

## Efecto de la microestructura y los tratamientos térmicos sobre aleaciones hipereutécticas de Al-Si Solidificadas Rápidamente

### Effect of microstructure and heat treatment of hypereutectic Al-Si alloys obtained by Rapid Solidification

Marcela Pichipil Huircapan<sup>1,2</sup>, Mercedes Franco<sup>1</sup>, Horacio De Rosa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Lab de Materiales, Departamento de Ingeniería Mecánica. Paseo Colón 850, Cdad. Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad de Buenos Aires, Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería "Hilario Fernández Long", Grupo de Arqueometalurgia, Facultad de Ingeniería. Paseo Colón 850, Cdad. Autónoma de Buenos Aires, Argentina

e-mail: mpichipil@fi.uba.ar, mmfranco@fi.uba.ar, hdrosa@fi.uba.ar

#### RESUMEN

La aleación eutéctica AA-4032 es ampliamente utilizada en pistones de motores de combustión interna dada su buena combinación de propiedades a temperaturas intermedias. Una mejora importante en las propiedades podría obtenerse mediante el aumento de la fracción de Si en aleaciones Solidificadas Rápidamente (SR) y posteriormente compactadas, evitando así la formación grandes placas de Si características de las aleaciones hipereutécticas. Sin embargo, si bien se es conocido su comportamiento mecánico, el estudio del comportamiento frente a la corrosión aún es incompleto.

En este trabajo se estudiaron dos aleaciones hipereutécticas, con 20%*m* y 30%*m* de Si (composición nominal), obtenidas por SR y compactación por Extrusión en Caliente, en comparación con la aleación eutéctica AA-4032 (12%*m* de Si). Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos de Solubilización (1h-530°C) y un Envejecimiento artificial (170°C-10hs).

La caracterización microestructural se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia Dispersiva en rayos X (EDS). Se analizó el comportamiento frente a la corrosión por medio de ensayos de polarización potenciodinámica en solución 0.1M y 1M NaCl a temperatura ambiente y pH neutro. Las superficies de las probetas ensayadas fueron caracterizadas morfológicamente mediante MEB y EDS. Se discute la influencia del contenido de Si en las aleaciones y su distribución en la microestructura sobre la forma de las curvas de polarización y sus parámetros característicos.

Microestructuralmente se observó que el proceso de SR evitó la formación de las placas de Si primario, mientras que los tratamientos térmicos promovieron, entre otras cosas, la esferoidización de las partículas intermetálicas. Por otro lado, los ensayos de corrosión mostraron que: el potencial de picado de las aleaciones resultó ser independiente del contenido de Si, que las muestras solubilizadas presentaron la menor corriente de pasivación y que en todos los casos se produjo la disolución preferencial del aluminio.

**Palabras-clave:** AA-4032; Microestructura; Corrosión; Solidificación Rápida.

#### ABSTRACT

Eutectic AA-4032 alloy is widely used in internal combustion engine pistons due to its good combination of properties at intermediate temperatures. An important improvement in the properties could be obtained by increasing the Si fraction in Rapidly Solidified (SR) alloys and subsequently compacted, thus avoiding the formation of large Si plates characteristic of hypereutectic alloys. However, although there are several studies on its mechanical behavior, the study of its behavior against corrosion is still incomplete.

In this work, two hypereutectic alloys were studied, with 20%*wt* and 30%*wt* of Si, obtained by RS and compaction by Hot Extrusion, in comparison with the eutectic AA-4032 alloy (12%*m* of Si). Subsequently, Solubilization heat treatments (1h-530°C) and artificial aging (170°C-10hs) were carried out.

Microstructural characterization was carried out using X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX). The behavior against corrosion was analyzed by potentiodynamic polarization tests in 0.1M and 1M NaCl solution at room temperature and neutral pH. The surfaces of the tested specimens were morphologically characterized by SEM and EDX. The influence of the Si content in the alloys and its distribution in the microstructure on the shape of the polarization curves and their characteristic parameters is discussed.

Microstructurally, it was observed that the SR process prevented the formation of the primary Si plates, while the heat treatments promoted, among other things, the spheroidization of intermetallic particles. On the other hand, the corrosion tests showed that: the pitting potential of the alloys turns out to be independent of the Si content, the solubilized samples presented the lowest passivation current and all cases the preferential dissolution of aluminum occurs.

**Keywords:** AA-4032; Microstructure; Corrosion; Rapid Solidification.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones Al-Si convencionales, serie 4xxx para conformado y las series 300 y 400 para colada, son ampliamente empleadas en la industria. En particular, la aleación eutéctica (12% Si) AA-4032 se aplica en componentes forjados que trabajan a elevada temperatura, debido a que la composición eutéctica les provee fluidez y baja fisuración en caliente [1, 2].

En general, se obtiene una mejora de la resistencia en las aleaciones de aluminio mediante el agregado de elementos de aleación en baja proporción, tales como el Cu y el Ni, que permiten realizar tratamientos térmicos de endurecimiento por envejecimiento [3, 4, 5]. No obstante, cuando la aleación trabaja a elevada temperatura, sufre una disminución de la resistencia mecánica respecto de la obtenida por el tratamiento de envejecimiento. Una forma de obtener mayor resistencia mecánica aún a alta temperatura es mediante el aumento de la fracción de Si (precipitados no-coherentes) que no se disuelven con la temperatura ni cambian su interacción con la matriz de Al. Además, el agregado de Si provee una buena resistencia a la corrosión, bajo coeficiente de dilatación, buena resistencia al desgaste y alta conductividad [6]. Propiedades muy importantes para la operación a altas temperaturas como en el caso de pistones de motores de combustión interna, ya que permiten reducir el huelgo de dilatación con el cilindro, facilitan la refrigeración del componente y, en consecuencia, incrementan el rendimiento del motor. Esto significa emplear aleaciones de Al-Si hiper-eutécticas, en las que la fase primaria es el Si. Sin embargo, en estas aleaciones al ser obtenidas por técnicas de colada convencional el silicio primario crece libre en el líquido en forma de placas largas que generan fragilidad [1, 7, 8].

Las técnicas de solidificación rápida (SR), con enfriamientos de entre los  $10^4$  y  $10^6$  °C/seg., proveen una solución al problema de la formación de las placas de Si por colada convencional. Mediante estas técnicas se logra una microestructura refinada, con partículas de Si tipo cuboides o equiaxiales, típicamente menores a los 5  $\mu\text{m}$  [7, 9]. Además del refinamiento de la estructura, las aleaciones de aluminio obtenidas por solidificación rápida pueden presentar extensión del campo de solubilidad de la fase  $\alpha$ -Al, mayor homogeneidad química, formación de fases cristalinas metaestables, fases amorfas y/o cuasicristalinas [10]. Lo que frecuentemente conduce a una mejora en las propiedades mecánicas [9, 11, 12].

Estos materiales, en general, se producen mediante la técnica conocida como Melt-spinning o por Atomización por gas inerte. Luego, el material en forma de polvo, se compacta y se extruda a fin de obtener barras y perfiles. Las aleaciones así elaboradas presentan un mayor módulo de Young, alta resistencia mecánica y al desgaste con un menor coeficiente de dilatación térmica respecto a la aleación obtenida por colada convencional [13, 14, 15, 16]. Si bien se encuentran estudios sobre el comportamiento mecánico de estas aleaciones, no se encuentra en la bibliografía estudios sobre del comportamiento frente a la corrosión. No obstante, sí existe bibliografía sobre el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones Al-Si convencionales [17, 18]. La mayoría de las aleaciones de aluminio presenta buena resistencia a la corrosión tanto en aire como en soluciones de electrolitos. Esto se debe básicamente a que la película de óxido de aluminio superficial, muy delgada y adherente, se vuelve a formar rápidamente cuando presenta algún daño por cortadura o impacto. Se observa que el espesor de la capa formada en aire seco puede variar entre los 3-4 nm y se encuentra constituida básicamente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero puede ser mayor en otras condiciones de humedad o medio [19, 20, 21]. Por lo que la resistencia a la corrosión de la capa de óxido de Aluminio es fuertemente influenciada por las características microestructurales de la aleación, el espesor de la capa de óxido y el medio [21, 22].

Las regiones eutécticas tienen un rol importante, dado que actúan como centros de propagación de la corrosión [17, 18]. Las aleaciones hiper-eutécticas de Al-Si obtenidas por proceso primario de Solidificación Rápida y posterior trabajado mecánico presentan una microestructura más homogénea en la que no se suelen observar regiones eutécticas, por lo cual es de esperar también una mejora en la resistencia a la corrosión

respecto de la aleación AA-4032. En este trabajo se estudiaron dos aleaciones hiper-eutécticas, con 20%*m* y 30%*m* de Si (con fracciones de Fe, Ni, Cu y Mg) en comparación con la aleación eutéctica AA-4032. Las aleaciones hipereutécticas, obtenidas por Solidificación Rápida, fueron provistas por la empresa RSP Technology Bv en forma de barras extruidas.

Todos los materiales fueron analizados en el estado de recepción y bajo la influencia de los tratamientos térmicos de temple y envejecido. Además de caracterizar la microestructura de los materiales se estudió su comportamiento frente la corrosión en solución acuosa de NaCl, dado que el Cl<sup>-</sup> es un ion altamente agresivo.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron muestras de tres aleaciones base aluminio AA-4032 (comercial), SR 446 y SR 444, estas últimas fabricadas por la compañía RSP Technology mediante el proceso de Melt Spinning y Extrusión en Caliente. Los materiales fueron suministrados en forma de barras de sección circular de 65 mm de diámetro. En la Tabla 1 se presenta la denominación, composición másica nominal (%*m*), informada por el fabricante, y las características generales de cada aleación. Se extrajeron de la sección central de la barra, para evitar efecto de superficie, cubos de 7x12x12 mm de lado, que luego fueron sometidos a procesos de desbaste escalonado hasta esmeril 600 y pulido a espejo.

Muestras de todas las aleaciones fueron sometidas a un tratamiento térmico de Solubilización (SB) durante 1h a 530°C seguido de un enfriamiento en agua; luego de esta, etapa algunas muestras fueron tratadas térmicamente por envejecido (T6) a 170°C por 10 hs y enfriamiento en agua. El tratamiento térmico, tuvo como objetivo eliminar los efectos de la solidificación rápida sobre la estructura de la aleación como la sobresaturación, las tensiones residuales y, adicionalmente, modificar la microestructura promoviendo la esferoidización de las fases presentes. En la Tabla 2 se presenta los diagramas tecnológicos asociados a cada tratamiento con los parámetros característicos, los códigos de los tratamientos y de identificación de las muestras.

