

Primeras etapas de corrosión de metales en agua de mar artificial: III. Aluminio

David L. López-Aguilar¹, Lucien Veleva², Gloria I. Bolio-López¹,
Daniel A. López-Sauri²

¹ Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Popular de la Chontalpa, Cárdenas, Tabasco, México; gloriaivette.bolio@upch.edu.mx

² Departamento de Física Aplicada, Laboratorio de Físicoquímica, CINVESTAV- Unidad Mérida, Yucatán, México; veleva@mda.cinvestav.mx

Recibido: 05-11-2013

Aceptado: 03-12-2013

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado las primeras etapas del proceso de corrosión del aluminio sumergido en agua de mar artificial, y por lo tanto, en ausencia de incrustaciones de "bio-fouling marino" en la superficie del metal. Muestras planas de aluminio electrolítico preparadas según la norma internacional ASTM G1 (2003) fueron sumergidas por cuatro meses en agua de mar artificial preparado según la norma ASTM D1141 (2008). La velocidad de corrosión de Al calculada mediante fórmulas establecidas (Raichev *et al.*, 2009:28) fue aproximadamente doble (4.18 g m^{-2}) en el segundo mes que del primer mes (2.85 g m^{-2}), alcanzando un valor final de 4.35 g m^{-2} . El proceso de corrosión fue acompañado por liberación (*runoff*) de iones de Al^{+3} (3×10^{-3} a $3.0 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2}$). El potencial de corrosión durante los primeros dos meses mostró un descenso hacia valor más negativo (-0.76 V vs SCE) con el desarrollo del proceso de corrosión y posteriormente se observó una tendencia a potencial menos negativo ($\approx -0.73 \text{ V}$) debido a los productos de corrosión de Al y/o reparación de la capa pasiva en la superficie del metal. La morfología de la superficie del Al (examinada con SEM) reveló la formación de múltiples picaduras de aproximadamente $20 \mu\text{m}$ de diámetro/longitud debido al ataque de los cloruros del agua de mar artificial. Como producto de corrosión apareció el hidróxido de aluminio, *nordstrandite*, $\text{Al}(\text{OH})_3$. El estudio presenta una comparación del comportamiento corrosivo de Al con la del Cu y acero inoxidable AISI 304 previamente reportados en esta misma revista.

Palabras clave: corrosión acuosa del aluminio; agua de mar artificial; runoff de aluminio.

ABSTRACT

In this research work the first stages of the corrosion process of aluminum immersed in artificial sea water, therefore, in the absence of marine bio-fouling on the steel surface has been studied. Flat samples of aluminum prepared according to the international standard ASTM G1 (2003) were immersed for four months in artificial sea water prepared according to the international standard ASTM D1141 (2008). The corrosion rate of Al calculated by given formulas (Raichev *et al.*, 2009:28) was twice higher after two months of exposure (4.18 g m^{-2}) than that of the first month (2.85 g m^{-2}), reaching a final value of 4.35 g m^{-2} . The corrosion process was accompanied by the release (*runoff*) of Al^{+3} ions of 3×10^{-3} - $3.0 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2}$. The corrosion potential showed a decrease to more negative value (-0.76 V vs SCE) during the first two months of development of the corrosion process, with a subsequent tendency to less negative potential ($\approx -0.73 \text{ V}$), due to the formation of corrosion products and/ or reparation of the passive layer on the metal surface. The morphology of the aluminum surface (examined by SEM) revealed the formation of multiple pits on the Al surface, with a diameter/ length approximately of $20 \mu\text{m}$, as a result of the attack of the artificial sea water aggressive chloride ions. As a corrosion product appeared aluminum hydroxide, *nordstrandite*, $\text{Al}(\text{OH})_3$. The study presents a comparison between the corrosion behavior of Al, Cu and stainless steel AISI 304, previously reported in this journal.

Keywords: aluminum wet corrosion; artificial sea water; runoff of aluminum.

I. INTRODUCCIÓN

La ciencia de los materiales se ha expandido conforme avanzan las tecnologías, por lo que hoy su área de investigación es muy amplia y tiene como un importante objetivo preservar los materiales de su degradación, debido a su interacción fisicoquímica con el medioambiente. Uno de los ambientes reconocidos como extremadamente agresivos para los metales es el agua del mar. El agua de mar es uno de los electrolitos más abundantes en el planeta, ya que cubre más del 70% de la superficie terrestre. Esta agua es altamente agresiva para estructuras metálicas, debido a la presencia de iones cloruros proveniente de diferentes sales iónicas disueltas en ésta y debido a eso ocurre una severa corrosión (Roberge, 2000). Por otro lado, la temperatura y agresividad corrosiva (salinidad, variedad de sales disueltas y microorganismos, etc.) del agua del mar dependen de las latitudes geográficas. Por ejemplo, la temperatura varía desde algunos grados centígrados de los mares nórdicos hasta los 25°C de los mares tropicales (Alu-stok 2013). El mar Caribe (Sureste de México), que forma parte del clima tropical húmedo, con su mayor temperatura anual promedio, acelera el proceso de corrosión de cualquier metal. Una diferencia de 10°C en la temperatura del mar conlleva a un aumento de la velocidad de corrosión del metal de un orden. Además, la temperatura del agua de mar en la superficie puede variar según la estación del año y las latitudes geográficas.

