

Copyright 2014, ABRACO

Trabajo presentado durante el INTERCORR 2014, en Fortaleza/CE durante el mes de mayo de 2014.

Las informaciones y opiniones contenidas en este trabajo son responsabilidad exclusiva del (de los) autor(es).

Susceptibilidad a la Corrosión Localizada de Aleaciones Al-Ag Procesadas por Extrusión de Canal Angular Constante

Martha A. Lomelí^a, Luis S. Hernández^a, Alberto Torres^a, Sandra L. Rodríguez^b, Laura A. Hernández^c

Abstract

The susceptibility to pitting and/or crevice corrosion of Al alloys with an Ag content of 8,0 wt%, 11,0 wt% or 13,5 wt%, was studied by cyclic potentiodynamic polarization (CPP) and electrochemical impedance tests. Alloys were 4 times deformed by equal-channel angular pressing (ECAP) and then aged at 150 °C or 200 °C during different periods of time. A 0,1 mol/L Na₂SO₄ + 100 mg/L Cl⁻ solution, pH = 5,0 at room temperature was used as electrolyte. Initially, the measurement of the open circuit potential of the alloys showed a tendency towards more noble values, indicating the formation of a passive film, and then it acquired fluctuating values characteristic of a stationary state, reflecting the surface dissolution and repassivation. CPP measurements were made at scan rates of 1,0 mV/s and 0,166 mV/s; all the alloys exhibited a high positive hysteresis cycle, indicating poor resistance to localized attack, with very similar results among each other. Only the analysis of the impedance data fitting parameters provided evidence of differences in the resistance to localized attack of these so similar alloys.

Keywords: Al alloys, equal-channel angular pressing, pitting corrosion, electrochemical impedance.

Resumen

La susceptibilidad a la corrosión por ranuras y/o picaduras de aleaciones de Al con 8,0 %p, 11,0 %p o 13,5 %p de Ag, se estudió mediante ensayos de polarización potenciodinámica cíclica (PPC) e impedancia electroquímica. Las aleaciones fueron deformadas por extrusión de canal angular constante (ECAP), con 4 pasadas y posteriormente envejecidas a 150 °C o 200 °C durante distintos tiempos. El electrolito utilizado fue una solución de Na₂SO₄ 0,1 mol/l + 100 mg/l de Cl⁻, pH = 5,0, a temperatura ambiente. La medición del potencial en circuito abierto de las aleaciones presentó, inicialmente, una tendencia hacia valores más nobles, indicando la formación de una película pasiva, para después adquirir valores fluctuantes propios de un estado estacionario, que refleja la disolución y repasivación de la superficie. Las determinaciones de PPC se hicieron a velocidades de barrido de 0,166 mV/s y 1,0 mV/s, en todos los casos, las aleaciones exhibieron un ciclo de

^a Máster, Lic. Química, PhD. Ing. Metalurgista, Master Ing. Metalurgista - INSTITUTO DE METALURGIA, UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSÍ, SAN LUIS POTOSI, MÉXICO

^b PHD, Ing. Mecánico Administrador - FAC. DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSÍ, SAN LUIS POTOSI, MEXICO

^c Máster, Licenciado en Química - FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ, SAN LUIS POTOSI, MÉXICO

histéresis positivo grande, indicativo de una pobre resistencia al ataque localizado, obteniendo resultados muy semejantes. Solo el análisis de los parámetros del ajuste de los datos de impedancia, proporcionó indicación sobre diferencias en la resistencia al ataque localizado de estas aleaciones tan semejantes.

Palabras clave: aleaciones de Al, extrusión de canal angular constante, corrosión por picaduras, impedancia electroquímica.

Introducción

Dos de los métodos utilizados para aumentar la resistencia mecánica de las aleaciones de Al, son el endurecimiento por precipitación (envejecido) y la deformación plástica severa (DPS), que es considerada la ruta más apropiada para crear materiales de grano ultrafino, sin porosidad, para aplicaciones industriales (1). Reducir el tamaño de grano de aleaciones de Al al rango submicrométrico o aun nanométrico, por la extrusión de canal angular constante (ECAP), y otros métodos de DPS, está siendo cada vez más estudiado con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas como resistencia y ductilidad (2-4). Debido a estas consideraciones es de la mayor importancia determinar el comportamiento frente a la corrosión de los materiales de grano ultrafino de Al, ya que en estos materiales existen, al menos, dos causas manifiestas que aumentarían su corrosión: 1) un efecto galvánico por segundas fases, precipitados y/o compuestos intermetálicos presentes y 2) un aumento considerable en la cantidad de límites de grano. De estudios que consideran la alteración del tamaño de grano de materiales de Al, la mayoría de los trabajos sugieren que cuando el tamaño de grano disminuye, la velocidad de corrosión también disminuye (5,6). Reportan que las aleaciones de Al de grano ultrafino, que contienen segundas fases o precipitados, exhiben una disminución en el número de picaduras observadas con el procesado por ECAP, debido ya sea a la disminución en el tamaño o a la fragmentación /redisolución de precipitados (7,8).

Esta investigación se realizó para evaluar la susceptibilidad al ataque localizado de tres aleaciones AlAg, procesadas por ECAP y posteriormente endurecidas por precipitación. Estas aleaciones fueron seleccionadas porque su composición es cercana a Al-10,8 %p Ag, aleación que exhibió una dureza excepcional por envejecimiento, en la que la precipitación condujo a la formación de zonas GP esféricas a través de una fase metaestable γ' y a la fase estable γ (9). Más recientemente, se demostró que puede alcanzarse una alta resistencia y alta ductilidad, en esta aleación, usando un envejecido apropiado después del ECAP (10). Este trabajo es un análisis preliminar de su comportamiento, quedando pendiente la evaluación microestructural y de propiedades mecánicas.

