

ALEACIONES Al-Cu: ESTRUCTURAS DE SOLIDIFICACIÓN Y COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO

Al-Cu ALLOYS: SOLIDIFICATION STRUCTURES AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR

A. S. Román², **C. M. Mendez**^{1,2}, **A. E. Ares**^{1,2}

¹ CONICET

²Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) - Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - Universidad Nacional de Misiones (UNaM) - Félix de Azara 1552. 3300 Posadas, Misiones, Argentina.

aares@fceqyn.unam.edu.ar

Recibido: 23/11/2013; Aceptado: 18/07/2014

El objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones Al-1%Cu, Al-4,5%Cu y Al-15%Cu. Se evaluaron las propiedades de acuerdo al tipo de estructura (columnar C, equiaxial E o con transición de columnar a equiaxial TCE) y a la composición. Se realizaron medidas de polarización potenciodinámicas cíclicas y ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, en solución de NaCl al 3% y a temperatura ambiente. No se evidenció una correlación directa entre la estructura y la resistencia a la corrosión. En las observaciones microscópicas se evidenció corrosión localizada en la zona dendrítica. Se considera que las zonas ricas en cobre actúan como cátodo, aumentando la disolución del aluminio. Se obtuvieron diagramas de impedancia al potencial de corrosión y se simuló mediante un modelo de circuito equivalente, observándose que los valores de las resistencias disminuyen a medida que aumenta el contenido de cobre en la aleación.

Palabras Claves: Aluminio, Cobre, resistencia a la corrosión, espectroscopia de impedancia electroquímica.

The aim of this work is to study the corrosion behavior of Al-1wt.%Cu, Al-4,5wt.%Cu and Al-15wt.%Cu alloys. According to the type of structure (columnar C, equiaxed E or columnar to equiaxed (CET)) and composition the properties were evaluated. Cyclic potentiodynamic polarization measurements and Electrochemical Impedance Spectroscopy were performed in solution of 3% NaCl at room temperature. A direct correlation between the structure and the corrosion resistance was not evidenced. During microscopic observations, localized corrosion in the dendritic zones was evident. It is considered that copper rich zones were acting as the cathode, increasing the dissolution of aluminum. Impedance plots were obtained and the corrosion potential is simulated by an equivalent circuit model, it was observed that the resistance values decrease with increasing copper content in the alloy.

Keywords: Aluminum, Copper, corrosion resistance, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

I. INTRODUCCIÓN

El aluminio y sus aleaciones se caracterizan por tener una baja densidad ($2,7 \text{ g/cm}^3$), alta conductividad eléctrica y térmica, y buena resistencia a la corrosión en determinados medios como el atmosférico [1]. Cuando se encuentra expuesto al aire o a medios acuosos, forma espontáneamente películas de óxido protector [2]. La resistencia mecánica se consigue por aleación. Sin embargo, estos procesos generalmente disminuyen la resistencia a la corrosión. Las aleaciones comerciales de aluminio suelen contener Cu, Mn, Mg, Si, Zn y Li en proporciones variables entre el 0.1 y el 5 %. Estas aleaciones son muy utilizadas en componentes de medios de transporte debido al ahorro de combustible que conlleva la disminución de peso con prestaciones de seguridad similares [1]. Los factores metalúrgicos que pueden afectar a la corrosión en una aleación incluyen: la cristalografía, el tamaño, la forma y la heterogeneidad del grano, las impurezas, las inclusiones y las tensiones residuales debido al trabajado en frío [3].

Como fue mencionado por Campbell [4] cuando el metal solidifica, las regiones centrales del líquido que pueden formar puntos calientes, pueden causar contracciones locales que luego posiblemente toman la forma de poros, mostrando la existencia de los bifilms. Para evitar este inconveniente, es necesario utilizar un bloque frío (un bloque de metal enfriado que forma parte de la base del molde). La solidificación direccional se refiere al proceso de alimentación controlada del metal fundido en un molde, a temperatura controlada, para producir una pieza que esté libre de defectos, llamados defectos de contracción (shrinkage). Mediante el control de la velocidad de flujo en la alimentación de metal fundido y la introducción de variaciones térmicas en el molde, los defectos de contracción pueden ser eliminados, debido a que el metal líquido, naturalmente se escurrirá en estas zonas profundas. Mediante este proceso es posible obtener el fenómeno de la transición de estructura columnar-a-equiaxial [5].