El aluminio es un metal ligero, de alto costo y forma parte de una variedad de artículos, muy utilizados en estructuras metálicas en la industria de construcción, aeronáutica, alimenticia, energética para transporte de electricidad de alto voltaje, intercambiadores de calor (tuberías), estructuras de equipos marinos, medios de comunicación (cables submarinos) y de transporte (barcos), entre otros. Presenta una buena resistencia a la corrosión en medioambientes con pH neutro, en ausencia de iones halógenos. En realidad el aluminio es un metal termodinámicamente activo, con potencial electroquímico muy negativo (- 1.66 V), por lo que al ser producido de su mineral de origen (la boxita, óxido de aluminio) espontáneamente se corroe en la presencia del oxígeno y la humedad (agua). Sin embargo, como producto de la corrosión se forma una capa delgada del óxido/hidróxido de aluminio (unos Angström; 1 Angström = 1×10^{-4} μm), no uniforme en espesor, con poros de tamaño menor que los de las moléculas de agua y de oxígeno, por lo que el metal entra en estado pasivo y su velocidad de corrosión disminuye significativamente (Raichev *et al.* 2009).

Cuando el aluminio es expuesto a ambientes que contienen iones de halógeno, de los cuales el cloruro (Cl⁻) es el agente más corrosivo, la película de óxido de aluminio puede ser destruida (picada), fenómeno conocido como corrosión localizada por picaduras (Wan *et al.*, 2010; Ezuber *et al.*, 2007; Davis, 1999; Luklinka and Castle, 1983; LaQue, 1975). El oxígeno disuelto en el agua de mar, las actividades biológicas, la contaminación específica de algunas regiones, la temperatura, la salinidad y la velocidad de flujo del agua de mar, son unos de los principales factores que determinan la velocidad de corrosión de los materiales y aleaciones sumergidos en este ambiente agresivo (Saleh and Anees, 2005). El pH es habitualmente en el rango de 7.5 a 8.3 y depende mayoritariamente de la cantidad de CO₂ disuelto, que es intercambio entre el agua y la atmósfera. Generalmente los cationes (Ca²⁺, Na⁺ y K⁺), que forman parte del agua de mar, tienen poco efecto en la velocidad de corrosión de los metales, sin embargo, sus aniones (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻) son en su mayoría agentes muy corrosivos e influyen la corrosión por picadura (Roberge, 2000).

Un parámetro adicional, el cual influye al grado de corrosión del metal, es la formación de una película de micro- y macro-organismos, adherida en la superficie del metal, conocida como el fenómeno *bio-fouling* (en inglés) y puede tener un impacto dañino para las estructuras metálicas expuestas en agua del mar (Roberts and Tsamenyi, 2008). Algunos desechos (ácidos orgánicos) de la vida biológica de los microorganismos asentados en la superficie metálica conllevan a la aceleración del proceso de corrosión que en este caso se reconoce como bio-corrosión.

Una manera de separar los impactos de la contaminación biológica (*biofouling*), es enfocarse en el estudio la corrosión debida únicamente al agua de mar, por lo que se acostumbra utilizar como medioambiente el agua de mar artificial (agua de acuario), cuya composición ha sido propuesta por la norma internacional ASTM D1141-98 (2008). Realizando pruebas de laboratorio se pueden determinar varios parámetros electroquímicos que caracterizan el proceso de corrosión y determinan su perfil en las etapas iniciales.

El objetivo de este estudio fue obtener información de las etapas iniciales de la corrosión del aluminio electrolítico, sumergido durante cuatro meses en agua de mar artificial, monitoreando su potencial de corrosión, velocidad de corrosión y los cambios que ocurren en su superficie en el tiempo, utilizando diferentes técnicas de análisis. El estudio de la cinética de su corrosión y los mecanismos que ocurren son de gran interés, por ser el aluminio un metal con propiedades muy valiosas. Asimismo, en este artículo se compara el comportamiento corrosivo de los metales cobre, acero inoxidable AISI 304 y aluminio en agua del mar artificial, que han sido reportados previamente como partes I y II de la publicación, en esta misma revista.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Materiales (objeto de estudio)

Muestras planas (20x20x1 mm) de aluminio grado electrolítico (99.9 % en masa, densidad 2.7 g/cm³), fueron preparadas según la metodología de la norma internacional ASTM G1 (2003), previamente desengrasadas con alcohol etílico y pesadas en balanza analítica (0.001 g), para tomar su masa inicial ($M_{inicial}$). Posteriormente fueron sumergidas por triplicado en 100 ml de agua artificial de mar (a 21-22°C) en recipientes plásticos, sujetadas con un cordel de PVC (ASTM G52, 2000). Los análisis de las muestras de aluminio se realizaron después de su exposición a 1, 2, 3 y 4 meses.

El agua del mar artificial, según la norma ASTM D1141 (2008), contiene en general las siguientes sales (g L⁻¹): 24.53 NaCl; 5.20 MgCl₂; 4.09 Na₂SO₄; 1.16 CaCl₂; 0.695 KCl; 0.201 NaHCO₃; 0.101 KBr; 0.027 H₃BO₃; 0.025 SrCl₂; 0.003 NaF y nitratos de varios metales (Ba, Mn, Cu, Zn, Pb y Ag), cuya concentración es desde 0.0000994 hasta 0.00000049, respectivamente.