Metodología

Las aleaciones se obtuvieron fundiendo Al A91060 (Fe 0,20 %, Si 0,18 %, Cu 0,03 %, Al balance) y Ag (99,9 % de pureza) a 750 °C. Los lingotes fueron sometidos a un recocido de homogenización a 550 °C por 48 h, enfriados, maquinados a las dimensiones requeridas y deformados por ECAP; calentados nuevamente a 550 °C por 2 h e inmediatamente templados en un baño de salmuera, hielo y alcohol a ~ 0 °C, para finalmente, ser sometidos a los tratamientos de envejecido (Figura 1). La deformación por ECAP se realizó a temperatura ambiente, utilizando una matriz de acero que tenía un canal con un doblado a

90°. Las muestras se obtuvieron de un lingote de 12 mm de diámetro mediante la ruta B_c (las muestras fueron rotadas 90° en la misma dirección entre pasadas), con 4 pasadas consecutivas como máximo, debido a la evidencia de agrietamiento macroscópico para más pasadas. Para los ensayos electroquímicos, la superficie de las muestras fue maquinada para remover cualquier posible contaminación con Fe proveniente de la matriz y asegurar homogeneidad y un área libre de grietas. Las muestras de las aleaciones AlAg se encapsularon en una resina epóxica de fraguado en frío, dejando una superficie expuesta al electrolito de 0,785 cm². La superficie de ensayo se desbastó con lijas de SiC para agua grados 320, 600 y 1200. Para minimizar los efectos de posibles ranuras entre las muestras y la resina, en otras muestras, su superficie se cubrió con una cinta adhesiva, con una perforación al centro, que dejaba expuesta al electrolito un área de 0,283 cm².

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión localizada, por picaduras y/o ranuras, se utilizó la técnica de polarización potenciodinámica cíclica (PPC), registrándose previamente la evolución del potencial en circuito abierto (E_{ca}), en un electrolito de sulfato de sodio 0,1 mol/l al que se añadieron 100 mg/l de cloruro, que propician la corrosión por picaduras. Los iones sulfato inhiben la incorporación de los cloruros en la película de óxido, debido a su adsorción competitiva y hacen de esta solución la elección óptima para investigar la pasivación y resistencia al picado de las aleaciones de Al en el estado pasivo (11,12). Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, con el electrolito sin desairear de pH = 5. Las curvas de PPC se obtuvieron después de 480 s de contacto con el electrolito. Las mediciones potenciodinámicas se iniciaron a 250 mV catódicos respecto al E_{ca} y barrido ascendente hasta una densidad de corriente de 1 mA/cm², en cuyo punto se invirtió el barrido, a velocidades de barrido de 0,166 mV/s y 1,0 mV/s. Se utilizó un electrodo de referencia de calomelanos saturado (ECS) y dos barras de grafito de alta densidad como electrodos auxiliares. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo al E_{ca} de las muestras en un intervalo de frecuencia de 10⁻² Hz a 10⁵ Hz, con una amplitud de perturbación de 10 mV, después de 2 h y 24 h de contacto con el electrolito y con un área expuesta al electrolito de 0,283 cm². La reproducibilidad se confirmó ensayando un mínimo de 2 muestras idénticas por cada tratamiento, con ambas técnicas electroquímicas. El potencióstato utilizado cuenta con un software que permite calcular los principales parámetros de corrosión, en un ajuste de Tafel, y ajustar los datos de impedancia con circuitos equivalentes apropiados. Los criterios para seleccionar el valor de los parámetros de la simulación fueron, el valor más bajo de calidad (χ^2) y el menor porcentaje de error.

Resultados y discusión

Las características de deformación y envejecimiento y valores de microdureza Vickers (MDV) de las aleaciones estudiadas, se presentan en la Tabla 1. Los valores de microdureza de las aleaciones, después de coladas, estuvieron en el rango 40 MDV a 48 MDV. La Figura 2 corresponde a las mediciones de E_{ca} de las aleaciones AlAg, durante los 480 s anteriores al inicio de la polarización, en la solución de Na₂SO₄ 0,1 mol/l + 100 mg/l de cloruro. Las mediciones mostraron que al momento de la inmersión las muestras tenían valores negativos que se incrementaron rápidamente hacia valores más anódicos. El desplazamiento de potenciales negativos hacia potenciales más anódicos puede estar asociado a la formación de una capa pasiva (13). Sin embargo, este ennoblecimiento es transitorio, como lo indica claramente la aleación 1, y después de un máximo en los valores, el E_{ca} disminuye alcanzando valores fluctuantes de estado estacionario, en un

intervalo entre - 630 mV y - 670 mV aproximadamente, que refleja la disolución y repasivación de la superficie, que a su vez, están relacionados con la actividad de la segunda fase (Ag_2Al). En la Tabla 2 aparecen los valores de E_{ca} , a los 480 s, correspondientes al promedio de 3 mediciones. Las aleaciones con mayor contenido de Ag presentan los valores más negativos. El que los valores iniciales de inmersión sean muy negativos, respecto al valor del Al con su capa superficial de óxido intacta, se explica porque al agregar Ag al Al, el E_{ca} del Al se hace más negativo, aun cuando el E_{ca} de la Ag es noble respecto al Al, se informa de lecturas del orden de - 1000 mV con 25% de Ag en solución sólida (14), aunque no se menciona el electrolito. Es digno de mención que se obtuvo un valor promedio de 6 mediciones de - 935 mV (ECS), en el electrolito señalado, a los 480 s, para el Al A91060 recién desbastado e inmediatamente puesto en contacto con el electrolito, como se hizo con las aleaciones AlAg. Cuando el mismo Al A91060 tiene su capa superficial de óxido intacta, sin desbastar, se registró un valor promedio de - 578 mV (ECS), en el mismo electrolito a los 480 s.

