NOTA TECNICA

CORROSION EN ALEACION DE ALUMINIO TIPO 6000

LIC. SANTOS A. ALLENDE (*) Y DR. VICENTE F. VETERE (**)

(*) Responsable del Area Tecnología Metalúrgica del LEMIT

(**) Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT

SUMMARY*

The present work has the purpose to establish the causes that produce the alteration of an aluminium type 6 000 alloy (beer barrel). In one of the periodical leakproof tests done, a breakdown was produced with charges lower than normal.

The studied barrel, which was used as a beer container, is coated with a plastic film inside and connected with bronze tubes.

These tests include chemical and metallographic analysis and a series of electrochemical tests in order to simulate the corrosion conditions of the system in service.

Chemical analysis showed an aluminium alloy in which the ratio Mg-Si is balanced, and so it belongs to a type of material which normally shows good resistance to located and intergranular corrosion. However, the metallographic study permit to establish that the corrosion process beguins in very located places and that after a certain progress in deepness, it goes on as a stratified intergranular corrosion.

Considering this apparent contradiction we tried to simulate the corrosion conditions of the system. The variables that must be taken into account since they were considered fundamentals are: agressiveness of the liquid, plastic coat porosity and the effect of electric couple between aluminium and bronze.

The autocorrosion trials of aluminium test tubes, bare and covered with a plastic coat, immersed in tap water and in beer, showed that these environments were not specially agressive. The principal difference is that the corrosion products started in tap water are solid and rather adhering while those produced in beer always remain in solution.

The resistance measures to the passage of alternating current show that the plastic coat has a considerable porosity although it has not mechanical failures. Besides, it was found that the potential difference between bronze and aluminium, measured in similar conditions of those of service, is of the order of 550 mV and that the current density of the galvanic couple is of about 74 $\mu A/cm^2$. Furthermore, as in the autocorrosion case, the reactions products are soluble and the attack characteristics of the tubes are absolutely similar to the ones observed in the barrel studied. This leads to the supposition that the corrosion is produced by the electric couple between aluminium and bronze.

Corrosion begins through the plastic coat pores and it goes on in deepness bacause the soluble reaction products can not plug the attack zones.

The later stratified corrosion may be due to the particular service conditions (washing, emptying, drying and filling of the barrels) and besides the presence of chlorides may have influenced the corrosion process.

* Allende, A. S. & Vetere, V.- Corrosion of aluminium type 6 000 alloy. CIDEPINT-ANALES, 1980, 233-252.

INTRODUCCION

En ocasión de realizarse inspecciones periódicas en barriles de aluminio destinados al almacenamiento y comercialización de cerveza, los ensayos hidráulicos acusaron alteraciones del recipiente, al dar valores de rotura muy inferiores a los exigidos.

Se realizó un estudio de las características de la rotura, mediante un análisis mecánico-metalográfico y posteriormente a través de una simulación del probable mecanismo de corrosión de la aleación se logró determinar las causas del colapso producido.

La aleación utilizada en la fabricación de recipientes para almacenamiento de cerveza corresponde al tipo 6061 (sin cobre), Norma SAE ó AA), con la siguiente composición:

Magnesio (Mg).....	1,15 %
Manganeso (Mn).....	0,60 %
Silicio (Si).....	0,64 %
Cobre (Cu).....	0,01 %
Aluminio (Al).....	resto

Las características mecánicas, con tratamiento térmico, son:

Tensión de rotura.....	30,1 kg/mm^2
Alargamiento.....	16,0 %
Estricción.....	32,0 %

El barril es conformado por estampado en dos mitades, las que luego son soldadas. El interior del recipiente lleva una cubierta de material plástico de 10 micrones de espesor.

Normalmente se realizan ensayos hidráulicos anuales de cada recipiente para comprobar su estanqueidad. Al realizarse uno de dichos ensayos un barril experimentó una rotura con cargas muy inferiores a la de prueba. El aspecto de dicha rotura puede observarse en la figura 1, que corresponde al fondo del recipiente, el que está presentado en forma invertida.

