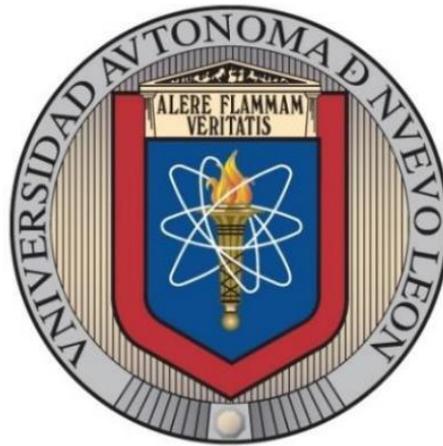


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALUMINIO 2099 ANODIZADO  
PARA APLICACIONES AERONÁUTICAS**

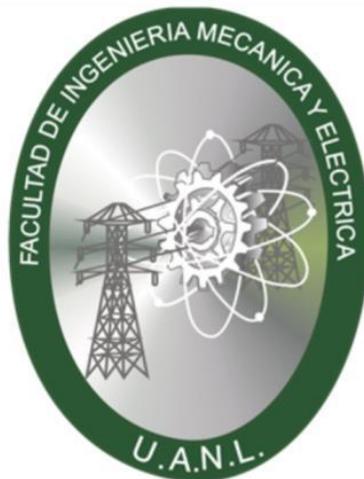
**POR**

**ING. PEDRO OLIVER SAMANIEGO GÁMEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AERONÁUTICA CON ORIENTACIÓN  
EN MATERIALES**

**FEBRERO, 2019**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**  
**CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALUMINIO 2099 ANODIZADO**  
**PARA APLICACIONES AERONÁUTICAS**

**POR**  
**ING. PEDRO OLIVER SAMANIEGO GÁMEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**MAESTRÍA EN INGENIERÍA AERONÁUTICA CON ORIENTACIÓN**  
**EN MATERIALES**

**DIRECTOR DE TESIS**  
**DR. FACUNDO ALMERAYA CALDERÓN**

**CO-DIRECTOR**  
**DR. DAVID BASTIDAS**

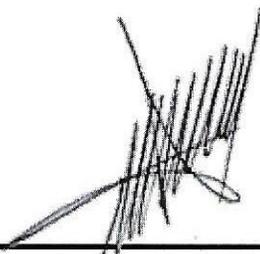
**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO**

**FEBRERO 2019**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“CORROSION ELECTROQUIMICA DE ALUMINIO 2099 ANODIZADO PARA APLICACIONES AERONAUTICAS”**, realizada por el estudiante **Pedro Oliver Samaniego Gámez**, matrícula **1887260** sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ingeniería en Aeronáutica con orientación en materiales.

El comité de Tesis



Dr. Facundo Almeraya Calderón

Director de Tesis



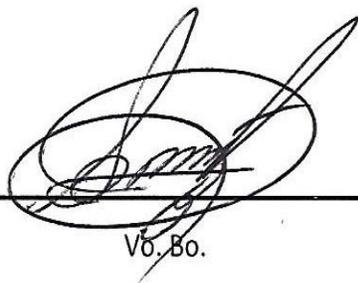
Dra. Citlalli Gaona Tiburcio

Sinodal



Dr. Erick Maldonado Bandala

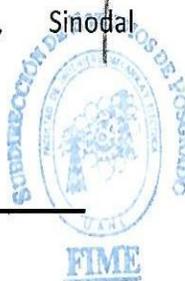
Sinodal



Vb. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez

División de Estudios de Posgrado



En agradecimiento a:

*A la Universidad Autónoma de Nuevo León por permitirme realizar el posgrado.*

*A CONACyT por el sustento económico que me brindó a lo largo de la maestría.*

*A los directores de Tesis por su apoyo y tutoría a lo largo de la maestría.*

*A la Universidad de Akron - Dr. David Bastidas por brindarme su apoyo y guía para poder realizar un buen proyecto de investigación.*

*A la Dra. Citlalli Gaona, Dr. Francisco Estupiñan, Dr. Jose Cabral y al Dr. Facundo Almeraya que fueron un gran soporte durante esta etapa de mi vida y más que nada por su amistad incondicional.*

*A todo el equipo del CIIIA por su ayuda.*

*A los amigos que hice durante mi estancia en la maestría los cuales se han convertido en una segunda familia.*

*A mi hermano Hector Miguel Samaniego Gámez que se ha convertido un ejemplo a seguir y siempre me ha apoyado ser una mejor persona tano para los que me rodean, así como para la sociedad.*

*Y sobre todo a mis padres: Carmen Elena Gámez Yáñez y Pedro Celestino Samaniego López que siempre han estado en las buenas y en las malas sin importar nada. Gracias a ellos llegue hasta donde estoy y es gracias a ellos que seguiré creciendo más y más.*

# Índice

Introducción .....	10
Antecedentes .....	11
Planteamiento del problema .....	16
Objetivo general.....	16
Objetivos específicos.....	17
Hipótesis.....	17
Capítulo 1. Fundamento Teórico.....	18
1.1. Aluminio y sus aleaciones .....	18
Aluminio 99% .....	19
Aleaciones de aluminio- cobre (Al-Cu).....	20
1.2. Recubrimiento de anodizado .....	22
Pretratamiento.....	23
Anodizado.....	25
Postratamiento .....	28
1.3. Corrosión.....	30
Cinética de corrosión.....	31
Corrosión uniforme.....	32
Capa pasiva en aluminio.....	32
Velocidades de corrosión uniforme.....	34
Corrosión intergranular.....	35
Corrosión por picadura.....	36
1.4. Técnicas de corrosión.....	38
Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE) .....	39
Curva de Polarización cíclica .....	44
1.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	47
Capítulo 2. Metodología Experimental .....	50
2.1. Materiales .....	50
2.2. Técnicas electroquímicas .....	52
2.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	53

Capítulo 3. Resultados y discusión .....	55
3.1. Capa de anodizado por MEB .....	55
3.2. Medición de espesores por MEB.....	59
3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	60
3.4. Curvas de polarización cíclica.....	70
3.5. Análisis de morfología por MEB y espectros de energía de rayos X .....	80
Capítulo 4. Conclusiones .....	87
Capítulo 5. Referencias .....	89

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Criterios claves para la selección de materiales en aeronáutica [1].....	13
<b>Figura 2.</b> Materiales utilizados en aeronaves militares [1]. .....	14
<b>Figura 3.</b> Materiales más utilizados en aeronaves comerciales [1]......	15
<b>Figura1. 1.</b> Diagrama de equilibrio Al-Cu.....	20
<b>Figura1. 2.</b> Etapas del proceso de anodizado. ....	23
<b>Figura1. 3.</b> Esquema de óxido de aluminio. a) Altamente ordenado, b) Comportamiento no ordenado debido a partículas sin remover [15]......	24
<b>Figura1. 4.</b> Pretratamiento para eliminar los contaminantes de la superficie. ....	25
<b>Figura1. 5.</b> Conexión para llevar a cabo el proceso de anodizado. ....	26
<b>Figura1. 6.</b> Etapa donde se diluye el sustrato de aluminio en el electrolito. ....	27
<b>Figura1. 7.</b> Postratamiento realizado una vez terminado la etapa de anodizado para eliminar partículas químicas proveniente de la etapa del anodizado y donde se realiza un sellado. ....	30
<b>Figura1. 8.</b> Reacciones electroquímicas en la interfaz metal-solución.....	31
<b>Figura1. 9.</b> Diagrama de Pourbaix para el aluminio [30]......	34
<b>Figura1. 10.</b> Formación de una picadura a partir de una ruptura en escala de fábrica [27]. .....	37
<b>Figura1. 11.</b> Circuito de espectroscopia de impedancia electroquímica. a) Control de carga; b) Control de difusión [24]......	41

<b>Figura1. 12.</b> Esquema se una excitación potencial sinusoidal para una medición de impedancia [24]. .....	42
<b>Figura1. 13.</b> Diagrama de Nyquist-Warburg para Aleación Al-Li (2195). Envejecido a 190°C durante 0.5 horas y probado en una solución aireada con NaCl al 3.5% [24]. .....	44
<b>Figura1. 14.</b> a) Esquema de curva de polarización mostrando la extrapolación de Tafel. b) Esquema ideal de curva de polarización [24]. .....	46
<b>Figura1. 15.</b> Esquema de curva de polarización cíclica que muestran el potencial protegido Eprot. ....	47
<b>Figura1. 16.</b> Ejemplo de un microscopio electrónico de barrido. ....	48
<b>Figura 2. 1.</b> Sustrato (Aluminio 2099). ....	51
<b>Figura 2. 2.</b> Arreglo experimental de la celda de corrosión de 3 electrodos. ....	53
<b>Figura 2. 3.</b> Microscopio electrónico de barrido modelo JSM-6510LV. ....	54
<b>Figura 3. 1.</b> Microestructura de anodizado a) corriente de 0.19 A / solución selladora de H <sub>2</sub> O. b) corriente de 0.19 A / solución selladora de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . ....	56
<b>Figura 3. 2.</b> Microestructura de anodizado a) corriente de 1 A / solución selladora de H <sub>2</sub> O. b) corriente de 1 A / solución selladora de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . ....	57
<b>Figura 3. 3.</b> Microestructura a 500xy análisis de EDS. ....	58
<b>Figura 3. 4.</b> Medición de espesores de las muestras selladas en H <sub>2</sub> O. ....	59
<b>Figura 3. 5.</b> Medición de espesores de las muestras selladas en Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . a) Corriente de 0.19 A. b) Corriente de 1 A. ....	60
<b>Figura 3. 6.</b> Circuito equivalente utilizado para los ajustes espectrales. ....	61
<b>Figura 3. 7.</b> Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M1 y M2 en un electrolito de NaCl al 3.5%. ....	62
<b>Figura 3. 8.</b> Diagrama de Nyquist para muestras MB, M3 y M4 en un electrolito de NaCl al 3.5%. ....	63
<b>Figura 3. 9.</b> Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M1 y M3 en un electrolito de NaCl al 3.5%. ....	64
<b>Figura 3. 10.</b> Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M2 y M4 en un electrolito de NaCl al 3.5%. ....	65
<b>Figura 3. 11.</b> Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M1 y M2 en un electrolito de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 3.5%. ....	66
<b>Figura 3. 12.</b> Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M3 y M4 en un electrolito de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 3.5%. ....	67
<b>Figura 3. 13.</b> Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M1 y M3 en un electrolito de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 3.5%. ....	68
<b>Figura 3. 14.</b> Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M2 y M4 en un electrolito de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 3.5%. ....	69

<b>Figura 3. 15.</b> Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M1 y M2 en NaCl al 3.5%.....	71
<b>Figura 3. 16.</b> Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M3 y M4 en NaCl al 3.5%.....	72
<b>Figura 3. 17.</b> Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M1 y M3 en de NaCl al 3.5%.....	73
<b>Figura 3. 18.</b> Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M2 y M4 en NaCl al 3.5%.....	74
<b>Figura 3. 19.</b> Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M1 y M2 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 3.5%.....	75
<b>Figura 3. 20.</b> Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M3 y M4 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 3.5%.....	76
<b>Figura 3. 21.</b> Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M1 y M3 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 3.5%.....	77
<b>Figura 3. 22.</b> Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M2 y M4 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 3.5%.....	78
<b>Figura 3. 23.</b> Gráficos de velocidad de corrosión.....	79
<b>Figura 3. 24.</b> Morfología de picaduras superficiales: a) MB (Muestra control); b) M1 (corriente de 0.19 A sellado en H <sub>2</sub> O); c) M2 (corriente de 1 A sellado en H <sub>2</sub> O); d) M3 (corriente de 0.19 A sellado en Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ); e) M4 (corriente de 1 A sellado en Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ).81	
<b>Figura 3. 25.</b> Muestra MB. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).....	82
<b>Figura 3. 26.</b> Muestra M1. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).....	83
<b>Figura 3. 27.</b> Muestra M2. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).....	84
<b>Figura 3. 28.</b> Muestra M3. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).....	85
<b>Figura 3. 29.</b> Muestra M4. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).....	86

### Índice de Tablas

<b>Tabla 1. 1.</b> Grupos de aleaciones del aluminio.....	19
<b>Tabla 2. 1.</b> Composición química de la AA 2099.....	50
<b>Tabla 2. 2.</b> Nomenclatura de las muestras anodizadas y parámetros del proceso de anodizado.....	52
<b>Tabla 3. 1.</b> Resultados de Ajustes de EIE para las diferentes muestras en los medios de NaCl y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 3.5%.....	70

**Tabla 3. 2.** Parámetros electroquímicos de las Curvas de Polarización Cíclica, para las diferentes muestras en los medios de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 3.5%. .... 79

---

## Introducción

---

En la industria aeronáutica, los materiales deberán de cumplir con ciertos atributos para tener un excelente comportamiento mecánico bajo los esfuerzos que se puedan trabajar en servicio y contar con una baja densidad, asegurando la integridad de la misma aeronave.

A lo largo de la historia de la aeronáutica el aluminio fue uno de los primeros materiales que se utilizó, y que actualmente se sigue empleando en la estructura de las aeronaves ya que tiene una buena resistencia mecánica y baja densidad. Con el paso del tiempo las aleaciones de aluminio (AA) han sido reemplazadas por el desarrollo de los materiales compuestos en diferentes zonas de la aeronave como el fuselaje, empenaje y la caja de torsión de las aeronaves de ala fija, en cambio, en las aeronaves de ala rotativa principalmente se utiliza en la estructura de fuselaje, ya que presentan una buena resistencia mecánica y baja densidad. Con la aparición de las aleaciones de Al-Li en aplicaciones aeronáuticas principalmente, se ha vuelto a implementar en las zonas de la aeronave donde se utilizan los materiales compuestos y algunas aleaciones de aluminio tradicionales gracias su mejoramiento en las propiedades mecánicas y disminución en la densidad que presentan [5, 62]. La AA 2099 (Al- Li) es una de las aleaciones conocida como de tercera generación que se han estado utilizando actualmente en las aeronaves ya que, a diferencia de las aleaciones de aluminio de segunda generación, tiene un comportamiento mecánico isotrópico. Otra de las características a destacar de la AA 2099 es la adición de litio, donde por cada 1% en peso que se agregue se logra disminuir alrededor de 3% de la densidad y se logra un aumento del 5 a 6% de rigidez [2].

Los problemas de la corrosión para la industria aeronáutica son de gran importancia debido a los ambientes corrosivos que afectan a una aeronave en servicio y cuando no está en operación, es por ello la importancia de hacer más resistente los

materiales a través de diferentes procesos para disminuir el deterioro generado en las aeronaves. La corrosión de los materiales metálicos que se utilizan en la aeronáutica depende mucho de los procesos de fabricación como también de los diferentes medios a los que son expuestos.

Para evitar el deterioro del aluminio se han implementado diversos procesos de protección, siendo el proceso de anodizado uno de ellos. El Anodizado es un recubrimiento de conversión química por electrólisis, el cual consiste en generar una capa de óxido de aluminio que ayude a disminuir la velocidad de corrosión, siendo esta capa continua, compacta y adherente [15]. En el presente trabajo se busca emplear el proceso de anodizado en la AA 2099 para mejorar la resistencia a la corrosión y ampliar su ciclo de vida. El proceso de anodizado se ha realizado mediante un proceso electrolítico utilizando ácido sulfúrico con el propósito de generar una capa de óxido de aluminio artificial [15].

### **Antecedentes**

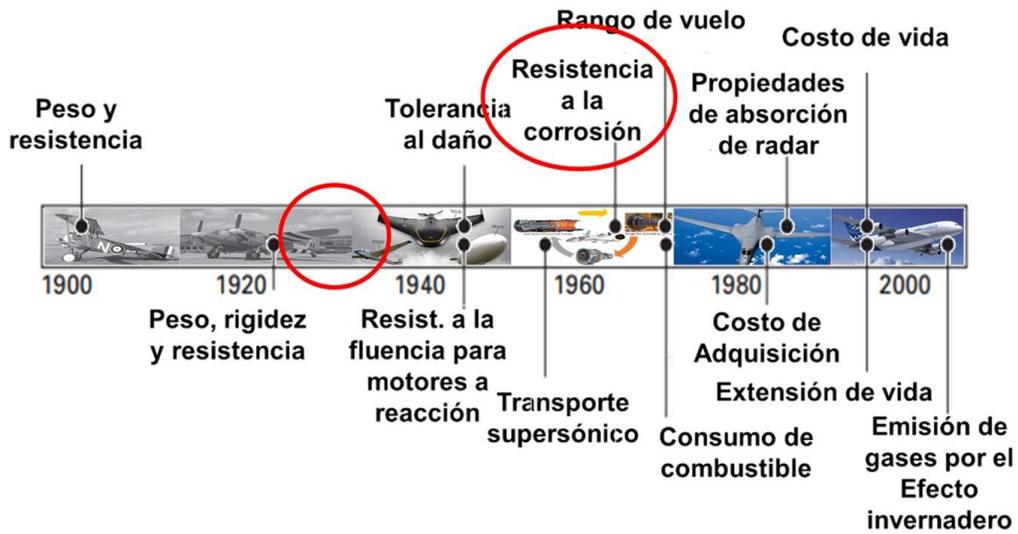
La aeronáutica “es la ciencia que se encarga del estudio y construcción de vehículos capaces de volar y los factores que favorecen el vuelo” [3]. A lo largo de la historia se han ido implementado una variedad de materiales beneficiando en diferentes aspectos a las aeronaves, según sea la misión de tal aeronave, por ejemplo: para transporte de carga, comercial o actividades con enfoque militar. Uno de los primeros materiales que se utilizó en las aeronaves fue la madera y la tela [1]. Los principales problemas que presenta la madera son el cambio de dimensión y de sus propiedades mecánicas ,debido a la variación de la humedad en el ambiente, sin dejar de lado el ataque biológico por ser un material orgánico [3]. Entre de los años de 1920 y 1930 la implementación de los materiales metálicos se incrementó de tal manera en que las aleaciones de aluminio llegaron a ocupar entre 70 a 80% del peso total en las aeronaves comerciales y un 50% en las aeronaves militares hasta antes del siglo XX, a pesar de aparición de los materiales compuestos [1].

Algunas de las principales razones por las que el aluminio sigue siendo uno de los principales materiales implementados en la industria aeronáutica son su baja

densidad, buena rigidez y tenacidad, además su fabricación le permite ser maquinado para formas complejas. En las aeronaves se utilizan diferentes grados de aleaciones de aluminio cuyas propiedades son determinadas por la composición o mediante tratamientos térmicos. Las propiedades del aluminio utilizado son adaptadas para una aplicación estructural específica, es decir, si se utiliza como soporte estructural o como piel en la caja de torsión o fuselaje [1].

