego de un cierto tiempo, cuando se agota el oxígeno dentro de la Rendija, la reacción catódica cesa ocurriendo únicamente la

reacción anódica. Mediante este proceso se establece una región anódica dentro de la rendija, y otra catódica fuera de la misma. Esto es una disposición experimental sencilla que permite separar las reacciones catódica y anódica, formando una celda de concentración de oxígeno, o celda de aireación diferencial [89,90]. El proceso se describe esquemáticamente en la Fig. 3.14.

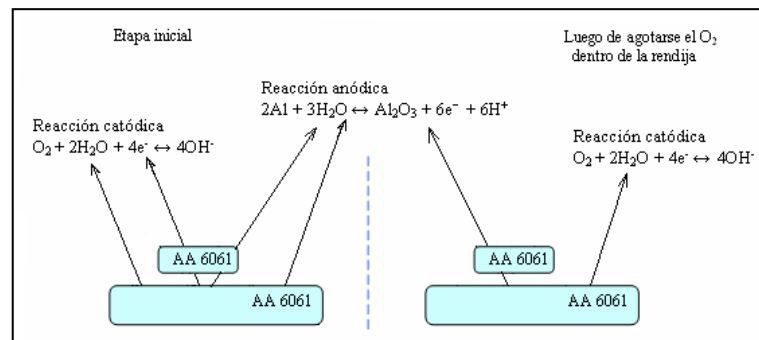


Fig. 3.14 Reacciones electroquímicas relacionadas con los procesos de corrosión en una Rendija.

Para analizar los resultados de los ensayos realizados en RA, se utilizará la siguiente nomenclatura: **ZI** para denominar la región en la Placa base que quedó cubierta con la Placa superior, y **ZE** para el resto de la superficie de la Placa base. Las Figs. 3.15 y 3.16 muestran el aspecto de las RA al final de los ensayos en agua y en solución de cloruro, respectivamente. En la ZE de la placa base correspondiente a las Rendijas ensayadas en agua y para todos los tiempos de inmersión, se observó un óxido de color gris oscuro, con puntos blancos distribuidos en forma homogénea en toda la superficie. En las interfases se observó un óxido de color gris más oscuro. Para las Rendijas sumergidas en NaCl 0,001M (Fig. 3.16), el óxido sobre la zona externa de la placa base fue más oscuro que el crecido en agua y se detectó otro producto de corrosión blanco acumulado en la interfase, observándose mayor acumulación para mayores tiempos de inmersión. En la ZI de la placa, se encontró un óxido de color gris más claro.



Fig.3.15 Estado de las placas base y placa superior de las rendijas sumergidas en **agua de alta pureza**. Se indica en cada caso el tiempo de inmersión.



Fig. 3.16 Placas base y placa superior de las rendijas sumergidas en solución de **NaCl 0,001 M**. Se indican los tiempos de inmersión.

Los espesores del óxido en la **ZE** de las Placas base se midieron por CI. Los resultados se muestran en la Fig. 3.17 a, junto con los espesores obtenidos en las PS y en los ensayos hasta 120 días de duración en agua. Se verifica que para ambos montajes (Rendijas y Placas Simples), en los dos medios ensayados, el espesor no aumenta significativamente a largos tiempos (6, 12 y 18 meses), y es mayor en agua que en la solución de NaCl. Además, en la **ZE** de las Rendijas el espesor de óxido fue mayor que en las Placas Simples.

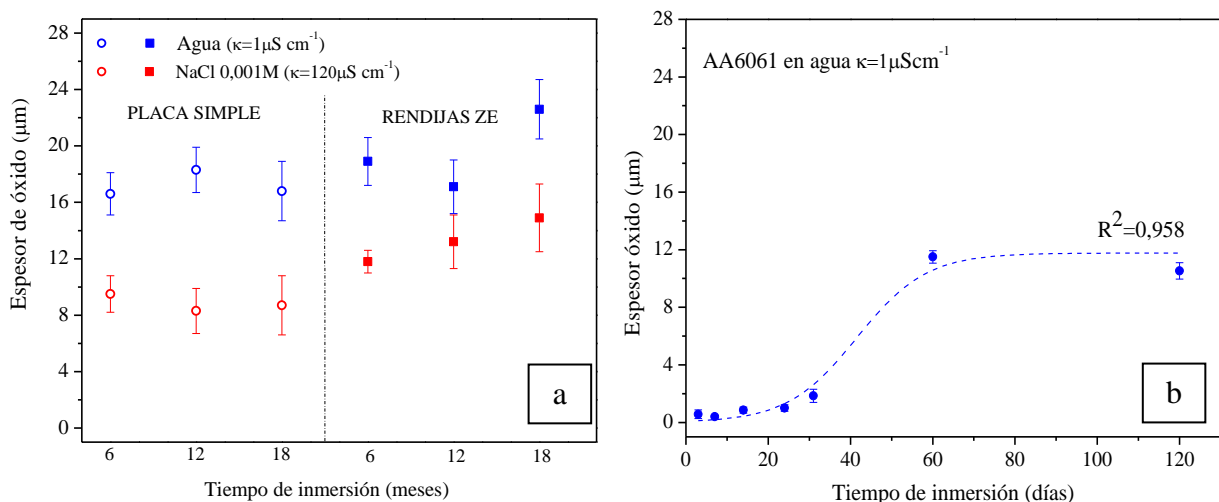


Fig. 3.17 Espesores de los óxidos medidos por CI en Placas Simples y en la ZE de las rendijas, promedio de 10 mediciones.

En las Figs. 3.18 y 3.19 se presentan imágenes de MO de los cortes realizados en las Placas base de las Rendijas, indicando a qué zona corresponden. En todos los casos se verificó que el óxido presenta dos capas y también penetraciones hacia la matriz.

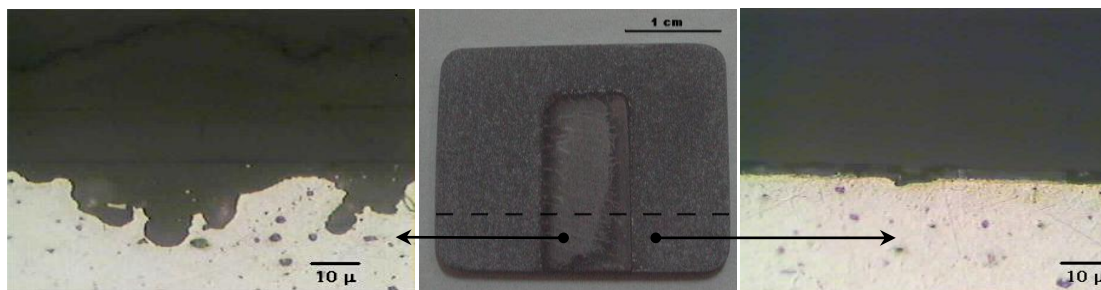


Fig. 3.18 Centro: Placa base de Rendija luego de 18 meses en agua de alta pureza. Se muestran imágenes MO de cortes de la placa en ZE (izquierda) y ZI (derecha). (La línea punteada indica donde se realizó el corte).

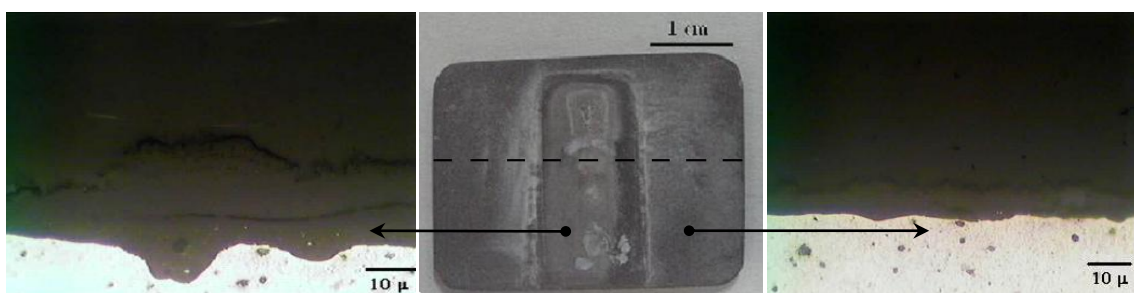


Fig. 3.19 Centro: Placa base de Rendija luego de 12 meses de inmersión en NaCl 0,001M. Se muestran imágenes MO de cortes de la placa en ZE (izquierda) y ZI (derecha).

Se midió por MO el espesor de los óxidos en la ZE de los perfiles de cada Placa base, tomando 10 mediciones a lo largo de la longitud de cada una (Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Espesor de capas “A” y “B” en los perfiles de los óxidos en la ZE de la base de las rendijas.

Tiempo inmersión (meses)	Espesor de óxido (μm) en Placas base de rendijas (ZE)					
	Agua ($\kappa = 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)			NaCl 0,001 M ($\kappa = 120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		
	Capa A	Capa B	A+B	Capa A	Capa B	A+B
6	10	8	18	8	5	13
12	10	4	14	10	6	16
18	12	6	18	10	6	16

También se midió la profundidad de todas las penetraciones observadas. Los resultados se presentan en la Tabla 3.4. La profundidad resultó independiente del medio y del tiempo de inmersión, y se obtuvo un valor promedio de 16 μm .

Tabla 3.4 Profundidad promedio de las penetraciones. (Valores en μm , medidas con ocular graduado en MO, error: $\pm 2 \mu\text{m}$)

Tiempo (meses)	Profundidad de penetraciones en ZE (μm)	
	Agua ($k = 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	NaCl 0,001 M ($k = 120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
6	18	17
12	17	16
18	19	16

Al observar por MO los cortes de las Placas base de las Rendijas, se advirtió que las penetraciones de óxido hacia el interior de la matriz eran menos frecuentes en la zona interna (ZI) en comparación con la ZE. Para verificar esta observación se contó el número de penetraciones a lo largo de todo el corte transversal ($\sim 37 \text{ mm}$) en cada Placa base, registrando la cantidad de penetraciones a intervalos de $200 \mu\text{m}$. Los datos obtenidos se volcaron en los siguientes histogramas:

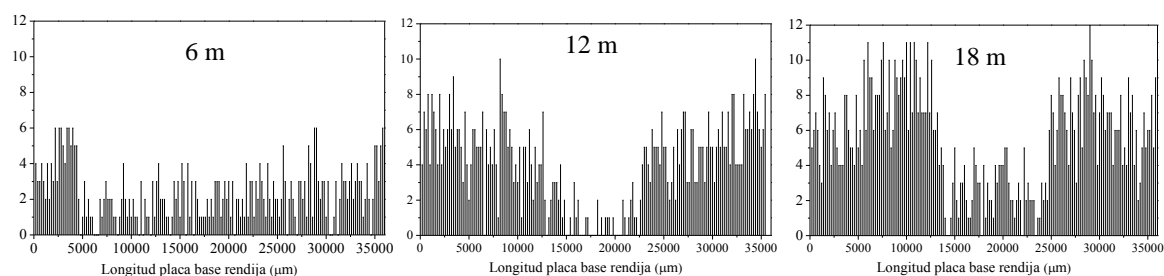


Fig. 3.20 Cantidad de penetraciones observadas en los cortes de las placas base de las rendijas sumergidas en agua de alta pureza. La ordenada indica la cantidad de penetraciones y la abscisa indica la longitud de la placa base ($\sim 37 \text{ mm}$). Se indica en cada caso el tiempo de inmersión en meses.

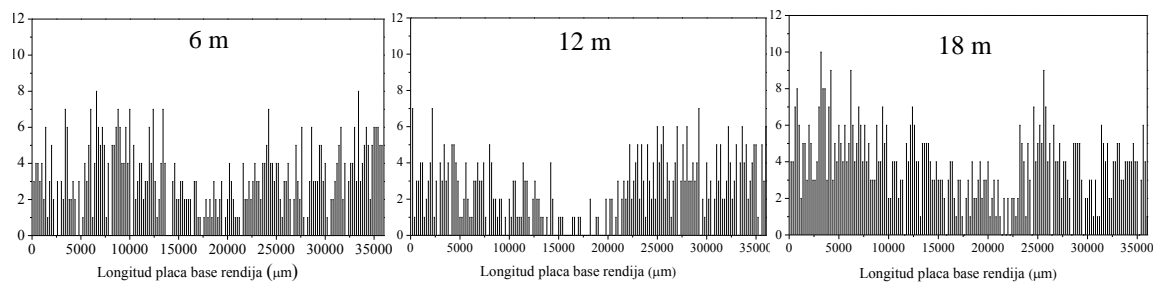


Fig. 3.21 Cantidad de penetraciones observadas en cortes de placas base de las rendijas sumergidas en solución de NaCl 0,001 M.

De los histogramas de las Figs. 3.20 y 3.21 se observa que la tendencia general es que la cantidad de penetraciones es mayor en la ZE de la Placa base en comparación con la ZI. Este efecto es más evidente en las probetas correspondientes a 12 y 18 meses de inmersión.

En el gráfico de la Fig. 3.22 se muestra la comparación de los espesores obtenidos por MO (suma de ambas capas A y B) con los valores medidos por CI para todas las probetas en ambos medios. Se observa que los valores están en buen acuerdo, indicando que la medida por CI contempla el espesor de ambas capas observadas por MO en los óxidos. Por otra parte, para los óxidos crecidos en solución de cloruro parece haber una subestimación de los valores obtenidos por CI con respecto a los medidos por MO. En los óxidos obtenidos en agua se observa el efecto inverso.

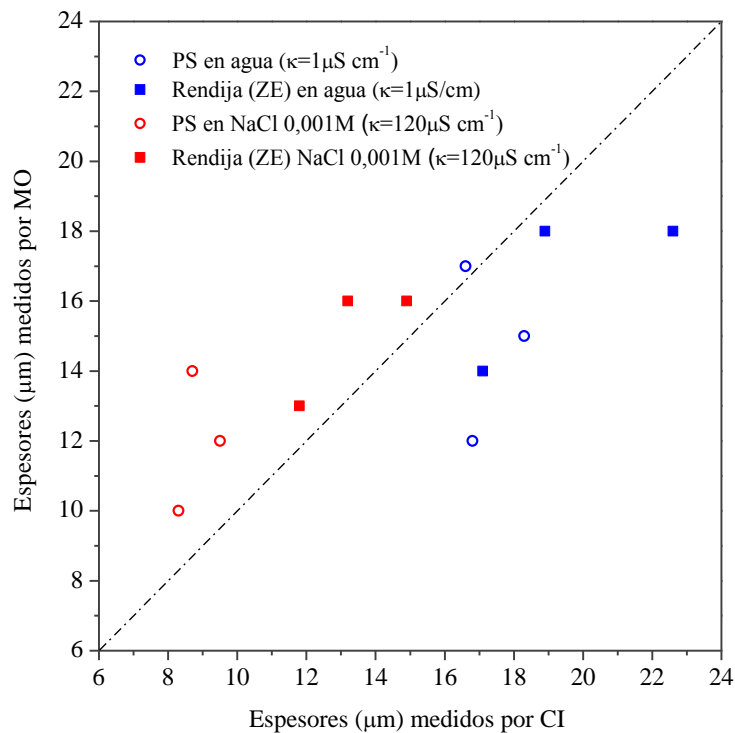


Fig. 3.22 Comparación de espesores del óxido en PS y RA medidos por CI y MO

3.2.3 Análisis de los resultados en Placas Simples y Rendijas en ambos medios

Las mediciones de espesores de óxido mediante CI y MO indicaron que el óxido crecido sobre la aleación AA6061 en las Placas Simples en agua pura y NaCl diluido alcanza un valor estacionario del orden de 17 μm para agua de alta pureza y 10 μm para NaCl 0,001M a los 6 meses de inmersión. En los ensayos de mayor duración (12 y 18 meses) el espesor del óxido

no aumentó significativamente. Las penetraciones alrededor de intermetálicos ricos en Fe presentes en la matriz de AA6061 son consistentes con ataque alcalino. Este tipo de ataque fue informado para la misma aleación en ensayos de 4 horas de inmersión en agua de alta pureza aireada [80]. En la aleación AA5083 Aballe *et al.* [91] encontraron ataque alcalino alrededor de partículas catódicas de Al(Mn,Fe,Cr) luego de 24 horas de inmersión en solución de NaCl 3,5% (0,60 M) aireada. Los autores además confirmaron que el ataque alcalino presenta una morfología claramente diferente al picado cristalográfico. Sin embargo, en ninguno de los trabajos mencionados se estudió la evolución del ataque alcalino para tiempos superiores a 30 días y tampoco se cuantificó la penetración del ataque en la matriz metálica.

En el presente trabajo se ha demostrado que la magnitud del ataque alcalino no depende de la conductividad del medio. Comparando las Figs. 3.12 y 3.13, se observa que la presencia del ion agresivo cloruro no modifica la morfología de este tipo de ataque. La profundidad del ataque alcalino tampoco aumenta con el tiempo de inmersión (Tablas 3.2 y 3.4).

El óxido observado dentro de las penetraciones en las PS y en las ZE de las rendijas (Figs. 3.12, 3.13, 3.18 y 3.19) sugiere que la alcalinización alrededor de la partícula catódica que produce la disolución de la matriz de aluminio es un fenómeno muy localizado. La difusión de estos iones hacia el seno de la solución donde el pH es del orden de 5,5, produce luego la reprecipitación de hidróxido de aluminio. La formación del hidróxido de aluminio alrededor y sobre las partículas intermetálicas inhibe la acción de éstas como sitios catódicos, controlando o eliminando la corrosión por ataque alcalino.

La Tabla 3.3 muestra que los espesores de óxido medidos sobre la ZE de las Rendija resultan independientes del tiempo de ensayo, y levemente superiores a los determinados para Placas Simples, siendo este efecto más notorio para las soluciones de NaCl diluido. Las observaciones mediante MO confirmaron que el óxido formado en la ZE de las Rendijas consta de dos capas, y presenta mayor espesor que el óxido crecido en el interior de la misma. La mayor cantidad de penetraciones observada en la ZE con respecto a la ZI de las RA en ambos medios (Figs. 3.18 y 3.19) y confirmada por los histogramas (Figs. 3.20 y 3.21) verifican el mecanismo propuesto en la Fig. 3.14.

La semejanza observada entre el óxido formado en la ZE de las Rendijas y sobre las Placas Simples sugiere que la presencia de oxígeno es la principal causa de la corrosión de la aleación AA6061 en estos medios de baja conductividad. La corrosión al potencial libre

estaría controlada por la cantidad y actividad de las partículas catódicas y finalizaría cuando éstas dejan de estar en contacto con la solución.

3.3 Ensayos de inmersión de Rendijas Artificiales en soluciones reguladoras de pH

En la Sección anterior se demostró que en medios aireados no tamponados, la formación de óxido (bayerita) sobre la superficie de la aleación AA6061 está relacionada con la alcalinización generada por la reacción catódica de reducción de oxígeno. En esta sección, se presentan los resultados obtenidos para RA sumergidas en medios aireados con pH controlado a pH~5 correspondiente a la mínima solubilidad del óxido, y en una solución de pH=11,5 al cual ocurre disolución del óxido y de aluminio (ver diagrama de equilibrio pH-E en Fig. 1.8).

La Fig. 3.23 muestra las Placas base de las RA luego de finalizados los ensayos de inmersión de 35 días. La probeta sumergida en Biftalato pH5 (Fig. 3.23 a) conservó algo del brillo del pulido. Se detectó la formación de un óxido muy fino en toda la superficie, siendo de color gris más oscuro en la zona interna (ZI) de la placa. La interfase entre ambas zonas es difusa. A partir de los primeros días de inmersión en esta solución se encontró en el recipiente una sustancia blanca y de tipo fibrosa, probablemente de origen orgánico. En la placa ensayada en Biftalato (d) pH 5 (Fig. 3.23b) el color de la placa fue levemente más oscuro que en el Biftalato más concentrado, y se detectó la acumulación de un óxido en la interfase entre las ZI y la ZE. La probeta sumergida en solución reguladora de Fosfato de pH 5,8 (Fig. 3.23c) luego de 35 días de inmersión conservó el brillo del pulido, sin evidencias de crecimiento de óxido ni diferencias apreciables entre las ZE y ZI.

En la Placa sumergida en solución reguladora de Fosfato de pH 11,5 (Fig. 3.23d) se observó disolución intensa del metal desde el inicio del ensayo. A tres días de inmersión la superficie de la placa ya estaba cubierta de un óxido color gris oscuro en la ZE y de una tonalidad más clara en la ZI. En la Fig. 3.24 se muestra el detalle de la placa base de AA6061 junto con la placa superior de Al5N, donde se puede apreciar la diferencia entre los colores de los óxidos crecidos luego de la inmersión a pH 11,5

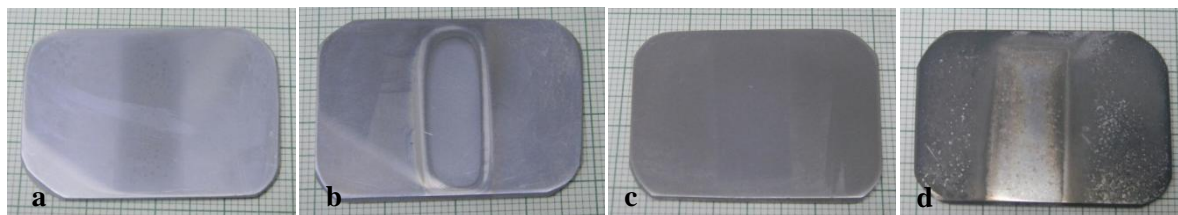


Fig. 3.23 Estado de las placas base de las rendijas luego de 35 días de inmersión en soluciones reguladoras de: a) Biftalato pH5; b) Biftalato diluido pH5; c) Fosfato pH 5,8; d) Fosfato pH 11,5.

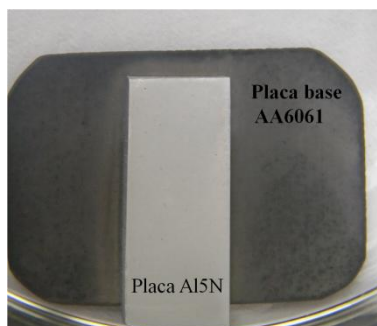


Fig. 3.24 Placa base y placa superior luego de tres días de inmersión en solución de Fosfato de pH 11,5.

En la Sección anterior se describió y se mostró la morfología del ataque alcalino en cortes transversales de placas simples luego de 6 meses de inmersión en agua y en solución de cloruro (Figs. 3.13 y 3.12), y en RA luego de 18 meses (Figs. 3.18 y 3.19) en donde se observaron las partículas catódicas que permanecen dentro de las cavidades cubiertas con el óxido.

A continuación se muestran imágenes de MEB de las Placas base de las Rendijas estudiadas en esta Sección, señalando algunas partículas localizadas en las distintas zonas (ZE y ZI). La Fig. 3.25 correspondiente al ensayo en Biftalato pH 5 muestra en las ZE y ZI algunas partículas blancas de tamaño $\sim 1 \mu\text{m}$ identificadas como fases α/β -(Al-Fe-Si), no detectándose ataque alcalino alrededor de ellas. De acuerdo a estas imágenes no hay diferencias entre las ZE y la ZI para las probetas ensayadas en esta solución, y no se observa el ataque alcalino. En la ZE además, se señala una partícula de la fase Mg_2Si , y se indica la relación Mg/Si calculada a partir de los % atómicos obtenidos del análisis EDS.

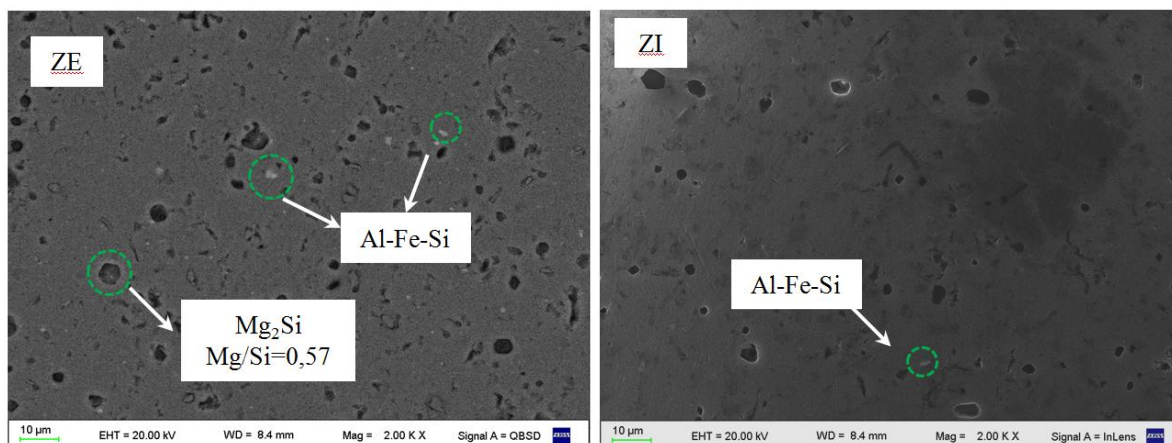


Fig. 3.25 Biftalato pH 5: micrografías MEB de las zonas externa e interna de la placa base.

Las imágenes siguientes presentan micrografías de las placas base luego de la inmersión en Biftalato (d) pH 5 (Fig. 3.26), en la cual tampoco se observa ataque alcalino sobre las partículas catódicas en la ZE ni en la ZI, ni crecimiento de óxido.

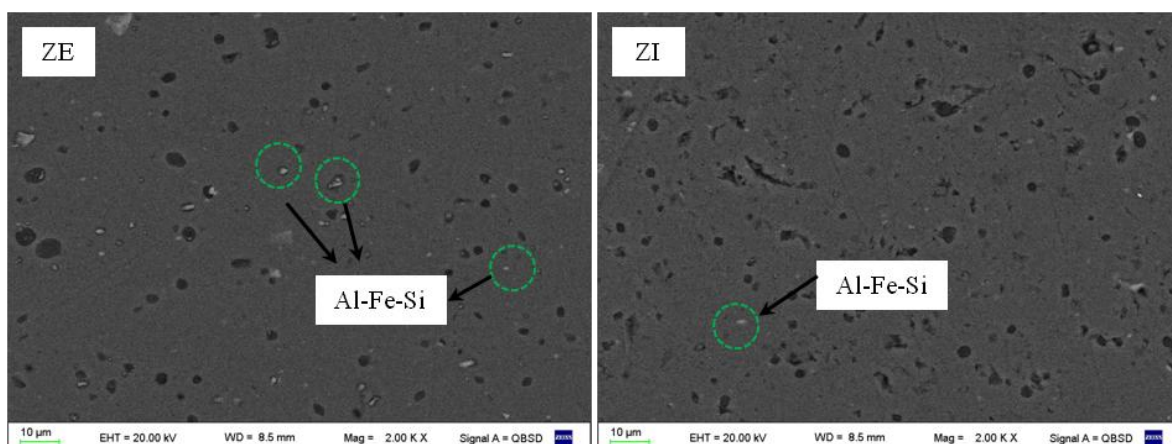


Fig. 3.26 Biftalato (d) pH 5: micrografías MEB de las zonas externa e interna.

En las imágenes siguientes se muestra la superficie de las placas base luego de la inmersión en la solución de Fosfato pH 5,8 (Fig. 3.27) y de Fosfato pH 11,5 (Fig. 3.28). En el caso del pH 5,8 se muestran partículas de la fase α/β -(Al-Fe-Si), y algunas de Mg_2Si . En la probeta ensayada en el medio más alcalino se observa la superficie con un grado de daño mayor a las probetas sumergidas en las soluciones reguladoras de pH 5-6.

Para la fase Mg_2Si , los valores de % atómico obtenidos de los EDS luego de las inmersiones en Biftalato pH 5, Biftalato (d) pH 5 y Fosfato pH 5,8 indicaron que las

partículas de Mg_2Si tienen menor contenido de Mg en comparación con las partículas en solución de Fosfato pH 11,5. Este resultado se discutirá en detalle en la Sección 3.4.

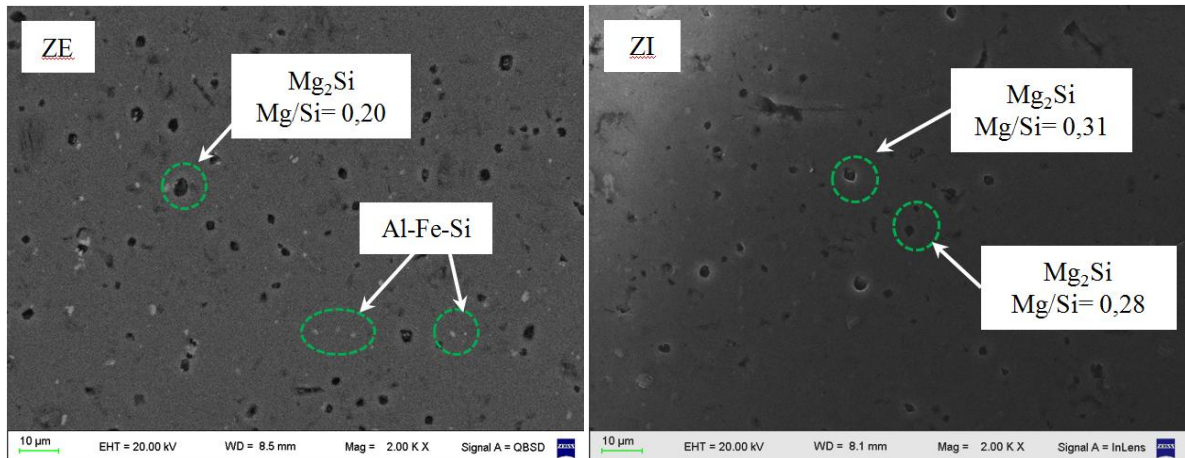


Fig. 3.27 Fosfato pH 5,8: micrográficas MEB de las zonas externa e interna.

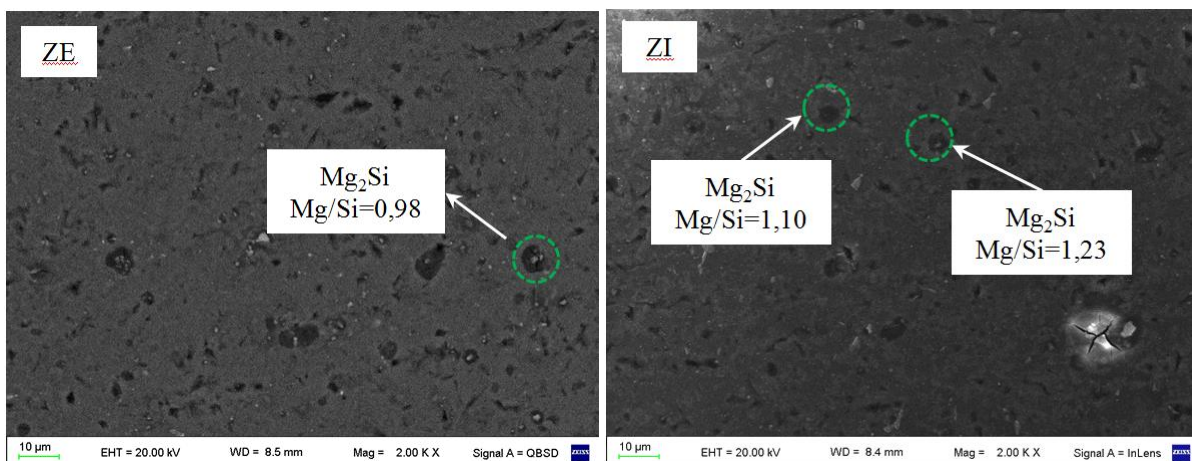


Fig.3.28 Fosfato pH 11,5: micrográficas MEB de las zonas externa e interna.

Observando las Figs. 3.25, 3.26 y 3.27 se concluye que en las tres soluciones reguladoras de pH 5-6 no ha ocurrido ataque alcalino en las partículas catódicas ubicadas en la ZE ni en la ZI. Esto se atribuye a la capacidad reguladora de dichas soluciones, que mantuvieron el pH constante y controlado en un valor de 5-6 y por lo tanto inhibieron la alcalinización localizada alrededor de las partículas de segundas fases con hierro. Esta observación está en acuerdo con los resultados de Rodríguez [82], que informó que el ataque alcalino en la AA6061 es inhibido en soluciones reguladoras de ácido cítrico/citrato y de ácido acético/acetato de pH 5 durante ensayos de inmersión de 35 días de duración.

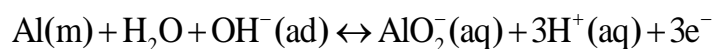
En la Tabla 3.5 se resumen los valores obtenidos de los análisis químicos de las soluciones luego del ensayo. Se encontró una alta concentración de Al disuelto (75ppm) en la

solución de fosfato de pH 11,5, mientras que en fosfato de pH 5,8 dicho valor fue 100 veces menor. En la solución de Biftalato el Al disuelto fue de 7 ppm, mientras que para la misma solución diluida la concentración de Al fue de 0,4 ppm. Con respecto al Mg, se encontró que en las tres soluciones reguladoras de pH entre 5 y 6, su concentración fue comparable y del orden de 0,5 ppm, lo cual es consistente con la observación de que el magnesio se disuelve a estos valores de pH [80]. En el Fosfato de pH 11,5 el Mg en solución resultó levemente menor. La concentración de Si fue del orden de 0,5 ppm en todas las soluciones excepto en el Biftalato (d) en el cual fue menor. El análisis de las demás especies disueltas (Cr, Mn y Cu) indicó valores bajos o cercanos al límite de detección de la técnica.

Tabla 3.5 Resultados de los análisis químicos de las soluciones luego de finalizados los ensayos. Los valores de concentración están expresados en $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (ppm).

Concentración del aluminio y aleantes disueltos en las soluciones (ppm)				
	Biftalato pH 5	Biftalato (d) pH 5	Fosfato pH 11,5	Fosfato pH 5,8
Al	7,129 ± 0,356	0,356 ± 0,018	74,99 ± 3,75	0,491 ± 0,025
Fe	0,071 ± 0,004	0,016 ± 0,001	<0,002	<0,002
Mg	0,536 ± 0,027	0,51 ± 0,026	0,199 ± 0,025	0,31 ± 0,016
Si	0,603 ± 0,03	0,116 ± 0,006	0,528 ± 0,026	0,408 ± 0,02
Cr	0,076 ± 0,004	0,003	0,013	0,001
Mn	0,013 ± 0,001	0,002	0,005	0,002
Cu	0,008	0,002	0,066 ± 0,003	0,005

Se registraron también los valores finales de pH y κ de las soluciones, los cuales se resumen en la Tabla 3.6. La solución de Fosfato de pH 11,5 resultó acidificada luego del ensayo, debido al hidrógeno (H^+) que se forma durante la disolución del aluminio, según la siguiente ecuación [92]:



Las soluciones reguladoras de Biftalato pH 5 y Fosfato pH 5,8 no mostraron variaciones en el pH, mientras que el Biftalato (d) aumentó levemente su pH. En todas las soluciones se observó un aumento de la conductividad al finalizar cada uno de los ensayos, lo cual es consistente con la disolución del aluminio y los diferentes aleantes.

Tabla 3.6 Valores de pH y κ iniciales y finales en las soluciones de inmersión.

Solución	pH ($\pm 0,1$)		κ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
	Inicial	Final	Inicial	final
Biftalato pH5	4,9	4,8	6,45	6,7
Biftalato(d) pH5	5,1	5,8	0,17	0,18
Fosfato pH11,5	11,5	8,8	4,70	4,80
Fosfato pH5,8	5,75	5,6	5,05	5,10

En relación a la capacidad de inhibir el ataque alcalino en la AA6061 se observa que la solución reguladora de Fosfato 0,05 M de pH 5,8 presentó el mejor resultado: la superficie de la probeta conservó el aspecto y el brillo metálico luego de 35 días de inmersión, no se encontraron diferencias entre la ZI y la ZE, y además no se detectó ningún tipo de sustancia orgánica como en el caso del Biftalato.

3.4 Estabilidad de la fase Mg_2Si

3.4.1 Caracterización de las partículas de la fase Mg_2Si en la aleación AA6061

Como se mencionó en la Sección 2.4.4 de la Metodología Experimental, la caracterización de la fase Mg_2Si y los ensayos para estudiar su comportamiento, se realizaron en probetas tipo "M" en las cuales estos precipitados son de mayor tamaño. En primer lugar se caracterizaron partículas de Mg_2Si en 4 probetas de AA6061 tipo "M" pulidas a espejo y expuestas al aire, a las cuales previamente se habían realizado improntas de microdureza a fin de poder ubicar las mismas partículas luego de los ensayos. En la Fig. 3.29 a y b se muestran micrográficas de MEB de una de las probetas, señalando algunas partículas.

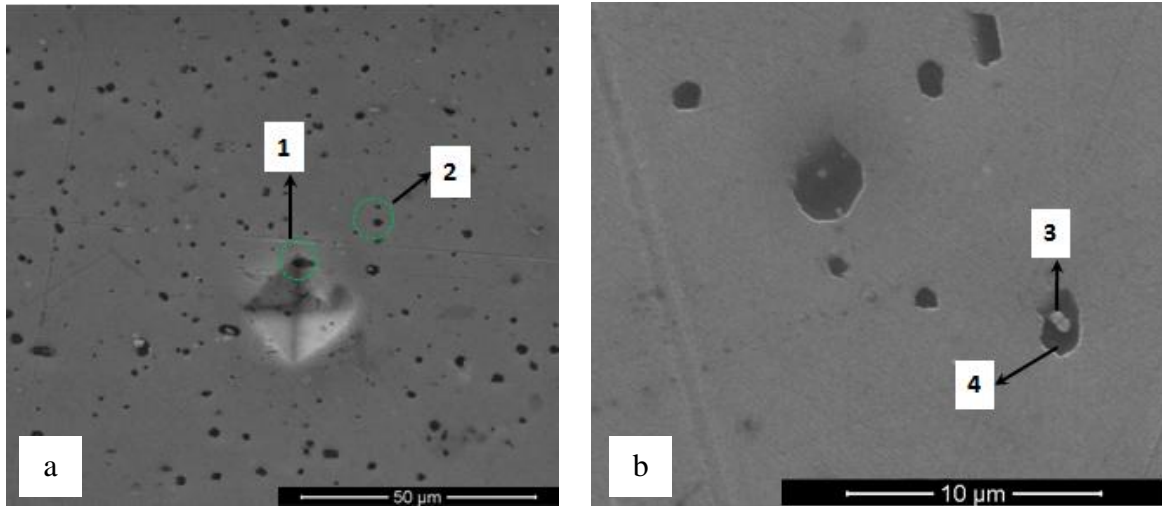


Fig. 3.29 Micrografía MEB de una probeta tipo "M" de AA6061 pulida a espejo y expuesta al aire: a) Las partículas 1 y 2 corresponden a la fase Mg_2Si ; b) Se observa un precipitado conteniendo hierro (3) incluido en la partícula de la fase Mg_2Si (4).

En la AA6061 utilizada en este trabajo, en la condición de pulido a espejo, se determinó que los precipitados de Mg_2Si tienen geometría rectangular o hexagonal con bordes rectos, se observan de color oscuro con respecto a la matriz, y presentan tamaños de entre 1 y 5 μm . Los análisis EDS de las partículas señaladas se muestran en la Fig. 3.30. Es frecuente observar en algunas partículas de la fase Mg_2Si , un precipitado asociado de color más claro, como por ejemplo el indicado como "3" en la Fig. 3.29 b. Para este tipo de precipitados, los análisis EDS indican que contienen hierro.

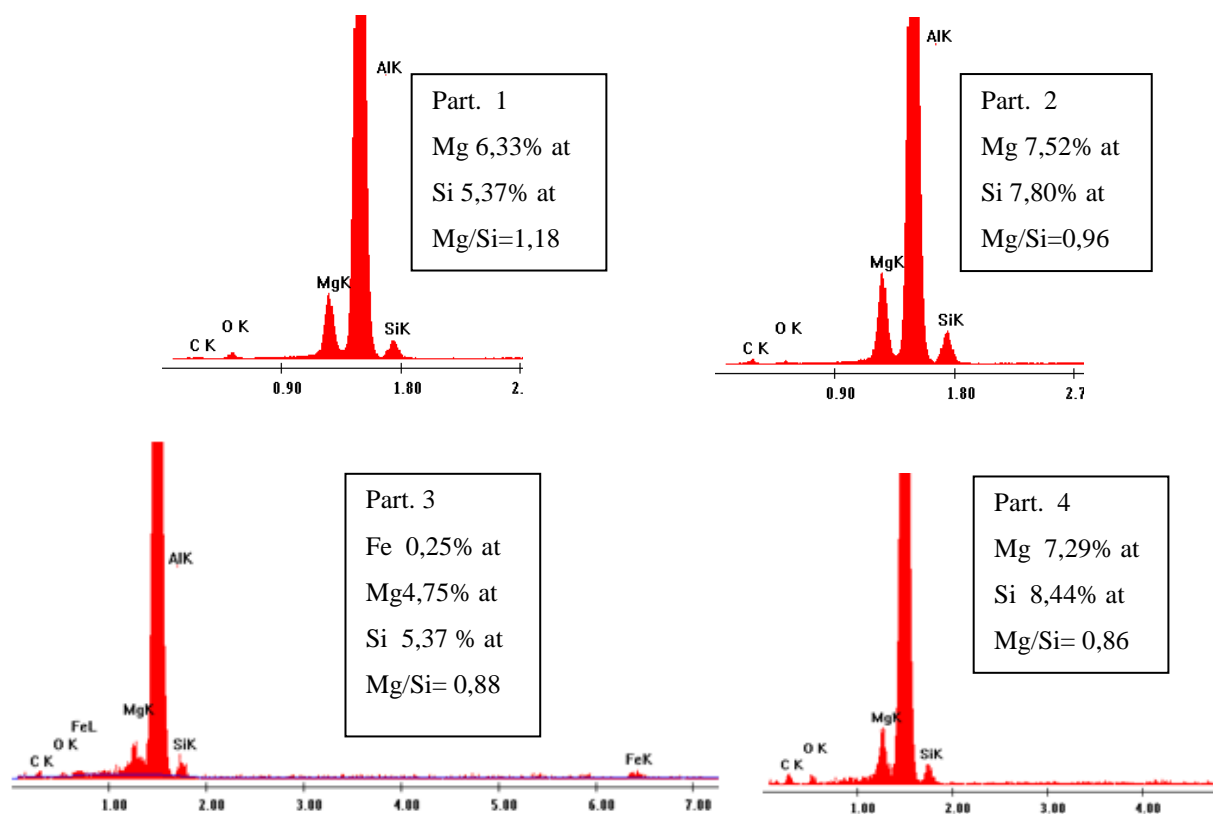


Fig. 3.30 Espectros EDS de las partículas de la fase Mg_2Si señaladas dentro de la Fig. 3.29. Se indican sólo los resultados del análisis semicuantitativo para Mg y Si en % atómico, y la relación Mg/Si. (Los picos correspondientes al aparecen truncados).

Se analizaron por EDS 49 partículas de Mg_2Si en las distintas muestras de la AA6061 en condición de pulido a espejo, y a partir de datos de % at. se encontró que la relación Mg/Si se encuentra en el rango: 0,90–1,79 y tiene un valor medio de $1,21 \pm 0,32$. Este valor se tomó como referencia para evaluar el dealeado de magnesio en la fase Mg_2Si durante los ensayos de inmersión y polarización.

3.4.2 Ensayos de inmersión a circuito abierto (E_{CA}) en soluciones de NaOH y en soluciones reguladoras de NaOH/ KH_2PO_4 desaireadas

En la Fig. 3.31 se muestra el registro de los E_{CA} en función del tiempo para los ensayos de inmersión de cuatro horas de duración realizados en soluciones desaireadas de NaOH (Fig. 3.31a) y de NaOH/ KH_2PO_4 (Fig. 3.31 b) en el rango de pHs 7 a 14.

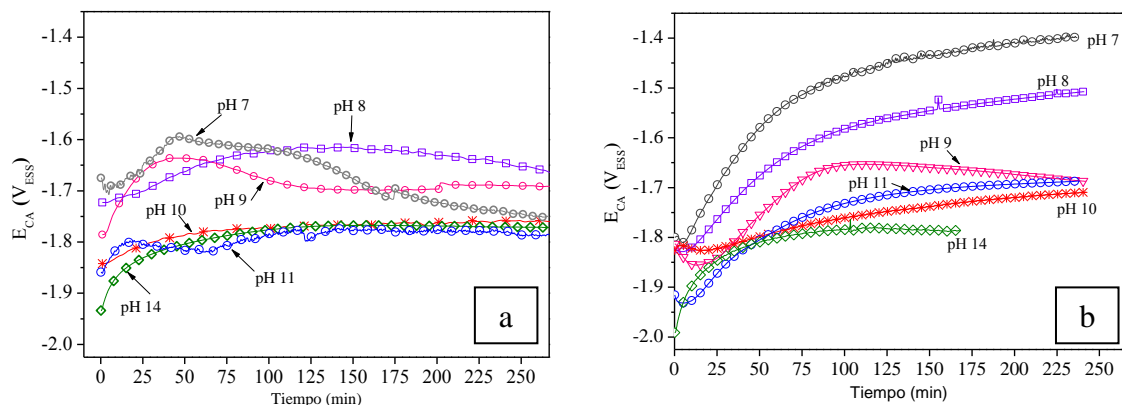


Fig. 3.31 Registro del E_{CA} en función del tiempo en soluciones desaireadas de a) NaOH; b) NaOH/ KH_2PO_4 a distintos pHs.

En soluciones de NaOH (Fig. 3.31 a) el potencial a circuito abierto se estabiliza a $\sim -1,80 V_{ESS}$ para pHs 7, 10, 11 y 14 y a $E_{CA} \sim -1,70 V_{ESS}$ para pHs 8 y 9. En NaOH de pH 11 y 14 se observó evolución de hidrógeno al E_{CA} .

En soluciones de NaOH/ KH_2PO_4 , el $E_{CA} \sim -1,70 V_{ESS}$ para pHs 9, 10 y 11, y aumenta hasta $-1,50$ y $-1,40 V_{ESS}$ para pHs de 8 y 7 respectivamente. A pH 14 el $E_{CA} \sim -1,80 V_{ESS}$ es igual al obtenido en NaOH. Cabe mencionar que a pH 14 la mezcla NaOH/ KH_2PO_4 no tiene capacidad reguladora, pero se utilizó en estos ensayos a fin de mantener la misma composición de la solución.

A continuación se presentan imágenes de MEB de algunas de las probetas observadas luego de los ensayos, junto con los análisis de composición semicuantitativa de los precipitados de Mg_2Si .

Luego de 4 horas de inmersión en NaOH a pH 8 y 9 se observan zonas con depósito de óxido y disolución de la matriz de aluminio alrededor de partículas catódicas ricas en hierro lo cual es compatible con ataque alcalino.

En la Fig. 3.32 se observa la superficie de la AA6061 al finalizar la inmersión en **NaOH pH 8**. Se han señalado algunos precipitados de Mg_2Si . La relación Mg/Si , menor que el valor de referencia: $1,2 \pm 0,3$, indica que ha ocurrido disolución selectiva de magnesio.

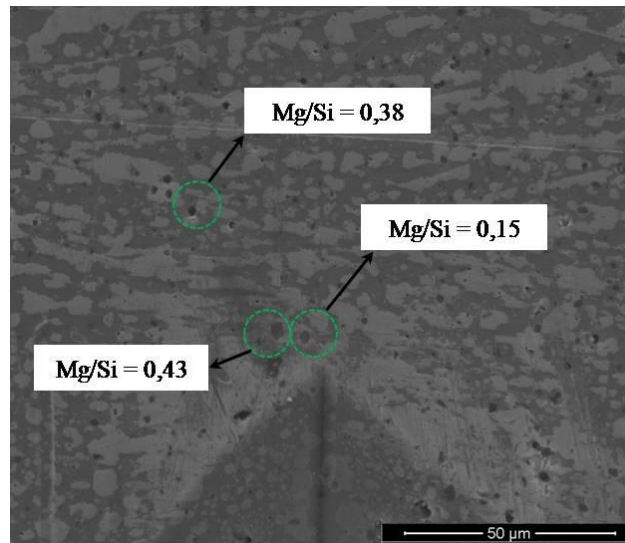


Fig. 3.32 Micrografía MEB de AA6061 luego de cuatro horas de inmersión en NaOH desaireado de pH 8.