2.2 Equipos e instrumentos

Un Potenciostato/galvanostato, "GAMRY Instruments", ZRA serie G750, del Laboratorio de Físicoquímica del CINVESTAV-Mérida, México fue utilizado para el monitoreo del potencial de corrosión E_{corr} a circuito abierto (o.c.p.), sin polarización externa.

La concentración de los iones de aluminio, liberados durante la exposición de las muestras en agua del mar artificial, fue determinada con un Espectrofotómetro HANNA HI 83200 Multiparameter Ion Specific Meter.

Otros equipos e instrumentos del Laboratorio de Microscopia del CINVESTAV-Mérida, México que se utilizaron fueron los siguientes:

- Difractómetro de rayos-X "Siemens D5000 Diffractometer", para la determinación de las fases cristalinas de los productos de corrosión de aluminio.
- Microscopio electrónico de barrido (SEM), Phillips, para el estudio de la morfología (topografía) de las superficies de las muestras de aluminio, analizando el ataque corrosivo provocado por el agua de mar.

2.3 Métodos y técnicas

Velocidad de corrosión y potencial de corrosión

La velocidad promedio mensual de corrosión V_{corr} de las muestras de aluminio fue obtenida al determinar su pérdida de masa después de su exposición en agua de mar. Al ser retiradas, para eliminar los productos de corrosión de su superficie, se les aplicó un decapado químico (5-10 min, a 90°C), en una solución de 50 ml de ácido fosfórico y 20 g/l de trióxido de cromo perfectamente mezclados según la metodología de la norma ISO 8407 (1991). Así decapadas fueron pesadas y determinada su masa final (M_{final}). La velocidad mensual de corrosión V_{corr} e índice de penetración P (disminución del espesor de la placa) se calcularon mediante las fórmulas (1) y (2) (Raichev *et al.*, 2009:28):

$$V_{corr} = (M_{inicial} - M_{final})/A \quad (1)$$

donde: $M_{inicial}$ y M_{final} son las masas, inicial y final de las placas de ensayo; A - el área efectiva de cada placa metálica en exposición (m^2);

$$P = V_{corr}/\rho_{aluminio} \quad (2)$$

donde: $\rho_{aluminio}$ es la densidad del aluminio (2.7 gcm^{-3}).

El potencial de corrosión E_{corr} fue registrado a circuito abierto (*open circuit potential*, o.c.p, en inglés) utilizando como electrodo de trabajo una de las muestras de aluminio y como electrodo de referencia electrodo de calomel saturado (SCE). Alambre de Pt fue el electrodo auxiliar, en la así formada celda electroquímica.

Análisis superficial de las muestras de aluminio

Las fases cristalinas de los productos de corrosión del aluminio se evaluaron con la técnica de difracción de rayos-X (XRD), con el método de haz rasante.

La morfología (topografía) del ataque corrosivo en las superficies de las muestras corroídas de aluminio fue evaluada a base de las imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM), "Phillips", del Laboratorio de Microscopia del CINVESTAV-Mérida, México.

Medición de parámetros hidroquímicos del agua de mar

Durante la exposición de las muestras de aluminio en el agua del mar, mensualmente fue medido el valor del pH del agua, así mismo la concentración de los iones de Al liberados del metal, por medio de la técnica de espectrofotometría.

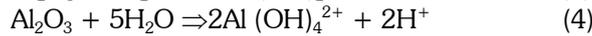
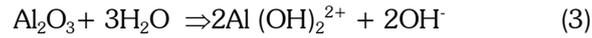
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 El proceso de corrosión del aluminio en el agua de mar artificial

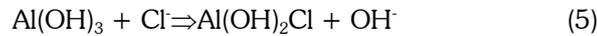
Tres capas han sido identificadas en la superficie del aluminio formadas durante el proceso de corrosión en condiciones atmosféricas: la primera capa está formado por su óxido nativo (Al_2O_3) del mineral de su origen; la segunda es una capa de óxido-hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ (que es la forma mineral más estable del aluminio, también llamada *nordstrandita*) y la última es la capa de electrolito (capa acuosa o humedad) (Elola *et al.*, 1992). Las evidencias de ensayos llevados en laboratorio sugieren que una superficie de aluminio corroyéndose tiene una variedad de sitios de adsorción con diferentes actividades, y que solamente una minoría de estos sitios son activos para la corrosión por picaduras (*pitting corrosion*, en inglés) (Brown *et al.*, 1993). Es obvio que una descripción electroquímica completa de la corrosión de aluminio expuesto en una solución electrolítica del mar, cuya composición iónica es muy variada será una tarea difícil, que involucra las interacciones de un número grande de especies activas (iónicas) y neutras. Hay evidencia basada en la observación de que las fronteras de granos del metal actúan como sitios catódicos, con respecto al volumen de aluminio de alta pureza que actúa como múltiples ánodos durante la corrosión en presencia de la capa de electrolito (agua del mar), formando así pequeños puntos localizados de corrosión conocidos como *picaduras* (Brown *et al.*, 1993). Estos son los sitios donde la capa pasiva (protectora) ha sido penetrada y de esta manera destruida por los agentes corrosivos (iones de cloro y gases como oxígeno, por ejemplo), que previamente se han adsorbido en la superficie de la capa pasiva de aluminio. La adsorción de iones agresivos inicia sobre la superficie de óxido pasivante del aluminio y estos hacen que mejore la catálisis de la transferencia de cationes metálicos de la estructura cristalina del metal (aluminio) a través de la capa pasiva del óxido hacia el electrolito; es decir, un aumento en la velocidad de corrosión del metal (Strehblow, 2004). Según este autor, la formación de picaduras en la superficie pasivada del aluminio es un proceso complejo con una secuencia de pasos generalmente clasificados así: procesos que conducen a la ruptura de la pasividad