Fue a principio de la década de 1920 donde se empezó a implementar la adición de elementos en las aleaciones de aluminio, así como los procesos de tratamientos térmicos para mejorar las propiedades de estos materiales. El mayor logro se dio cuando la adición de un bajo porcentaje de cobre y otros elementos permitieron incrementar la resistencia en un gran porcentaje. La implementación del aluminio permitió poder alcanzar altas velocidades y mayor capacidad de cargas a diferencia de la madera. Otro de los grandes avances fue el desarrollo de las aleaciones Al-Li entre los años de 1960 y 1970 que proporcionaban una mayor rigidez y disminuía la densidad en relación con las aleaciones convencionales. Entre los años 1970 y 1980 con la aplicación de nuevos tratamientos térmicos se tuvo una mejora en las propiedades mecánicas, por ejemplo: una mejor tenacidad, tolerancia al daño y resistencia a la corrosión [1, 2, 60].

En la Figura 1 se puede observar que entre los años 1960 y 1970 la resistencia a la corrosión se volvió una necesidad para la selección de los materiales utilizados en las aeronaves.



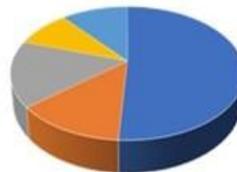
**Figura 1.** Criterios claves para la selección de materiales en aeronáutica [1].

El aluminio al ser uno de los materiales más utilizado en la industria aeronáutica por buena relación de peso y resistencia mecánica, también presenta algunas desventajas como la susceptibilidad a un daño por fatiga o corrosión.

En la Figura 2 se puede ver cómo fue decreciendo el uso del aluminio en las aeronaves militares, mientras que en la Figura 3 para las aeronaves comerciales.



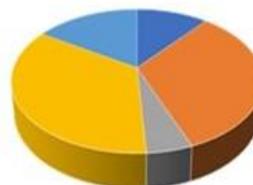
**F-18 Hornet (1986)**



- Aluminio- 51%
- Acero- 16%
- Otros Materiales- 11%
- Titanio- 13%
- Materiales Compuestos- 9%



**F-22 Raptor (1990)**

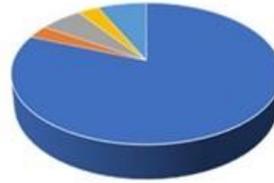


- Aluminio- 11%
- Acero- 5%
- Otros Materiales- 16%
- Titanio- 33%
- Materiales Compuestos- 35%

**Figura 2. Materiales utilizados en aeronaves militares [1].**



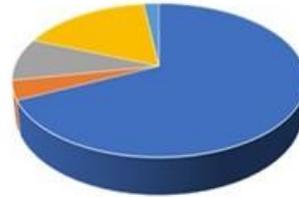
**Boeing 737 (1968)**



- Aluminio- 81%
- Acero- 6%
- Otros Materiales- 7%
- Titanio- 3%
- Materiales Compuestos- 3%



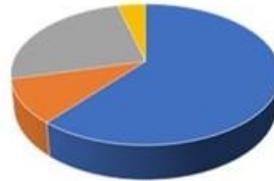
**Airbus 330 (1970)**



- Aluminio- 68%
- Acero- 9%
- Otros Materiales- 2%
- Titanio- 4%
- Material Compuesto- 17%



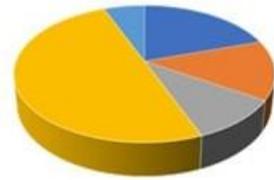
**Airbus 380 (2006)**



- Aluminio- 61%
- Titanio y Acero- 10%
- Material Compuesto y Fibra de Vidrio- 25%
- Otros Materiales- 4%



**Boeing 787 (2009)**



- Aluminio- 20%
- Acero- 10%
- Otros Materiales- 6%
- Titanio- 14%
- Materiales Compuestos- 50%

**Figura 3. Materiales más utilizados en aeronaves comerciales [1].**

## **Planteamiento del problema**

El desarrollo de nuevos materiales en la industria aeronáutica con un mejor comportamiento mecánico y más ligeros ha sido uno de los principales requerimientos para implementar en una aeronave, de tal exigencia se derivan los costos de fabricación para obtener tales materiales y su mantenimiento. Con la incorporación y utilización de los materiales compuestos en la aeronáutica se ha logrado reducir el porcentaje en peso de las aeronaves logrando una mayor capacidad de carga. La fibra de carbono ha logrado disminuir el uso de las aleaciones de aluminio gracias a su buen comportamiento mecánico y baja densidad, pero tienen como desventaja un alto costo de fabricación y una vez que es dañada es complicada la reparación [7]. El principal problema con las aleaciones de aluminio tradicionales es su comportamiento anisotrópico frente a los esfuerzos generados en las aeronaves y el deterioro debido a la corrosión generado por diferentes ambientes corrosivos. La corrosión es uno de los principales problemas a los que se enfrenta la industria aeronáutica impactando principalmente en el deterioro de los metales acortando la vida útil de las. Los ambientes que más impactan a los diferentes tipos de corrosión son los medios ácidos, alto contenido de cloruros, etc. En los últimos años se han desarrollado las aleaciones Al-Li las cuales han beneficiado las propiedades mecánicas y mejoras a la corrosión.

## **Objetivo general**

Estudiar con técnicas electroquímicas el comportamiento de la corrosión del aluminio 2099 anodizado para aplicaciones en aeronáutica.

### **Objetivos específicos**

- Realizar el proceso electrolítico de anodizado a la aleación de Aluminio 2099 en presencia de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Caracterizar el comportamiento del anodizado en medios corrosivos a través de las técnicas electroquímicas de impedancia electroquímica y curvas de polarización cíclicas.
- Caracterizar el espesor de la capa de óxido de aluminio por microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS).

### **Hipótesis**

Con el proceso de anodizado se formará una capa de óxido de aluminio que permita incrementar la resistencia a la corrosión de la AA 2099 en presencia de ambientes ácidos. Y con empleo de las técnicas electroquímicas se podrá estudiar el desempeño ante la corrosión del proceso de anodizado.

---

## Capítulo 1. Fundamento Teórico

---

### 1.1. Aluminio y sus aleaciones

El aluminio es uno de los elementos más utilizados en las diferentes áreas de ingeniería aeronáutica, automotriz, industrial, etc. Siendo un elemento que no se encuentra en la naturaleza como un material puro, es decir, en forma de mineral, por consecuencia es necesario que pase por un proceso para poder extraer tal elemento [4].

El aluminio se caracteriza por ser un metal blanco plateado, con una alta reflectividad para la luz y el calor, el color del aluminio puede cambiar ligeramente dependiendo de la aleación, la coloración es relativamente similar, pero con un color más azulado. La densidad del aluminio es otra característica más representativa con un valor de  $2.69 \text{ g/cm}^3$  alrededor de una tercera parte con respecto a la del acero o las aleaciones de cobre. El valor de la densidad puede variar dependiendo de los elementos aleados o de la temperatura a la que se encuentre, por ejemplo: la densidad puede tener un valor de  $2.55 \text{ g/cm}^3$  para el sólido a una temperatura de  $660 \text{ °C}$  justo por debajo de la temperatura de fusión y para el metal fundido el valor de la densidad es de  $2.38 \text{ g/cm}^3$  [5, 6]. Entre otras de las características del aluminio se encuentra que es un metal maleable, tiene un buen comportamiento a la corrosión, una gran conductividad térmica y eléctrica y no es un material tóxico ni magnético, convirtiéndolo en un material para fines de protección eléctrica [6].

Las propiedades mecánicas del aluminio son una de las razones por las que se utiliza en áreas como la aeronáutica y automotriz ya que la relación de esfuerzo/peso lo hace ideal para aplicaciones en estas áreas. La resistencia a la tensión del aluminio puro es de  $913.99 \text{ Kgf/cm}^2$ , tal valor puede cambiar si el aluminio es sometido a un trabajo en frío, por el tipo de elementos aleados o tratamiento térmico adecuado puede llegar alcanzar una resistencia de  $7030.69 \text{ Kgf/cm}^2$ . Otra de las características del aluminio es su buena maquinabilidad y

capacidad de trabajo, al momento de laminar a cualquier espesor deseado, estampado, estirado, enrolado, forjado y extruido [6, 7].

En 1954 “*The Aluminium Association*” estandarizó la designación de aluminio forjado y sus aleaciones forjadas, el cual consta de 4 dígitos donde el primer dígito indica el grupo de aleación, el segundo señala el cambio de la aleación original o límites de impureza; el cero es utilizado para la aleación original, mientras que los enteros del 1 al 9 indican las modificaciones de la aleación. Un ejemplo es para la aleación Al 1060 significa que se tiene un 99.60% mínimo de pureza de aluminio y ningún control de impurezas individuales. Como se puede apreciar los dos últimos dígitos son los mismo que los dos a la derecha después del punto decimal en porcentaje de mínimo de aluminio cuando se expresa a casi el 0.01%. Para los grupos de las aleaciones 2 xxx al 8 xxx, los dos últimos dígitos se utilizan para identificar las diferentes aleaciones de aluminio en el grupo [6].

**Tabla 1. 1.** Grupos de aleaciones del aluminio.

Designación para los grupos de las aleaciones de Al	
Aluminio 99% y mayor, principal elemento de aleación	1 XXX
Cobre (Cu)	2 XXX
Manganeso (Mn)	3 XXX
Silicio (Si)	4 XXX
Magnesio (Mg)	5 XXX
Magnesio (Mg) y Silicio (Si)	6 XXX
Zinc (Zn)	7 XXX
Otro elemento	8 XXX
Series no utilizadas	9 XXX

### Aluminio 99%

El aluminio comercialmente puro tiene una Al 1 100 (99.0%) se utiliza para aplicaciones donde es necesario una buena formalidad y no se necesita una alta resistencia a la corrosión, por ejemplo: utensilios para cocina, componentes

arquitectónicos, equipo de manejo y almacenamiento de comida y agentes químicos [6].

### Aleaciones de aluminio- cobre (Al-Cu)

En la Figura 1.1 muestra el diagrama de equilibrio del aluminio-cobre donde se puede observar la máxima solubilidad del cobre en aluminio siendo de 5.65% a una temperatura de 547.77°C decreciendo hasta 0.45% a 300°C. Con respecto a lo anterior, se puede decir que las aleaciones que contienen entre 2.5 y 5% de cobre corresponderán a un tratamiento térmico endurecidas por envejecimiento. La fase theta ( $\theta$ ) es una fase intermediaria cuya composición corresponde al compuesto de  $CuAl_2$ . Para llegar a la región monofásica kappa ( $\alpha$ ) es necesario el tratamiento de solubilidad después de un enfriamiento en frío. Un envejecimiento ya sea natural o artificial permite precipitar la fase  $\theta$  logrando incrementar la resistencia de la aleación. Otros de los elementos que se contiene las aleaciones de Al-Cu pueden ser silicio, hierro, magnesio, manganeso, cromo y zinc [6].

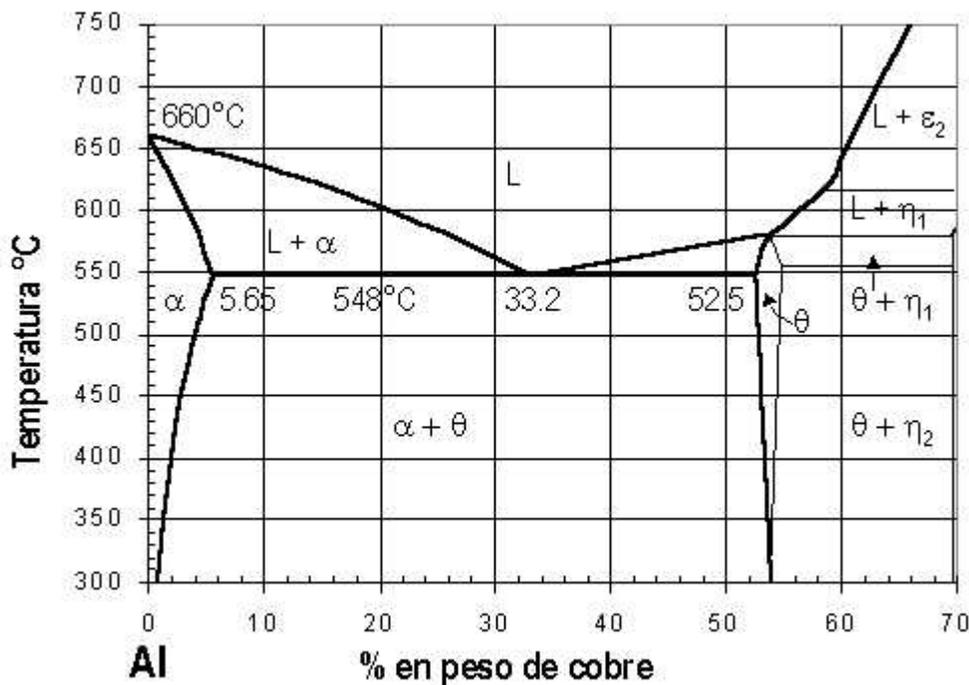


Figura1. 1. Diagrama de equilibrio Al-Cu.

Las aleaciones de Al-Cu que más se utilizan son las AA 2014, AA 2017 y AA 2024, donde la AA 2017 (duraluminio) es la aleación de aluminio más antigua tratada térmicamente con un contenido de 4% de cobre. La aleación AA 2017 es una de las que más se usa en la industria aeronáutica para los remaches de las aeronaves debido a que envejece de manera natural. La aleación AA 2014 es una aleación de aluminio, cobre y manganeso, lo que distingue a esta aleación de las mencionadas anteriormente es el contenido de cobre ya que es la que contiene un mayor porcentaje. Las características de la aleación 2014 son que tiene una elevada resistencia a tensión, mayor resistencia a la cedencia y menor elongación con respecto a la AA 2017, diseñadas para aplicaciones donde se tengan que soportar cargas de gran magnitud, es por ello por lo que se utilizan en algunos soportes estructurales de las aeronaves y camiones. Por otra parte, la aleación AA 2024 con un porcentaje de 4.5% de cobre y 1.5% de magnesio presenta la resistencia más alta de las aleaciones de Al-Cu envejecida de manera natural. Debido a su alto contenido de magnesio si se compara con la AA 2017, da como resultado que sea más difícil de fabricar. Algunas de las aplicaciones de la aleación AA 2024 son en estructuras, por ejemplo; remaches para el área aeronáutica, mientras que para la parte automotriz se utiliza en las zonas de las ruedas para camiones y productos de máquina para hacer tornillos [6].

En los últimos años, las aleaciones de aluminio de tercera generación (Al-Li) son las más utilizadas en las que se encuentra la AA 2099, han logrado tener un gran impacto en la industria aeroespacial cuyas características son su alta resistencia mecánica, buena resistencia a la fractura, excelente resistencia a la corrosión y buena conformabilidad. La AA 2099 es una aleación comercial que contiene cantidades significativas de Cu y Zn, desarrollada principalmente para aplicaciones aeroespaciales de alto rendimiento donde es necesario un alto módulo de específico y excelente comportamiento ante la fatiga [2,16]. La AA 2099 es una de las aleaciones con la adición de litio beneficiando las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión, donde por cada porcentaje en peso que se adhiere de litio

logra disminuir la densidad del material en un 3% e incrementar desde un 5% hasta un 6% en su módulo de elasticidad. La razón por la cual las aleaciones con Al-Li ha logrado tener un mayor impacto que las aleaciones tradicionales (series de 2xxx, 6xxx y 7xxx), es debido a que las aleaciones tradicionales tienen un comportamiento mecánico anisotrópico y una alta susceptibilidad a la corrosión limitándolos para aplicaciones aeroespaciales [16-18,20]. Las aleaciones de tercera generación cuentan con una mayor proporción en masa de Cu y Li, mientras que, al complementarlas con menores cantidades de Ag y Zn, han logrado superar la limitante de las aleaciones tradicionales utilizándose cada vez más en la industria aeroespacial en zonas como vigas de piso, fuselaje y largueros de ala en las aeronaves [16,17]. La implementación de la AA 2099 en la industria aeroespacial en zonas estructurales ha dado como ventaja la disminución de peso, un aumento en la carga útil y una mejora en la eficiencia de combustible [23].

## **1.2. Recubrimiento de anodizado**

El aluminio anodizado es un proceso industrial que puede ser visto con una simple operación de un circuito eléctrico, el cual sigue la ley de Ohm:

$$V= IR$$

El anodizado es una capa de óxido de aluminio con un crecimiento uniforme continuo desde la superficie del aluminio. La capa de óxido es originada en el aluminio una vez que es maquinado y entra en contacto con él ambiente (anodizado natural). Las características de la capa de óxido de aluminio como el espesor, las propiedades mecánicas, dimensiones de la celda, entre otras, dependen principalmente del proceso de anodizado. La importancia de realizar el proceso de anodizado (anodizado artificial) es para mejorar la capa de óxido de aluminio convirtiéndola en una mejor superficie protectora, tenga un mayor ciclo de vida y una mejor estética [15].

Los óxidos de aluminio anodizados tienen la característica particular de formar una capa pasiva, es decir, un proceso de equilibrio. Prácticamente, el óxido de aluminio

es una barrera efectiva para la infiltración de aniones externos. En la capa de óxido de aluminio está conformada por paredes celulares con cierta profundidad y diámetro de poros, tales poros son una opción la unión con otras moléculas, proporcionando una superficie para teñir, colorear y unir. En la figura 1.2 se presentan las etapas para realizar un proceso de anodizado eficiente:

1. Pretratamiento de los materiales.
2. Anodizado.
3. Postratamiento.



**Figura 1. 2.** Etapas del proceso de anodizado.

## Pretratamiento

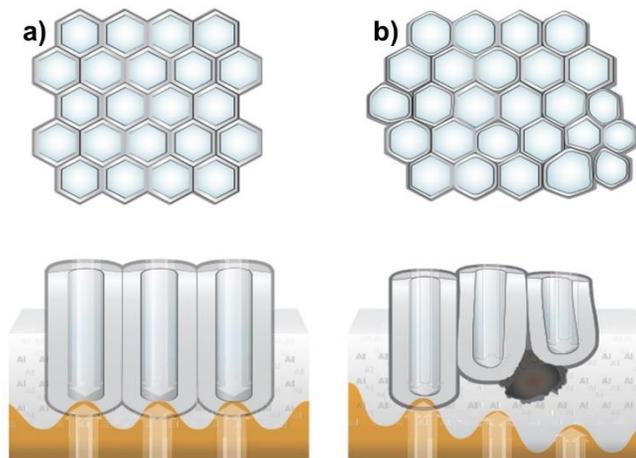
Para poder generar un anodizado con la mayor calidad posible, es necesario que el sustrato tenga una superficie sin contaminación y más homogénea posible, de ser lo contrario, se incrementa la resistencia de la superficie anódica cambiando el potencial electroquímico de la superficie [15].