La investigación para determinar las causas de esta anormalidad llevó a la realización de los siguientes ensayos:

a) Ensayos de tracción de la chapa de un barril no corroído y del alterado.

b) Análisis fractográfico.

c) Análisis macro y micrográfico.

Las técnicas empleadas y los resultados obtenidos se indican a continuación.

ENSAYOS DE TRACCION

De un barril en buenas condiciones se extrajeron dos probetas, a las que se les realizó el ensayo de tracción, dando el siguiente resultado:

	Probeta n° 1	Probeta n° 2
Tensión de rotura.....	31 kg/mm^2	30,5 kg/mm^2
Alargamiento.....	18 %	19 %
Estricción.....	28 %	32 %

En el barril alterado se procedió de idéntica forma, obteniéndose los siguientes valores:

	Probeta n° 3	Probeta n° 4
Tensión de rotura.....	30,1 kg/mm^2	27,1 kg/mm^2
Alargamiento.....	7,4 %	1,5 %

La observación de las fracturas muestra discontinuidades presentes con anterioridad al ensayo, las que provocaron la disminución de ductilidad.

ANALISIS FRACTOGRAFICO

Se realizó un análisis de la fractura tomando en cuenta los distintos aspectos que la misma presentaba, y que pueden observarse en la figura 2.

En la misma se aprecian dos tipos de morfología de la fractura: una zona A, brillante y lisa, y una zona B, negruzca, irregular y que en algunas zonas llega a ocupar un 60 por ciento de la sección útil del espesor del recipiente.

La observación al microscopio electrónico por barrido certifi-

Figura 1 (X 0,4).- Aspecto del barril luego de la prueba de estanqueidad correspondiente al fondo

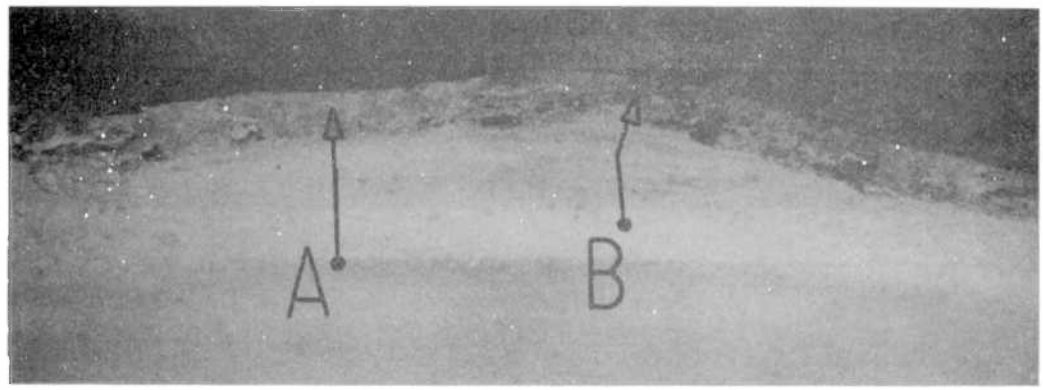

Figura 2 (X 2).- Aspecto de la fractura: se observan dos zonas características, una lisa y brillante (A) y otra negruzca e irregular (B)