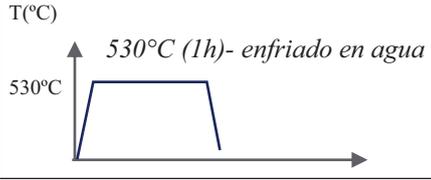
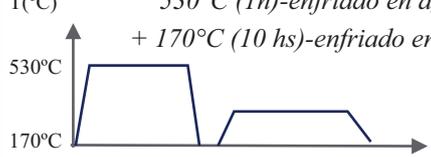
La caracterización microestructural se realizó mediante análisis por difracción en rayos X (DRX) y Microscopía electrónica de Barrido (MEB). Los difractogramas fueron obtenidos en un equipo operado a 50 KV y 35 mA con goniómetro en modo  $\theta$ -2 $\theta$ , con monocromador de grafito y radiación de K $\alpha$ -Cu (1.5418 Å). Se empleó un paso de 0.02° y un tiempo de 2 segundos por paso entre 10° y 100° en 2 $\theta$ . La identificación de las fases presentes en todas las muestras analizadas se realizó por el método de comparación con fichas patrón ASTM-Data Bank.

La microestructura de las muestras fue analizada mediante imágenes digitales de electrones secundarios en un equipo SEM JEOL-6300 operado a 20 y 10 KV. El equipo cuenta con un detector de rayos X y sistema de

**Tabla 1:** Identificación, composición nominal y características generales de cada aleación en estado de recepción.

CÓDIGO	COMPOSICIÓN NOMINAL	CARACTERÍSTICA GENERALES
AA-4032	Al-12Si-1Cu-1Ni-1Mg-0.5Fe	Aleación eutéctica – Solidificación Convencional
SR-446	Al-20Si-3.5Cu-2Ni-1.1Mg-2Fe	Aleación hipereutéctica – Sol. Rápidamente + Consolidación en caliente
SR-444	Al-30Si-1.5Cu-1.5Ni-1.1Mg-1Fe	Aleación hipereutéctica – Sol. Rápidamente + Consolidación en caliente

**Tabla 2:** Código de tratamientos, parámetros y diagramas tecnológicos asociados e identificación de las muestras.

CÓDIGO DE TRATAMIENTO	PARÁMETROS Y DIAGRAMAS TECNOLÓGICOS DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS	IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS TT
SB (Solubilizado)		4032 SB
		446 SB
		444 SB
T6 (Envejecimiento)		4032 T6
		446 T6
		444 T6

procesamiento de Oxford Instruments por lo que se realizaron medidas por Espectroscopía de energía dispersiva en rayos X (EDS). Estas medidas se realizaron a fin de evaluar la distribución de composiciones químicas antes y después de los ensayos de corrosión. La técnica EDS es del tipo semicuantitativo, por lo que las medidas de concentración de los elementos químicos presentan un error comprendido entre el 1% y el 5%.

El trazado de las curvas de polarización de todas las muestras con y sin tratamiento térmico, se realizó mediante un potenciostato-galvanostato Voltalab modelo 9000. Se trabajó con 250 cm<sup>3</sup> de solución deaerada de NaCl (0.1M y 1M) a 25°C y pH neutro; preparada con agua destilada y reactivos de alta pureza analítica. La evacuación del O<sub>2</sub> se realizó mediante burbujeo de Ar durante una hora, previo a la introducción de la muestra. Los electrodos de trabajo se prepararon a partir de las muestras en forma de cubos, se cuidó que las superficies expuestas no presentaran irregularidades que pudieran inducir la corrosión por rendija. Se utilizó como referencia un electrodo de Calomel saturado ubicado dentro de un Capilar de Luggin y contra-electrodo de acero inoxidable.

El tiempo de estabilización del potencial a circuito abierto fue de 1 hs. La velocidad de barrido fue de 0.5 mV/seg comenzando a partir de 100/200 mV anódicos respecto al potencial de equilibrio. Cada ensayo fue realizado al menos tres veces, manteniendo siempre las mismas condiciones, a fin de asegurar la repetitividad del comportamiento de cada muestra.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterización microestructural

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras de las aleaciones AA-4032, SR-444 y SR-446 en estado de recepción. Se presentan los resultados sólo de las muestras en estado de recepción debido a que difractogramas de las muestras tratadas térmicamente resultaron similares a estos. Las fases identificadas corresponden al  $\alpha$ -Al, Si y fases no identificadas entre los 30° y los 45°. La indexación de los picos se realizó según las fichas patrón: 04-0787 y 80-0018 [23, 24] del aluminio y el silicio, respectivamente. Los picos de Aluminio y Silicio fueron fácilmente identificados y coinciden con lo observado en la bibliografía para aleaciones de composiciones similares [25]. Los picos de baja intensidad ubicados a los ~30°, ~35° y ~42° podrían ser atribuibles a intermetálicos (I) de AlFeMgSi, AlFeSi, Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si, etc. característicos de aleaciones base aluminio con Cu, Si, Mg, Fe como aleantes [26, 27].

La composición química de las aleaciones bajo estudio se determinó mediante análisis EDS. La composición de la aleación AA-4032 resultó ser similar a la nominal informada por los fabricantes (Al-12Si-1.4Cu-0.9Ni-1.2Mg-0.5Fe); sin embargo, las aleaciones solidificadas rápidamente presentaron un porcentaje más alto de Si en su composición. La aleación SR-444 presentó una composición final de Al-38Si-1.5Cu-1.4Ni-1Mg-1Fe,

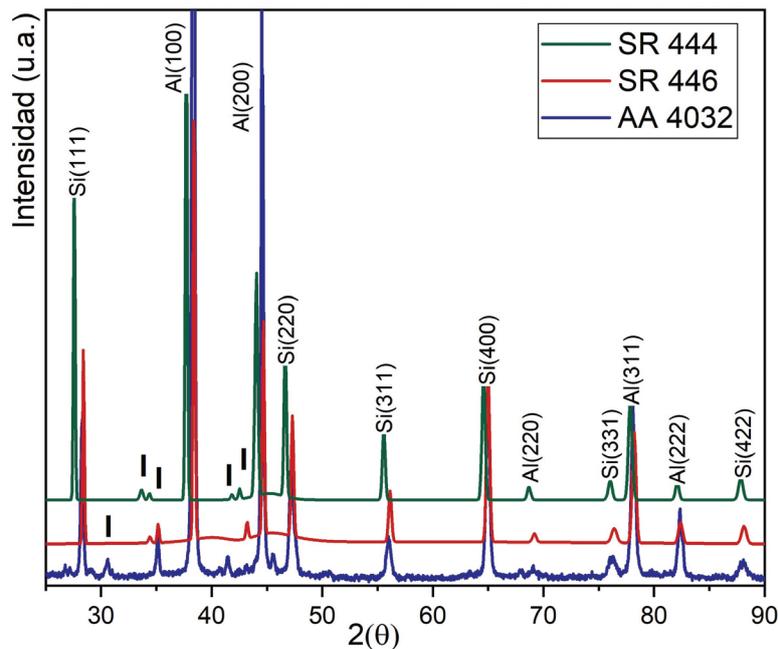


Figura 1: Difractogramas de rayos X de las muestras en estado de recepción.

mientras que la SR-446 fue de Al-24Si-2.1Cu-2.0Ni-1.3Mg-2Fe, con un porcentaje levemente inferior de Cu en su composición respecto de la nominal.

La microestructura de las aleaciones en estado de recepción se puede observar en las Figura 2. A, B y C, donde se presentan las imágenes obtenidas por electrones secundarios de todas muestras.

La muestra AA-4032, obtenida por colada convencional, presenta una microestructura formada por una fase primaria oscura de morfología dendrítica ( $\alpha$ -Al) inmersas un en matriz bifásica de características eutécticas (E). Adicionalmente y en baja proporción, se observaron zonas blancuzcas y brillosas que podrían corresponderse con compuestos intermetálicos (I) del tipo aluminuros de Fe-Cu-Mg. La estructura obtenida en la aleación 4032 es característica de la microestructura observada en aleaciones del sistema Al-Si-Cu-Ni-Mg-Fe, donde se observa que los aleantes promueven un desplazamiento tanto de la temperatura como de la composición eutéctica respecto de la aleación binaria Al-Si. Así también se registran variaciones en la composición eutéctica en función de las condiciones de enfriamiento, por lo que su ubicación probable varía entre los 11,7%*m* y los 14,5 %*m*, pudiéndose extender hasta los 17%*m* en enfriamientos rápidos [26, 27].

A fin de determinar la composición de las zonas dendríticas, eutécticas y las fases intermetálicas se realizaron varias medidas EDS. La Tabla 3 presenta un resumen de los resultados obtenidos. Se observa que las dendritas de  $\alpha$ -Al, enriquecidas en Aluminio presentan un pequeño porcentaje de Si (1.7 %*m*). El eutéctico, de morfología laminar, se encuentra enriquecida en Si (~20 %*m*) y presenta pequeñas cantidades de los elementos restantes de la aleación (Cu, Ni, Mg y Fe).

Los compuestos intermetálicos (I), Figura 3, presentan morfología irregular, de pequeño espesor (menor a los 2  $\mu$ m) y 10  $\mu$ m de largo aproximadamente. Se encuentran ubicados preferentemente entre en el límite de las colonias de microestructura eutéctica. Las medidas EDS realizadas en estas partículas, presentaron un alto contenido de Ni y Cu, además de Fe y Mg (Tabla 2).

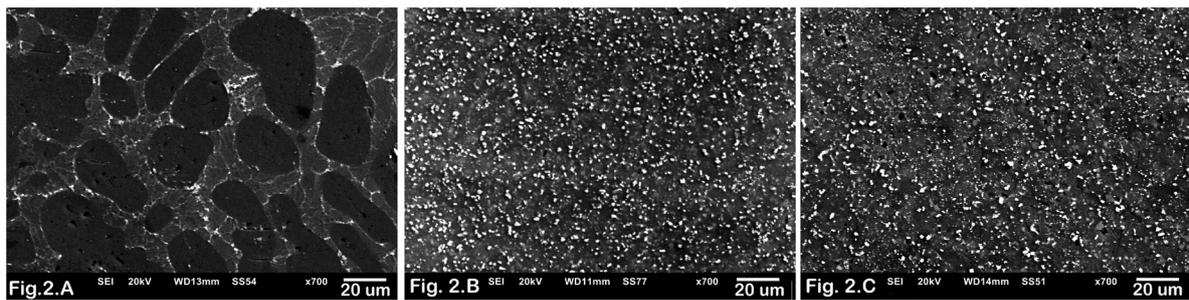


Figura 2: Imágenes de Electrones Secundarios de la aleación: A) AA-4032, B) SR-446 y C) SR-444.

Tabla 3: Composición másica porcentual en diferentes nominal y características generales de cada aleación.