En el caso de la inmersión en **NaOH de pH 9** se utilizó una de las probetas ya caracterizadas con improntas y al finalizar el ensayo se pudieron localizar algunas de las partículas previamente analizadas, las cuales se señalan en la Fig. 3.33. Al igual que en la imagen anterior, se observa un ataque intenso sobre la superficie. En la Tabla 3.7 se resumen las composiciones de algunas de las partículas de Mg_2Si identificadas, obtenidas antes y después del ensayo.

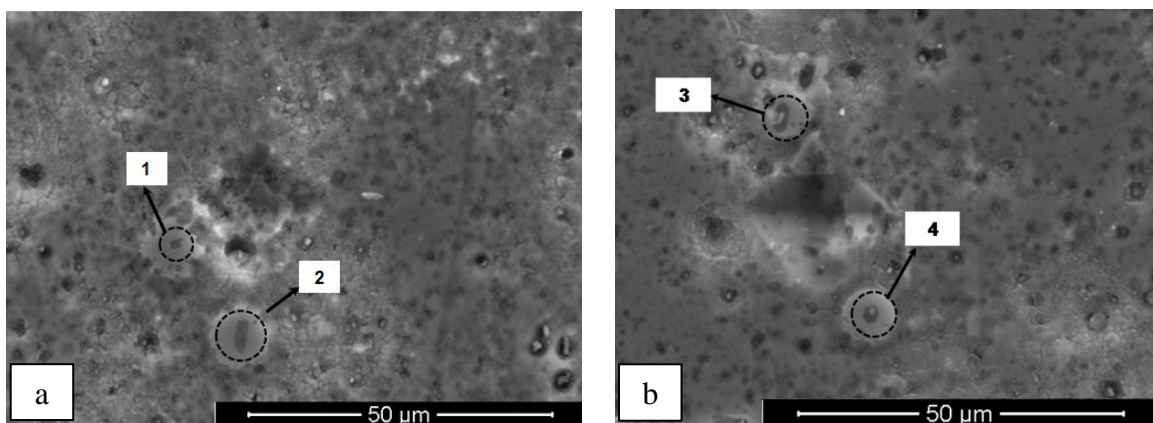


Fig. 3.33 Micrografías MEB de AA6061 luego de la inmersión en NaOH de pH 9. Los precipitados 1 a 4 corresponden a la fase Mg_2Si .

Tabla 3.7 Valores del análisis semicuantitativo para partículas luego de la exposición a NaOH de pH 9.

Id. part.	Pre-inmersión			Post-inmersión		
	% at. Mg	% at. Si	Mg/Si	% at. Mg	% at. Si	Mg/Si
1	13,08	15,8	0,83	12,78	15,75	0,81
2	6,43	7,09	0,91	6,23	8,46	0,74
3	4,32	4,99	0,87	3,71	4,35	0,85
4	7,43	8,96	0,83	14,75	18,23	0,81

Los valores del cociente Mg/Si mostrados en la Tabla 3.7 indican que no hubo disolución de magnesio luego de la exposición a la solución de NaOH de pH 9.

La Fig. 3.34 a muestra la superficie de AA6061 luego de 4 horas en **NaOH pH 10**. Aparecen zonas atacadas de la matriz en coexistencia con depósitos de óxido. En la Fig. 3.34b se observa una partícula de Mg_2Si de color claro, geometría hexagonal y bordes rectos, en relieve con respecto a la matriz lo que indica que a este pH ha ocurrido disolución parcial de la superficie. Para esta partícula se calculó un valor de $Mg/Si=0,8$ el cual se encuentra dentro del valor de referencia que indica la estabilidad del magnesio en esa fase.

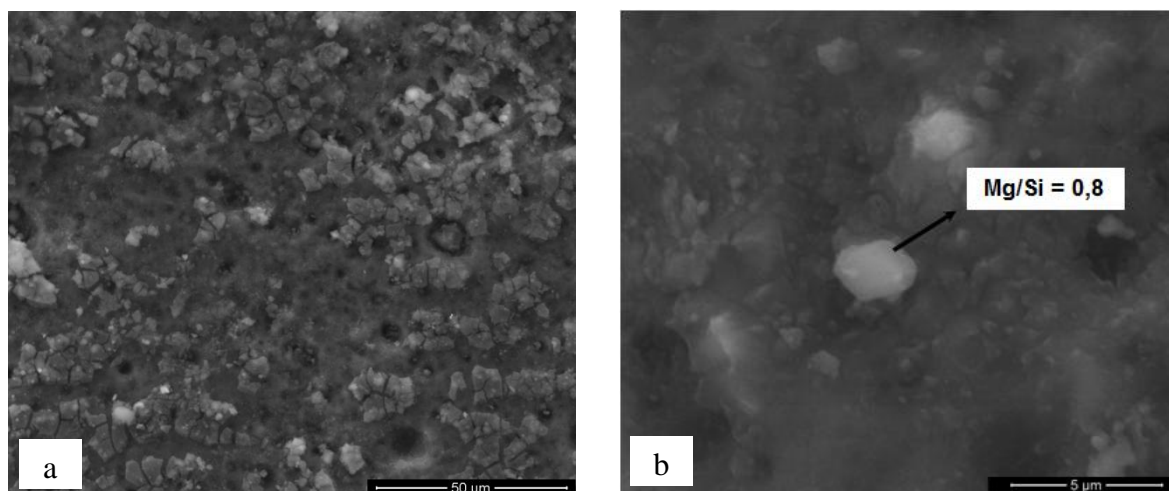


Fig. 3.34a) superficie de la AA6061 luego de inmersión en solución desaireada de NaOH pH 10; b) detalle de un precipitado de Mg_2Si .

En las probetas sumergidas en soluciones de NaOH/ KH_2PO_4 a pH 7 y 8 (Figs. 3.35 a y b), a diferencia de lo que ocurre para las inmersiones en solución de NaOH de valor de pH

cercano, la superficie no aparece atacada. El efecto tampón ha eliminado el ataque alcalino alrededor de las partículas catódicas y no se observan productos de corrosión.

Para el ensayo en **solución reguladora de pH 8** se utilizó una probeta con partículas analizadas previamente. La micrografía de la Fig. 3.35b muestra la probeta luego de la inmersión, señalando algunas de las partículas. Los resultados del cociente Mg/Si se informan en la Tabla 3.8, donde se observa que dichos valores no cambiaron significativamente, es decir que no hubo disolución selectiva del magnesio. En la Figura también se observa que la superficie de la aleación permaneció sin alteraciones luego de la exposición a la solución.

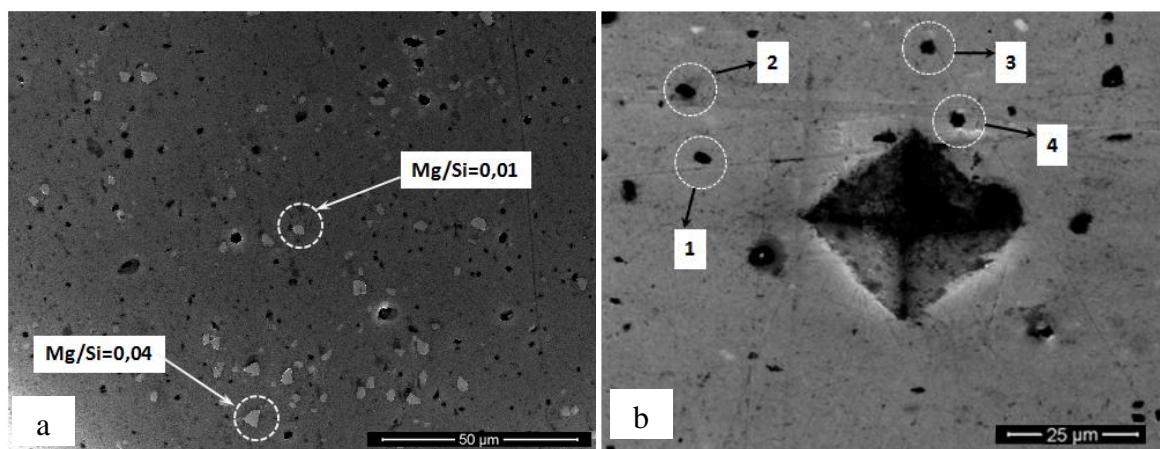


Fig. 3.35 Micrografía MEB de AA6061 luego de inmersión en solución reguladora: a) pH 7; b) pH 8 señalando las partículas de Mg_2Si 1 a 4.

Tabla 3.8 Valores obtenidos del análisis EDS para las partículas de la Fig.3.35b.

Id. part.	Pre-inmersión			Post-inmersión		
	% at. Mg	% at. Si	Mg/Si	% at. Mg	% at. Si	Mg/Si
1	8,34	10,42	0,81	3,29	3,14	1,05
2	11,54	12,73	0,91	14,48	12,45	1,16
3	13,66	13,03	1,05	12,37	10,85	1,14
4	12,19	10,32	1,18	11,77	12,51	0,94

3.4.3 Ensayos de polarización en soluciones desaireadas de NaOH y de NaOH/ KH_2PO_4 :

En la siguiente Figura se presentan las curvas de polarización realizadas para la aleación AA6061 en las distintas soluciones:

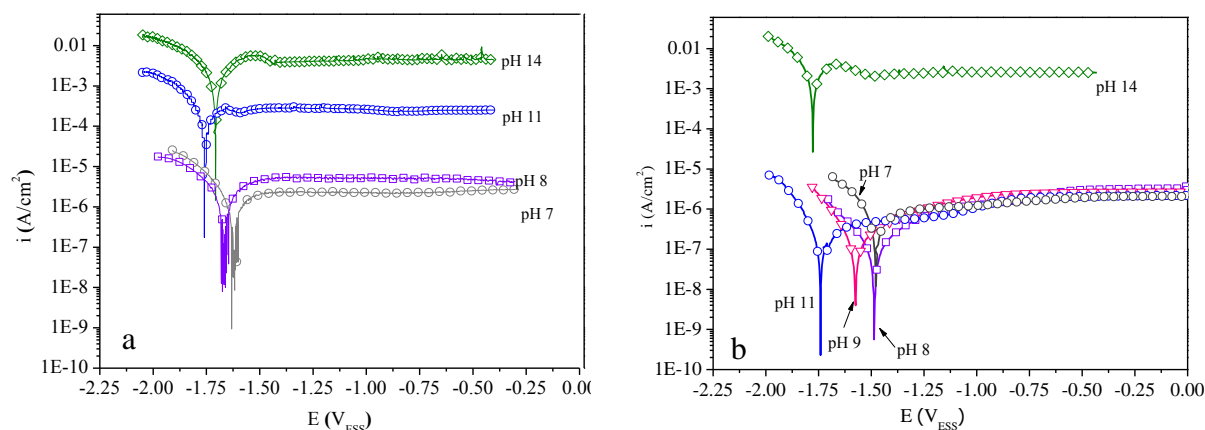


Fig. 3.36 Curvas de polarización en soluciones desaireadas de a) NaOH; b) NaOH/KH₂PO₄ a distintos pHs. Velocidad de barrido = 0,23 mV·s⁻¹.

En soluciones desaireadas de NaOH a pH 7 y 8 se observa que las corrientes catódica y anódica no varían significativamente con el pH. La corriente catódica máxima de hidrógeno es de $2 \cdot 10^{-5}$ A·cm⁻² y la corriente límite anódica de 2 a $3 \cdot 10^{-6}$ A·cm⁻². Este comportamiento indica que a estos pHs la superficie de la aleación permanece pasiva y cubierta con el óxido crecido a temperatura ambiente. En cambio, para pHs 11 y 14 las corrientes catódica y anódica aumentan con el pH debido a la disolución química del óxido y de la matriz de aluminio. A estos pHs se observó evolución de hidrógeno al $E_{CA} \sim -1.75$ V_{SSE} para pH 11 y $E_{CA} \sim -1.70$ V_{SSE} para pH 14 y, luego de iniciada la polarización a $-2,1$ V_{SSE}, el desprendimiento de hidrógeno se mantuvo hasta potenciales de $-1,6$ V_{SSE} para pH 11 y $-1,4$ V_{SSE} para pH 14. Se detectó además una corriente límite anódica de $3 \cdot 10^{-4}$ A·cm⁻² para pH 11 y de $4 \cdot 10^{-3}$ A·cm⁻² para pH 14. Si bien ambas son corrientes límites, estos valores no corresponden a corrientes de pasividad.

En NaOH/KH₂PO₄ desaireado a pH 7, 8, 9 y 11 se detecta una corriente de evolución de hidrógeno de $1 \cdot 10^{-5}$ A·cm⁻² y la corriente límite anódica alcanza valores de pasividad de $2 \cdot 10^{-6}$ A·cm⁻². Las altas corrientes catódica y anódica observadas en NaOH pH 11 (Fig. 3.36a) pueden adjudicarse a un aumento de la alcalinidad por encima de pH 11 durante el ensayo. En medios reguladores (Fig. 3.36b) no se observa este fenómeno. En NaOH/KH₂PO₄ a pH 14, debido a la poca capacidad buffer de esta solución, el comportamiento fue similar al observado en NaOH pH 14.

Luego de la polarización en **NaOH de pH 7**, en la superficie de la aleación no se observa ataque, como lo muestra la Fig. 3.37 y el análisis de una partícula de Mg_2Si indica que se produjo disolución selectiva de magnesio.

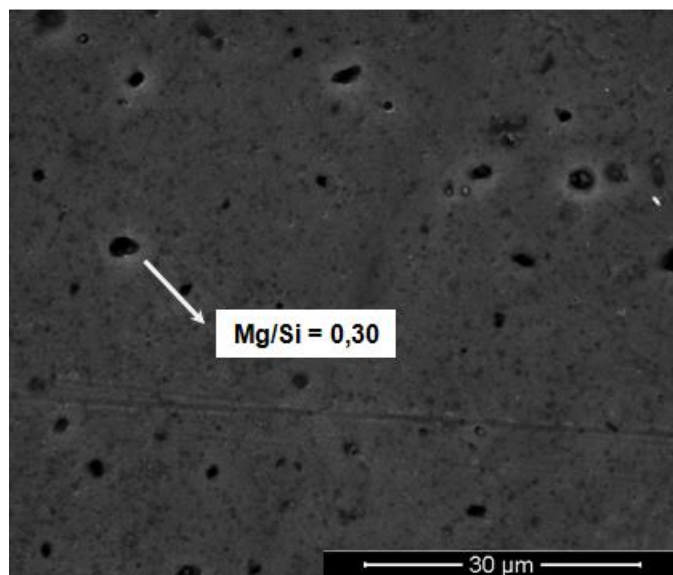


Fig. 3.37 Superficie de la AA6061 luego de la polarización a pH 7.

Las imágenes en las Figs. 3.38 a y b corresponden a las muestras al finalizar la polarización en solución de **NaOH de pH 11** y **NaOH de pH 14**, respectivamente. Se puede observar por el aspecto de la superficie que la polarización tuvo un efecto de disolución de la matriz de aluminio similar a un decapado químico, siendo más severo a pH 14. Por otra parte se distinguen partículas de color más claro y que aparecen en relieve con respecto a la matriz. Dichas partículas se identificaron como la fase Mg_2Si , y el valor de Mg/Si obtenido indica que no han sufrido disolución selectiva de magnesio.

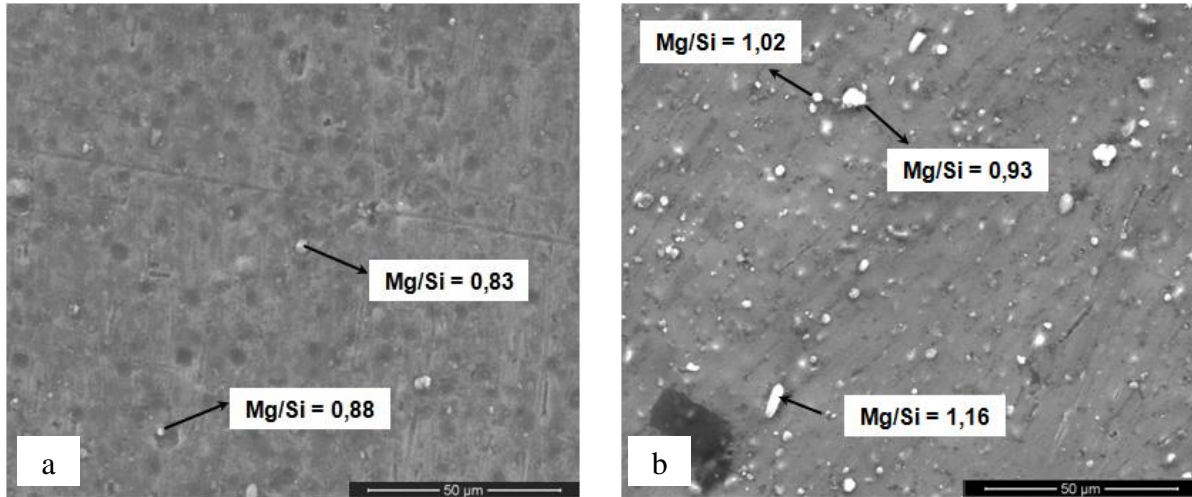


Fig. 3.38 Superficie de una probeta de AA6061 luego de la polarización en a) solución desaireada de NaOH de pH 11; b) solución desaireada de NaOH de pH 14. Se señalan algunas partículas de Mg_2Si junto al valor calculado de la relación Mg/Si.

La superficie de las probetas de AA6061 luego de la polarización en NaOH/ KH_2PO_4 de pH 7, 8, 9 y 11 se observó brillante y sin ataque. La Fig. 3.39 muestra que la aleación AA6061 no ha sufrido daño severo al finalizar la polarización en **solución reguladora de pH 7**. En la imagen también se localiza un precipitado de Mg_2Si cuyo análisis indica que ocurrió disolución del magnesio. En solución reguladora de pH 14 se observó disolución de la matriz de aluminio y partículas de Mg_2Si que no han sufrido pérdida de magnesio, semejante a lo observado en la probeta polarizada en NaOH pH 14.

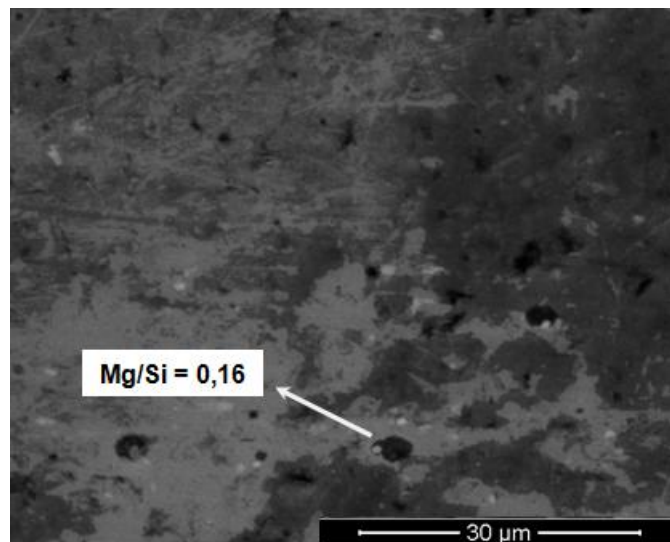


Fig. 3.39 Superficie de la probeta luego de la polarización en solución reguladora de pH 7

3.4.4 Resumen de los valores obtenidos de la relación Mg/Si

En las secciones anteriores se determinó la relación Mg/Si para las partículas de la fase Mg₂Si observadas en la superficie de las probetas de AA6061 luego de ensayos de inmersión y de polarización en soluciones desaireadas de pHs comprendidos entre 7 y 14. En el gráfico de la Fig. 3.40 se resumen todos los valores obtenidos de la relación Mg/Si en función del pH de la solución. Se cuantificaron como mínimo 7 precipitados en cada caso.

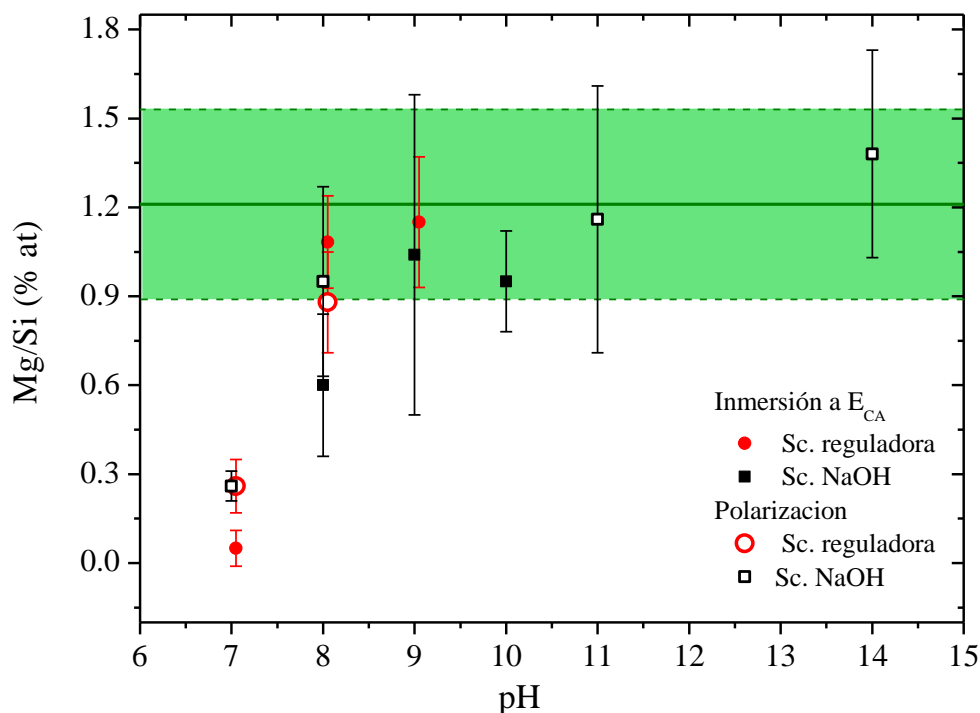


Fig. 3.40 Resumen de los valores del cociente Mg/Si en función del pH para los ensayos, calculados en base a datos de composición de las partículas en % at. La franja sombreada indica el rango de valores correspondiente a $(Mg/Si)_{REF}$.

Para evaluar la disolución de Mg en la fase Mg₂Si, los valores de Mg/Si obtenidos de las muestras luego de los ensayos de inmersión y polarización, se compararon con el valor de referencia: $1,21 \pm 0,32$ (% at) obtenido de las muestras simplemente pulidas (Sección 3.4.1). En la Fig. 3.40 se observa que para pH menores a 8 en ambos tipos de ensayo la relación Mg/Si indica que hubo disolución selectiva de magnesio, independientemente si se trata de la solución reguladora o de la solución de NaOH. Para valores de pH 9 y mayores, se conservó la relación Mg/Si indicando que no existió dealeado de Mg. A pH 8 para inmersión a E_{CA} en solución de NaOH se detecta disolución selectiva de magnesio, mientras que para inmersión en solución reguladora no hubo variación en Mg/Si. Para los otros ensayos a ese pH el valor de Mg/Si se encuentra en el límite del valor considerado de referencia.

Por otra parte, en el gráfico se observa claramente que la polarización anódica en un medio agresivo como es la solución de NaOH de pH 14 a potenciales de hasta 1500 mV mayores al E_{CA} no influye en la disolución del magnesio presente en la fase Mg_2Si .

3.4.5 Análisis del comportamiento de la AA6061 en medio alcalino y estabilidad de la fase Mg_2Si

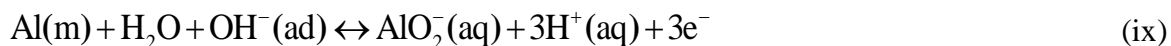
El aluminio y sus aleaciones presentan en su superficie una película de óxido formada espontáneamente al aire o en soluciones acuosas, la cual permanece aún bajo polarización catódica. En medio acuoso la reacción de formación de óxido se describe por la siguiente ecuación:



En soluciones alcalinas, este film de óxido se disuelve químicamente debido al ataque por OH^- de acuerdo a la reacción:



En donde el $OH^-(ad)$ es el ion hidróxido adsorbido y el AlO_2^- es la especie soluble aluminato. Combinando las ec. (vii) y (viii), se obtiene la reacción de disolución del aluminio:



Las reacciones (vii) y (viii) tienen en cuenta la reacción de formación electroquímica del óxido y la disolución química de la capa de óxido superficial [92]. De acuerdo a la reacción (ix) las concentraciones de AlO_2^- y H^+ aumentan con el aumento del pH. Tanto la densidad de corriente catódica como la densidad de corriente límite anódica son función de la concentración de OH^- . Esto explica el aumento de ambas corrientes, la catódica de evolución de hidrógeno y la anódica de disolución de aluminio, observado en las curvas de polarización en NaOH (Fig. 3.36 a) a pHs 11 y 14 y en solución reguladora a pH 14 (Fig. 3.36 b). Moon y Pyun [92] informaron el mismo resultado sobre la relación entre la densidad de corriente y el pH.

El comportamiento de la aleación AA6061 polarizada en NaOH a pH 7 y 8 es semejante al observado en soluciones reguladoras de pH 7, 8, 9 y 11 (Fig. 3.36 a y b); detectándose valores similares de corriente de evolución de hidrógeno y corrientes de pasividad del orden de $2 \cdot 10^{-6} A/cm^2$. Este comportamiento indica que para estas condiciones la superficie de la

aleación AA6061 permanece pasiva (ec. vii) ocurriendo la reacción de evolución de hidrógeno sobre los intermetálicos catódicos ricos en Fe ubicados en una matriz cubierta con Al_2O_3 , el cual continúa creciendo durante la polarización anódica. Para valores de pH superiores a 11, la superficie de la aleación AA6061 experimenta disolución generalizada por ataque alcalino de acuerdo a la ec. (ix).

En relación a la estabilidad de la fase Mg_2Si , ésta queda determinada por la reactividad del magnesio en solución acuosa. En soluciones ácidas, el magnesio se disuelve como Mg^{++} con evolución de hidrógeno, mientras que a valores de pH por encima de 8,5 reacciona con agua formando una capa de óxido o hidróxido. Esta última reacción se puede describir con la ecuación:



Los valores de potencial de equilibrio para la reacción (x) van desde $-3 \text{ V}_{\text{ESS}}$ a pH 8,5 hasta $-3,3 \text{ V}_{\text{ESS}}$ a pH 14 [93].

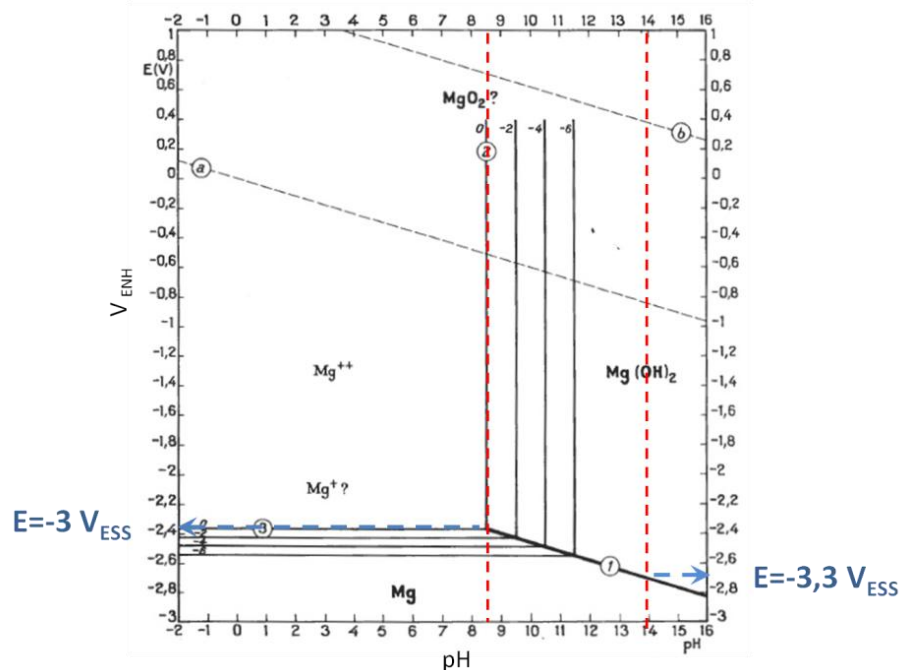


Fig. 3.41 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Mg}/\text{H}_2\text{O}$. Tomado de ref. [93]

Los valores de E_{CA} presentados en las Figs. 3.31 y 3.36 se encuentran por encima de los potenciales de equilibrio para el par Mg/MgO , por lo que se deduce que durante los ensayos de inmersión y polarización existe una capa de óxido de magnesio cubriendo las partículas de Mg_2Si . De acuerdo a Pourbaix, el MgO es estable en medio alcalino pero sufre disolución

química a Mg^{++} a valores de pH menores a 8,5. La disolución del MgO y del Mg a esos pHs genera depleción de magnesio en las partículas Mg_2Si .

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que la disolución del MgO y el dealeado de magnesio en la fase Mg_2Si ocurren desde pH 5,5 hasta $pH < 8$. Esta observación está en buen acuerdo con el pH calculado a partir de datos termodinámicos ($pH=8,5$) [93] y también confirma los resultados hallados en ensayos de 20 días de inmersión en agua alta pureza (pH 5,5) en los cuales se encontró 100% de dealeado de magnesio en las partículas de Mg_2Si presentes en la aleación AA6061 [80]. Estos resultados concuerdan con los de Alodan y Smyrl [79] que verificaron la disolución de inclusiones ricas en magnesio en la aleación AA6061 durante la inmersión en solución de KCl 0,1 M de pH 4.

Por otra parte, en una recopilación de los valores de E_{CA} de varios intermetálicos presentes en aleaciones de aluminio, Buchheit informó que la fase Mg_2Si presenta comportamiento anódico en solución de NaCl 3% ya que su E_{CA} varía entre -1,53 y -0,68 V_{ECS} [70]. Sin embargo el mismo autor advierte que el dato del E_{CA} debe usarse con cautela ya que los valores de potencial fueron determinados en muestras macroscópicas de compuestos intermetálicos preparadas para poder ser medidas con técnicas electroquímicas estándar.

En esta sección de la Tesis se ha demostrado experimentalmente que la fase Mg_2Si es estable en soluciones de pH 8 a 14 y que sufre disolución selectiva de magnesio a valores de pH menores que 8. También se observó que la disolución de magnesio en la fase Mg_2Si es independiente del potencial aplicado. Las partículas de Mg_2Si se mantuvieron estables a altos potenciales anódicos aplicados.

3.5 Cinética de corrosión a largo plazo de las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 y de Al5N

3.5.1 Determinación de aumento de peso/área ($\Delta W/A$) vs. tiempo de inmersión

Los valores de $\Delta W/A$ y su correspondiente error absoluto se calcularon a partir de las dimensiones de cada probeta: x, y, e, d (Fig. 2.9) y los datos de peso inicial (w_1) y peso final (w_2). La secuencia de cálculo está detallada en el Anexo A.1. Se graficaron los valores de $\Delta W/A$ en función del tiempo de inmersión para todos los materiales en los tres medios estudiados. En las Figs. 3.42 a, b, c y d se presentan dichos gráficos para AA6061, Al5N, AA5052 y AA5083 respectivamente, correspondientes a probetas en posición vertical.

Se observa que a tiempos superiores a 210 días, los valores límite de $\Delta W/A$ fueron mayores en agua que en solución de cloruro en los cuatro materiales.

El comportamiento descrito para la evolución del $\Delta W/A$ en función del tiempo en agua y en solución de NaCl se puede ajustar a una función sigmoidea, tal como se describió anteriormente para ensayos de inmersión en agua para tiempos hasta 120 días (Sección 3.1). Para el ajuste de los datos experimentales se utilizó la función de Boltzmann definida por la siguiente ecuación:

$$\Delta W/A = \frac{(\Delta W/A)_1 - (\Delta W/A)_2}{1 + e^{(t-t_0)/dt}} + (\Delta W/A)_2 \quad (7)$$

En donde:

$\Delta W/A$ = aumento de peso por área

t = tiempo de inmersión

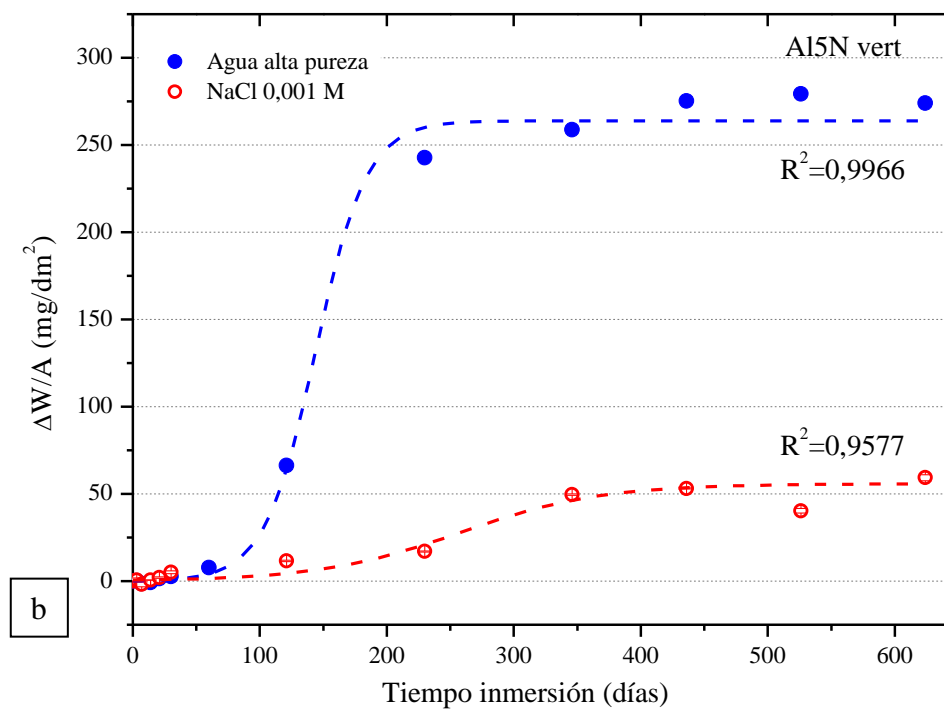
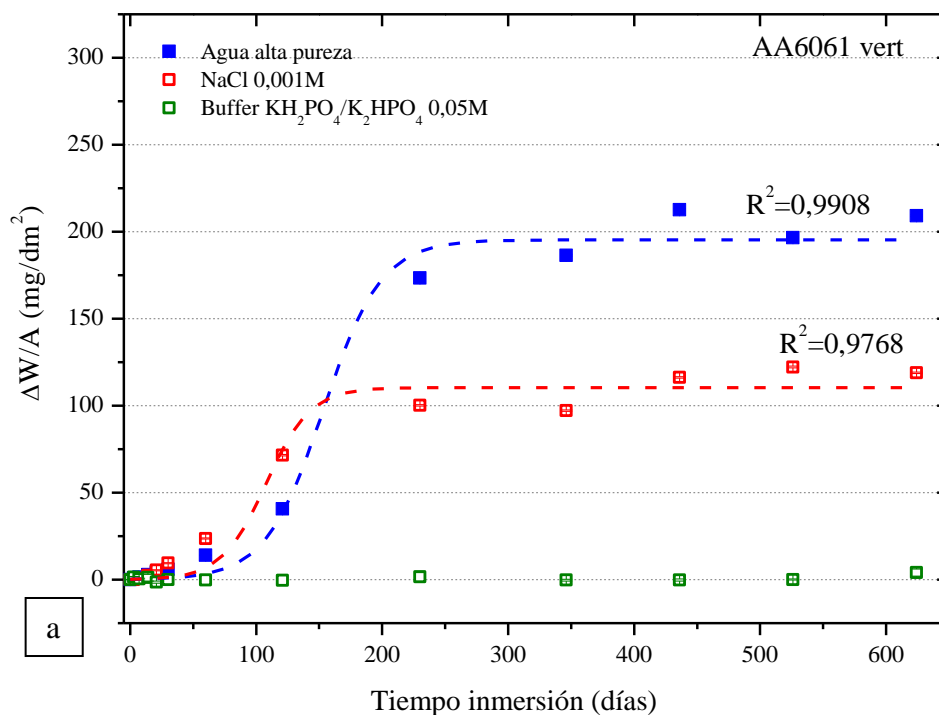
$(\Delta W/A)_1$ = valor mínimo de aumento de peso por área

$(\Delta W/A)_2$ = valor máximo de aumento de peso por área

t_0 = tiempo correspondiente al punto de inflexión en la curva

dt = constante de tiempo (indica la pendiente de la curva en el punto de inflexión)

Como única restricción en el ajuste, se fijó el valor de $(\Delta W/A)_1 = 0$, es decir, a $t = 0$ el aumento de peso/área se define como cero. En los gráficos de las Figs. 3.42 a, b, c y d se incluyó el trazado de las curvas de ajuste con sus correspondientes valores de R^2 .



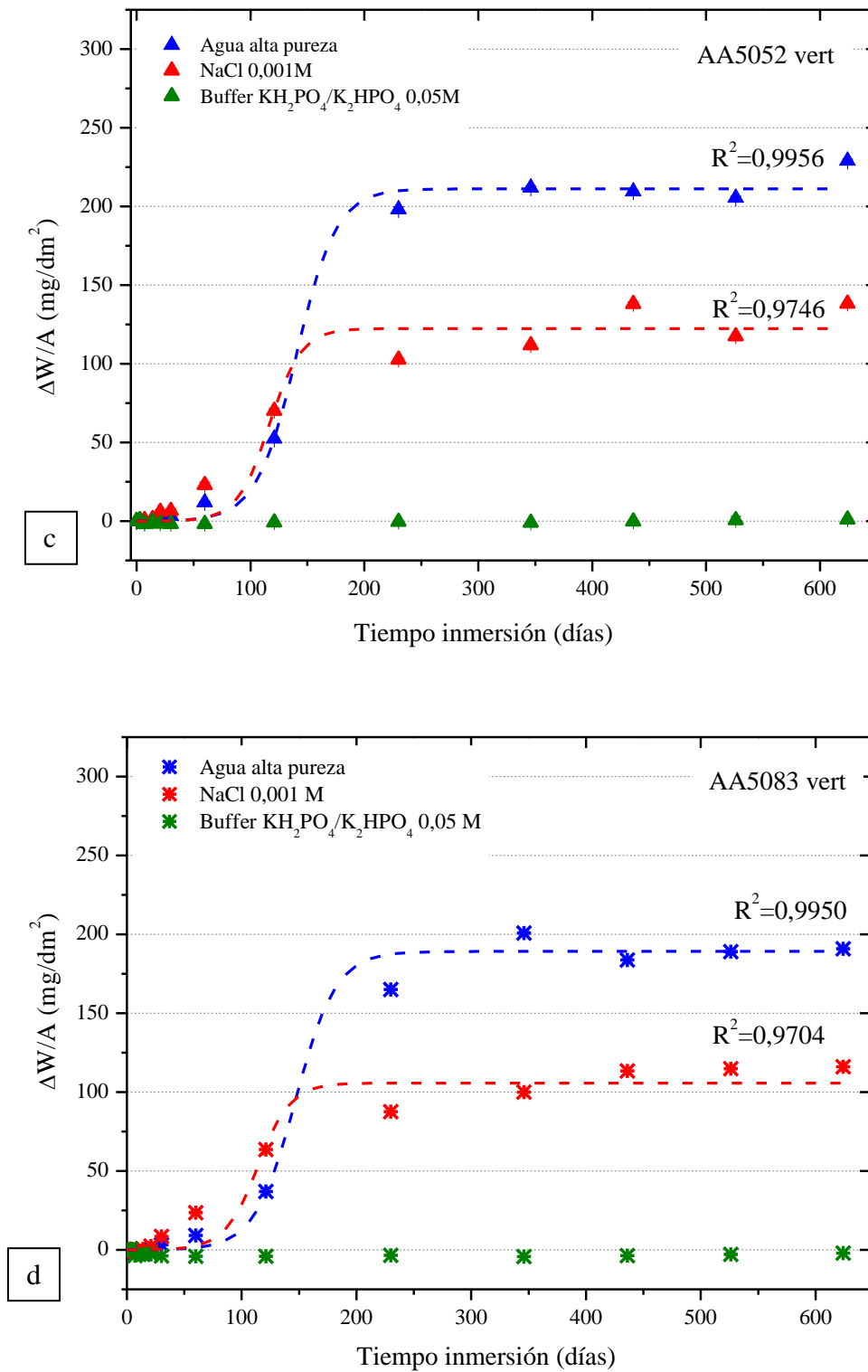


Fig. 3.42 Aumento de peso vs tiempo de inmersión para probetas ubicadas en vertical en los tres medios estudiados: a) AA6061; b) Al5N; c) AA5052; d) AA5083.

A continuación se presentan los gráficos de $\Delta W/A$ vs. t para los ensayos realizados cambiando la orientación de las probetas a horizontal para AA6061 y Al5N en los tres medios

estudiados (Figs. 3.43 a y b). En agua y en solución de cloruro, en estos ensayos también se observó que la curva es sigmoidea en ambos materiales, siendo el valor máximo de $\Delta W/A$ en cloruro menor al alcanzado en inmersión en agua. Para estos resultados, también se realizaron los ajustes con la función de Boltzmann (ec.7).

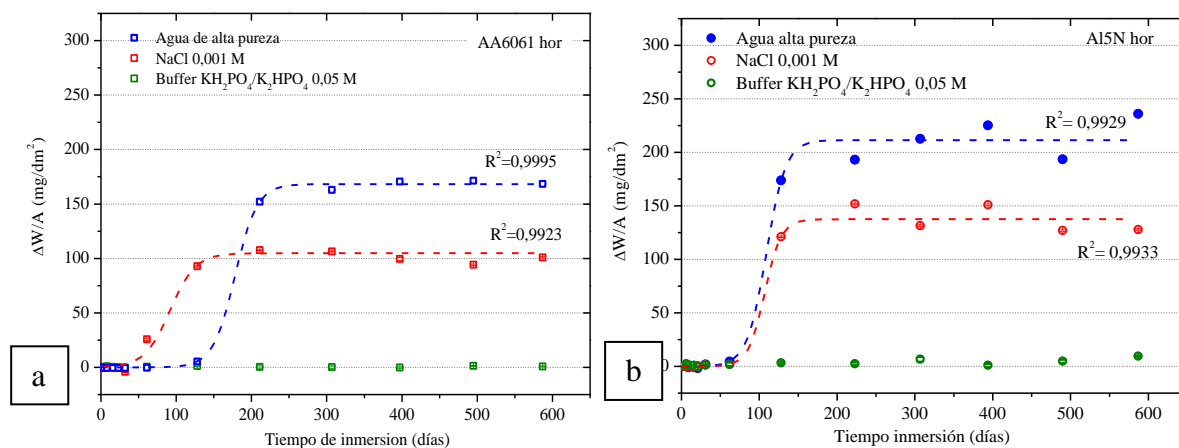


Fig. 3.43 Aumento de peso vs. tiempo de inmersión para probetas en orientación **horizontal** en los tres medios estudiados para: a) AA6061; b) Al5N.

En las tablas siguientes se resumen los parámetros obtenidos de cada uno de los ajustes:

Tabla 3.9 Resumen de datos obtenidos de los ajustes para las probetas ensayadas en orientación **vertical**.

		$(\Delta W/A)_2$ (mg/dm ²)	t_0 (días)	dt	R^2
AA6061 (v)	Agua alta pureza	$195,3 \pm 5,7$	$153,3 \pm 8,8$	$23,0 \pm 3,6$	0,991
	NaCl 0,001 M	$110,4 \pm 5,2$	$107,9 \pm 7,2$	$17,6 \pm 2,8$	0,977
Al5N (v)	Agua alta pureza	$259,1 \pm 4,4$	$140,8 \pm 4,7$	$17,7 \pm 3,2$	0,997
	NaCl 0,001 M	$50,5 \pm 3,7$	$250,9 \pm 20,4$	$36,5 \pm 11,7$	0,958
AA5052 (v)	Agua alta pureza	$206,9 \pm 4,0$	$142,6 \pm 4,9$	$19,4 \pm 3,1$	0,996
	NaCl 0,001 M	$117,3 \pm 5,7$	$113,6 \pm 6,8$	$17,8 \pm 3,3$	0,975
AA5083 (v)	Agua alta pureza	$185,3 \pm 3,9$	$153,9 \pm 6,9$	$22,7 \pm 3,0$	0,995
	NaCl 0,001 M	$104,4 \pm 5,5$	$110,5 \pm 7,7$	$18,2 \pm 3,2$	0,970

Tabla 3.10 Resumen de datos obtenidos de los ajustes para las probetas ensayadas en orientación horizontal.

		$(\Delta W/A)_2$ (mg/dm ²)	t_0 (días)	dt	R ²
AA6061 (h)	Agua alta pureza	168,2±1,1	178,1±2,0	14,6 ± 0,7	0,999
	NaCl 0,001 M	105,8±1,6	87,7±5,0	18,6 ± 2,6	0,993
Al5N (h)	Agua alta pureza	211,4±5,5	109,5±6,6	12,0 ± 3,6	0,993
	NaCl 0,001 M	137,5±3,5	107,0±10,1	10,5 ± 4,7	0,993

Con respecto a los resultados para aleaciones en vertical en la solución reguladora de fosfato, en las Figs. 3.42 a, c y d se observa que los valores de $\Delta W/A$ se mantuvieron constantes y en valores bajos o cercanos a cero para todos los tiempos de inmersión. Un comportamiento similar se observó para la AA6061y el Al5N en orientación horizontal (Figs. 3.43 a y b).

A partir de los valores de $\Delta W/A$ máximos obtenidos en cada caso, en agua y en solución de cloruro, se pueden calcular los espesores del óxido para dar una idea de la magnitud de los mismos. Se supone que el óxido crecido en el aluminio puro y las aleaciones corresponde a la fase bayerita: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ de acuerdo a los resultados obtenidos de DRX para óxidos crecidos en AA6061 en las mismas soluciones y a temperatura ambiente (Sección 3.2), y que el espesor de óxido es uniforme en toda el área expuesta de la probeta. El espesor se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$e_{bay} = \frac{\frac{\Delta W}{A} \cdot PM_{bay}}{f_{bay} \cdot \rho_{bay}} \quad (8)$$

Siendo:

ρ_{bay} : Densidad bayerita: 2,50 g cm⁻³ [26]

PM_{bay} : 156 g mol⁻¹

f_{bay} : Factor que tiene en cuenta la masa ganada en O + H₂O: 102 g mol⁻¹

Reemplazando los valores de ρ_{bay} , PM_{bay} y f_{bay} y realizando las conversiones de unidades necesarias, se obtiene:

$$e_{bay}(\mu m) = 0,0612 \cdot \frac{\Delta W}{A} \left(\frac{mg}{dm^2} \right) \quad (9)$$

Utilizando los valores experimentales de $\Delta W/A$ para 21 meses de inmersión se calcularon los espesores de óxido con la ec. (9) para cada aleación y para el Al5N en agua de alta pureza y en solución de NaCl 0,001 M en ambas orientaciones. Los resultados se presentan en la Fig. 3.44. En este gráfico se observa que el espesor de óxido para la aleación AA6061 ensayada en posición vertical (del orden de 12 μm) resulta semejante al obtenido en posición horizontal ($\sim 10,5 \mu\text{m}$). Este comportamiento desacredita la teoría presentada por Aballe *et al.* [91] según la cual en las probetas ensayadas en posición vertical, las partículas catódicas responsables del ataque alcalino y del crecimiento de óxido en la aleación, luego de un cierto tiempo se desprenden de la superficie por acción de la gravedad. Según los autores, existe una fuerte dependencia entre la orientación de la muestra y el ataque alcalino, siendo mayor el espesor de óxido en la orientación horizontal. La semejanza observada entre las Figs. 3.42 a y 3.43 a confirma que el crecimiento de óxido en la aleación AA6061 sigue la misma cinética ya sea que las probetas se ensayen en posición vertical u horizontal.