Las aleaciones Al-Cu actualmente han adquirido importancia tecnológica, encontrando numerosas aplicaciones en la industria. Galvele y col. [6] señalan que la presencia de pares Al-Cu produce un efecto nocivo sobre el comportamiento del aluminio en soluciones conteniendo cloruros. Osorio y col. [7] estudiaron el efecto de la presencia de materiales intermetálicos en las aleaciones Al-4,5% Cu, y concluyeron que las partículas de Al_2Cu son más susceptibles a sufrir corrosión que el aluminio puro. Conclusiones similares fueron presentadas por Ares y col. [3] al estudiar aleaciones binarias base aluminio.

En el presente trabajo se caracteriza la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu solidificadas direccionalmente, en función de la composición y estructura de las mismas, de NaCl al 3%, a temperatura ambiente, mediante técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica cíclica y de

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), complementadas con el estudio de las estructuras.

II. METODOLOGÍA

Para el análisis de la resistencia a la corrosión, se trabajó con probetas de Al-1%Cu, Al-4,5%Cu y Al-15%Cu, obtenidas por solidificación direccional ascendente en un horno cilíndrico a resistencia, de disposición vertical. Se realizó el revelado de la macroestructura para identificar las zonas de los diferentes tipos de granos. Para ello se desbastaron las probetas utilizando papeles de CSi desde granulometría #60 hasta #1200, y para el ataque químico se emplearon dos soluciones: para las probetas con contenido de cobre menor al 10% se empleó una solución de 15 ml HF; 4,5 ml HNO_3 ; 9 ml HCl y 271,5 ml H_2O ; y para el caso de la probeta con 15% de cobre se utilizó una solución de 320 ml HCl; 160 ml HNO_3 y 20 ml HF.

De esta manera fue posible identificar en cada una de ellas, a través de observación visual una zona columnar, una zona de TCE (con la presencia de granos columnares y equiaxiales) y una zona equiaxial.

Para el análisis de las microestructuras, las probetas se lijaron nuevamente con papeles de CSi hasta granulometría #1200 y fueron pulidas con alúmina de 0,3 micrones hasta un acabado especular. Luego, se realizó un ataque químico a temperatura ambiente con una solución de 2,5 ml HNO_3 ; 1,5 ml HCl; 1 ml HF y 95 ml H_2O , durante diferentes períodos de tiempo, dependiendo de la composición de la probeta y hasta alcanzar el revelado de la microestructura (5 seg. para Al-1%Cu; 15 seg. para Al-4,5%Cu y 35 seg. para Al-15%Cu). En la Figura 1 se muestra la macrografía y las micrografías de cada una de las zonas de la probeta de Al-4,5%Cu.

Empleando un microscopio óptico (MO) y con la ayuda del programa de procesamiento de imágenes TSVIEW, se obtuvieron los valores de los espaciamentos dendríticos secundarios, λ_2 , en cada una de las muestras.

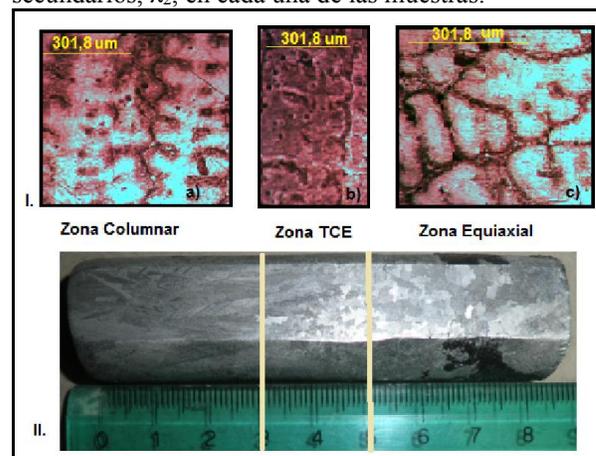


Figura.1. I. Micrografías obtenidas de Al-4,5%Cu.

a) Zona Columnar, b) Zona de Transición, c) Zona Equiaxial.