Los resultados de la PPC con las posibles ranuras entre las muestras y la resina ($0,785 \text{ cm}^2$), y sin ellas ($0,283 \text{ cm}^2$), se presentan en las Figuras 3a – 3d a velocidades de barrido de $0,166 \text{ mV/s}$ y $1,0 \text{ mV/s}$. Todas las aleaciones exhibieron un ciclo de histéresis positivo grande, que suele ser indicativo de una pobre resistencia al ataque localizado, debido a que la película pasiva fue dañada cuando el potencial se elevó en la región pasiva de la curva de PPC y su reparación por si misma será difícil. Como consecuencia, se pudo iniciar la corrosión por ranuras y picaduras. En relación a que las aleaciones presentarían inicialmente pasividad y después picado en este electrolito, solo las aleaciones 5 y 8 presentan pasividad en la Figura 3a; y más claramente en las aleaciones 2, 4, 5 y 7 de la Figura 3d, en las restantes el E_{pic} prácticamente coincide con el E_{corr} . Es notable como en las curvas de la menor área ($0,283 \text{ cm}^2$) está favorecido el control catódico del proceso de corrosión, en la Figura 3c algunas curvas catódicas son prácticamente paralelas al eje vertical. Otro rasgo distintivo de las curvas obtenidas con esta área menor, sería que el ciclo de histéresis es mayor que el correspondiente a las curvas obtenidas con el área de $0,785 \text{ cm}^2$, en la mayoría de los casos, como también es mayor la diferencia entre el E_{pic} y el potencial en que el barrido de reversa intersecta al barrido inicial, a las 2 velocidades de barrido (ver Tabla 2). Este punto de intersección o cruce, al que se completa el ciclo de histéresis, es llamado potencial de repasivación (E_{rp}) e indica el cese del picado y/o la corrosión por ranuras. Solo en la aleación 2 al barrido a $0,166 \text{ mV/s}$ (Figura 3c), la curva de reversa no intersectó a la curva del barrido inicial. Ya que el E_{rp} fue menor (más negativo) que el E_{corr} , en todos los casos, junto a las ranuras, las picaduras continuarán creciendo en áreas localizadas (15). Después de los experimentos de PPC, la presencia de picaduras se comprobó visualmente sobre la superficie de todas las muestras.

Los valores de E_{pic} y E_{rp} , obtenidos de las curvas de PPC aparecen en la Tabla 2, así como la diferencia entre ambos potenciales. Se acepta generalmente que entre más noble sea el valor de E_{pic} , más resistente será la aleación a la iniciación del ataque localizado y que entre más noble sea E_{rp} más fácilmente la aleación podrá repasivarse, así que lo deseable es una aleación que tenga ambos potenciales lo más noble posible. Se ha propuesto que si una serie de aleaciones, como ésta, es ensayada en condiciones similares, las susceptibilidades relativas a la corrosión por ranuras pueden determinarse por comparación del tamaño del ciclo de histéresis, aunque una buena aproximación es medir $E_{pit} - E_{rp}$ en lugar del área de la histéresis (16). Estas aleaciones no exhiben ni una tendencia entre valores más nobles de

E_{pic} y/o E_{rp} y el contenido de Ag, como se observa para los valores de E_{ca} ; ni una relación entre la diferencia de ambos potenciales y su contenido de Ag. Lo que si se observa es que, en general, los valores de E_{pic} son más negativos en el barrido lento (menos resistentes a las picaduras), lo que se ha señalado por varios autores (17,18); que los valores de E_{pic} de las aleaciones 4 y 5 son prácticamente iguales en los 2 barridos, lo que las haría igualmente susceptibles al ataque localizado; y que no existe una relación definida entre los contenidos de Ag y/o las condiciones de envejecido con los restantes valores contenidos en la Tabla. Ante la falta de acuerdo señalada, habrá que recordar que los valores absolutos de estos parámetros no solo dependen de las propiedades del material, sino también de las condiciones experimentales, los valores obtenidos pueden usarse solo como una aproximación cualitativa. Respecto a E_{pic} , se ha señalado que diferencias mayores a 50 mV entre 2 experimentos se consideran significativas (19), comparando las aleaciones por pares con la sola diferencia del número de pasadas, como se establece en la Tabla 1, para el área de 0,785 cm², las diferencias entre valores de potencial son menores a 50 mV en todos los casos; mientras que para el área de 0,283 cm², solo en 2 de 6 posibles casos las diferencias son menores a 50 mV, por lo que la PPC no puede establecer diferencias entre la susceptibilidad a la corrosión localizada de estas aleaciones. Lo mismo se puede decir de las diferencias $E_{pit} - E_{rp}$, esta amplitud no solo es una propiedad intrínseca real del material, sino que depende también de los parámetros experimentales.