La limpieza del sustrato se emplea con el propósito de eliminar cualquier contaminante en la superficie (proveniente de la manufactura) y formar una capa de óxido continua [15].

El enjuague es de suma importancia ya que remueve los residuos de la limpieza y minimiza la contaminación previa del pretratamiento. Un buen enjuague va desde 2 a tres veces, principalmente para remover el origen de las reacciones químicas de la superficie, cambiar la temperatura y tiempo de reacción de la superficie y cambiar

el pH en la superficie diluyendo con una solución limpia y neutra. La efectividad del enjuague depende de la rapidez de reducir la temperatura de la superficie. La calidad del agua de enjuague es de suma importancia al momento de anodizar, especialmente antes del sellado debido que los silicatos y carbonatos pueden inhibir las reacciones con los óxidos de aluminio anodizados [15].

Un buen pretratamiento beneficia la calidad del aluminio libre en la superficie para la oxidación y una mejor apariencia del acabado.



**Figura1. 3.** Esquema de óxido de aluminio. a) Altamente ordenado, b) Comportamiento no ordenado debido a partículas sin remover [15].

Existen factores que afectan en el proceso de anodizado, como lo es la química y microestructura de la aleación impactando directamente en la resistencia de la superficie debido a las partículas intermediarias que no son del aluminio, los precipitados, las fases y otras inclusiones no metálicas y/o contaminantes de la superficie que no fueron anodizado. La presencia de tales partículas puede afectar drásticamente el potencial electroquímico local de la superficie, creando discontinuidades en la estructura de óxidos de aluminio anódicos, aumentando la rugosidad de la superficie e incluso pueden causar quemaduras [15].

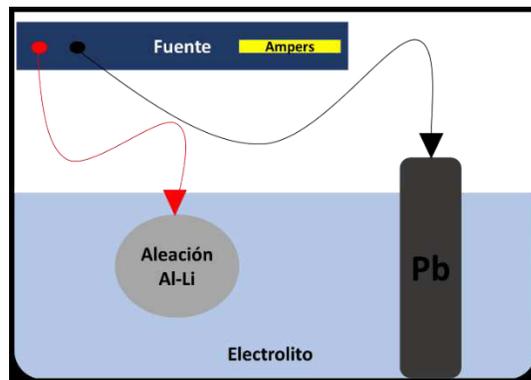


**Figura1. 4.** Pretratamiento para eliminar los contaminantes de la superficie.

### **Anodizado**

En cualquier circuito electroquímico, el área superficial de toda la carga de trabajo que transporta toda la corriente debe ser considerada al calcular el potencial crítico para la reacción, ya sea para la disolución de un cátodo para producir un depósito en el área superficial de un ánodo. Los elementos que se requieren para realizar el anodizado son:

1. Una fuente de corriente o de energía,
2. un electrolito (solución capaz de conducir la corriente eléctrica).
3. Un cátodo (plomo).
4. Un ánodo (substrato de aluminio)



**Figura1. 5.** Conexión para llevar a cabo el proceso de anodizado.

La fuente es la alimentación de energía necesaria para operar el circuito de anodizado, pero también es una fuente de resistencia del circuito. Para reducir la resistencia, es necesario hacer un mejor contacto entre la fuente de alimentación al ánodo y desde el cátodo a tierra. Es por ello por lo que las conexiones correspondientes deben estar sólidas y seguras [15].

El cátodo no debe contribuir a la resistencia del circuito, debido a esto, es necesario considerarse tanto la perspectiva de contacto como el material del que este hecho. Otra característica del cátodo es que no se debe disolver en el electrolito. El mejor contacto posible entre el electrolito y el cátodo es una necesidad, como lo es la eficiencia del cátodo para completar el circuito de anodización. Por lo tanto, el mantenimiento de los cátodos es una parte importante de la anodización [15].

El mayor conductor en el circuito anodizado es el electrolito, compuesto de por una variedad de ácidos protónicos, como un electrolito ácido o mixto, conteniendo aditivos para ayudar químicamente a reducir la resistencia del electrolito y/o calor interfacial o la reacción de anodización. Los electrolitos anodizantes son mezclas típicas de ácidos fuertes que son solubles en agua. Los aniones solutos dentro del electrolito transportan la corriente desde el ánodo al cátodo y, dependiendo de la temperatura del electrolito, pueden ayudar a conducir térmicamente el calor de resistencia lejos de la superficie del ánodo durante la oxidación. Al tener un aumento en la concentración del ácido se aumenta la conductividad del electrolito para una

densidad de corriente fija, reduciendo la resistencia en la interfaz del ánodo con el electrolito. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de ácido del electrolito, también se disminuye el pH del electrolito, lo que aumenta la conductividad de la solución, lo que hace que la resistencia de la solución disminuya, y el voltaje o potencial del circuito como respuesta a una densidad de corriente específica disminuya [15].

La densidad de corriente es el parámetro que impulsa los mecanismos que hacen crecer el óxido, ya que produce un flujo de electrones necesarios en el sustrato que impulsa la difusión de iones y el electrotransporte de partículas y compuestos intermetálicos a la interfaz para que se produzca la oxidación, y el voltaje es una respuesta a esa reacción [15].

Si se anodiza con una corriente constante, aunque la resistencia del sustrato sigue siendo el principal factor que limita la oxidación, el flujo de los electrones sostenido en toda la superficie neutraliza en su mayoría los efectos de los fenómenos interfaciales microestructurales, y se puede considerar una resistencia promedio para toda la superficie del ánodo para la oxidación. La corriente, como la única fuente de energía para el crecimiento de óxido, es el parámetro que controla la velocidad de la reacción de oxidación, y la respuesta del voltaje se puede monitorear y señalar como una característica para terminar una aleación específica [15].



**Figura 1. 6.** Etapa donde se diluye el sustrato de aluminio en el electrolito.

## Postratamiento

Durante la anodización, el electrolito entra en contacto con la estructura porosa, mientras que el anión, que es en parte un oxígeno, reacciona con los iones de aluminio que se difunde a través del acabado en la superficie de los poros. Las especies de aniones se adsorben en las paredes de los poros, lo que facilita la conducción y mantiene la carga negativa neta del óxido anódico y naturaleza erecta de cada columna. Estos aniones adsorbidos también proporcionan sitios de reacción individuales para los acabados en crecimiento, manteniendo el sistema de intercambio de iones, que mantiene la naturaleza erguida de las columnas que comprenden la estructura de los óxidos de aluminio anodizados. Incluso, cuando esta termina, la estructura porosa de los óxidos de aluminio anodizados permanece iónicos, lo que se presta al procesamiento después de la anodización, como teñido, sellado o unión con recubrimientos complementarios que pueden ser inorgánicos u orgánicos [15].

La naturaleza iónica de la superficie del óxido anódico permite la reacción continua con otras especies en solución acuosa. Algunas reacciones se deben a la fisisorción y las fuerzas de enlace son débiles y no se forman enlaces químicos. Estas reacciones pueden revertirse con el enjuague. Otras reacciones se deben a la quimisorción y se forman compuestos químicos de superficie con los ligandos disponibles en la superficie de los poros. La superficie polar sola provoca reacciones de hidróxido que ocurren naturalmente en la superficie de los poros, y son la base para las reacciones de teñido y sellado. Los espacios en la estructura se adaptan al movimiento iónico, restringiendo las reacciones del tinte, que están en el nivel molecular, dentro del poro o en la superficie de acabado. Los óxidos de aluminio anodizados no se comportan como una esponja, todo lo contrario, se basa en un principio químico de “disuelve lo mismo”, las soluciones hidratadas tienden a disolver las estructuras hidratadas, aunque solo estén limitadas a la superficie. Esta es también la reacción primaria para el sellado. La temperatura, tiene un impacto en

la extensión de la reacción de disolución reductora, con temperaturas más altas que dilatan la estructura al mínimo, aumentando la actividad de la superficie y fomentando una mayor difusión de las moléculas reductoras a la superficie del óxido anódico, promoviendo las reacciones de teñido y sellado [15].

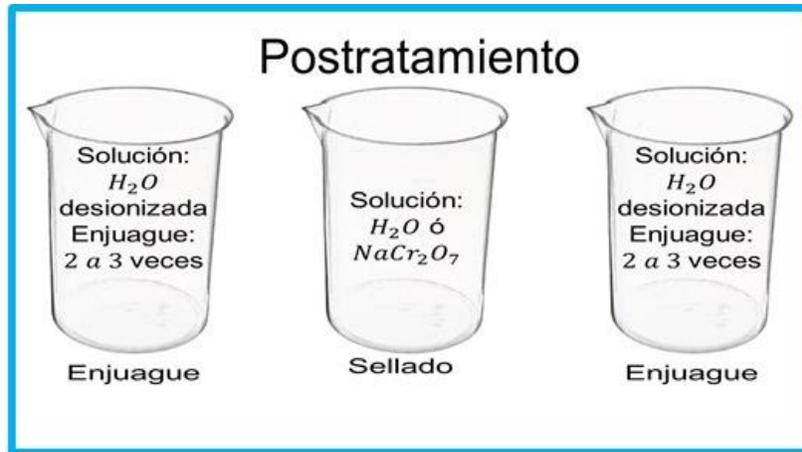
El teñido es un proceso de equilibrio, y el movimiento de las moléculas de tinte en la estructura de los óxidos de aluminio anodizados es impulsado por tres gradientes de concentración entre la solución de tinte y el óxido:

1. Concentración del tinte
2. pH (el tinte es una solución ligeramente ácida)
3. La temperatura (el proceso de teñido es cálido)

Es necesario considerar los parámetros de anodización que maximizarían el diámetro de los poros, son desarrollar una estructura columnar gruesa, por lo tanto, se tendría que anodizar a una mayor densidad de corriente en relación con los parámetros normales. El color requiere una estructura fina y con paredes delgadas y un poro relativamente grande, similar al acabado transparente, Los acabados transparentes suelen ser delgados alrededor de 3-5  $\mu\text{m}$  [15].

El sellado es el último paso del proceso de anodizado, realizado para estabilizar la estructura de óxido de aluminio anodizado haciendo reaccionar todos los sitios iónicos residuales. El sellado, además de reducir los poros, reduce la estructura de óxido. Los procesos de sellado hidrotérmico y de precipitación reacciona para disolver la estructura del óxido de aluminio anodizado en las superficies que han estado en contacto con el electrolito, incluida todas las posibles vías abiertas de ingreso desde la superficie de óxido de aluminio anodizado, con la superficie superior y las superficies internas de los poros. La química del sello ya sea agua caliente, acetato de níquel o fluoruro de níquel, crea productos de reacción que permanecen adsorbidos en la superficie del óxido, precipitados en todo el sello, lo que aumenta la resistencia a la corrosión del óxido anódico. Los baños de sellado

suelen ser soluciones ligeramente ácidas ( $\text{pH}=5.5 - 6.0$ ), pero se operan a temperaturas más altas, más de  $95^{\circ}\text{C}$  [15].



**Figura 1. 7.** Postratamiento realizado una vez terminado la etapa de anodizado para eliminar partículas químicas proveniente de la etapa del anodizado y donde se realiza un sellado.

### 1.3. Corrosión.

La corrosión es el ataque destructivo debido a la interacción con diferentes ambientes atmosféricos. Dependiendo del ambiente al que se exponga un metal, será el impacto que tenga dicho fenómeno, sin embargo, el uso que tenga el metal juega un papel importante afectando directamente en el tipo de corrosión [8].

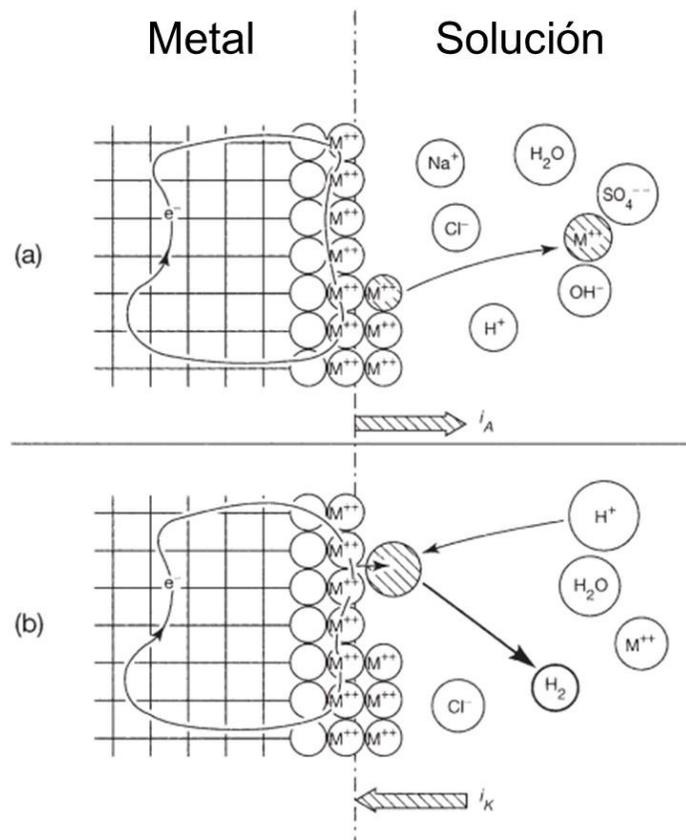
Los principales tipos de corrosión que se generan son los siguientes:

- Corrosión uniforme
- Corrosión intergranular
- Corrosión galvánica
- Corrosión por agrietamiento
- Corrosión por picadura
- Corrosión por erosión
- Corrosión bajo tensión
- Corrosión por fatiga

## Cinética de corrosión

La cinética de corrosión indica la velocidad con la que se desarrolla las reacciones entre los electrodos (reacciones de corrosión). Los métodos utilizados para estudiar la velocidad de una reacción implican la determinación de la cantidad de reactivos que quedan en los productos después de un tiempo determinado. Es importante analizar la naturaleza de las reacciones irreversibles que tienen lugar en la superficie del material metálico durante la corrosión.

Considerando las reacciones sobre la superficie de un metal corroído por un electrolito, se toma cuenta lo que implica la transferencia de un átomo de metal desde metálica a la solución acuosa en la interfaz electrodo/ electrolito. La transferencia de carga es posible debido al entorno eléctrico de los átomos formado por electrones libres capaces de moverse por todo el metal. En la Figura 1.8 se muestra un esquema de las reacciones de transferencia de carga entre la interfaz de un metal y un electrolito.



**Figura 1. 8.** Reacciones electroquímicas en la interfaz metal-solución.

### **Corrosión uniforme.**

La corrosión uniforme es uno de los tipos de corrosión más comunes y simples que se presentan en los metales y las aleaciones. Este tipo de corrosión es básicamente la tasa constante de pérdida de la superficie del metal expuesto. La pérdida de material generalmente se le atribuye a un ataque químico o la disolución del componente mecánico debido a la transferencia de iones metálicos. En situaciones donde el metal es expuesto a altas temperaturas o la pérdida uniforme del metal procedente de la combinación con otro elemento más que por su oxidación a un ion metálico. Es importante tomar en cuenta que la combinación con el oxígeno para formar óxidos metálicos resulta en la pérdida de material en su forma de ingeniería útil [9].

La resistencia de un metal a la corrosión es mediante la formación de una capa pasiva en la superficie, dicha capa es generada de manera natural cuando el metal es expuesto al aire por un periodo de tiempo o se puede generarse mediante tratamientos químicos con una mayor velocidad. La formación de la capa pasiva ayuda a prevenir la degradación del metal siempre y cuando la capa se mantenga intacta. Es importante mencionar que la capa pasiva no proporciona una resistencia general a la corrosión si se es expuesta a un ataque químico, de tal manera que la inmunidad de la capa estará en función de la composición, temperatura y la agresividad del químico. Los óxidos formados a una temperatura ambiente, puede ser clasificados como formaciones de red, intermedio o modificadores. Los metales con una capa formada por redes o intermediarias tienden a desarrollar óxidos protectores que soportan al anión o el movimiento mixto del anión y catión [9].

### **Capa pasiva en aluminio.**

Si un metal es insoluble en un ambiente, puede llegar a formar un producto de corrosión de óxido insoluble en la superficie del metal, ya sea cristalina y poco adherente (capa gruesa y no pasiva), en cambio, si un metal es soluble en una solución, se oxida y se disuelve en la solución como cationes. Tales reacciones reaccionan con el oxígeno disuelto depositándose sobre el metal como óxidos,

formando una película de óxido bajo la influencia de un campo eléctrico. Es importante enfatizar que, el metal se puede oxidar fácilmente en la interfaz metal-solución formando una película de óxido pasivo espontáneo, protegiendo al metal base de la corrosión [24].