II. Macrografía obtenida de Al-4,5%Cu.

Para obtener los electrodos de trabajo de cada una de las zonas de cada probeta, estas se cortaron

longitudinalmente y se desbastaron empleando papeles de CSI de granulometría creciente hasta #1200. Luego, las muestras se lavaron con agua desmineralizada y se secaron con flujo natural de aire

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica cíclica, siguiendo la Norma G61 -86, empleando un potenciostato modelo M7 L.Y.P. Electrónica Argentina®. Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos de vidrio Pyrex® (ASTM G-5), con una lámina de platino como contraelectrodo y con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). Como electrolito se empleó una solución de NaCl al 3% de pH igual a 5 a temperatura ambiente de la que previamente se removió el oxígeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos.

Al finalizar dichas experiencias, los electrodos de trabajo fueron examinados mediante microscopio óptico metalográfico Nikon® para visualizar los efectos de la corrosión.

El barrido de la curva de polarización se inició desde un potencial 300 mV por debajo del potencial de circuito abierto de cada electrodo, en un sentido anódico, a una velocidad de 0,16 m/s. Cuando se alcanzaron valores de corriente de 100 mA/cm² se invirtió el sentido, continuando hasta alcanzar nuevamente el potencial de corrosión o hasta cerrar el ciclo de histéresis

Las medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se realizaron mediante un EIS Gamry Instrument, en combinación con un potenciostato. Esta técnica permite obtener un espectro de impedancias que puede ser interpretado a través de circuitos eléctricos equivalentes [8].

Se trabajó con una amplitud de potencial de 10 mV/s, alrededor del potencial de circuito abierto, con un período inicial de estabilización del sistema de 600 segundos, empleando el mismo electrolito utilizado para las medidas de polarización.

Para el ajuste de los resultados se utilizó el método de mínimos cuadrados no lineales diseñado por Bouckamp [9].

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Medición del espaciamiento dendrítico secundario

Los espaciamentos dendríticos secundarios obtenidos a partir de las micrografías fueron graficados como una función de la distancia desde la base de la probeta (Figura 2). En la Tabla 1 se presentan los valores medios obtenidos de λ_2 para cada una de las aleaciones en cada una de las zonas. Se encontró que λ_2 aumenta con la distancia desde la base, esto es desde la zona columnar a la equiaxial, y disminuye al aumentar el contenido de cobre en la aleación. Estos resultados son coincidentes con los presentados por otros autores [3 y 5].

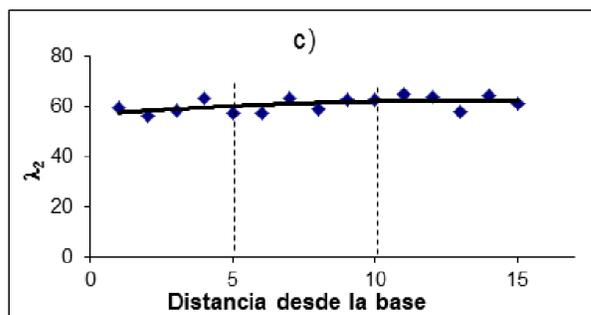
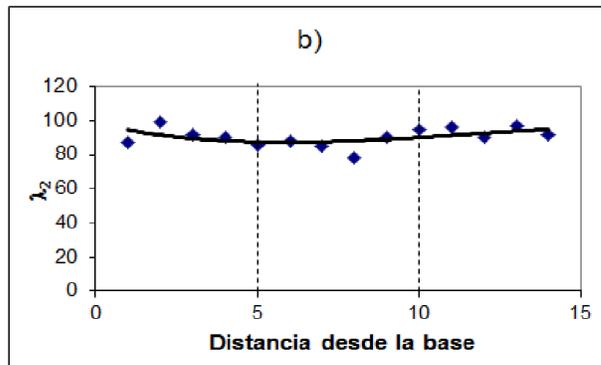
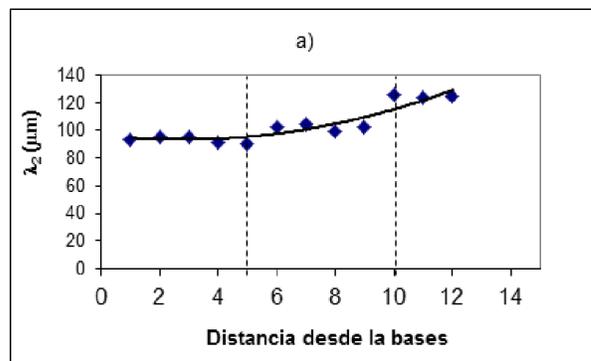


Figura 2. Variación del espaciamiento dendrítico secundario en función de la distancia desde la base. a) Al-1%Cu, b) Al-4,5%Cu, c) Al-15%Cu.