Las mediciones de impedancia se realizaron después de 2 h y 24 h de contacto con el electrolito, las de 2 h se presentan en la Figura 4. Todos los espectros tienen formas similares indicando que el comportamiento electroquímico es muy parecido. Al observar los diagramas de ángulo de fase de la Figura 4b, se observa que las aleaciones 1, 2 y 8 muestran 1 máximo, aunque dada la anchura del máximo para la aleación 2 podría incluir 2 máximos traslapados, como se verá más adelante; mientras que las aleaciones 4, 5 y 7 muestran 2. Estos máximos corresponden a 1 y 2 constantes de tiempo. Las Figuras 4a y 4c indican claramente un comportamiento inductivo, seguramente asociado a un proceso de adsorción (20, 21). Después de ensayar los datos experimentales para 2 h con posibles circuitos eléctricos equivalentes, los que aparecen en la Figura 5 fueron los que proporcionaron los mejores resultados. Para los datos a las 24 h, el circuito de la Figura 5b fue el que mejores resultados dio para la aleación 1, que es la única que aun presenta comportamiento inductivo; para las restantes aleaciones uno idéntico pero sin el componente inductivo fue utilizado.

Los valores de los parámetros de estos ajustes aparecen en la Tabla 3: R_s es la resistencia de la solución, el elemento de fase constante CPE_c representa la capacidad de la película superficial producida en la corrosión, R_c es la resistencia de la película superficial de los productos de corrosión, CPE_{dl} representa la capacidad de la doble capa, R_t es la resistencia a la transferencia de carga, L es un elemento inductivo y R_L la resistencia asociada a dicho elemento inductivo. Un CPE es un elemento eléctrico distribuido, definido por la función empírica de admitancia: $Y = Y_o(jw)^n$, donde Y_o es una constante, independiente de la frecuencia, con dimensiones $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ o, también, $\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1-n}$; $j^2 = (-1)$; w es la frecuencia angular ($w = 2\pi f$) (rad/s); y f es la frecuencia (Hz). CPE_c (o CPE_{dl}) está definido por el valor de Y_c (o Y_{dl}) y de n_c (o n_{dl}), siendo estos últimos índices de los efectos de dispersión de CPE_c (o CPE_{dl}), respectivamente, que representan desviaciones de la capacidad ideal debidas a heterogeneidad de la superficie, rugosidad, geometría fractal o porosidad del electrodo y a la distribución de corriente y potencial relacionada con la geometría del

electrodo (22). De acuerdo al valor del exponente n , el CPE puede representar cualquier componente eléctrico pasivo; por ejemplo, para $n = 0$, el CPE corresponde a una resistencia, si $n = 1,0, 0,5$ o $-1,0$ el CPE representa respectivamente, un condensador (C), una impedancia de Warburg (Z) o una inductancia (L). Los datos experimentales para la aleación 2, después de 2 h, se ajustaron mejor al circuito de 2 constantes de tiempo.

Al analizar los datos de la Tabla 3, considerando la R_t como medida del ataque localizado, la aleación 2 aparece como la más resistente, siendo también la que mayor promedio de microdureza presentó (Tabla 1). Comparando las aleaciones por pares, de acuerdo a sus características de deformación y envejecido, como se establece en la Tabla 1, en 3 de 4 comparaciones posibles, las aleaciones con 4 pasadas mostraron mayores valores de R_t que las correspondientes con 1 pasada. Sin embargo, al aumentar el tiempo de exposición al electrolito, para una misma aleación, solo en 2 de 4 comparaciones posibles aumentó la R_t . En un estudio anterior (23) con las mismas aleaciones y tratamientos, al aumentar el tiempo de contacto con el electrolito a 4 h, cuando ya todos los diagramas de impedancia exhiben 2 constantes de tiempo, si se observó que la R_t crece al aumentar el tiempo de contacto con el electrolito y el número de pasadas, excepto para las aleaciones 4 y 5. La comprobación de estos resultados, de mayor corrosión por picaduras a mayores valores de la R_t , deberá hacerse por otros métodos, por ejemplo, determinar la densidad de picaduras sobre la superficie, después de la polarización cíclica, con un software apropiado.

Este procedimiento de mayor resistencia a la corrosión en base a mayores valores de la R_t se ha utilizado, al menos, para aleaciones con igual composición química pero distinto: tamaño de grano (24), tratamiento térmico (17) y método de deformación plástica severa (12), con la peculiaridad de que estos últimos autores asignan la mayor resistencia a la corrosión a la película superficial producida en la corrosión (R_c). Respecto a ésta última, al comparar las aleaciones por pares, de acuerdo a sus características de deformación y envejecido, su valor se incrementó, en la gran mayoría de los casos, con el tiempo de contacto con el electrolito (excepto para las aleaciones 4 y 5) y con el número de pasadas (excepto para aleaciones 1 y 2 a las 2 h y aleaciones 4 y 5 a las 24 h).

Conclusiones

Al tratarse de aleaciones con composiciones químicas muy semejantes, la utilización de los métodos usuales de polarización cíclica para determinar la susceptibilidad relativa a la corrosión por ranuras y/o picaduras, no proporciona resultados convincentes. Los diagramas de impedancia por si solos, tampoco dan indicios de una posible clasificación de resistencia la corrosión, solo el ajuste de los parámetros de los circuitos equivalentes apropiados permiten una distinción de su comportamiento, aunque como ya se ha señalado, estos resultados deberán comprobarse por otros métodos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero extraordinario del Conacyt, para el “Programa de Fortalecimiento Académico del Posgrado de Alta Calidad”.