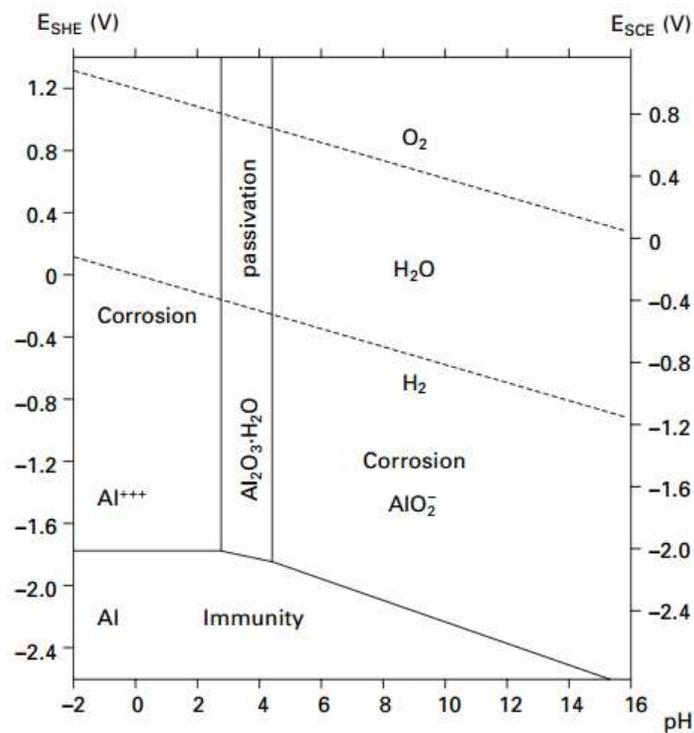
La capa pasiva de óxido de aluminio es delgada, compacta y adherente a la superficie limitando la corrosión adicional. Dicha capa es formada una vez que el aluminio entra en contacto con el aire a temperaturas atmosféricas con espesor sumamente bajo, sin embargo, si la capa se forma a altas temperaturas o en presencia de agua o vapor se agua, el espesor será mayor. La capa de óxido es estable en rangos donde el pH sea de 4 a 9, con algunas excepciones, donde la capa es disuelta a bajos y altos rangos de pH, por ejemplo:

- ácido nítrico con un  $\text{pH}=1$
- concentración de hidróxido de amonio con un  $\text{pH}=13$

donde la capa de óxido tiene un comportamiento estable para ambos casos. La capa de óxido de aluminio no es homogénea y tiene puntos débiles, llegando a ser penetrada generando una corrosión localizada con un contenido de aleación cada vez mayor [9].

La estabilidad de la capa pasiva es gobernada por las condiciones atmosféricas en las que se forma, así como la microestructura superficial del aluminio. El diagrama de Pourbaix donde se observa el potencial contra el pH, es considerado un para termodinámico que muestra las condiciones de poder de oxidación de la solución y la acides o alcalinidad del pH para varias posibles fases donde es estable para un sistema electroquímico acuoso, por ejemplo: el anodizado. El diagrama de Pourbaix no toma en cuenta la reacción cinética, es decir, señala el equilibrio que envuelve un sistema termodinámico, mostrando reacciones y productos de reacción que representen cuando el equilibrio es alcanzado, proporcionando todas las reacciones que han sido incluidas. Los límites de las líneas en un diagrama indican la división de las áreas de estabilidad para diferentes fases que se pueden calcular y trazar,

ubicando las condiciones bajo las cuales un metal se: (1) corroe, (2) será inmune a la corrosión, o (3) exhibirá un comportamiento pasivo. Las condiciones para el cálculo de los diagramas de Pourbaix es a condiciones de temperatura ambiente (25°C) y a una presión de 1 atmósfera. En la Figura 1.9 se puede apreciar el diagrama de Pourbaix para el aluminio, donde entre un valor de 2 a 5 pH se tiene la estabilidad del óxido de aluminio.



**Figura 1. 9.** Diagrama de Pourbaix para el aluminio [30].

### Velocidades de corrosión uniforme.

Cuando se expone un metal a un medio corrosivo, tienden a entrar en una unión química con los elementos de un medio corrosivo formando un compuesto estable similar al que se encuentra en la naturaleza. Cuando el metal comienza a perder masa, el compuesto hace referencia a un producto corrosivo, mientras que la superficie está siendo corroída. Un ejemplo de corrosión uniforme es cuando

reactivos con contenido de cloruros penetran la capa pasiva en los aceros inoxidable. Para poder medir y determinar las formas de corrosión se hace uso de tablas donde se indica la interacción entre un químico y un metal, donde algunas referencias reportan promedio o velocidades de corrosión de varios metales. Las velocidades de corrosión para materiales pueden ser expresadas en términos de pérdida de espesores por unidad de tiempo. Las bajas velocidades de corrosión son con frecuencia tolerables, mientras que una falla a consecuencia altas velocidades de corrosión son raras gracias a las inspecciones y monitoreos implementados. A continuación, se hace mención de diferentes ejemplos y sus diferentes velocidades de corrosión desarrolladas:

- Para la mayoría de los equipos y estructuras de procesos químicos, la velocidad de corrosión es de 0.0762 mm/año considerándose aceptable.
- Materiales con aplicación en la ingeniería tienen una velocidad entre 0.0762 mm/año a 0.508 mm/año para un ambiente dado.
- Los materiales con altas velocidades de corrosión entre 0.508 mm/año a 1.27 mm/año debido a un ambiente agresivo [9].

### **Corrosión intergranular.**

Este tipo de corrosión tiene lugar en los límites de granos del metal, ya sea un ataque muy agresivo o no, observándose en el cuerpo principal del grano. Las condiciones de los granos de un material tienen un área limitada, actuando como un ánodo, y el área más grande de los granos se comportan como cátodos. El resultado de un flujo de energía desde una pequeña área anódica hacia un área catódica grande causa un ataque rápido de penetración profundo en el metal [9].

La región de límite de grano es un área des ajustable cristalográfico entre las estructuras ordenadas dentro de los granos adyacentes, debido a esto, es químicamente más reactivo que el área de grano. Bajo ciertas condiciones los límites de grano permanecen activos, mientras que, bajo condiciones corrosivas, el ataque a lo largo de los límites del grano resulta en corrosión intergranular (CIG) [9].

Los siguientes factores contribuyen al incremento de reactivación de los límites de las áreas de los límites de grano:

1. Segregación de elementos o compuestos específicos, como en aleaciones de aluminio de aleaciones de níquel-cromo.
2. Enriquecimiento de uno de los elementos de aleación en el límite de grano, como en latón.
3. Agotamiento del elemento resistente a la corrosión en el límite de grano, como en los aceros inoxidables.

Todos los factores que conducen a la corrosión intergranular son el resultado de la exposición térmica de los metales, como la soldadura, el alivio del estrés y otros tratamientos térmicos [9].

### **Corrosión por picadura.**

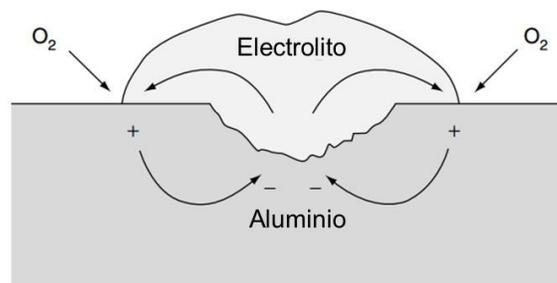
La corrosión por picadura es un mecanismo de corrosión que se caracteriza por la alta pérdida del metal altamente localizada. La inicialización de picado se asocia con el rompimiento de la capa protectora en la superficie del metal [9].

La profundidad de la picadura es dirigida a través de la penetración o un corte masivo del grosor de la parte metálica. La anchura de la picadura puede incrementarse con el tiempo, pero no en la medida que la profundidad aumenta. Es común que la abertura de una picadura se encuentre cubierta por productos corrosivos dificultando su detección durante una inspección. Para poder observar el daño de este mecanismo de corrosión, se puede hacer mediante la pérdida de masa del material o simplemente observando la reducción del espesor de las paredes [9].

La aparición de picaduras en un material puede llegar a ser causa de fallas estructurales debidos a los efectos de localizados debilitando el material. Algunas de las fallas que pueden causar la corrosión por picadura puede ser desde pequeñas picaduras desarrolladas, agrietamiento que también se puede considerar a falla por esfuerzos bajo tensión (SCC "Stress Corrosion Cracking"), y corrosión por fatiga proviniendo de sitios de concentración de esfuerzos [9].

El principal factor que causa y acelera la picadura en un material es el contacto eléctrico entre dos materiales diferentes, o entre lo que se denomina “células de concentración” donde áreas del mismo material tienen diferente concentración de oxígeno o concentraciones de sal conductiva en agua. Estas parejas causan un diferencial de potencial resultando en un flujo de corriente eléctrica a través del agua o acero húmedo, desde el ánodo metálico hasta el cátodo cercano. El cátodo puede ser latón o cobre, en escala de molienda, o cualquier otra proporción de superficie metálica que sea catódica para las otras superficies con mayor activación. Cuando el área anódica es relativamente más larga que el área catódica, el daño se extiende y es usualmente insignificante, en cambio, cuando el área anódica es relativamente pequeña, la pérdida del metal se concentra y puede ser más seria [9].

En la Figura 1.10 se puede observar un ejemplo de una picadura penetrando la capa protectora en el acero. La picadura puede desarrollarse en un poro, en la limpieza de la superficie a causa de irregularidades en las irregularidades físicas y químicas del metal [9].



**Figura1. 10.** Formación de una picadura a partir de una ruptura en escala de fábrica [27].

Si un ataque apreciable está confinado a una pequeña área de metal que actúa como ánodo, el desarrollo de las picaduras se define como profundas. Si el área de ataque es relativamente larga, las picaduras se denominan superficiales. La relación entre la penetración más profunda del metal y la penetración promedio del metal, determina la pérdida de masa del metal, esta relación se conoce como factor de picadura. Un factor de picadura de 1 representa una corrosión uniforme. La corrosión por picadura se caracteriza por las siguientes características:

1. El ataque se extiende en pequeñas áreas discretas. Los orificios en ocasiones están aislados y aislados y otras veces demasiado juntos, resultando en un área de ataque muy áspera.
2. Los orificios generalmente se inician en la superficie superior de las partes colocadas horizontalmente y crecen en la dirección de la gravedad.
3. Las picaduras generalmente requieren un periodo de iniciación prolongado antes de que aparezcan los pozos visibles.
4. Las condiciones que prevalecen dentro del pozo lo hacen auto propagarse sin ningún estímulo externo. Una vez iniciado, el pozo crece a un ritmo cada vez mayor.
5. Las condiciones de solución estancada conducen a picaduras.
6. Los aceros inoxidable, aluminios y sus aleaciones son particularmente susceptibles a las picaduras. Los aceros al carbono son más resistentes a las picaduras que los aceros inoxidable. La mayoría de los fallos de los aceros inoxidable se producen en soluciones de cloruro neutro a ácido.
7. La mayoría de las picaduras se asocian con iones de haluro (cloruros, bromuros) e hipocloritos, que son particularmente agresivos. Los haluros cúpricos, férricos y mercurio son extremadamente debido a sus cationes los cuales reducen catódicamente y son resistentes al ataque [9].

#### **1.4. Técnicas de corrosión**

Las técnicas electroquímicas son métodos de laboratorio que se utilizan comúnmente después de presentar una breve revisión de los aspectos termodinámicos y cinéticos de las reacciones electroquímicas que describen los procesos de corrosión. Las técnicas electroquímicas que se implementan son la resistencia a la polarización, la espectroscopia de impedancia electroquímica, la resistencia del ruido electroquímico, el uso de discos giratorios y los cilindros para estudiar aspectos de corrosión afectada por el flujo de la solución. Así como existen técnicas para evaluar el tipo de corrosión en un sistema, existen métodos que

ayudan a interpretar el comportamiento y velocidad con las que se desarrolla tal fenómeno, entre los que destacan la extrapolación de Tafel, el método de polarización para evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada, la repatriación por barrido, la repasivación de pasos potenciales, ruido electroquímicos aplicado a picaduras, técnicas potenciodinámicas de repasivación para evaluar la sensibilidad y los métodos para evaluar capas y recubrimientos anodizados de metales.

Los procesos electroquímicos, como lo es la corrosión metálica, requieren ánodos y cátodos en contacto eléctrico, así como la ruta de conducción iónica a través de un electrolito. El flujo de electrones entre las áreas anódica y catódica cuantifica las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción, Cuando los ánodos se encuentran físicamente separados de los cátodos, la corriente se puede medir con facilidad reemplazando el contacto eléctrico directo con un amperímetro de resistencia cero [24].

### **Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE)**

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”) es una técnica que requiere de una corriente alterna (CA) y la salida de una gráfica de Nyquist para el proceso de transferencia de carga o control de difusión utilizados para poder determinar la  $R_{tc}$ , siendo a su vez, inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). Esta técnica caracteriza el comportamiento de corrosión de un electrodo, donde se determina la  $R_p$  y la velocidad de corrosión, basándose en un modelado de un proceso de corrosión por un circuito eléctrico [24].

La impedancia electroquímica se basa en una respuesta transitoria de un circuito equivalente para una interfaz electrodo-electrolito. En los métodos de impedancia, se emplea una perturbación de onda sinusoidal de pequeña amplitud en un sistema de corrosión que se modela como un circuito equivalente para determinar el mecanismo de corrosión y la resistencia a la polarización [24, 50].

La función de transferencia depende de la frecuencia angular, la cual se expresa como impedancia  $Z(\omega)$  o admitancia  $Y(\omega)$ . Es importante mencionar que  $Z(\omega)$  es el factor de proporcionalidad dependiente de la frecuencia de la función de transferencia entre la excitación potencial y la respuesta actual. La perturbación de corriente sinusoidal, la función de transferencia de impedancia del sistema  $Z(\omega)$  y para una perturbación potencial sinusoidal, la función de transferencia es la admitancia del sistema  $Y(\omega)$  [24].

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z'(\omega) + j * Z''(\omega)$$

$$Y(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = Y'(\omega) + j * Y''(\omega)$$

Donde:

$E(t)$ = Potencial dependiente del tiempo (V)

$I(t)$ = Corriente dependiente del tiempo (A)

$\omega = 2\pi f$ = Frecuencia angular (Hz)

$Z'(\omega), Y'(\omega)$ = Componente real de la impedancia ( $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ )

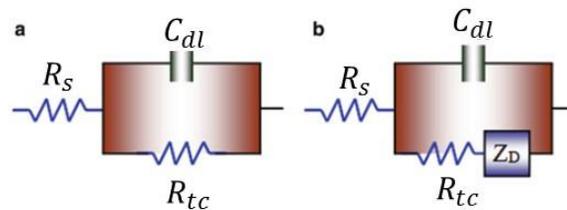
$Z''(\omega), Y''(\omega)$ = Componente imaginaria de la impedancia ( $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ )

$t$ = Tiempo (s)

$j = \sqrt{-1}$  = Operador imaginario

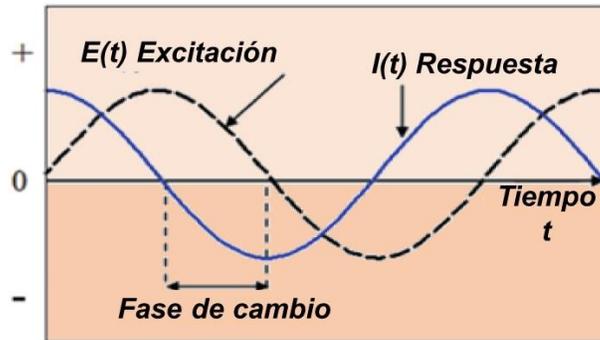
La ley de Ohm ( $R = E/I$ ) se utiliza para un solo elemento de un determinado circuito, siendo independiente de la frecuencia angular, ya que las señales de CA y E están en fase (ángulo de fase  $\theta = 0$ ). Los elementos del circuito real de una celda electroquímica son complejos y dependen de la frecuencia y de los tiempos angulares. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la impedancia se define como la resistencia general del circuito y se vuelve análoga a la resistencia [24].

En un circuito electroquímico se aplica una forma de onda potencial a través del circuito, y una respuesta actual a la señal de frecuencia generando datos de impedancia, los datos de impedancia se relacionan con un ángulo de cambio de fase y una variación en las amplitudes potenciales y actuales. Esta técnica se enfoca directamente para analizar el comportamiento de corrosión de un metal. En la Figura 1.11 se muestran dos diferentes modelos esquemáticos de circuitos electroquímicos donde la Figura 1.11 a) muestra la transferencia de carga donde solo se necesita la resistencia de la solución ( $R_s$ ), resistencia a la polarización ( $R_{tc}$ ) y un condensador ( $C_{dl}$ ) conformando un circuito simple. Para el circuito 1.11 b) se muestra un sistema de control de difusión, donde se observa la incorporación de una impedancia de difusión ( $Z_D$ ) en el circuito [24].



**Figura1. 11.** Circuito de espectroscopia de impedancia electroquímica. a) Control de carga; b) Control de difusión [24].

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se realiza bajo la norma ASTM G-106 [ 26], en la que se aplica un rango de perturbación potencial sinusoidal de pequeña amplitud a la interfaz entre el electrodo y el electrolito a frecuencias discretas. Dichas frecuencias provocan una respuesta de corriente fuera de fase con respecto a la forma de onda del potencial sinusoidal aplicado.



**Figura1. 12.** Esquema de una excitación potencial sinusoidal para una medición de impedancia [24].

Al aplicar una excitación sinusoidal potencia a la interfaz electrodo-electrolito, las variables de potencial (E), corriente (I) y la impedancia (Z) se pueden predecir con las siguientes ecuaciones:

$$E(t) = I(t) \times Z(\omega) = E_0 \times \sin(\omega t)$$

$$I(t) = I_0 \times \sin(\omega t)$$

Donde:

$E_0, I_0 =$  Constantes

$\theta =$  Cambio de ángulo de fase entre E(t) y I(t)

$\omega = 2\pi f$  y  $10 \text{ Hz} \leq f \leq 100 \text{ Hz}$  (intermedio)

La magnitud de Z( $\omega$ ) y Y( $\omega$ ) son respectivamente,

$$Z(\omega) = \sqrt{[Z(\omega)']^2 + [Z(\omega)'']^2}$$

$$Y(\omega) = \sqrt{[Y(\omega)']^2 + [Y(\omega)'']^2}$$

Y el cambio de ángulo de fase es definido como:

$$\theta = \left[ R_s + \frac{R_{tc}}{(1 - \omega^2 * C^2 * R_{tc}^2)} \right] - j \left[ R_s + \frac{(\omega^2 * C^2 * R_{tc}^2)}{(1 - \omega^2 * C^2 * R_{tc}^2)} \right]$$

Donde C es la capacitancia interfacial de una doble capa eléctrica en la superficie del electrodo Farad/cm<sup>2</sup> para amplitudes de baja y alta frecuencia, de esta manera:

$$Z(\omega)_0 = R_s + R_{tc} \quad \text{por } \omega = 0$$

$$Z(\omega)_\infty = R_s + R_p \quad \text{por } \omega = \infty$$

Combinando las ecuaciones para amplitudes bajas y altas se obtiene:

$$R_{tc} = Z(\omega)_0 - R_s = Z(\omega)_0 - Z(\omega)_\infty = \infty$$

La densidad de corriente de corrosión en términos de impedancia:

$$i_{corr} = \frac{\beta}{Z(\omega)_0 - Z(\omega)_\infty}$$

La ecuación de un círculo para el mecanismo de control de carga se convierte en:

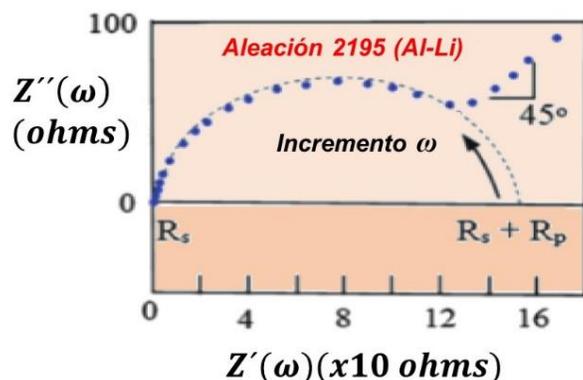
$$\left[ Z'(\omega) - \left( R_s + \frac{R_{tc}}{2} \right) \right]^2 + [Z''(\omega)]^2 = \left[ \frac{R_{tc}}{2} \right]^2$$

Al trabajar con un gráfico de Nyquist se toman en cuenta el ángulo de desplazamiento de fase máximo y la resistencia de polarización se convierte en:

$$\tan \theta \approx \frac{Z(\omega)}{R_{tc}/2}$$

$$R_{tc} \approx \frac{2 * Z(\omega)}{\tan \theta}$$

Un ejemplo de un diagrama de Nyquist se puede ver en la Figura 1.13. La Figura muestra que la parte de 45° de la línea corresponde a un rango de frecuencia angular baja. Para este caso en especial, la cinética del sistema electroquímico está limitada. Es importante resaltar que la extrapolación de difusión del eje de impedancia real Z define la resistencia de polarización de  $R_p$ . El semicírculo se interpreta como un semicírculo deprimido a un proceso de difusión, que se confirma con la línea de 45°, mientras que la resistencia de polarización para esta aceleración es de  $R_p = 140 \Omega$  en una solución aireada que contiene 3.5% de NaCl a 21.5°C.