Este valor límite de espesor en la AA6061 (10,5 μm) presenta muy buena concordancia con el valor límite obtenido para 120 días de ensayo (11 μm) medido por el método independiente de CI (Sección 3.1). Esto confirma que la ec. (9) es una expresión correcta para la estimación de espesores de óxido.

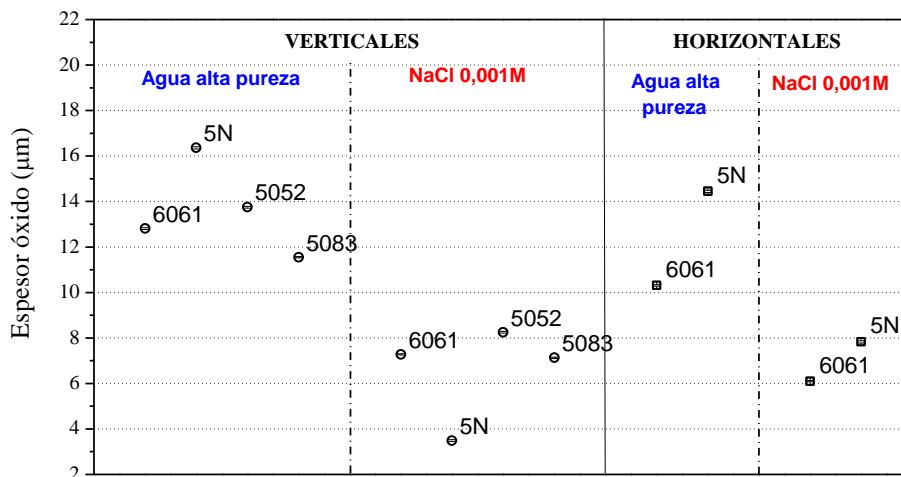


Fig. 3.44 Espesores de óxido máximos estimados a partir de medidas de $\Delta W/A$ para Al5N y las tres aleaciones estudiadas.

Si se considera que el óxido consiste en boehmita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y se utilizan los valores:

ρ_{boe} : Densidad de la boehmita: $3,07 \text{ g cm}^{-3}$ [26]

PM_{boe} : 60 g mol^{-1}

f_{boe} : Factor que tiene en cuenta la masa ganada en $\text{O} + \text{H}_2\text{O}$: 33 g mol^{-1}

La ec. (9) queda expresada como:

$$e_{\text{boe}}(\mu\text{m}) = 0,0592 \cdot \frac{\Delta W}{A} (\text{mg}/\text{dm}^2) \quad (10)$$

Comparando las ecs. (9) y (10) se observa que el factor de conversión considerando la fase del óxido boehmita, difiere sólo en 3% con respecto al factor para la bayerita, por lo tanto no hay una diferencia significativa al considerar que la única fase presente en el óxido es bayerita.

3.5.2 Análisis químicos de las soluciones utilizadas en los ensayos de inmersión

Los resultados de los análisis químicos de las soluciones de inmersión se presentan en forma detallada en el Anexo A.2. En esta sección sólo se muestran los resultados para las especies Al, Mg y Fe ya que son las de interés para el análisis de la cinética. Los valores de concentración de cada especie medidos en $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (ppb) se dividieron por el área total de las muestras de AA6061, AA5052, AA5083 y de Al5N presentes en cada recipiente al inicio de los ensayos. En los gráficos de la Fig. 3.45 se presentan las concentraciones de las especies disueltas, medidas durante los ensayos de las aleaciones (Figs. 3.45 a, b y c) y del Al5N (Figs. 3.45 d y e). Las concentraciones están expresadas en $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\text{dm}^{-2}$, y los números en cada barra indican el tiempo de inmersión en meses al cual se tomó la muestra de solución de cada recipiente.

En los ensayos correspondientes a las aleaciones (Figs. 3.45 a, b y c) se encontró aluminio en solución en los tres medios estudiados en concentraciones comparables en agua y en la solución de fosfato. En NaCl 0,001M la concentración de Al disuelto al final del ensayo (15-21 meses) resultó ~10 veces mayor que en los otros medios. Con respecto al magnesio en solución, se encontró que su concentración fue aumentando en agua y en solución de cloruro durante todo el tiempo del ensayo, alcanzando magnitudes similares. Por el contrario, en la solución de fosfato, se detectó magnesio desde el inicio de las inmersiones, pero luego disminuyó su concentración a partir de los siete meses. El hierro disuelto presentó valores de concentración bajos o despreciables en los tres medios.

En los ensayos en Al5N, se encontró también Al disuelto en ambos medios (agua y solución de NaCl), pero en cloruro su concentración fue en aumento hasta el final del ensayo a diferencia de lo observado en agua (Figs. 3.45 d y e). El Al disuelto en la solución de cloruro alcanzó un valor ~15 veces mayor comparado con su valor en agua. La formación de

compuestos complejos solubles de Al-Cl explica los resultados hallados para las aleaciones y el Al5N inmersas en NaCl 0,001M.

Con respecto a los elementos minoritarios presentes en las aleaciones (Cu, Cr y Mn), se detectaron concentraciones muy bajas (1–10 ppb) o dentro de los límites de detección de la técnica.

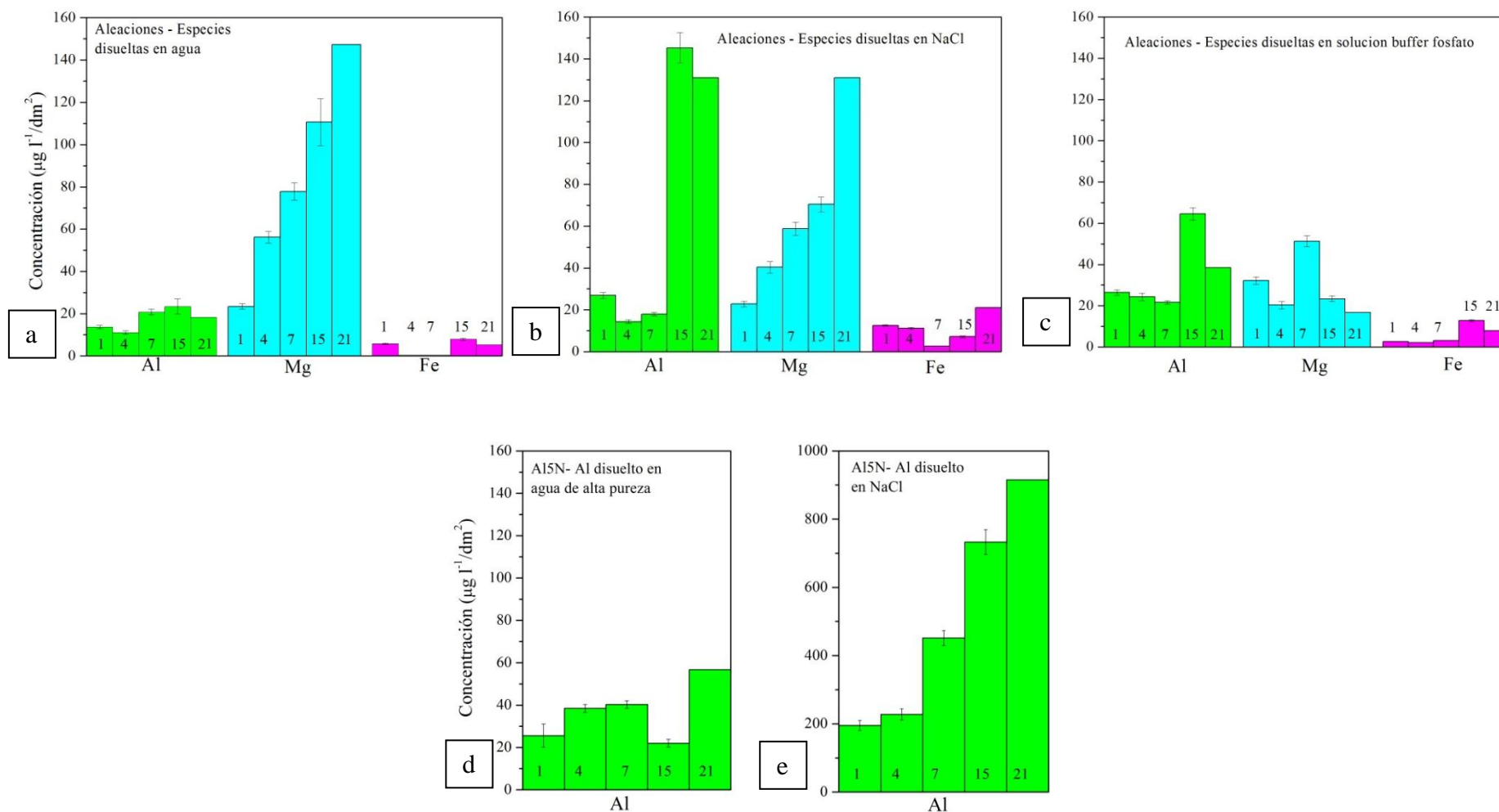


Fig. 3.45 Concentración de Al, Mg y Fe disueltos durante ensayos de inmersión de las probetas en posición **vertical** para las **aleaciones** en: a) agua de alta pureza; b) solución NaCl y c) solución reguladora de fosfato. Concentración de Al disuelto en ensayos con probetas de **A15N** en posición **vertical** en d) agua de alta pureza; e) solución de NaCl. Los números en las barras indican el tiempo de inmersión (meses) al cual se tomó la muestra.

A continuación se presentan las variaciones de conductividad (κ) a lo largo de los ensayos de inmersión de probetas de las aleaciones (Fig. 3.46 a) y del Al5N (Fig. 3.46 b) en ensayos en vertical. La κ de los tres medios (agua, solución de NaCl y solución reguladora de fosfato) aumentó durante el tiempo de ensayo, lo cual es consistente con la mayor concentración de especies disueltas. Los valores de pH se incluyeron en cada gráfico, este parámetro se mantuvo constante (dentro de su error experimental) en los tres medios.

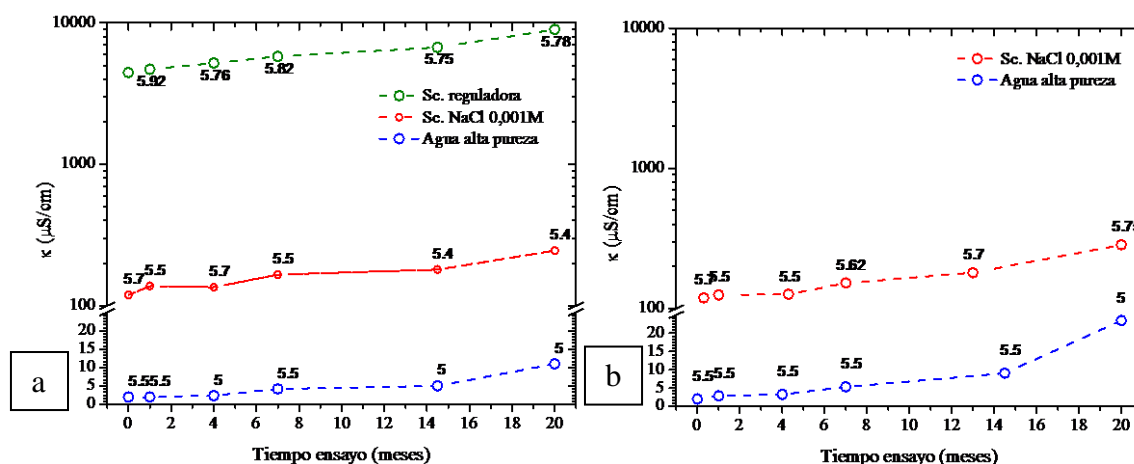


Fig. 3.46 Evolución de la conductividad en las soluciones durante los ensayos de inmersión de probetas en **vertical**: a) soluciones con aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083; b) soluciones con Al5N. Los números incluidos en los gráficos indican el pH medido en cada punto.

Para los ensayos con probetas en posición horizontal, se presentan los datos de κ en función del tiempo en las Figs. 3.47 a y 3.47 b.

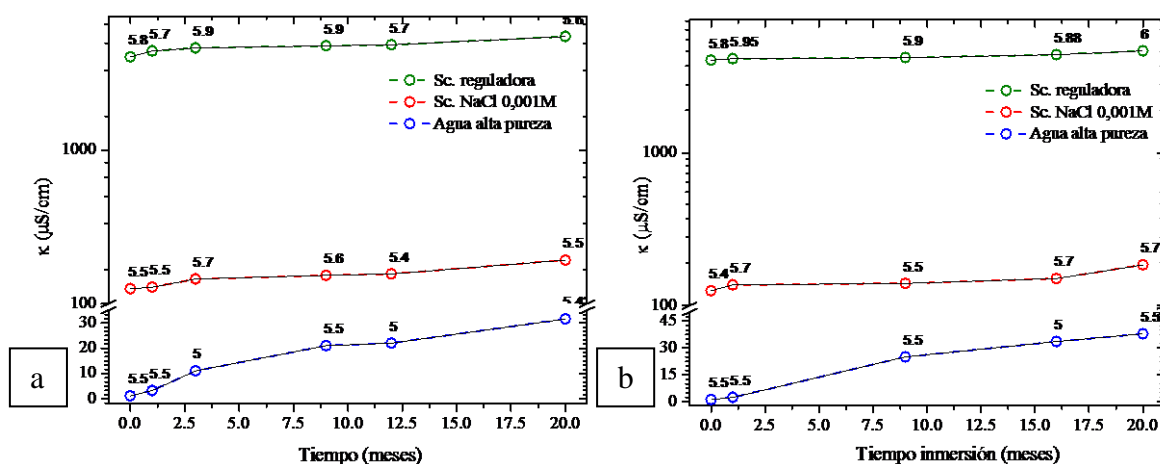


Fig. 3.47 Registro de la conductividad en las soluciones durante los ensayos de inmersión de probetas en **horizontal**: a) soluciones con aleación AA6061; b) soluciones con Al5N.

Se observa que la κ también fue en aumento durante el transcurso de los ensayos y el pH no tuvo variaciones significativas.

En las Figs. 3.46 y 3.47 se observa que en NaCl 0,001 M los valores de κ a 21 meses para las aleaciones y para el Al5N tanto en posición vertical como horizontal son semejantes (200-285) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La formación de complejos solubles Al-Cl explica este aumento en la conductividad. Los valores de κ medidos en agua para las aleaciones y Al5N en posición vertical y horizontal también resultan semejantes entre sí y 10 veces menores a los observados en solución de cloruro.

Por último se muestra el registro de la temperatura ambiente en el laboratorio donde se realizaron todos los ensayos (Fig. 3.48). Como se observa en el gráfico, la temperatura siguió una variación estacional con valores en un rango de 16°C–28°C.

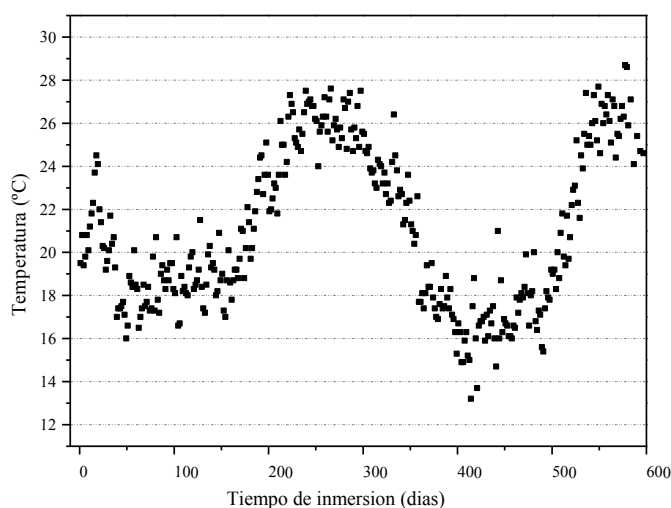


Fig. 3.48 Registro de la temperatura ambiente en el laboratorio donde se realizaron los ensayos de inmersión.

3.5.3 Estado superficial de las probetas al finalizar los periodos de inmersión

Luego de retirar cada una de las probetas al concluir los distintos tiempos de inmersión, y registrar su peso final, se observó su superficie mediante MO y en algunas de ellas mediante MEB. En las probetas de AA6061 y Al5N correspondientes a 21 meses de inmersión en agua y en solución de cloruro en vertical, se realizaron cortes transversales para observar el perfil de los óxidos.

En la Fig. 3.49 se muestra la superficie de la AA6061 luego de los ensayos en agua de alta pureza y en solución de NaCl en orientación **vertical**. En dichas probetas se verificó el ataque alcalino, el cual se observa típicamente por MO como un centro de color oscuro rodeado por

anillos concéntricos de colores, siendo el centro el sitio correspondiente a la partícula catódica. Como consecuencia del ataque alcalino, ocurre la disolución de la matriz y la reprecipitación de hidróxido de aluminio alrededor de las partículas catódicas. En agua y en NaCl 0,001 M se observa claramente desde los 3 días de inmersión hasta tiempos de 4 meses (Fig. 3.49). Para tiempos de inmersión cortos, el óxido reprecipitado es muy fino, y al observarlo por MO aparece formando anillos de colores concéntricos a las partículas, debido a fenómenos de interferencia de la luz que ocurren en las interfases metal-óxido-aire.

En las aleaciones AA5052 (Fig. 3.52) y AA5083 (Fig. 3.53) en ensayos realizados en agua y en solución de cloruro, también se verificó el ataque alcalino alrededor de partículas de segundas fases con hierro. En las tres aleaciones, las imágenes de MO no muestran diferencias significativas entre probetas ensayadas en agua de alta pureza o en cloruro para iguales tiempos de inmersión.

Las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 sumergidas en solución reguladora de fosfato no presentaron ataque alcalino y la superficie de las probetas permaneció con el aspecto de recién pulida (Figs. 3.49, 3.52 y 3.53)

La Fig. 3.50 muestra imágenes de MO de la superficie de Al5N luego de las inmersiones en agua y en solución de cloruro. Para las muestras correspondientes a cuatro meses en ambos medios, se observó crecimiento de óxido preferencial alrededor de los límites de grano. En la micrografía de la Fig.3.51 se muestra la superficie del Al5N libre de óxido, atacada con reactivo de Perryman según la ref. [94] para el revelado de su microestructura. Se observa una distribución de granos de tamaño no uniforme, con un tamaño de (218 ± 97) μm .

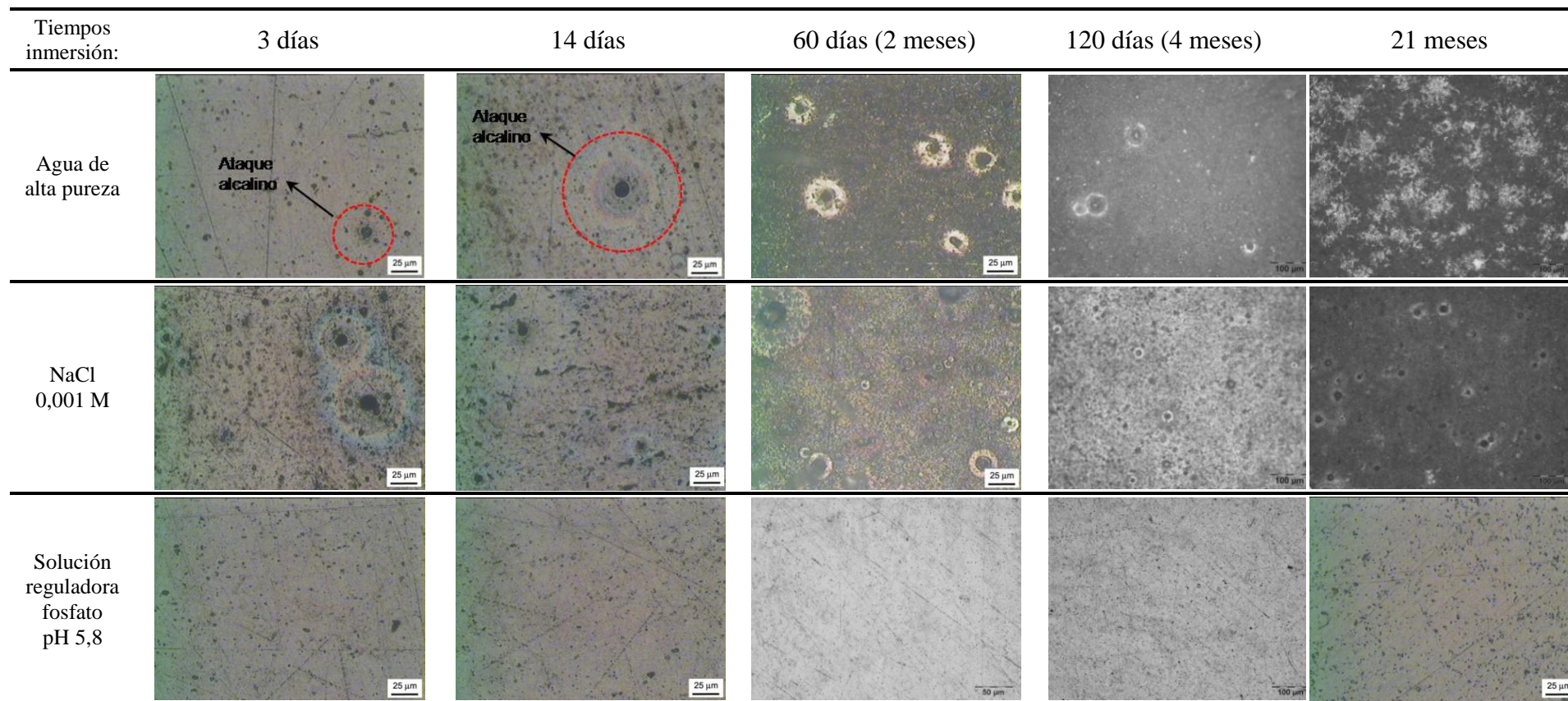
AA6061 (verticales)

Fig. 3.49 Micrografías ópticas de la superficie de la aleación AA6061 luego de cada uno de los periodos de inmersión indicados.

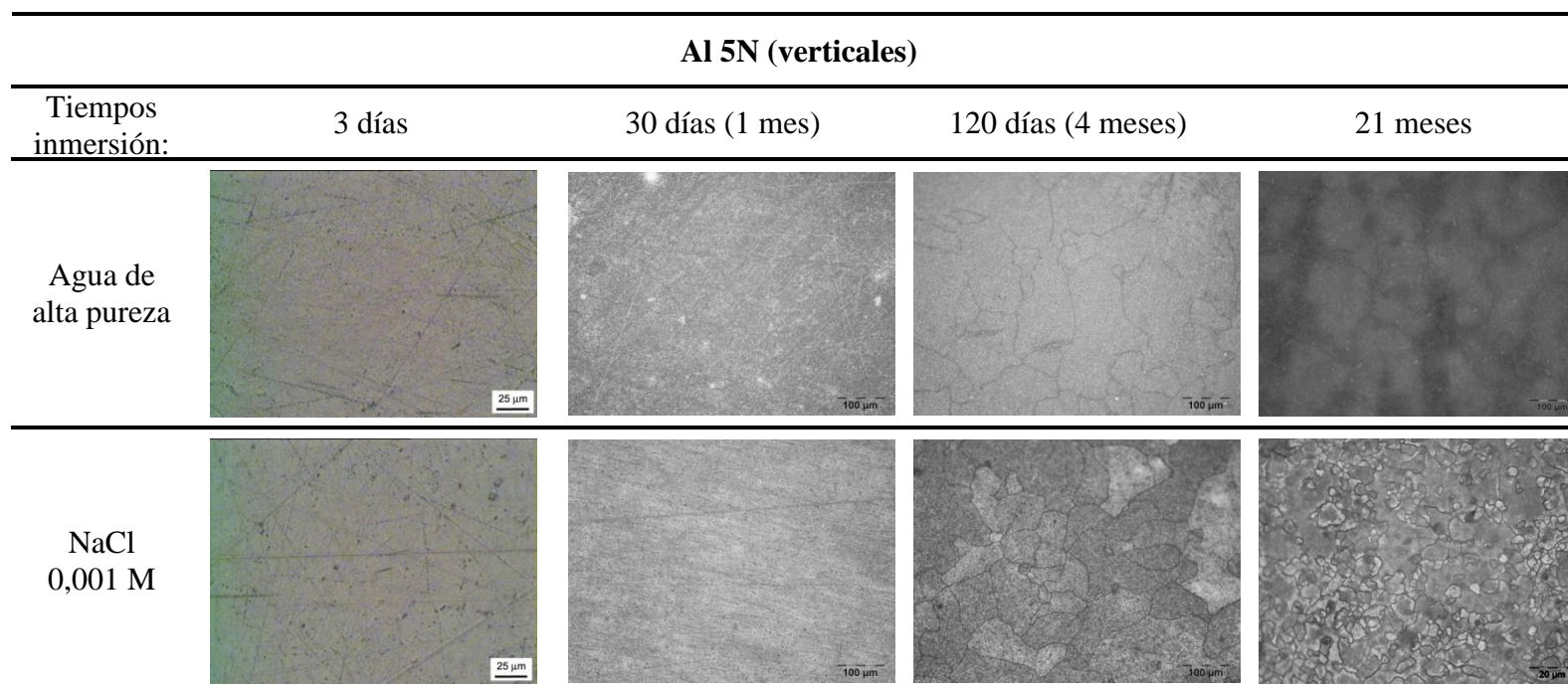


Fig. 3.50 Micrografías ópticas de la superficie del Al5N luego de cada periodo de inmersión indicado.

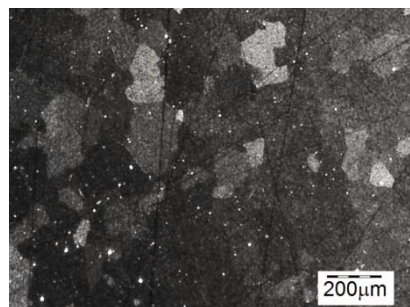


Fig. 3.51 Micrografía óptica del Al5N con la superficie libre de óxido, con revelado de microestructura. El tamaño de grano es $(218 \pm 97) \mu\text{m}$ (ataque con reactivo Perryman según ref. [94]).

.AA5052 (verticales)

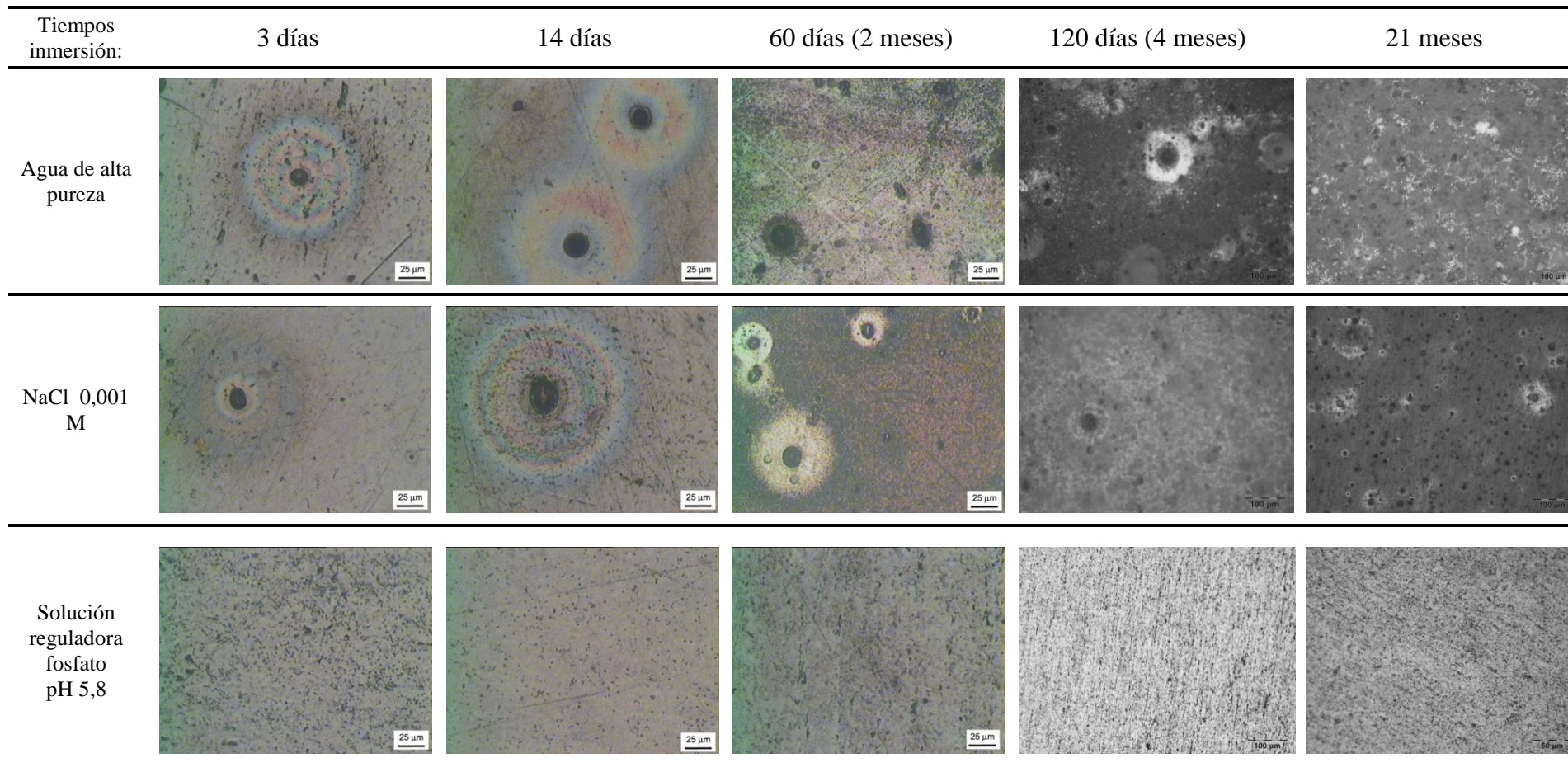


Fig. 3.52 Micrografías ópticas de la superficie de la aleación AA5052 luego de cada periodo de inmersión.

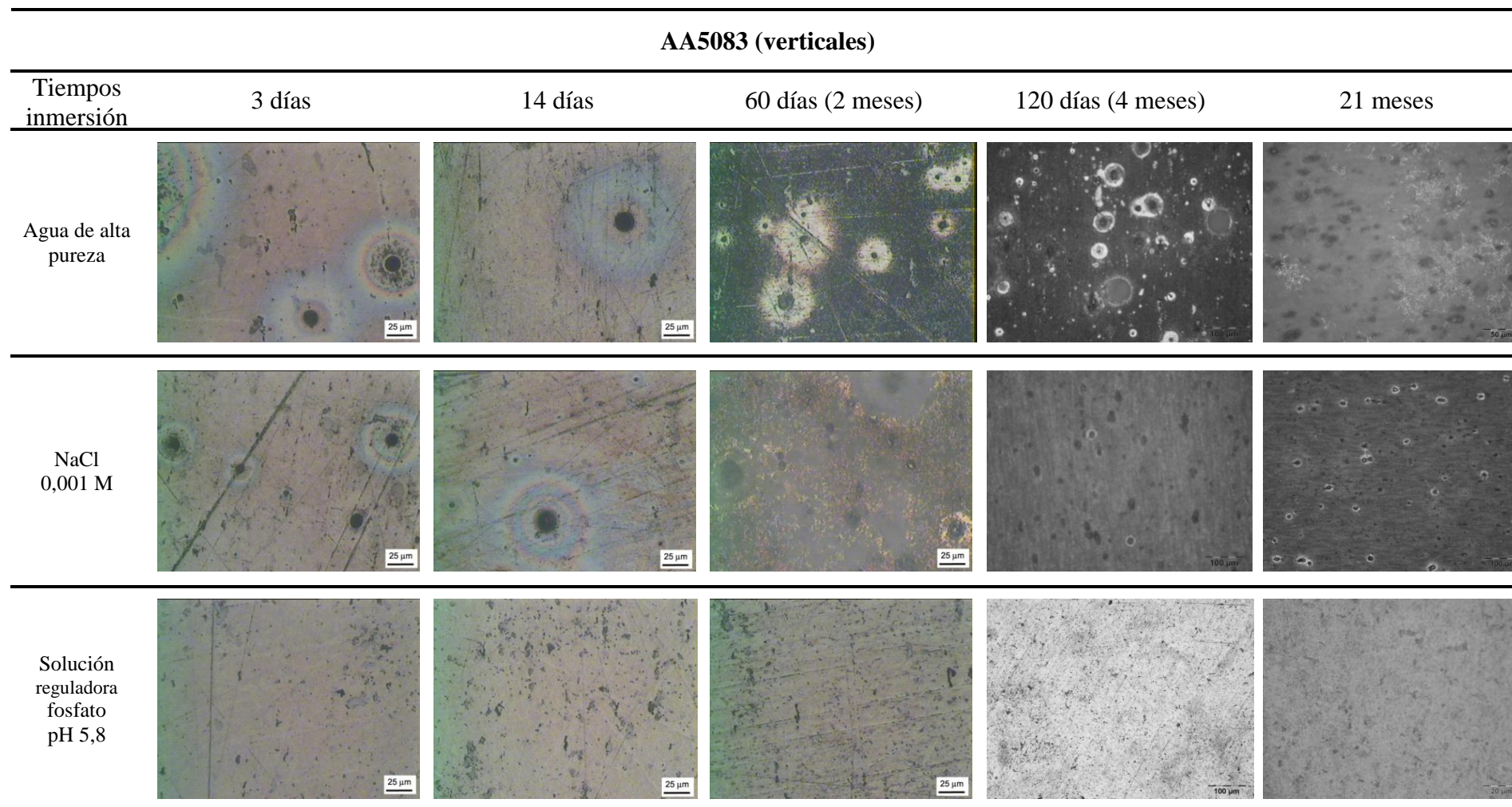


Fig. 3.53 Micrografías ópticas de la superficie de la AA5083 luego de concluidos los tiempos de inmersión indicados.

Para la AA6061 y el Al5N en agua de alta pureza y en NaCl 0,001 M a tiempos de 21 meses (correspondiente al máximo tiempo de inmersión), se muestran los perfiles de los óxidos en las Figs. 3.54 y 3.55. En la AA6061 en ambos medios, el óxido presenta las mismas características descritas en la Sección 3.1: se observan dos capas, una interna con las penetraciones hacia la matriz debido al ataque alcalino, y una capa externa de bordes irregulares. Por otra parte, en Al5N en ambos medios se observó penetración del óxido hacia el metal a través de los límites de grano.

En la AA6061 y en Al5N se confirma por observación que el espesor final del óxido es mayor en agua que en solución de NaCl.

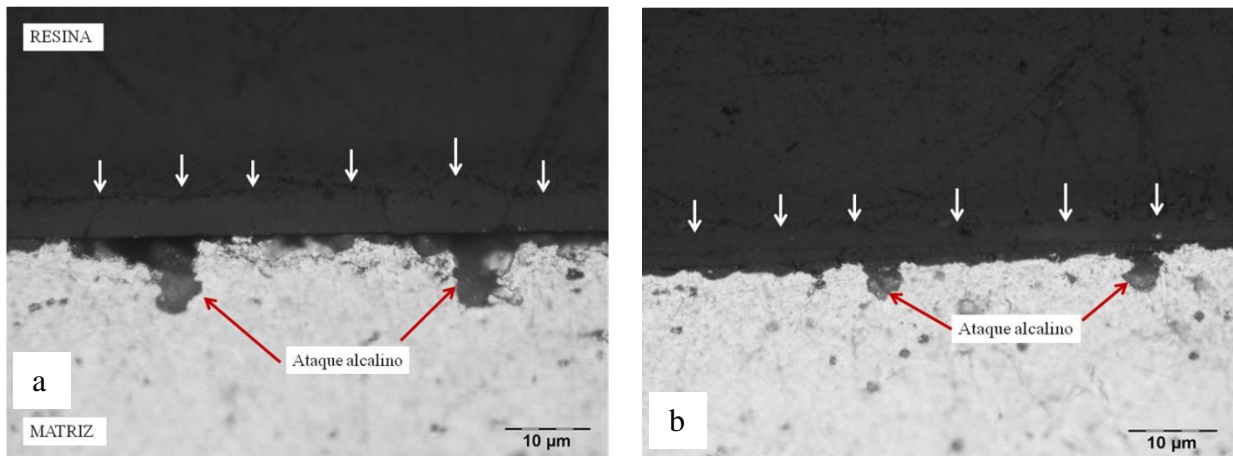


Fig. 3.54 Imágenes de MO de los perfiles de los óxidos crecidos en AA6061 a 21 meses de inmersión en: a) en agua de alta pureza; b) en solución de NaCl (las flechas blancas indican la interfase del óxido con la resina).

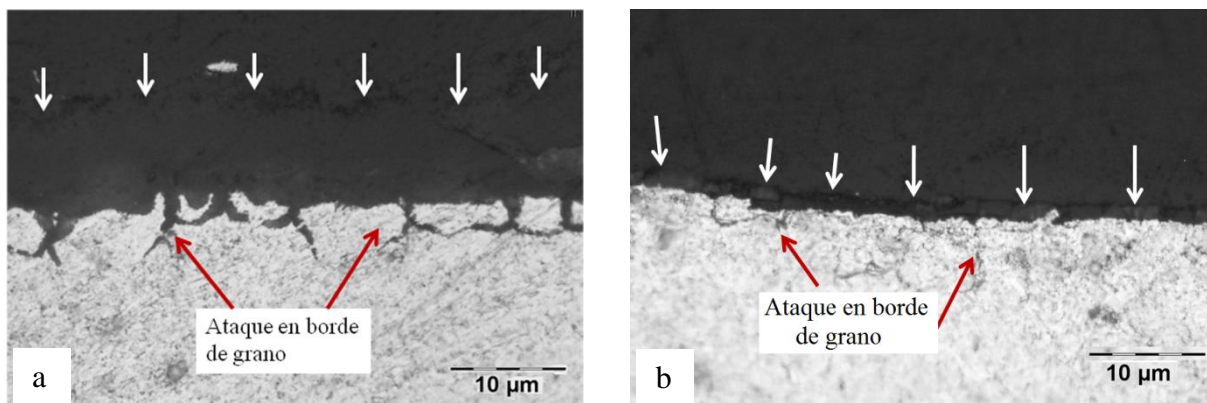


Fig. 3.55 Imágenes de MO de los perfiles de los óxidos crecidos en Al5N a 21 meses de inmersión en: a) agua de alta pureza; b) solución de NaCl

A continuación se presentan micrografías MEB de algunas probetas mostrando la morfología del ataque alcalino en la superficie de las aleaciones. En primer lugar se muestran imágenes de la AA6061 correspondientes a veinte días de inmersión en agua y siete días de inmersión en cloruro (Fig. 3.56). En ambos casos se observa un “cráter” con la partícula catódica en el centro y el hidróxido reprecipitado a su alrededor.

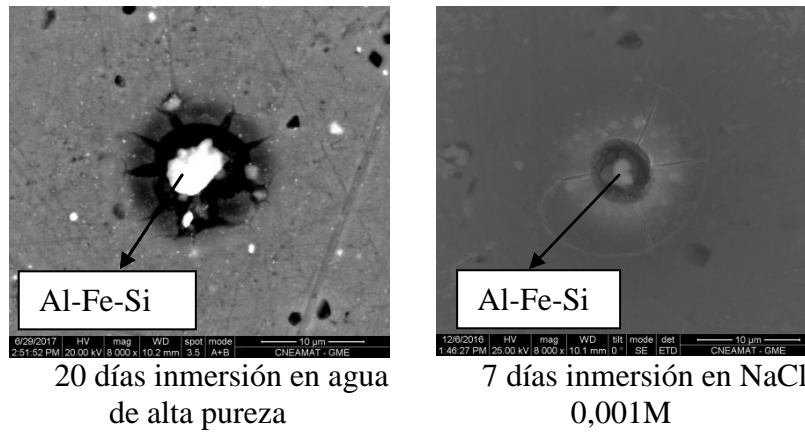
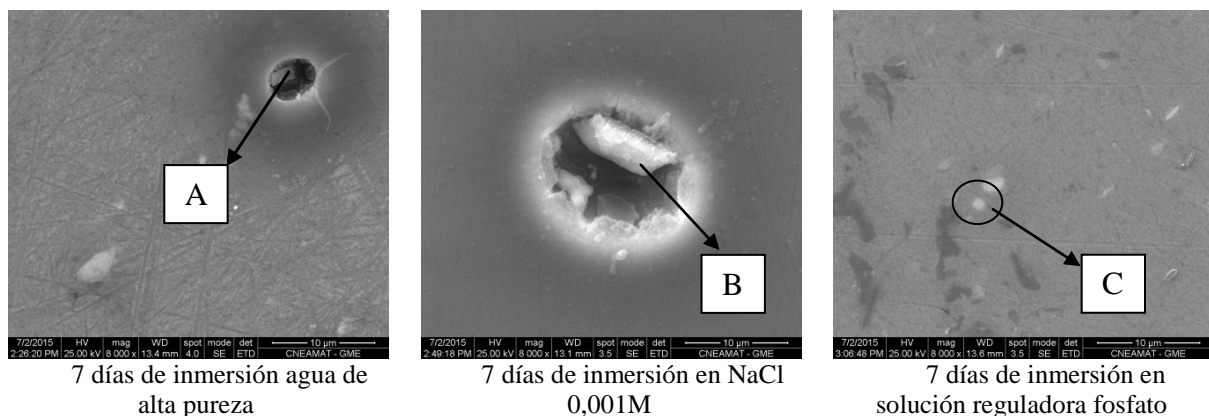


Fig.3.56 Imágenes MEB de la superficie de la AA6061 luego de los ensayos de inmersión. Se indican las partículas catódicas en donde se encontró ataque alcalino.

En las aleaciones de la serie 5xxx también se verificó el ataque alcalino sobre las partículas que contienen hierro, para los ensayos realizados en agua y en cloruro, como lo muestran las imágenes de la Fig. 3.57 para la AA5052 y en la Fig. 3.58 para la AA5083. En ambas aleaciones en solución de fosfato no se encontró ningún tipo de ataque sobre las partículas catódicas.



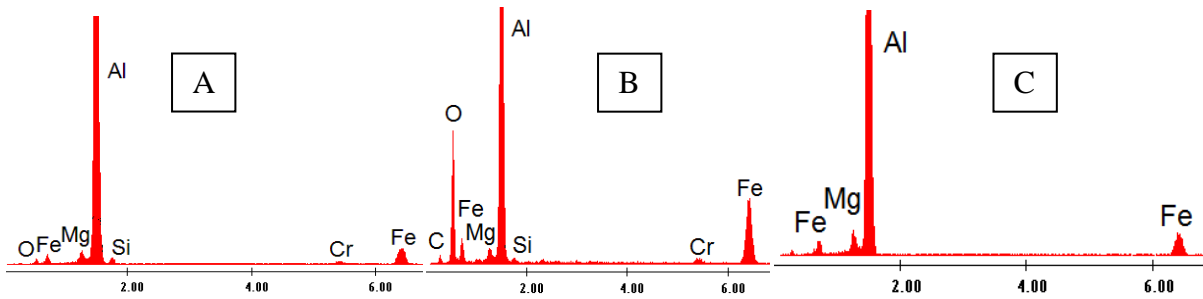


Fig. 3.57 Imágenes de MEB de la superficie de la AA5052 luego de los ensayos de inmersión. Espectros de análisis EDS de partículas catódicas señaladas en las figuras. Las partículas contienen Mg, Si, Fe y Cr.

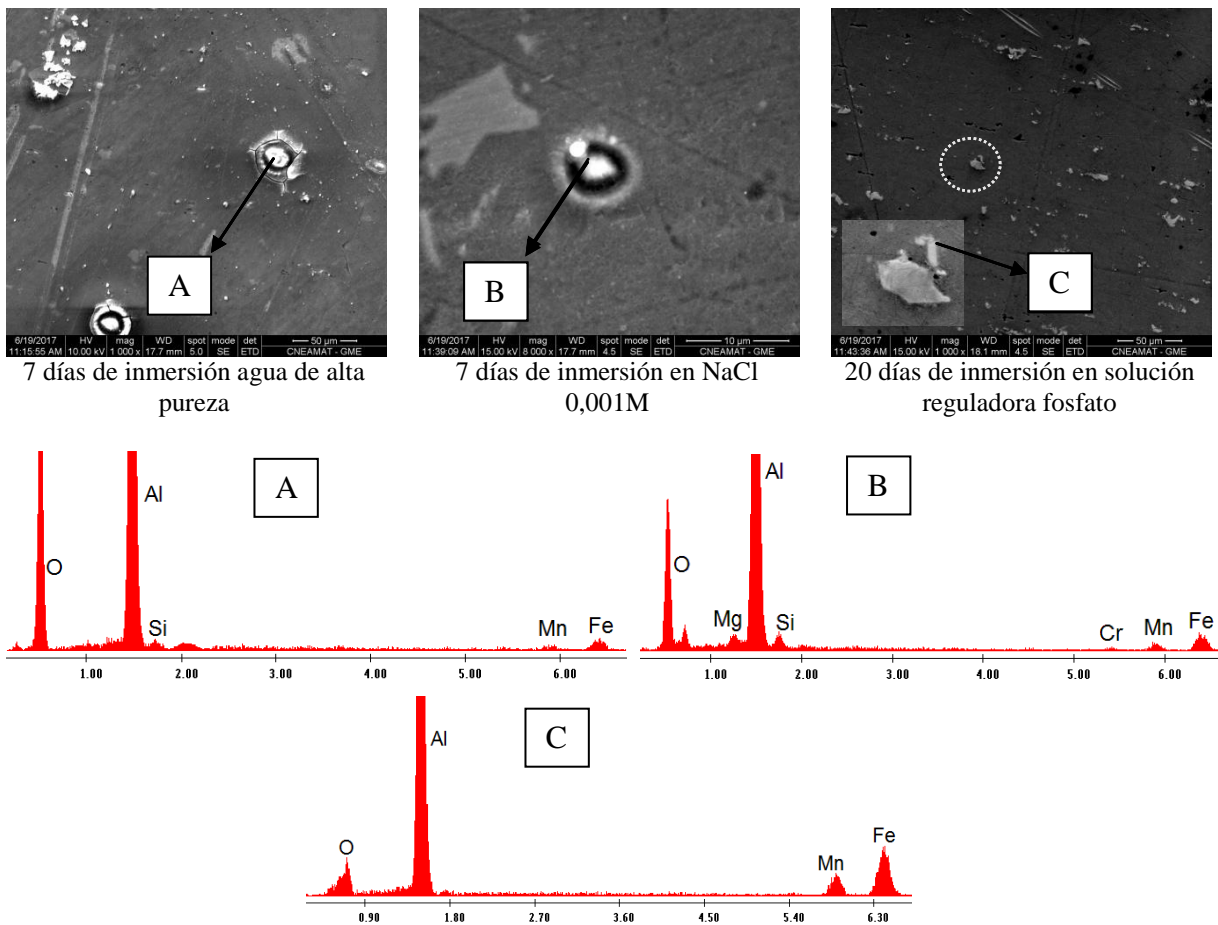


Fig. 3.58 Imágenes MEB de la superficie de la AA5083 luego de los ensayos de inmersión, y análisis EDS de las partículas señaladas.

3.5.4 Análisis de las curvas cinéticas en agua y en NaCl 0,001M

El aluminio se encuentra cubierto por una capa de alúmina (Al_2O_3) amorfa formada al aire de $\sim 80\text{\AA}$ llamada "capa barrera", la cual sufre procesos de hidrólisis al entrar en contacto con el agua (debido al carácter anfótero del aluminio y su óxido). En la bibliografía existe escasa

información acerca del comportamiento del aluminio en agua al E_{CA} . Hart [29] y Vedder y Vermilyea [28] han analizado en detalle este proceso y propuesto mecanismos similares.