Tabla 1. Valores Medios de λ_2 , en cada una de las zonas, de las probetas trabajadas (μm).

Zona de la Probeta	Al-1%Cu	Al-4,5%Cu	Al-15%Cu
Columnar	93,23	90,89	59,04
TCE	102,46	85,35	61,21
Equiaxial	124,78	93,74	62,50

Medidas de Polarización potenciodinámica cíclica

En la Figura 3 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclica obtenidas para cada una de las zonas de las tres aleaciones trabajadas.

En la gráfica a) puede verse las curvas obtenidas para la aleación Al-1%Cu. Se observa que las probetas correspondientes a las tres zonas presentaron una zona de

pasivación, donde las corrientes se mantuvieron en valores bajos y prácticamente constantes en un intervalo de 100 mV. A partir de allí, se observa un rápido incremento de la corriente y una rápida disolución del metal. El potencial de picado (E_p) más alto: -707 mV se presentó para la zona columnar. Para las zonas columnar y equiaxial los valores de (E_p) medidos fueron muy próximos (-731 mV y -733 mV, respectivamente).

En la gráfica b) correspondiente a la aleación Al-4,5%Cu, la pasivación se presentó solamente en la zona TCE. El E_p observado fue -672,6 mV. En las zonas columnar y equiaxial, el aumento de la velocidad de disolución de la probeta se inició inmediatamente después de alcanzar el potencial de corrosión E_c .

Las curvas obtenidas para la aleación Al-15%Cu se muestran en la Figura 6, c). En las zonas columnar y equiaxial se observa pasivación. Para el caso de la zona equiaxial, los valores de corrientes se mantienen relativamente constantes en valores más bajos, lo que posiblemente indique la formación de una capa pasiva más protectora. El E_p correspondiente fue -703,6 mV, mientras que para la zona columnar el E_p fue -643,5 mV. Se considera que las variaciones en los parámetros de polarización podrían deberse a cambios locales de composición ocasionados por la macrosegregación presente. En la Tabla 2 se muestran los valores de los potenciales de corrosión para las tres aleaciones trabajadas.

Al evaluar la relación entre el contenido de cobre en las aleaciones y los potenciales de corrosión E_c , se encontró que los mayores valores de E_c se presentaron para las zonas columnar y equiaxial de la aleación Al-4,5%Cu. Esta composición es la más próxima a las aleaciones comerciales de Al-Cu. Así también, la probeta de Al-1%Cu presentó los valores más bajos de E_c . En el caso de la zona de transición se observó que el potencial de corrosión aumenta al incrementarse el contenido de cobre en la aleación.

Estos resultados son consistentes con las observaciones de que las zonas columnares de las muestras están libres de la presencia de la contracción y por lo tanto bifilms [4] y en las zonas TCE y zonas equiaxiales puede ocurrir la contracción final del proceso de solidificación.

La observación microscópica de las probetas ensayadas (Figuras 4, 5 y 6) denotó que las zonas más afectadas por la corrosión localizada coinciden con las zonas dendríticas. Esto puede indicar que la presencia del intermetálico Al_2Cu en la región interdendrítica estaría favoreciendo la disolución de la matriz metálica. Lo expuesto concuerda con lo que reporta la literatura para el mismo sistema [1-3,5].

En las Figuras 4, 5 y 6 se presentan las fotografías obtenidas mediante microscopio óptico y las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de la zona columnar de las probetas de Al-1%Cu, Al-4,5%Cu y Al-15%Cu, respectivamente, luego de efectuada la medida de polarización potenciodinámica.