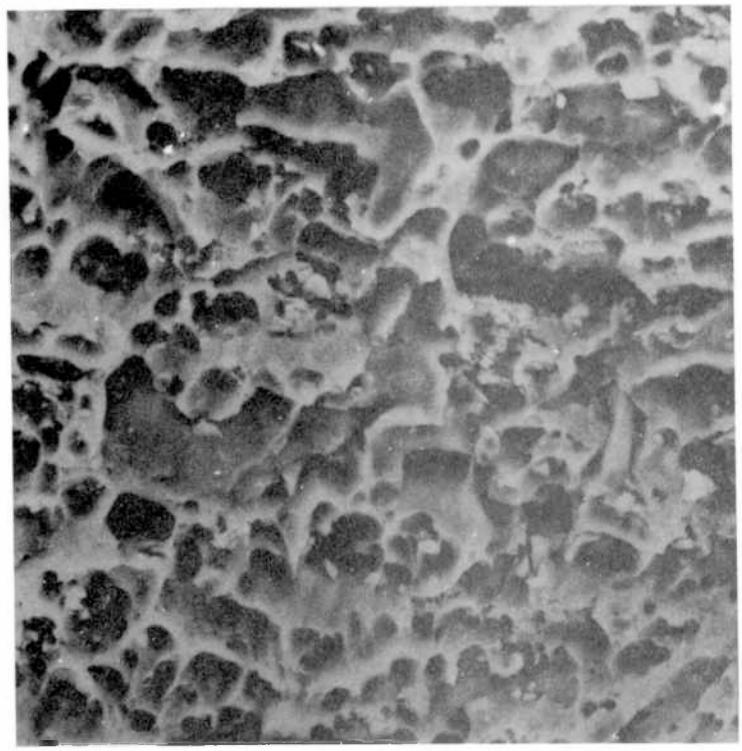

Figura 3 (X 2000).- Fractografía electrónica de la zona A; dimples orientados; fractura dúctil

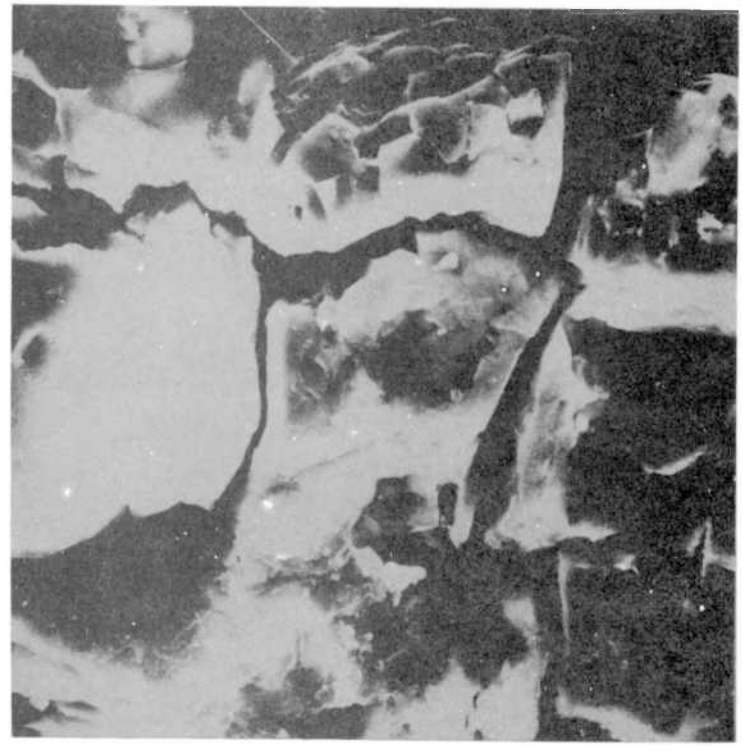

Figura 4 (X 2000).- Fractografía electrónica de la zona B; fractura intercristalina

có la diferencia morfológica entre ambas zonas:

Zona A: Abundancia de "dimples" orientados, que representa una fractura dúctil por cizallamiento (figura 3, x 2000).

Zona B: Fractura intercristalina con productos de corrosión en el límite de grano. La fractura se origina en la parte interior del recipiente y progresa hacia el exterior (figura 4, x 2000).

Ateniéndose a lo observado en las fracturas es lógico pensar que en la zona B se ha centralizado un fenómeno fragilizante, el cual ha provocado el colapso observado. Por ese motivo se profundizó el estudio en dicha zona.