del metal (formación de picaduras); estados tempranos del crecimiento de la picadura; estados posteriores de su crecimiento y repasivación de esta con la tendencia de restablecerse el estado pasivo del metal.

En este estudio, durante la exposición de las muestras de aluminio en el agua de mar artificial, su pH tuvo un valor entre 7.5 y 7.2, cual es menos alcalino que el pH=8.2 inicial del agua del mar. El aluminio es un metal anfótero y es más estable, resistente a medios con pH relativamente neutro. Estos cambios en el pH del agua de mar probablemente son resultado de varias reacciones de hidrólisis de la capa pasiva del Al que ocurren en su superficie durante el proceso de corrosión, las que conllevan a un adelgazamiento de esta capa protectora y su disolución (Alwitt, 1974):



Además de las reacciones de hidrólisis del óxido de aluminio (3-4), varias reacciones electroquímicas entre los iones de cloruro y hidróxido del metal son consideradas como paso siguiente, llevando a la formación de los hidroxicloruros de Al:



La Tabla 1 presenta la concentración de iones de Al (Al^{3+}) liberados durante la exposición de las muestras de aluminio en el agua de mar. Como se puede observar, en el primer mes hubo una liberación fuerte de $3 \times 10^{-3} \text{gm}^{-2}$ de iones de aluminio y posteriormente esta concentración disminuyó en un orden, presentando en el cuarto mes un valor de $3.0 \times 10^{-4} \text{gm}^{-2}$. La disminución en la liberación de iones de aluminio se puede atribuir a la barrera física entre el metal y el agua de mar, formada por los productos de corrosión en las picaduras del aluminio, así mismo al posible restablecimiento de la capa pasiva del aluminio (Raichev *et al.*, 2009).

Tabla 1. Concentración de iones de Al liberados durante la exposición de las muestras de aluminio expuestas en el agua artificial de mar

| Tiempo (meses) | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Iones de Al liberados (g m^{-2}) | 3×10^{-3} | 6.0×10^{-4} | 7.6×10^{-4} | 3.0×10^{-4} |

Con el avance del tiempo de exposición en el agua de mar artificial, las superficies de aluminio perdieron su brillo, mostrando manchas opacas a causa del proceso de corrosión. Los espectros de rayos-X revelaron que a partir del segundo mes fue formado como producto de corrosión el hidróxido de aluminio, *nordstrandita*, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Fig. 1), con una baja intensidad relativa de sus picos característicos, considerado en la literatura la forma mineral más estable de aluminio (Elola *et al.*, 1992).