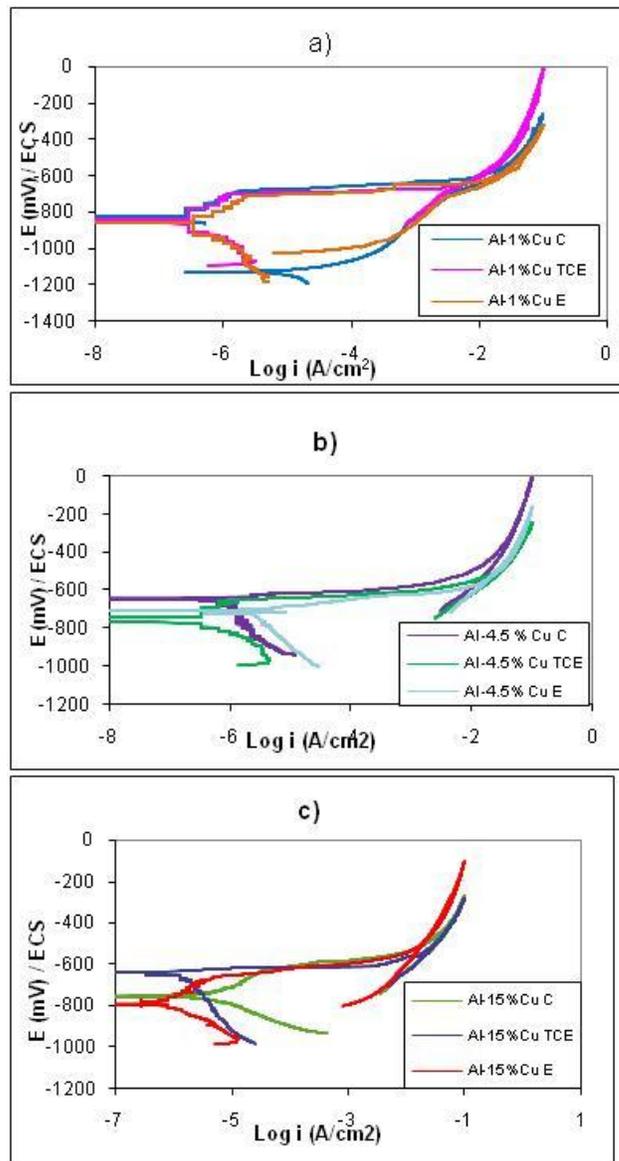


Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámica cíclica. a) Al-1%Cu, b) Al-4,5%Cu, c) Al-15%Cu.

Tabla 2. Potenciales de Corrosión de las probetas trabajadas

	Potencial de Corrosión E_c (mV)		
	C	TCE	E
Al-1%Cu	-820	-833	-854
Al-4,5%Cu	-645	-744	-707
Al-15%Cu	-698	-639	-793

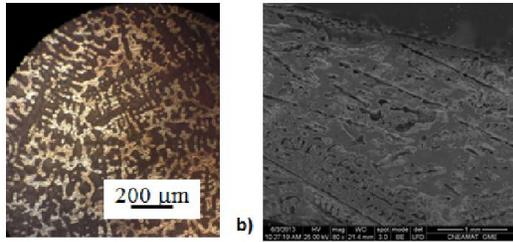


Figura 5. a) Fotografía obtenida mediante microscopio óptico de Al-4,5%Cu C. b) Micrografía obtenida mediante microscopio electrónico de barrido de Al-4,5%Cu

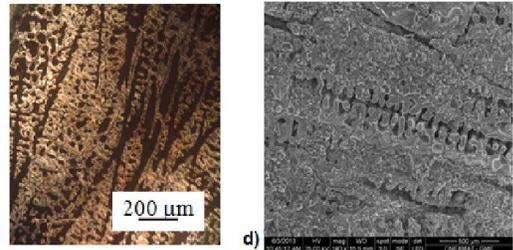


Figura 5. a) Fotografía obtenida mediante microscopio óptico de Al-4,5%Cu C. b) Micrografía obtenida mediante microscopio electrónico de barrido de Al-4,5%Cu.

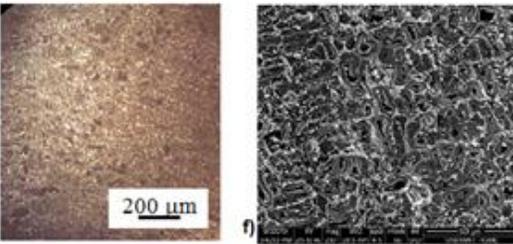


Figura 6. a) Fotografía obtenida mediante microscopio óptico de Al-15%Cu C. b) Micrografía obtenida mediante microscopio electrónico de barrido de Al-15%Cu C

Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En la Figura 7 se presentan los diagramas de Nyquist experimentales y las curvas del ajuste obtenidas, para las aleaciones Al-1%Cu, Al-4,5%Cu y Al-15%Cu.