Hart [29] estudió la cinética de crecimiento de óxido sobre aluminio 99,995 % en agua de alta pureza ($\kappa = 0,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) aireada y desaireada a temperaturas entre 20 y 80°C. En agua saturada con oxígeno a 20°C (curva b en Fig. 3.59) obtuvo una curva sigmoidea para la ganancia en peso ($\Delta W/A$) vs. tiempo, en la cual identificó tres etapas:

1) Tiempo de inducción: Este periodo (~3 días) corresponde al crecimiento del óxido amorfo (de 80 a 100 Å) presente en la superficie del aluminio antes de la inmersión. Alwitt [48] también identificó un periodo de inducción y lo definió como la zona donde no se registra cambio de peso.

2) En la segunda etapa (3 a 7 días) Hart postula el desarrollo de la fase boehmita cristalina: $\gamma\text{-AlO(OH)}$ alcanzando un espesor de hasta 2,5 μm .

3) Para tiempos mayores a 7 días, se forma una capa exterior de bayerita: $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de 5,3 μm de espesor. A partir de los 14 días el crecimiento de la bayerita se ralentiza y es inhibido por su propio espesor. La ganancia en peso máxima ($\Delta W/A \sim 133 \text{ mg}/\text{dm}^2$) corresponde a un espesor total de la capa de hidróxidos (boehmita + bayerita) de 7,8 μm , que se mantiene constante hasta los 20 días de inmersión. Según Hart, la película de óxido formada en agua a temperatura ambiente estaría compuesta por 3 capas: óxido amorfo-boehmita-bayerita cristalina. En agua a 40°C, la cinética es semejante a la de 20°C pero disminuye el tiempo de inducción (etapa 1), y el espesor límite de la capa de hidróxidos (boehmita + bayerita) de ~7 μm se alcanza a 6 días de inmersión. A 60 y 70°C coexisten boehmita y bayerita sobre la superficie y a 80°C la película exterior está compuesta mayoritariamente por boehmita. A estas altas temperaturas el aluminio presenta además ataque intergranular.

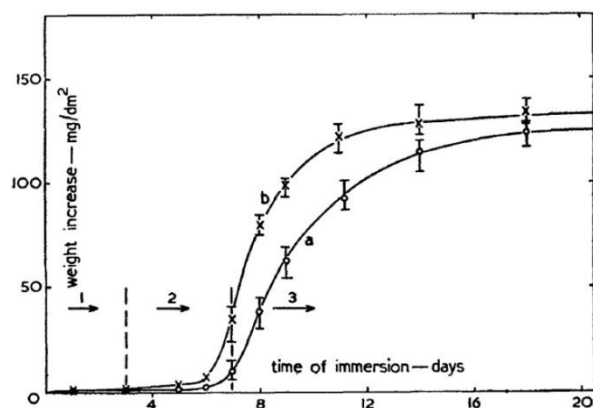


Fig. 3.59 Aumento de peso vs. tiempo de inmersión para Al 99,995 en agua de alta pureza a 20°C. Curva a: agua desaireada; Curva b: agua saturada con oxígeno [29].

Vedder y Vermilyea [28] y Alwitt [48] estudiaron el crecimiento de óxido sobre aluminio 99,99% en agua a temperaturas de: 50, 70 y 100°C. A diferencia de Hart, ambos autores reportan que la hidratación de Al_2O_3 amorfo en agua a estas temperaturas conduce a la formación de la fase pseudoboehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Vedder y Vermilyea proponen un mecanismo semejante al de Hart y sugieren las reacciones químicas limitantes en cada una de las tres etapas, las cuales se detallan a continuación:

1) Formación - disolución del óxido amorfo: Al E_{CA} , el Al_2O_3 amorfo formado al aire continúa creciendo de acuerdo a la reacción anódica: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$, la cual ocurre sobre toda la superficie de la probeta y se mantiene en todo momento. En el aluminio puro, las reacciones catódicas de reducción del H^+ y el O_2 que generan OH^- , tienen lugar en los límites de grano debido a que la segregación de impurezas aumenta la conductividad electrónica del óxido en estos sitios; mientras que en las aleaciones de aluminio, los intermetálicos ricos en hierro son los sitios preferidos para la emergencia de electrones. La capa barrera de Al_2O_3 amorfo sufre luego procesos de hidratación. A pH menor a 10, la velocidad de disolución del óxido amorfo está limitada por la hidrólisis y ruptura de los enlaces superficiales Al-O-Al [28,48]. Las especies formadas por hidrólisis dependen de la temperatura, el pH, y la concentración de aluminio. En soluciones diluidas a 25°C, y pHs de 4 a 6, dichas especies serían $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ó $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ [48]. La presencia de OH^- alrededor de los sitios catódicos facilitaría estos procesos de hidrólisis. Según Vedder y Vermilyea [28], este periodo se caracteriza por una velocidad constante.

2) Reprecipitación de hidróxidos: En esta etapa la nucleación y el crecimiento de hidróxidos cristalinos $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmita) y $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerita) son los pasos limitantes, lo

que da como resultado una velocidad acelerada. El aumento en la pendiente $\Delta W/A$ vs. t . se debe a que el material disuelto del óxido puede reprecipitar sobre el óxido preexistente.

3) En este periodo, el transporte de especies solubles a través de la capa de hidróxidos controla la velocidad y ésta disminuye. Tanto el aumento del espesor de la capa de hidróxidos como la disminución de la porosidad contribuyen a ralentizar la velocidad, la cual disminuye más rápidamente de lo que se esperaría para la difusión a través de una capa de estructura, composición y morfología constantes.

En el presente trabajo, para Al5N y las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 (en posición vertical) y Al5N y AA6061 (en posición horizontal) inmersos en agua y en solución de NaCl 0,001M a temperatura ambiente, los datos se ajustaron con buena precisión ($R^2 \sim 0,97-1$) a una curva sigmoidea (Figs. 3.42 a, b, c, d y Figs. 3.43 a y b). Si bien los valores de $\Delta W/A$ estacionarios para los materiales resultan del orden de los observados por Hart, éstos se alcanzan a tiempos muchos mayores: cerca de los 210 días de inmersión para el Al5N y las aleaciones (con orientación vertical) y a 150 días en Al5N y AA6061 (en posición horizontal).

A fin de analizar con más detalle el comportamiento de los materiales en los primeros tiempos de inmersión, se realizaron ampliaciones de las curvas cinéticas para tiempos comprendidos entre 0 y 210 días; pudiéndose determinar cambios en la pendiente $\Delta W/A$ vs. t , los cuales podrían asociarse con las distintas etapas de crecimiento de óxido mencionadas anteriormente. Únicamente para las probetas ensayadas en agua de alta pureza y ubicadas verticalmente, se observaron 3 valores distintos para la pendiente $\Delta W/A$ vs. t . Como se muestra en la Fig. 3.60 a, la etapa I corresponde al periodo de inducción caracterizado por aumento de peso casi nulo y abarca de 0 a ~ 20 días para materiales en posición vertical. Etapa II: entre 30 y 120 días se observa un aumento de la pendiente $\Delta W/A$ vs. t para Al5N y las tres aleaciones. Los valores de $\Delta W/A$ para 120 días comprendidos entre 40 y 60 mg/dm^2 presentan buen acuerdo con los valores límite informados por Hart para el crecimiento de la fase boehmita. Este comportamiento podría justificar la formación de boehmita en esta región de la curva. Etapa III: entre 120 y 230 días, la pendiente $\Delta W/A$ vs. t triplica el valor obtenido en la etapa II, desacelerándose el crecimiento desde 210 hasta 620 días de inmersión. De acuerdo al modelo de Hart, esta etapa correspondería a la formación de la fase bayerita.

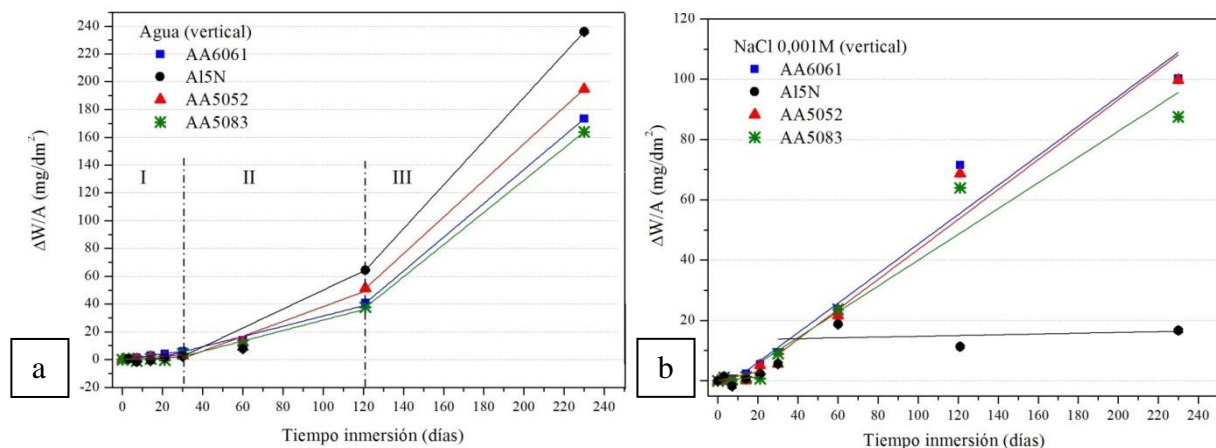


Fig. 3.60 Datos de cinética en orientación vertical hasta seis meses de las aleaciones y del Al5N en: a) agua, mostrando las etapas I, II y III con sus respectivas pendiente, b) solución de cloruro.

En las curvas cinéticas de probetas de Al5N, AA6061, AA5052 y AA5083 ensayadas en NaCl 0,001 M en posición vertical (Fig. 3.60 b) no se detectó la etapa II. A partir del t_{ind} (~ 10 días) y hasta 230 días se observa una única pendiente $\Delta W/A$ vs. t adjudicada a la etapa III (formación de bayerita). El mismo comportamiento se observa para las probetas de Al5N y AA6061 ubicadas horizontalmente e inmersas en agua de alta pureza (Fig. 3.61 a) y en NaCl 0,001 M (Fig. 3.61 b). Para la ubicación horizontal se han detectado valores de t_{ind} más elevados.

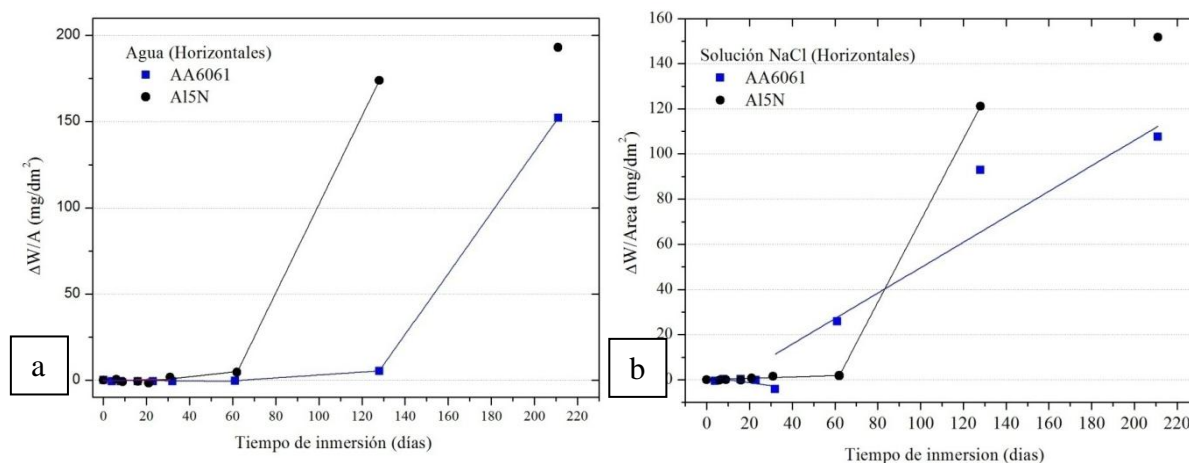


Fig. 3.61 Datos de la cinética en orientación horizontal hasta seis meses de inmersión para AA6061 y Al5N en: a) agua, b) solución de NaCl 0,001 M.

De acuerdo a los resultados de DRX realizados en probetas de AA6061 correspondientes a inmersiones en agua de alta pureza y en solución de NaCl (presentados en la Sección 3.1), el óxido crecido está compuesto por la fase bayerita cristalina ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Considerando que esos resultados corresponden a probetas con óxidos crecidos a seis meses, y según el mecanismo descrito por Hart la boehmita crecería entre los 30 y 120 días de inmersión, se

realizó otro análisis por DRX en las probetas de AA6061 y Al5N correspondientes a los tiempos de inmersión de 60 y 120 días en agua (en orientación vertical) informados en la Fig. 3.60. Estas nuevas mediciones de DRX se realizaron con parámetros distintos a los difractogramas anteriores (Sección 3.2), con el objetivo de identificar específicamente la fase boehmita. Se realizaron las mediciones en un rango más acotado de 2θ , en donde estarían los picos de mayor intensidad de la boehmita, y se aumentaron el paso y las cuentas. Los resultados se muestran en las Figs. 3.62 y 3.63 para AA6061 y Al5N, respectivamente. En ambos materiales se identificaron el aluminio y la fase bayerita, pero no fue posible confirmar la presencia de boehmita cristalina.

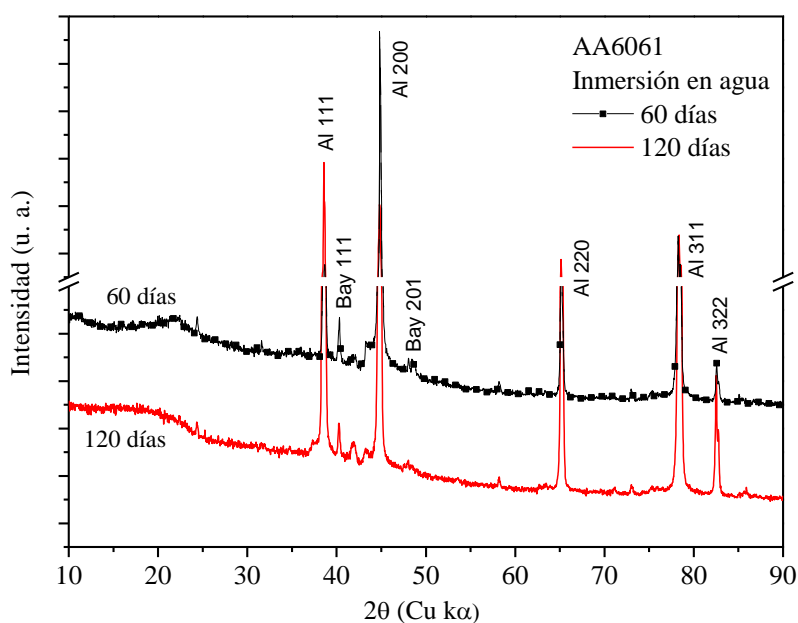


Fig. 3.62 Espectro de DRX para probetas de AA6061 en inmersión en agua de alta pureza. Al: aluminio; Bay: bayerita.

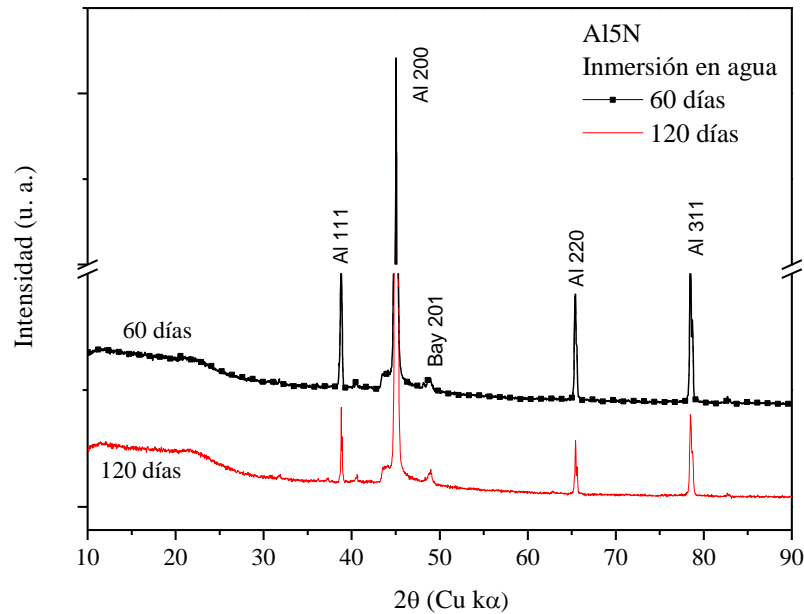


Fig. 3.63 Espectro de DRX para probetas de Al5N en inmersión en agua de alta pureza. Al: aluminio; Bay: bayerita

Como se mencionó anteriormente, Vedder y Vermilyea [28] detectaron mediante espectroscopia IR la formación de la fase pseudobohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) -hidróxido metaestable con mayor grado de hidratación que la boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sobre el aluminio luego de inmersión en agua a 100°C . También observaron que la velocidad de formación de pseudobohemita aumenta con la temperatura y que esta fase metaestable transforma a bayerita cristalina luego de envejecimientos a 60 y 100°C . En agua a 40°C , Alwitt encuentra una película superficial dúplex de pseudobohemita en contacto con Al_2O_3 amorfo y cristales de bayerita depositados sobre ella. En los trabajos de Hart, Alwitt y Vedder se observa que a temperaturas mayores a 40°C , la presencia de las fases boehmita y pseudobohemita es fácilmente detectable mediante métodos experimentales. Si bien Hart postuló el crecimiento de boehmita en los ensayos de inmersión a 20°C , no presentó evidencia experimental que permitiera confirmar su existencia a esta temperatura. Consultando el diagrama de equilibrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [35] se observa que el hidróxido bayerita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es la fase estable en agua a temperaturas menores a 100°C entre 1 y 1000 bares; mientras que el hidróxido cristalino $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (boehmita) se informa como fase metaestable a temperaturas mayores que 100°C . Estos resultados validan los hallazgos de DRX (Figs. 3.62 y 3.63) en los cuales se detectó la presencia de la fase bayerita sobre la superficie de las probetas de Al5N y AA6061 luego de inmersiones de 60 y 120 días en agua de alta pureza a temperatura ambiente.

A partir de los datos disponibles en la bibliografía y con los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, se descarta la presencia de la boehmita entre el óxido amorfo y la bayerita.

3.5.5 Mecanismo de crecimiento de óxido en agua de alta pureza, solución de NaCl 0,001M y solución reguladora de fosfato.

En las Figs. 3.42 a, b, c, d. se observa que en agua de alta pureza, el aumento de peso en estado estacionario para el Al5N ($\Delta W/A \sim 259 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$) es mayor que el de las tres aleaciones ($\Delta W/A \sim 180\text{-}200 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$). El mismo comportamiento se presenta para las cinéticas de Al5N ($\Delta W/A \sim 211 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$) y AA6061 ($\Delta W/A \sim 170 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$) en posición horizontal (ver Figs. 3.43). Considerando que el óxido crecido corresponde a la fase bayerita y aplicando el factor $k_{\text{BAY}} = 0,0612 \text{ }\mu\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ para calcular su espesor, es posible determinar que luego de 21 meses de inmersión el Al5N está recubierto por bayerita de ~ 13 a $16 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor; mientras que en las tres aleaciones el espesor de la bayerita es de 11 a $12 \text{ }\mu\text{m}$. En las Figs. 3.49, 3.51 y 3.52 se observa que para las tres aleaciones, la precipitación de los hidróxidos (exclusivamente bayerita) se encuentra localizada alrededor de las partículas catódicas ricas en hierro, lo cual parece producir un óxido más heterogéneo en espesor. Mientras que en el Al5N la deposición del hidróxido bayerita se observa más homogénea sobre toda la superficie (Fig. 3.50).

Para 21 meses de inmersión en agua de alta pureza, tanto la aleación AA6061 como el Al5N presentan penetraciones de hidróxido hacia el interior de la matriz. En la aleación AA6061, las penetraciones están asociadas a intermetálicos ricos en hierro y alcanzan una profundidad de $\sim 9 \text{ }\mu\text{m}$ (Fig. 3.53 a). En el Al5N se observan penetraciones de hidróxido menos profundas ($\sim 4 \text{ }\mu\text{m}$) coincidentes con los límites de grano (Fig. 3.54a). La similitud en el comportamiento de ambos materiales, permite concluir que el crecimiento de óxido en la aleación y en Al5N ocurre mediante el mismo mecanismo, propuesto por Vedder y Vermilyea en la Sección 3.44. La única diferencia radica en los sitios de emergencia de electrones, siendo éstos los límites de grano para el aluminio puro y los intermetálicos ricos en hierro para la aleación AA6061 (ver Sección 3.44).

La diferencia en la profundidad y el espesor de las penetraciones del hidróxido bayerita en ambos materiales (Figs. 3.53 a y 3.54 a) está relacionada con el tamaño de las zonas catódicas, siendo éstas mayores en cantidad pero menores en tamaño para el Al5N, ya que corresponden a impurezas y defectos ubicados en el límite de grano. En la Fig. 3.54 a se

observa además interconexión entre las penetraciones de bayerita en Al5N lo que indicaría una mayor susceptibilidad del aluminio puro al ataque intergranular en comparación con la aleación AA6061 (Fig. 3.53 a) en la cual las penetraciones localizadas alrededor de los intermetálicos catódicos son de mayor tamaño, pero no presentan conexión entre ellas.

En solución de NaCl 0,001 M, las curvas cinéticas de crecimiento de óxido así como el aspecto superficial de las probetas, indica que el mecanismo de crecimiento de óxido sobre Al5N y las aleaciones es similar al que opera en agua de alta pureza, no observándose ningún efecto de ataque localizado por picado debido a la presencia de cloruros.

En las Figs. 3.42 a, b, c y d, correspondientes a inmersiones en posición vertical en NaCl 0,001 M, el aumento de peso para las tres aleaciones: AA6061, AA5052, AA5083 es $\Delta W/A \sim 110 \text{ mg/dm}^2$ y para el Al5N $\Delta W/A \sim 50 \text{ mg/dm}^2$. En el mismo medio, en posición horizontal para la AA6061 ($\Delta W/A \sim 100 \text{ mg/dm}^2$) y el Al5N ($\Delta W/A \sim 137 \text{ mg/dm}^2$) (Fig. 3.43). Comparando estos datos con los valores estacionarios obtenidos en agua de alta pureza para ambas posiciones, se observa que las inmersiones en NaCl 0,001M producen un descenso en el espesor de óxido del orden del 40% en todos los materiales, siendo del 80% para el Al5N en posición vertical. Según Foley [95], cuando el aluminio se encuentra al E_{CA} en un electrolito que contiene cloruros, este anión se adsorbe sobre la película de óxido superficial compitiendo con oxidrilos o moléculas de agua. Luego, el cloruro reacciona con las especies solubles Al(OH)^{+2} ó Al(OH)_2^+ formando los complejos estables y solubles: $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$ ó Al(OH)Cl_2 (sales de aluminio básicas), los cuales se desorben y difunden hacia el seno de la solución. En el presente trabajo, es probable que a partir de los 120 días de inmersión, la competencia entre el cloruro y los OH^- o H_2O favorezca la formación de dichos complejos con cloruro, inhibiendo en parte la reprecipitación de los hidróxidos de aluminio, lo que explicaría la razón por la cual el espesor final alcanzado por los óxidos en la solución de cloruro resultó menor que en el agua (Ver Fig. 3.44). Además, la alta concentración de aluminio disuelto al final de los ensayos en la solución de cloruro: de 130 ppb/dm² para las aleaciones y de 900 ppb/dm² para Al5N, comparada con el aluminio disuelto en el agua (20 ppb/dm² para las aleaciones y 50 ppb/dm² para el Al5N) (Fig. 3.45) confirma esta observación.

En las Figs. 3.53b se observa para la aleación AA6061 luego de 21 meses de inmersión en NaCl 0,001M, una capa de óxido/hidróxido continua del orden de 6 μm de espesor con penetraciones de $\sim 6 \mu\text{m}$ hacia el interior de la matriz. Para el Al5N, la capa de

óxido/hidróxido es más fina $\sim 3 \mu\text{m}$ con escasas penetraciones en los límites de grano (Fig. 3.54b). El espesor de óxido calculado a partir de los valores de $\Delta W/A$ estacionarios y el factor k_{BAY} resulta ser de $6,8 \mu\text{m}$ ($110,380 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2} \times 0,0612 \mu\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$) para la aleación AA6061 y de $3,1 \mu\text{m}$ ($50,531 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2} \times 0,0612 \mu\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$) para Al5N. La buena concordancia entre el espesor medido y el calculado para Al5N sugiere que en solución de cloruro diluida la penetración intergranular del hidróxido es poco relevante, tal como se observa en la Fig. 3.54b.

En la Sección 3.3 se presentaron resultados de ensayos de inmersión de la aleación AA6061 en distintas soluciones buffer de pHs entre 5-6, mostrando que éstas tienen el efecto de inhibir el ataque alcalino alrededor de las partículas catódicas al mantener el pH controlado. Además, entre los buffers estudiados, la solución $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ presentó el mejor resultado ya que la superficie de la AA6061 se mantuvo inalterada. Debido a esto, se seleccionó dicha solución para los ensayos de cinética a largo plazo.

A continuación se presentan en detalle los datos de $\Delta W/A$ vs. t sólo para la solución buffer en las tres aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 en posición vertical (Fig. 3.64 a) y para la AA6061 y el Al5N en posición horizontal (Fig. 3.64 b).

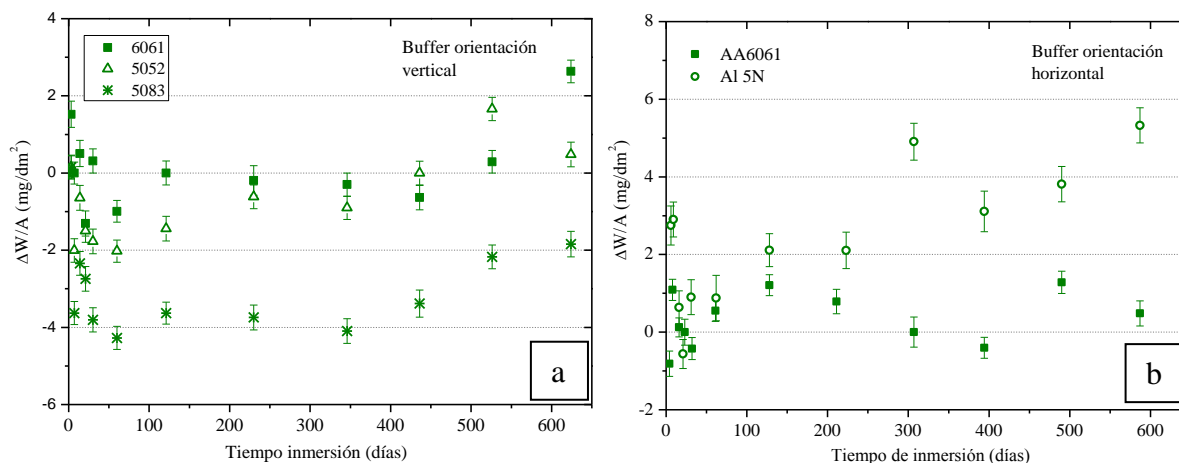


Fig. 3.64 Evolución de $\Delta W/A$ para los ensayos en solución reguladora de fosfato para: a) orientación vertical, b) orientación horizontal.

En las tres aleaciones, los valores de $\Delta W/A$ en ambas orientaciones se mantuvieron constantes y en valores bajos cercanos a cero para todos los tiempos de inmersión. En el caso del Al5N en orientación horizontal se obtuvieron valores positivos entre 2–5 mg/dm² durante todo el tiempo de inmersión (aproximadamente 21 meses).

Estos resultados muestran que, a diferencia de lo obtenido en agua y en solución de cloruro, en esta solución reguladora no se detectó el crecimiento del óxido en las aleaciones y en el Al₅N, debido a la inhibición del mecanismo de ataque alcalino-reprecipitación de hidróxido. En las imágenes de MO para las tres aleaciones se observa la superficie libre de ataque sobre las partículas catódicas (Figs. 3.49, 3.51 y 3.52).

La Fig. 3.66 a muestra que las aleaciones AA5083 y AA5052 presentan valores negativos de aumento de peso y para la AA6061 el $\Delta W/A$ se mantiene alrededor de cero. Se observa entonces la siguiente tendencia en la pérdida de peso: AA5083 > AA5052 > AA6061; secuencia que concuerda con el mayor contenido de Mg de las aleaciones: AA5083 (4%Mg) > AA5052 (2%Mg) > AA6061 (1%Mg). En la AA6061 se ha demostrado en esta tesis (Sección 3.4) que a pH ~ 6 el magnesio se disuelve selectivamente de la fase Mg₂Si. Los precipitados del tipo Al-Mg en aleaciones 5xxx también sufren disolución del magnesio a este valor de pH [91]. Por lo tanto, se puede inferir que la pérdida de peso registrada está relacionada con el magnesio disuelto en las tres aleaciones. Además, en la Fig. 3.45 se observa que la concentración de Mg aumenta con el tiempo de inmersión en los tres medios estudiados (agua, NaCl 0,001M y buffer fosfato) en los cuales el pH se mantuvo alrededor de 5,5.

El estudio de las curvas de crecimiento de óxido/hidróxido sobre las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 para largos periodos de inmersión, se encaró con el objetivo de determinar ecuaciones cinéticas que permitan predecir el comportamiento de estos materiales durante el tiempo en el cual se encuentren sumergidos en agua en las piletas.

Según lo expuesto en la introducción de este trabajo, los elementos combustibles gastados deben permanecer alrededor de 60 años bajo agua desmineralizada (de conductividad $\leq 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) en los sitios de almacenamiento interino. A partir de los parámetros obtenidos de los ajustes a los datos experimentales de la cinética, se puede estimar el espesor del óxido bayerita ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) que tendrían las partes estructurales fabricadas en las aleaciones AA6061, AA5052 y/o AA5083 luego de 60 años de inmersión en agua. Los valores se presentan en la Tabla 3.11. También se estimaron los espesores en el caso que ocurra una contaminación con cloruros y aumente la conductividad del agua, los cuales serán menores.

Comparando los valores de la Tabla 3.11 con los valores de espesores de óxido medidos a 21 meses para las tres aleaciones (Fig. 3.44) se observa que son prácticamente iguales, es decir que los óxidos a 60 años de inmersión no diferirán del óxido mostrado en las Figs. 3.49, 3.51 y 3.52. Por otra parte, un espesor de ~13 μm de óxido para las aleaciones es despreciable

con respecto a las dimensiones de las placas del elemento combustible y de otras estructuras en una instalación de almacenamiento, es decir que el crecimiento del óxido a largo plazo no afectaría la integridad de las estructuras en dichos sitios.

Tabla 3.11 Estimación de espesores de óxido en las aleaciones a largo plazo en agua y en solución de cloruro.

	Agua de alta pureza $\kappa = 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Solución de NaCl 0,001M (35,5 ppm) $\kappa = 120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Aleación	A 60 años	A 60 años
AA6061	12 μm	7 μm
AA5052	13 μm	7 μm
AA5083	11 μm	6 μm

3.6 Comportamiento anódico de la AA6061 y de Al5N en solución de NaCl 0,001 M y solución de (NaCl 0,001 M + KH₂PO₄/K₂HPO₄ 0,05 M pH ~6)

3.6.1 Curvas de polarización

La Fig. 3.65 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas realizadas en solución de NaCl 0,001 M y en solución reguladora KH₂PO₄/K₂HPO₄ 0,05 M (en adelante buffer fosfato) + NaCl 0,001 M en AA6061 tanto aireadas como desaireadas. En la figura se incluyó sólo una curva representativa de las 10 realizadas para cada solución en cada condición aireada o desaireada. En el caso de las curvas realizadas en solución de NaCl 0,001 M ($\kappa=120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), se calculó la corrección por caída óhmica con la fórmula de Piontelli [96] según las ecuaciones:

$$\Delta E = i \cdot R_{\Omega} \quad (11)$$

$$R_{\Omega} = \frac{d - \gamma}{\chi} \approx \frac{d - 0,3\phi_a}{\chi} \quad (12)$$

Siendo:

R_{Ω} : resistencia del electrolito por unidad de área del electrodo

$\chi = 120 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$: conductividad específica de la solución

$d = 0,1 \text{ cm}$: distancia del capilar de Luggin a la probeta

γ : Función que relaciona el diámetro externo e interno del capilar

$\phi_a = 0,210 \text{ cm}$: diámetro externo del capilar de Luggin

A partir de las ecs. (11) y (12) se calcularon valores de caída óhmica de 3 mV y 30 mV para densidades de corriente de 10 y 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente. La curva corregida se muestra en línea llena en los gráficos de la Fig. 3.65. En las curvas realizadas en solución de NaCl con el agregado de solución KH₂PO₄/K₂HPO₄ 0,05 M (en adelante buffer fosfato), no fue necesaria la corrección por caída óhmica debido a la alta conductividad de la solución resultante ($\kappa=4150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

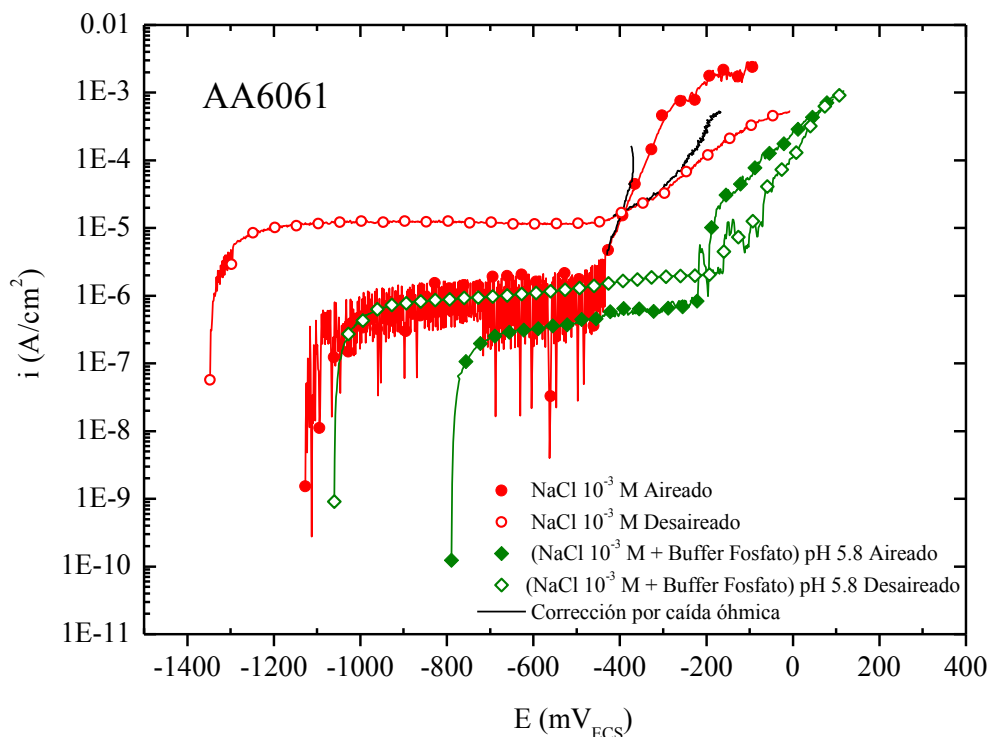


Fig. 3.65 Curvas de polarización para AA6061 representativas de los ensayos en NaCl 0,001M y en (NaCl 0,001M + buffer fosfato)

Para todas las curvas obtenidas en AA6061 en NaCl 0,001 M desaireado, la densidad de corriente pasiva (i_{PAS}) fue $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, mientras que para las curvas aireadas en NaCl 0,001 M la densidad de corriente en el rango correspondiente a la pasividad mostró oscilaciones entre ~ 1 y $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en las 10 curvas realizadas. En las curvas obtenidas en (NaCl 0,001 M + buffer fosfato) desaireado la densidad de corriente pasiva fue de $\sim 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, y para la misma solución aireada, el valor de i_{PAS} fue menor ($\sim 0,3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) y no se observaron oscilaciones.

Las curvas de polarización realizadas en Al5N se muestran en la Fig. 3.66. En solución de NaCl 0,001 M desaireada, se observó una densidad de corriente pasiva de $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $\sim 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en NaCl en presencia del buffer de fosfato. En solución aireada de NaCl, a diferencia de lo observado para AA6061, no se detectaron oscilaciones en la densidad de corriente, y en todas las curvas se midió un valor de i_{PAS} de $\sim 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. El mismo valor se observó en el rango pasivo para Al5N en solución (NaCl + buffer fosfato) aireada.

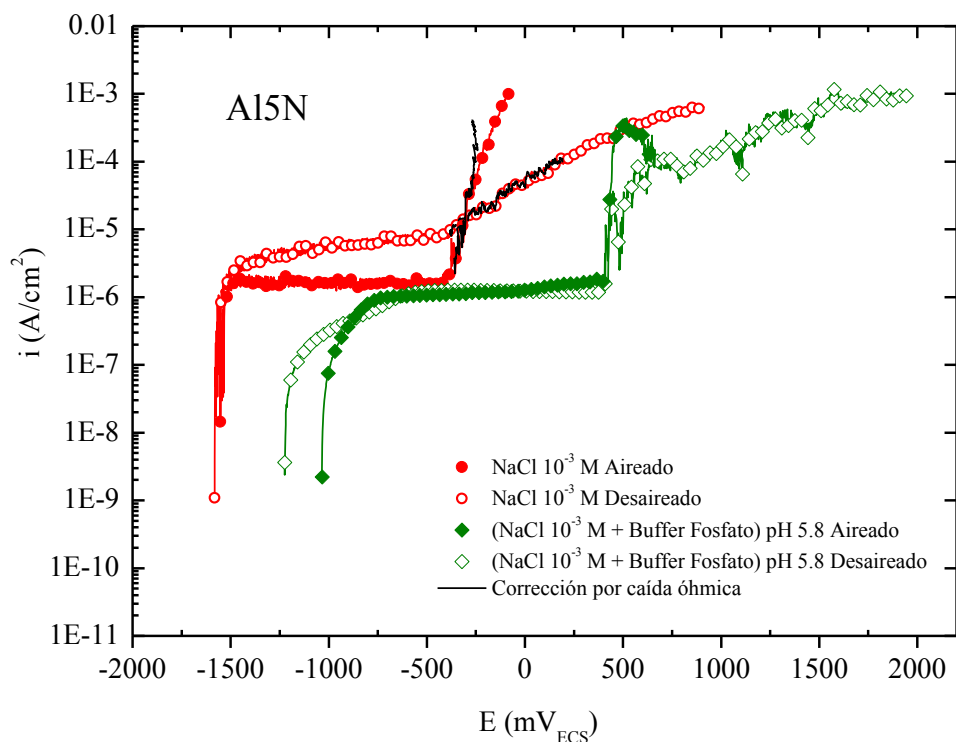


Fig. 3.66 Curvas de polarización para Al5N representativas de los ensayos en NaCl 0,001 M y en (NaCl 0,001 M + buffer fosfato).

3.6.1.1 Análisis de los potenciales a circuito abierto obtenidos de las curvas

De cada una de las curvas se obtuvo el valor de potencial a circuito abierto (E_{CA}). Los valores de E_{CA} se resumen en las Tablas 3.12 y 3.13 para AA6061 y Al5N, respectivamente. En las Tablas también se incluyeron los valores promedio de E_{CA} y los valores de la desviación estándar (s) en cada caso.

De los valores promedio obtenidos para los E_{CA} se observa que, para un mismo material en una misma solución, el valor es menor en medio desaireado. Además, la presencia del buffer de fosfato aumenta los valores de E_{CA} con respecto a los medidos en solución de NaCl 0,001 M.

Por otra parte, los E_{CA} para el Al5N en soluciones de NaCl 0,001 M y (NaCl 0,001 M + buffer fosfato) muestran los mayores valores de dispersión ($s \sim 130$ - 160 mV_{ECS}). Nisancioglu y Holtan [97] señalan que el E_{CA} para el aluminio puro bajo ciertas condiciones experimentales puede tener una gran dispersión (de hasta varios cientos de mV) debido al comportamiento de la capa pasiva de óxido. Los autores también han observado que la terminación superficial influye en el potencial a circuito abierto.

Tabla 3.12 Potenciales a circuito abierto (E_{CA}) para los ensayos realizados en AA6061. Todos los valores están expresados mV_{ECS} .

$E_{CA}(mV_{ECS})$ en AA6061			
NaCl 0,001 M		NaCl 0,001 M + KH₂PO₄/K₂HPO₄ 0,05 M	
Aireado	Desaireado	Aireado	Desaireado
-1175	-1370	-787	-1060
-1127	-1380	-804	-1040
-1175	-1410	-742	-1044
-1076	-1375	-773	-1038
-1062	-1395	-707	-1084
-1230	-1347	-837	-1063
-1280	-1420	-764	-1076
-1284	-1392	-870	-1057
-1285	-1355	-748	-980
-1242	-1375	-882	-1020
\overline{E}_{CA}	-1194	-1382	-791
s	84	23	57

Tabla 3.13 Potenciales a circuito abierto (E_{CA}) para los ensayos realizados en Al5N. Todos los valores expresados mV_{ECS} .

$E_{CA} (mV_{ECS})$ en Al5N			
NaCl 0,001 M		NaCl 0,001 M + KH₂PO₄/K₂HPO₄ 0,05 M	
Aireado	Desaireado	Aireado	Desaireado
-1560	-1592	-1063	-1078
-1552	-1581	-1135	-1200
-1590	-1580	-1126	-1224
-1573	-1588	-1294	-1250
-1542	-1596	-1218	-955
-1560	-1565	-1080	-1333
-1586	-1619	-1033	-1333
-1407	-1630	-834	-1182
-1576	-1617	-1085	-950
-1626	-1632	-760	-1185
\overline{E}_{CA}	-1557	-1600	-1063
s	58	23	161

Para analizar la diferencia observada en los valores de E_{CA} utilizando el Test de Hipótesis, se postuló la siguiente hipótesis nula (H_{01}): los valores de E_{CA} para la AA6061 y para el Al5N muestran el mismo comportamiento cuando se miden en iguales condiciones, es decir:

$$H_{01}: \mu_{\overline{E_{CA}}} \text{ de AA6061} = \mu_{\overline{E_{CA}}} \text{ de Al5N en solución de NaCl 0,001 M aireada.}$$

El mismo comportamiento se postula para la solución de NaCl 0,001 M desaireada y para la mezcla (NaCl 0,001 M + buffer fosfato 0,05 M) tanto aireada como desaireada.

El estadístico t para evaluar cada una de las H_{01} planteadas se calculó con la ec. (5) la cual se reitera a continuación:

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (13)$$

En este caso, los subíndices 1 y 2 en la ecuación corresponden a la aleación AA6061 y al Al5N, respectivamente. En la Tabla 3.14 se resumen las hipótesis, y los resultados de los cálculos de t . Para los casos en que el t resultó menor que el $t_{crítico}$ ($t_c=2,101$) las H_0 fueron aceptadas como verdaderas. Por el contrario, si el valor de t calculado fue mayor que el valor crítico, la H_0 se rechazó.

Tabla 3.14 Planteo de las Hipótesis nulas para el análisis de los E_{CA} y resultados del Test para $t_c=2,101$.

	NaCl 0,001 M		(NaCl 0,001 M + KH_2PO_4/K_2HPO_4 0,05 M)	
	Aireado	Desaireado	Aireado	Desaireado
H_{01}	$\mu_{\overline{E_{CA}}}^{AA6061} = \mu_{\overline{E_{CA}}}^{Al5N}$	$\mu_{\overline{E_{CA}}}^{AA6061} = \mu_{\overline{E_{CA}}}^{Al5N}$	$\mu_{\overline{E_{CA}}}^{AA6061} = \mu_{\overline{E_{CA}}}^{Al5N}$	$\mu_{\overline{E_{CA}}}^{AA6061} = \mu_{\overline{E_{CA}}}^{Al5N}$
t	11,25	21,2	5,04	2,8
	H_{01} : Rechazada	H_{01} : Rechazada	H_{01} : Rechazada	H_{01} : Rechazada

Las conclusiones del Test de Hipótesis mostradas en la Tabla 3.14 indican que para una dada solución en la misma condición de aireación, el E_{CA} de la AA6061 es distinto al E_{CA} del Al5N, siendo en todos los casos los valores medios de E_{CA} para la AA6061 entre 120-360 mV mayores que los del Al5N.

Es sabido que el E_{CA} es un potencial mixto definido por la cinética de todas las reacciones electroquímicas simultáneas que ocurren en la superficie del electrodo. En el caso del aluminio, el crecimiento de la capa pasiva de Al_2O_3 (con una baja velocidad de disolución, proporcional a la densidad de corriente: $\sim 10 \mu A \cdot cm^{-2}$) es la reacción anódica principal a pH

neutro. En solución desaireada la única reacción catódica corresponde a la reducción de H^+ , pero si consideramos el medio aireado se agrega la reacción de reducción de oxígeno.

Durante el proceso de fabricación de la aleación para las placas del elemento combustible, se asegura la precipitación de la fase endurecedora Mg_2Si . Por otra parte, al alcanzar la temperatura de $\sim 500^\circ C$ y debido a la baja solubilidad de los elementos aleantes, se forman las fases intermetálicas: Al_3Fe , $\alpha-(Fe,Cr,Mn)_3SiAl_{12}$, $\beta-(Fe,Cr,Mn)_2Si_2Al_9$, $\pi-(Fe,Cr,Mn)Mg_3Si_6Al_8$, y $TiAl_3$. El hierro, la principal impureza presente en todas las aleaciones de aluminio, tiene una solubilidad de 0,021% p/p a $500^\circ C$ [11,98]. Como resultado de los distintos tratamientos termo-mecánicos, en la matriz de la AA6061 no quedan elementos en solución sólida, por lo tanto la matriz puede considerarse como una matriz de aluminio puro.

Teniendo en cuenta esta observación, se considera la misma reacción anódica para la AA6061 y para el Al5N: el crecimiento de la capa pasiva de Al_2O_3 . Por lo tanto, se concluye que las diferencias en los valores de E_{CA} deben estar relacionadas con las reacciones catódicas.

Como ya se ha discutido en la Sección 3.5 en aluminio de alta pureza el transporte de electrones ocurre a través de los límites de grano y defectos en la capa de óxido, pero en la aleación AA6061 los electrones emergen también por las partículas catódicas ricas en hierro: Al_3Fe , $\alpha/\beta-(Fe-Si-Al)$ o $\pi-(Fe-Mg-Si-Al)$. Por lo tanto, a mayor cantidad de estas partículas, mayor será el área para las reacciones catódicas, desplazando entonces el E_{CA} hacia valores más nobles comparados con los del Al5N. Este comportamiento fue observado para ambas soluciones tanto en condición aireada como desaireada.

En el trabajo de Ambat *et al.* [84] se encontró el mismo efecto en aleaciones modelo Al-Fe (con contenido de hierro entre 0,04 y 0,42 % p/p) en soluciones de NaCl, ya que los autores informan que el aumento en el número de partículas del intermetálico Al_3Fe aumenta la reactividad catódica de la superficie, incrementando en consecuencia el E_{CA} . Por el contrario el aluminio de alta pureza presenta valores de E_{CA} muy por debajo de los correspondientes a las aleaciones Al-Fe.