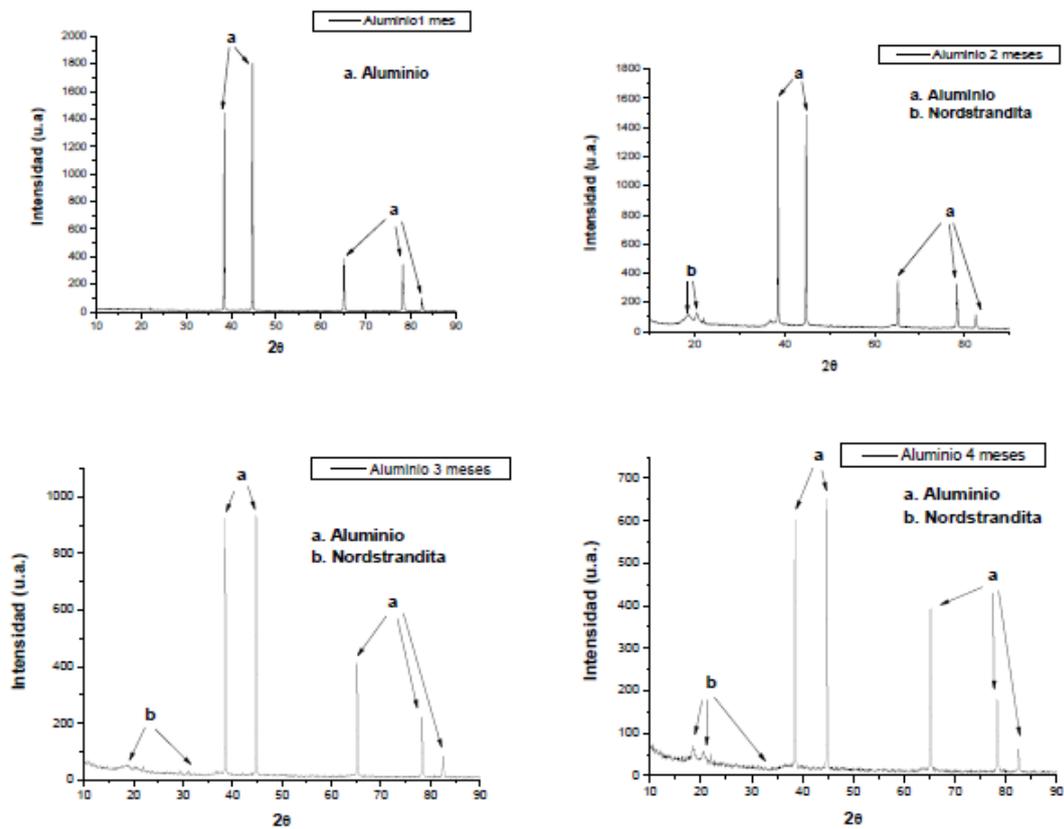


Fig. 1. Difractogramas de rayos-X (XRD) de los productos de corrosión del aluminio formados en agua del mar artificial durante los primeros cuatros meses de exposición.

En las figuras 2 a 4 se muestran las imágenes del SEM que revelan el ataque corrosivo que han sufrido las superficies de las muestras de aluminio, después de su exposición en el agua artificial de mar. Como se puede observar, las picaduras (corrosión localizada) se forman desde las etapas iniciales (Fig.2) y son distribuidas no uniformemente. El ataque corrosivo es una consecuencia de la ruptura de la capa pasiva del aluminio por los iones agresivos, principalmente cloruros presentes en el agua de mar.

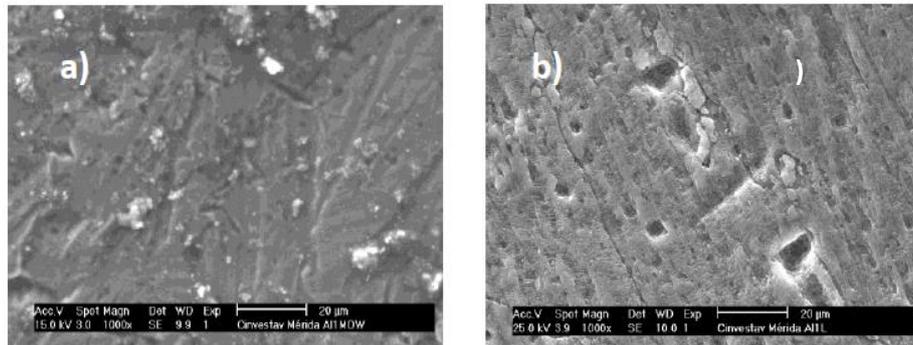


Fig. 2. Morfología (SEM, 1000x) de la superficie del Al después de un mes de exposición en agua del mar artificial: (a) capa con productos de corrosión e inicio de picaduras y (b) la superficie de Al liberada (decapada) de los productos de corrosión.

Después del segundo mes de exposición en el agua artificial de mar (Fig.3 a), la capa con productos de corrosión ocupa una mayor área de la superficie de Al. Al ser eliminada (decapada) esta capa se pueden apreciar con más detalles las picaduras (Fig. 3 b), su tamaño, distribución y desarrollo en

profundidad (Fig. 3 c). En este mes de exposición las picaduras han alcanzado una longitud de aproximadamente $10\mu\text{m}$ (Fig. 3c).

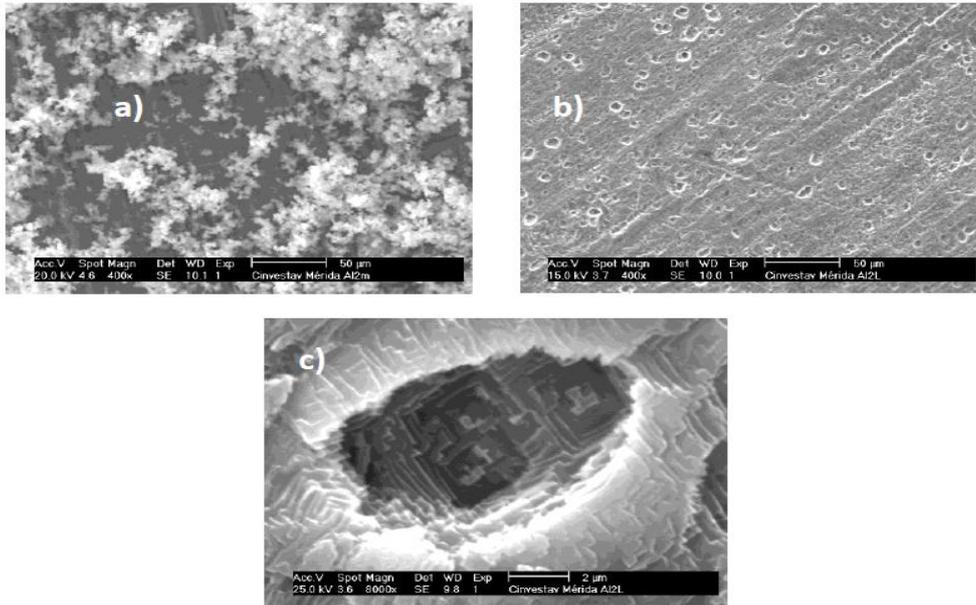


Fig. 3. Morfología (SEM) de la superficie del Al después de dos meses de exposición en agua del mar artificial: (a) la capa con los productos de corrosión (400x); (b) y (c) la superficie del Al liberada (decapada) de productos de corrosión: (b) distribución de las picaduras (400x) y (c) una vista en el orificio de una picadura (6000x).