Las respuestas de impedancia obtenidas para la aleación Al-1%Cu y para la probeta correspondiente a la zona TCE de la aleación Al-15%Cu se utilizó el circuito equivalente que se muestra en la Figura 8. a). Para el caso de la aleación Al-4,5%Cu y las zonas C y E de la aleación Al-15%Cu, se utilizó el modelo que se presenta en la Figura 8.b). Este representa la respuesta de un electrodo cubierto por una película porosa. Las concentraciones dentro del poro difieren de las concentraciones en el seno de la solución [9].

R_{Ω} , corresponde a la resistencia del electrolito, R_1 corresponde a la resistencia a la transferencia de carga que acompaña a la doble capa y R_2 es una resistencia

asociada a óxidos porosos. Dado que los valores de n_1 son próximos a 0,8 puede atribuirse este elemento de fase constante, CPE_1 a la capacidad de la doble capa. CPE_2 , correspondería a capacidades de óxidos porosos.

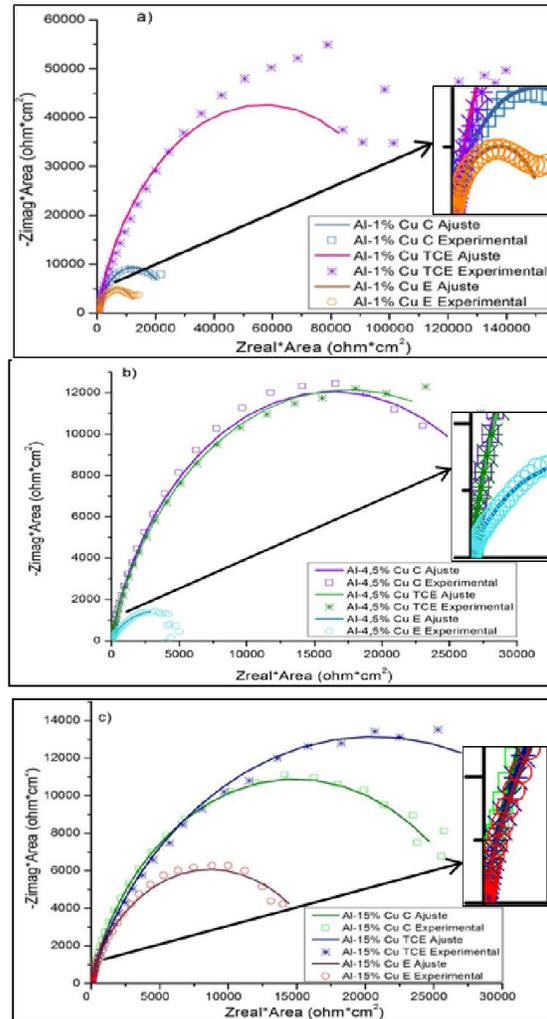


Figura 7. Diagramas de Nyquist a) Al-1%Cu. b) Al-4,5%Cu. c) Al-15%Cu.

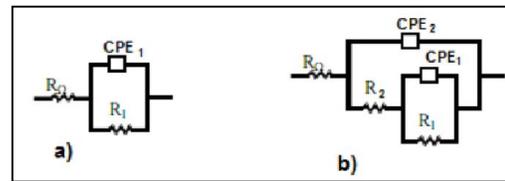


Figura 8. Circuitos equivalentes para el ajuste de los datos experimentales. a) Circuito para Al-1%Cu y para la zona TCE de Al-15%Cu. b) Circuito para Al-4,5%Cu y para las zonas C y E de Al-15%Cu.

Los parámetros del ajuste de Impedancia para las tres aleaciones trabajadas se presentan en la Tabla 3.

Comparando los valores del ajuste correspondiente a las distintas zonas para una dada composición de la probeta, se encontró que la zona la zona TCE presenta los mayores valores para la resistencia a la transferencia de

carga R_1 , mientras que la zona E presenta los menores valores para la misma resistencia, en las tres aleaciones

trabajadas.

Tabla 3. Parámetros del Ajuste de Impedancia.