**Figura1. 13.** Diagrama de Nyquist-Warburg para Aleación Al-Li (2195). Envejecido a 190°C durante 0.5 horas y probado en una solución aireada con NaCl al 3.5% [24].

### Curva de Polarización cíclica

La curva de polarización cíclica es una técnica electroquímica capaz de medir el comportamiento de un proceso electroquímico, haciendo uso de la teoría del potencial mixto para predecir la velocidad de corrosión. En general, la medición experimental debe ser hecha de manera que pueda ser interpretada en términos de la teoría de potencial mixto. La curva de polarización es la medición más común la pérdida de peso por año [11].

Usando la conversión dentro de la cual la densidad de corriente catódica es definida como negativa. Como el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), las velocidades anódicas y catódicas son exactamente iguales; en esta parte la densidad de corriente es igual a cero. No es necesario ningún dispositivo externo para suministrar o eliminar electrones de las reacciones; todos los electrones generados por reacciones de oxidación son consumidos por reacciones de reducción en la misma superficie metálica [12].

La imposición de una densidad de corriente anódica en el hierro con un dispositivo externo resulta en la generación de la rama anódica de la curva de polarización. El aumento de la corriente anódica aplicada disminuye la velocidad de reacción de reducción a medida que la superficie se polariza en la dirección positiva. A pequeñas densidades de corriente anódica, la densidad de corriente de las reacciones de reducción sigue siendo una fracción apreciable de la densidad de corriente anódica.

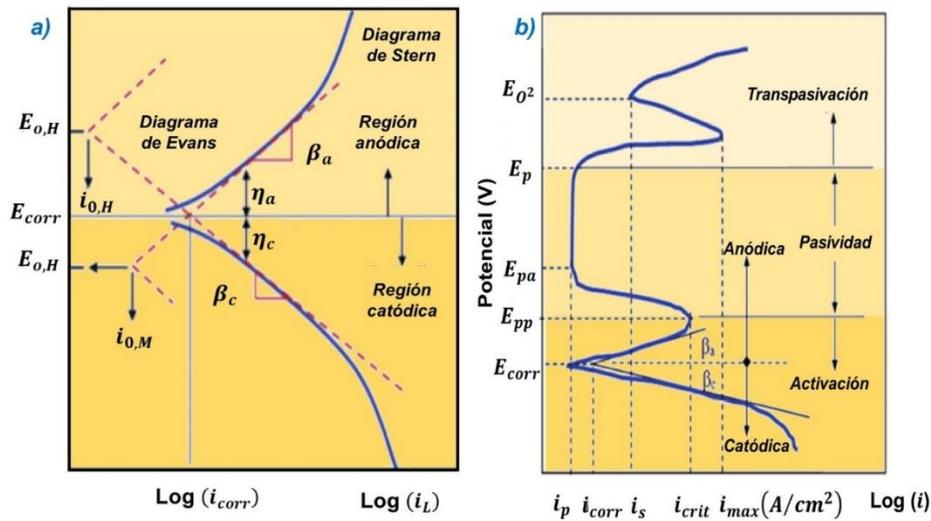
En estas condiciones, la densidad de corriente aplicada es menor que la densidad de corriente anódica [12].

En la Figura 1.14 se puede observar las condiciones adecuadas para determinar la pendiente de Tafel. El desarrollo de la rama catódica de la curva de polarización se puede describir de una manera cualitativamente similar [12].

Las aplicaciones de la teoría del potencial mixto permiten la determinación de la velocidad de corrosión utilizando un método conocido como extrapolación de Tafel.

Las líneas de Evans en la Figura 1.14 son fundamentales para el método de extrapolación de Tafel. A potenciales muy alejados del potencial de corrosión, la densidad de corriente aplicada refleja la cinética de solo una de las reacciones. La extrapolación de las porciones lineales de la curva de polarización encontrada a potenciales muy lejos de  $E_{corr}$ . Esta intersección corresponde al  $i_{corr}$ , la velocidad de corrosión. Es importante toma en cuenta que la extrapolación a los potenciales reversibles puede, en teoría, utilizarse para determinar las densidades de corriente de intercambio para dos reacciones [12].

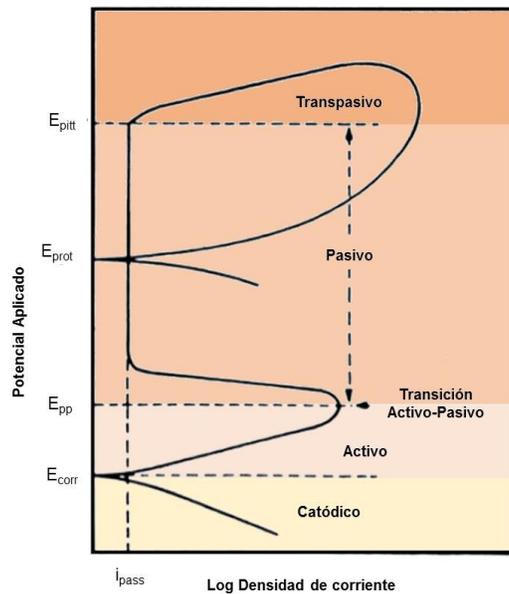
La naturaleza logarítmica del eje de densidad actual amplifica los errores en la extrapolación. Una mala sección de la pendiente que se utilizará puede cambiar la densidad de la corriente de corrosión calculada por un factor de 5 a 10. Es necesario aplicar dos reglas prácticas al usar la extrapolación de Tafel. Primero, para una extrapolación precisa, al menos una de las ramas de la curva de polarización debe mostrar Tafel, es decir, linealidad en escala semilogarítmica por lo menos una década de densidad de corriente, y segundo, la extrapolación debe comenzar por lo menos a 50 a 100 mV de  $E_{corr}$ . Utilizando estas dos reglas se logra una mejor extrapolación manual [12].



**Figura1. 14.** a) Esquema de curva de polarización mostrando la extrapolación de Tafel. b) Esquema ideal de curva de polarización [24].

La curva de polarización cíclica es una representación de un fenómeno de potencial mixto en el que el potencial de protección ( $E_{prot}$ ) se determina invirtiendo la velocidad de extrapolación inversa hasta interceptar la curva de extrapolación hacia delante. Dicho comportamiento se puede apreciar en la Figura 1.15 para un comportamiento de curvas activas-pasivas y activas. El potencial de protección de picado es el punto del potencial donde la extrapolación inversa se cruza con la curva de extrapolación hacia adelante, siendo el potencial de repasivación de las picaduras formadas anteriormente. Cuando más pequeña sea el área de histéresis, más resistente a la corrosión por picaduras tiene el material en un ambiente corrosivo en particular, de tal manera que las picaduras no deben formarse o crecer en dicho potencial ( $E < E_{prot}$ ) [24].

La curva cíclica activa- pasiva muestra un potencial protector contra la corrosión por picadura. Dicho potencial está por debajo del potencial de corrosión por picadura ( $E_p$ ). El área del bucle de histéresis es virtualmente la potencia suministrada a la superficie del metal. Cuanto más activos sean  $E_{prot}$  y  $E_p$ , más resistente es el metal a la corrosión por fisuras.



**Figura 1. 15.** Esquema de curva de polarización cíclica que muestran el potencial protegido  $E_{prot}$ .

### 1.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es una técnica de caracterización de materiales capaz de distinguir detalles finos. La manera de operar de un microscopio de barrido es a través de unos rayos de luz que emanan de un punto y pasan a través de una lente con una apertura semiangular, formando la imagen de un punto con una intensidad difusa alrededor de dicho punto. Esto se logra debido al efecto de difracción producido por las imperfecciones de la lente [25].

El MEB se utilizan en una amplia variedad de campos, ciencia e ingeniería de materiales, investigación médica y los laboratorios de ciencia forense.



**Figura1. 16.** *Ejemplo de un microscopio electrónico de barrido.*

La fuente de electrones que se utiliza en un MEB consiste en un filamento de tungsteno, un emisor LaB6 o Schottky, o una punta de emisión de campo de tungsteno. El voltaje de aceleración máxima de es alrededor de 30 KV, por lo que la pistola de electrones es más pequeña y requiere menos aislamiento en comparación con los microscopios electrónicos de transmisión y se utilizan lentes magnéticas axialmente simétricas. En un MEB se tiene un haz incidente (sonda de electrones) el cual debe tener un tamaño lo más reducido posible (10  $\eta\text{m}$  por lo regular y 1  $\eta\text{m}$  en caso de tener una fuente de emisión de campo). La lente final que forma el haz de incidente se conoce como objetivo determina en gran medida la resolución espacial del instrumento y la resolución nunca puede llegar a ser menor que el diámetro de sonda incidente.

El haz incidente escanea horizontalmente a través de la muestra en dos direcciones perpendiculares (X y Y), donde la exploración en X es relativamente rápida y es generada por un suministro de corriente de escaneo a dos bobinas, las cuales están conectadas en serie y se ubican en ambos lados del eje óptico, justamente por encima del lente del objetivo. La función de las bobinas es generar un campo magnético en la dirección y, a crea una fuerza en un electrón (viaja en la dirección Z) que lo desvía en la dirección X. La exploración de Y es mucho más lenta y es

generada por una segunda onda de diente de sierra que ejecuta a una frecuencia de cuadro cuando  $f_x=f_y/n$  donde n es u número entero. Todo el procedimiento es conocido como escaneo ráster y tiene como función que el haz cubra secuencialmente un área rectangular en la muestra.

---

## Capítulo 2. Metodología Experimental

---

### 2.1. Materiales

Se empleó una aleación de Aluminio AA 2099 comercial en forma de barra de 25.4 mm de diámetro. De este material se cortaron rodajas de 5mm de espesor de las cuales se emplearon para anodizarlas y evaluarlas por técnicas electroquímicas.

La composición química del material en estudio se obtuvo por la técnica de absorción atómica y se reporta en la Tabla 2.1.

**Tabla 2. 1.** *Composición química de la AA 2099.*

Elemento	Porcentaje en peso (%)
Cu	2.4-3.0
Li	1.6-2.0
Zn	0.4-1.0
Mg	0.10-0.50
Mn	0.10-0.50
Zr	0.05-0.12
Ti	0.10 max
Fe	0.07 max
Si	0.05 max
Be	0.0001
Al	Resto

Las rodajas de la AA 2099 se prepararon por medio de la técnica de metalografía: El desbaste se realizó empleando diferentes abrasivos de carburo de silicio (lijas) de grado 180, 320, 400 y 600. Una vez realizado el desbaste metalográfico en las muestras se procede a realizar el recubrimiento de anodizado.



**Figura 2. 1.** *Sustrato (Aluminio 2099).*

Para este trabajo se realizó el proceso de anodizado para la AA 2099 utilizando como electrolito una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 16%. Como cátodo (plomo) se utilizó un material con un comportamiento más noble que la AA 2099. Se utilizó una fuente de corriente modelo XLN30052 con capacidad de 300 volts y 5 A. Las variables para evaluar fueron; las corrientes (0.19 A y 1 A) y la solución sellado ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). El valor de 0.19 A es un valor utilizado dentro de la industria aeronáutica para el proceso de anodizado, mientras que el valor de 1 A se emplea para evaluar la influencia que tiene en el espesor de la capa de óxido de aluminio. El propósito de utilizar dos soluciones de sellado es principalmente para evaluar cómo influyen en la resistencia a la corrosión ya que al utilizar una solución de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , tiene el propósito de actuar como un inhibidor ante la corrosión.

**Tabla 2. 2.** Nomenclatura de las muestras anodizadas y parámetros del proceso de anodizado.

Muestras	Corriente (A) a 25°C	tiempo (min)	Sellado a 93°C	tiempo (min)
MB	N/A	N/A	N/A	N/A
M 1	0.19	45	H <sub>2</sub> O	25
M 2	1	45	H <sub>2</sub> O	25
M 3	0.19	45	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	25
M 4	1	45	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	25

## 2.2. Técnicas electroquímicas

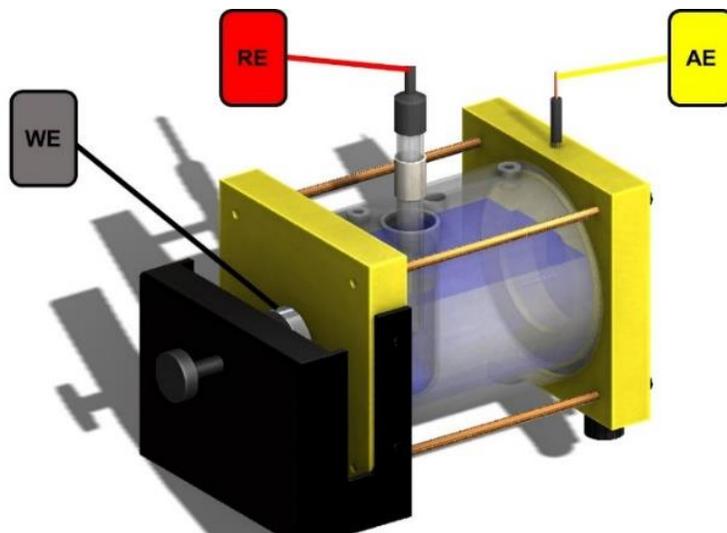
Las pruebas electroquímicas que se utilizaron para determinar la cinética de corrosión fueron en base a las siguientes técnicas: espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización cíclica (CPC).

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se realiza para obtener datos los cuales ayudan a conocer los diferentes procesos que se llevan a cabo en el sistema de corrosión a partir de los gráficos de Nyquist. Se empleó un arreglo de corrosión de 3 electrodos: electrodo de trabajo (Aluminio 2099 anodizado), electrodo de referencia de calomel saturado y un electrodo auxiliar de grafito. La recolección de datos de impedancia se realizó entre 10 000 Hz y 0.01 Hz a una amplitud de 10 mV con [26].

En la técnica de curva de polarización cíclica, con el desarrollo de las ramas catódicas y anódicas en conjunto con el retorno de la histéresis se puede determinar el proceso de corrosión en el sistema, así como las velocidades de corrosión desarrolladas. La curva de polarización cíclica se realizó con una polarización de  $\pm 0.5$  volts a partir del potencial de corrosión con una velocidad de polarización de

0.1667 mV/s en base a la norma ASTM G5 [61], una vez obtenidos los resultados se procede a trabajar los parámetros electroquímicos. [27-29].

En la Figura 2.2 se puede observar el arreglo experimental utilizado donde el área de exposición del electrodo de trabajo es 1 cm<sup>2</sup> en presencia de los electrolitos de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración de 3.5%.



*Figura 2. 2. Arreglo experimental de la celda de corrosión de 3 electrodos.*

### **2.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

Se observaron las muestras a través de MEB, con la finalidad de observar la superficie, espesores identificar los elementos químicos e identificar los elementos de la capa de óxido de aluminio mediante análisis EDS (por sus siglas en ingles “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).



**Figura 2. 3.** *Microscopio electrónico de barrido modelo JSM-6510LV.*

---

## Capítulo 3. Resultados y discusión

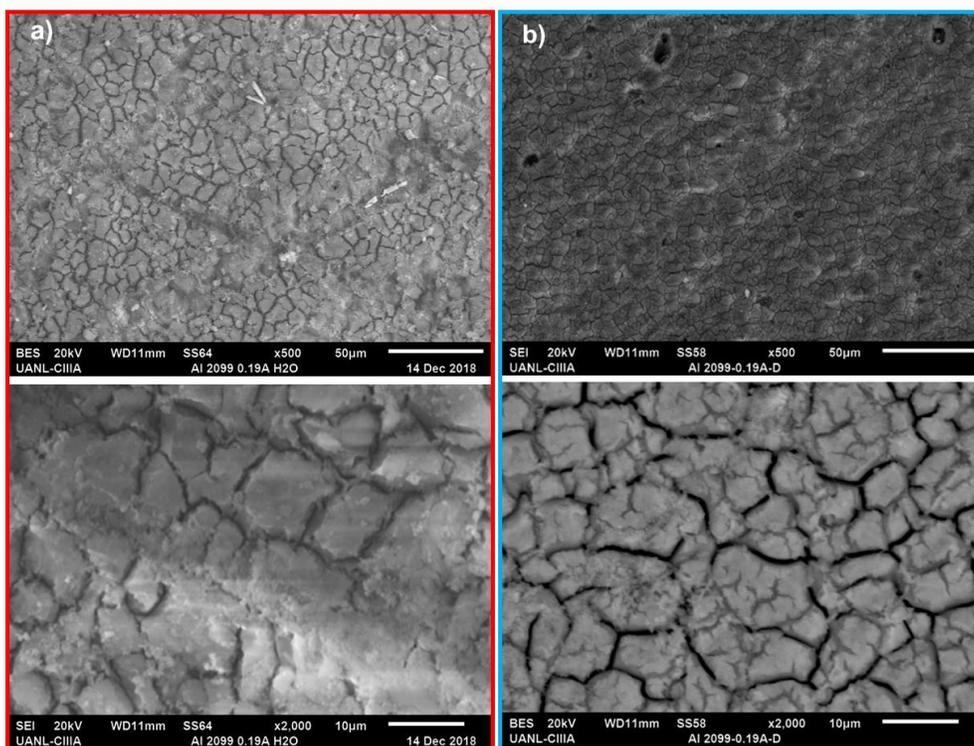
---

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del proceso de Anodizado con diferentes corrientes y soluciones selladoras y caracterizadas con las técnicas electroquímicas de Curvas de polarización cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica. La morfología de la capa de anodizado se obtuvo por microscopia electrónica de barrido.