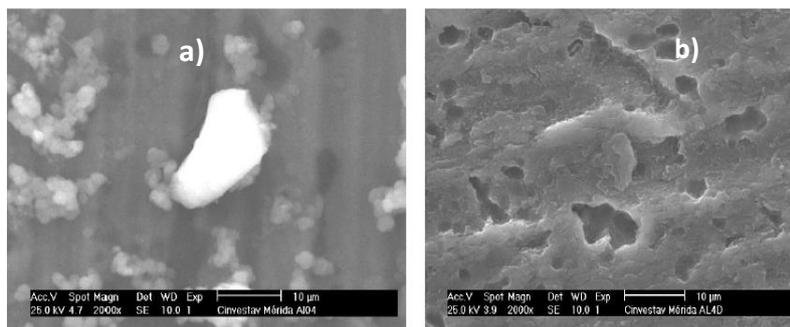


Fig. 4. Morfología (SEM, 2000x) de la superficie del Al después de cuatro meses de exposición en agua del mar artificial: (a) la capa con los productos de corrosión; (b) la superficie del Al liberada (decapada) de productos de corrosión.

Al final de este ensayo, después de cuatro meses de exposición de Al en agua del mar artificial, en la superficie del aluminio se pueden observar cúmulos de productos de corrosión de mayor tamaño (Fig.4 a). Las picaduras no son tan singulares (Fig. 4 b) y podemos apreciar agujeros de aproximadamente $20\mu\text{m}$ de longitud, con una forma no tan circular como las vistas anteriores (Figs. 2 y 3), probablemente debido a la unión de picaduras cercanas.

3.2 Velocidad de corrosión y potencial de corrosión

En la tabla 2 se presentan las velocidades de corrosión V_{corr} del aluminio para tiempos de exposición de 1, 2, 3 y 4 meses en agua del mar artificial, así mismo los valores de penetración de la corrosión P (disminución del espesor) de las muestras ensayadas. Como se puede notar, en el segundo mes la velocidad fue aproximadamente doble (4.18 g m^{-2}) que la del primer mes (2.85 g m^{-2}). Posteriormente ésta mantuvo un ligero aumento, alcanzando un valor final de 4.35 gm^{-2} . Estos

valores son una consecuencia y de la liberación de iones de Al (disolución de productos de corrosión) en el agua del mar (Tabla 1), con el avance del proceso de corrosión (formación de picaduras).

Tabla 2. Velocidades promedio mensuales de corrosión (V_{corr}) y penetración de la corrosión P (disminución del espesor) de las muestras de aluminio durante los 4 meses de exposición en el agua artificial de mar (ecuaciones 1 y 2)

| Tiempo (meses) | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| V_{corr} (gm ⁻²) | 2.85 | 4.18 | 4.03 | 4.35 |
| P (mm) | 1.05×10^{-3} | 1.5×10^{-3} | 1.5×10^{-3} | 1.6×10^{-3} |

Al comparar el rango de los valores (Tabla 2) de V_{corr} de aluminio (de 2.85 a 4.35 g m⁻²), con los del acero inoxidable AISI 304 (de 0.23 a 0.40 g m⁻²) que ha sido expuesto también durante los cuatro meses en el agua del mar artificial, se puede concluir que la resistencia a la corrosión de Al es de un orden menor que la del acero inoxidable. Ambos metales forman capa pasiva (protectora) en su superficie, sin embargo el Al es mucho más sensible a los cambios del pH. Como fue mencionado anteriormente, el aluminio es un metal anfótero resistente en medios neutros. Sin embargo, ambos metales pierden su pasividad en la presencia de iones cloruros, desarrollándose la corrosión localizada en formas de picaduras. Por otro lado, a esta diferencia entre de los valores de V_{corr} del acero inoxidable AISI 304 y Al, contribuye y la cantidad de productos de corrosión disueltos (iones liberados), cuya concentración en el caso de Al (Tabla 1) es de 2-3 órdenes mayor ($\times 10^{-4}$ g m⁻²) que la del AISI 304 ($\times 10^{-6}$ a 10^{-7} g m⁻²).

El tercer metal, el cobre que ha sido también sometido a este ensayo en agua del mar artificial, ha presentado una V_{corr} (pérdida de masa) que ha llegado al valor de 141 g m⁻² después de los cuatro meses de exposición. En el caso de este metal, la liberación de iones libres de cobre (disolución de algunos de sus productos de corrosión) ha alcanzado un valor muy alto de 2.1×10^{-1} g m⁻² en el cuarto mes de este ensayo, un hecho que ha contribuido a la velocidad mayor de cobre, al ser comparada su resistencia a la corrosión con la del aluminio y el acero inoxidable AISI 304.