ANALISIS MACRO Y MICROGRAFICO

La fotomacrografía correspondiente (figura 5) muestra el aspecto superficial del interior del recipiente. La superficie del recubrimiento plástico se encuentra fisurada, con aspecto de "tela de araña". Debajo de la misma puede apreciarse un ataque localizado con picaduras ("pits") de diversa magnitud.

Se efectuó un análisis metalográfico en profundidad de una picadura. El mismo tiene el aspecto que se observa en la figura 6 (fotomicrografía x 2000).

A partir de la superficie de la picadura se desarrollan perpendicularmente fisuras que coinciden con el sentido de laminación. Dichas fisuras son intercristalinas y progresan en forma estratificada. El origen de la picadura se ha producido en las fisuras del plástico.

CAUSAS QUE PROVOCARON LA CORROSION

El sistema en estudio consiste en un recipiente de aleación de aluminio con una cubierta plástica en la parte interior, conectado

al cilindro de dióxido de carbono por tubos de bronce y que contiene normalmente cerveza y dióxido de carbono. Un análisis de las posibles causas que tienden a favorecer el tipo de corrosión observada llevan de inmediato a distinguir tres factores importantes: la agresividad del líquido, el efecto de cupla galvánica entre el aluminio y el bronce y la porosidad de la cubierta plástica. Para determinar el grado de participación de cada uno de ellos en el fenómeno de corrosión se realizaron los ensayos que se describen a continuación.

1. POROSIDAD DE LA CUBIERTA

Este ensayo se basa en la medida de la resistencia de la probeta tratada en diferentes condiciones y sumergida en solución de cloruro de sodio al 10 por ciento.

Se trabaja con: a) la probeta metálica con la cubierta plástica; b) la probeta metálica libre de plástico; c) la probeta metálica a la que se aplica una mano de un barniz vinílico (película de 25 micrones de espesor).

Las medidas se realizan con la celda que puede verse en la figura 7 y utilizando un puente de conductividad convencional de 1 000 Hz. El área de probeta expuesta es de 5 cm^2.

Los resultados de las medidas de resistencia son los siguientes:

Probeta	Resistencia Ω/cm^2
Con la cubierta plástica (10 µm)..	800
Desnuda.....	3
Con barniz vinílico (25 µm).....	500 000

Comparando la resistencia de la probeta con la cubierta plástica (800 Ω/cm^2) con la de la probeta desnuda (3 Ω/cm^2) se evidencia que el plástico del recubrimiento original no presenta microfisuras o grietas, pues en ese caso la resistencia sería mucho más baja. En cambio, por comparación con la probeta recubierta con la película vinílica (500 000 Ω/cm^2), se deduce que la cubierta original de la muestra tiene una porosidad apreciable. Es decir, se trata de una cubierta que no posee fallas mecánicas pero sí apreciable porosidad.