### 3.1. Capa de anodizado por MEB

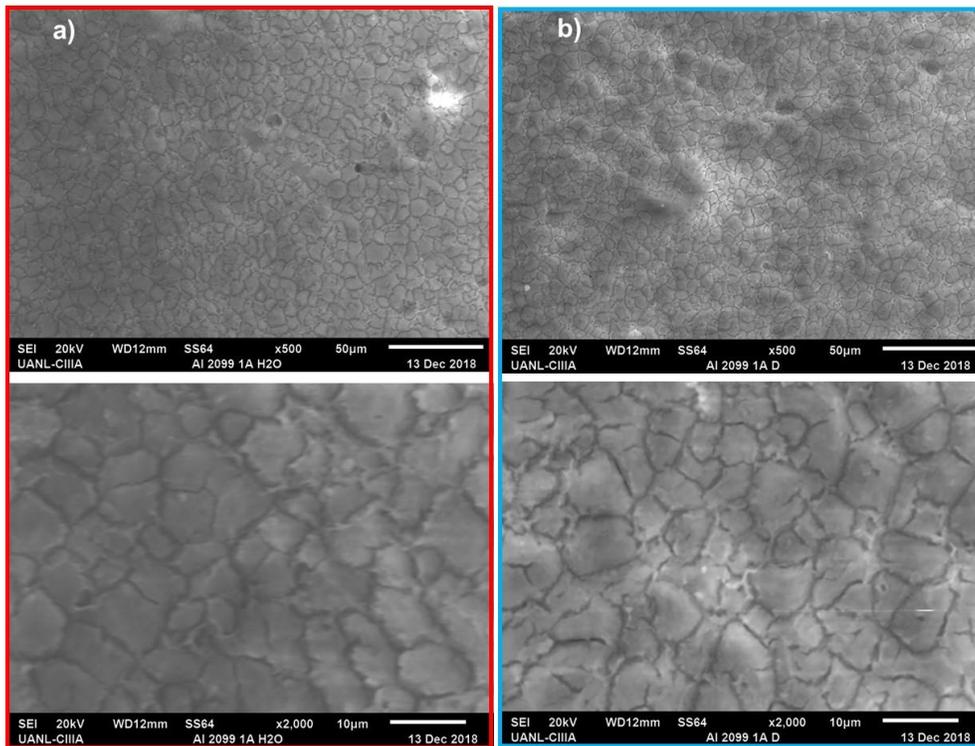
Por microscopia electrónica de barrido se obtuvo la caracterización de la capa anodizada del aluminio 2099, donde se analizó la morfología en sección transversal, para determinar espesor, así como porosidad. También se analizaron los elementos presentes de la capa por medio de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).

En la de la Figura 3.1 se analiza la superficie de las muestras anodizadas con una corriente de 0.19 A con el fin de evaluar cómo influyen las soluciones selladoras de H<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. En la Figura 3.1a se presenta las fotomicrografías donde se observa la morfología superficial del óxido de aluminio a 500x y 2000x aumentos del anodizado con una corriente de 0.19 A y sellado en H<sub>2</sub>O (M1), mientras que para las fotomicrografías de la Figura 3.1b se observa la morfología superficial del anodizado con una corriente 0.19 A sellado en Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M3). Se puede apreciar una microestructura similar al utilizar dos diferentes soluciones de sellado, asemejándose a una microestructura de tierra seca.



**Figura 3. 1.** Microestructura de anodizado a) corriente de 0.19 A / solución selladora de  $H_2O$ . b) corriente de 0.19 A / solución selladora de  $Na_2Cr_2O_7$ .

En la de la Figura 3.2. presenta las muestras anodizadas con las soluciones selladoras en  $H_2O$  (M2) y  $Na_2Cr_2O_7$  (M4) y 1 A para ambas. La fotomicrografía del anodizado sellado en  $H_2O$  se puede observar en la Figura 3.3a y el anodizado sellado en  $Na_2Cr_2O_7$  se muestra en la Figura 3.3b. Para ambos se analizó la morfología superficial a 500x y 2000x revelando una mayor microestructura con grano fino y para la muestra M4 una superficie bromosa.



**Figura 3. 2.** Microestructura de anodizado a) corriente de 1 A / solución selladora de  $H_2O$ .  
 b) corriente de 1 A / solución selladora de  $Na_2Cr_2O_7$ .

En la Figura 3.3 de igual manera que la Figura 3.3, se presentan la microestructura superficial con un aumento de 500x de las muestras anodizadas y un análisis general por EDS. La Figura 3.3a y 3.3b se observa el análisis de EDS de las muestras M1 (corriente 0.19 A; sellado en  $H_2O$ ) y M2 (corriente 1 A; sellado en  $H_2O$ ) teniendo la presencia de Oxígeno y Aluminio en cantidades considerables, elementos de la matriz (Magnesio y Silicio) y trazas de Sodio, Calcio, Potasio y Azufre. En la Figura 3.3c y 3.3d se puede ver el análisis de EDS de las muestras M3 (corriente 0.19 A; sellado en  $Na_2Cr_2O_7$ ) y M2 (corriente 1 A; sellado en  $Na_2Cr_2O_7$ ) mostrando los principales elementos de la capa de óxido de aluminio como Oxígeno, Aluminio y Cromo en altas cantidades, la presencia de elementos de la matriz (Silicio y Cobre) y trazas de Sodio. Para las muestras M2 y M4 anodizadas con una corriente de 1 A la cantidad de porcentaje de aluminio se incrementó lo cual se observa en las Figuras 3.3b y 3.3d.

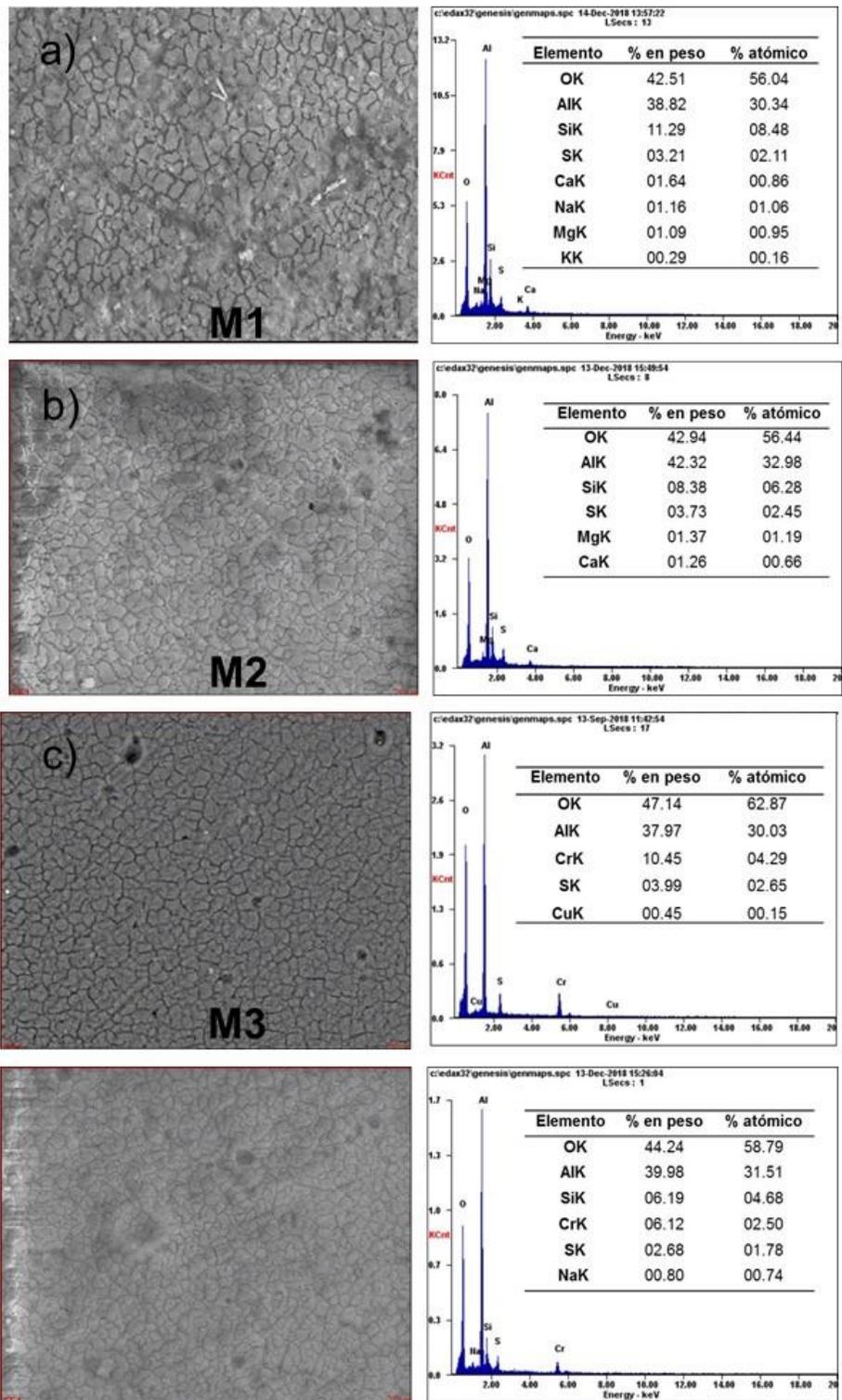
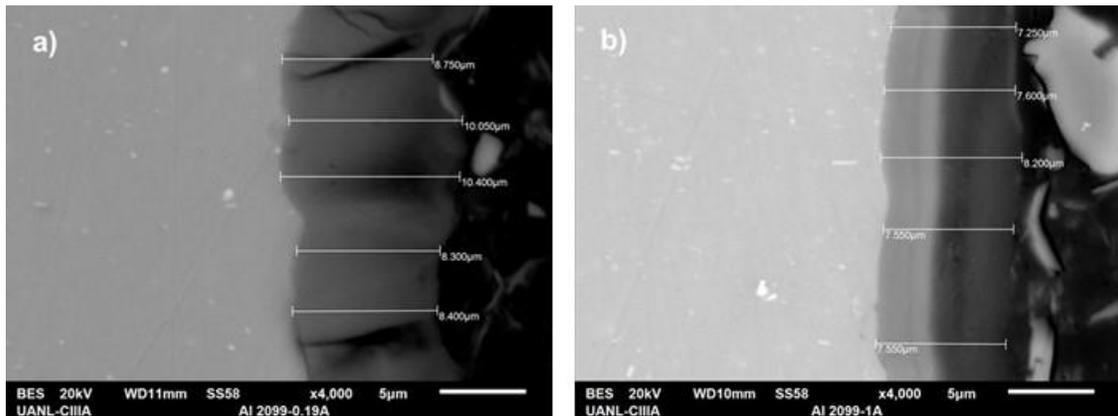


Figura 3. 3. Microestructura a 500xy análisis de EDS.

### 3.2. Medición de espesores por MEB

A continuación, se presenta la morfología de la capa de óxido de aluminio en sección transversal evaluando la influencia que tiene el implementar una corriente de 0.19 A y 1 A en el crecimiento de la capa de óxido de aluminio y su compactación con el sustrato .

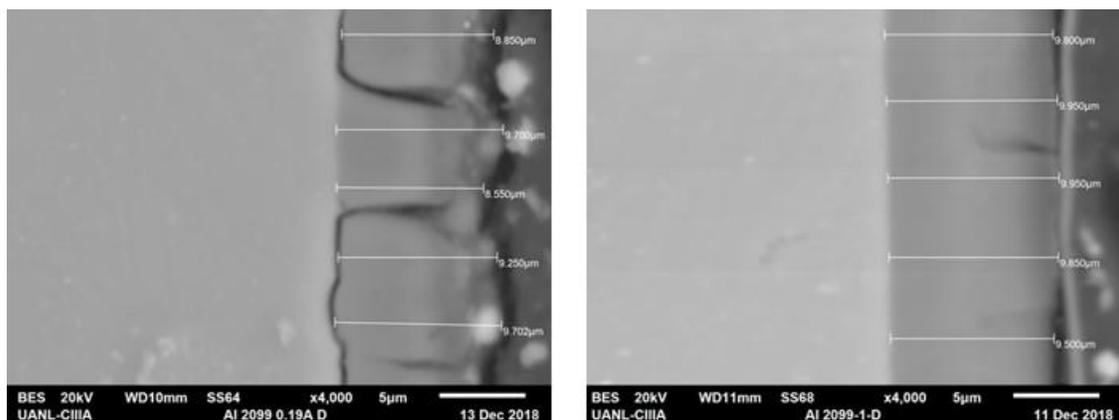
En Figura 3.4 muestra el espesor de la capa de óxido de aluminio resultado del proceso de anodizado evaluando diferentes corrientes; a) 0.19 A y b) 1 A, ambas con una solución selladora de H<sub>2</sub>O. El espesor de la muestra anodizada con 0.19 A (M1) tiene un promedio de 8.44 $\mu$ m, mientras que para la muestra anodizada con 1 A (M2) el espesor es de 6.44 $\mu$ m. Se puede observar en la muestra anodizada M2a una capa de óxido de aluminio menos compacta y homogénea al utilizar una corriente de 0.19 A, mientras que M2b presenta una capa de óxido de aluminio más compacta y homogénea al utilizar una corriente de 1A.



**Figura 3. 4.** Medición de espesores de las muestras selladas en H<sub>2</sub>O.

En la Figura 3.5 se presentan los espesores de la capa de óxido de aluminio derivados de un anodizado con corrientes de; a) 0.19 A y b) 1 A, empleando una solución de sellado de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para ambos casos. El espesor para la muestra anodizada con 0.19 A (M3) obtuvo un valor promedio de 9.21 $\mu$ m, mientras que para la muestra anodizada con 1 A (M4) el valor promedio del espesor fue de 9.81 $\mu$ m. Al igual que la muestra M2 anodizada con 1 A, la muestra M4 presenta una capa de óxido de aluminio más compacta, pero con un espesor mayor de 3  $\mu$ m. Para la

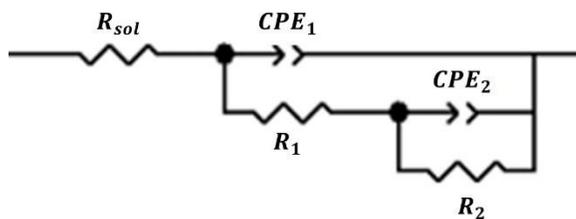
muestra M3 anodizada con una corriente menor (0.19 A) la capa de óxido de aluminio tiende a ser no homogénea y con grietas, sin embargo, el espesor fue mayor (alrededor de  $1\mu\text{m}$ ) que la muestra M1 anodizada con una corriente similar de 0.19 A.



**Figura 3. 5.** Medición de espesores de las muestras selladas en  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . a) Corriente de 0.19 A. b) Corriente de 1 A.

### 3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica

A continuación, se presentan los espectros de impedancia reflejando el comportamiento dieléctrico de la muestra control y las muestras anodizadas comparando los resultados obtenidos de la muestra control contra los procesos de anodizados observando la influencia que tienen al utilizar diferentes corrientes y soluciones selladoras. Se analizaron los resultados obtenidos mediante la utilización de un circuito equivalente (Figura 3.6) evaluando las condiciones esperadas en la superficie de la capa de óxido de aluminio porosa y regiones expuestas con corrosión localizada o uniforme [34]. El circuito equivalente básicamente es una representación de las interfaces que se llevan a cabo debido a la exposición de las muestras anodizadas en contacto con el electrolito [50].