La figura 5 muestra la evolución del potencial de corrosión E_{corr} del aluminio en función del tiempo de exposición en el agua de mar artificial, registrado a circuito abierto (sin polarización externa). Durante los primeros 2 meses hubo un descenso del E_{corr} hacia valores más negativos, alcanzando ≈ 0.76 V vs SCE, en comparación con el potencial de corrosión del primer día (≈ -0.71 V), lo que indicó la pérdida de pasividad del metal, a ser formadas las picaduras en su superficie (corrosión localizada). En los dos meses posteriores, E_{corr} mostró tendencia a volver a valores menos negativos, debido a los productos de corrosión de Al que actuaron como barrera física entre el metal y el agua del mar. De esta manera, después de los cuatro meses de exposición en el agua del mar, el potencial de corrosión tuvo un valor de ≈ -0.73 V (vs SCE).

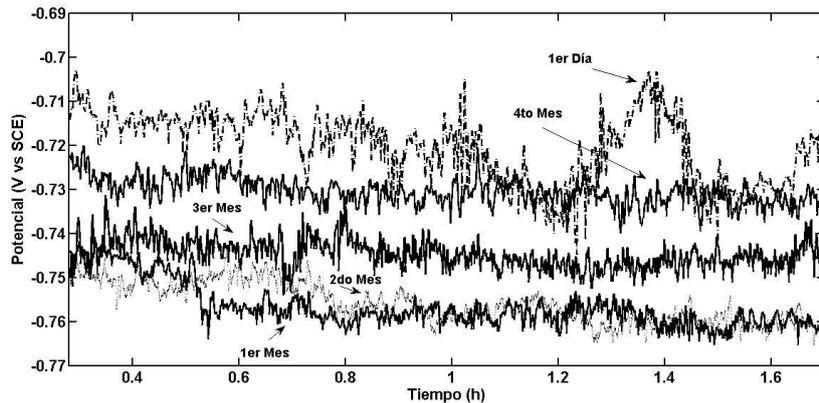


Fig. 5. Potencial de corrosión (E_{corr} vs SCE) del aluminio a diferentes meses de exposición en el agua artificial de mar.

Si hacemos una comparación entre los potenciales de corrosión (E_{corr}) de los tres metales que han sido sometidos a este ensayo, una exposición durante cuatro meses en el agua artificial de mar, podemos concluir lo siguiente: (a) E_{corr} del cobre ha tenido valores en el rango de -0.24 a -0.27 V (*vs* SCE); (b) E_{corr} del acero inoxidable AISI 304 en el rango de $+0.045$ a -0.35 V (*vs* SCE) y (c) E_{corr} del aluminio (Fig.5) en el rango de ≈ -0.71 a -0.76 V (*vs* SCE). El metal cobre tiene un potencial estándar muy positivo ($+0.34$ V) y sin embargo su valor ha sido desplazado hacia valores muy negativos, lo que indica que este metal tendrá una velocidad de corrosión mayor en el agua del mar. La capa de patina de cobre (Cu_2O) ha sido fácilmente destruida y convertida en productos de corrosión que han sido disueltos en el agua de mar (concentración alta de iones libres de cobre), lo que ha conllevado el cobre a una mayor velocidad de corrosión (pérdida de masa), mencionada anteriormente.

IV. CONCLUSIONES

- La velocidad de corrosión de muestras planas de aluminio sumergidas por cuatro meses en agua de mar artificial, fue aproximadamente doble (4.18 g m^{-2}) en el segundo mes que la del primer mes (2.85 g m^{-2}). Posteriormente ésta mantuvo un ligero aumento, alcanzando un valor final de 4.35 g m^{-2} . Estos valores fueron una consecuencia de la liberación de iones de Al (disolución de productos de corrosión) en el agua del mar con el avance del proceso de corrosión (formación de picaduras).
- En el primer mes de inmersión del aluminio en agua de mar artificial hubo una liberación fuerte $3 \times 10^{-3} \text{ g m}^{-2}$ de iones de aluminio y posteriormente esta concentración disminuyó en un orden, presentando en el cuarto mes un valor de $3.0 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2}$. La disminución en la liberación de iones de aluminio se puede atribuir a la barrera física entre el metal y el agua de mar, formada por los productos de corrosión en las picaduras del aluminio, así mismo al posible restablecimiento de la capa pasiva del aluminio.
- Durante la exposición de las muestras de aluminio en agua de mar artificial, su pH tuvo un valor entre 7.5 y 7.2, lo que es menos alcalino que el $\text{pH}=8.2$ inicial del agua del mar. Estos cambios en el pH del agua probablemente son resultado de varias reacciones de hidrólisis de la capa pasiva del aluminio, que ocurren en su superficie durante el proceso de corrosión, las que conllevan a un adelgazamiento de esta capa protectora y su disolución.
- Los espectros de rayos-X revelaron que a partir del segundo mes de exposición del aluminio en el agua de mar artificial se formó como producto de corrosión el hidróxido de aluminio, *nordstrandita*, $\text{Al}(\text{OH})_3$, la forma mineral más estable de aluminio en este ambiente.