REF.	COMPOSICIÓN (% m)					
	Al	Si	Cu	Ni	Mg	Fe
$\alpha$ -Al	98,3	1,7				
E	74,2	20,0	1,6	1,1	2,1	1,0
I	52,9	8,0	8,6	23,2	4,3	3,0

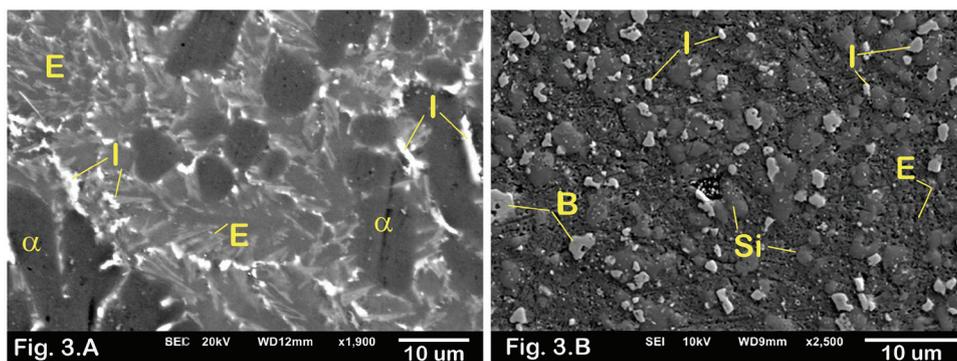


Figura 3: Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la aleación: A) AA-4032 y B) SR-446.

Las estructuras de las aleaciones obtenidas por solidificación rápida y compactada, SR-446 y SR-444 presentaron características similares entre sí. En ambos casos se observó una microestructura refinada de partículas pequeñas, homogéneamente distribuidas, inmersas en una matriz de características eutécticas (ver Figuras 2.B y C). En la imagen de la Figura 3.B se aprecia un detalle a mayor aumento tomada sobre la muestra SR-446, donde se señalaron las partículas identificadas como “I” de color gris claro, “Si” de color gris oscuro y “B”, de morfología hexagonal. Según las medidas EDS, presentados en la Tabla 4 sobre la misma muestra, las partículas de color gris oscuro, se corresponden en su mayoría con la fase Si fragmentadas, los contenidos de Al, Ni y Mg señalados podrían estar asociados a la matriz que la rodea. El tamaño promedio de las partículas de Si no superó los 6 µm en las aleaciones SR-446, mientras que en las muestras SR-444, con mayor porcentaje de Si, el tamaño medio fue de 8 µm de radio aproximadamente. Esta diferencia en tamaño podría ser debida al mayor porcentaje de Si de la aleación hipereutéctica 444 [28].

En esta imagen se pudo identificar además de la matriz eutéctica y las partículas de Si, una fase intermetálica B, que dada su morfología hexagonal y su composición podría corresponderse con la fase metaestable  $\beta\text{-FeSiAl}_5$  del sistema del sistema Al-Fe-Si, la cual estabilizada en la fase  $\pi\text{-Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$  en presencia de cierto contenido de Mg [26, 27]. Además, se observan partículas de color claro ricas en Ni, Cu y Fe, y menor contenido de Mg que el observado en la fase B, los cuales podrían corresponderse como diferentes compuestos intermetálicos complejos de aluminio que se forman en presencia de estos elementos Al-(Ni-Cu-Fe) [26, 27]. Las fases observadas y las composiciones medidas sobre las muestras SR-444 fueron similares a las registradas en las muestras SR-446.

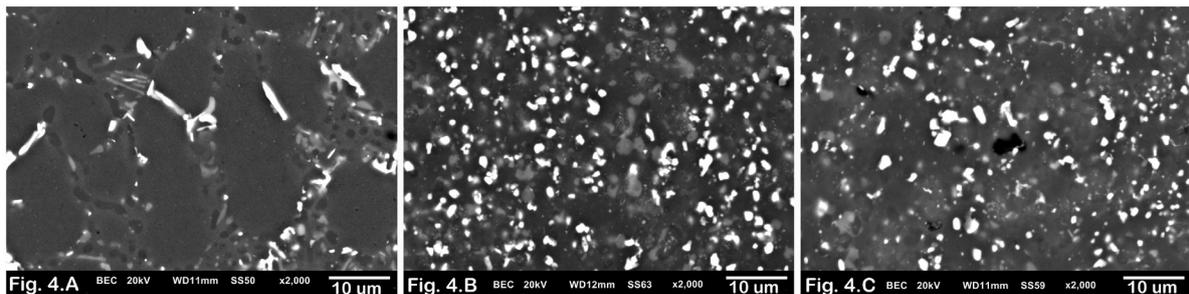
Las características microestructurales de las muestras SB y T6 son similares para cada aleación, por tal motivo, en la Fig. 4 se presentan sólo las imágenes de electrones retrodifundidos de las aleaciones después del tratamiento térmico SB. Los tratamientos térmicos aplicados no produjeron cambios importantes en la microestructura de las aleaciones SR. Las composiciones de las partículas observadas se corresponden con Si primario y eutéctico, además de intermetálicos base Al-(Mg-Si) y Al-(Ni-Cu-Fe). Las composiciones promedio registrada para estas aleaciones tampoco presentaron variaciones respecto de las muestras sin tratar.

En el caso de las muestras 4032-SB se observan dendritas de fase primaria rodeadas de un microconstituyente de características eutécticas; sin embargo, el silicio eutéctico se diferencia del de estado de recepción por presentar una morfología redondeada tendiendo a esferoidal, similar a lo observado en la bibliografía para estas aleaciones tratadas térmicamente [16, 29, 30]. Finalmente, se observan además fases intermetálicas de color blanzuzco algunas de estas partículas parcialmente fragmentadas.

La composición de las dendritas de solución sólida de Aluminio ( $\alpha\text{-Al}$ ) fue de Al-3.4Si-1.1Cu-0.35Mg. Muestra que después del tratamiento térmico presentaron un mayor contenido de Si y otros elementos de aleación respecto de la muestra sin tratar. La composición del eutéctico presentó también una mayor proporción de Si respecto del medido en la muestra en estado de recepción y un menor contenido de Cu, Mg, Ni y Fe (Al-25).

**Tabla 4:** Composición másica porcentual (%m) en diferentes zonas de la aleación SR-446.

REF.	COMPOSICIÓN (% m)					
	Al	Si	Cu	Ni	Mg	Fe
E	70,8	27,1	1,4	–	0,7	–
B	67,6	18,0	–	–	10,3	4,1
I	61,6	7,9	6,7	15,2	1,2	7,4
Si	6,5	91,8	–	0,7	1,1	–



**Figura 4:** Imágenes SEM de muestras Solubilizadas: 4032-SB, 446-SB y 444-SB, respectivamente.

2Si-1.2Cu-1.0Mg-0.5Ni-0.4Fe). Las partículas intermetálicas (Al-5.4Si-4.5Cu-1.5Mg-13Ni-3.5Fe) cambiaron su composición respecto de la muestra en estado de recepción, que se observa principalmente en decaimiento en la concentración de Cu, Ni y Mg.

Finalmente, las muestras 4032-T6, si bien mantiene las características morfológicas observadas en la muestra SB, la composición de las dendritas y del eutéctico cambian. Las dendritas no presentaron Si en su composición, aunque retienen mayor porcentaje de Mg (Al-0.9%Cu-1.0%Mg). Por último, en el eutéctico se midió un 3% más de Si respecto de la muestra SB (Al-29.4%Si-1.5Cu-1.3%Mg), mientras que las partículas intermetálicas presentaron variaciones importantes en la composición de las partículas respecto de las muestras SB (Al-14.4%Si-1.3%Cu-2.2%Ni-2.5%Mg-1.8Fe).

La variación observada en la composición de las fases presentes en las aleaciones antes y después de los tratamientos térmicos responde a procesos difusivos activados térmicamente que promueven la disolución y homogeneización de los aleantes en la microestructura. MENG et al [31], analizan el comportamiento microestructural de una aleación de Al-Zn-Mg-Cu-Zr frente a tratamientos térmicos de solubilizado. Los autores señalan que el tratamiento térmico promueve la disolución de las segundas fases, como la  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub>, dentro de la matriz de aluminio y que la velocidad de disolución es controlada por la velocidad de difusión de los elementos que lo forman. Resultados similares reportan Yan et al para aleaciones base Al-Mg-Zn-Si quienes observan un enriquecimiento de Mg, Zn y Si en la Al por disolución de Mg<sub>32</sub>(Al,Zn)<sub>49</sub> [32]. Los autores señalan además que tanto la disolución como la capacidad de homogeneización del Zn, Mg, Si, etc., en las aleaciones de aluminio dependerá, entre otras variables, de la temperatura del tratamiento y del coeficiente de partición de los elementos.

### 3.2. Polarización electroquímica

Tanto el aluminio y como sus aleaciones se caracterizan por presentar una alta resistencia a la corrosión en diferentes medios electrolíticos. Esta propiedad es el resultado de la formación de una capa pasivante que protege al material; sin embargo, definida la composición de la aleación, el comportamiento de este film dependerá fuertemente de las características del medio (Temperatura, pH, concentración de los iones presentes, etc.).

Previo a realizar el ensayo sistemático de las muestras, se caracterizó el comportamiento de la aleación AA-4032 en solución 1M y 0.1M de Cl (T=25°C y pH=6.5), Fig. 5. El potencial de corrosión registrado en solución 0.1M y 1M de NaCl es de  $-724 \pm 2 \text{ mV}_{\text{enH}}$  y  $-761 \pm 2 \text{ mV}_{\text{enH}}$ , respectivamente. Estas curvas muestran que el aumento en la concentración de Cloruros del medio provoca un desplazamiento del potencial de corrosión electroquímico ( $\text{Pot}_{\text{CORR}}$ ) hacia valores más anódicos. Por otro lado, la muestra ensayada en solución 0.1M, presentó una zona claramente definida de pasivación y ruptura de la capa pasivante, mientras que en el medio con mayor concentración de cloruros el proceso de corrosión fue acelerado y la corriente creció fuertemente a medida que

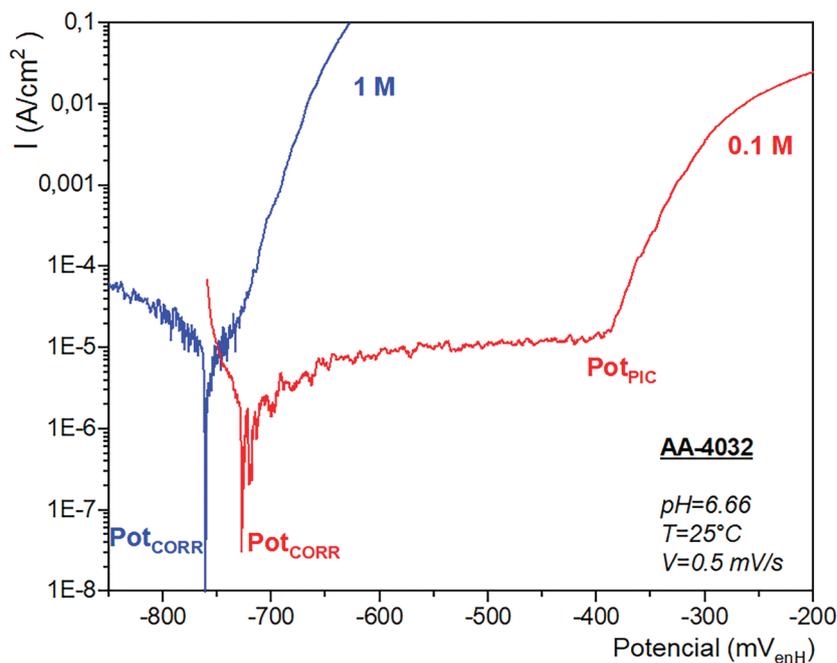


Figura 5: Curvas de Polarización en solución 0.1 M y 1 M de muestras AA-4032.

se incrementó el potencial externo. A partir de estos resultados se decidió analizar el comportamiento de las aleaciones en solución 0.1M la cual permite evaluar todos los parámetros potenciodinámicos característicos: Potencial de corrosión ( $Pot_{CORR}$ ), Potencial de picado ( $Pot_{PIC}$ ), Extensión de zona de pasivación ( $Z_p$ ) y Corriente pasivante ( $I_{PAS}$ ).