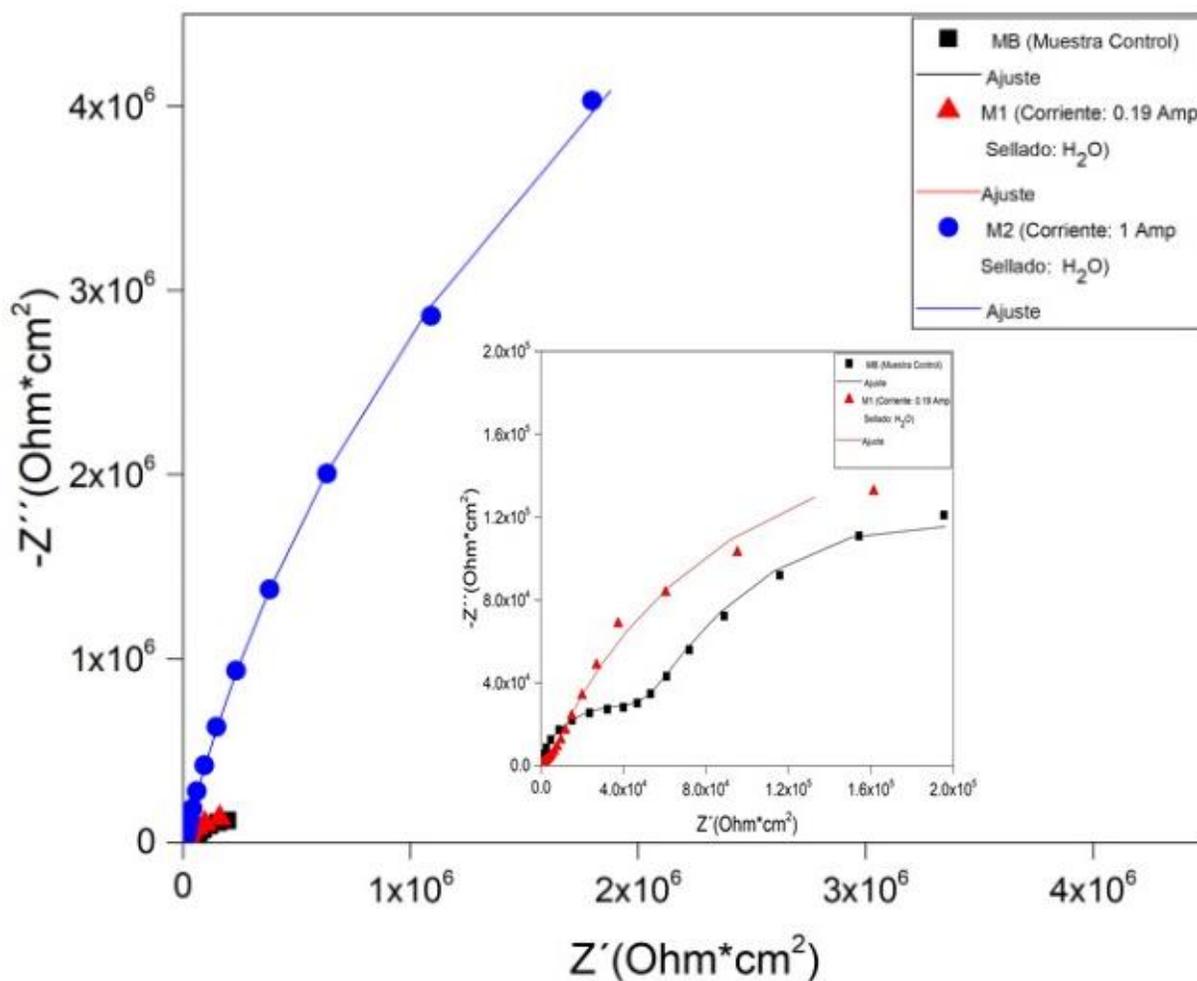


**Figura 3. 6.** Circuito equivalente utilizado para los ajustes espectrales.

En la Figura 3.6  $R_{sol}$  representa la resistencia del electrolito en el sistema, el elemento de fase constante (por sus siglas en ingles “Constant Phase Element”)  $CPE_1$  y  $R_1$  representa la capacitancia y la resistencia de la capa de óxido de aluminio porosa, mientras que  $CPE_2$  y  $R_2$  representa la capacitancia y la resistencia de las áreas donde la aleación está directamente expuesta al electrolito. El elemento capacitivo se sustituye por un elemento de fase constante representando un comportamiento del área dañada [34].

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de EIE en un medio de NaCl al 3.5%.

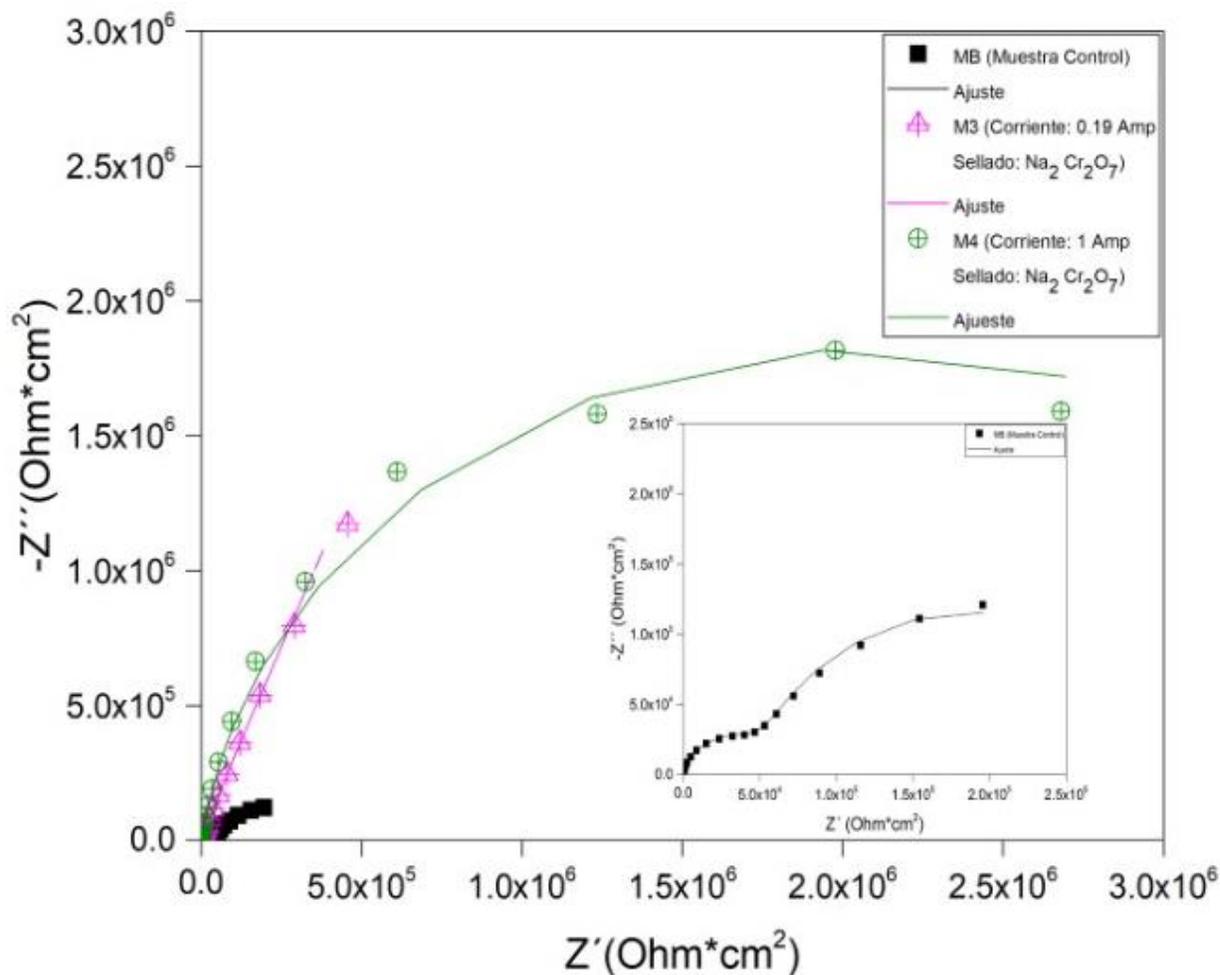
En la Figura 3.7 se presentan los espectros de impedancia como semicírculos capacitivos a lo largo del intervalo de frecuencias para las muestras MB, M1 y M2 donde se evalúa la influencia de diferentes corrientes (0.19 A y 1 A) durante el proceso de anodizado con una solución selladora de  $H_2O$  expuesta en un electrolito de NaCl al 3.5% a través de la técnica electroquímica de EIE. Se puede apreciar un diámetro mayor para la muestra M2 caracterizando la resistencia de transferencia de carga a diferencia de MB la cual presentó la menor resistencia de transferencia de carga. La alta resistencia de la muestra M2 se atribuye a la implementación de un mayor corriente teniendo como efecto una capa de óxido de aluminio más compacta.



**Figura 3. 7.** Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M1 y M2 en un electrolito de NaCl al 3.5%.

En la Figura 3.8 en el diagrama de Nyquist se observa los semicírculos capacitivos a lo largo del intervalo de frecuencia para las muestras MB, M3 y M4 donde se evalúa la influencia de diferentes corrientes (0.19 A y 1 A) durante el proceso de anodizado con una solución selladora de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> expuesta en un electrolito de NaCl al 3.5% a través de la técnica electroquímica de EIE. Se puede ver una impedancia de valores bajos para la muestra MB en comparación con la muestra M3 y M4 indicando un efecto positivo al ser selladas en una en una solución de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Sin embargo, revisando la tabla de los parámetros electroquímicos obtenidos durante los ajustes espectrales (Tabla 3.1), se puede observar que el

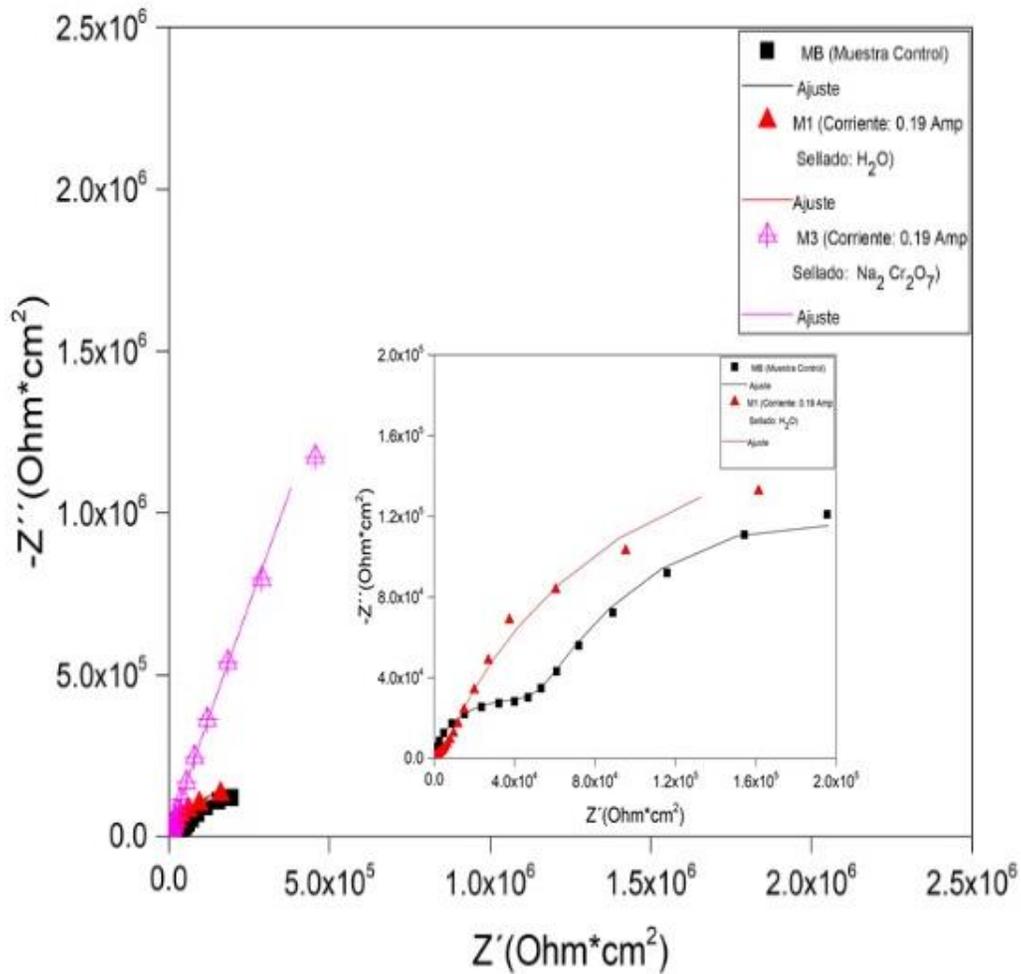
valor de la resistencia ( $R_2$ ) de M3 tiende a ser mayor con un valor de  $3.63 \text{ E}+13$  mientras que M4 presenta un valor intermedio de  $4.10 \text{ E}+06$ .



**Figura 3. 8.** Diagrama de Nyquist para muestras MB, M3 y M4 en un electrolito de NaCl al 3.5%.

En la Figura 3.9 Se presentan las muestras MB, M1 y M3 principalmente para evaluar la influencia que tiene la solución de sellado en el proceso de anodizado. Cabe mencionar que las muestras fueron anodizadas con la misma corriente. Se puede apreciar un comportamiento de impedancia mayor en comparación con la muestra M1 y MB. Haciendo un acercamiento para observar mejor el comportamiento de MB y M1, se puede apreciar que la muestra M1 tiene una impedancia ligeramente mayor en comparación de MB. La impedancia que presenta

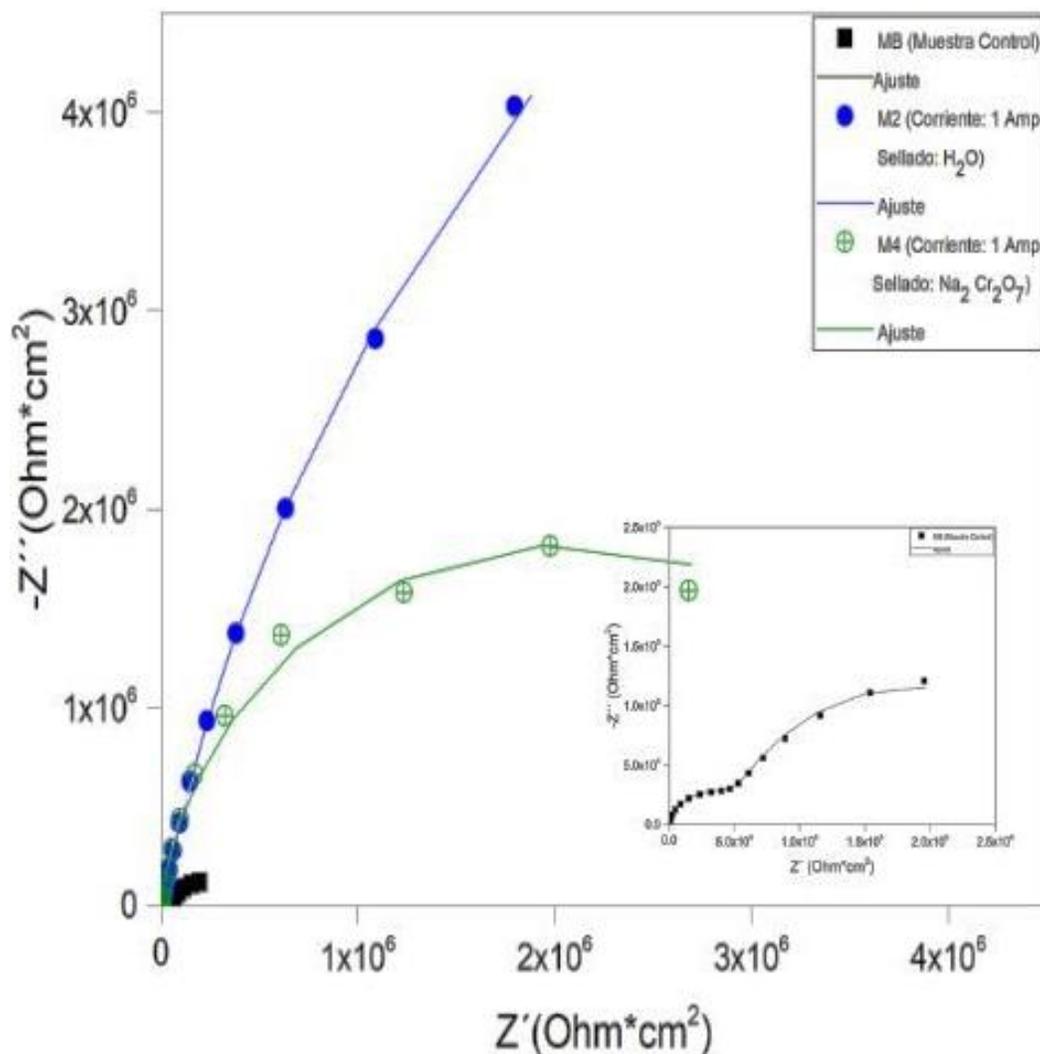
la muestra M3 mayor que las demas muestras se atribuye al efecto del  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  como un inhibidor a la corrosión [50].



**Figura 3. 9.** Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M1 y M3 en un electrolito de NaCl al 3.5%.

La Figura 3.10 presenta la impedancia de las muestras MB, M2 y M4 donde las muestras anodizadas se realizaron con 1 A y dos soluciones selladoras ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Se puede observar un comportamiento positivo de las muestras anodizadas en comparación con la muestra control, caso contrario de las muestras M1 y M3 donde la impedancia de la muestra M1 fue baja en comparación con la M3. Como se observó en las Figuras 3.5b y 3.5 b las muestras anodizadas con una mayor corriente tienen una capa de óxido de aluminio más compacto lo que permite

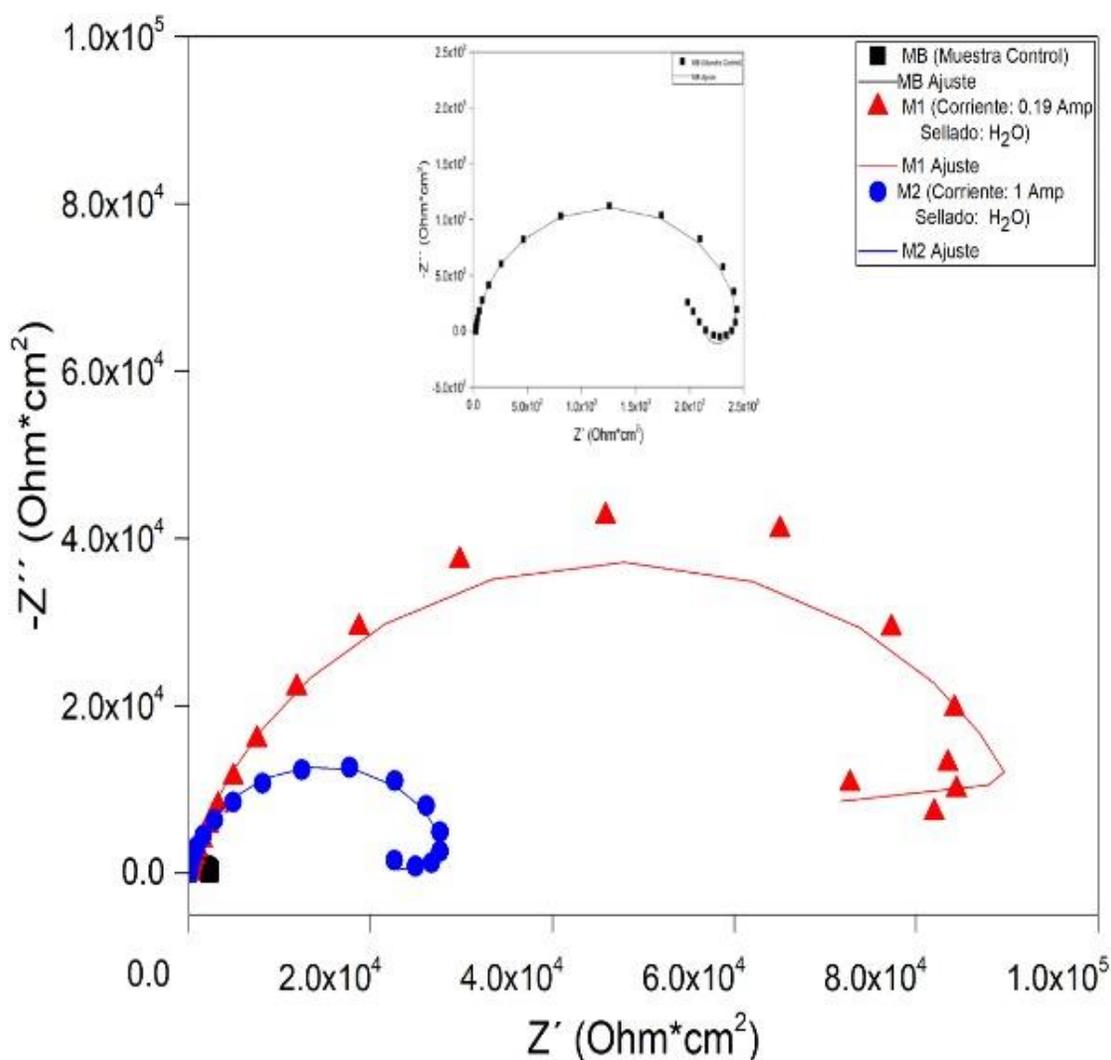
un mejor comportamiento a la corrosión como se observa en los semicírculos capacitivos de la Figura 3.10. También se puede apreciar un mejor comportamiento de la muestra M2 sellada en  $H_2O$  en comparación de la muestra M4 sellada en  $Na_2Cr_2O_7$ , contrario del análisis de la muestra M1 y M3 donde la muestra sellada en  $Na_2Cr_2O_7$  fue la que presentó una mayor resistencia.