	Zona	Área (cm ²)	R_Ω (Ω *cm ²)	CPE ₁ (Ω /cm ²)	n_1	R_1 (Ω *cm ²)	R_2 (Ω *cm ²)	CPE ₂ (Ω /cm ²)	n_2	Circuito
Al-1% Cu	C	1.30	6.77	7.0E-05	0.82	25090	-	-	-	Fig.8.a)
	TCE	0.64	3.69	2.6E-05	0.82	113920	-	-	-	Fig.8.a)
	E	0.54	4.03	6.8E-05	0.80	13986	-	-	-	Fig.8.a)
Al -4,5% Cu	C	0.60	4.93	5.8E-06	1.00	33420	47.3	2.4E-07	1.00	Fig. 8.b)
	TCE	0.42	3.99	1.8E-05	0.53	33642	3826.2	2.2E-05	0.88	Fig. 8.b)
	E	0.40	1.89	1.8E-04	0.51	6400	12.4	6.6E-06	0.99	Fig. 8.b)
Al-15% Cu	C	0.72	4.77	1.5E-05	0.75	30168	5.53E+01	2.6E-06	1	Fig.8.b)
	TCE	0.69	5.36	2.7E-05	0.84	43900	-	-	-	Fig.8.a)
	E	0.72	5.58	1.5E-05	0.69	17928	6.59E+01	2.5E-06	1	Fig.8.b)

IV. CONCLUSIONES

De las medidas del espaciamiento dendrítico secundario se concluye que este disminuye al aumentar el contenido de cobre en las aleaciones, es decir, se evidencia un crecimiento de la región interdendrítica.

La evaluación de los parámetros electroquímicos no indicó una relación entre la estructura de las aleaciones y la resistencia a la corrosión. Sin embargo, las observaciones microscópicas demuestran que la región interdendrítica, rica en cobre, actúa como cátodo favoreciendo la disolución de la matriz metálica constituida principalmente por aluminio.

La presencia de zonas pasivas en las curvas de polarización y los elevados valores de resistencias en los circuitos del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica, se puede concluir que las aleaciones Al-Cu presentan buena resistencia a la corrosión, siendo la más noble, la de menor contenido de cobre.

El análisis de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica revela que, en general, para cada una de las composiciones de las aleaciones, la zona equiaxial presenta los menores valores de resistencias.

V. REREFENCIAS

- 1- Alicia E. Ares, Liliana M. Gassa, Carlos E. Schvezov, Sergio F. Gueijman, Relationship Between Structure and Properties of Al-Cu Alloys, Shape Casting: The 4^o International Symposium, Murat Tiryakioglu, John Campbell and Paul Crepeau Editors (2011) 207-214.
- 2- ASM International, "ASM Handbook", Vol. 9, Metallography and Microstructures; 2004, George F. Vander Voort. ASM International.
- 3- A. E. Ares, L. M. Gassa, C. M. Mendez, Carlos E. Schvezov, "Corrosión electroquímica de las aleaciones

Al-Cu en solución de cloruro de sodio"; Anales SAM/CONAMET, 2011, 11^o Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales – SAM/CONAMET 2011. Rosario, Argentina, 18 al 21 de Octubre de 2011. Código: 267-766. Anales editados en la página web: <http://www.ifirconicet.gov.ar/SAM-CONAMET2011/documentos/topico6/224-927-1-SP.pdf> © 2011

4- J. Campbell, Complete Casting Handbook, (Elsevier Ltd., 2011), 1013-1018.

5- A.E. Ares, S.F. Gueijman, C.E. Schvezov, "An experimental investigation of the columnar-to-equiaxed grain transition in aluminum hypoeutectic and eutectic alloys", Journal of crystal Growth, 312 (2010), 2154-2170.

6- Galvele J.R, Duffo G.S, "Degradación de materiales I: Corrosión"; 2003, Jorge Baudino Ediciones.

7- W.R. Osório, J.E. Spinelli, I.L. Ferreira, A. Garcia, "The rol of macrosegregation and of dendritic array spacings on the electrochemical behavior of an Al-4.5wt%Cu alloy"; ElectrochimicaActa, Vol. 52 (2007), p.3265-3273.

8- J.M. Flores, R.D. Romero, J. G LLongueras, "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Notas". Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM.

9- Esteban, M. Lowry, M.E. Orazem, Correction of experimental data for the ohmic potential drop corresponding to a secondary current distribution on a disk electrode, in: L.L. Scribner, S.R. Taylor (Eds.), The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests, ASTM STP, 1056, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990, pp.