3.6.1.2 Análisis de los potenciales de picado (E_p)

Para obtener el valor de E_p en cada una de las curvas realizadas, se utilizó el método gráfico del punto de inflexión descrito en la ref. [99]. De acuerdo a este método, se trazan dos rectas: una que ajusta los datos experimentales en el rango correspondiente a la pasividad

y una segunda recta ajustando los datos luego del punto de inflexión en la curva cercano a E_p , como se observa en las Figs. 3.67 a-d. Para las curvas de la AA6061 en solución de NaCl 0,001 M aireado, en donde se observaron las oscilaciones de la densidad de corriente en el rango pasivo, se tomaron para la recta de ajuste los valores máximos de la densidad de corriente (Fig. 3.67 a). En el caso de las mediciones realizadas en NaCl 0,001 M en ambos materiales, para trazar la segunda recta se tomaron los datos correspondientes a la curva corregida por caída óhmica. El punto de intersección de las rectas de ajuste indica el E_p . En algunas mediciones en la solución de NaCl 0,001 M + buffer fosfato, se observaron fluctuaciones de la i_{PAS} a medida que el potencial se acercaba al potencial de picado. Para determinar el E_p en esos casos se definió como criterio tomar el valor de E para el cual la densidad de corriente aumentara en un orden de magnitud como mínimo. A modo de ejemplo, en la Fig. 3.67 d se muestra el trazado de las rectas en una de las curvas mencionadas.

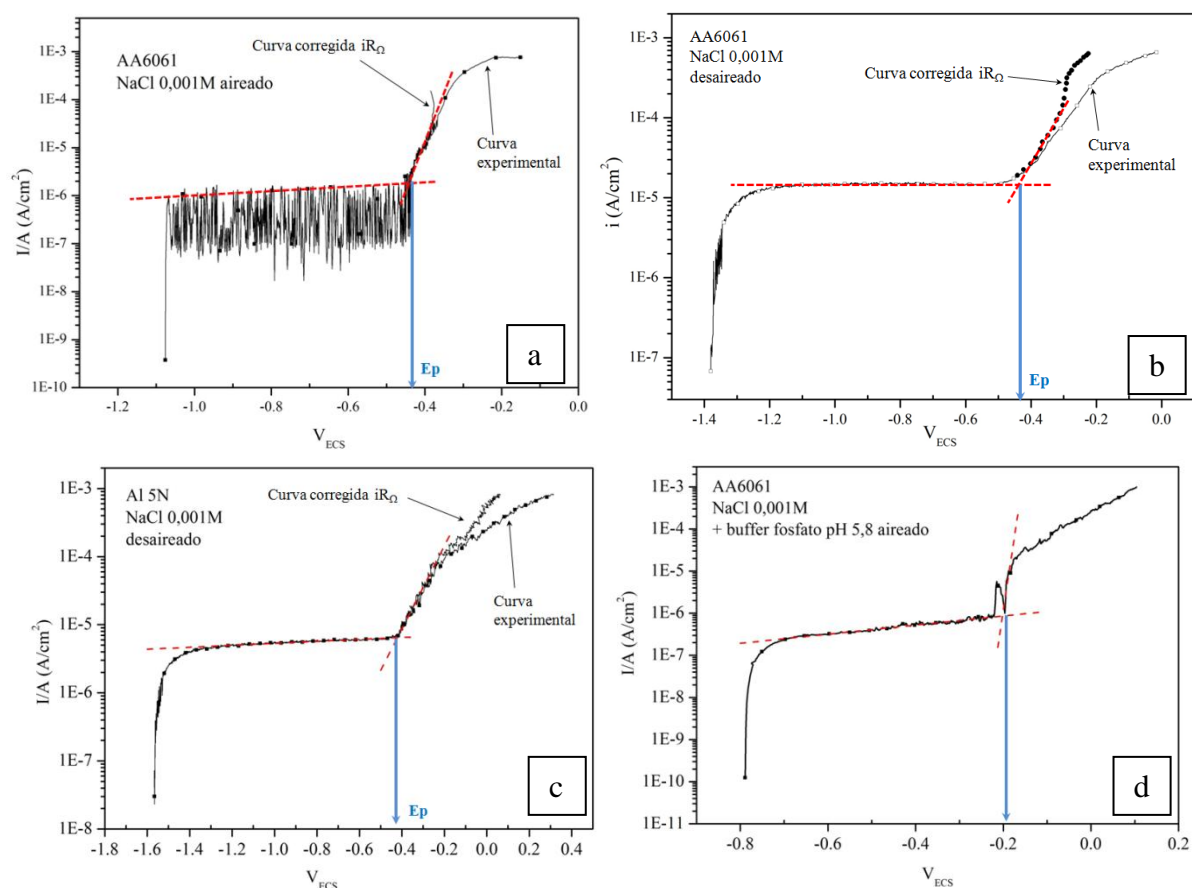


Fig. 3.67 Ejemplos del trazado de las rectas de ajuste para obtener el E_p : a) AA6061 en NaCl 0,001 M aireado; b) AA6061 en NaCl 0,001 M desaireado; c) Al5N en NaCl 0,001 M desaireado, d) AA6061 en NaCl 0,001 M + buffer fosfato aireado.

Todos los valores de E_p obtenidos de las curvas en AA6061 y en Al5N se resumen en las Tablas 3.15 y 3.16 respectivamente. Los valores promedio de E_p y de las desviaciones estándar (s) se incluyen en las Tablas.

En general se observa que la presencia del buffer de fosfato de pH 5,8 aumentó los valores de E_p en todas las soluciones estudiadas para ambos materiales: AA6061 y Al5N.

Tabla 3.15 Valores de E_p obtenidos para AA6061. Todos los valores expresados en mV_{ECS}

E_p (mV_{ECS}) en AA6061			
NaCl 0,001 M		NaCl 0,001 M + KH₂PO₄/K₂HPO₄ 0,05 M	
Aireado	Desaireado	Aireado	Desaireado
-461	-363	-207	-146
-466	-346	-251	-209
-461	-332	-175	-158
-499	-428	-239	-298
-467	-381	-151	-227
-473	-431	-221	-175
-469	-329	-309	-363
-428	-378	-223	-157
-442	-337	-322	-243
-458	-338	-271	-332
\bar{E}_p	-462	-366	-237
s	19	38	77

Tabla 3.16 Valores de E_P obtenidos para Al5N. Todos los valores expresados en mV_{ECS}

E_P (mV_{ECS}) en Al5N				
NaCl 0,001 M		NaCl 0,001 M + KH₂PO₄/K₂HPO₄ 0,05 M		
Aireado	Desaireado	Aireado	Desaireado	
-496	-304	401	447	
-395	-347	342	255	
-357	-416	254	387	
-410	-295	252	283	
-426	-296	258	437	
-354	-417	431	305	
-281	-213	415	696	
-346	-325	450	634	
-330	-424	411	461	
-389	-387	377	506	
$\overline{E_P}$	-378	-342	359	441
s	59	69	78	145

Para analizar los valores de E_P mediante el Test de Hipótesis se postuló la siguiente hipótesis nula (H_{02}): El valor de E_P para cada material no depende de la condición de aireación de la solución, por ejemplo:

$$H_{02}: \mu_{\overline{E_P}}^{AIR} = \mu_{\overline{E_P}}^{DES}$$

para AA6061 en solución de NaCl 0,001 M. La misma hipótesis se plantea para la AA6061 en buffer fosfato y para Al5N en ambas soluciones.

En la Tabla 3.17 se presentan las H_{02} para cada caso analizado, y la conclusión del Test de Hipótesis. El valor del estadístico t se calculó según la ec. (5), en donde los subíndices 1 y 2 para este caso se refieren a condiciones aireada y desaireada, respectivamente.

Tabla 3.17 Planteo de las Hipótesis nulas para el análisis de los E_P y resultados del Test para $t_c=2,101$.

	AA6061		Al5N	
	NaCl 0,001 M	(NaCl 0,001 M + sc. buffer fosfato 0,05 M)	NaCl 0,001 M	(NaCl 0,001 M + sc. buffer fosfato 0,05 M)
H_{02}	$\mu_{\overline{E_P air}} = \mu_{\overline{E_P deair}}$	$\mu_{\overline{E_P air}} = \mu_{\overline{E_P deair}}$	$\mu_{\overline{E_P air}} = \mu_{\overline{E_P deair}}$	$\mu_{\overline{E_P air}} = \mu_{\overline{E_P deair}}$
t	7,15	0,20	1,25	1,57
	H_{02} : Rechazada	H_{02} : Aceptada	H_{02} : Aceptada	H_{02} : Aceptada

Del resultado del Test se observa que el E_p de la AA6061 en solución de NaCl 0,001 M aireada es significativamente diferente al E_p de la desaireada. En la Tabla 3.18 se resumieron los valores promedio de E_p para Al5N y AA6061 en todas las soluciones estudiadas, junto con las conclusiones de los Test de Hipótesis. Se observa que el potencial de picado de la AA6061 en solución aireada de NaCl 0,001M es ~100 mV menor que en solución desaireada.

Tabla 3.18 Resumen de los valores de E_p para Al5N y AA6061 determinados por el método potenciocinético a una velocidad de barrido de 0,167 mV/s (~10 mV/min) en soluciones de NaCl 0,001M y de (NaCl 0,001M + buffer fosfato) aireadas y desaireadas.

Material	Solución	E_p^{AIR} (mV _{ECS})	E_p^{DES} (mV _{ECS})	Conclusión
Al5N	NaCl 0,001 M	-378 ± 59	-342 ± 69	$E_p^{AIR} = E_p^{DES}$
AA6061	NaCl 0,001 M	-462 ± 19	-366 ± 38	$E_p^{AIR} \neq E_p^{DES}$
Al5N	NaCl 0,001 M + buffer fosfato	359 ± 78	441 ± 145	$E_p^{AIR} = E_p^{DES}$
AA6061	NaCl 0,001 M + buffer fosfato	-237 ± 54	-231 ± 77	$E_p^{AIR} = E_p^{DES}$

3.6.2 Estado superficial de las probetas luego de la polarización

Al finalizar los ensayos algunas probetas se observaron por MO y MEB. En la Fig. 3.68 se muestra una imagen de MO de una probeta de AA6061 luego de la polarización en NaCl 0,001 M aireada. Además de picado cristalográfico, se observan los anillos de color característicos del ataque alcalino rodeando las partículas catódicas.

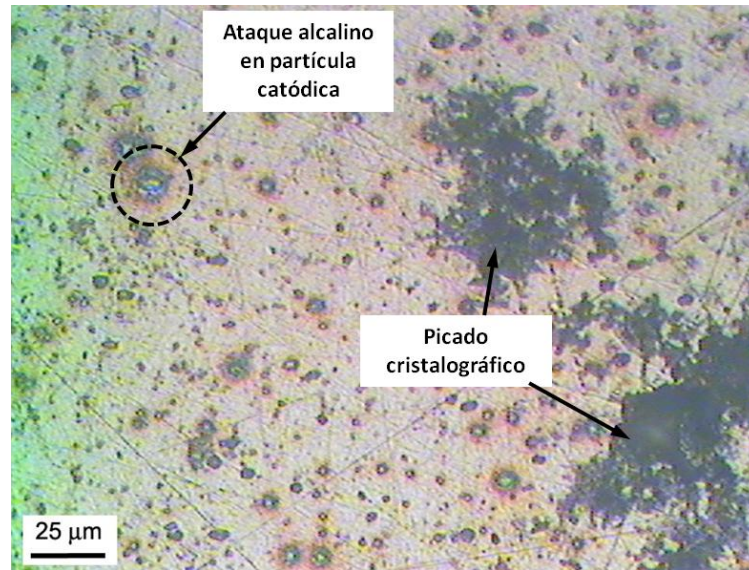


Fig. 3.68 Imagen de MO de probeta de AA6061 luego de la polarización en NaCl 0,001 M aireado.

La Fig. 3.69 corresponde a una probeta de AA6061 polarizada en solución de NaCl 0,001 M aireada. Se observa en una zona el picado cristalográfico, y partículas de segundas fases. Las partículas A, B y C de tamaños ~2 μm fueron identificadas como fases ricas en hierro. Según los resultados de los análisis de EDS (Fig. 3.70) las partículas “A” y “C” pertenecen a la fase π -(Fe,Cr,Mn)Mg₃Si₆Al₈ y la “B” corresponde a la β -(Al-Fe-Si). Alrededor de las partículas ricas en hierro se observa un anillo de una tonalidad más oscura que la matriz, correspondiente a la cavidad creada por el ataque alcalino.

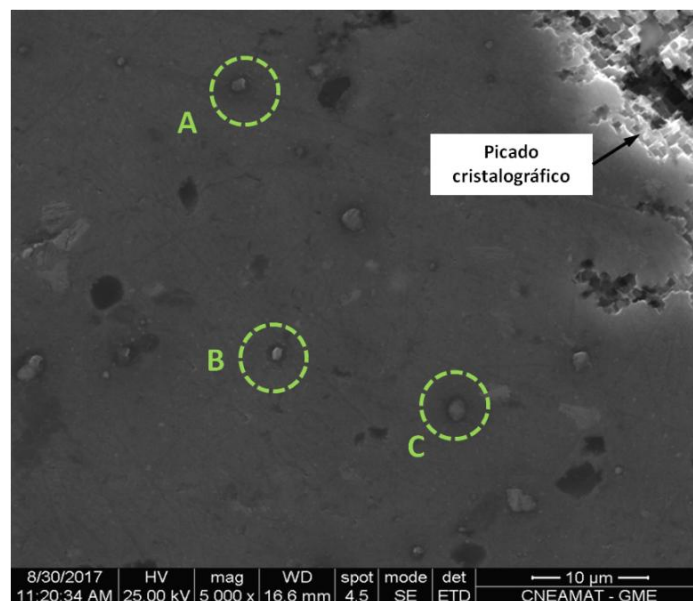


Fig. 3.69 Micrografía MEB de AA6061 luego de la polarización en NaCl 0,001 M aireado.

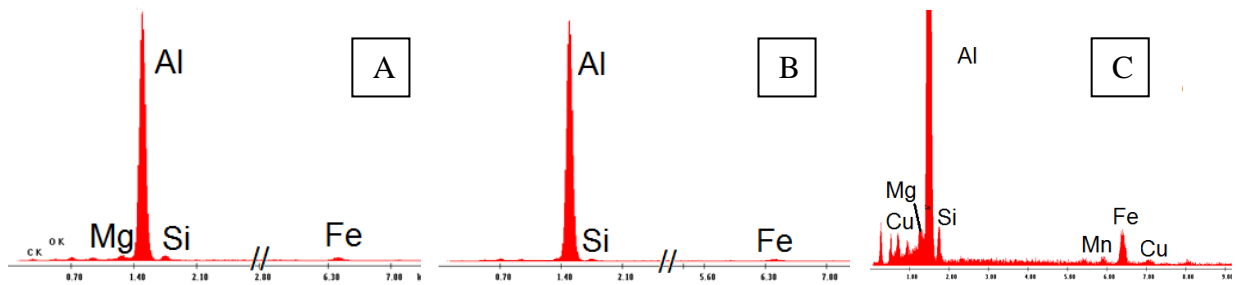


Fig. 3.70 Análisis semicuantitativo de las partículas señaladas en la Fig. 3.69

En el caso de la polarización de AA6061 en la solución desaireada de NaCl (Fig. 3.71) y en la solución (NaCl + buffer fosfato) aireada (Fig. 3.72), no se observó ataque alcalino alrededor de las partículas catódicas, ni tampoco en muestras ensayadas en NaCl + buffer fosfato en condición desaireada.

En las probetas de AA6061 polarizadas en presencia del buffer fosfato, se encontró una especie de depósito que parece estar cubriendo ciertas regiones de las picaduras cristalográficas. Un ejemplo de éste se indica como zona “D” en la Fig. 3.72. El análisis EDS realizado en esa zona reveló la presencia de fósforo y potasio.

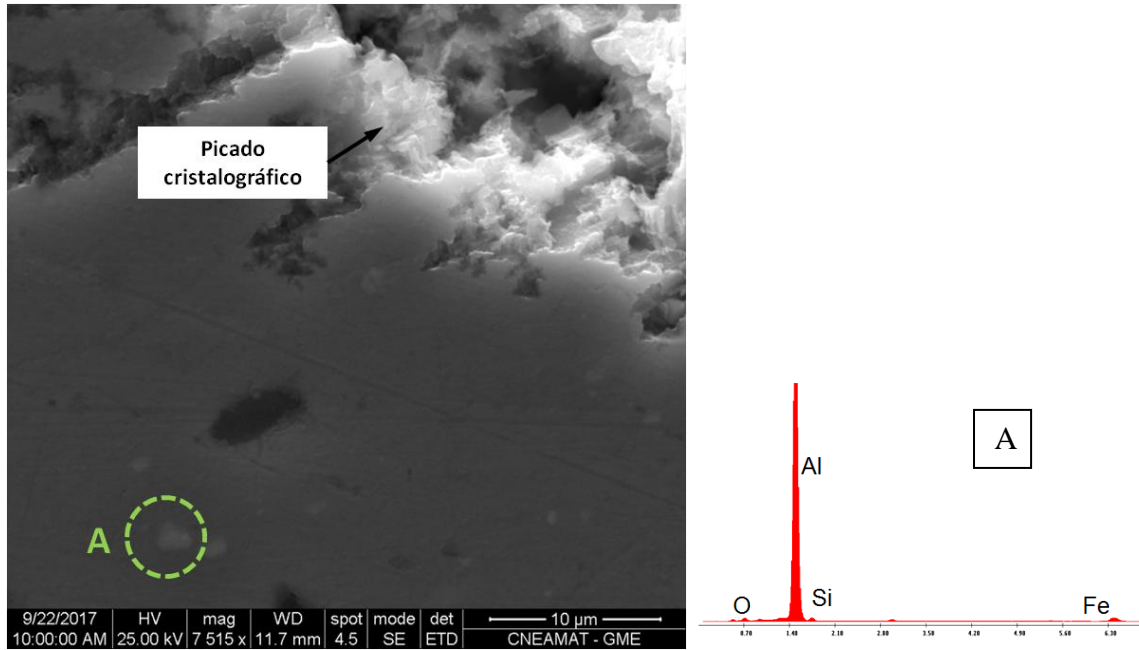


Fig. 3.71 Probeta de AA6061 polarizada en NaCl 0,001 M desaireado; espectro EDS de la partícula “A” indicando que corresponde a la fase Al-Fe-Si.

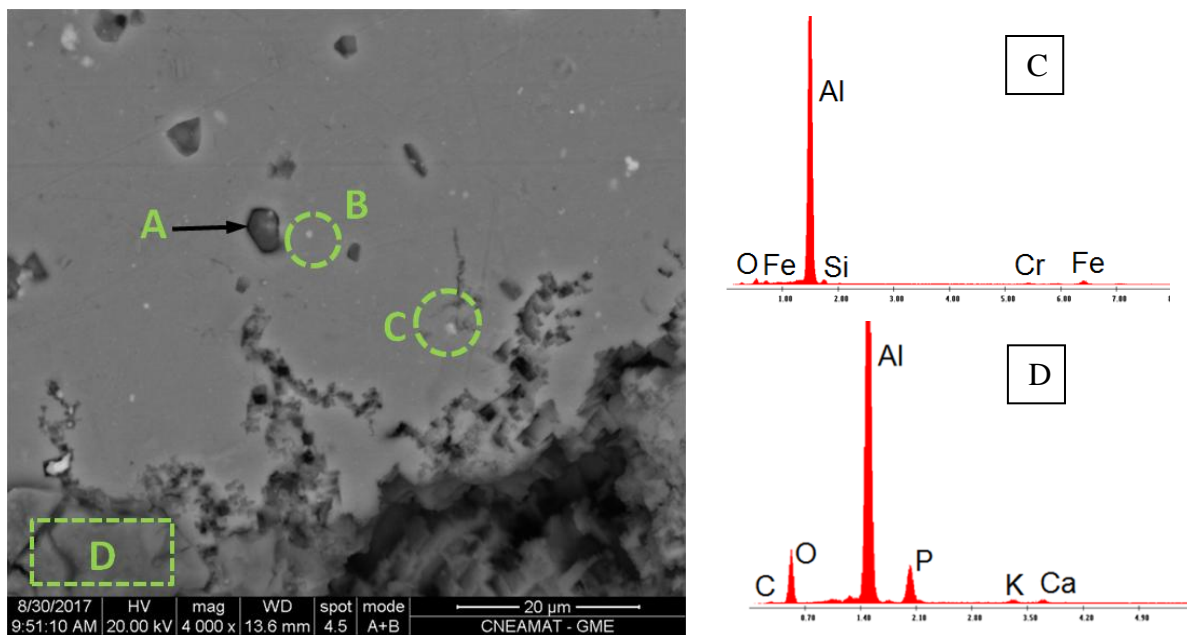


Fig. 3.72 Micrografía MEB de AA6061 polarizada en (NaCl + buffer fosfato) aireado. La partícula “A” se identificó como la fase Mg_2Si ; las partículas “B” y “C” se identificaron como (Al-Fe-Si); en la zona “D” se detectó alto contenido de fósforo.

En la Fig. 3.73 a se muestra la morfología del picado cristalográfico en Al5N luego de la polarización en la solución aireada de cloruro 0,001 M. Al observar las probetas de Al5N polarizadas en la solución NaCl 0,001 M +buffer fosfato desaireada (Fig. 3.73 b), se encontró

también un depósito en zonas cercanas a las picaduras (“A”), cuyo análisis EDS indicó que contiene fósforo y potasio.

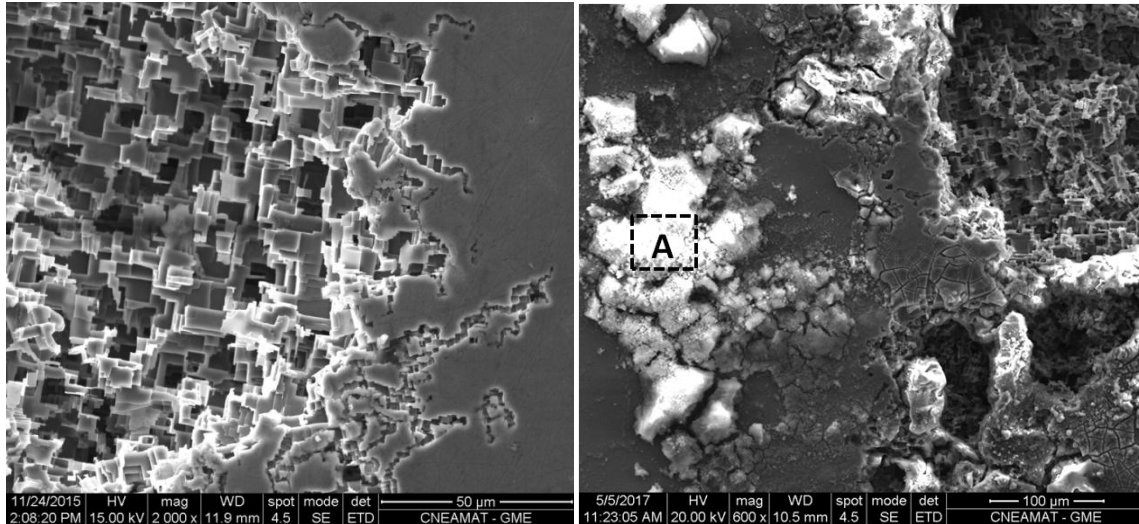


Fig. 3.73 a) Picado cristalográfico en Al5N en NaCl 0,001 M aireado, b) picado cristalográfico y depósitos con contenido de fósforo en Al5N en (NaCl 0,001 M +buffer fosfato) desaireado.

3.6.3 Mediciones de perfilometría óptica en AA6061 luego de la polarización en NaCl 0,001 M aireado

La Fig. 3.74 muestra una probeta de AA6061 luego de la polarización en NaCl 0,001 M aireado, señalando algunas partículas de segundas fases. En esta imagen se seleccionaron 14 partículas catódicas y se realizaron mediciones de perfilometría óptica a fin de estimar la profundidad de las cavidades o trincheras producidas como consecuencia del ataque alcalino. Tomando tres medidas por cada partícula, se obtuvo como resultado que las cavidades miden en promedio $\sim 5 \mu\text{m}$ de diámetro y $0,2\text{-}1 \mu\text{m}$ en profundidad. Los perfiles obtenidos para las partículas A y D (de la Fig. 3.74) se muestran en las Figs. 3.75 a y b, respectivamente.

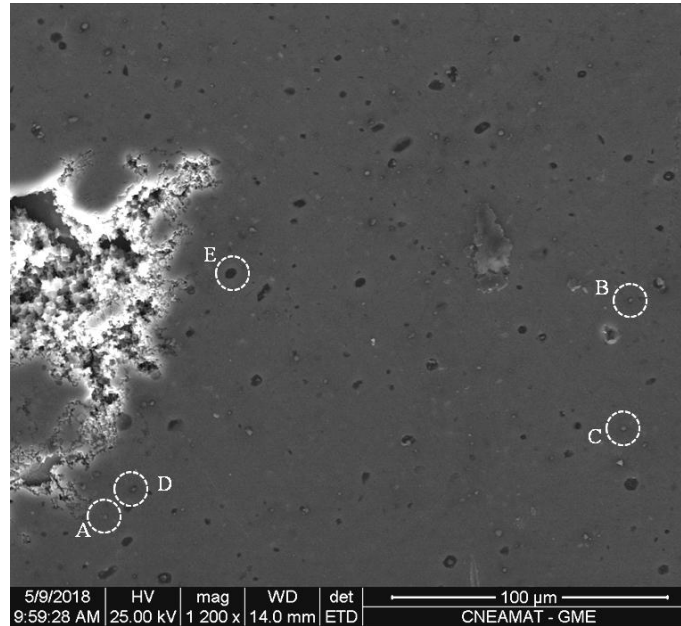


Fig. 3.74 Micrografía MEB de la AA6061 luego de la polarización en NaCl 0,001 M aireado. Las partículas A, B, C y D se identificaron como fase α -(Al-Fe-Si). La partícula E corresponde a la fase Mg_2Si .

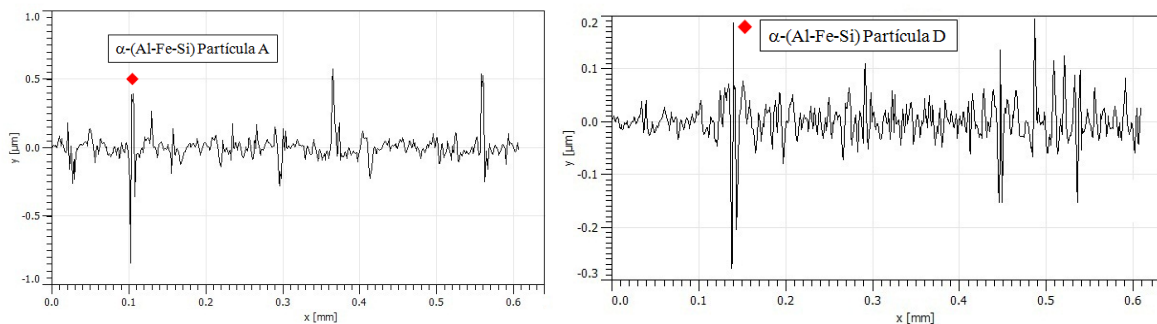


Fig. 3.75 Perfiles mostrando la profundidad de las trincheras por ataque alcalino en las partículas A y D indicadas en la Fig. 3.74.

Rynders *et al.*[101] midieron por Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) la profundidad de la trinchera alrededor de una partícula de Al_3Fe en una probeta de AA6061-T6 luego de cuatro horas de inmersión a E_{CA} en NaCl 0,6 M aireado y obtuvieron un valor de $0,300 \mu m$. Zhu *et al.* [72] estudiaron el ataque alcalino sobre una partícula catódica (fase S) en la aleación AA7075 luego de cuatro horas de inmersión en NaCl 0,1 M aireado, y determinaron una cavidad de $0,5 \mu m$ de profundidad utilizando la técnica de MFA con sonda Kelvin. En ambos casos citados los valores para la profundidad de la cavidad están en buen acuerdo con los encontrados en este trabajo mediante perfilometría óptica.

3.6.4 Análisis de los potenciales de picado (E_p)

3.6.4.1 Potencial de picado en Al5N en solución diluida de cloruro

Para validar los resultados encontrados en este trabajo, en primer lugar se harán algunas consideraciones acerca del potencial de picado en aluminio de alta pureza. De acuerdo a la bibliografía, el E_p para aluminio en soluciones desaireadas de NaCl es independiente de la agitación [53,63], del tratamiento superficial y del espesor de la película pasiva de óxido [63]. Además, los valores de E_p recopilados por Nisancioglu y Holtan (Tabla 2 en ref. [63]) para aluminio de 99,53% de pureza medidos en NaCl 3% en condiciones aireada y desaireada, muestran que el oxígeno en la solución no influye en el E_p .

Sin embargo, como se mencionó en la introducción, el método para determinar el E_p tiene influencia en el valor obtenido. En bibliografía se mencionan diferentes técnicas: método de estado estacionario [54,58], método de “raspado” [64], curvas de corriente-tiempo a E constante [54] y métodos potenciodinámicos [55–57]. Los métodos estacionarios dan valores más activos y más precisos del E_p , mientras que las medidas obtenidas por técnicas de barrido generalmente dan valores mayores de E_p y tienen mayor dispersión, pero son útiles para fines comparativos [59,66].

El E_p se puede expresar como una función de la concentración de cloruro en una relación del tipo:

$$E_p = A - B \log [Cl^-] \quad (14)$$

siendo A y B constantes.

La pendiente B depende de varios factores: la composición del electrolito soporte, específicamente la relación [buffer]/[Cl⁻], el tipo de metal y la técnica de medición. Se ha informado que los valores de B obtenidos por técnicas potenciodinámicas son mayores que los obtenidos por técnicas potencioestáticas [54].

En la mayoría de los trabajos publicados se estudió la relación E_p vs. [Cl⁻] en aluminio de alta pureza y en soluciones de cloruro desaireadas en concentraciones de hasta 10⁻² M. No se encuentra mucha información acerca de la influencia del oxígeno en el potencial de picado. En la Tabla 3.19 se recopilaron datos de algunas publicaciones: valores de las constantes A y B y el método utilizado para determinar el E_p para aluminio de alta pureza. Los valores de E_p correspondientes a las filas 2 a 5 se obtuvieron por extrapolación de la recta E_p vs. $\log [Cl^-]$ para [Cl⁻] = 0,001 M; mientras que el valor de la fila seis se calculó con la ec.(14) verificada experimentalmente en un rango de concentraciones de cloruro de 10⁻⁴ a 1 M [57]. De acuerdo

a los resultados obtenidos en el presente trabajo para el E_p del Al5N en NaCl 0,001 M desaireado (Tabla 3.16) y considerando una desviación estándar (s) de ± 69 mV, se encuentra el siguiente intervalo para el E_p : $-411 \text{ mV}_{\text{ECS}} \leq -342 \text{ mV}_{\text{ECS}} \leq -273 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Según los datos presentados en la Tabla 3.19 y teniendo en cuenta la técnica de polarización utilizada, encontramos que el E_p calculado de la ecuación informada por Scully y Pride [57] es el más adecuado para realizar una comparación. El $E_p = -410 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (Tabla 3.19) está en buen acuerdo con el E_p obtenido en este trabajo. Los autores citados obtuvieron valores de desviaciones estándar (s) desde ± 10 hasta ± 50 mV e informaron que los valores mayores de s corresponden a las soluciones de cloruro más diluidas, y concluyen que existe una distribución estadística de los valores de E_p y que la dispersión no se puede atribuir a efectos de formación de rendijas.

Por otra parte, el análisis de los E_p para Al5N obtenidos en este trabajo muestran que $E_p^{\text{AIR}} = E_p^{\text{DES}}$ (Ver Tabla 3.18) lo cual concuerda con la observación de Nisancioglu y Holtan [63] que establecen que el E_p del aluminio no se ve afectado por la condición de aireación de la solución.

Tabla 3.19 Recopilación de valores de constantes A y B para aluminio de alta pureza. E_p en la columna seis se calculó utilizando la Ecuación $E=A-B \log [Cl^-]$ extrapolando para $[Cl^-]=0,001 M$, excepto en la última fila en el cual se midió E_p a $[Cl^-]=0,001 M$.

Material	Solución desaireada 25°C	Técnica de medición	A (V_{ECS})	B (V)	E_p en NaCl $10^{-3}M$ (V_{ECS})	Ref.
Al4N	0,1 M - 4M NaCl	Método de estado estacionario	-0,746	0,124	-0,374	[53] [55]
Al4N y Al6N	10^{-2} M - 5M NaCl	Método de estado estacionario	-0,780	0,073	-0,561	[54]
Al5N	0,2 M - 10M NaCl	Barrido potenciodinámico (81 mV/min)	-0,757	0,100	-0,457	[55]
Al4N	10^{-2} M - 3M KCl	Estado estacionario	-0,795	0,120	-0,435	[56]
Al4N	10^{-2} M - 3M KCl	Barrido cuasi-potenciodinámico (25 mV/5min)	-0,772	0,16	-0,292	[56]
Al5N	10^{-4} M - 1M NaCl	Barrido potenciodinámico (6mV/min)	-0,74	0,11	-0,410	[57]

3.6.4.2 Análisis de los E_p utilizando el Modelo de acidificación localizada

E_p para Al5N en solución de NaCl 0,001 M:

En esta sección se va a determinar el E_p para Al5N en solución desaireada de NaCl 0,001 M utilizando el Modelo de acidificación localizada. Este modelo desarrollado por Galvele en 1976 [102] establece que existe un valor crítico de $x \cdot i$ por encima del cual ocurren cambios significativos en la composición de la solución dentro de un picadura o *pit*, especialmente un descenso en el pH, siendo x la profundidad del pit (en cm) e i la densidad de corriente que circula en el pit ($A \cdot cm^{-2}$). Para el caso del aluminio el valor crítico de $x \cdot i$ es prácticamente independiente del pH externo, obteniendo $x \cdot i \sim 10^{-6} A \cdot cm^{-1}$ en un rango de pHs de 5 a 10, en particular para un valor de pH=5 se estimó un $x \cdot i \sim 1,4 \cdot 10^{-6} A \cdot cm^{-1}$ [103]. Esto concuerda con lo informado previamente por Kaesche [53] según el cual el E_p en aluminio no depende del pH de la solución. Debido a que al inicio del pit la densidad de corriente puede alcanzar valores de 1 a 9 $A \cdot cm^{-2}$, se deduce que un defecto en la superficie del óxido tan pequeño como $10^{-6} cm$ podría dar un camino de difusión suficiente para alcanzar el valor crítico de $x \cdot i$. De acuerdo a Galvele [102] el potencial de picado se puede explicar por fenómenos de transporte y se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$E_p = E_c^* + \eta + \Delta\phi + E_{inh} \quad (15)$$

Siendo E_p el potencial de picado, E_c^* el potencial de corrosión en la solución *pit-like*, es decir, la solución que existe dentro del pit, η la polarización necesaria para alcanzar el valor de $x \cdot i$ crítico y $\Delta\phi$ el potencial eléctrico inducido por la migración de aniones agresivos al fondo del pit. Este término adquiere importancia en soluciones diluidas. El término E_{inh} tiene en cuenta la presencia de inhibidores tales como OH^- o sales amortiguadoras.

Para poder aplicar este modelo al presente trabajo, fue necesario estudiar el comportamiento del aluminio en la solución *pit-like*, la cual de acuerdo a bibliografía es una solución saturada de $AlCl_3$ [53]. Con ese fin se realizó una curva de polarización de Al5N en solución saturada de $AlCl_3$ (3,4 M; pH -0,4) desaireada y con agitación, con una velocidad de barrido de $0,167 mV s^{-1}$. Previamente se dejó estabilizar el E_{CA} durante una hora. El resultado se muestra en la Fig. 3.76 a. En dichas condiciones, se obtuvo para el Al5N un $E_c^* \sim -973 mV_{ECS}$. Luego de una región de pseudo-pasividad se detectó un incremento en la densidad de corriente. Al finalizar la polarización, en la superficie de la probeta se verificó un ataque severo generalizado de tipo cristalográfico, como se muestra en la Fig. 3.76 b.

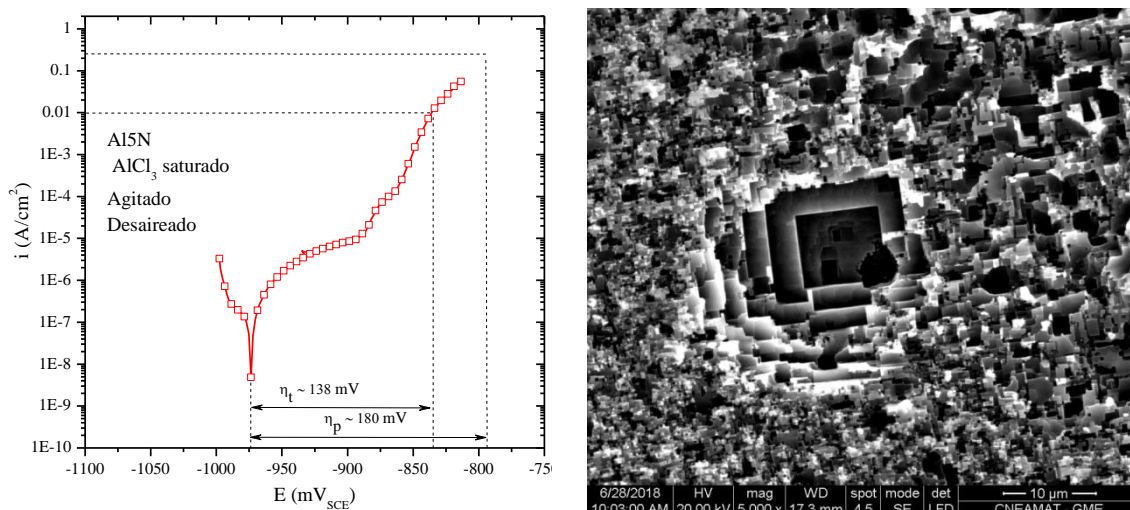


Fig. 3.76 a) Curva de polarización de Al5N en la solución “pit-like”. η_t : sobrepotencial para trincheras; η_p : sobrepotencial para defectos, b) imagen de MEB del ataque sobre la probeta.

El valor de η se calculó como el sobrepotencial a aplicar para obtener la densidad de corriente necesaria para mantener el pit activo, es decir, $x \cdot i \sim 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-1}$. Para aluminio puro al E_p , se midieron valores de densidad de corriente del orden de $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ dentro de los *pits* [53]. De acuerdo a los datos en la Fig. 3.76 a, se necesita una polarización de $\sim 180 \text{ mV}$ para alcanzar dicho valor de densidad de corriente. Para este valor de i , resultaría un valor de camino de difusión de $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$, siendo este valor similar a las dimensiones de los defectos en el óxido superficial en el aluminio. En solución diluida de NaCl, la suposición de que dicha sal actúa como un electrolito soporte deja de ser válida y el campo eléctrico dentro del *pit* ($\Delta\phi$) no puede despreciarse. El valor de $\Delta\phi$ utilizado en este trabajo se tomó de los valores calculados por Galvele en NaCl 0,001 M para el $x \cdot i$ crítico [102], siendo igual a 219 mV.

Reemplazando los valores de η y $\Delta\phi$ en la ec. (15), se puede obtener el E_p :

$$E_p = -973 \text{ mV}_{ECS} + 180 \text{ mV} + 219 \text{ mV} = -574 \text{ mV}_{ECS} \quad (16)$$

Hay buen acuerdo entre el valor de $E_p = -574 \text{ mV}_{ECS}$ calculado con la ec. (15) y el $E_p = -561 \text{ mV}_{ECS}$ mostrado en la Tabla 3.19, columna seis, fila tres (obtenido mediante la extrapolación de los datos experimentales). Esto confirma que en solución diluida de cloruro, la caída de potencial eléctrico dentro del pit ($\Delta\phi$) contribuye de manera importante al aumento del potencial de picado.

Como se mencionó anteriormente, los valores de E_p determinados en este trabajo para Al5N se encuentran en el rango $(-411 \leq E_p \leq -273) \text{ mV}_{ECS}$. El valor mínimo de E_p (-411 mV_{ECS}) es $\sim 150 \text{ mV}$ mayor que el $E_p = -574 \text{ mV}_{ECS}$ obtenido del modelo de Galvele

[54]. Esta diferencia se atribuye a la técnica de barrido potenciodinámico utilizada en este trabajo para la determinación de los E_p .

E_p para AA6061 en solución de NaCl 0,001 M:

A diferencia de los resultados obtenidos para el potencial de picado de Al5N en soluciones aireadas y desaireadas, el Test de Hipótesis aplicado a los valores de E_p de la AA6061 en NaCl 0,001 M (Tabla 3.18) indicó que existe una diferencia significativa entre los valores E_p^{AIR} y E_p^{DES} y que la misma no puede ser atribuida a errores de tipo experimental.

Desde la inmersión de las probetas de AA6061 a E_{CA} y durante la polarización en solución aireada de NaCl, ocurre el ataque alcalino sobre las partículas catódicas, causando el crecimiento de hidróxido de aluminio a través del proceso de disolución-reprecipitación. Las oscilaciones en la densidad de corriente observadas en el rango pasivo sólo para el caso de la AA6061 en NaCl aireado (Fig. 3.65) podrían estar relacionadas con dicho proceso de disolución-reprecipitación. Cuando la AA6061 fue polarizada en (NaCl 0,001 M + buffer fosfato) en donde el pH se mantuvo en un valor de 5,8 durante toda la medición, el ataque alcalino fue inhibido y no se encontraron diferencias entre los potenciales de picado, siendo $E_p^{AIR} = E_p^{DES}$ (Tabla 3.18). Este resultado indica que el proceso que ocurre durante el ataque alcalino sobre las partículas catódicas podría aumentar la susceptibilidad al picado de la AA6061 en medios aireados conteniendo iones cloruro. Por lo tanto, en una solución de NaCl 0,001 M la presencia de oxígeno disminuiría el valor de E_p en ~ 100 mV.

Las Figs. 3.69 y 3.71 muestran micrografías MEB de la aleación AA6061 luego de la polarización en solución de NaCl 0,001 M aireada y desaireada, respectivamente, y la Fig. 3.72 en solución de (buffer fosfato + NaCl 0,001 M) aireada. En todas las imágenes se observa el picado cristalográfico, partículas de Mg_2Si y otras partículas conteniendo hierro. Sin embargo, sólo en las probetas de AA6061 polarizadas en NaCl 0,001 M aireado se puede observar una cavidad alrededor de las partículas de Al_3Fe o α/β -(Al-Fe-Si) (Figs. 3.69 y 3.74). Dichas cavidades están asociadas con el ataque alcalino y tienen ~ 1 μm de profundidad (Figs. 3.75).

El motivo por el cual el E_p en la AA6061 en solución aireada de NaCl 0,001 M resultó ~ 100 mV menor que en solución desaireada se puede explicar utilizando el Modelo de acidificación localizada. A continuación se utilizará la discusión acerca de los fenómenos de corrosión por picado o corrosión en rendijas basada en el análisis de los parámetros x e i realizado por Galvele [104].

Teniendo en cuenta que no se encontraron diferencias significativas entre los valores de E_P para Al5N y AA6061 en solución desaireada de NaCl 0,001 M se puede suponer que la AA6061 polarizada en NaCl 0,001 M desaireada se comporta como el Al5N. Por lo tanto, para AA6061 en NaCl 0,001 M desaireado sería necesario un valor de $\eta_P = 180$ mV para mantener un pit activo en la matriz de aluminio con defectos superficiales en el óxido del orden de $3 \cdot 10^{-6}$ cm (x). Cuando el AA6061 se expone a NaCl 0,001 M aireado, el ataque alcalino que ya ha comenzado al E_{CA} y continúa durante toda la polarización, produce trincheras de hasta 1 μ m de profundidad (Figs. 3.75) en donde se puede alcanzar la acidificación crítica. Las características del óxido dentro de la trinchera [80,105] el cual es diferente del óxido anódico crecido durante la polarización podrían favorecer este proceso. Por lo tanto, para un camino de difusión $x=10^{-4}$ cm (igual a la profundidad de las trincheras), el valor crítico de $x \cdot i \sim 10^{-6}$ A cm⁻¹ se alcanzaría con un valor de densidad de corriente $i \sim 10^{-2}$ A cm⁻². De acuerdo a la Fig. 3.76 a, esta densidad de corriente se alcanza cuando se aplica un sobrepotencial de $\eta_T = 138$ mV. La diferencia entre los dos sobrepotenciales $(\eta_T - \eta_P) = -42$ mV explicaría la razón por la cual el E_P^{AIR} en la AA6061 es 100 mV menor que el E_P^{DES} en solución de NaCl 0,001 M. Este resultado es consistente con la hipótesis de Smialowska [60] que sugiere que la trinchera formada alrededor de las partículas catódicas sería un sitio de iniciación de picaduras.

Ambat *et al.* [84] también postulan que los intermetálicos de Al₃Fe actúan como sitios de iniciación de picaduras en aleaciones Al-Fe (con composición 0,04 a 0,42% p/p Fe) evaluadas en soluciones aireadas de NaCl 0,85 M de pH 3 y 0,6 M de pH 11,5. Sin embargo, dichos resultados son ambiguos debido a que en ambas soluciones el aluminio de alta pureza (Al5N) mostró los menores valores de E_P y además en NaCl 0,85 M de pH 3 los E_P para aleaciones con 0,42 y 0,11 % p/p de Fe fueron más nobles que los del Al5N y Al-0,04 % p/p Fe. En la aleación Al-0,11 % p/p Fe polarizada en NaCl 0,6 M de pH 11,5, los autores observaron la superficie de la probeta con una cámara de video. Al E_{CA} aparecieron burbujas de hidrógeno en sitios correlacionados con partículas de Al₃Fe y no se detectaron más burbujas en la zona pasiva. Al potencial de picado y previamente a que ocurra el picado cristalográfico típico, emergieron burbujas de hidrógeno desde los sitios que habían sido previamente de evolución de hidrógeno (donde estaban presentes las partículas de Al₃Fe). A medida que aumentaba la densidad de corriente se observaba mayor cantidad de burbujas, pero en este caso emergiendo de sitios con picado cristalográfico. En esta solución aireada en particular, la alcalinización debido a la reducción del oxígeno (pH \sim 9,5) [74] no debería afectar el pH del seno de la

solución (11,5). Esta alcalinidad alta también inhibe cualquier proceso de reprecipitación de hidróxido de aluminio alrededor de las partículas catódicas [35]. Por lo tanto, un pH de 11,5 que produce la disolución de la matriz de aluminio también favorecería la formación de trincheras profundas alrededor de las partículas de Al_3Fe en donde la acidificación podría haber ocurrido antes. Estas observaciones apoyarían la hipótesis de Frankel, que indica que el límite entre un intermetálico y la matriz podría favorecer la iniciación del picado [83].

Como ya se mencionó anteriormente, las oscilaciones de la densidad de corriente observadas en la zona pasiva sólo para la AA6061 polarizada en NaCl 0,001 M (Ver Fig. 3.65) fueron atribuidas al proceso de disolución y reprecipitación del óxido debido al ataque alcalino. Sin embargo, debido a que dichas oscilaciones podrían estar relacionadas con fenómenos de picado metaestable, se incluirá aquí un breve análisis de dicho tema.

Según la bibliografía disponible, una picadura metaestable puede ocurrir a potenciales bastante menores que el E_p , crecer por un tiempo limitado y luego repasivarse [57,83,106-108]. Los eventos de picado metaestable en aluminio están caracterizados por transientes de potencial en la dirección activa a E_{CA} , o transientes de la densidad de corriente si la aleación está bajo un potencial aplicado. Se ha informado que dichos transientes pueden aparecer en aluminio y sus aleaciones [52,106].