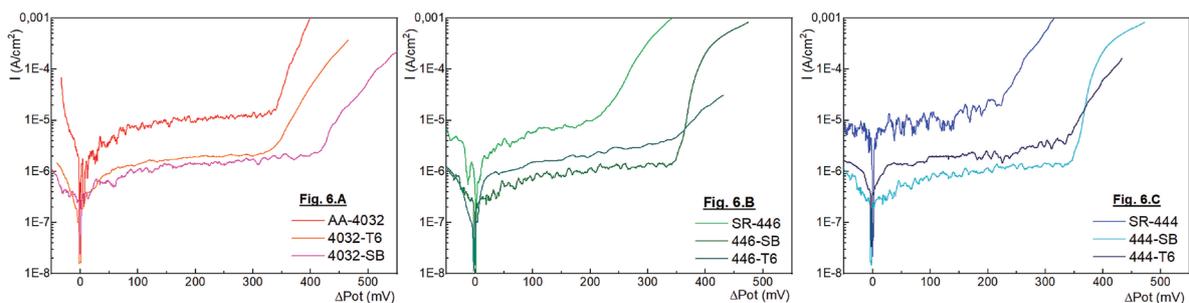
En la Tabla 5 se presenta un resumen de los parámetros más importantes obtenidos de las curvas de polarización de las muestras en 4032, 446 y 444 ensayadas en solución 0.1 M de NaCl a 25°C y pH neutro. En las Figuras 6. A, B y C se presentan las curvas de polarización potenciodinámica en función del sobrepotencial ( $\Delta Pot$ ), entendiéndose al sobrepotencial como la diferencia entre el potencial externo impuesto durante el ensayo y el potencial de corrosión de la muestra ensayada ( $\Delta Pot = Pot - Pot_{CORR}$ ). Este modo de graficar nos permite una mejor visualización de la variación en la extensión de la zona de corrosión y la corriente de pasivación asociada a cada muestra con los tratamientos térmicos. Por lo que, a fin de analizar el efecto de los tratamientos térmicos sobre el comportamiento frente a la corrosión, se superpusieron las curvas para cada aleación en estado de recepción, solubilizadas (SB) y envejecidas (T6). Se observa que las tres aleaciones, en cada estado, presentaron un comportamiento similar en las que se identifica una zona de pasivación a intensidad de corriente constante, después del potencial de corrosión, y un potencial de picado a partir del cual la corriente aumenta abruptamente. Por lo que el proceso de corrosión fue por picado en cada una de las aleaciones.

Las aleaciones AA-4032, SR-446 y SR-444 presentaron un  $Pot_{CORR}$  de  $-726 \pm 2$  mV<sub>enH</sub>,  $-599 \pm 3.5$  mV<sub>enH</sub>, y  $-616 \pm 7$  mV<sub>enH</sub>, respectivamente. El potencial de picado varió entre los  $-393 \pm 1$  mV<sub>enH</sub> para la muestra AA-4032,  $-392 \pm 6$  mV<sub>enH</sub> en la SR-444, y los  $-402 \pm 12$  mV<sub>enH</sub> para la muestra SR-446. En estado de recepción, la muestra con menor porcentaje de Si (AA4032) presentó un potencial de corrosión desplazado anódicamente en  $\sim 120$ mV respecto de las aleaciones hipereutécticas SR-44X, con alto %Si. Respecto al potencial de picado, la muestra obtenida por colada convencional resultó similar al de las aleaciones solidificadas rápidamente de microestructura más fina.

El potencial de picado de las aleaciones resultó ser independiente del contenido de Si tanto en las muestras en estado de recepción como en las tratadas térmicamente. Sin embargo, se observó que la intensidad de corriente de pasivación de las muestras en estado de recepción resultó casi un orden de magnitud mayor que el

**Tabla 5:** Resumen de los parámetros obtenidos en los ensayos de polarización electroquímicos en solución de cloruros 0.1M.  $Pot_{CORR}$ : Pot. de Corrosión,  $Z_{PAS}$ : Zona de Pasivación,  $I_{PAS}$ : Corriente de pasivación,  $Pot_{PIC}$ : Pot. de Picado.

CÓDIGO DE MUESTRAS	POT <sub>CORR</sub> (mV <sub>ENH</sub> )	Z <sub>PAS</sub> (mV)	I <sub>PAS</sub> E <sup>-06</sup> (A/cm <sup>2</sup> )	POT <sub>PIC</sub> (mV <sub>ENH</sub> )
AA-4032	$-726 \pm 2$	$333 \pm 15$	$11 \pm 4$	$-393 \pm 1$
SR-446	$-599 \pm 3$	$197 \pm 8$	$7,1 \pm 0,3$	$-402 \pm 12$
SR-444	$-616 \pm 7$	$224 \pm 7$	$13 \pm 5$	$-392 \pm 6$
SB-4032	$-735 \pm 2$	$417 \pm 15$	$1,5 \pm 0,3$	$-318 \pm 15$
SB-446	$-707 \pm 12$	$384 \pm 5$	$1,06 \pm 0,2$	$-323 \pm 4$
SB-444	$-714 \pm 3$	$340 \pm 16$	$1,03 \pm 0,04$	$-374 \pm 8$
T6-4032	$-718 \pm 20$	$329 \pm 8$	$1,9 \pm 0,2$	$-389 \pm 6$
T6-446	$-686 \pm 4$	$351 \pm 4$	$2,4 \pm 0,7$	$-335 \pm 5$
T6-444	$-687 \pm 12$	$336 \pm 6$	$2,5 \pm 0,7$	$-351 \pm 13$



**Figura 6:** Curvas de Polarización potenciodinámica en función del sobrepotencial ( $\Delta Pot$ ) de las muestras de aleación: A) 4032, B) 446 y C) 444.

de las tratadas térmicamente por solubilizados. Mientras que, la  $I_{pas}$  de las muestras T6 (envejecidas) es levemente mayor al de las muestras solubilizadas.

La extensión en la zona de pasivación de las muestras SR tratadas térmicamente por SB y T6 resultó ser similar entre sí y, entre 100mV y 150mV, superior al medido en las muestras en estado de recepción. En el caso de la muestra eutéctica (4032) la  $Z_{pas}$  de las mismas en estado de recepción resultó similar al de la muestra T6 pero inferior en 50mV al de las muestras SB.

### 3.3. Análisis de los Productos de Corrosión y Picado

Después de los ensayos de polarización potenciodinámica, se caracterizaron las superficies ensayadas mediante microscopía electrónica de barrido. Así también se realizaron medidas EDS a fin de analizar la composición de los productos de corrosión y las fases presentes una vez finalizado el barrido potenciodinámico.

En la Figura 7.A y B se presenta una imagen de la superficie de la muestra corroída AA-4032. Se observa una superficie erosionada con zonas huecas circulares coincidentes con la morfología dendrítica de la fase  $\alpha$ -Al primaria de esta aleación. Dentro de estas zonas libres de material se pueden observar partículas alargadas, de morfología irregular, señaladas como PS. También se identificaron zonas de material aparentemente sin corroer, identificadas como M (Matriz). Adicionalmente se observan productos de corrosión (PC) acumulados en regiones próximas a los huecos del material.

Las superficies de las muestras corroídas de aleación SR-44X presentaron características similares entre sí. Las imágenes 7.C y D, se corresponden con imágenes de la aleación SR-446, mientras que las 7.E y F son de la superficie ensayada de la aleación SR-444. En ambas muestras se observan aglomeraciones de productos de corrosión (PC) en forma de terrazas. La matriz de esta aleación presenta pequeñas picaduras irregulares en las que se observan partículas libres, probablemente de Si. A diferencia de la superficie de las muestras AA-4032, ninguna de las muestras SR presentaron huecos o grandes zonas libres de material.

Un resumen de la composición másica porcentual promedio de cada una de las zonas destacadas se presenta en la Tabla 6, donde M es la matriz y PC los productos de corrosión. La zona M, en cada una de las aleaciones ensayadas, presentó un promedio de oxígeno disuelto que varió entre los 18%-21% másico resultado del proceso de corrosión al que fueron sometidas. Presenta además porcentajes relativos de todos los elementos de la aleación de origen: Al y Si, además de Fe, Mg, Cu y Ni. En el caso de las muestras AA-4032 se pudieron realizar medidas sobre las partículas “PS” dentro de las zonas erosionadas, estas resultaron ser partículas de Silicio puro en las que se detectaron además pequeñas cantidades de “Al” y “Cu”, provenientes de la aleación base y “O” debido a los productos de corrosión tras el ensayo de corrosión.