Referencias bibliográficas

- (1) VALIEV, R. Z.; ISLAMGALIEV, R. K.; ALEXANDROV, I. V.; Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. **Prog. Mater. Sci.** v. 45, p. 103–189, 2000.
- (2) HORITA, Z.; FUJINAMI, T.; NEMOTO, M.; LANDON, T. G.; Equal-channel angular pressing of commercial aluminum alloys. **Metall. Mater. Trans.** v. 31, p. 691-701, 2000.
- (3) XU, C.; FURUKAWA, M.; HORITA, Z.; LANGDON, T. G.; The aging characteristics of an Al-Ag alloy processed by equal-channel angular pressing. **Acta Mater.** v. 53, p. 749, 2005.
- (4) CABIBBO, M.; EVANGELISTA, E.; VEDANI, M.; Influence of severe plastic deformation on secondary phase precipitation in a 6082 Al-Mg-Si alloy. **Metall. Mater. Trans.** v. 36A, p. 1353, 2005.
- (5) RALSTON, K. D.; FABIJANIC, D.; BIRBILIS, N.; Effect of grain size on corrosion of high purity aluminum. **Electrochem. Acta.** v. 56, p. 1729-1736, 2011.
- (6) KUS, E.; LEE, Z.; NUTT, S.; MANSFELD, F.; A comparison of the behavior of nanocrystalline and conventional Al 5083 samples. **Corrosion.** v. 62, p. 152-161, 2006.
- (7) SONG, I. J.; NAKANO, H.; OUE, S.; KOBAYASHI, S.; HORITA, Z.; Pitting corrosion resistance of ultra-fine grained Aluminum processed by severe plastic deformation. **Mater. Trans.** v. 47, p. 1163-1169, 2006.
- (8) RALSTON, K. D.; BRUNNER, J. G.; VIRTANEN, S.; BIRBILIS, N.; Effect of processing on grain size and corrosion of AA 2043-T3. **Corrosion.** V. 67, art n° 105001, 2011.
- (9) NICHOLSON, R. B.; NUTTING, J.; The metallography of precipitation in Al-16% Ag alloy. **Acta Metall.** V. 9, p. 332, 1961.
- (10) HOIFA, Z.; OHASHI, K.; FUJITA, T.; KANEKO, K.; LANGDON, T. G.; Achieving high strength and high ductility in precipitation hardened alloys. **Adv. Mater.** v. 17, p. 1599-1610, 2005.
- (11) CHUNG, M. K.; CHOI, Y. S.; KIM, J. G.; LEE, J. L.; Effect of the number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloys. **Mater Sci Eng A.** v. 366, p. 282-291, 2004.
- (12) DOLEGA, L.; ADAMCZYK-CIESLAK, B.; MIZERA, J.; KURZYDLOWSKI, K. J.; Resistance of model ultrafine-grained Al-Li alloys produced by severe plastic deformation. **J Mater Sci.** v. 47, p. 3026-3033, 2012.
- (13) ZAID, B.; SAIDI, D.; BENZAID, A.; HADJ, S.; Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. **Corr Sci.** v. 50, p. 1841-1847, 2008.
- (14) MONDOLFO, L. F. **Aluminum alloys: structure and properties**, London: Butterworths, 1976. p. 213-224.
- (15) HAANAPPEL, V. A. C.; STOOSNIJDER, M. F.; Influence of mechanical deformation on the corrosion behavior of AISI 304 stainless steel obtained from cooking utensils. **Corrosion.** V. 57, p. 557-565, 2001.
- (16) TRETHERWEY, K. R.; CHAMBERLAIN, J. **Corrosion for science and engineering**, England: Longman Scientific & Technical, 1995. p. 174-177.
- (17) LÓPEZ-CABALLERO, J. A.; MARTÍN, E.; BAILE, M. T.; FORN, A.; BASTIDAS, J. M.; Comportamiento frente a la corrosión del material compuesto. **Bol. Soc. Esp. Ceram V.** v. 44, p. 393-398, 2005.

-
- (18) KELLY, R. G. **ASTM Manual Series MNL 20**, ASTM - Corrosion tests and standards, R. Baboian (Ed), Philadelphia: PA, 1995, p. 166-174.
- (19) THOMPSON, N. G.; PRAYER, J. H. **DC electrochemical test methods**, Houston, Texas: NACE International, 1988. p. 72-75.
- (20) EL-SAYER, A-R.; HARM, U.; MANGOLD, K_M.; FÜRBETH, W.; Protection of galvanized steel from corrosion in NaCl solution by coverage with phytic acid SAM modified with some cations and thiols. **Corrosion Science**. v. 55, p. 339-350, 2010.
- (21) LOVEDAY, D.; PETERSON, P.; RODGERS, B.; Evaluation of organic coatings with electrochemical in Part 2: application of EIS to coatings. **JCT Coatings Technol**. v.1, p. 88-93, 2004.
- (22) MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfidesilane films applied on the AZ31 Mg alloy. **Electrochemical Acta**. v. 52, p. 7486-7495, 2007.
- (23) LOMELI, M. A.; HERNANDEZ, L. S.; HERNANDEZ, S.E.; RODRIGUEZ, S. L.; HERNANDEZ-ALVARADO, L. A.; MARTINEZ, E.; GARCIA, J.; CRUZ, J. J.; Comportamiento corrosivo de aleaciones Al-Ag procesadas por ECAP. **Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Saltillo Coah**. 23 – 25 Octubre 2013. p. 64-75.
- (24) ALVAREZ-LOPEZ, M.; PEREDA, M. D.; DEL VALLE, J. A.; FERNANDEZ-LORENZO, M. C.; RUANO, O. A.; ESCUDERO, M. L.; Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids. **Acta Biomaterialia**, V. 6, p. 1763-1771, 2010.

Tabla 1 - Composición química, características de deformación y envejecimiento y valores de microdureza Vickers (MDV) de las aleaciones estudiadas.