Soltis [107] describe al picado metaestable en aluminio como del Tipo II, el cual está caracterizado por un aumento súbito en la densidad de corriente seguido de una disminución lenta y suave. Pride y Scully [57] estudiaron el picado metaestable en Al5N y encontraron que tanto la altura de los picos en la densidad de corriente y la frecuencia de los transientes parecen ser una función de la velocidad de barrido de potencial, del potencial aplicado y de la concentración de cloruro. Gupta *et al.* [106] observaron que la frecuencia y la densidad de corriente de los eventos de picado metaestable aumentaban a medida que el potencial se acercaba al E_p .

El análisis de las oscilaciones en la densidad de corriente observadas en la AA6061 en solución aireada de NaCl 0,001 M (Fig. 3.65) indica que su magnitud es independiente del potencial aplicado, siendo de valor constante igual a $2 \mu A cm^{-2}$ durante todo el rango pasivo. Las características de estos eventos no coinciden con lo informado para el picado metaestable en aluminio.

3.6.5 Comentarios sobre el efecto en los E_P de la solución reguladora

En la Sección 3.3 se mostraron resultados sobre el efecto de tres soluciones reguladoras sobre el ataque alcalino en la AA6061. Se encontró que la solución reguladora de fosfato de $\text{pH} = 5,8$ es la que tiene mejor resultado como inhibidora del ataque alcalino. En la Fig. 3.72 correspondiente a la AA6061 polarizada en solución aireada de (NaCl 0,001 M + buffer fosfato), no se observa ataque alrededor de las partículas catódicas, confirmando dicho resultado.

Las Tablas 3.153.15 y 3.16 muestran los valores de E_P obtenidos en NaCl 0,001 M y en (NaCl 0,001 M + buffer fosfato) para AA6061 y Al5N, respectivamente. Para ambos materiales, en condiciones aireada o desaireada, la presencia del buffer fosfato produjo un aumento en el E_P de ~ 700 mV para Al5N y cerca de 200 mV para la AA6061. El efecto de una solución reguladora en el potencial de picado está considerado en el término *Einh* en la ec. (15). De acuerdo al modelo de acidificación localizada, los aniones de ácidos débiles debido a su propiedad amortiguadora, modifican los perfiles de concentración de hidrógeno y por lo tanto la acidificación crítica se alcanza a valores mayores de $x \cdot i$ [102]. Revisando la bibliografía, se encontraron aumentos de sólo 100 mV en el potencial de picado en varios metales en diferentes soluciones conteniendo cloruro + solución reguladora [109,110]. Por lo tanto, los aumentos de 700 y 200 mV observados en los E_P de Al5N y de AA6061 en la solución de cloruro en presencia del buffer de fosfato no pueden ser explicados con este modelo.

Rudd y Scully [110] estudiaron el efecto de varias soluciones reguladoras en el potencial de picado de Al 99,7% en solución de NaCl 0,085 M desaireada. Utilizando el método de raspado, estos autores midieron un $E_{P=-680}$ mV_{ECS} para esa concentración de cloruro, y aumentos de ~ 60 mV en presencia de solución de fosfato 0,08 M y entre 20-40 mV en soluciones reguladoras de citrato, tartrato, benzoato y acetato. Los autores también midieron los E_P por el método potenciodinámico a diferentes velocidades de barrido y encontraron que el E_P aumenta con la velocidad de barrido. En la solución de fosfato, Rudd y Scully afirman que el método de barrido da resultados poco confiables porque el largo tiempo de exposición de la muestra a la solución, debido a la baja velocidad de barrido, causa la formación de precipitados insolubles que tienen un efecto de bloqueo sobre la superficie.

En el presente trabajo, se observaron depósitos de un compuesto de fosfato tanto en la AA6061 como en el Al5N polarizados en cloruro + buffer fosfato, como se observa en las

Figs. 3.72 y 3.73 b. Comparando ambas imágenes, se observa que el depósito sólido con fósforo fue más importante en la superficie de la probeta de Al5N.

Por lo tanto, se concluye que los altos valores de E_p medidos en Al5N y en la AA6061 en la solución de (NaCl 0,001 M + buffer fosfato) se pueden atribuir a que se utilizó el método de barrido potenciodinámico, el cual propicia la formación de precipitados insolubles que bloquean la superficie de la picadura.

3.7 Mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en AA6061 en soluciones reguladoras de pH ~5,5

En la Fig. 3.77 se presentan las curvas de polarización potenciodinámicas anódicas desde el E_{CA} realizadas en probetas de la aleación AA6061 en soluciones amortiguadoras de fosfato de sodio, citrato de sodio, acetato de sodio y en solución de EDTA- Na_2 , todas en concentraciones 0,05 M.

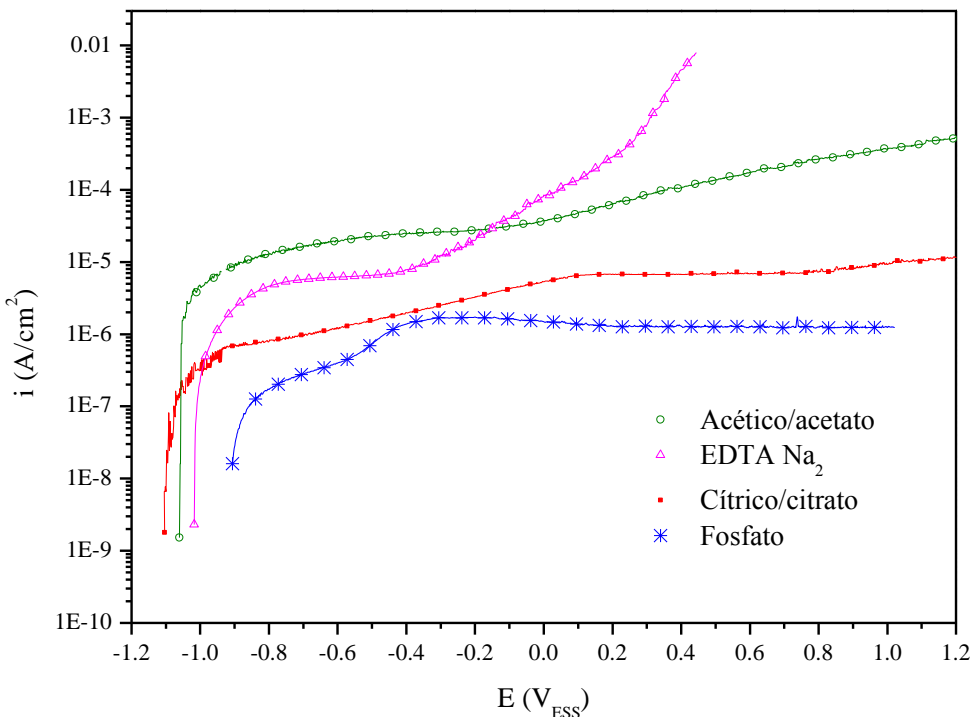


Fig. 3.77 Comportamiento anódico de la AA6061 en distintas soluciones amortiguadoras de concentración 0,05 M a temperatura ambiente. Velocidad de barrido: $0,167 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Comparando estas curvas se observa que existe una marcada diferencia en sus formas y valores de densidad de corriente pasiva dependiendo del anión de la solución amortiguadora de pH. Esta última aumentó en el orden fosfato < citrato < acetato. En la solución de EDTA- Na_2 se observó un comportamiento pasivo aproximadamente hasta $-0,400 \text{ V}_{ESS}$, luego del cual la densidad de corriente fue en aumento a medida que aumentaba el potencial. La solución de fosfato presentó la menor densidad de corriente a altos potenciales anódicos, la cual fue casi constante.

Se debe tener en cuenta que las curvas de polarización potenciodinámicas están fuera del estado estacionario del sistema y que por ello dependen de la velocidad de barrido del potencial tratándose de estados transitorios. Estos sistemas dinámicos altamente complejos y no lineales son muy difíciles de describir a través de modelos físico-químicos basados en

condiciones del equilibrio, dado que requieren de ciertas restricciones que en general son muy especulativas. Sin embargo, a pesar de esta limitación, su utilización da una idea del efecto de diferentes condiciones en forma cualitativa-comparativa, como la composición de la solución y la influencia de su concentración sobre la densidad de corriente pasiva.

La primera parte de esta sección va a tratar del desarrollo teórico de la impedancia faradaica para el mecanismo reaccional que se presentó en la Sección 1.5.1. Este tratamiento supone ciertas consideraciones teóricas y simplificaciones que se van exponiendo a medida que se desarrolla el análisis de las ecuaciones. Si bien es un tratamiento teórico, se lo expone en esta sección de resultados porque es una de las contribuciones de esta tesis.

Hay que considerar que desde el punto de vista físico este tipo de sistema, muy fuera del equilibrio, presenta efectos laterales relacionados a fenómenos de relajación internos. Estos en principio no están considerados en el análisis del sistema inicial; que en primera aproximación se considera que tiene una cinética ideal. Como se mostrará, estos efectos no invalidan los resultados obtenidos del modelo y pueden ser tenidos en cuenta en ciertos parámetros del modelo ideal. Esto permite acceder a ajustes muy precisos entre el modelo teórico y lo experimental. Sin embargo, esta ventaja se transforma en una desventaja al tratar de obtener información de las expresiones teóricas de los elementos del circuito a partir de su análisis con respecto a algún parámetro propio medible experimentalmente. Una de las intenciones de esta tesis es discutir estos conceptos físicos que no suelen estar muy claros en la bibliografía, de hecho, por lo conocido por la autora, nunca se encontró en la bibliografía ajustes de los diagramas de impedancia para aluminio y hierro pasivo como los obtenidos en esta tesis.

3.7.1 Resolución matemática de la impedancia para el modelo de óxidos pasivos

La razón de exponer este desarrollo en la parte de resultados es debido a que es uno de los trabajos realizados a lo largo de estos últimos tres años en la división de corrosión aplicada. En el desarrollo de este y otros modelos y su aplicación a medidas experimentales intervinieron varias personas, en el caso particular del aluminio cabe destacar las medidas realizadas por el Mag. D. Valdez para la AA6061 en medio ácido con sulfato [47] y las realizadas para esta tesis en medios más básicos de pH ~5,5 y con diferentes aniones. Todo este trabajo fue dirigido por el Dr. J. R. Collet Lacoste, con la colaboración en los desarrollos matemáticos y físicos del Ing. D. R. Vázquez. El método y procedimiento sistemático

utilizado para el cálculo de la impedancia a través del mecanismo reaccional fue el propuesto por el Dr. J. R. Collet Lacoste.

En lo que sigue se va a presentar una solución de la impedancia faradaica Z_f que se obtiene linealizando y teniendo en cuenta los balances de masa y de carga de las especies involucradas en las reacciones físico químicas del sistema. Experimentalmente a esta impedancia faradaica Z_f hay que sumarle en paralelo un capacitor que está relacionado a la carga electrónica de la doble capa formada entre el electrodo metálico y la solución y una resistencia R_s que tiene en cuenta la caída óhmica que se produce entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE) (Ver Fig. 3.78).

En principio estos dos elementos son independientes del mecanismo reaccional propiamente dicho. Sin embargo, esta aproximación ha sido puesta en duda, mostrando que el problema es mucho más complejo que una simple separación sin acoplamiento entre dos fenómenos de naturaleza diferente [111]. Sin embargo, el efecto de la impedancia faradaica Z_f sobre la capacidad de la doble capa es lo suficientemente pequeño como para considerar que esta última es constante para todas las frecuencias. Con esto, las medidas de la capacidad de la doble capa, obtenida de los ajustes de los diagramas de impedancia experimentales, serían un valor promedio.

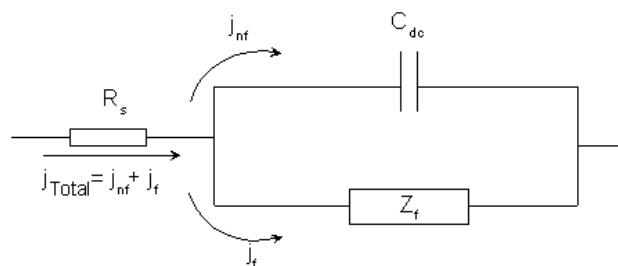
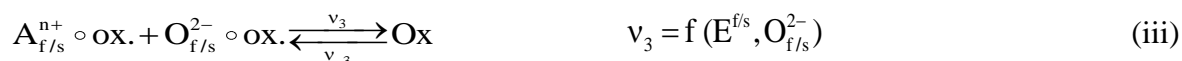


Fig. 3.78 Esquema de la circulación de corriente en un sistema electroquímico. Resistencia del electrolito R_s y separación de la corriente en las dos componentes, corriente faradaica j_f y no faradaica j_{nf} que pasa por la capacidad de la doble capa C_{DC} . La impedancia faradaica Z_f aparece como consecuencia de los procesos físico-químicos que se suceden posteriormente.

En la Sección 1.5.1.1 se describieron las cinco reacciones mínimas necesarias del mecanismo de corrosión a través de una película de óxido pasivo, las cuales son:





Es importante la dependencia de cada una de estas reacciones con las variables de estado del sistema, que viene explicitada en la dependencia del flujo (v_k con $k=1,2,\dots,5$) con las variables de estado. Donde $A_{m/f}^{n+}$ y $A_{f/s}^{n+}$ simbolizan la concentración de las especies catiónicas en las respectivas fases (*i.e.*, Al^{3+} y Fe^{3+}) y los símbolos “ $\circ\text{ox.}$ ” y “ $\circ\text{aq.}$ ” se refieren a las fases óxido y acuosa, respectivamente, a cuyo volumen se encuentra referida la concentración de las especies intervinientes.

La validación experimental de este mecanismo fue realizada por Vetter y Gorn [32] a través de saltos potencioestáticos para diferentes deltas de potencial y midiendo en el tiempo la cantidad de Fe^{3+} que pasaba a la solución. Aquí se realiza un aporte más al mecanismo, resolviendo la impedancia faradaica y su aplicación al aluminio.

Como se mostró en la Fig. 1.4, en estado estacionario el potencial aplicado se distribuye entre tres zonas, metal/film (m/f), film (f) y film/solución (f/s), de manera que la corriente que pasa por cada zona sea la misma (condición de electroneutralidad):

$$E = E^{m/f} + E^f + E^{f/s} \quad (17)$$

Teniéndose para las corrientes, en el estado estacionario, las siguientes igualdades:

$$\frac{j_f}{nF} = v_1 = v_2 = v_4 \quad (18)$$

En donde j_f es la densidad de corriente faradaica, n el número de cargas transportadas por mol y F la constante de Faraday.

Cuando alrededor del estado estacionario se aplica una pequeña perturbación en alguna de las variables del sistema, en particular de potencial o corriente (dado que pueden ser controladas fácilmente por el experimentador) cada una de las restantes variables es igual a su valor en el estado estacionario más una perturbación. Por otro lado, si la perturbación es pequeña se puede suponer que el estado estacionario está desacoplado del estado perturbado y las soluciones son independientes entre sí. Con esta premisa se asume que el sistema es LTI (Linear Time Invariant) y por lo tanto es válido linealizar las ecuaciones de los balances de masa y carga, siendo válido aplicar la Transformada de Fourier (TF) para ambos términos de cada ecuación de balance para las componentes perturbadas. Para la corriente faradaica se tienen dos balances de carga que se expresan como:

$$\frac{\tilde{j}_f}{nF} = \tilde{v}_2 = \tilde{v}_3 + \tilde{v}_4 \quad (19)$$

Donde \sim simboliza la TF de la perturbación de la variable. Esta igualdad entre las perturbaciones de la corriente \tilde{v}_2 en la película pasiva (f) y la suma de las perturbaciones de las reacciones \tilde{v}_3 y \tilde{v}_4 en la interfase (f/s) es consecuencia de la condición de electroneutralidad para todas las frecuencias e implica que la concentración $A_{f/s}^{n+}$ es casi constante o su variación despreciable, considerándose que:

$$j\omega \tilde{A}_{f/s}^{n+} = \tilde{v}_2 - (\tilde{v}_3 + \tilde{v}_4) \approx 0 \quad (20)$$

Independientemente de la frecuencia, todo flujo instantáneo catiónico que atraviesa el film v_2 es siempre igual al flujo de M_{sln}^{n+} hacia la solución v_4 más el flujo para formar óxido v_3 , que puede ser cero, positivo o negativo. Por otro lado, en el estado perturbado $\tilde{v}_1 \neq \tilde{v}_2$ y como consecuencia se tiene una variación de $A_{f/s}^{n+}$, que está relacionada a la capacidad de baja frecuencia de la impedancia faradaica, como se mostrará más adelante en el desarrollo del modelo.

De la ec. (17), según el modelo de Vetter y despreciando la modulación de $\tilde{E}^{m/f}$, se puede escribir que:

$$\tilde{E} = \tilde{E}^f + \tilde{E}^{f/s} \approx \beta \tilde{E} + (1 - \beta) \tilde{E} \quad (21)$$

O sea, la tensión aplicada se distribuye entre el film pasivo f y la interfase f/s.

De la ec. (19) la corriente en el film es igual a:

$$\frac{\tilde{j}_f}{3F} = \tilde{v}_2 = (\partial v_2 / \partial E^f) \tilde{E}^f + (\partial v_2 / \partial A_{m/f}^{n+}) \tilde{A}_{m/f}^{n+} \quad (22)$$

Siendo la ecuación de transporte por campo alto igual a [37]:

$$v_2 = v_2^0 A_{m/f}^{n+} \exp(B_c E^f / L_{ox}) \quad \text{siendo} \quad B_c = \frac{z a F}{2RT} \quad (23)$$

Donde $A_{m/f}^{n+}$ es la concentración de portadores de carga en la película pasiva, que es uniforme dentro del óxido y que se transportan por migración a través del campo alto. Siendo B_c la constante de campo, z la carga de la especie móvil (en el caso del Al igual a 3), $a/2$ la semi distancia del salto que se puede considerar como la mitad del parámetro de red de la alúmina hidratada $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ($3,5 \cdot 10^{-8}$ cm) [26], R la constante de los gases y T la

temperatura en Kelvin (*i.e.* $B_C \sim 2,03 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$). El modelo supone que el espesor L_{OX} no varía apreciablemente en el rango de frecuencias mínimas medidas en los experimentos.

Del balance de masa de $A_{m/f}^{n+}$ para la interfase m/f, de las reacciones (i) y (ii) se tiene que:

$$\frac{dA_{m/f}^{n+}}{dt} = v_1 - v_2 \quad (24)$$

Linealizando y tomando la TF se tiene que:

$$j\omega \tilde{A}_{m/f}^{n+} = [(\partial v_1 / \partial A_{m/f}^{n+}) - (\partial v_2 / \partial A_{m/f}^{n+})] \tilde{A}_{m/f}^{n+} - (\partial v_2 / \partial E^f) \tilde{E}^f \quad (25)$$

Con lo cual despejando se tiene una expresión para $\tilde{A}_{m/f}^{n+}$ en función de \tilde{E}^f :

$$\tilde{A}_{m/f}^{n+} = \frac{-(\partial v_2 / \partial E^f)}{j\omega - [(\partial v_1 / \partial A_{m/f}^{n+}) - (\partial v_2 / \partial A_{m/f}^{n+})]} \tilde{E}^f \quad (26)$$

Suplantando esta última ecuación en la ec. (22) se tiene que:

$$\tilde{E}^f = \frac{\tilde{j}_f / 3F}{(\partial v_2 / \partial E^f) - \frac{(\partial v_2 / \partial A_{m/f}^{n+}) (\partial v_2 / \partial E^f)}{j\omega - [(\partial v_1 / \partial A_{m/f}^{n+}) - (\partial v_2 / \partial A_{m/f}^{n+})]}} \quad (27)$$

Por otro lado del balance de masa del $O_{f/s}^{2-}$ para la interfase f/s, cuya concentración se expresa como B por un problema de simplificación simbólica:

$$\frac{dB}{dt} = v_5 - v_3 \quad (28)$$

Linealizando y tomando la TF se tiene que:

$$j\omega \tilde{B} = [(\partial v_5 / \partial B) - (\partial v_3 / \partial B)] \tilde{B} + [(\partial v_5 / \partial E^{f/s}) - (\partial v_3 / \partial E^{f/s})] \tilde{E}^{f/s} \quad (29)$$

De esta última ecuación se puede despejar \tilde{B} , siendo sólo función de $\tilde{E}^{f/s}$:

$$\tilde{B} = \frac{[(\partial v_5 / \partial E^{f/s}) - (\partial v_3 / \partial E^{f/s})]}{j\omega - [(\partial v_5 / \partial B) - (\partial v_3 / \partial B)]} \tilde{E}^{f/s} \quad (30)$$

Por otro lado, del modelo de Vetter y Gorn [32] la corriente es igual a la velocidad de formación de film \tilde{v}_3 (que puede ser cero, positiva o negativa), más la velocidad de la disolución química del óxido \tilde{v}_4 :

$$\frac{\tilde{j}_f}{3F} = \tilde{v}_3 + \tilde{v}_4 = [(\partial v_4 / \partial E^{f/s}) + (\partial v_3 / \partial E^{f/s})] \tilde{E}^{f/s} + (\partial v_3 / \partial B) \tilde{B} \quad (31)$$

En esta última ecuación se ha supuesto que la variaciones de la concentración $A_{f/s}^{n+}$ son despreciables frente a la variaciones de $E^{f/s}$ y B. Esta aproximación es correcta si la corriente de estado estacionario es constante, o sea, independiente del potencial aplicado. Esto se cumple para el hierro en medio ácido y para el Al en solución de fosfato, como se discutirá más adelante.

Suplantando la ec. (30) en la ec. (31) se tiene que:

$$\tilde{E}^{f/s} = \frac{\tilde{j}_f/3F}{[(\partial v_3/\partial E^{f/s}) + (\partial v_4/\partial E^{f/s})] + \frac{(\partial v_3/\partial B)[(\partial v_5/\partial E^{f/s}) - (\partial v_3/\partial E^{f/s})]}{j\omega - [(\partial v_5/\partial B) - (\partial v_3/\partial B)]}} \quad (32)$$

A partir de la suma de los potenciales modulados (ecs. (27) y (32)), se puede escribir una expresión para la impedancia faradaica, $Z_F(\omega)$ igual a:

$$Z_F(\omega) = \frac{\tilde{E}^f + \tilde{E}^{f/s}}{\tilde{j}_f} = \frac{\tilde{E}}{\tilde{j}_f} = \frac{\beta/3F}{v_{2E} - \frac{v_{2A_{m/f}^{n+}} v_{2E}}{j\omega - (v_{1A_{m/f}^{n+}} - v_{2A_{m/f}^{n+}})}} + \frac{(1-\beta)/3F}{(v_{3E} + v_{4E}) + \frac{v_{3B}(v_{5E} - v_{3E})}{j\omega - (v_{5B} - v_{3B})}} \quad (33)$$

En la ec. (33), para simplificación y claridad se han escrito las derivadas parciales con la siguiente nomenclatura: $\partial v_N / \partial X = v_{NX}$. Estas derivadas son constantes que sólo dependen del estado estacionario.

A continuación se va a mostrar que la ec. (33) se corresponde con la impedancia faradaica del CEE de la Fig. 3.79, en el caso particular en que α_{dl} , α_L y α_C son iguales a uno, siendo $Y_L \equiv L$ y $Y_C \equiv C$, es decir el caso ideal mono-energético sin fenómenos de relajación.

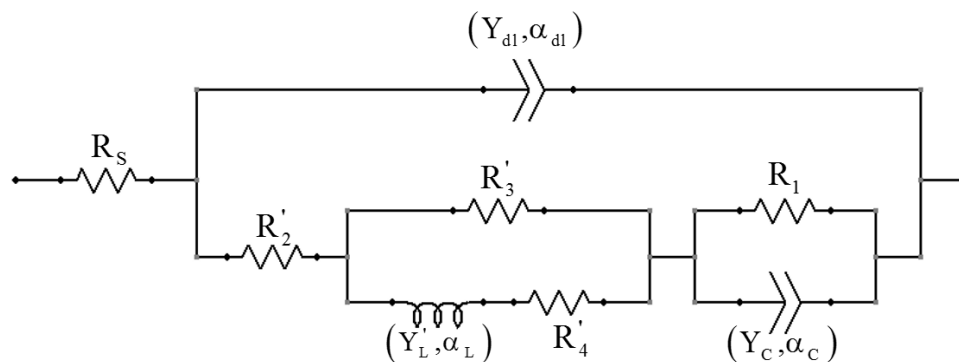


Fig. 3.79 Circuito equivalente asociado al modelo utilizado para estudio de la capa pasiva en aluminio.

Cuya expresión matemática en función de la frecuencia es:

$$Z_F(\omega) = R_2' + \frac{1}{\frac{1}{R_3'} + \frac{1}{j\omega L' + R_4'}} + \frac{1}{j\omega C + \frac{1}{R_1}} \quad (34)$$

Sin embargo, la ec. (33) presenta una ambigüedad por la simetría que posee. Cualquiera de los dos términos relacionados respectivamente con las caídas de tensión E^f y $E^{f/s}$ puede dar lugar a una inductancia según el modelo de Armstrong y Henderson [36] de dos reacciones consecutivas con un intermediario adsorbido. En principio la medida electroquímica, por si sola, no alcanza para determinar cuál de estos términos genera el término inductivo.

Si se toman las consideraciones Kirchheim [34], basadas en el modelo de Vetter y Gorn, el bucle inductivo es debido a un aumento de la conductividad en el óxido por la aparición de vacancias catiónicas en la interfase f/s debidas a la adsorción del O^{2-} . A favor de esta elección es la propuesta de Young [112] que observó que existe una zona llena de defectos (o *depletion zone*) en la película pasiva en la zona de la interfase f/s, que fue también señalada por las refs. [113,114]. En esta interfase la primer reacción del mecanismo de Armstrong y Henderson [36] es la reacción (iv), siendo dos las reacciones consecutivas: las reacciones (iii) y (v); y $O_{f/s}^{2-}$ el intermediario adsorbido, siendo el término proporcional a $(1-\beta)$ en la ec. (33) el que genera el bucle inductivo. Para que se genere este bucle inductivo al aumentar el potencial la suma de las velocidades de las reacciones (iii) y (v) debe ser mayor que la de la reacción (iv). A favor de esta suposición está el hecho de que la reacción (v) es muy reversible y rápida y está muy desplazada hacia la formación de agua (más en medio ácido donde hay un gran exceso de protones y donde se observan los bucles inductivos en su mayor amplitud). En este caso, el término proporcional a β de la ec. (33) es el que genera la capacidad, siendo el otro mecanismo de Armstrong *et al.* las reacciones (i) y (ii) con la especie $A_{m/f}^{n+} \equiv Al_{m/f}^{3+}$, como intermediario adsorbido. Para que sea un capacitor, la velocidad de la reacción (i) debe ser mayor que la de la reacción (ii).

Para asociar el cálculo teórico al capacitor del CEE es necesario trabajar el primer término de la ec. (33). Redistribuyendo se tiene que:

$$\frac{\beta/3F}{v_{2E} - \frac{v_{2A_{m/f}^{n+}} v_{2E}}{j\omega - (v_{1A_{m/f}^{n+}} - v_{2A_{m/f}^{n+}})}} = \frac{\beta/3F [j\omega - (v_{1A_{m/f}^{n+}} - v_{2A_{m/f}^{n+}})]}{v_{2E} [j\omega - (v_{1A_{m/f}^{n+}} - v_{2A_{m/f}^{n+}})] - v_{2A_{m/f}^{n+}} v_{2E}} \quad (35)$$

Multiplicando el numerador y el denominador del segundo término por v_{2E} y sumando y restando en el numerador $v_{2A_{m/f}^{n+}} v_{2E}$ queda que:

$$\frac{\beta/3F v_{2E} [j\omega - (v_{1A_{m/f}^{n+}} - v_{2A_{m/f}^{n+}})] - v_{2A_{m/f}^{n+}} v_{2E} + v_{2A_{m/f}^{n+}} v_{2E}}{v_{2E} [j\omega - (v_{1A_{m/f}^{n+}} - v_{2A_{m/f}^{n+}})] - v_{2A_{m/f}^{n+}} v_{2E}} \quad (36)$$

Dividiendo el denominador por el numerador y simplificando se llega finalmente a:

$$\frac{\beta/3F}{v_{2E}} + \frac{1}{j\omega \frac{3Fv_{2E}}{\alpha v_{2A_{m/f}^{n+}}} - \frac{1}{\frac{\alpha v_{2A_{m/f}^{n+}}}{3Fv_{1A_{m/f}^{n+}} v_{2E}}}} \quad (37)$$

Suplantando este resultado en el primer término de la ec. (33) y reordenando, finalmente se puede escribir la impedancia faradaica total como:

$$Z_F(\omega) = \frac{\beta/3F}{v_{2E}} + \frac{(1-\beta)/3F}{(v_{3E} + v_{4E}) + \frac{v_{3B}(v_{5E} - v_{3E})}{j\omega - (v_{5B} - v_{3B})}} + \frac{1}{j\omega \frac{3Fv_{2E}}{\alpha v_{2A_{m/f}^{n+}}} - \frac{1}{\frac{\alpha v_{2A_{m/f}^{n+}}}{3Fv_{1A_{m/f}^{n+}} v_{2E}}}} \quad (38)$$

Esta última ecuación se corresponde con la expresión de la ec. (34), definiendo:

$$R'_2 = \frac{\beta}{3Fv_{2E}} \quad (39)$$

$$R'_3 = \frac{(1-\beta)}{3F(v_{4E} + v_{3E})} \quad (40)$$

Con las condiciones: $v_{2E} > 0$, $v_{3E} > 0$ y $v_{4E} > 0$.

$$R'_4 = -\frac{(1-\beta)(v_{5B} - v_{3B})}{3Fv_{3B}(v_{5E} - v_{3E})} \quad (41)$$

$$L' = \frac{(1-\beta)}{3Fv_{3B}(v_{5E} - v_{3E})} \quad (42)$$

Con las condiciones: $v_{3B} > 0$, $v_{5B} < 0$ y $v_{5E} > 0$, con $v_{5E} > v_{3E}$.

$$R'_1 = -\frac{\beta v_{2A_{m/f}^{n+}}}{3Fv_{1A_{m/f}^{n+}} v_{2E}} \quad (43)$$

$$C = \frac{3Fv_{2E}}{\beta v_{2A_{mf}^{n+}}} \quad (44)$$

Con las condiciones: $v_{1A_{mf}^{n+}} < 0$, $v_{2A_{mf}^{n+}} > 0$ y $v_{2E} > 0$.

Las condiciones salen del análisis del signo de la variación de las derivadas parciales para las reacciones y lógicamente tiene que ser consistente con los signos de los parámetros del circuito equivalente que son siempre positivos.

Por otro lado de la demostración detallada en el Anexo B se tiene que el segundo término de la ec. (34) se puede reescribir eliminando R_4' y simplificando el número de parámetros del circuito, quedando:

$$Z_F(\omega) = R_2' + \frac{1}{\frac{1}{R_3'} + \frac{1}{j\omega L' + R_4'}} + \frac{1}{j\omega C + \frac{1}{R_1}} = R_2 + \frac{1}{\frac{1}{R_3} + \frac{1}{j\omega L}} + \frac{1}{j\omega C + \frac{1}{R_1}} \quad (45)$$

Siendo estas dos expresiones equivalentes y la última es la del CEE utilizado para ajustar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, cuyo circuito equivalente es el mostrado en la siguiente figura:

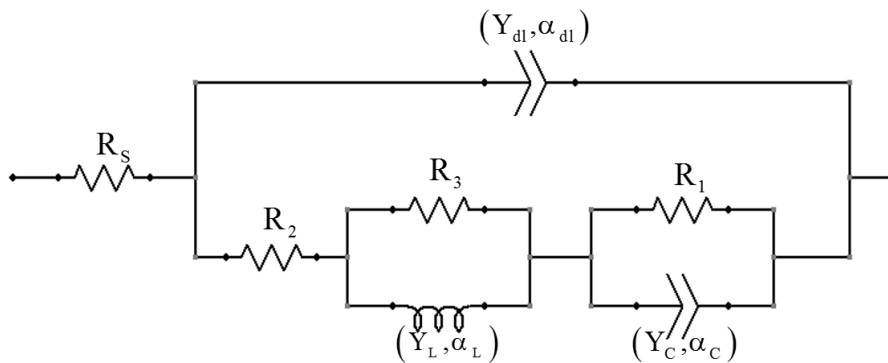


Fig. 3.80 Circuito equivalente simplificado del CEE asociado al modelo utilizado para estudio de la capa pasiva en aluminio.

Teniendo en cuenta las ecuaciones del Anexo B y estas últimas se pueden obtener las expresiones de R_2 , R_3 y L , que son iguales a:

$$R_2 = R_2' + \frac{R_3'R_4'}{R_4' + R_3'} = \frac{1}{3F} \left(\frac{\alpha}{v_{2E}} + \frac{\beta(v_{5B} - v_{3B})}{(v_{5B} - v_{3B})(v_{4E} + v_{3E}) - v_{3B}(v_{5E} - v_{3E})} \right) \quad (46)$$

$$R_3 = R_3' \frac{R_3'}{R_4' + R_3'} = \frac{\beta}{3F(v_{4E} + v_{3E})} \frac{v_{3B}(v_{5E} - v_{3E})}{v_{3B}(v_{5E} - v_{3E}) - (v_{4E} + v_{3E})(v_{5B} - v_{3B})} \quad (47)$$

$$\begin{aligned}
L &= L' \left(\frac{R'_3}{R'_4 + R'_3} \right)^2 \\
&= \frac{\beta v_{3B} (v_{5E} - v_{3E})}{3F} \left(\frac{1}{v_{3B} (v_{5E} - v_{3E}) - (v_{4E} + v_{3E})(v_{5B} - v_{3B})} \right)^2
\end{aligned} \tag{48}$$

En este caso la cantidad de parámetros medibles experimentalmente son solo cinco (R_1 , R_2 , R_3 , L y C) y dependen de ocho derivadas parciales y del coeficiente de distribución de potencial β , con lo cual algebraicamente se tienen más incógnitas que ecuaciones. Una ecuación más se puede obtener de la expresión de la densidad de corriente a campo alto, que es igual a la densidad de corriente medida, como se verá más adelante. Sumado a esto, está el hecho que en toda esta discusión nunca se tuvo en cuenta los fenómenos de relajación contemplados en los CPE. Este es el problema del análisis de la impedancia faradaica a través de un modelo. La linealización permite obtener una solución analítica del problema, pero en este proceso se pierde mucha información. Más no lineal es un sistema, más información del mismo se pierde. Por otro lado, cuanto más no lineal, más intrincados son los parámetros respecto a las derivadas parciales. Esto hace que en algunos casos es imposible obtener alguna nueva información con respecto al comportamiento del sistema. Lamentablemente este es el caso de la pasividad de los metales.

3.7.2 Análisis de los resultados obtenidos en la solución de fosfato pH 5,8

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las mediciones en una solución de buffer fosfato 0,05 M. La razón de esto es que en esta solución la corriente pasiva suele ser casi constante en un rango de potenciales de más de un Volt (*i.e.*, -0,2 a +1 V_{ESS}), como puede apreciarse en las medidas potenciodinámicas que se muestran en la Fig. 3.77. Esta constancia de la corriente supone una restricción en el mecanismo. El hecho de que la corriente sea casi constante dentro de un intervalo de más de un Volt, necesita de la existencia de la película pasiva que debe acumular toda la tensión agregada. Esto se realiza a través del aumento del espesor del film que va acumulando el potencial agregado para mantener el campo eléctrico en el óxido. En este caso, al igual que el del hierro en medio ácido [32,33,40,115], en el estado estacionario, la tensión de la interfase f/s (*i.e.*, $E^{f/s} \approx cte$) es constante e independiente del potencial aplicado, lo que simplifica el análisis.

En la Fig. 3.81 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos en esta solución para diferentes potenciales estacionarios con los ajustes correspondientes del modelo planteado en

esta tesis. Con el fin de comparar el hierro con el aluminio en la Fig. 3.82 se presentan los resultados de Keddam *et al.* [123] para hierro en dos soluciones diferentes y el ajuste realizado con este modelo, lo que muestra que el mecanismo es el mismo para los dos metales y que solo difieren en los valores de los parámetros. A su vez los dos resultados muestran la importancia de considerar una inductancia distribuida como un nuevo elemento en los circuitos equivalentes.

En las mediciones para AA6061 en la solución de fosfato las medidas a $-0,4$ y $-0,3$ V_{ESS} presentan corrientes pasivas estacionarias más bajas que las de potenciales mayores. Si bien se observa el bucle inductivo, los diagramas son demasiado lentos y al no tenerse datos a frecuencias más baja el ajuste de los datos experimentales de los parámetros con el circuito de la Fig. 3.80 no tiene sentido. A potenciales más anódicos a partir de $-0,2$ V_{ESS} los resultados muestran el bucle inductivo bien desarrollado y el comienzo del bucle capacitivo de baja frecuencia con una cantidad de puntos que permite el cálculo de R_1 y C ; esta última que se presenta como una capacidad distribuida con un α_c de $0,85$ a $0,95$.

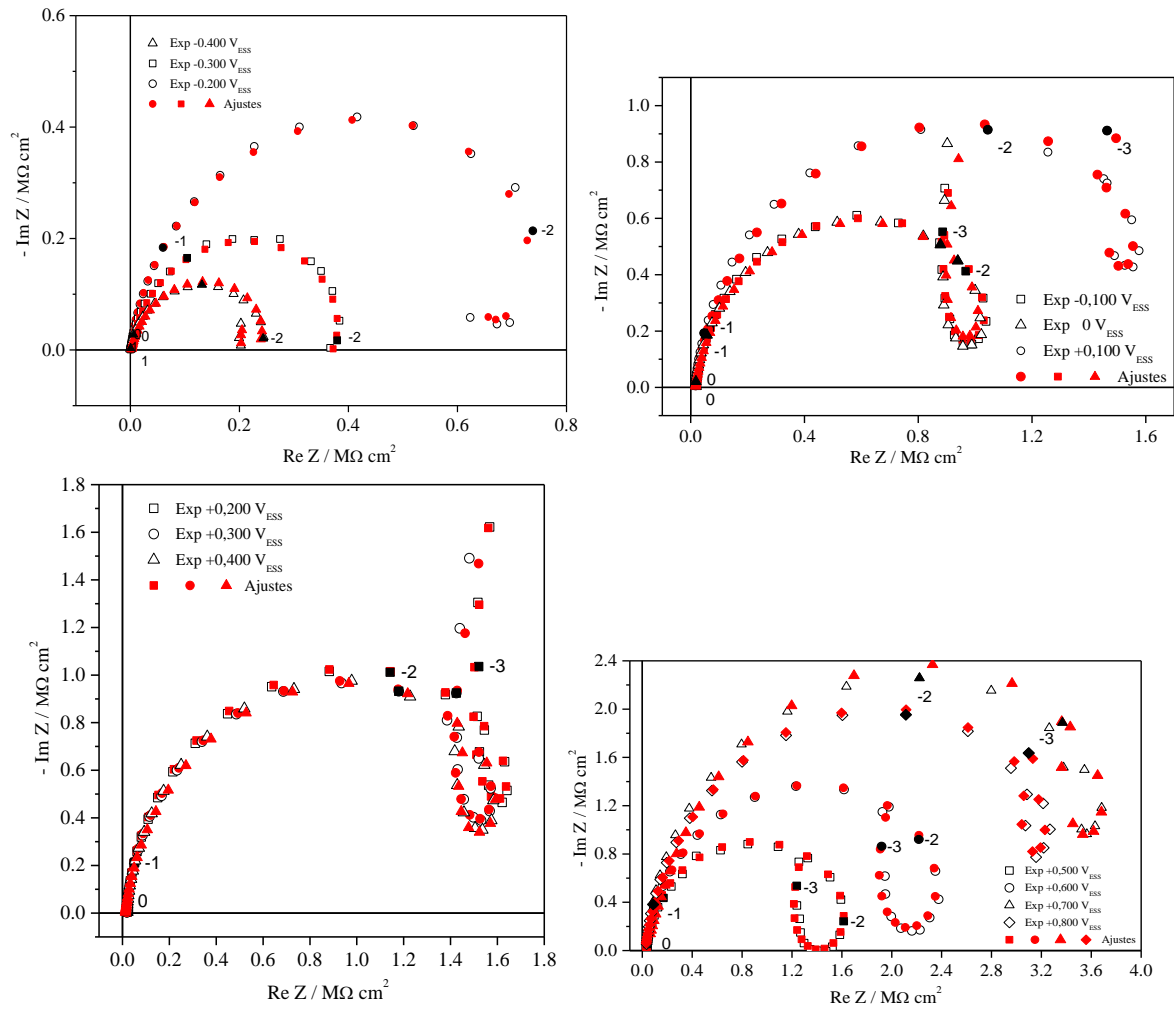


Fig. 3.81 Diagramas de impedancia a diferentes potenciales del aluminio AA6061 en la solución de fosfato pH 5,8 de concentración 0,05M a 30°C.

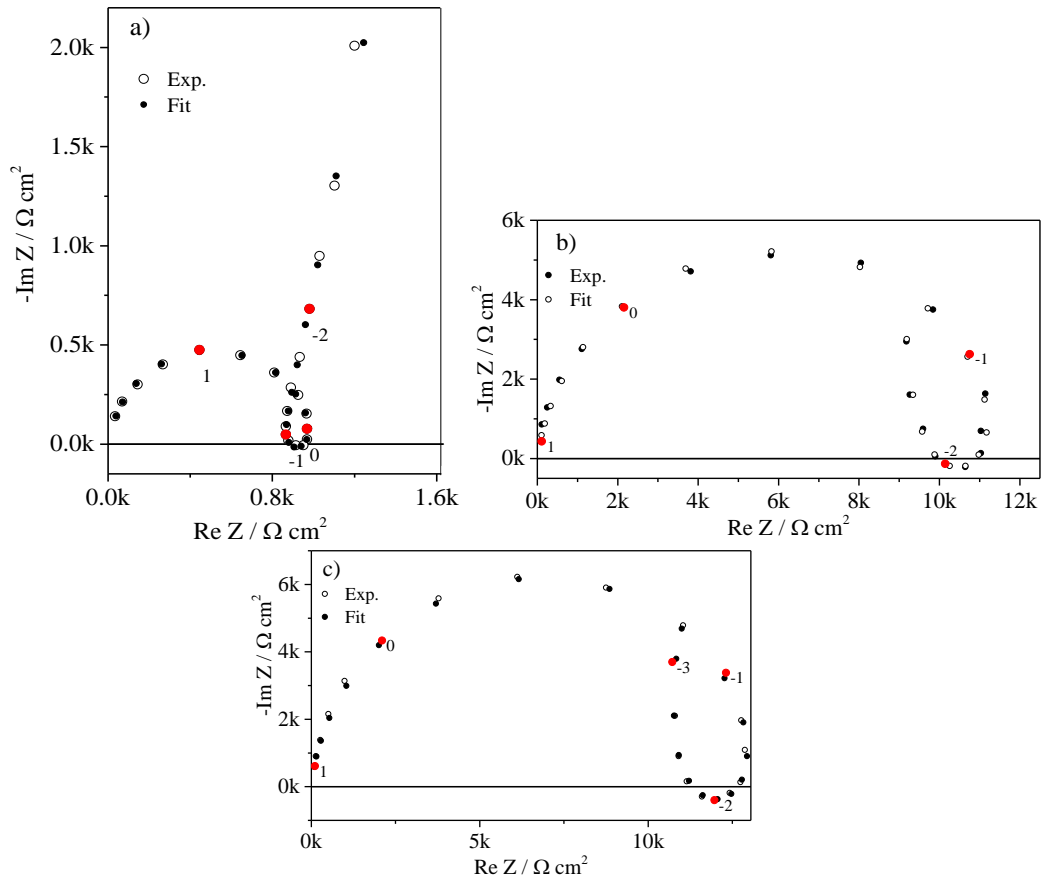


Fig. 3.82 Ajustes de los datos del trabajo de Keddam et al. en hierro con el modelo presentado en esta tesis. a) Fe / 1M H₃PO₄, a 37°C ~ E = +0,65 V_{ESS}. b) Fe/ 1M H₂SO₄, 25°C ~ E = +0,25 V_{ESS}. c) Fe/ 1M H₂SO₄, 25°C ~ E = +0,35 V_{ESS}.

3.7.2.1 Cálculo experimental del campo eléctrico para las experiencias en la solución de fosfato

La expresión del parámetro del modelo reaccional que permite calcular el espesor del film L_{ox} es la resistencia R'_2 . En efecto, de la ecuación de campo alto del flujo dentro del óxido, ec. (23), se tiene que:

$$v_{2E} = \frac{dv_2}{dE} = v_2^0 A_{m/f}^{n+} \exp(B_c E^f / L_{ox}) \frac{B_c}{L_{ox}} \frac{dE^f}{dE} = j_f^{ss} \frac{B_c \beta}{3FL_{ox}} \quad (49)$$

Donde se ha hecho uso de la ec. (21) que permite escribir que $dE^f = \beta dE$. Teniendo en cuenta la ec. (39) se tiene que:

$$L_{ox} = R'_2 j_f^{ss} B_c \quad (50)$$

El problema es que uno no puede medir esta resistencia directamente, sino R_2 . Por lo tanto, teniendo en cuenta esta última ecuación y las ecs. (39) y (46) queda que:

$$L_{ox} = R'_2 j_f^{ss} B_c = R_2 j_f^{ss} B_c - j_f^{ss} B_c R'_4 \frac{R'_3}{R'_4 + R'_3} \quad (51)$$

Este espesor del film es lo que uno llamaría el espesor electroquímico y no necesariamente coincide con el medido por otros medios, por ejemplo, los métodos ópticos como la elipsometría. Esta última ecuación tiene el inconveniente de que no se tiene una evaluación experimental de las resistencias R'_3 y R'_4 , con lo cual se puede escribir que:

$$L_{ox} + j_f^{ss} B_c \frac{R'_3 R'_4}{R'_4 + R'_3} = L_{ox} + L_+ = R_2 j_f^{ss} B_c \quad (52)$$

Siendo L_+ una contribución debido a la existencia de R'_3 y R'_4 .

En la Fig. 3.83 se muestra un gráfico del potencial aplicado con respecto al valor calculado de $L_{ox} + L_+$, considerando el valor de $B_c \approx 2,0310^{-6} \text{ cm V}^{-1}$. De la pendiente se calcula un campo eléctrico de $(1,0 \pm 0,1) 10^6 \text{ V cm}^{-1}$. Se puede conjeturar que este valor de campo eléctrico es proporcional al verdadero campo eléctrico en el Al. Esto es debido a que probablemente R'_3 y R'_4 cambien con el potencial. El valor obtenido está de acuerdo, al menos, con el valor del campo esperado para un proceso por migración a través de un óxido.

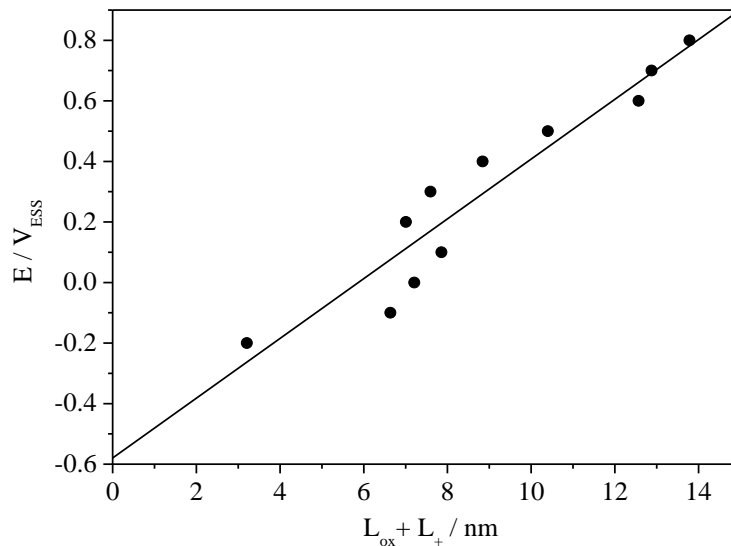


Fig. 3.83 Gráfico de $L_{ox} + L_+$ vs el potencial aplicado calculado a partir de la ec. (52) para las mediciones en la solución de fosfato pH 5,8. Pendiente igual a $\vec{E} = (1,0 \pm 0,1) 10^6 \text{ V cm}^{-1}$. Potencial a $L_{ox} + L_+ = 0$; $E = -0,58 V_{ESS}$.