Los productos de corrosión, señalados como PC, presentan un alto contenido de “O” además de “Al”. En el caso de la muestra AA-4032 se midieron además pequeñas cantidades de “Si” y “Mg”. Los productos de cor-

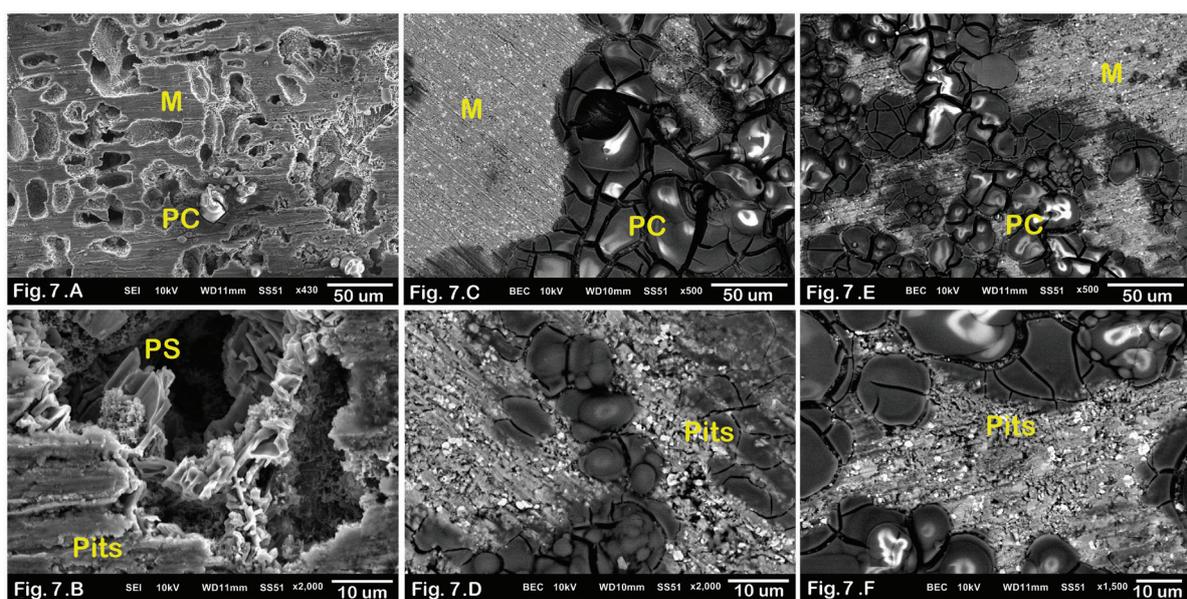


Figura 7: Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las muestras ensayadas potenciodinamicamente: A, B) AA-4032; C, D) SR-446 y E, F) SR-444.

rosión están conformados principalmente por Al-O y se registraron trazas de Cl, levemente mayor en la muestra SR-444 que alcanzó un 1.5 m%. Según lo señalado en la bibliografía, la superficie de las aleaciones corroídas y los productos de corrosión en aleaciones base aluminio consisten básicamente en óxidos de aluminio hidratados con trazas de Cl. Esta información fue confirmada, en trabajos previos sobre aleaciones base aluminio en los que se estudiaron los productos de corrosión mediante ensayos XPS [33].

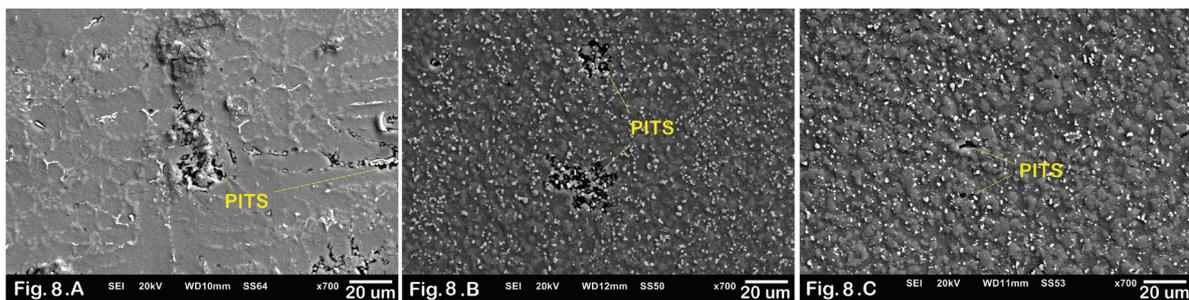
En la Figura 8 se presentan las imágenes SEM sobre las muestras SB. Las muestras 4032-SB y T6 ensayadas, presentaron superficies similares, en ambas se observan pequeños picados (pits), de menos de 5µm de diámetro, preferentemente ubicados en la periferia de las dendritas de α-Al (Fig. 8.A) y en la interfase de los compuestos intermetálicos señalados. Es importante destacar que, en estas muestras, si bien se observa un proceso de disolución diferencial del α-Al en las zonas cercanas a los intermetálicos, ésta no es tan marcada como la observada en las muestras 4032 corroídas sin tratamiento térmico donde se produjo la disolución casi completa de las dendritas expuestas al medio electrolítico.

En el caso de las muestras solidificadas rápidamente con tratamiento térmico, las superficies presentaron pits de pequeño tamaño ubicadas, igual que en el caso anterior, preferentemente en la interfase de las partículas con la matriz que las rodea. Dado el proceso de corrosión que se produce alrededor de las partículas, se han podido identificar partículas de color gris claro (PG) y otras más blancuzcas (PB), que sobresalen de la superficie. En las Tablas 7, 8 y 9 se presenta un resumen de los resultados de composición másica porcentual después de los ensayos de corrosión en diferentes zonas de las muestras estudiadas. Las medidas presentadas excluyen el contenido de “O”, el cual en todos los casos fue de entre un 3%*m*-5%*m*. Se observa que las dendritas de las muestras 4032-SB y T6, presentan un mayor contenido de Si respecto la muestra sin ensayar y sin tratamiento térmico, así también la matriz eutéctica parece haberse enriquecido en este elemento. La composición de las partículas intermetálicas presentó un mayor contenido en los elementos de transición (Ni, Fe y Mg).

Respecto de la composición global de las muestras SR, tratadas y ensayadas por corrosión, se observa un incremento relativo del Si y de los demás elementos de la aleación. Por lo que se puede señalar que la variación en la composición de las diferentes zonas en cada muestra está principalmente asociada a la disolución preferencial del Aluminio. Respecto de las partículas observadas es de destacar que las partículas grises se corresponden con la fase Si, eutéctico o primario, mientras que las PB se corresponden con fases intermetálicas con Ni, Fe y Mg.

**Tabla 6:** Composición másica porcentual (%*m*) en diferentes zonas de las muestras ensayadas AA-4032, SR-444 y SR-446. M: Matriz; PC: Productos de Corrosión.

MUESTRA	REF	Al	Si	O	Cu	Ni	Fe	Mg	Cl
		COMPOSICIÓN (% <i>m</i> )							
AA-4032	M	65,62	11,78	18,53	1,39	0,61	0,64	1,43	–
	PC	35,4	1,80	62,35	–	–	–	0,45	0,45
SR-444	M	37,4	37,4	19,2	2,25	1,57	0,9	1,28	–
	PC	33,5	–	65	–	–	–	–	1,5
SR-446	M	55,6	16,4	20,8	2,2	1,10	2,2	1,7	–
	PC	38,85	–	60,15	–	–	–	–	1



**Figura 8:** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las muestras ensayadas potenciodinamicamente: A) 4032-SB; B) 446-SB y C) 444-SB.

**Tabla 7:** Composición másica porcentual (%m) en diferentes zonas de las muestras ensayadas 4032-SB y T6

MUETRAS	ZONA	REF.	Al	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
4032-SB	Dendritas	$\alpha$ -Al	96	2.5	1.1	–	–	0.4
	Eutectico	E	74	22	1	0.8	0.6	1
	Part. Blancas	PB	70.5	14	2	9	2.5	2
4032-T6	Dendritas	$\alpha$ -Al	95.5	2.8	1.3	–	–	0.2
	Eutectico	E	69	25.5	1.5	1	1	1.5
	Part. Blancas	PB	70	8.5	6.75	8.5	2.25	4.5

**Tabla 8:** Composición másica porcentual (%m) en diferentes zonas de las muestras ensayadas 444-SB y T6.

MUESTRA	ZONA	REF	Al	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
444-SB	Aleación		55	42.1	1.5	0.25	0.7	0.45
	Part. Blancas	PB	59	7	7.5	17	8	1.5
	Part. Grises*	PG	20	77	1	1	0.5	0.5
444-T6	Aleación		55.05	41	1.6	0.8	0.95	0.6
	Part. Blancas	PB	55	17	6.5	12	7	1.9
	Part. Grises	PG	32	62.5	1	0.5	2.0	3.0

**Tabla 9:** Composición másica porcentual (%m) en diferentes zonas de las muestras ensayadas 446-SB y T6.

MUESTRA	ZONA	REF.	Al	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
446-SB	Aleación		66.45	29.3	1.5	0.9	1	0.85
	Part. Blancas	PB	57.0	6.0	8	19.5	8	1.5
	Part. Grises*	PG	26.3	71.8	0.17	0.35	0.6	0.75
446-T6	Aleación		67.15	28.9	1.3	1	1	0.65
	Part. Blancas	PB	62	16	6	10	6	0
	Part. Grises	PG	42.5	53	1	1	1.5	1.0

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1. Efecto del %Si y del Proceso de Manufactura sobre el comportamiento frente a la corrosión

El comportamiento frente a la corrosión de diversas aleaciones hipereutéticas de Al-Si fue analizado a partir de los resultados obtenidos sobre ensayos de polarización potenciodinámicos en solución de Cloruros. Las muestras AA-4032, analizadas en solución 0.1M y 1M de NaCl, presentaron un comportamiento bien diferenciado al aumentar la concentración de iones en el medio. Teniendo en cuenta que los iones cloruros son altamente agresivos para la capa pasiva inerte que se forma naturalmente sobre estas aleaciones, era de esperar que a mayor concentración de cloruros no se haya observado formación de capa pasivante sino que directamente un proceso de corrosión acelerado.

Si bien la mayor cantidad de estudios electroquímicos se centran en analizar la relación entre el potencial de picado y el medio, se puede observar que también existe una fuerte dependencia entre el potencial de corrosión y la  $[Cl^-]$  del medio. *SERI* [34] analiza esta dependencia del  $Pot_{CORR}$  en aleaciones Al-Fe ensayadas potenciodinámicamente en soluciones cuya concentración varía entre los 0.01M a 1M de cloruro. Ellos señalan que el potencial de corrosión se incrementa linealmente con el logaritmo de  $[Cl^-]$ , según la expresión:  $Pot_{CORR} = -a - b \log[Cl^-]$  (donde los coeficientes “a” y “b” son parámetros característicos del medio y la aleación). Se obtiene una relación similar en aleaciones de aluminio AA6061 estudiadas entre los  $10^{-4}$  M y 0.6 M de NaCl (pH = 6), donde la diferencia de potencial hallada fue de 175mV más anódica para la muestra en solución concentrada respecto de la solución diluida [35]. En nuestro caso, el desplazamiento del potencial por aumento en la concentración de cloruros de 0.1M a 1M fue de tan sólo 33mV anódicos, se observa la misma tendencia que la registrada en la literatura.

**Tabla 10:** Potenciales de corrosión en 0.1M de NaCl de diferentes aleaciones base Al.

MUESTRAS (%m)	Pot <sub>CORR</sub> (mV <sub>enH</sub> )	REF.
Al puro	-1035	RALSTON [39]
AA-4032 (12%Si)	-726	Presentado enEste trabajo
Al-4.93Si-3.47Cu	-960	Wiengmoon et. al [40]
Al-6Si-0.5Mg	-504	Hossain et. al [41]
Al-6Si-0.5Mg-4Cu	-343	Hossain et. al [41]
Al-7Si-0.7Mg	-440	Revilla et. al [42]
Al-7.34Si-0.45Fe	-593	KUCHARIKOVA et. al [37]
Al-7.32Si-0.65Fe	-610	KUCHARIKOVA et. al [37]
Al-12Si	-360	Revilla et. al [42]

Si bien en la bibliografía se encuentran resultados divergentes respecto de efecto del porcentaje de Si sobre el potencial de corrosión de aleaciones base Al, es de destacar que tanto la adición del Si como de otros aleantes pueden modificar este parámetro en función de sus características electroquímicas [36]. En particular, elementos como el Si, Cu, Mn aumentan el potencial de corrosión, mientras que el Mg y el Zn lo disminuyen [37, 38]. La acción conjunta de estos elementos sobre el potencial de corrosión dependerá del porcentaje de cada aleante en las aleaciones.