Aleación	% Ag	ECAP	Condición envejecido	MDV (300 g)
1	13,5	1 pasada	150°C – 7 días	114
2	13,5	4 pasadas	150°C – 7 días	130
4	8,0	1 pasada	200°C – 1 día	95
5	8,0	4 pasadas	200°C – 1 día	93
7	11,0	1 pasada	150°C – 5 días/200°C – 1 día	89
8	11,0	4 pasadas	150°C – 5 días/200°C – 1 día	98

Tabla 2 - Potenciales electroquímicos típicos de las aleaciones AlAg en solución de Na₂S₀4 0,1 mol/l + 100 mg/l de cloruro, medidos respecto al electrodo de calomelanos saturado.

Aleación	E _{ca} (mV)	E _{pic} (mV)				E _{rp} (mV)				E _{pic} – E _{rp} (mV)			
		0,166 mV/s		1,0 mV/s		0,166 mV/s		1,0 mV/s		0,166 mV/s		1,0 mV/s	
		0,78 cm ²	0,28 cm ²	0,78 cm ²	0,28 cm ²	0,78 cm ²	0,28 cm ²	0,78 cm ²	0,28 cm ²	0,78 cm ²	0,28 cm ²	0,78 cm ²	0,28 cm ²
1	-672	-582	-457	-536	-500	-732	-829	-776	-760	150	372	240	260
2	-626	-556	-419	-569	-563	-787	-----	-769	-772	231	-----	200	210
4	-576	-520	-475	-517	-491	-740	-823	-735	-744	220	348	218	253
5	-585	-523	-475	-514	-571	-753	-832	-765	-761	230	357	251	190
7	-632	-529	-429	-503	-649	-720	-791	-771	-737	191	362	268	88
8	-661	-487	-520	-518	-529	-825	-859	-746	-775	338	339	228	246

Tabla 3 – Parámetros obtenidos del ajuste de datos de impedancia.

Identificación	R_s (Ω)	R_c ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_c ($S^* \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_{dl} ($S^* \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	L ($H^{**} \text{ cm}^2$)	RL ($\Omega \text{ cm}^2$)	Chi ²
1, 2h	44	38.000	$4,93 \text{ e}^{-6}$ n = 0,88	---	---	52.400	33.400	$1,48 \text{ e}^{-2}$
2, 2h	40	5.120	$3,96 \text{ e}^{-6}$ n = 0,87	73.500	$3,61 \text{ e}^{-6}$ n = 0,88	69.600	55.000	$1,55 \text{ e}^{-2}$
1, 24h	44	38.300	$6,64 \text{ e}^{-6}$ n = 0,82	10.100	$3,32 \text{ e}^{-6}$ n=0,71	940	1.820	$1,65 \text{ e}^{-2}$
2, 24h	41	46.100	$1,39 \text{ e}^{-5}$ n = 0,82	43.610	$6,99 \text{ e}^{-6}$ n=0,81	---	---	$1,65 \text{ e}^{-2}$
4, 2h	35	17.000	$6,26 \text{ e}^{-6}$ n = 0,88	13.500	$7,05 \text{ e}^{-6}$ n = 1,0	2.300	7.630	$5,91 \text{ e}^{-2}$
5, 2h	40	26.100	$3,42 \text{ e}^{-6}$ n = 0,88	55.200	$7,72 \text{ e}^{-5}$ n=1,0	2.660	9.600	$5,33 \text{ e}^{-3}$
4, 24h	40	16.100	$3,08 \text{ e}^{-5}$ n = 0,86	22.600	$2,35 \text{ e}^{-6}$ n=0,72	---	---	$1,09 \text{ e}^{-3}$
5, 24h	36	15.600	$2,40 \text{ e}^{-5}$ n = 0,79	11.600	$1,76 \text{ e}^{-6}$ n=0,84	---	---	$4,50 \text{ e}^{-2}$
7, 2h	40	25.000	$3,36 \text{ e}^{-6}$ n = 0,86	14.600	$3,43 \text{ e}^{-6}$ n=0,99	21.500	20.700	$6,13 \text{ e}^{-2}$
8, 2h	44	31.800	$6,18 \text{ e}^{-6}$ n = 0,85	---	---	71.800	25.300	$2,12 \text{ e}^{-2}$
7, 24h	39	28.200	$3,20 \text{ e}^{-5}$ n = 0,79	36.000	$4,37 \text{ e}^{-6}$ n=0,81	---	---	$2,62 \text{ e}^{-2}$
8, 24h	44	73.600	$1,23 \text{ e}^{-5}$ n = 0,81	47.000	$9,89 \text{ e}^{-6}$ n=0,86	---	---	$3,74 \text{ e}^{-2}$

*siemens, **henrios

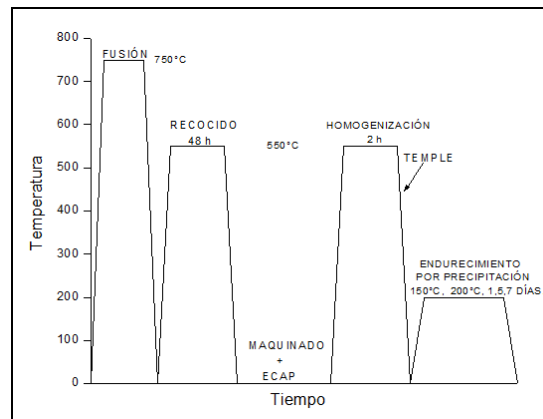


Figura 1 - Secuencia de obtención, deformación y tratamiento de endurecimiento de las aleaciones Al-Ag.