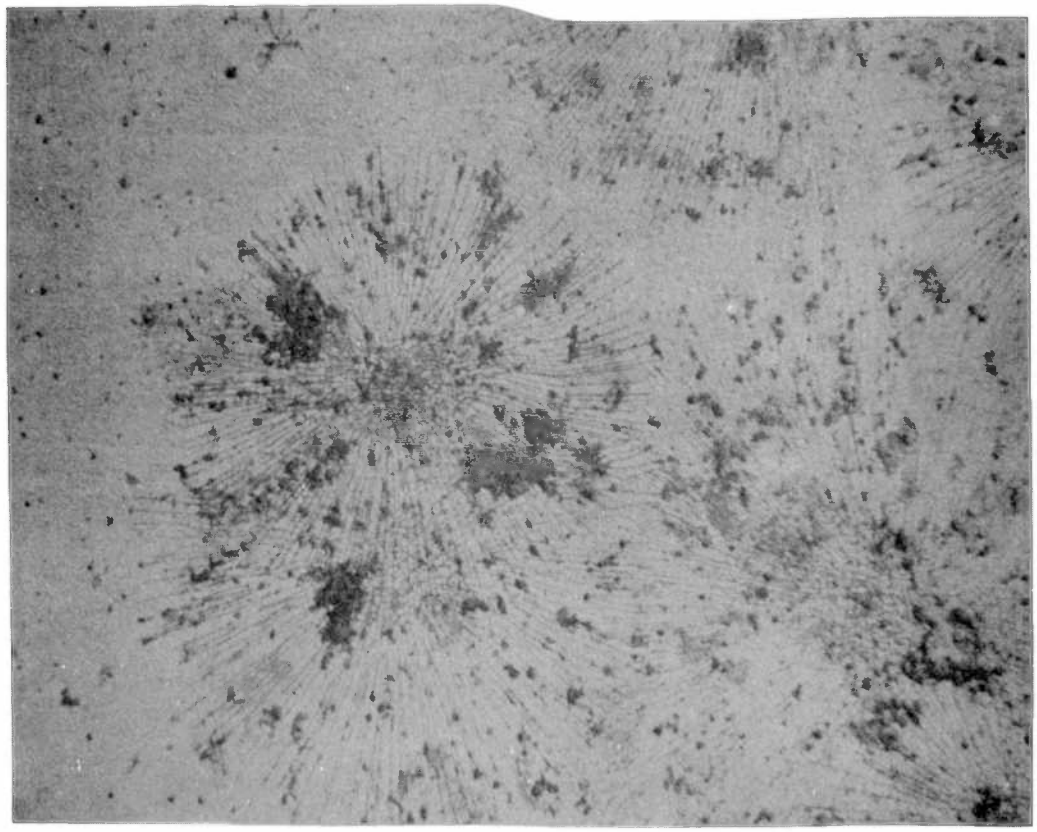

Figura 5 (x 2).- Aspecto superficial del interior del barril; la película plástica se ha fisurado, apreciándose numerosas picaduras

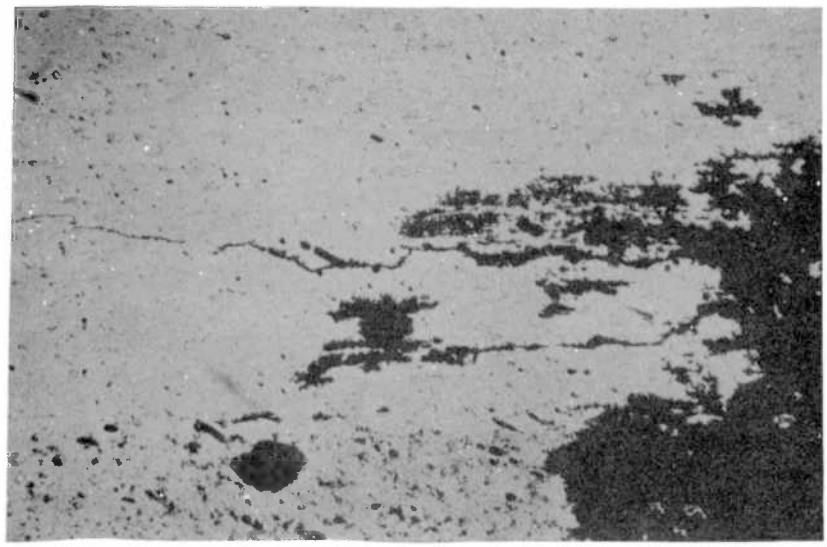

Figura 6 (x 200).- Aspecto de la superficie de una picadura; fisuras que progresan en el sentido de laminación

2. GRADO DE ACIDEZ DEL LIQUIDO A ALMACENAR

Se obtuvieron los siguientes valores:

pH de la cerveza aireada..... 4,1
pH de la cerveza saturada con CO_2.. 4,0

La presencia de dióxido de carbono no incide mayormente en el pH de la cerveza.