En la Tabla 10 se resumen datos potenciales de corrosión registrados en la bibliografía en solución de NaCl-0.1M para aleaciones de aluminio con diferentes porcentajes de Si en comparación con aluminio de alta pureza publicados por RALSTON et al. [39]. Los autores señalan que el Pot<sub>corr</sub> del aluminio de alta pureza varía alrededor de los  $-1035 \pm 100\text{mV}_{\text{enH}}$  por efecto del tamaño de grano. En el estudio observan que la reducción del tamaño de grano promueve un incremento del potencial de corrosión y una disminución de la corriente de pasivación debido a la velocidad con que se forma una capa pasiva homogénea sobre la superficie del material. Por otro lado, si bien no se observa una dependencia directa del potencial con el contenido de Si y no se encontraron resultados concluyentes respecto de esta dependencia, se observa una tendencia a aumentar el Pot<sub>CORR</sub> con el incremento en el contenido de silicio, aunque éste puede variar fuertemente con la adición de otros elementos. HOSSAIN et. al.[41] muestran como varía el potencial de corrosión con el agregado de Cu en aleaciones Al-6Si-0.5Mg-xCu. Ellos observan que si bien el Pot<sub>corr</sub> mejora con la adición de Cu, la velocidad de corrosión y la intensidad de corriente de pasivación se incrementan para contenidos superiores al 2% de Cu resultando así en un empobrecimiento de la resistencia a la corrosión de la aleación. Los valores de Pot<sub>corr</sub> reportados para las aleaciones Al-Si-Mg-Cu son similares a los reportados por REVILLA et al [42] para aleaciones Al-Si-Mg sin adición de Cu. En este trabajo, el potencial de corrosión de la aleación Al-12Si ( $-360\text{mV}_{\text{enH}}$ ) resultó 80mV más catódico que el de las aleaciones con Mg; los autores señalan además que la aleación binaria presentó una resistencia a la corrosión mayor debido a la mayor conectividad de las placas de Si presenten en la aleación eutéctica. En el caso de las aleaciones Al-Si-Fe, se observó que la adición de una pequeña cantidad de Fe promueve un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más anódicos respecto de las aleaciones con Mg. Los autores señalan además que, si bien no se observa una gran dependencia del potencial con el contenido de Fe, este elemento promueve una mejora en el comportamiento frente a la corrosión al disminuir la intensidad de corriente de pasivación y la velocidad de corrosión de la aleación. En nuestro caso la aleación eutéctica AA-4032 presenta un potencial de corrosión de  $-726\text{mV}_{\text{enH}}$ , esta aleación, además de 12%Si, presenta 1%Cu, 1%Ni, 1%Mg y 0.5%Fe, por lo que, si bien el potencial es desplazado respecto del Al puro, esta aleación presenta el efecto combinado de todos los elementos de aleación.

En este trabajo se observó que la adición de 12%, 24% y 38% Si:

- 1) desplazó catódicamente el Pot<sub>CORR</sub> (respecto del aluminio puro); aunque no promovió variaciones en el potencial de corrosión de las aleaciones entre sí; y
- 2) la corriente de pasivación ( $I_{\text{PAS}}$ ), aunque con inestabilidades, fue levemente inferior en el caso de las aleaciones Solidificadas Rápidamente.

Las muestras hipereutécticas presentaron potenciales similares entre sí, pero desplazados catódicamente  $\sim 130\text{mV}$  respecto de la aleación eutéctica. No obstante, lo anterior se esperaba que el Potencial de corrosión se incrementase gradualmente con el agregado de Si, como se observó en literatura para aleaciones hipoeutécticas obtenidas por colada convencional [42, 43].

El comportamiento de las aleaciones SR-444 y SR-446 podrían ser efecto de su mayor contenido en Cu, Ni, Mg y Fe, y de su proceso de manufactura, ambas obtenidas por solidificación rápida. Estos procesos promueven la sobresaturación del aluminio, la formación de fases metaestables y el refinamiento de la microestructura y su homogeneización, entre otras cosas; de forma tal que es esperable que esto conduzca a la homogenización de propiedades tales como el  $Pot_{CORR}$  y/o  $I_{PAS}$ .

QUI et al. analizan el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones hipoeutécticas de Al-Si-Fe-Mg-Cu-Zn. Las muestras son obtenidas por diferentes métodos (*Ultrasonic Vibration-Assisted* i.e. UV y *Air-cooled Stirring Rod Rheological* i.e. ACSR) que refinan fuertemente la estructura dendrítica primaria en comparación a las obtenidas por técnicas convencionales. Los autores observan un desplazamiento catódico del potencial y una disminución en la corriente de corrosión, señalando una mejora en la resistencia frente a la corrosión por refinamiento de la estructura [44]. Otras técnicas empleadas, a fin de mejorar las propiedades superficiales (ej.: dureza, desgaste, resistencia a la corrosión, etc) por refinamiento de la estructura, podrían ser las que emplean láser (ej.: *Laser Cladding*, *Laser Dispersión*, *Laser Surface Melting*, *Laser Surface Alloying*) [45, 46]. Fatoba et. al. analizan el resultado de aplicar estas técnicas en aleaciones hipereutécticas con porcentajes de 30%, 40% y 60% de Si. Señalan que el refinamiento de la estructura, si bien promueve una mejora en la resistencia a la corrosión, el efecto principal se logra en las propiedades mecánicas, las cuales mejoran fuertemente. Los autores indican además que la resistencia a la corrosión podría ser mejorada variando el tipo y el porcentaje de aleantes a la aleación. Debido no sólo al refinamiento de la microestructura, sino también al efecto de la solidificación rápida sobre la solubilidad y la formación de fases metaestables en la estructura, las cuales modificarían las propiedades del film pasivo que se genera en la superficie de las aleaciones de Aluminio[45].

Se observó que en el caso de las aleaciones binarias base aluminio obtenidos por Melt Spinning, el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones varió por efecto de la solidificación rápida y de los aleantes presentes. Yoshioka et. al, observan que la SR mejora la corriente de corrosión en el entorno del potencial de corrosión y afectan al potencial de picado en solución 0.5N de NaCl [47], siendo mayor el efecto sobre las aleaciones Al-(Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zr, Nb)-Si SR respecto de sus contrapartes obtenidas por colada convencional o binarias de Al-Si/Mg.

#### 4.2. Efecto de los Tratamiento Térmicos sobre el comportamiento frente a la corrosión

Se realizaron sendos tratamientos térmicos sobre las aleaciones Al-Si, los mismos consistieron en un Solubilizado seguido de temple en agua (muestra-SB) y un tratamiento de Solubilizado + Temple en agua + envejecimiento artificial (muestra-T6). De estos tratamientos se puede observar que:

- 1) Todas las muestras tratadas térmicamente por SB o T6, independientemente del %Si, presentaron Potenciales de corrosión similares ( $Pot_{CORR}^{4032-SB} \cong Pot_{CORR}^{444-SB} \cong Pot_{CORR}^{446-SB}$ ) en un rango de  $-686mV_{enH}$  y  $-735mV_{enH}$  aproximadamente, valores más anódicos que los  $Pot_{CORR}$  de las aleaciones sin tratamiento térmico;
- 2) El potencial de picado de las muestras tratadas térmicamente por SB o T6, independientemente del %Si, presentaron valores similares ( $Pot_{PIC}^{4032-SB} \cong Pot_{PIC}^{444-SB} \cong Pot_{PIC}^{446-SB}$ ) en un rango de  $-320mV_{enH}$  y los  $-375mV_{enH}$ ;
- 3) La densidad de corriente de pasivación de las muestras SB fue menor que las muestras T6, y ésta fue inferior a las de las muestras sin tratamiento térmico ( $I_{PAS}^{SB} < I_{PAS}^{T6} < I_{PAS}^{SinTT}$ ).

Se observa entonces que ambos tratamientos térmicos tienen efectos sobre el comportamiento frente a la corrosión al variar los parámetros característicos respecto de las muestras en estado de recepción. Comportamientos similares se encuentran en aleaciones 6061 con los mismos tratamientos en solución de NaCl. Bedawy et. al [48] analizan los resultados obtenidos en estas aleaciones luego de realizar tratamientos de solubilización a 500°C por 2hs y otro tratamiento de envejecimiento a 140°C, 185°C y 225°C durante diferentes tiempos. Las muestras son analizadas potenciodinámicamente en solución 0.5M NaCl. El autor concluye que todas las muestras solubilizadas presentaron una mayor extensión de la zona de pasivación en comparación con las envejecidas en diferentes condiciones, y que el comportamiento electroquímico de las muestras depende tanto del tipo de tratamiento (Solubilizado o Envejecido) como de sus parámetros característicos (temperatura, tiempo de permanencia, etc) [48]. A conclusiones similares llegan Kovalčík *et al.* en su estudio sobre aleaciones 2024 y 6064 respecto de la velocidad, profundidad de penetración y resistencia a la corrosión [49].

Es claro observar que los tratamientos térmicos pueden producir cambios, sobre la microestructura, la morfología y la composición de las fases presentes que afectan las propiedades mecánicas y el comportamiento electroquímico [2, 40, 50]. Farahany et. al, estudian el efecto de la morfología del eutéctico en aleaciones hipoeutécticas del sistema Al-11Si-Cu-Zn-X (X=Bi, Sb, Sr). La adición de estos aleantes promueven un cambio en la morfología del Si eutéctico, de láminas largas y gruesas a finas y cortas o fibrosas dependiendo del

elemento agregado, lo que condujo a una mejora en las propiedades mecánicas (resistencia al impacto y a la tracción) pero un leve decaimiento en su resistencia a la corrosión [2]. Esto podría deberse a que sólo se modificó la morfología del Si eutéctico pero no de la fase dendrítica primaria que se forman en estas aleaciones durante la solidificación. Por el contrario, tratamientos térmicos como el T4 (solubilizado a 540 °C -6 hs-, templado con agua a 27 °C y mantenido a esa temperatura durante 10 min) realizado sobre aleaciones hipoeutécticas modificadas pueden cambiar su comportamiento frente a la corrosión dado a que no sólo modifican morfológicamente la microestructura, sino también su composición. En estos casos se observa un desplazamiento anódico de los potenciales de corrosión, pero una disminución de la corriente de pasivación que mejoraría su comportamiento frente a la corrosión cuando el material está pasivado [51, 52].