- La morfología de la superficie del aluminio reveló que, con el avance del proceso de corrosión se formaron picaduras (corrosión localizada) no homogéneamente distribuidas en la superficie de Al, apreciándose picaduras profundas de aproximadamente 20 μm de diámetro/ longitud debido al ataque de los cloruros del agua de mar artificial.
- El potencial de corrosión de aluminio durante los primeros dos meses mostró un descenso hacia valor más negativo (-0.76 V vs SCE), lo que indicó el desarrollo del proceso de corrosión en la superficie del metal. Posteriormente se observó una tendencia a valores menos negativos (\approx -0.73 V), debido a los productos de corrosión de Al y/o reparación de la capa pasiva del metal.
- Al comparar los valores de velocidad de corrosión de aluminio con los del acero inoxidable AISI 304, dos metales que forman capa pasiva y que han sido expuestos durante los cuatro meses en el agua del mar artificial, se puede concluir que la resistencia a la corrosión de Al (4.35 g m^{-2}) es de un orden menor que la del acero inoxidable (0.40 g m^{-2}). A esta diferencia contribuye la gran cantidad de productos de corrosión disueltos (iones liberados) de Al, cuya concentración es de 2-3 órdenes mayor ($\times 10^{-4} \text{ g m}^{-2}$) que la del AISI 304 ($\times 10^{-6}$ a 10^{-7} g m^{-2}). La mayor velocidad de corrosión lo presentó el cobre (141 g m^{-2}), con una alta liberación de iones libres de cobre de $2.1 \times 10^{-1} \text{ g m}^{-2}$. Las diferencias en la corrosión de los tres metales fue estrechamente relacionada con sus potenciales de corrosión en el agua de mar artificial.

AGRADECIMIENTOS

David Leonardo López Aguilar agradece el apoyo económico (beca) obtenido por el CONACYT (Proyecto CB-2012-01-No.178110) para la realización de su tesis de Licenciatura, durante la estancia en el CINVESTAV-Mérida, Yucatán, así mismo al CCyTET del estado de Tabasco, México. En este trabajo contribuyó la IQ Gloria Acosta con el análisis de rayos-X y la Bióloga Ana Ruth Cristóbal Ramos como operadora del SEM.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALWITT, R.S. 1974. **The growth of hydrous oxide films on aluminum**. J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, October:1322-1327.
- ALU-STOCK, S.A. 2013. **El libro del aluminio** cap. 10: 16.
<http://www.alu-stock.es/catalogo/pdf/libro/Alu-Stock-LA4-10-Informacion.pdf>; Consultado el 10 de febrero de 2013.
- ASTM G1. 2003. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, ASTM International.
- ASTM G-46-94. 1999. **Examination and evaluation of pitting corrosion**, ASTM International.
- ASTM G52. 2000. **Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater**, ASTM International.
- ASTM D1141-98. 2008. **Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**. ASTM International.
- BROWN, G.M., SHIMIZU K., KOBAYASHI, K., THOMPSON, G.E, WOOD, G. C. 1993. **The morphology, structure and mechanism of growth of chemical conversion coatings on aluminium**. 34(12): 2099-2104.
- DAVIS, J. R. 1999. **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys**. USA. ASTM International.
- ELOLA, A.S., OTERO, T.F., PORRO, A. 1992. **Corrosión del aluminio 1050 en diversas atmósferas del País Vasco. II. Tratamiento estadístico del número y profundidad de las picaduras**. 48(10):854-863.

- EZUBER, H., EL-HOUD, A., EL-SHAWESH, F. 2007. A **study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater**. Materials & Design.
- ISO 8407 INTERNATIONAL STANDARD. 1991. **Corrosion of metals and alloys – Removal of corrosion products from corrosion test specimens**.
- LAQUE, F. L. 1975. **Marine corrosion and prevention**. John Wiley & sons: 116.
- LUKLINKA, Z. B., CASTLE, J. 1983. **Microstructural study of initial corrosion product of aluminum-brass alloy after exposure to natural seawater**. Corrosion Science 23(11):1163-1180.
- NGUYEN, T.H., FOLEY, R.T. 1982. **The chemical nature of aluminum corrosion**. J. Electrochem. Soc. January: 27-32.
- RAICHEV, R., VELEVA, L., VALDEZ, B. 2009. **Corrosión de metales y degradación de materiales**. Departamento de Editorial Universitaria, Baja California.
- ROBERGE, P.R. 2000. **Handbook of Corrosion Engineering**. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York:129.
- ROBERTS, J., TSAMENYI, M. 2008. **International legal options for the control of biofouling on international vessels**. Science Direct Marine Policy 32: 559-569.
- SALEH, A., ANEES, U. M. 2005. **Effect of seawater level on corrosion. Behavior of different alloys**. Saline Water Conversion Corporation (SWCC).
- STREHBLOW, H. H. 2004. **Mecanism of Pitting Corrosion, chapter 8**, in: Corrosion Mechanism in Theory and Practice, 2nd Edition, Ph. Marcus Ed., New York.
- WAN, N.W.B., SULIMAN, O., FADHL, A., ROSLIZA, R. 2010. **Corrosion behavior of aluminum alloy in seawater**. Proceedings of MARTE.