3. AGRESIVIDAD DEL LIQUIDO RESPECTO DE LA ALEACION DE ALUMINIO

Se realizaron ensayos comparativos entre la cerveza y agua potable, esta última a su pH natural (7,5) y acidificada a pH 4 con ácido sulfúrico para comparar su comportamiento a valores de pH similares al medio corrosivo (cerveza). Se sumergieron en estos sistemas tanto probetas desnudas como con la cubierta de plástico (dimensiones de las probetas 3 x 3 cm). La inmersión se prolongó durante 30 días.

Luego de determinada la cantidad total de aluminio disuelto en los diferentes sistemas, por pérdida de peso de la probeta y/o por análisis de los productos de corrosión totales (solubles o sólidos), se obtuvieron los siguientes resultados:

Solución	Aluminio disuelto ($mg.cm^{-1}.día^{-1}$)	
	Probetas desnudas	Probetas con plástico original
Agua potable, pH 7,5.....	0,033	< 0,002
Agua potable, pH 4.....	0,040	< 0,002
Cerveza.....	0,100	< 0,002

En el caso de las probetas con la cubierta de plástico no se observa ningún tipo de ataque. En cambio, las probetas desnudas presentan todas ataque generalizado. Los productos de corrosión en el caso en que el líquido en contacto sea cerveza, son solubles, pero cuando se utiliza agua se aprecia la presencia de abundantes productos de corrosión insolubles.

De los resultados expuestos se deduce que:

a) la cerveza no es marcadamente más agresiva que el agua po-

table para la aleación desnuda;

b) ninguno de los líquidos probados ataca apreciablemente el aluminio cuando éste posee la cubierta plástica;

c) la cerveza puede mantener en solución los productos de corrosión del aluminio, debido seguramente a la formación de complejos con los productos hidroxilados orgánicos, dado que la acidez del medio no es lo suficientemente alta como para mantener el aluminio en solución, como queda demostrado en el ensayo realizado.

4. ENSAYOS CON POLARIZACION

Para completar la serie de estudios sobre el material considerado se sometieron varias probetas con la cubierta de plástico al pasaje de corriente eléctrica. Se emplearon dos técnicas, una por medio de pulsos potenciostáticos y otra conectando en cortocircuito la probeta de aluminio con una chapa de bronce midiendo la caída de potencial entre ambos electrodos y la corriente galvánica drenada.

a) Ensayos potenciostáticos

Como electrodo de trabajo se emplearon probetas de aluminio con el recubrimiento de plástico original, revistiendo la cara posterior, los bordes y la interfase con pintura asfáltica, de manera que quedara sumergida un área de 4 x 4 cm. La celda se completó con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado. Se aplicaron potenciostáticamente tensiones de 100, 200, 300 y 500 mV. Como medio electrolítico se utilizaron soluciones de agua potable y cerveza.

Se observó que en el caso del agua la corriente generada no era constante, creciendo o disminuyendo periódicamente, produciéndose además la aparición de productos sólidos sobre el electrodo. En el caso de la cerveza la corriente toma un valor constante para cada ensayo sin formación de sólidos superficiales. Luego de terminado el proceso se procedió a observar la superficie expuesta, en la que aparecieron surcos longitudinales en el caso del agua y formaciones más enmarañadas en la cerveza, semejantes a "telas de araña" (figura 8).

La tensión aplicada fue suficiente en todos los casos para provocar la rotura de la película de plástico; el aluminio se ataca a través de la fisura. Cuando el medio es cerveza los productos de corrosión se disuelven, observándose el ataque localizado a través de la fisura con la formación de picaduras.