En general, la formación de películas de óxido es mucho más compleja en las aleaciones de aluminio que en el aluminio puro. Gulbransen y WYSONG [53] señalan que los elementos de aleación pueden formar sus propios óxidos u óxidos mixtos de aluminio, generalmente ubicados en la interfaz metal/óxido. Por lo que, la concentración del elemento de aleación en la película de óxido (y también de las trazas de impurezas) será diferente a la del metal de aluminio subyacente. De esta forma, los aleantes pueden modificar las propiedades físicas y químicas del film formado. El cobre, por ejemplo, cuyos átomos se ubican en las vacancias de la estructura de la película de óxido, disminuyen su constante dieléctrica; el enriquecimiento, con magnesio o litio, reduce la adherencia y la resistencia a la corrosión de la película de óxido en condiciones de humedad.

Finalmente, es de notar que la mayoría de los aleantes presentan un límite de solubilidad en aluminio muy bajo, de forma tal que, como se observó en el análisis microestructural de las muestras estudiadas, éstos se encuentran formando compuestos intermetálicos estables o metaestables, dependiendo de la velocidad de solidificación de la aleación. Estos compuestos, según se conoce, pueden presentar características electroquímicas catódicas o anódicas respecto del Al. En la Tabla 11 se presentan el Potencial de corrosión de diferentes compuestos y fases que podrían observarse en aleaciones de aluminio convencional. En función del  $Pot_{CORR}$  de estos compuestos, podrían presentar dos comportamientos distintivos:

- 1) 1.– Anódico, si presentan un  $Pot_{CORR} < Pot_{CORR}$ -matriz, de forma que estos serán atacados y/o removidos dejando un espacio vacío en el lugar que ocupaban
- 2) 2.– Catódico, si presenta un  $Pot_{CORR} > Pot_{CORR}$ -matriz, donde se observa que la matriz será atacada formando un frente de corrosión alrededor de la partícula;

Esta diferencia de potencial entre las partículas (Si e intermetálicos) y la matriz ( $\alpha$ -Al), constituye la fuerza impulsora para la acción micro-galvánica necesaria para que se inicie el proceso de corrosión localizada (corrosión por picado, corrosión intergranular, corrosión bajo tensión, etc.). Además del efecto del par galvánico, la precipitación de intermetálicos en aleaciones que forman capa pasiva también conduciría a la formación de campos de tensión en la matriz metálica circundante.

**Tabla 11:** Potenciales de corrosión del aluminio y de diferentes fases intermetálicas comunes presentes en aleaciones base Al en solución de NaCl [17].

Fase	Intermetálico	$Pot_{CORR}$ (mV <sub>entl</sub> )		
		0,01M	0,1M	0,6M
Al	–	–1040	–1200	–1350
B	Al <sub>3</sub> Fe	–252	–298	–325
Θ	Al <sub>2</sub> Cu	–351	–424	–454
β	Al <sub>3</sub> Zr	–511	–535	–560
-	Al <sub>6</sub> Mn	–598	–538	–672
β	Al <sub>3</sub> Ti	–379	–362	–558
T'	Al <sub>32</sub> Zn <sub>49</sub>	–768	–763	–822
β	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	–883	–772	–921
M, η	MgZn <sub>2</sub>	–760	–788	–854
β	Mg <sub>2</sub> Si	–1114	–1297	–1295
–	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	–308	–310	–323
–	Mg(AlCu)	–657	–702	–695

En función de estas características se encuentran diversos estudios en los que se observa la influencia de las partículas sobre el inicio y desarrollo del proceso de corrosión [41, 54, 55]. En nuestro caso podemos destacar dos comportamientos distintivos:

- 1) En las muestras AA-4032 sin tratamiento térmico, las zonas dendríticas -constituidas de  $\alpha$ -Al sin aleantes o escasa presencia de estos- tuvieron un comportamiento anódico respecto de las zonas eutécticas que la rodean, por lo que se produjo una disolución preferencial de esta fase. Podríamos decir que las zonas eutécticas presentan un comportamiento predominantemente catódico debido a la presencia de Si-eutéctico y las partículas de compuesto intermetálicos.

En las muestras 4032, SB y T6, no se produce la disolución preferencial de las dendritas debido a que, según las medidas de composición realizadas, la fase  $\alpha$ -Al presenta un mayor porcentaje de Si disuelto. En estas aleaciones, el proceso de corrosión se inicia finalmente de forma localizadas preferencialmente en la interfaz partículas de Si e intermetálicos con la fase  $\alpha$ -Al-eutéctica.

- 2) En las muestras SR-444 y SR-446 se forma una capa pasiva en las que el proceso de picado finalmente se produce en la interfase partículas/ $\alpha$ -Al-eutéctico. Aparentemente, el refinamiento de la microestructura debido al proceso de elaboración permite formar un film protector con mayor homogeneidad composicional.

Según diversos estudios, la película pasiva que se forma después del potencial de corrosión en las aleaciones de aluminio estaría formado fundamentalmente por óxidos u oxihidróxidos hidratados de aluminio:  $Al_2O_3$ ,  $AlO(OH)$ ,  $AlO(OH).2H_2O$ ,  $AlO(OH).H_2O$  en los que se podrían disolver elementos de la aleación [33, 56]. En particular en aleaciones base Al-Si, se observa la presencia de Si en el film protector con heterogeneidades químicas en las zonas cercanas a las partículas de Si en el material base. También podrían producirse diferencias composicionales en las zonas aledañas a los compuestos intermetálicos presentes. En cualquier caso, el proceso de picado se iniciaría en la interfase entre las zonas anódicas/catódicas; y los productos de corrosión, formados básicamente por Al-O, son consistente tanto morfológica como composicionalmente con la información bibliográfica analizada [36, 42, 57].

Entendemos, por los resultados obtenidos, que luego de haberse formado la capa pasiva sobre la superficie de las aleaciones el inicio del ataque corrosivo por picado se produce en la interfase de las partículas (Si/Intermetálico) y el  $\alpha$ -Al (eutéctico o primario), debido a que la capa pasiva formada sobre la superficie del material arrastrará las heterogeneidades químicas del material base. En el caso de las muestras AA-4032, se produce preferencialmente en la interfase  $\alpha$ -Al primario y el eutéctico que lo rodea debido a que las dendritas no presentan Si disuelto como sí ocurriría cuando estas aleaciones son tratadas térmicamente, en las que se encontró un incremento en el contenido de Si disuelto en la solución sólida. En el caso de las muestras SR, con y sin tratamiento térmico, el agregado de Si y su distribución fina y homogénea en la microestructura promueven la formación de una capa pasiva homogénea más extensa en las muestras tratadas térmicamente y por lo tanto más resistente que en el caso de sus contrapartes en estado de recepción. Esta capa pasiva, igual que la muestra eutéctica, termina rompiéndose en la interfase de contacto entre las partículas y sus alrededores.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se analizó el efecto de la microestructura y el porcentaje de silicio sobre el comportamiento frente a la corrosión en un medio electroquímico de aleaciones base Al-Si hipereutécticas, en comparación con la aleación eutéctica AA-4032. Las aleaciones hipereutécticas con 24%*m*Si y 38%*m*Si fueron obtenidas por Melt Spinning y consolidadas por extrusión en caliente. Sobre todas las muestras se realizaron tratamientos térmicos de solubilización y envejecido artificial. Se observa que tanto la adición de Silicio como los cambios microestructurales promovieron alteraciones en los parámetros electroquímicos de las aleaciones que se pueden resumir en los siguientes ítems:

1. La técnica de Melt Spinning resultó efectiva para controlar la microestructura y evitar la formación de las placas de Silicio primario en las aleaciones hipereutécticas aún después de proceso de consolidación;
2. El tratamiento térmico de solubilización seguido de temple en agua promovió la sobresaturación de Si en las dendritas de la aleación AA-4032;
3. Los tratamientos térmicos de Solubilización y Envejecido artificial promovieron la esferoidización del Si y las fases intermetálicas presentes en la aleación eutéctica y en las hipereutécticas;
4. La adición de Si promovió un incremento del potencial de corrosión hacia valores más catódicos; sin embargo, ese aumento resultó atenuado por efecto de la solidificación en relación a lo que se observa en aleaciones obtenidos por métodos convencionales;
5. Los tratamientos térmicos de solubilizado promovieron una disminución en la corriente de pasivación " $I_{PAS}$ " frente a la corriente medida en las muestras envejecidas, y de éstas respecto de las muestras sin tratar;

6. La disminución de “I<sub>PAS</sub>” podría deberse a la mayor homogeneidad química en la superficie de la muestra producto de la solidificación rápida. Esto promovería la formación de una capa pasiva de composición homogénea que además de Al presentaría los otros elementos de la aleación que la estabilizarían;
7. El proceso de picado, en todas las muestras, se inició en la interfase de las partículas de Si e intermetálicos en contacto con la solución sólida de aluminio que las rodea.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] RAJESH, S.A., DWIVEDI, D., “Influence of silicon (wt%) and heat treatment on abrasive wear behaviour of cast Al-Si-Mg alloys”, *Materials Science and Engineering A*, v. 408, 1, pp. 274–280, 2005.
- [2] FARAHANY, S., OURDJINI, A., BAKHSHESHI-RAD, H., “Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al-Si-Cu-Zn-X (X=Bi, Sb, Sr) die cast alloys”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 26, n. 1, pp. 28–38, 2016.
- [3] RANA, R., RAJESH, P., DAS, S., “Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloys composites”, *International J. Scientific and Research Publications*, v. 2, n. 6, pp. 1–7, 2012.
- [4] POLMEAR, I., COUPER, M.J., “Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperature”, *Metallurgical transactions A*, v. 19A, pp. 1027–1035, 1988.
- [5] QUADRO, A., RIBEIRO, A., RAPOSO, M., “Refino de grão de ligas alumínio-silício com ante-ligas Al-B”, *Matéria (Rio J.)*, v. 21, n. 3, 807–816, 2016.
- [6] ABDEL REHIM, S., HASSAN, H., AMIN M., “Chronoamperometric studies of pitting corrosion of Al and (Al-Si) alloys by halide ions in neutral sulphate solutions”, *Corrosion Science*, v. 46, n. 8, pp. 1921–1938, 2004.
- [7] KANG, N., MANSORI, M., “A new insight on induced-tribological behaviour of hypereutectic Al-Si alloys manufactured by selective laser melting”, *Tribology International*, v. 149, 105751, 2020.
- [8] ASM International Handbook Committee, *ASM Handbook Vol.2: Nonferrous alloys and especial purpose materials*, 165–177, 1990.
- [9] DASGUPTA, R., “Property improvement in Al-Si alloys through rapid solidification processing”, *J. Materials Processing Technology*, v. 72, n. 3, pp. 380–384, 1997.
- [10] LAVERNIA, E., AYERS, J., SRIVATSAN, S., “Rapid solidification processing with specific application to aluminum alloys”, *International Materials Review*, v. 37, n. 1, pp. 1–44, 1992.
- [11] KATGERMAN, L., DOM, F., “Rapidly solidified aluminium alloys by melt spinning”, *Materials Sc. And Engineering A*, v. 375–377, pp. 1212–1216, 2004.
- [12] LATUCH, J., KULIK, T., DIMITROV, H., “Nanocrystallization of Al-Mm-Ni-(Fe, Co) alloys”, *Materials Sc. And Engineering A*, 375–377, pp. 956–960, 2004.
- [13] ALSHMRI, F., ATKINSON, H., HAINSWORTH, S., *et al.*, “Dry sliding wear of aluminium-high silicon hypereutectic alloys”, *Wear*, v. 313, n. 1–2, pp. 106–116, 2014.
- [14] SKOLÁKOVÁ, A., NOVÁK, P., VOJTECH, D., *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of Al-Si-Fe-X alloys”, *Materials and Design*, v. 107, pp. 491–502, 2016.
- [15] ELMADAGLI, M., PERRY, T., ALPAS, A., “A parametric study of the relationship between microstructure and wear resistance of Al-Si alloys”, *Wear*, v. 262, n. s1-2, pp. 79–92, 2007.
- [16] SEGUNDO, E., VERRAN, G., BATISTA, G. M., “Análise dos efeitos dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento artificial sobre a microestrutura da liga de alumínio A356”, *Revista Matéria (Rio J.)*, v. 20, n. 4, pp. 936–945, 2015.
- [17] SCAMANS, G., BIRBILIS, N., BUCHHEIT, R., “Corrosion of aluminum and its alloys”, In: RICHARDSON, T, *Shreir’s Corrosion*. (Elsevier) pp.1990–1992, 2010.
- [18] VARGEL, CH., “The corrosion of aluminium”, In: KOCH A., ZAHIR M. (orgs). *Corrosion of Aluminium*. 2 ed. Part B, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020.
- [19] McCafferty., “Passivity”, In: Springer (Eds) *Introduction to Corrosion Science*. 1 ed. Chapter 9, New York, USA, 2010.
- [20] EVERTSSON, J., BERTRAM, F., ZHANG, F., “The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals”, *Applied Surface Science*, v. 349, pp. 826–832, 2015.
- [21] ABREU, F., SABARIZ A., QUADRA, A., *et al.*, “Avaliação da resistência à corrosão da liga de alumínio 6101 após diferentes tratamentos térmicos de precipitação”, *Corros. Prot. Mater.*, v. 31, n.3–4., pp. 65–70, 2012.