Es importante hacer aquí un paréntesis sobre el aluminio y llevar a cabo una discusión sobre las medidas en hierro de la bibliografía porque tienen importancia en la validación del modelo presentado en esta tesis.

En el caso del hierro el campo eléctrico calculado por Keddám *et al.* [115] en solución de ácido sulfúrico 1 M fue de $3,0 \cdot 10^6 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este fue calculado a partir del valor de la resistencia de alta frecuencia R_{HF} de la intersección con el eje real en los diagramas de impedancia experimentales. Dichos autores consideran que esa intersección sucede a una frecuencia suficientemente alta como para congelar la modulación del espesor de la película y por lo tanto postulan que el producto de esa resistencia por la corriente es proporcional al campo eléctrico. Este valor, de acuerdo al modelo presentado en este trabajo de tesis, es un valor subvaluado para calcular el campo por el producto $R_{\text{HF}} j_f^{\text{SS}}$ dado que $R_{\text{HF}} = R_2 + R_3$ y lo que es proporcional al espesor del óxido sería $R_2 j_f^{\text{SS}}$. La resistencia R_3 es la resistencia de transferencia de carga en la interfase f/s y no está relacionada al espesor de la película pasiva. Si bien a altas frecuencias el espesor de la película pasiva está congelado, es falso considerar que la tensión es aplicada sólo sobre el óxido haciendo variar el campo eléctrico solamente. El error de Keddám *et al.* es no haber tenido en cuenta que parte de la tensión aplicada debe ir a la interface f/s y es utilizada en la resistencia R_3 para los procesos relacionados con la formación de O^{2-} , manteniendo la electroneutralidad. Por otro lado los efectos disipativos de la inductancia distribuida debido a los fenómenos de relajación también están incluidos en la extrapolación de resistencia de alta frecuencia R_{HF} y cuya única forma de descartarlos es a través de un ajuste con un modelo.

Del ajuste de nuestro modelo a los diagramas de Keddám *et al.* a $+0,250 \text{ V}_{\text{ESS}}$ y a $+0,350 \text{ V}_{\text{ESS}}$ en ácido sulfúrico 1 M (Figs. 3.82), se puede calcular R_2 y los espesores del film pasivo. Los valores de R_2 para $+0,250 \text{ V}_{\text{ESS}}$ y $+0,350 \text{ V}_{\text{ESS}}$ son de $8,209 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ y $10,043 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, y las densidades de corriente estacionarias se pueden calcular de los valores de R_{HF} y $R_{\text{HF}} j_f^{\text{SS}}$ de las Figs. 4 y 5 de la ref. [115], siendo de $8,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $7,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, teniendo en cuenta un área de $0,196 \text{ cm}^2$. A partir de la ec. (52) se obtienen espesores $L_{\text{OX}} + L_+$ de 3,28 nm y 3,57 nm. Dividiendo por la diferencia entre los espesores, la diferencia de potencial entre estas mediciones, se obtiene un campo eléctrico de $(3,45 \pm 0,20) \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$.

En la Fig. 3.84 se muestra un gráfico comparativo entre los espesores del film pasivo obtenidos por saltos de potencial [40] y los obtenidos de los datos de Keddám *et al.* [115] a partir de R'_2 , calculada del ajuste de sus dos diagramas de impedancia con el modelo presentado en esta tesis. Para un mismo potencial, la estimación de los espesores por los saltos de potencial para un pH mayor predice valores más pequeños que los que se calculan

con los diagramas de impedancia a pH 0,03, lo que es contradictorio dado que se esperaría que en una solución más ácida los espesores sean más pequeños. De hecho las corrientes estacionarias en ácido sulfúrico 0,5M (*i.e.*, $4,8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) son la mitad de las medidas en solución de ácido sulfúrico 1M (*i.e.*, $8,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) [115], lo que estaría de acuerdo con una disminución del espesor del film en la solución más ácida.

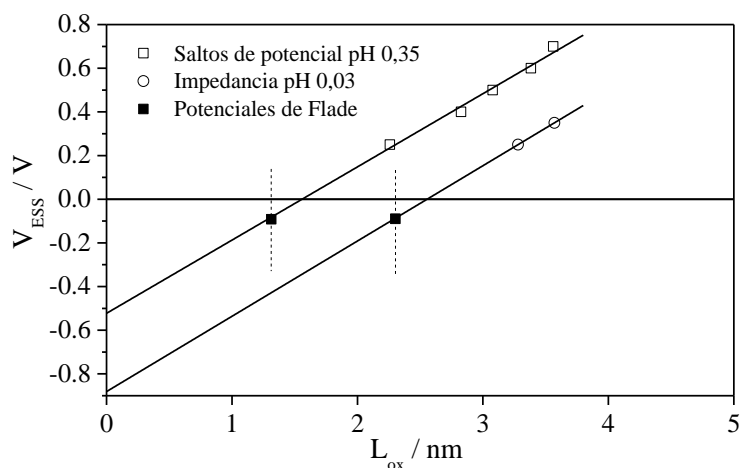


Fig. 3.84 Potencial de pasivación vs el espesor del óxido para el Fe por diferentes métodos.

Otro hecho que va en este sentido es el cálculo del espesor para la experiencia de Keddam *et al* en ácido fosfórico del diagrama de la Fig. 3.82 a. El valor de R_2 para $+0,650V_{ESS}$ es de $0,831 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ con una densidad de corriente estacionaria de $130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. El valor de $L_{OX} + L_+$ es igual a $4,86 \text{ nm}$, un valor inesperado, dado que en ácido fosfórico el espesor debe ser un orden de magnitud inferior a este valor. Pareciera que el efecto de L_+ es mucho más importante cuanto más fino es el espesor del film. Finalmente se debe decir que del análisis de los diagramas de impedancia hay más dudas que certezas, no porque el modelo sea incorrecto sino porque los parámetros experimentales no permiten evaluar los parámetros teóricos por separado.

Por otro lado, con el mismo modelo, el valor del campo eléctrico calculado indirectamente por saltos de potencial a pH 0,35 predice un valor de $(3,40 \pm 0,23) 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ [40] (ver Fig. 3.84). Las medidas de salto de potencial sólo permiten determinar los espesores del film y el campo eléctrico. Para nosotros estos cálculos son los verdaderos valores. La razón de esta aseveración viene de dos hechos experimentales muy importantes. El primero es que la diferencia de los potenciales extrapolados a $L_{OX} \rightarrow 0$ de $0,055 \text{ V}$ (Ver valores de la Tabla 3 en ref. [40]) dividido por la diferencia de los pH 0,35 y 1,21 es igual a $(0,064 \pm 0,006) \text{ V}$, valor cercano a $0,059 \text{ V}$ por unidad de pH para la formación de magnetita o hematita. El segundo

hecho, y que es el más poderoso respecto al modelo, es la regresión lineal de la Fig. 6 de la ref. [40] entre las inversas de β y el espesor L_{OX} que tiende a uno para $L_{OX} \rightarrow \infty$. Esta relación es consecuencia de la validez de la electroneutralidad, una propiedad fundamental del modelo.

Como puede apreciarse comparando las Figs.3.81 y 3.82, en el aluminio el bucle inductivo aparece a frecuencias más altas que en el hierro lo que enmascara la extrapolación de R_{HF} . En este sentido, la aplicación del modelo a los datos experimentales es muy importante porque permite separar efectos superpuestos para su análisis.

3.7.2.2 Cálculo de la concentración de portadores de carga en la película pasiva en la solución de fosfato pH 5,8

A partir de los valores experimentales de R'_2 y C se pueden calcular las concentraciones de los portadores de carga $A_{m/f}$, en el interior de la película, que es constante en todo el espesor del óxido por ser una migración en campo alto.

Derivando el flujo v_2 respecto a la concentración de los portadores de carga dentro de la película pasiva $A_{m/f}^{n+}$ se tiene que:

$$v_{2A_{m/f}} = \frac{dv_2}{dA_{m/f}^{n+}} = v_2^0 \exp(B_c E^f / L_{ox}) = \frac{j_f^{ss}}{F A_{m/f}^{n+}} \quad (53)$$

Por otro lado, de la ec. (39) queda que:

$$v_{2E} = \frac{\beta}{3FR'_2} \quad (54)$$

Suplantando estos dos resultados en la ec. (44) y despejando $A_{m/f}$ se llega finalmente a que:

$$A_{m/f}^{n+} = \frac{j_f^{ss} CR'_2}{F} = \frac{j_f^{ss} C}{F} \left(R_2 - \frac{R'_3 R'_4}{R'_4 + R'_3} \right) \quad (55)$$

Esta ecuación se puede escribir como:

$$A_{m/f}^{n+} + A_+ = \frac{j_f^{ss} CR_2}{F} \quad (56)$$

Donde A_+ es un término que tiene que ver con el efecto de las resistencias R'_3 y R'_4 . Pudiéndose evaluar la concentración de los portadores de carga $A_{m/f}^{n+}$ a partir del dato experimental R_2 , a más de un factor relacionado a R'_3 y R'_4 . Además, este cálculo es

aproximado debido a que la capacidad C se presenta distribuida con un coeficiente exponencial entre 0,90 y 0,97. Parte de la dispersión de los valores es consecuencia de la variación de este parámetro exponencial en los ajustes. Sin embargo, las conclusiones obtenidas a partir de la comparación relativa entre mediciones pueden considerarse correctas.

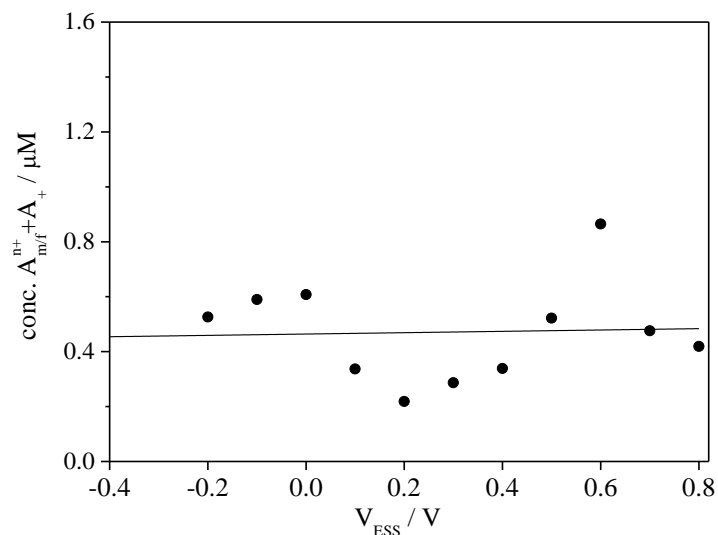


Fig. 3.85 Gráfico de la concentración de $A_{m/f}^{n+} + A_+$ en función del potencial aplicado, fosfato 0,05M.

En la Fig. 3.85 se presentan los valores calculados, que son en promedio de $(0,46 \pm 0,08) \mu M$. El valor obtenido está dentro de los valores esperados, esto es una condición necesaria pero no suficiente. Se puede estimar que el número de vacancias es del orden de 10^{-8} respecto a los sitios totales en la red [116]. Esto muestra porqué las corrientes en estos óxidos pasivos son relativamente bajas y también explica la presencia de un campo eléctrico tan alto en el óxido como consecuencia de la acumulación de un exceso de carga en el óxido por su baja movilidad.

3.7.3 Análisis de los resultados obtenidos en buffer citrato pH 5

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en una solución de un buffer de citrato de pH 5 y concentración 0,05 M. En la Fig. 3.86 se presentan los diagramas obtenidos en esta solución para diferentes potenciales estacionarios con los ajustes correspondientes del modelo planteado en esta tesis. Un hecho muy importante es que si se compara el tamaño de los diagramas obtenidos en la solución de fosfato con los del de citrato, que se realizaron al mismo pH, se observa que los diagramas de fosfato son 40 veces más grandes que los de citrato. Esta desproporción de los tamaños está de acuerdo con que la película pasiva en el

citrato es 40 veces más conductora que en fosfato. Este efecto se observa en las densidades de corriente estacionarias, como se muestra en la Fig. 3.77, donde la densidad de corriente en soluciones de citrato y acetato es aproximadamente un orden de magnitud mayor con respecto a las de fosfato. Por otro lado, esta diferencia hace que los diagramas de impedancia en citrato presentan el bucle inductivo por debajo del eje real al interior del cuarto cuadrante, a diferencia de las de fosfato donde el bucle inductivo siempre se observa en el primer cuadrante. Estas diferencias muestran que los aniones de la solución tienen una influencia marcada en la corrosión de los metales que forman películas pasivas.

A continuación se va a discutir estas diferencias a partir de los resultados obtenidos de la aplicación del modelo desarrollado en esta tesis. El resultado es bastante sorprendente e importante ya que permite conocer ciertas propiedades relacionadas a la formación de las películas pasivas y hacer ciertas especulaciones que serán importantes a tener en cuenta para trabajos a futuro.

Por otro lado se quiere ser precavido en las conclusiones que se obtienen de estos estudios debido a que la película pasiva no es un óxido común y corriente y las especulaciones considerándolo como tal son peligrosas. De hecho, la película pasiva es en cierto modo una “nano partícula” (NP) o mejor dicho una nano estructura en su espesor, con un área “infinita” o una *superlattice*. Es bien sabido que las propiedades físicas de las NPs no suelen ser las mismas que las partículas masivas y en este caso probablemente suceda lo mismo y se esté en presencia de un óxido que no sea exactamente igual al óxido cuasi-estequiométrico de composición definida.

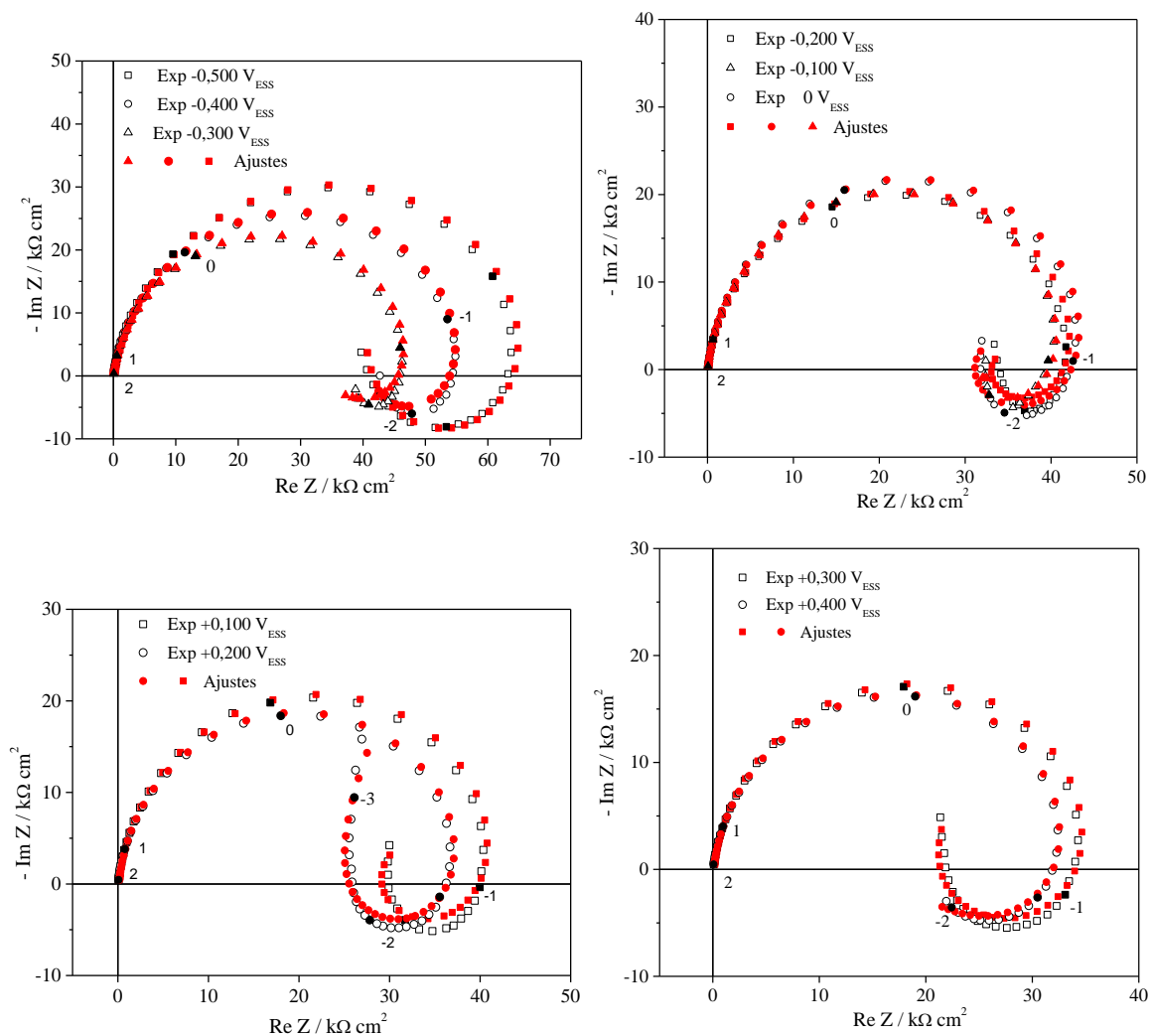


Fig. 3.86 Diagramas de impedancia a diferentes potenciales del aluminio en soluciones de buffer citrato pH 5; concentración 0,05 M.

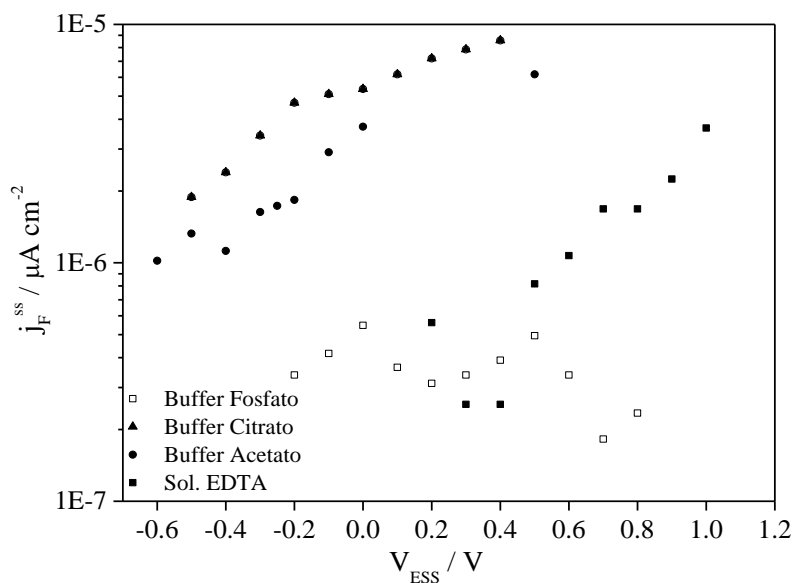


Fig. 3.87 Densidades de corriente estacionaria para las diferentes soluciones estudiadas.

3.7.3.1 Cálculo experimental del campo eléctrico para los resultados obtenidos en buffer citrato

Al igual que en la solución de fosfato, el cálculo del campo eléctrico en la película pasiva de buffer citrato se realizó a partir de los valores de R_2 y j_f^{SS} , aplicando la ec. (52), a los datos obtenidos de los ajustes para los diferentes diagramas. En la Fig. 3.88 se muestran los resultados obtenidos del valor calculado de $L_{OX} + L_+$ con respecto al potencial aplicado, tomando el valor de B_C obtenido considerando también el parámetro de red para el $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ($3,510^{-8}$ cm, *i.e.*, $B_C \approx 2,03 \cdot 10^{-6}$ cm \cdot V $^{-1}$), comparándolos con los obtenidos en la solución de fosfato.

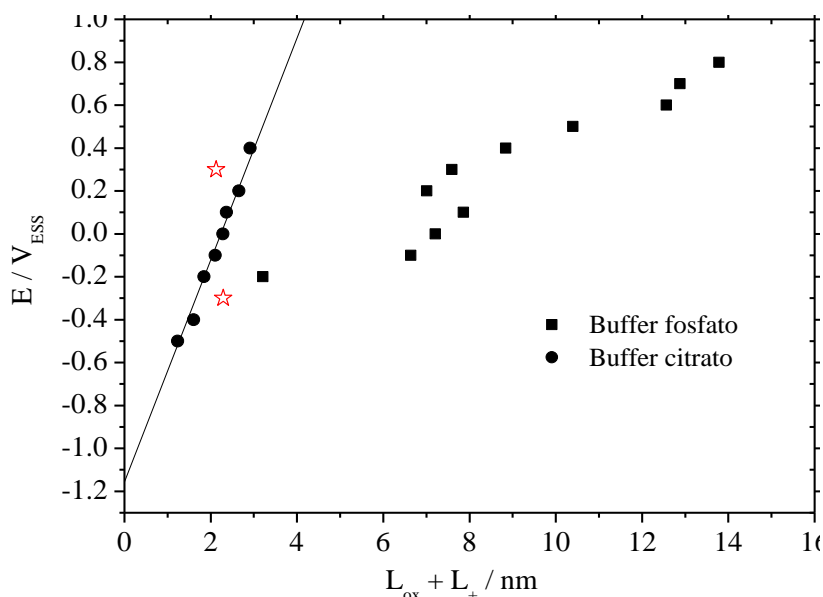


Fig. 3.88 Gráfico del potencial aplicado vs $L_{OX} + L_+$ calculado a partir de la ec. (52) para las mediciones en buffer citrato (\bullet). Pendiente igual a $\vec{E} = (5,4 \pm 0,3)10^6$ V cm $^{-1}$, Potencial a $L_{OX} + L_+ = 0$; $E = -1,16 V_{ESS}$. Comparación con los datos obtenidos en la solución de fosfato (\blacksquare). Los puntos (\star) son los puntos que se descartaron para la regresión lineal.

De la pendiente se calcula un campo eléctrico de $(5,4 \pm 0,3) 10^6$ V cm $^{-1}$. Dentro del error experimental este campo es cinco veces mayor que el obtenido en solución de fosfato. La ordenada al origen es distinta, siendo en el caso del citrato 0,58 V menor que la del fosfato. La densidad de corriente es casi dos órdenes de magnitud más alta en el buffer citrato, lo que se corresponde con el aumento del campo eléctrico y de la concentración de portadores de carga $A_{m/f}^{n+}$ en la película pasiva.

A través de los valores experimentales de R_2 y C se pueden calcular por exceso los valores de las concentraciones de los portadores de carga $A_{m/f}^{n+}$ en el interior de la película. El problema que se encontró en las experiencias de citrato es que son mucho más susceptibles al ruido de baja frecuencia consecuencia de señales externas al sistema, con lo cual las medidas se tuvieron que cortar antes de tiempo, con lo que la evaluación de C es dudosa. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 3.89. Los valores son de un orden mayor que los obtenidos para la solución de fosfato. Sin embargo, salvo en el caso de los tres potenciales con símbolos negros donde el desarrollo a frecuencias más pequeñas fue bastante importante, los demás cálculos son bastante dudosos y los resultados obtenidos pueden ser irreales. Salvando este problema, al menos cualitativamente, se puede decir que las concentraciones de los portadores de carga en el buffer citrato son efectivamente más altas. A pesar de la dispersión de sus valores, los resultados llevan a especular que las variaciones de la concentración $A_{f/s}^{n+}$ frente a la variaciones de $E^{f/s}$ y $B \equiv O_{f/s}^{2-}$ son despreciables, validando la suposición hecha sobre la ec. (31).

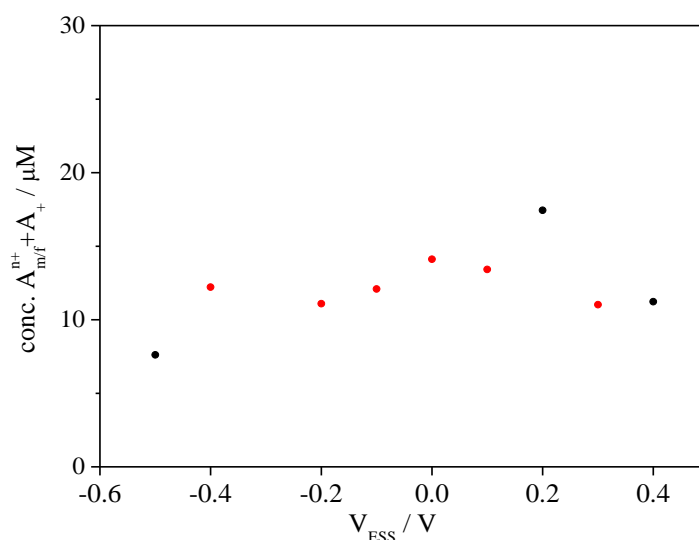


Fig. 3.89 Gráfico de la concentración de $A_{m/f}^{n+} + A_+$ en función del potencial aplicado, buffer citrato. Los puntos rojos son valores dudosos, consecuencia de problemas experimentales.

3.7.4 Comparación del comportamiento electroquímico en diferentes soluciones

Las discusiones de esta sección son especulativas. A partir de los resultados obtenidos se llega a inferir indirectamente ciertas conclusiones que pueden ser discutibles y que requerirán de experiencias complementarias. Se quiere comparar las diferencias obtenidas para la

pasivación del aluminio en diferentes soluciones con diferentes aniones y pHs en función de los resultados obtenidos por la aplicación del modelo de Vetter.

Para ello se discuten los resultados de la impedancia obtenidos en buffer citrato y la solución de fosfato en esta tesis y los obtenidos en medio sulfato para diferentes pHs [47]. La razón de esta comparación viene justificada con el hecho de que en estos sistemas todos los diagramas de impedancia, tanto los del presente trabajo como los obtenidos en solución de sulfato, ajustan muy bien con este modelo prediciendo la existencia de un campo alto, de un bucle inductivo y de una pseudocapacidad de baja frecuencia relacionada, según el modelo, con la concentración de portadores de carga en el óxido. A modo de ejemplo, en la Fig. 3.90 se muestra un gráfico con las experiencias realizadas en sulfato a pH 4 [47], y los ajustes correspondientes con el circuito de la Fig. 3.80. En este caso la exactitud de los ajustes punto a punto demuestran sin dudas, la validez del circuito equivalente, al igual que en las experiencias en solución de buffer fosfato que sin embargo presentan más dispersión.

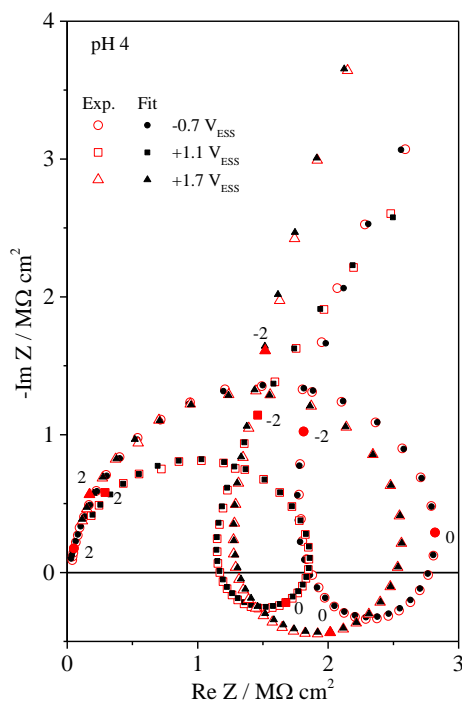


Fig. 3.90 Diagramas de impedancia y ajustes realizados con el modelo a diferentes potenciales del aluminio en soluciones de sulfato 0,5M [47].

La dificultad del análisis es que algunos parámetros se ven alterados por los procesos de relajación que se traducen en la aparición de los CPE con coeficientes exponenciales inferiores a uno. Esto dificulta mucho las conclusiones que se pueden obtener por comparación de parámetros para diferentes estados estacionarios.

Sin embargo, los resultados de los estados estacionarios presentan diferencias importantes. Por ejemplo, a nivel de la densidad de corriente estacionaria, las obtenidas para fosfato son casi constantes a diferencia de la del buffer citrato que son de casi un orden de magnitud mayor y aumentan levemente con el potencial.

Por otro lado, el campo eléctrico en citrato sería cinco veces mayor que el del fosfato. Es evidente que no existe una relación simple entre la densidad de corriente estacionaria, el campo eléctrico y el espesor de la película pasiva. A su vez estos campos son mucho menores a los obtenidos en soluciones de sulfato, mismo para el valor de pH 4, cercano al de la solución de fosfato. Dado que el pH en la solución de fosfato y buffer citrato de esta tesis son casi iguales, se puede inferir que estas diferencias están relacionadas a procesos donde interviene el anión de la solución influyendo en los valores de densidad de corriente estacionarios. Esta dependencia de los estados estacionarios con los aniones no es novedosa y ya fue observada en el hierro en soluciones ácidas al mismo pH de sulfato, fosfato y perclorato [115]. Desde el punto de vista del mecanismo, esta influencia de la naturaleza del anión bien podría estar relacionada con una interferencia competitiva de éste con los valores de la concentración de $O_{f/s}^{2-}$ ox. y/o la formación de complejos de los portadores de carga, facilitando su pasaje a la solución. De hecho, Vetter y Gorn [32] demostraron empíricamente que para el hierro en soluciones ácidas de sulfato la concentración de este anión tiene una influencia en la corriente estacionaria, aumentando con el aumento de su concentración.

En soluciones ácidas de sulfato 0,5 M (para pH de 1,44; 2; 3 y 4), los valores de la concentración de los portadores de carga para todos estos pHs son similares y del doble respecto a los calculados en las soluciones de fosfato, siendo el de pH 4 sólo un 20% mayor al de fosfato de esta tesis [47]. Sin embargo, en sulfato los espesores de la película pasiva son casi un orden de magnitud más pequeños, mismo a pH 4.

Desde el punto de vista del modelo, en el estado estacionario la reacción (iv) es el paso limitante de la velocidad global del proceso, o sea su r.d.s, y la que finalmente controla el flujo de cationes dentro del óxido para mantener la electroneutralidad. En el estado estacionario, la tensión de la interfase f/s tomará el valor que haga que la reacción (iii) esté en equilibrio y tenga una velocidad neta nula y el espesor del óxido L_{OX} permanezca constante. Para ello, esta tensión es suficiente como para que la velocidad de la reacción (iv) sea igual al transporte por migración de los portadores de carga a través del óxido, es decir, la reacción (ii). Esto hace que exista un acomodamiento entre los valores de L_{OX} y la distribución de tensión entre las fases f y f/s (*i.e.*, E^f y $E^{f/s}$) (bien caracterizada para los saltos

de potencial en la regresión lineal de la Fig. 6 de la ref. [40]) de manera que los flujos de las reacciones (ii) y (iv) sean siempre iguales, como consecuencia de la electroneutralidad.

El hecho de que las velocidades relativas de todas las reacciones condicionen la distribución del potencial explicaría cualitativamente porqué en el sulfato los campos eléctricos son más altos y los espesores más finos en comparación a los obtenidos en la solución de fosfato y el buffer citrato.

La intensidad del campo eléctrico es una medida de la movilidad de los defectos dentro del óxido, pero no de su concentración. Por otro lado, la concentración de portadores de carga es una propiedad intrínseca de cada óxido en particular y está relacionada a sus defectos, con lo que se puede especular que un óxido rico en vacancias catiónicas (*i.e.*, O^{2-} ox), tendrá una concentración de portadores de carga mayor. Otro hecho a destacar es que la concentración de los portadores de carga es ocho a diez órdenes de magnitud menor que la de los sitios totales en la red, la composición del óxido, al menos en el Al, debe tener la misma composición química independiente del pH del medio. La diferencia entre óxidos estaría marcada por la diferencias en el dopaje de portadores y de vacancias catiónicas.

En el estado estacionario las reacciones (iii) y (v) están en equilibrio y sus velocidades son nulas. La reacción (v) es muy rápida y depende del pH, cuanto más básico es el medio más alta debe ser la concentración de $O_{f/s}^{2-}$ ox. Esto hace que comparativamente la reacción (iii) esté más desplazada hacia la formación de óxido. Este hecho explica por qué los espesores de óxido en medios más básicos son mayores que en medio más ácidos. A su vez hay que considerar el efecto buffer que evita la disolución del óxido por formación de iones aluminato. En el caso de soluciones de sulfato de pH 3 y 4 [47] cuyos espesores son bajos, el espesor final del óxido puede estar condicionado al hecho que estas soluciones tienen un bajo poder regulador del pH. Los aumentos de potencial podrían generar una gasificación localizada por un alto pasaje de cationes a la solución por la reacción (iv), que lleva a una disolución del óxido por la formación de aniones aluminato, que son muy solubles. Aunque no se puede descartar que sea también debido a un efecto propio del sulfato.

En estado estacionario la reacción (iii) depende de la concentración de portadores de carga en la interfase f/s, $A_{f/s}^{n+}$ ox., que en el citrato es un orden de magnitud mayor que en fosfato (ver Figs. 3.85 y 3.89). Esto se corresponde con que la densidad de corriente estacionaria es mayor en el buffer citrato (ver Fig. 3.77).

Estos resultados muestran que el transporte migratorio a través de la película pasiva es un fenómeno complejo que depende de varios factores internos y que además están

condicionados por factores externos relacionados a las superficies de entrada/salida, siendo muy influenciado por la naturaleza de los aniones de la solución.

3.7.5 Análisis de los resultados obtenidos en soluciones de EDTA y buffer acetato pH 5

En esta última parte del análisis de la impedancia se presentan los datos obtenidos en soluciones de EDTA y en el buffer acetato. Los diagramas son muy diferentes a los obtenidos en sulfato, fosfato y el buffer citrato. Esto muestra claramente la gran influencia de los aniones de la solución sobre los procesos de la pasividad del aluminio.

En EDTA se observa un marcado retraso en frecuencia del bucle inductivo que no logra cerrarse a frecuencias menores de 10^{-3} Hz (ver Fig. 3.91). Los ajustes con el modelo no son buenos y presentan diferencias importantes que marcan condiciones que probablemente no estén contempladas en el modelo. Una condición no contemplada podría ser que la modulación de la concentración $Al_{f/s}^{3+}$ no sea despreciable para las reacciones (iii) y (iv) y por lo tanto la aproximación sobre la ec. (31) no sería válida.

Sin embargo, del valor de R'_2 se calculó un campo eléctrico como se muestra en la Fig. 3.92, cuyo valor aunque tiene bastante error está dentro del orden de magnitud esperado, pero es la mitad del obtenido en citrato y fosfato. Según esto, para el mismo potencial el espesor del óxido en EDTA parece ser mayor que los obtenidos en buffer citrato y la solución de fosfato.

Sin embargo, la concentración de portadores de carga depende del potencial y debe ser del orden y probablemente mayor que la de las obtenidas en el buffer citrato, hecho que se especula en base a los valores de corriente estacionaria considerando que el campo eléctrico es de la mitad (ver Fig. 3.77). Los resultados sólo permiten realizar estas pequeñas inferencias. Como resumen, en las soluciones de EDTA pareciera que el óxido es bastante espeso, con una gran cantidad de portadores de carga, lo que favorecería el crecimiento del óxido y lo que explicaría por qué el bucle inductivo no logra cerrarse a frecuencias menores de 1 mHz. Esto podría deberse a un mayor consumo del O^{2-} en la interfase f/s para formar óxido y/o debido a un efecto de impedimento estérico por la adsorción del EDTA sobre la superficie f/s de la reacción (v).

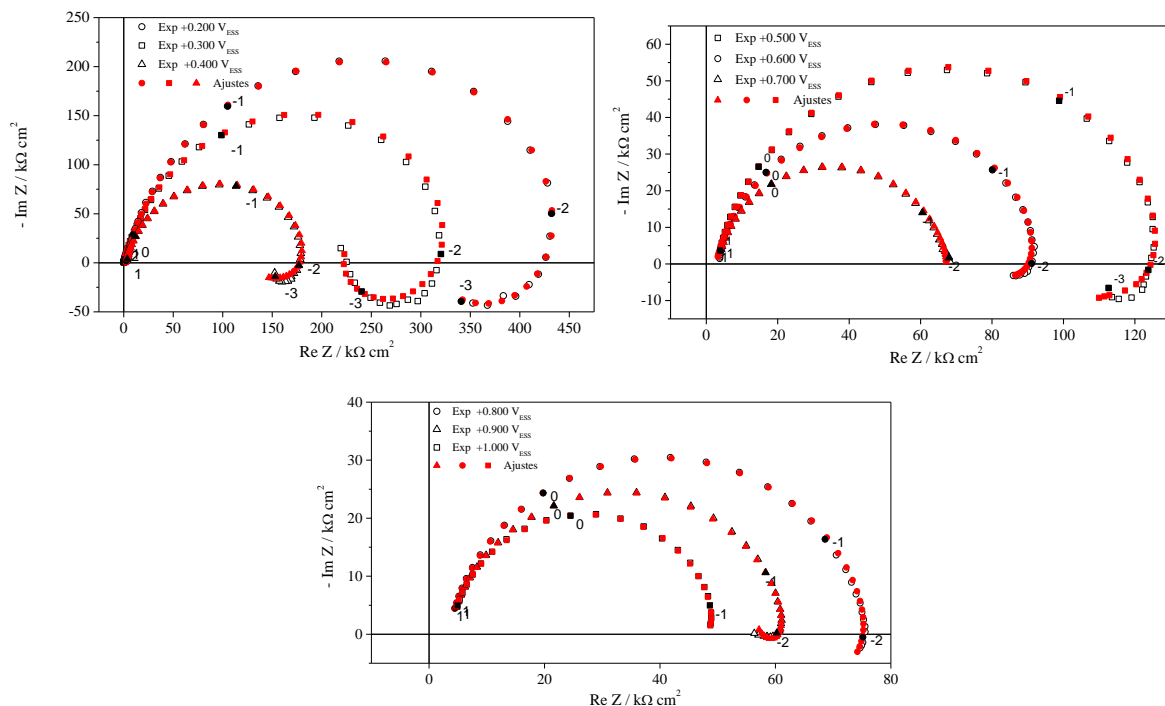


Fig. 3.91 Diagramas de impedancia a diferentes potenciales del aluminio en soluciones de EDTA-Na₂ de pH 5.

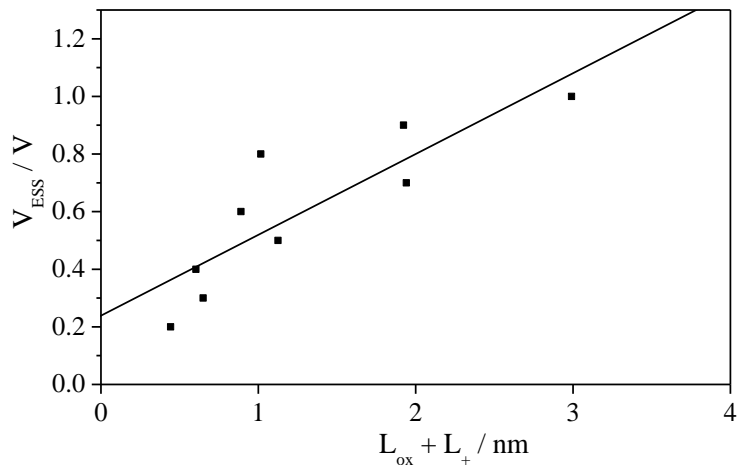


Fig. 3.92 Gráfico de $L_{OX} + L_+$ vs el potencial aplicado calculado a partir de la ec. (52) para las experiencias en EDTA (■). Pendiente igual al campo eléctrico $\vec{E} = (2,8 \pm 0,6)10^6 V cm^{-1}$. Potencial a. $L_{OX} + L_+ = 0; E = +0,24 V_{ESS}$

Los resultados de las mediciones en buffer acetato también presentan problemas para realizar los ajustes con el modelo. Se presentan a fin de mostrar las diferencias entre los diferentes sistemas (Ver Fig. 3.93). Estos son similares a los del buffer citrato con probablemente una concentración de portadores de carga mucho mayor, pero los datos no

permiten calcular un valor a partir de los parámetros del modelo. En la Fig. 3.92 se muestra el cálculo del campo eléctrico en el caso del EDTA a partir del valor de R_2 , que es dos veces y media más pequeño que en el caso del buffer citrato. A partir de los resultados obtenidos se puede conjeturar que el óxido formado en el buffer acetato es el de mayor espesor entre todos los estudiados.

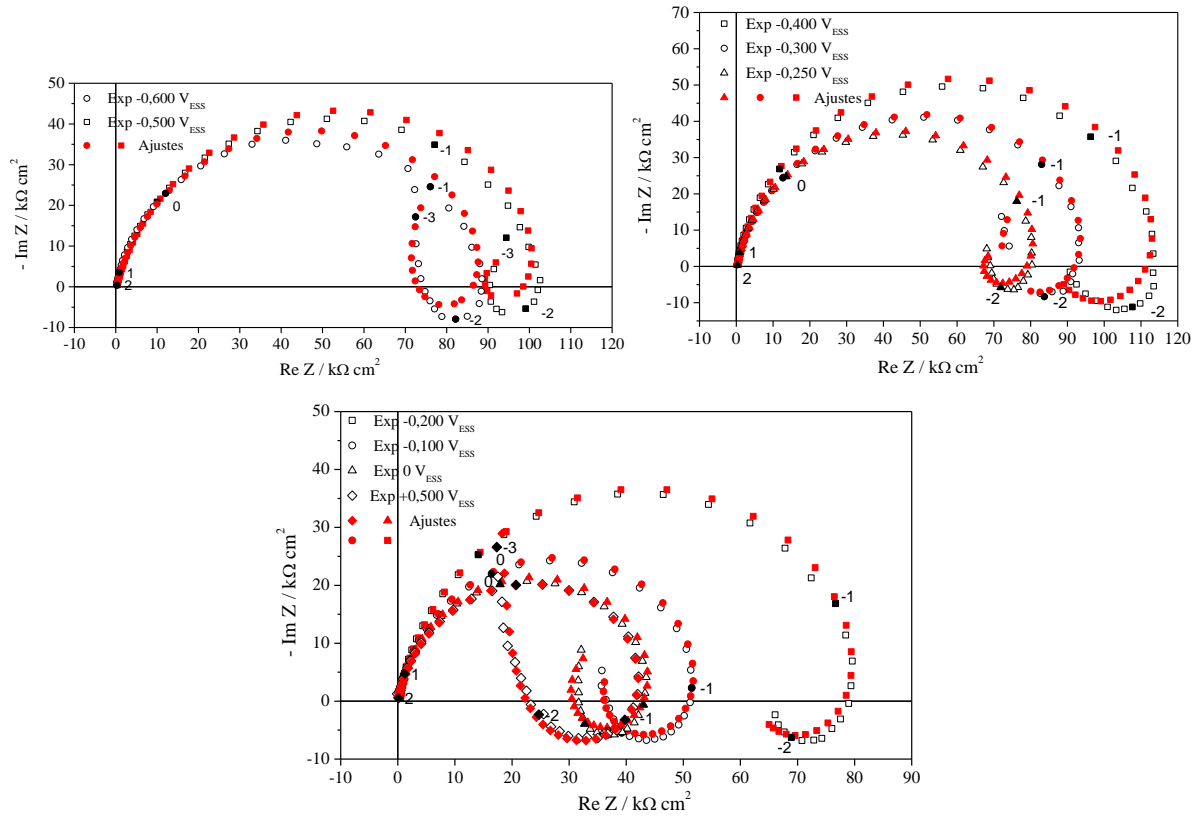


Fig. 3.93 Diagramas de impedancia a diferentes potenciales de la AA6061 en soluciones de buffer acetato pH 5.

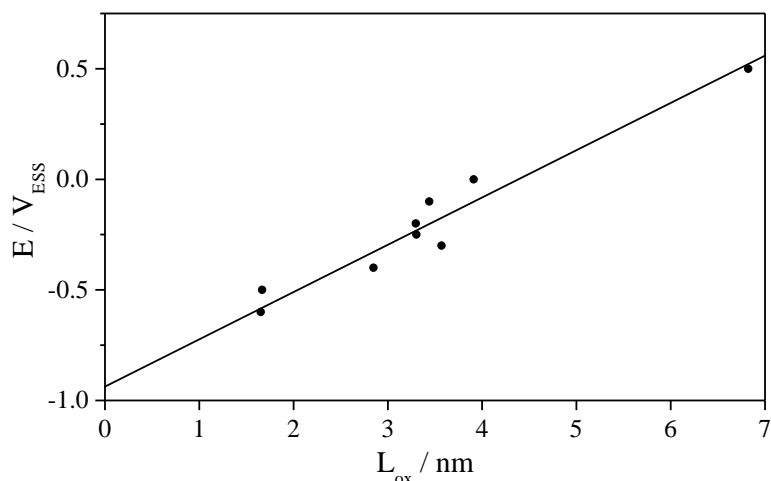


Fig. 3.94 Gráfico de $L_{OX} + L_+$ vs el potencial aplicado calculado a partir de la ec. (51) para las experiencias en buffer acetato (\bullet). Pendiente igual a: $\vec{E} = (2,1 \pm 0,2)10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ Potencial a $.L_{OX} + L_+ = 0$; $E = -0,91 V_{ESS}$

3.7.6 Análisis de las Transformadas de Kramer Kronig

A modo de ejemplo en la Fig. 3.95 se muestran los cálculos de las transformadas de Kramer Kronig (parte imaginaria a parte real y parte real a parte imaginaria) [117–120] que se realizaron sobre los datos obtenidos por Valdez en sulfato 0,05 M a dos potenciales aplicados distintos, para pH 1,44 y 4, con sus correspondientes curvas de residuos según las ecuaciones de la ref. [117]. Se observa una buena concordancia con los datos originales, dentro del error experimental.

En la Fig. 3.96 se muestran los cálculos de las transformadas de Kramer Kronig para tres experiencias realizadas en esta tesis en buffer fosfato 0,05M de pH 5,8. En este caso, el valor de los residuos es un poco mayor que el obtenido en las soluciones de sulfato de la Fig. 3.95. Esto se debe a que en esta solución de fosfato la corriente estacionaria es mucho más pequeña y los diagramas de impedancia se ven más afectados por el ruido electroquímico. Sin embargo, se puede ver que los residuos son aleatorios y que los datos experimentales fueron obtenidos en la zona lineal. Esos resultados muestran que los datos experimentales son estables, causales y LTI (*linear time invariant*), lo que se corresponde con los ajustes con el circuito equivalente de la Fig. 3.80.

La dificultad que se presenta en el análisis de los parámetros es que algunos se ven alterados por los procesos de relajación de variables internas que se traduce en la aparición de elementos del tipo CPE con coeficientes exponenciales inferiores a uno. Estos efectos de relajación están siempre asociados a la aparición de procesos disipativos en los propios

elementos no disipativos, como capacitores o inductancias, por variaciones de la energía y la acomodación por reacciones químicas de la especies activas adsorbidas en diferentes zonas.

Esto muestra, en forma experimental, que el nuevo elemento $Z_{Ldis}(\omega) = (j\omega)^{\alpha_L} Y_L$, relacionado a la inductancia distribuida pertenece a los elementos LTI y verifica las transformadas de Kramer-Kronig [121]. Por nuestro conocimiento, este tipo de elemento nunca ha sido utilizado en la literatura hasta el presente y no se encuentra en los programas de ajuste comerciales. Se puede demostrar por analogía con los CPE la validez de este elemento a partir de consideraciones del modelo de dos reacciones consecutivas con un intermediario adsorbido de Armstrong *et al.* [36]. Tanto el CPE capacitivo como esta inductancia distribuida están relacionados a procesos disipativos del intermediario adsorbido.