b) Ensayos con la cupla eléctrica

Se construyó una pila con ambas aleaciones (aluminio y bron-

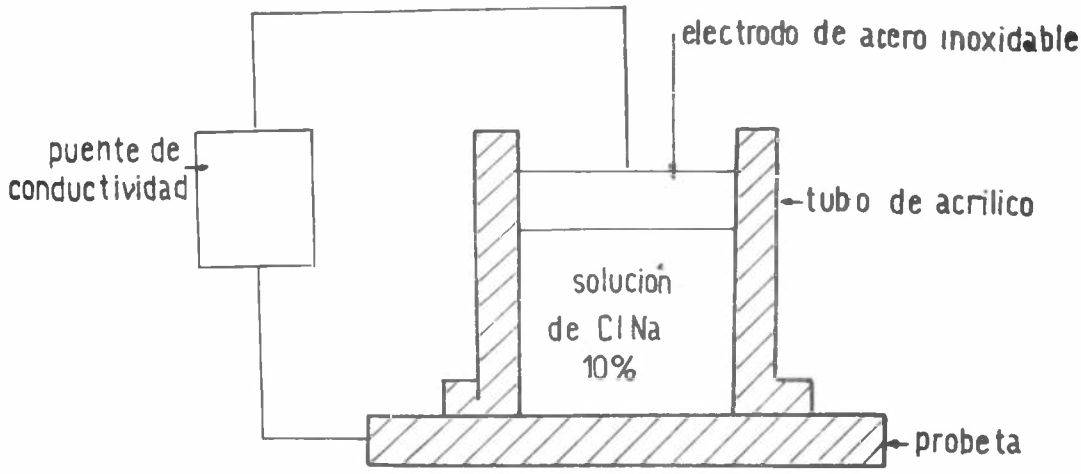

Figura 7.- Celda utilizada para medir la porosidad de las cubiertas

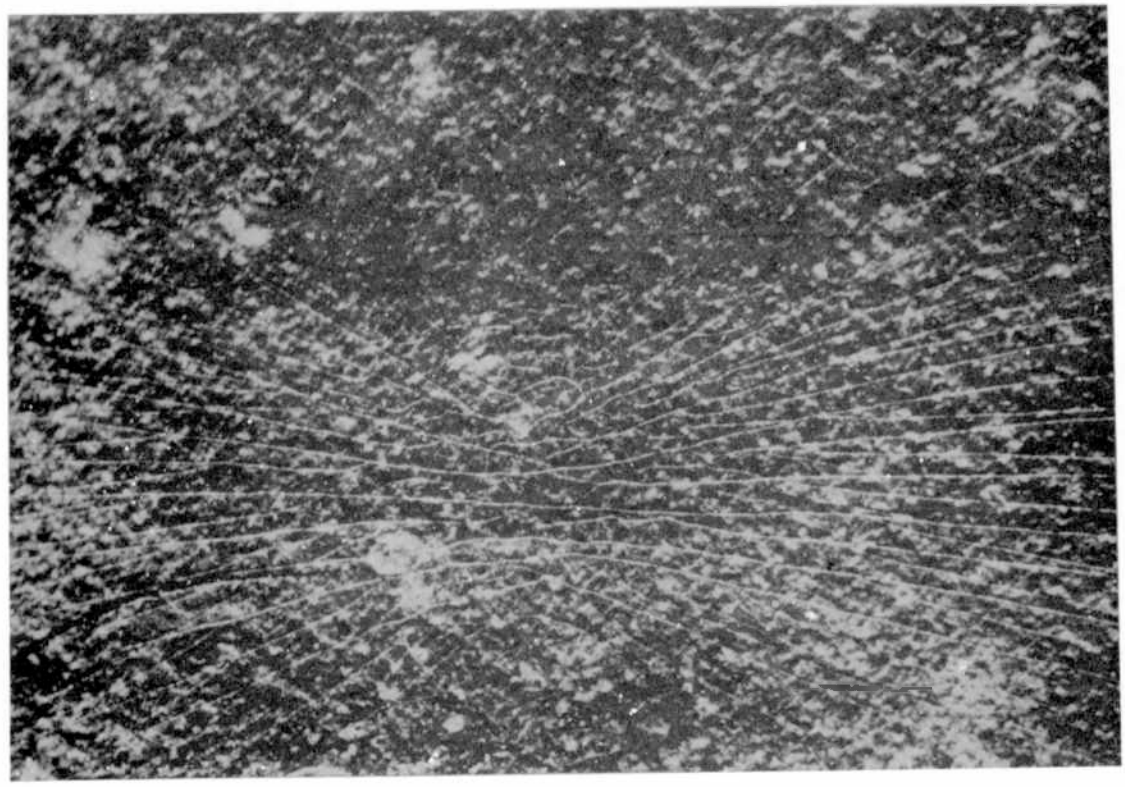

Figura 8 (X 3,5).- Aspecto de la superficie interna luego del ensayo potenciostático

ce), sumergiéndolas en agua potable y en cerveza. Se midió en el primer caso un potencial de 450 mV y una corriente galvánica (oscilante) cuyo valor máximo es de 35 $\mu A/cm^2$; en el caso de la cerveza el potencial es de 550 mV y la corriente (que se mantiene constante) de 74 $\mu A/cm^2$.

Las características eléctricas y morfológicas de este proceso son similares a las de los ensayos potenciostáticos.

Luego de mantener las probetas en estas condiciones durante alrededor de 20 días, la superficie de las mismas adquiere un aspecto similar al de la muestra.

De los ensayos realizados se deduce que la fuerza impulsora principal de la corrosión observada proviene de la cupla originada entre el bronce y el aluminio, proceso que se ve favorecido por la porosidad de la capa de plástico y por el poder complejante que ejerce la cerveza sobre los productos de corrosión de la aleación de aluminio los que, al solubilizarse y difundir, dificultan el bloqueo de los puntos de ataque y permiten que la corrosión progrese en profundidad.

CONCLUSIONES

1. La aleación de aluminio considerada sufrió un proceso de corrosión localizada del tipo picado ("pitting"), seguido por corrosión estratificada.