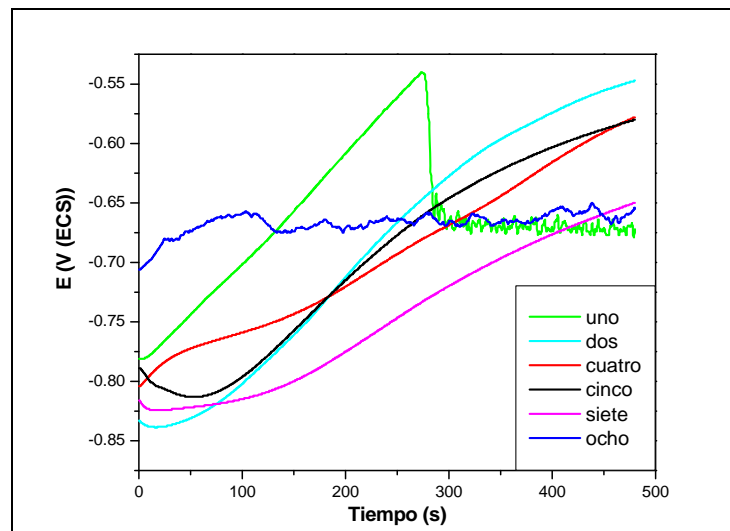


Figura 2 - Evolución típica del E_{ca} respecto al tiempo en la solución de Na_2SO_4 0,1 mol/l + 100 mg/l de cloruro, durante una inmersión de 480 s.

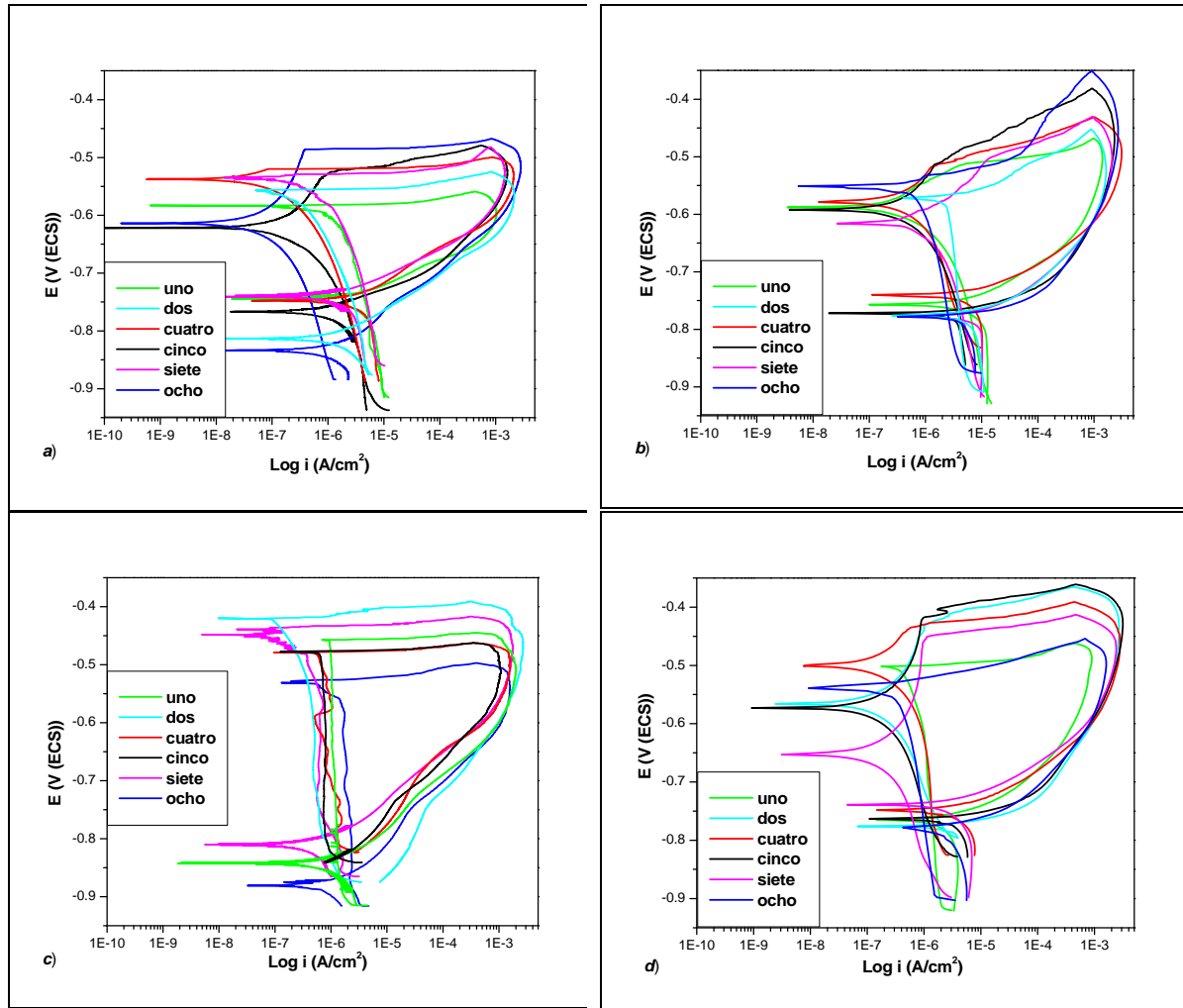


Figura 3. Curvas típicas de PPC para las 2 áreas de ensayo después de 480 s de contacto con el electrolito, a) y c) a $0,166 \text{ mV/s}$ y b) y d) a $1,0 \text{ mV/s}$.