- [22] DUTRA, C., PEREIRA, M., CODARO, E., *et al.*, “Correlação entre microestrutura e corrosão da liga 2024-T351”, *Ver. LatinAm. Met. Mat.*, v. 22, n.1, pp. 42–46, 2002.
- [23] JCPDS-ICDD (1998) - No 04-0787, Swanson, Tatge (U.S) Circ. 539, I, 11, 1953, citado en ASTM Data Bank-JCPDS-ICDD® data files.
- [24] JCPDS-ICDD (1998) - No 80-0018, Yeh, C et al, *Phys. Rev. B: Condes. Matter*, 46, 10086, 1992, citado en ASTM Data Bank-JCPDS-ICDD® data files.
- [25] YÜCEL, B., “Microstructural evolution during annealing of rapidly solidified Al-12Si alloy”, *J. of alloys and compounds*, v. 439, n. 1–2, pp. 81–86, 2007.
- [26] MONDOLFO, L.F., *Aluminum Alloys: Structure and Properties*. 1ed. London: Butter Worths, 1976.
- [27] ZOLOTOREVSKY, V., BELOV, N., GLAZOFF, M., *Casting Aluminum Alloys*. 1 ed. Elsevier Science, 2007.
- [28] PERDIGUERO, L. *Propiedades mecánicas a elevada temperatura de aleaciones hipereutecticas de Al-Si*. Tesis (Grado Ing. Mecánica), Universidad de Buenos Aires, Cdad. Autonoma de Buenos Aires, 2010.
- [29] LIN, Y., LUO, SH., HUANGA, J., *et al.*, “Effects of solution treatment on microstructures and microhardness of a Sr-modified Al-Si-Mg alloy”, *Materials Science & Engineering A*, v. 725, pp. 530–540, 2018.
- [30] CALVO, F., CRIADO, A., GÓMEZ DE SALAZAR, J., MOLLEDA, F., “Influencia de los tratamientos térmicos de esferoidización sobre la dureza de las aleaciones del sistema Al-Si”, *Revista Metalurgia*, v. 21, pp. 342–345, 1985.
- [31] MENG, X., ZHANG, D., ZHANG, W., *et al.*, “Influence of solution treatment on microstructures and mechanical properties of a naturally-aged Al-27Zn-1.5Mg-1.2Cu-0.08Zr aluminum alloy”, *Materials Science & Engineering A*, v. 802, 140623, 2021.
- [32] YAN F., YANG W., JI SH., *et al.*, “Effect of solutionising and ageing on the microstructure and mechanical properties of a high strength die-cast Al-Mg-Zn-Si alloy”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 167, pp. 88–96, 2015.
- [33] PICHIPIL, M., *Estudio del comportamiento frente a la corrosión en solución de cloruros de Aleaciones Nano-cuasicristalinas de Al-Fe-V*. Tesis (Grado Ing. Química), Universidad de Buenos Aires, Cdad. Autónoma de Buenos Aires, 2010.
- [34] SERI, O., “The effect of NaCl concentration on the corrosion behaviour of aluminum containing iron”, *Corrosion Science*, v. 36, n. 10, 1789–1803, 1994.
- [35] ZAID, B., SAIDI, D., BENZAID, A., *et al.*, “Effects of Ph and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloys”, *Corrosion Science*, v. 50, pp. 1841–1847, 2008.
- [36] VIEIRA, A., PINTO, A., ROCHA, L., *et al.*, “Effect of Al<sub>2</sub>Cu precipitates size and mass transport on the polarisation behaviour of age-hardened Al-Si-Cu-Mg alloys and 0.05 M NaCl”, *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 11, 3821–3828, 2011.
- [37] Kucharikova, L., Liptakova, T. TILLOVÁ, E., *et al.*, “Role of chemical composition in corrosion of aluminum alloys”, *Metals*, v. 8, n. 8, 581, 2018.
- [38] Hanza, S.S., Vrsalovic, L., STIC, S., *et al.*, “Corrosion Investigations of Al-Si casting alloys in 0.6 M NaCl solution”, *Engineering Review*, v. 41, n. 3, 115–123, 2020.
- [39] RALSTON, K., FABIJANIC, D., BIRBILI, N., “Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium”, *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 4, pp. 1729–1736, 2011.
- [40] Wiengmoon, A., Sukchot, P., TAREELAP, N., *et al.*, “Effect of T6 heat treatment with double solution treatment on microstructure, hardness and corrosion resistance of cast Al-Si-Cu alloys”, *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 60, n. 2, pp. 881–886, 2015.
- [41] Hossain, A., Gulshan, F., Kurny, A., “Electrochemical investigation of corrosion behavior heat treated Al-6Si-0.5Mg-xCu (x=0, 0.5, 1, 2 and 4wt%)”, *International Journal of Corrosion*, v. 2014, 356752, 2014.
- [42] Revilla, I., De Graeve, I., “Influence of Si content on the microstructure and corrosion behavior of additive manufactured Al-Si alloys”, *J. of The Electrochemical Society*, v. 165, n. 13, pp. C926–C932, 2018.
- [43] Kramer, G., Mendez, C.M., Ares, A., “Evaluation of corrosion resistance of aluminum-based alloys in bioethanol produced in Misiones”, *Procedia Materials Science*, v. 9, pp. 341–349, 2015.
- [44] Qi, M., Xu, Y., Li, J., *et al.*, “Microstructure refinement and corrosion resistance improvement mechanisms of a novel Al-Si-Fe-Mg-Cu-Zn alloy prepared by ultrasonic vibration-assisted rheological die-casting process”, *Corrosion Science*, v. 180, 109180, 2021.

- [45] Fatoba, O., Makhatha, E., Akinlabi, E., “The Effects of Rapid Cooling on the Improved Surface Properties of Aluminium Based Coatings by Direct Laser Deposition” In: IntechOpen (org), *Aluminium Alloys-Recent Trends in Processing, Characterization, Mechanical Behavior and Applications*, 1 ed., License Intech, 2017. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71698>
- [46] Chen, H., Zhang, C. Jian, D., *et al.*, “Corrosion behaviors of Selective Laser Melted Aluminum alloys: a review”, *Metals*, v. 10, pp. 102, 2020.
- [47] Yoshioka, H., Yoshida, S., Kawashima, A., *et al.*, “The pitting corrosion behavior of rapidly solidified aluminum alloys”, *Corrosion Science*, v. 26, n. 10, pp. 795–812, 1986.
- [48] Bedawy, E., *Effect of Aging on the Corrosion of Aluminum Alloy 6061*. Tesis (Grado), Universidad del Cairo, Guiza, 2010.
- [49] KOVALCIK, T., STOULIL, J., SLÁMA, P., *et al.*, “The influence of heat treatment on mechanical and corrosion properties of wrought aluminium alloys 2024 and 6064”, *Manufacturing Technology*, v. 15, n. 1, pp. 54–61, 2015.
- [50] Sharma, R., Anesh, A., Dwivedi D., “Influence of silicon (wt.%) and heat treatment of abrasive wear behaviour of cast Al-Si-Mg alloys”, *Materials Science and Engineering A*, v. 408, pp. 274–280, 2005.
- [51] Berlanga, C., Biezma, M., Rivero, P., “Corrosion of cast aluminum alloys: a review”, *Metals*, v. 10, n. 10, 1384, 2020.
- [52] Osório, W., Garcia, L., GOULART, R., *et al.*, “Effects of eutectic modification and T4 heat treatment on mechanical properties and corrosion resistance of an Al-9 wt%Si casting alloys”, *Materials Chemistry and Physical*, v. 106, pp. 343–349, 2007.
- [53] Gulbransen, E., Wysong, W., “Thin oxide films on aluminum”, *J. of Physical and Colloid Chemicals*, v. 51, n. 5, pp. 1087–1103, 1947.
- [54] Santos, H.O., Reis, F.M., KUNIOSHI, C., *et al.*, “Corrosion performance of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in a synthetic condensed automotive solution”, *Materials Research*, v. 8, n. 2, pp. 155–159, 2005.
- [55] ZHU, Y., SUN, K., FRANKEL, G., “Intermetallic phases in aluminum alloys and their roles in localized corrosion”, *J. of the electrochemical society*, v. 165, n. 11, pp. C808–C820, 2018.
- [56] PECH-CANUL, M., BARTOLO, P., ECHEVERRÍA, M., “The role of silicon alloying addition on the pitting corrosion resistance of an Al-12 wt%Si alloy”, *Electrochimica Acta*, v. 140, pp. 258–265, 2014.
- [57] WU, Y., LIAO, H., “Corrosion behavior of extruded near eutectic Al-Si-Mg and 6063 alloys”, *J. Mater. Sci. Technol.*, v. 29, n. 4, 380e386, 2013.