2. Las causas del proceso corrosivo están relacionadas con la formación de una pila aluminio-bronce, cuyo potencial provocó la fisura de la película de plástico. En dicha fisura comienza el proceso de picado en un medio que, como la cerveza, al disolver los productos de corrosión, facilita la continuación del proceso.

3. Las aleaciones del tipo 6061 pertenecen a las llamadas "balanceadas", es decir poseen cantidades de magnesio y silicio en proporción correcta para formar el siliciuro de magnesio (Mg_2Si), en contraste con las "no balanceadas", donde el contenido de silicio excede la cantidad de magnesio que necesita para formar el citado siliciuro. En general, las aleaciones "balanceadas" tienen una buena resistencia al picado y a la corrosión intergranular, pero en el caso estudiado las condiciones particulares han influido para que se produzca un intenso picado en un medio normalmente poco agresivo, con una progresión intergranular.

BIBLIOGRAFIA

(1) American Society for Metals.- Metals Handbook, 8a. ed., vol. 1, Properties and selection of metals. EE.UU., 1961.

(2) Colángelo, V. J. y Heiser, S. A.- Analysis of metallurgical failures. Wiley & Sons Inc., N.Y., 1974, p. 137.

(3) Fontana, M. G. y Greene, N. D.- Corrosion Engineering. Mc. Graw Hill, N.Y., 1967, p. 52.

(4) Godard, H. G., Jepson, W. B., Bothwell, M. R. and Kate, L. R.- The corrosion of light metals. Wiley & Sons Inc., N.Y., 1967, p. 28.

(5) Bell, W. & Campbell, H.- J. of the Institute of Metals, 89, 464-471, 1961.

(6) Carter, V. & Campbell, H.- J. of the Institute of Metals, 89, 472-475, 1961.

(7) Evans, U. R.- Corrosion, 7, 238, 1951.

(8) Greene, N. D. y Fontana, M. G.- Corrosion, 15, 41-47, 1959.

(9) Lifka, B. W. & Sprowls, D. O.- Corrosion, 22, 7-15, 1966.