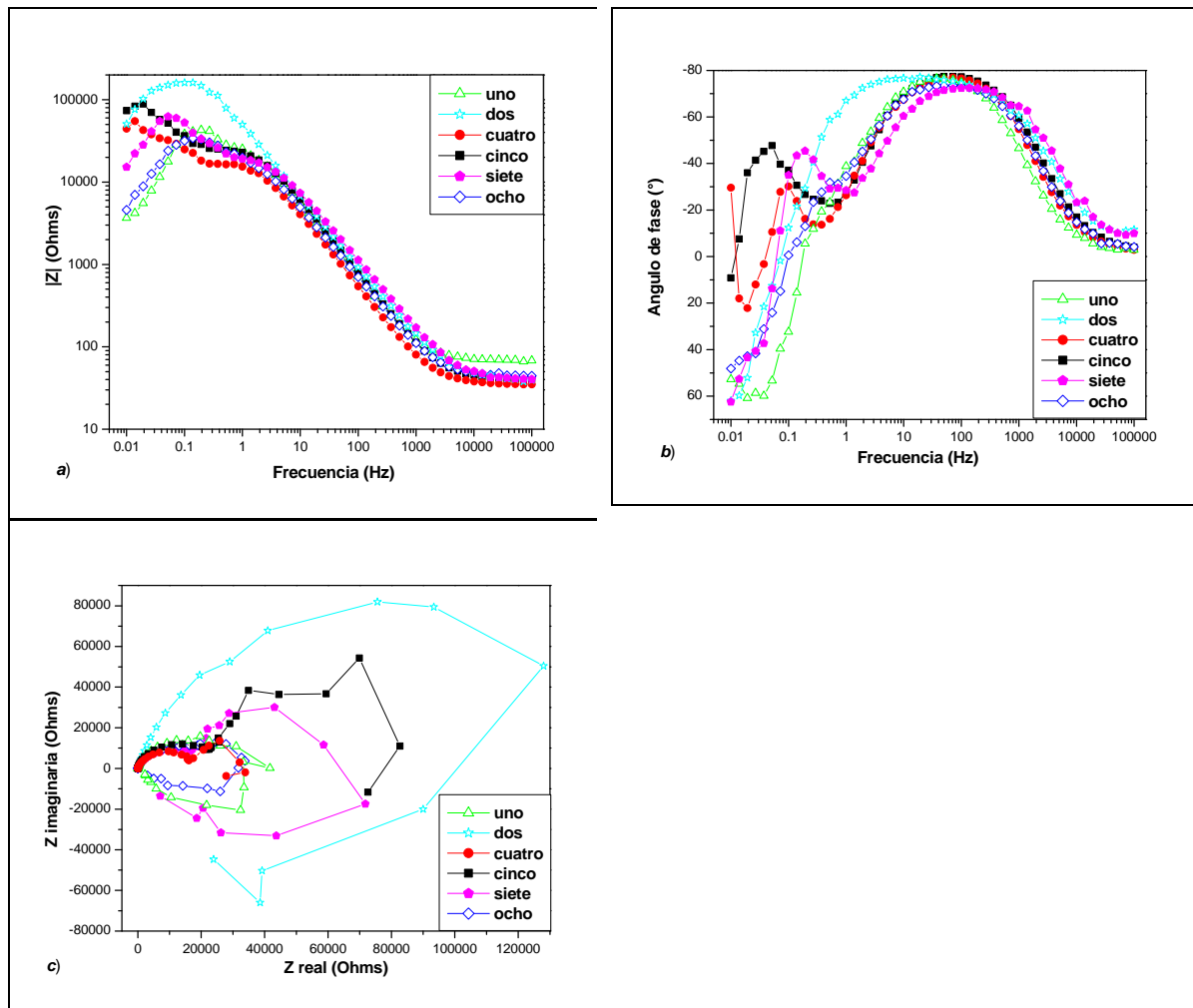


Figura 4 - Diagramas de impedancia de Bode de módulo *a)*, de ángulo de fase *b)* y de Nyquist *c)*, para las aleaciones Al-Ag después de 2 h de contacto con el electrolito.

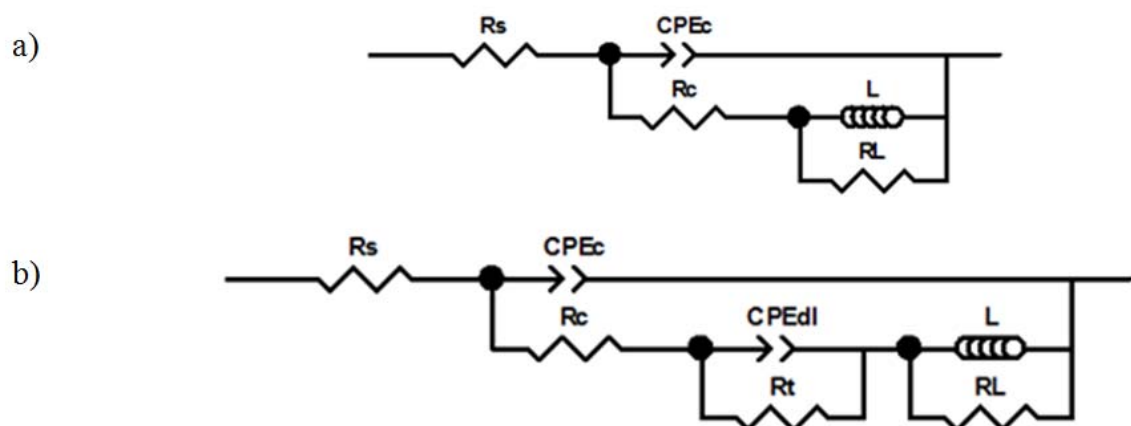


Figura 5 – Circuitos equivalentes utilizados en el ajuste de los datos de impedancia, *a)* para aleaciones 1 y 8 a las 2 h, *b)* para las restantes aleaciones a las 2 h y para la aleación 1 a las 24 h de contacto con el electrolito.