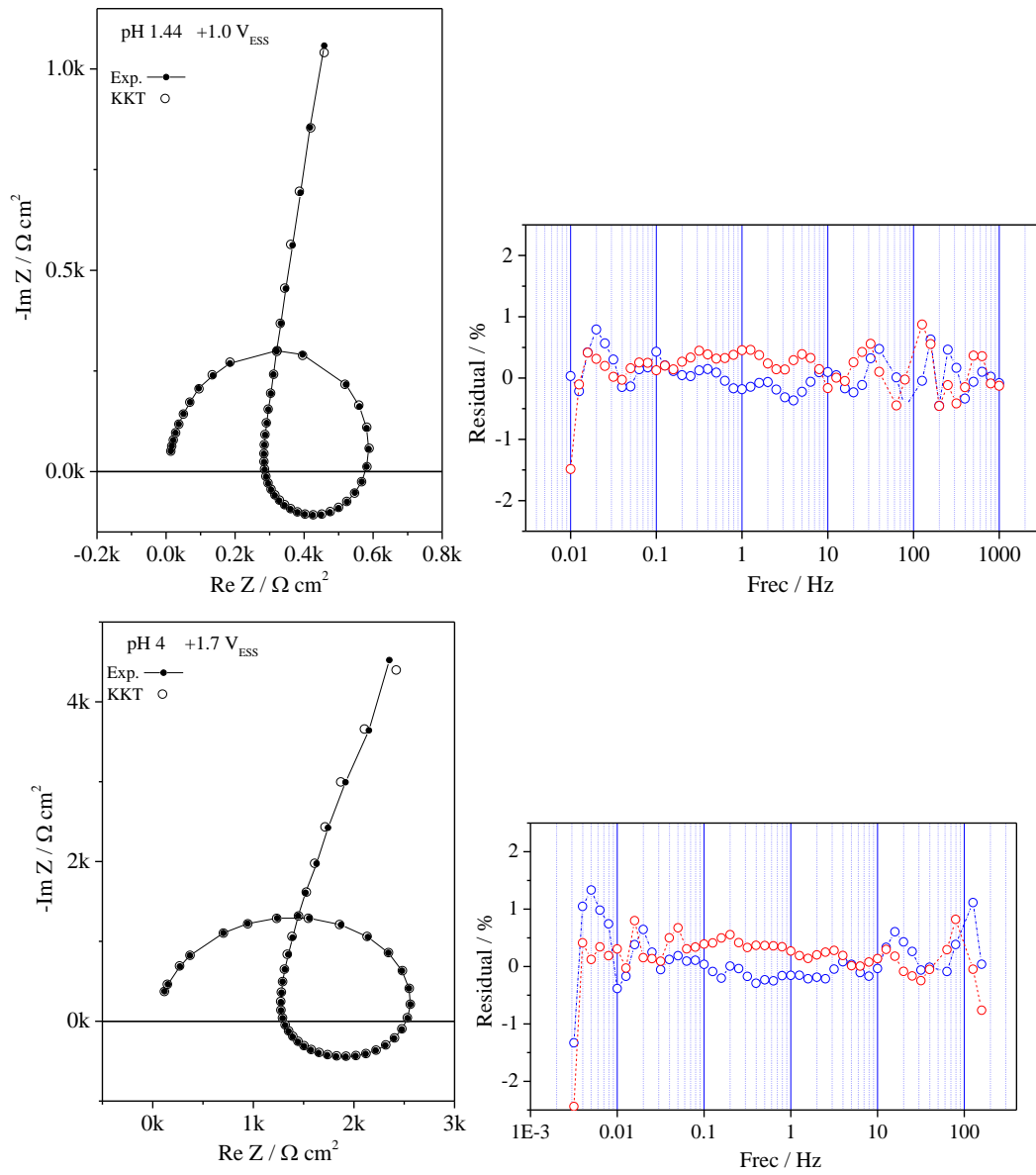


Fig. 3.95 Diagramas de impedancia experimentales (●) vs diagramas calculados de las KKT (○) (parte imaginaria a parte real y parte real a parte imaginaria), [117-120], con sus correspondientes gráficos de residuos.

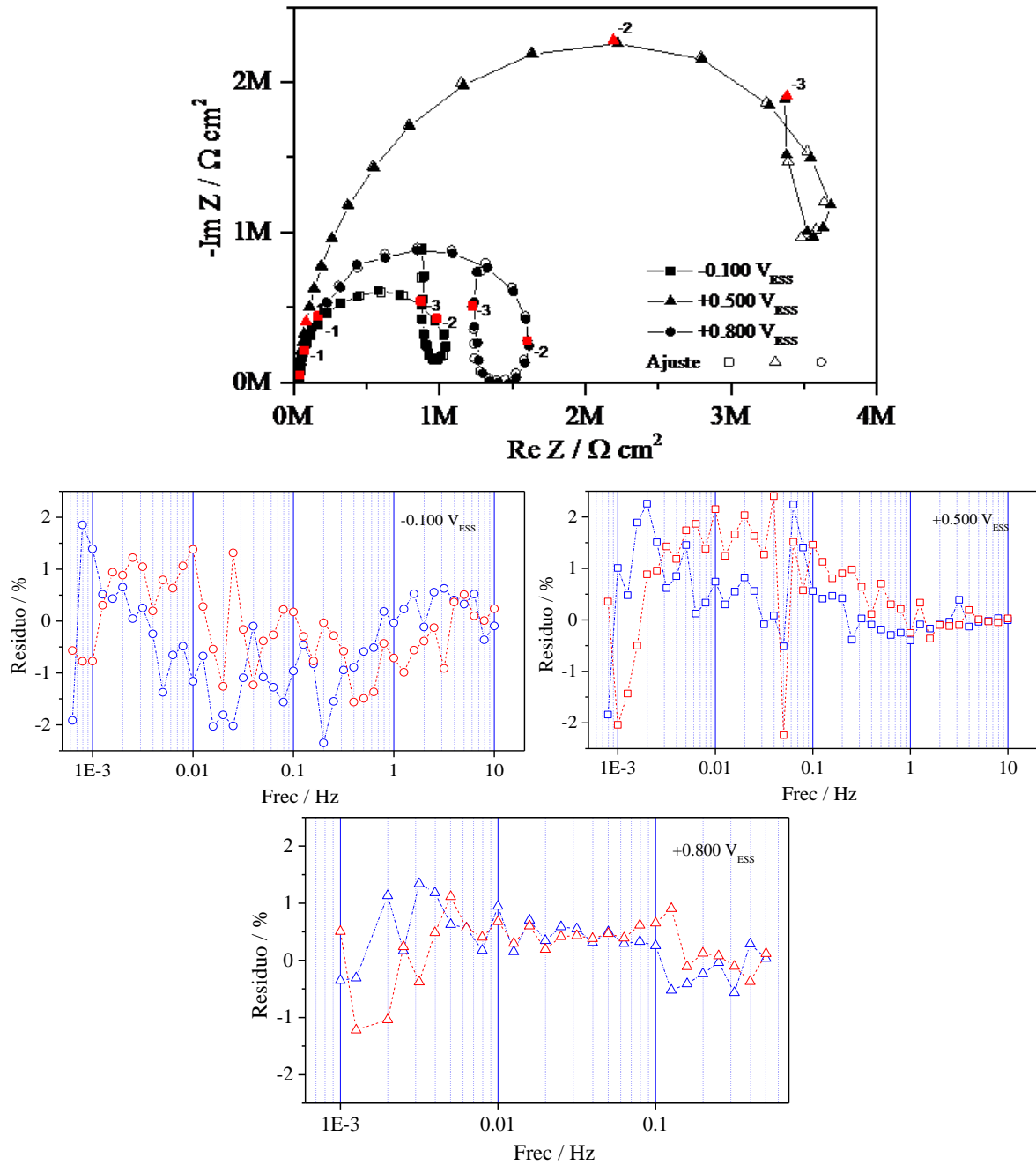


Fig. 3.96 Diagramas de impedancia experimentales vs. diagramas calculados de las KKT (parte imaginaria a parte real y parte real a parte imaginaria), [117-120] con sus correspondientes gráficos de residuos. Buffer fosfato 0,05 M, pH 5,8.

CONCLUSIONES

En este trabajo de Tesis se ha demostrado que las partículas de segundas fases tienen un rol fundamental en los distintos procesos de corrosión en las aleaciones de aluminio en agua y en medios de baja conductividad a temperatura ambiente. A continuación se mencionan las conclusiones obtenidas.

En relación a los ensayos de inmersión al E_{CA}

1) En rendijas artificiales fabricadas con AA6061 inmersas en agua desmineralizada y en NaCl 0,001M aireados, se verificó que la reacción de reducción de oxígeno en la zona externa de la rendija intensifica el ataque alcalino alrededor de los intermetálicos de hierro en esta región. La precipitación del hidróxido de aluminio alrededor de los intermetálicos alcanza valores máximos de $\sim 20 \mu\text{m}$ a 6 meses de inmersión en agua y en solución diluida de cloruro.

2) Mediante ensayos de polarización y de inmersión al E_{CA} en soluciones desairadas de pH 7 a 14 se determinó que el magnesio de la fase Mg_2Si presente en la aleación AA6061, se disuelve selectivamente a pHs menores a 8 y es estable para valores mayores que 9. La disolución es independiente del potencial.

3) En ensayos de inmersión a largo plazo en agua de alta pureza y en solución de NaCl 0,001M, la cinética de crecimiento de óxido ($\Delta W/A$ vs. t) para Al5N y las aleaciones AA6061, AA5083 y AA5052 se ajusta a una función sigmoidea que alcanza un valor límite alrededor de los 200 días de inmersión.

4) Ensayos de DRX confirman que el hidróxido de aluminio crecido sobre Al5N y AA6061 en agua de alta pureza y en NaCl 0,001 M a temperatura ambiente corresponde a la fase estable bayerita: $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. A 25°C , no se detectó la fase metaestable boehmita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5) A partir de datos de $\Delta W/A$ es posible calcular el espesor de la capa de óxido (bayerita) crecido sobre los materiales mediante la siguiente fórmula:

$$e_{\text{bay}}(\mu\text{m}) = k_{\text{bay}} \cdot \frac{\Delta W}{A} \left(\frac{\text{mg}}{\text{dm}^2} \right) \text{ siendo } k_{\text{bay}} = 0,0612 (\mu\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1})$$

6) La formación de óxido sobre Al5N y las aleaciones AA6061, AA5083 y AA5052 en agua de alta pureza y NaCl 0,001M aireados, ocurre mediante un mecanismo de disolución/reprecipitación de hidróxidos. La alcalinización debida a la reducción del H^+ y el O_2 disuelve la matriz formando especies solubles de $Al(OH)^{2+}$ o $Al(OH)_2^+$, las cuales reprecipitan sobre la superficie en forma de hidróxidos. Se ha confirmado experimentalmente que los sitios de emergencia de electrones en los cuales ocurren las reacciones catódicas son las impurezas y defectos ubicados en los límites de grano para el aluminio puro y los intermetálicos ricos en hierro para las aleaciones.

En solución de NaCl, la formación de los complejos estables y solubles: $Al(OH)_2Cl$ ó $Al(OH)Cl_2$ inhibe la reprecipitación del hidróxido y el espesor disminuye.

7) Los parámetros obtenidos en los ajustes $\Delta W/A$ vs. t permitieron estimar el espesor de la capa continua de hidróxido bayerita ($\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) a desarrollarse sobre las aleaciones luego de 60 años de inmersión en piletas de almacenamiento de agua desmineralizada. Para las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083 se estimaron espesores de $\sim 13 \mu m$ en agua y de $\sim 7 \mu m$ para agua contaminada con Cl^- 0,001M. Por otra parte, se ha observado que las penetraciones de hidróxido provocadas por el ataque alcalino alrededor de los intermetálicos de hierro alcanzan valores máximos del orden de $20 \mu m$ en agua. Se concluye que, la corrosión localizada debida a este tipo de ataque no representa un riesgo para la conservación de los Elementos Combustibles Gastados, ya que dichos valores son despreciables con respecto al espesor de la tapa o “cladding” de la placa combustible: 0,4 mm. Además, éstos se encuentran por debajo de la tolerancia máxima de $80 \mu m$ establecida para la penetración por picado del cladding en las placas del EC, valor fijado como criterio de diseño para los Elementos Combustibles del RA 10.

8) Para inmersiones de hasta 21 meses en solución reguladora de fosfato de pH 5,8 no se detectó crecimiento de hidróxido sobre el Al5N y las aleaciones AA6061, AA5052 y AA5083. En este medio, el mecanismo de disolución/reprecipitación del hidróxido debido al ataque alcalino resulta inhibido.

Con respecto a los Potenciales de Picado

Aplicando análisis estadístico se demostró que:

1) Existe una diferencia significativa entre los E_{CA} de la AA6061 y el Al5N en las soluciones de NaCl 0,001 M y en (NaCl 0,001 M + $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ 0,05 M), tanto aireadas como desaireadas. La presencia de los intermetálicos catódicos desplaza el E_{CA} de la AA6061 hacia valores más nobles con respecto al Al5N.

2) Las condiciones de aireación no afectan el valor del E_p del Al5N en las soluciones estudiadas: NaCl 0,001 M y (NaCl 0,001 M + $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ 0,05 M). El E_p del Al5N determinado por barrido anódico en NaCl 0,001 M en ambas condiciones (aireado y desaireado) concuerda con los datos informados en la bibliografía.

3) El E_p de la aleación AA6061 en NaCl 0,001 M aireado es 100 mV menor que el E_p en la misma solución desaireada.

4) Las cavidades generadas por la alcalinización debida a la reducción de oxígeno sobre los intermetálicos catódicos presentes en la aleación AA6061 son sitios favorables para la iniciación de picaduras. La diferencia: $E_{p \text{ Air}} - E_{p \text{ Desar}} = -100 \text{ mV}$ es explicada por el modelo de acidificación localizada.

5) La presencia de oxígeno en la mezcla (NaCl 0,001 M + $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ 0,05 M) no modifica el E_p de la aleación AA6061 con respecto al valor obtenido en la misma solución desaireada.

6) Se confirma que de existir contaminación con cloruros en las piletas de almacenamiento, los Elementos Combustibles Gastados mantenidos al E_{CA} no sufrirán ataque por picado. Este ataque podría ocurrir en condiciones de par galvánico que polarizan anódicamente la aleación AA6061.

En relación a las mediciones de EIS:

1) En los sistemas estudiados los diagramas experimentales de EIS se ajustan muy bien, dentro del error experimental, con el CEE de la Fig. 3.80.

2) Por otro lado, el mecanismo planteado de cinco reacciones, a través de la linealización de las ecuaciones, permite obtener un circuito equivalente igual al de la Fig. 3.80, sustituyendo los capacitores y las inductancias por elementos distribuidos. Este es un ejemplo claro de que las distribuciones en los elementos no disipativos son debidas a fenómenos de relajación disipativos de las variables internas del sistema. Estas se expresan como reacciones químicas que no son accesibles por el experimentador. Cabe destacar que las reacciones químicas, conocidas o desconocidas dentro del sistema, son los únicos elementos disipativos.

3) El mecanismo está basado en ciertas consideraciones que han sido observadas experimentalmente por varios autores. La existencia de un transporte por migración en una película pasiva, la existencia en la interfaz f/s de dos reacciones en paralelo: la reacción de corrosión y la reacción reversible de formación o disolución de la película pasiva. Estas dos últimas reacciones fueron demostradas experimentalmente por Vetter para Fe en medio ácido midiendo el Fe^{3+} que pasaba a la solución. Esto a su vez demuestra que el óxido crece en la interfaz f/s y por lo tanto es el catión el que se mueve por la red y no los O^{2-} . La equivalencia de los ajustes de los diagramas de impedancia con el mismo CEE para el hierro y el aluminio para todos los ámbitos de potencial, muestra que el mecanismo es el mismo para los dos metales.

4) En los ajustes de los diagramas de EIS se utilizó un nuevo elemento, una inductancia distribuida definida como $Z_{L\text{dis}}(\omega) = (j\omega)^{\alpha_L} Y_L$, y se demostró experimentalmente que pertenece a los elementos LTI, dado que los diagramas verifican las relaciones de Kramer Kronig.

5) Los diagramas de EIS muestran que los aniones de las soluciones utilizadas (fosfato, citrato, acetato, EDTA) tienen una marcada influencia en el comportamiento de la capa pasiva en aluminio. Desde el punto de vista del mecanismo, esa influencia podría estar relacionada con una interferencia competitiva de dicho anión con los valores de concentración de O^{2-} en f/s y/o la formación de complejos de los portadores de carga, facilitando su pasaje a la solución.

6) A partir de los parámetros obtenidos de los ajustes de los diagramas de EIS, se predice un gradiente de potencial relacionado al campo eléctrico del orden de:

$(1,0 \pm 0,1) 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ en la solución de fosfato.

$(5,4 \pm 0,3) 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ en la solución reguladora de citrato.

$(2,8 \pm 0,6) 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ en EDTA- Na_2 .

$(2,1 \pm 0,2) 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ en solución de acetato.

Los valores están en buen acuerdo con el valor esperado para un proceso por migración a través del óxido pasivo.

7) Para fosfato se calculó un valor de concentración de portadores de carga promedio de $(0,46 \pm 0,08) \mu\text{M}$, el cual está dentro del orden de magnitud esperado, a pesar de que no se conoce el valor que aportaría la resistencia R_4 (*i.e.*, A_+).

REFERENCIAS

- [1] A. Sverdlin, Introduction to aluminum., in: G. E. Totten, D. S. MacKenzie (Eds.), *Handb. Aluminum, Vol. 1. Phys. Metall. Process.*, 1st ed., CRC Press, New York, 2003: pp. 1–32. doi:10.1201/9780203912607.
- [2] A. Sverdlin, Properties of pure aluminum., in: G. E. Totten, D. S. MacKenzie (Eds.), *Handb. Aluminum, Vol.1. Phys. Metall. Process.*, 1st ed., CRC Press, New York, 2003: pp. 33–80. doi:10.1201/9780203912607.
- [3] World Aluminium 2020. <http://www.world-aluminium.org/statistics/#data> (acceso marzo 2021).
- [4] K. Yasakau, M. Zheludkevich, S. Lamaka, M. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7651–7659. doi:10.1016/j.electacta.2006.12.072.
- [5] M. Tiryakioglu, J. Staley, Physical Metallurgy and the Effect of Alloying Additions in Aluminum Alloys, in: G. E. Totten, D. S. MacKenzie (Eds.), *Handb. Aluminum, Vol. 1 Phys. Metall. Process.*, 1st ed., CRC Press, New York, 2003: pp. 81–210.
- [6] D. Kopeliovich, Temper designation of aluminum alloys (2012). https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=temper_designation_of_aluminum_alloys (acceso marzo 2021).
- [7] S. Glasstone, A. Sesonske, *Ingeniería de reactores nucleares*, Reverté, España, 1990. <https://books.google.com.mx/books?id=oGDe3UtNzgIC>.
- [8] E. Shaber, G. Hofman, *Corrosion Minimization For Research Reactor Fuel*, Idaho, 2005.
- [9] I. Elseaidy, M. Ibrahim, M. Ghoneim, M. El-Azim, Aluminum alloys strengthening by accumulative roll-bonding (ARB) process, in: *SMiRT 19 Conf.*, Toronto, 2007: p. F01/2.
- [10] International Atomic Energy Agency, *Corrosion of Research Reactor Aluminium Clad Spent Fuel in Water*, Technical Reports Series No. 418, Austria, 2003. http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TRS418_web.pdf.
- [11] L. Katgerman, D. Eskin, Hardening, Annealing and Processes, in: G. E. Totten, D. S. MacKenzie (Eds.), *Handb. Aluminum, Vol. 1. Phys. Metall. Process.*, 1st ed., CRC

- Press, New York, 2003: pp. 1–32. doi:10.1201/9780203912607.
- [12] M. H. Jacobs, TALAT lecture. Precipitation hardening, in: Train. Alum. Appl. Technol., European Aluminium Association, 1999: p. 47.
- [13] International Atomic Energy Agency, Good Practices for Water Quality Management in Research Reactors and Spent Fuel Storage Facilities - IAEA NP-T-5.2, Vienna, 2011.
- [14] J. G. Marques, A. Klin, Radioactive waste from research reactor operation and decommissioning, in: S. Yuan, W. Hidaka (Eds.), Radioact. Waste Sources, Types Manag., Nova Science Publishers, 2012.
- [15] A. M. Saliba-Silva, E. F. Urano de Carvalho, H. G. Riella, M. Durazzo, Research Reactor Fuel Fabrication to Produce Radioisotopes, in: Radioisot. Phys. Sci. InTech. (2011). doi:10.5772/858.
- [16] International Atomic Energy Agency. Research Reactor Database. <https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/ReactorSearch.aspx> (acceso marzo 2021).
- [17] R. Brian, T. Frost, Nuclear Fuel Elements: Design, Fabrication and Performance, 1st ed., Pergamon Press, 1982.
- [18] Comisión Nacional de Energía Atómica, Plan estratégico nuclear: 2010-2019. CNEA, 1st ed., Buenos Aires, 2010. https://www.cnea.gov.ar/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=26185&query_desc=kw%2Cwrdl%3A+plan+estrategico+2010 (acceso marzo 2021).
- [19] Ley 25018. Régimen de gestión de residuos radiactivos (1998). <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/verNorma.do?id=53767> (acceso octubre 2020).
- [20] Ley 24804. Ley nacional de la actividad nuclear, (1997). <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/verNorma.do?id=42924> (acceso octubre 2020).
- [21] Convención conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de desechos radiactivos. Sexto informe nacional., 2017. <https://www.argentina.gob.ar/arn/informe-nacional-de-seguridad-nuclear> (acceso octubre 2020).
- [22] O. Novara, O. Beuter, M. Ratner, M. Flores, Use of a deep and narrow pool to store

- spent fuel, in: 21st Topical Meeting Research Reactors Fuel Management 2017.
- [23] J. P. Howell, Criteria for Corrosion Protection of Aluminum-Clad Spent Nuclear Fuel in Interim Wet Storage, in: NACE Corros. 2000, NACE, 2000.
- [24] International Atomic Energy Agency, Spent fuel management options for research reactors in Latin America - IAEA-TECDOC-1508, Vienna, 2006.
- [25] International Atomic Energy Agency, Corrosion of research reactor aluminium clad spent fuel in water, IAEA-TECDOC-1637, IAEA, Vienna, 2010.
- [26] K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper 19 (1987) 100.
- [27] E. Hollingsworth, H. Hunsicker, P. Schweitzer, Aluminum alloys, in: Schweitzer (Ed.), Corros. Prot. Handb., 2nd ed., CRC Press, New York, 1988: p. 682.
- [28] W. Vedder, D. Vermilyea, Aluminum + water reaction, Trans. Faraday Soc. 65 (1969) 561–584. doi:10.1039/tf9696500561.
- [29] R. K. Hart, The formation of films on aluminium immersed in water, Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 1020–1027. doi:10.1039/TF9575301020.
- [30] J. R. Galvele, G. S. Duffó, Degradación de Materiales - Corrosión, 1ra ed., Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, Buenos Aires, 2006.
- [31] M. J. Chappell, J. S. Leach, Passivity and breakdown of passivity of valve metals, in: R. Frankenthal, J. Kruger (Eds.), Passiv. Met. (Proceedings Fourth Int. Symp. Passiv.), The Electrochemical Society, New Jersey, 1978: p. 1003. doi:10.1002/bbpc.19810850526.
- [32] K. J. Vetter, F. Gorn, Kinetics of layer formation and corrosion processes of passive iron in acid solutions, Electrochim. Acta. 18 (1973) 321–326. doi:10.1016/0013-4686(73)80036-2.
- [33] R. Kirchheim, Growth kinetics of passive films, Electrochim. Acta. 32 (1987) 1619–1629. doi:https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)90015-6.
- [34] R. Kirchheim, The growth kinetics of passive films and the role of defects, Corros. Sci. 29 (1989) 183–190. doi:https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90028-0.
- [35] E. Deltombe, C. Vanleughenaghe, M. Pourbaix, Aluminium, in: M. Pourbaix (Ed.), Atlas Electrochem. Equilibria Aqueous Solut., Pergamon Press, London, 1974: pp. 168–176.

- [36] R. D. Armstrong, M. Henderson, Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 39 (1972) 81–90. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80477-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80477-7).
- [37] M. J. Dignam, The Kinetics of the Growth of Oxides, in: J. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White (Eds.), *Electrochem. Mater. Sci. Compr. Treatise Electrochem. Vol 4*, Springer, Boston, 1981: pp. 247–306. doi:doi.org/10.1007/978-1-4757-4825-3_5.
- [38] D. D. Macdonald, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1376–1388. doi:[10.1016/j.electacta.2005.02.107](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.107).
- [39] F. J. Martin, G. T. Cheek, W. E. O’Grady, P. M. Natishan, Impedance studies of the passive film on aluminium, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3187–3201. doi:[10.1016/j.corsci.2005.05.058](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.058).
- [40] R. M. Carranza, M. Chocron, J. R. C. Lacoste, R. E. Gonnet, Passive iron in acid medium. analysis of the anodic current transient under potentiostatic control, *Corros. Sci.* 40 (1998) 2065–2082. doi:[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00095-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00095-X).
- [41] K. E. Heusler, K. G. Weil, K. F. Bonhoeffer, Die Bedeutung des Flade-Potentials für die Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 15 (1958) 149–161. doi:[10.1524/zpch.1958.15.1-6.149](https://doi.org/10.1524/zpch.1958.15.1-6.149).
- [42] H. Gerischer, Remarks on the electronic structure of the oxide film on passive iron and the consequences for its electrode behaviour, *Corros. Sci.* 29 (1989) 191–195. doi:[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90029-2).
- [43] C. Wagner, Models for Lattice Defects in Oxide Layers on Passivated Iron and Nickel, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 77 (1973) 1090–1097. doi:[10.1002/bbpc.19730771211](https://doi.org/10.1002/bbpc.19730771211).
- [44] J.A. Davies, J.P.S. Pringle, R.L. Graham, F. Brown, A Radiotracer Study of Anodic Oxidation, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 999–1001. doi:[10.1149/1.2425225](https://doi.org/10.1149/1.2425225).
- [45] J. Meixner, Thermodynamische Erweiterung der Nachwirkungstheorie, *Zeitschrift Für Phys.* 139 (1954) 30–43. doi:[10.1007/BF01375407](https://doi.org/10.1007/BF01375407).
- [46] H. G. Reik, J. Meixner, *Encyclopedia of Physics*, III/2, 23B, 1959.
- [47] D. Valdez Tordoya, E. Linardi, J. Collet-Lacoste, Sobre el mecanismo de la

- corrosión de la Aleación 6061 en ácido sulfúrico, in: SAM (Ed.), Congr. Int. Metal. y Mater. SAM-CONAMET, Bariloche, Argentina., 2018.
- [48] R. Alwitt, The growth of hydrous oxide films on aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 1322–1328.
- [49] V. H. Troutner, Observations on the Mechanisms and Kinetics of Aqueous Aluminum Corrosion (Part 1—Role of the Corrosion Product Film In the Uniform Aqueous Corrosion of Aluminum), *CORROSION*. 15 (1959) 25–28. doi:10.5006/0010-9312-15.1.25.
- [50] W. A. Badawy, F. M. Al-Kharafi, A. S. El-Azab, Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions, *Corros. Sci.* 41 (1999) 709–727. doi:10.1016/S0010-938X(98)00145-0.
- [51] J. K. Thomas, R. S. Ondrejcin, An evaluation of the thickness and emittance of aluminum oxide films formed in low-temperature water, *J. Nucl. Mater.* 199 (1993) 192–213. doi:10.1016/0022-3115(93)90141-K.
- [52] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting and Crevice Corrosion*, NACE International-The Corrosion Society, Houston, Texas, 2005.
- [53] H. Kaesche, Untersuchungen über die gleichmäßige Auflösung und den Lochfraß von Aluminiumelektroden, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 34 (1962) 87–108. doi:10.1524/zpch.1962.34.1_4.087.
- [54] J. R. Galvele, S. M. de De Micheli, Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys, *Corros. Sci.* 10 (1970) 795–807. doi:10.1016/S0010-938X(70)80003-8.
- [55] B. N. Stirrup, N. A. Hampson, I. S. Midgley, Pit formation in relation to the etching of aluminium in chloride solutions, *J. Appl. Electrochem.* 5 (1975) 229–235. doi:10.1007/BF01637273.
- [56] Z. A. Foroulis, M. J. Thurbrikar, On the correspondence between critical pitting potential and pitting of aluminum under conditions of natural immersion, *Electrochim. Acta.* 21 (1976) 225–230. doi:10.1016/0013-4686(76)80010-2.
- [57] S. T. Pride, J. R. Scully, J. L. Hudson, Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3028. doi:10.1149/1.2059275.
- [58] A. Broli, H. Holtan, Use of potentiokinetic methods for the determination of

- characteristic potentials for pitting corrosion of aluminium in a deaerated solution of 3%NaCl, *Corros. Sci.* 13 (1973) 237–246. doi:10.1016/0010-938X(73)90002-4.
- [59] J. R. Galvele, Present State of Understanding of the Breakdown of Passivity and Repassivation, in: R. Frankenthal, J. Kruger (Eds.), *Passiv. Met. (Proceedings Fourth Int. Symp. Passiv., The Electrochemical Society, INC., New Jersey, 1978: pp. 285–327.*
- [60] Z. S. Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1743–1767. doi:10.1016/j.corsci.2011.11.010.
- [61] I. M. Comotti, M. Trueba, S. P. Trasatti, The pit transition potential in the repassivation of aluminium alloys, *Surf. Interface Anal.* 45 (2013) 1575–1584. doi:10.1002/sia.5270.
- [62] B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid, S. Hadji, Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1841–1847. doi:10.1016/j.corsci.2008.03.006.
- [63] K. Nisancioglu, H. Holtan, Measurement of the critical pitting potential of aluminium, *Corros. Sci.* 18 (1978) 835–849.
- [64] R. A. Bonewitz, An Electrochemical Evaluation of 1100, 5052, and 6063 Aluminum Alloys for Desalination, *CORROSION.* 29 (1973) 215–222. doi:10.5006/0010-9312-29.6.215.
- [65] Z. A. Foroulis, M. J. Thubrikar, On the Kinetics of the Breakdown of Passivity of Preanodized Aluminum by Chloride Ions, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1296. doi:10.1149/1.2134003.
- [66] Z. Szklarska-Smialowska, M. Janik-Czachor, The analysis of electrochemical methods for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion, *Corros. Sci.* 11 (1971) 901–914. doi:10.1016/S0010-938X(71)80035-5.
- [67] T. Shibata, T. Takeyama, Stochastic Theory of Pitting Corrosion, *Corrosion.* 33 (1977) 243–251. doi:doi.org/10.5006/0010-9312-33.7.243.
- [68] ASTM International, Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data, (2004) 14.
- [69] R. Baboian, ed., *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, 2^o edition, ASTM International, 2005.

- [70] R. G. Buchheit, A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3994. doi:10.1149/1.2048447.
- [71] K. Nisancioglu, Electrochemical Behavior of Aluminum-Base Intermetallics Containing Iron, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 69. doi:10.1149/1.2086441.
- [72] Y. Zhu, K. Sun, G. S. Frankel, Intermetallic Phases in Aluminum Alloys and Their Roles in Localized Corrosion, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) C807–C820. doi:10.1149/2.0931811jes.
- [73] M. Büchler, T. Watari, W. Smyrl, Investigation of the initiation of localized corrosion on aluminum alloys by using fluorescence microscopy, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1661–1668. doi:10.1016/S0010-938X(00)00020-2.
- [74] J. O. Park, Scanning Microsensors for Measurement of Local pH Distributions at the Microscale, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L174. doi:10.1149/1.1837020.
- [75] M. Arenas, M. Bethencourt, F. J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos, Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts, *Corros. Sci.* 43 (2001) 157–170. doi:10.1016/S0010-938X(00)00051-2.
- [76] F. M. Reis, H. G. De Melo, I. Costa, EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1780–1788. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.118.
- [77] F. Andreatta, H. Terryn, J. H. de Wit, Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1733–1746. doi:10.1016/S0010-938X(03)00004-0.
- [78] J. Huang, D. Lister, S. Uchida, L. Liu, The corrosion of aluminium alloy and release of intermetallic particles in nuclear reactor emergency core coolant: Implications for clogging of sump strainers, *Nucl. Eng. Technol.* 51 (2019) 1345–1354. doi:10.1016/j.net.2019.02.012.
- [79] M. A. Alodan, W. H. Smyrl, Detection of Localized Corrosion of Aluminum Alloys Using Fluorescence Microscopy, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1571. doi:10.1149/1.1838520.
- [80] S. Rodríguez, E. Silva, R. Haddad Andalaf, L. Lanzani, Efecto de segundas fases en la corrosión de la aleación AA6061 de combustibles nucleares en agua de alta

- pureza, in: Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO Mater. 2003, Bariloche, 2003.
- [81] V. G. Rivlin, G. V. Raynor, Phase equilibria in iron ternary alloys 4: Critical evaluation of constitution of aluminium-iron-silicon system, *Int. Met. Rev.* 26 (1981) 133–152. doi:10.1179/imtr.1981.26.1.133.
- [82] S. Rodriguez, Informe de Beca CNEA: Estudio de los mecanismos de corrosión acuosa de aleaciones de aluminio usadas en elementos combustibles de reactores nucleares de investigación, 2005.
- [83] G. S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals. A Review of the Critical Factors., *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2186. doi:10.1149/1.1838615.
- [84] R. Ambat, A.J. Davenport, G.M. Scamans, A. Afseth, Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3455–3471. doi:10.1016/j.corsci.2006.01.005.
- [85] M. Baumgärtner, H. Kaesche, Aluminum pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics, *Corros. Sci.* 31 (1990) 231–236. doi:10.1016/0010-938X(90)90112-I.
- [86] C. Blanc, G. Mankowski, Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 39 (1997) 949–959. doi:https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)81160-2.
- [87] I. Beech, H. C. Fleming, What is MIC? Microbial influenced corrosion of industrial materials., in: I. Beech, A. Bergel, A. Mollica, H. C. Flemming, V. Scotto, W. Sand (Eds.), *Biocorrosion Netw.*, 2000.
- [88] W. Mendenhall, R. Beaver, B. Beaver, *Introducción a la probabilidad y estadística*, 12th ed., CENGAGE, Mexico, 2008.
- [89] M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore, 1987.
- [90] J. De Gruyter, S. F. Mertens, E. Temmerman, Corrosion due to differential aeration reconsidered, *J. Electroanal. Chem.* 506 (2001) 61–63. doi:10.1016/S0022-0728(01)00452-1.
- [91] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. J. Cano, M. Marcos, Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1657–1674. doi:10.1016/S0010-938X(00)00166-9.
- [92] S. M. Moon, S. I. Pyun, The corrosion of pure aluminium during cathodic

- polarization in aqueous solutions, *Corros. Sci.* 39 (1997) 399–408. doi:10.1016/S0010-938X(97)83354-9.
- [93] J. Van Muylder, M. Pourbaix, Magnesium, in: M. Pourbaix (Ed.), *Atlas Electrochem. Equilibria En Aqueous Solut.*, Second, NACE, Houston, Texas, 1974: pp. 139–145.
- [94] G. F. Vander Voort, ed., *Metals Handbook Vol. 9 Metallography and Microstructures*, 9 ed, ASM International, United States of America, 1989.
- [95] R.T. Foley, Localized Corrosion of Aluminum Alloys—A Review, *Corrosion*. 42 (1986) 277–288. doi:10.5006/1.3584905.
- [96] Vetter Klaus J., *Electrochemical kinetics: theoretical and experimental aspects*, Academic Press, New York - London, 1967.
- [97] K. Nisancioglu, H. Holtan, Correlation of the open-circuit and electrochemical measurements for the pitting corrosion of aluminum in chloride media, *Werkstoffe Und Korrosion*. 30 (1979) 105–113. doi:10.1002/maco.19790300204.
- [98] N. Belov, A. Aksenov, D. Eskin, Phase Diagrams of Iron-Containing Aluminum Alloys, in: *Iron Alum. Alloy. Impurity Alloy. Elem.*, 1st ed., CRC Press, London, 2002: pp. 3–5.
- [99] M. Iannuzzi, aboutcorrosion, How to Determ. Pitting Repassivation Potentials. (2014). www.aboutcorrosion.com.
- [100] T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi, Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method, *Corros. Sci.* 130 (2018) 113–125. doi:10.1016/j.corsci.2017.10.012.
- [101] R. Rynders, C. Paik, R. Ke, R. Alkire, Use of In Situ Atomic Force Microscopy to Image Corrosion at Inclusions, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1439. doi:10.1149/1.2054943.
- [102] J. R. Galvele, Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 464–474. doi:10.1149/1.2132857.
- [103] J. R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown—II. Full hydrolysis of the metal ions, *Corros. Sci.* 21 (1981) 551–579. doi:10.1016/0010-938X(81)90009-3.
- [104] J. R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility,

- Corros. Sci. 47 (2005) 3053–3067. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.043.
- [105] S. Rodriguez, E. Linardi, R. Haddad, L. Lanzani, Corrosión de la aleación AA6061 en agua de alta pureza y en soluciones diluidas de NaCl a temperatura ambiente, in: 9^o Congr. Int. Metal. y Mater. SAM/CONAMET, Buenos Aires, 2009.
- [106] R. K. Gupta, N. L. Sukiman, M. K. Cavanaugh, B. R. W. Hinton, C. R. Hutchinson, N. Birbilis, Metastable pitting characteristics of aluminium alloys measured using current transients during potentiostatic polarisation, *Electrochim. Acta.* 66 (2012) 245–254. doi:10.1016/j.electacta.2012.01.090.
- [107] J. Soltis, Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review, *Corros. Sci.* 90 (2015) 5–22. doi:10.1016/j.corsci.2014.10.006.
- [108] M. G. Alvarez, J. R. Galvele, Pitting Corrosion, in: B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, T. Richardson, D. Scantlebury, H. Stott (Eds.), *Shreir's Corros. Vol 2*, Elsevier Science, Manchester UK, 2010: pp. 772–800.
- [109] A. D. Keitelman, S. M. Gravano, J. R. Galvele, Localized acidification as the cause of passivity breakdown of high purity zinc, *Corros. Sci.* 24 (1984) 535–545. doi:10.1016/0010-938X(84)90035-0.
- [110] W. J. Rudd, J. C. Scully, The function of the repassivation process in the inhibition of pitting corrosion on aluminium, *Corros. Sci.* 20 (1980) 611–631.
- [111] R. Antaño-López, M. Keddam, M. Turmine, V. Vivier, The Impedance Response of a Passive Film Revisited by a Double Modulation Technique, *ChemElectroChem.* 6 (2018) 202–210. doi:10.1002/celec.201800737.
- [112] L. Young, *Anodic Oxide Films.*, Acad. Press. New York. (1961) 150.
- [113] V. A. Myamlin, Y. V. Pleskov, Differential capacitance, in *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New York., (1967) 55–63.
- [114] W. P. Gomes, D. Vanmaekelbergh, Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: Review and recent developments, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 967–973. doi:10.1016/0013-4686(95)00427-0.
- [115] M. Keddam, J. F. Lizée, C. D. Pallota, H. Takenouti, Electrochemical Behavior of Passive Iron in Acid Medium, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1984) 2016. doi:10.1149/1.2116010.
- [116] P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary

Metal Oxides, 1972.

- [117] M. Schönleber, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests, *Electrochem. Acta.* (2014) 20–27. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.034.
- [118] B. A. Boukamp, A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1885–1894. doi:10.1149/1.2044210.
- [119] M. Schönleber, E. Ivers-Tiffée, Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis, *Electrochem. Commun.* 58 (2015) 15–19. doi:https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.05.018.
- [120] <https://www.iam.kit.edu/wet/english/Lin-KK.php>
- [121] D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, Kramers-Kronig Transformation of Constant Phase Impedances, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 515–517. doi:10.1149/1.2086490.

ANEXOS

ANEXO A Cinética de corrosión a largo plazo de las aleaciones AA6061, AA5052, AA5083 y de Al5N.

Secuencia de cálculo para el error absoluto en los valores de $\Delta W/A$:

Datos iniciales:

w_1 : peso inicial de la probeta

w_2 : peso final de la probeta

$\Delta w_1 = \Delta w_2 = 1 \cdot 10^{-5}$ g (Error de la balanza)

a : ancho de la probeta

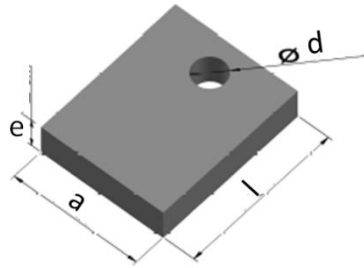
l : longitud de la probeta

e : espesor de la probeta

r_{ag} : radio del agujero

$\Delta l = 5 \cdot 10^{-3}$ mm (Error del calibre)

$\Delta(\Delta W) = \Delta w_1 + \Delta w_2 = 1 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-5}$ g



Esquema probeta utilizada para los ensayos de cinética

Área total de la probeta:

$$A_T = 2 \left[(l \cdot a + l \cdot e + a \cdot e) + \pi (r_{ag} \cdot e - r_{ag}^2) \right]$$

Error absoluto del Área:

$$\Delta(A_T) = \Delta l \cdot [4 \cdot (l + a + e) + 6\pi \cdot r_{ag} + 2\pi \cdot e]$$

Aumento de peso por unidad de área:

$$\frac{\Delta W}{A_T} = \frac{w_2 - w_1}{A_T}$$

Error absoluto en $\Delta W/A$:

$$\Delta\left(\frac{\Delta W}{A_T}\right) = \frac{\Delta(\Delta W) \cdot A_T + \Delta W \cdot \Delta(A_T)}{A_T^2}$$

Para cada probeta y cada tiempo de inmersión, el resultado de Aumento de peso/Área se expresa como:

$$\frac{\Delta W}{A_T} \pm \Delta\left(\frac{\Delta W}{A_T}\right)$$

Resultados de los análisis químicos en las soluciones utilizadas en los ensayos de inmersión de AA6061, AA5083 y AA5052 (orientación en **vertical**). Valores en $\mu\text{g l}^{-1}$ (ppb). (NA: no analizado).

		Tiempo de inmersión					Blancos
		1 mes	4 meses	7 meses	14,5 meses	20 meses	
		Valores en $\mu\text{g l}^{-1}$ (ppb)					
Agua alta pureza	Al	31±2	25±2	47±3	53±8	41	3
	Mg	53±3	127±6	176±9	250±25	333	3
	Fe	13±1	<1	<1	18±1	12	12
	Si	20±1	22±3	11±1	70±4	69	5
	Cu	5	<1	<1	0,4	NA	3
	Cr	<0,5	<0,5	<0,1	0,2	NA	<1
	Mn	3	3	5	10±1	NA	<1
NaCl 0,001M	Al	60±3	32	40±2	324±16	292	2
	Mg	51±3	90±6	131±7	157±8	292	2
	Fe	28±1	25	6	16±1	47	10±1
	Si	29±1	22±3	19±1	102±5	54	23±5
	Cu	7	<1	<1	8	NA	2
	Cr	0,5	0,5	0,4	2	NA	<1
	Mn	4	3	5	11±1	NA	<1
Solución reguladora fosfato	Al	60±3	55±4	49±2	146±7	87	12±1
	Mg	73±4	46±4	116±6	53±3	38	11±1
	Fe	6	5	7	29±1	18	6
	Si	36±2	27±3	57±3	208±10	55	35±6
	Cu	9	<1	29±1	9	NA	22±1
	Cr	2	0,5	0,5	2	NA	3
	Mn	2	3	3	4	NA	2

Resultados de los análisis químicos en las soluciones utilizadas en los ensayos de inmersión de Al5N (orientación en **vertical**). Valores en $\mu\text{g l}^{-1}$ (ppb).

		Tiempo de inmersión					Blancos
		1 mes	4 meses	7 meses	14,5 meses	20 meses	
		Valores en $\mu\text{g l}^{-1}$ (ppb)					
Agua alta pureza	Al	14±3	21	22	12	31	3
NaCl 0,001M	Al	107±8	125±9	248	402	502	2

Anexo B: Demostración de la igualdad de los circuitos eléctricos equivalentes planteados para el ajuste de las medidas de EIS.

En este anexo se va a demostrar matemáticamente que los circuitos de la Fig. B.1 son indistinguibles. Desde el punto de vista eléctrico entonces hay que demostrar que es válida la siguiente igualdad para todas las frecuencias:

$$Z(\omega) = R_A + \frac{1}{\frac{1}{(j\omega)^{\alpha_L} Y_L} + \frac{1}{R_B}} = \frac{1}{\frac{1}{R_B'} + \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_L'} Y_L' + R_A'}} \quad \forall \omega \quad (\text{B.1})$$

Las condiciones de transformación entre los conjuntos de parámetros $\{R_A, R_B, Y_L, \alpha_L\}$, y $\{R_A', R_B', Y_L', \alpha_L'\}$ se pueden obtener de cuatro condiciones. Para $\omega \rightarrow 0$ se tiene la primera condición de extremo, o sea:

$$R_A = \frac{R_A' R_B'}{R_A' + R_B'} \quad (\text{B.2})$$

Para $\omega \rightarrow \infty$ se tiene la segunda condición de extremo:

$$R_A + R_B = R_B' \quad (\text{B.3})$$

La tercera condición se obtiene de igualar las frecuencias angulares (ω_{\max} y ω_{\max}') que se obtienen de igualar a cero las derivadas con respecto a ω de las partes imaginarias, que deben ser iguales para ambos circuitos, o sea:

$$\frac{d \text{Im}(Z)}{d\omega} = \frac{d \text{Im}(Z')}{d\omega} = 0 \quad (\text{B.4})$$

Para la parte imaginaria de Z y Z' se obtiene que:

$$\omega_{\max} = \alpha_L \sqrt{\frac{R_B}{Y_L}} \quad \text{y} \quad \omega_{\max}' = \alpha_L' \sqrt{\frac{R_A' + R_B'}{Y_L'}} \quad (\text{B.5})$$

Para que el resultado tenga un sentido físico, por un problema dimensional, se debe cumplir como cuarta condición que:

$$\alpha_L = \alpha_L' \quad (\text{B.6})$$

Y por lo tanto:

$$Y_L = Y_L' \frac{R_B}{R_A' + R_B'} \quad (\text{B.7})$$

A partir de las ecs. B.2, B.3 y B.7 se tiene que:

$$R_A = R'_A \frac{R'_B}{R'_A + R'_B}, R_B = R'_B \frac{R'_A}{R'_A + R'_B} \text{ y } Y_L = Y'_L \left(\frac{R'_B}{R'_A + R'_B} \right)^2 \quad (\text{B.8})$$

Y las transformaciones inversas:

$$R'_A = R_A \frac{R_A + R_B}{R_B}, R'_B = R_A + R_B \text{ y } Y'_L = Y_L \left(\frac{R_A + R_B}{R_B} \right)^2 \quad (\text{B.9})$$

Por lo tanto, se tiene:

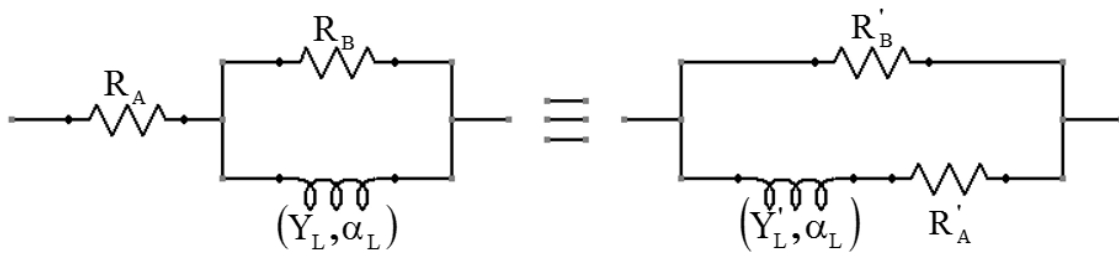


Fig. B.1. Circuitos equivalentes inductivos.