**Figura 3. 10.** Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M2 y M4 en un electrolito de  $NaCl$  al 3.5%.

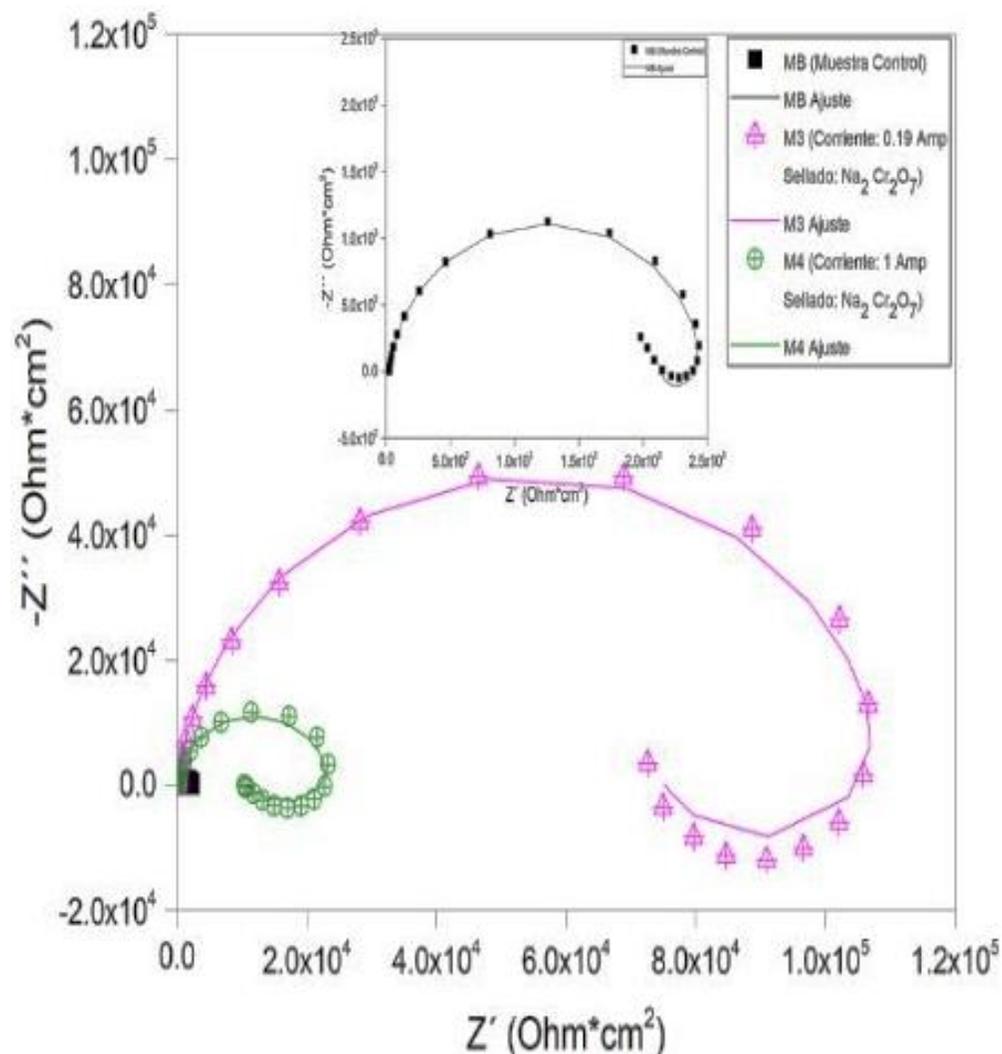
En las Figuras 3.11 a la 3.14 se observa los gráficos obtenidos mostrando la impedancia que presentan las muestras anodizadas y la muestra control en un medio ácido ( $H_2SO_4$  al 3.5%).

En la Figura 3.11 se observa los diagramas de Nyquits resultado de la exposición de las muestras MB, M1 y M2. Se puede apreciar una impedancia mayor para las muestras anodizadas con una solución selladora en H<sub>2</sub>O. La muestra M1 donde se empleó una corriente de 0.19 A durante el proceso de anodizado fue la que presentó un mejor comportamiento al ser expuesta en un electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Es importante mencionar que las tres muestras presentan un bucle inductivo debido a una adsorción de especies resultado de la interacción entre el electrolito y la superficie anodizada [19].



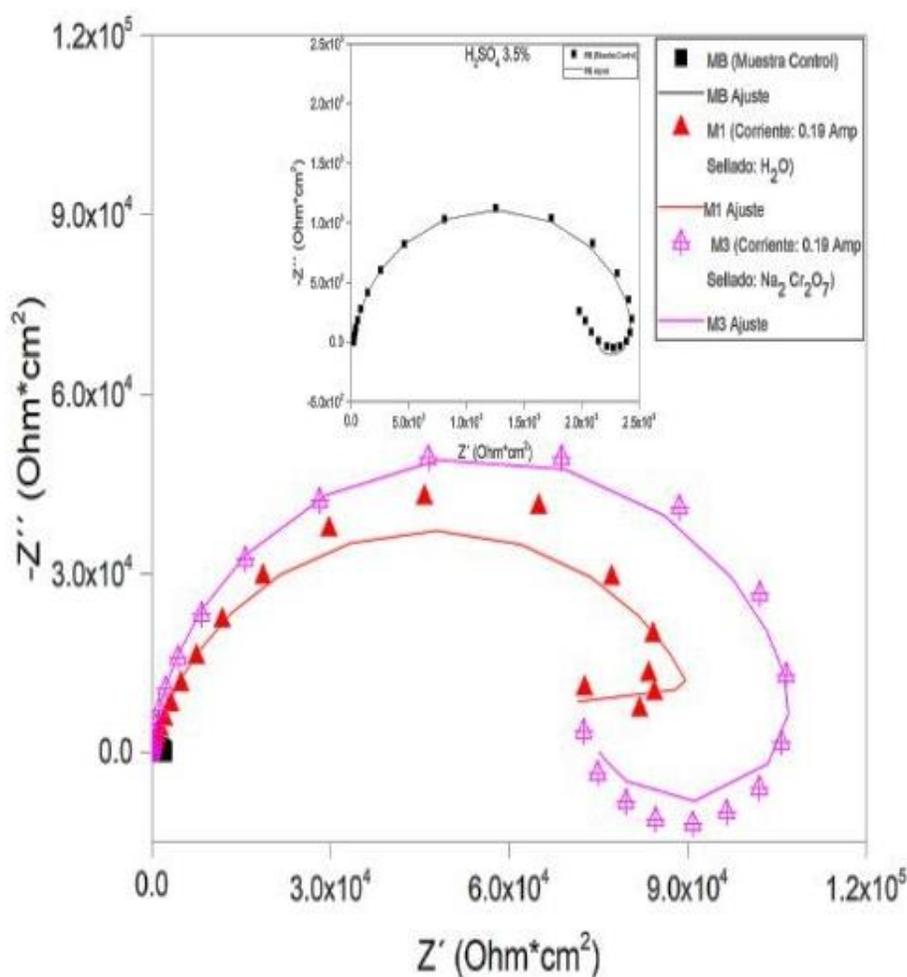
**Figura 3. 11.** Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M1 y M2 en un electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 3.5%.

La Figura 3.12 muestra los comportamientos de las muestras MB, M3 y M4 expuestas en  $H_2SO_4$ . Las muestras M3 y M4 se anodizaron utilizando una corriente de 0.19 A (M3) y 1 A (M4) para posteriormente selladas en  $Na_2Cr_2O_7$  y poder comparar como influye dichas corrientes en conjunto de la solución selladora. Como en el caso anterior, las muestras anodizadas presentan un bucle inductivo y una mayor impedancia que la muestra control. Para este caso la muestra M3 es la que presenta una mayor impedancia en comparación de la muestra anodizada utilizando 1 A (M4).



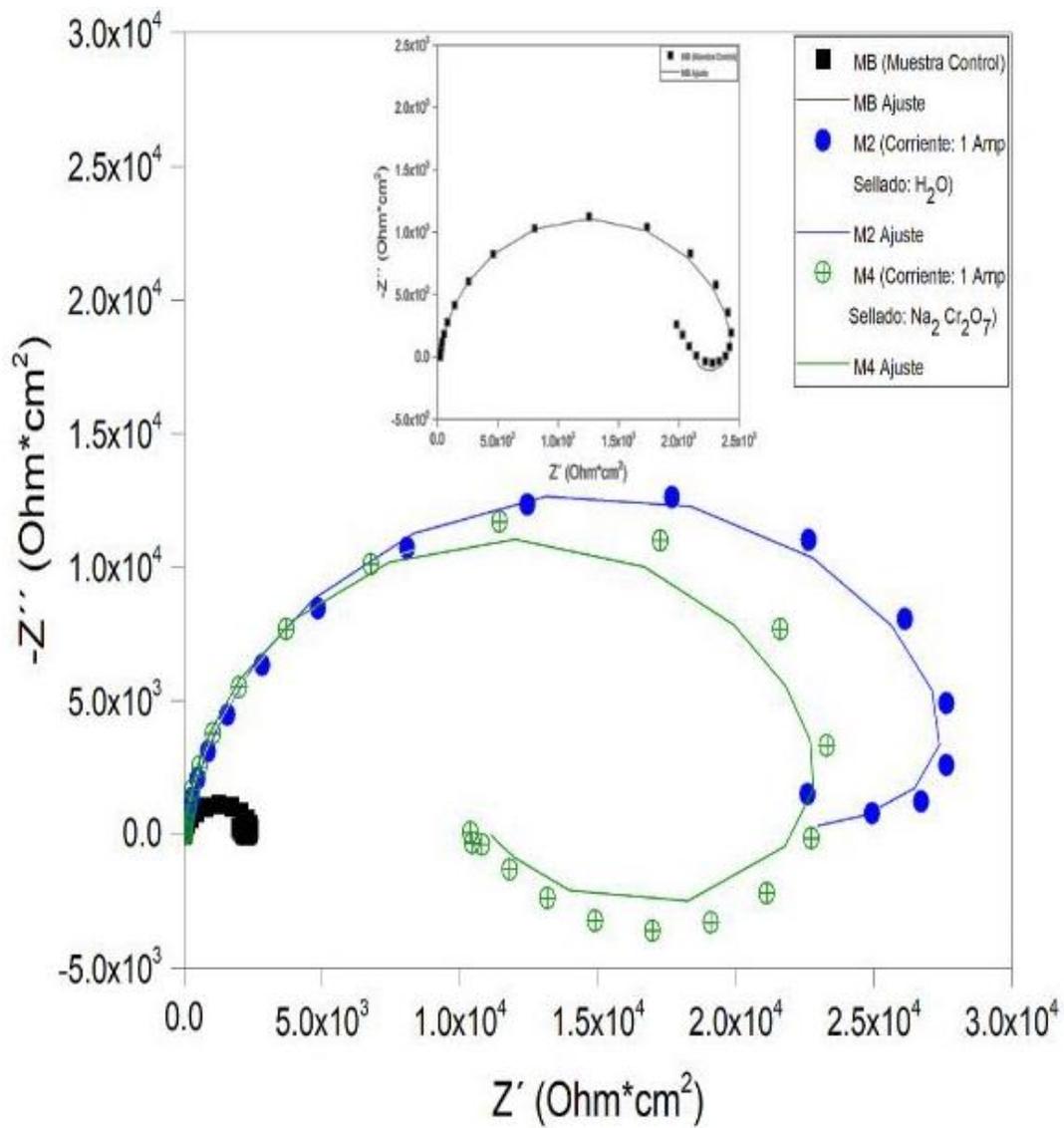
**Figura 3. 12.** Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M3 y M4 en un electrolito de  $H_2SO_4$  al 3.5%.

En la Figura 3.13 se presentan la comparación entre la muestra MB, M1 y M3 anodizadas utilizando una corriente de 0.19 A evaluando la influencia de las soluciones selladoras en la resistencia a la corrosión del material. El comportamiento de la muestra M3 tiende a ser mejor, esto se atribuye al efecto que tiene la solución selladora al comportarse como un inhibidor ante la corrosión [35].



**Figura 3. 13.** Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M1 y M3 en un electrolito de  $H_2SO_4$  al 3.5%.

Al igual que la Figura 3.14, en las muestras M2 y M4 se observa una impedancia similar siendo mayor para la muestra anodizada en  $H_2O$  para este caso. Sin embargo, el efecto que tienen los anodizados independientemente de la solución selladora es positivo al presentarse una impedancia baja en la muestra control.



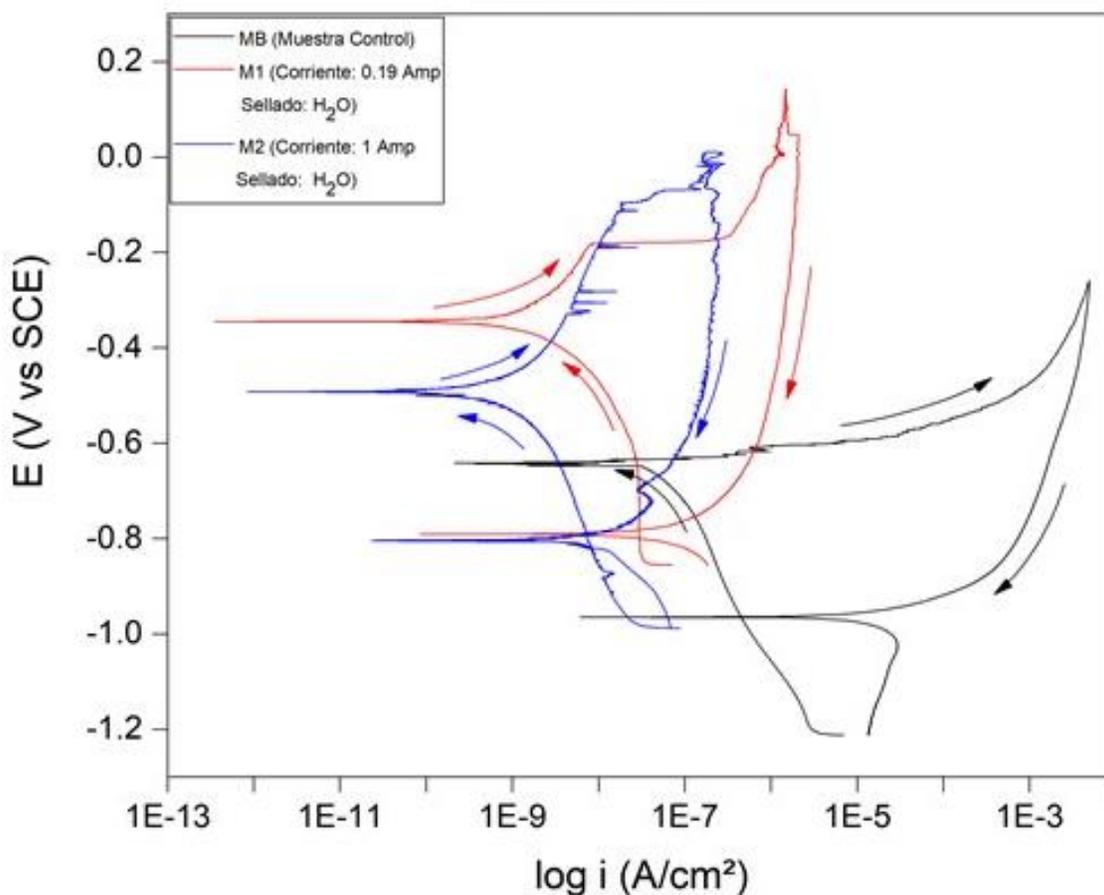
**Figura 3. 14.** Diagrama de Nyquist para las muestras MB, M2 y M4 en un electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 3.5%.

**Tabla 3. 1.** Resultados de Ajustes de EIE para las diferentes muestras en los medios de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 3.5%.

NaCl					
Muestra	R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>1</sub> (Ω)	CPE <sub>1</sub> (F)	R <sub>2</sub> (Ω)	CPE <sub>2</sub> (F)
MB	63.13	61 720	4 E-06	271 100	3.49 E-05
M1	60.78	6 262	1.03 E-06	410 200	4.94 E-06
M2	62.5	22 669	1.02 E-06	1.85 E+07	1.32 E-06
M3	63.36	41 901	4.40 E-06	3.63 E+13	1.10 E-06
M4	65.03	10 964	1.12 E-06	4.10 E+06	1.05 E-06
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
MB	22.6	2 467	1.30 E-05	-340	0.0023
M1	21.83	94 661	2.19 E-06	-29 891	0.0298
M2	22.28	29 497	3.16 E-06	-8 337	0.0002
M3	31.19	109 770	1.42 E-07	-34 673	2.05 E-06
M4	22.75	23 659	1.23 E-06	-12 572	2.89E-05

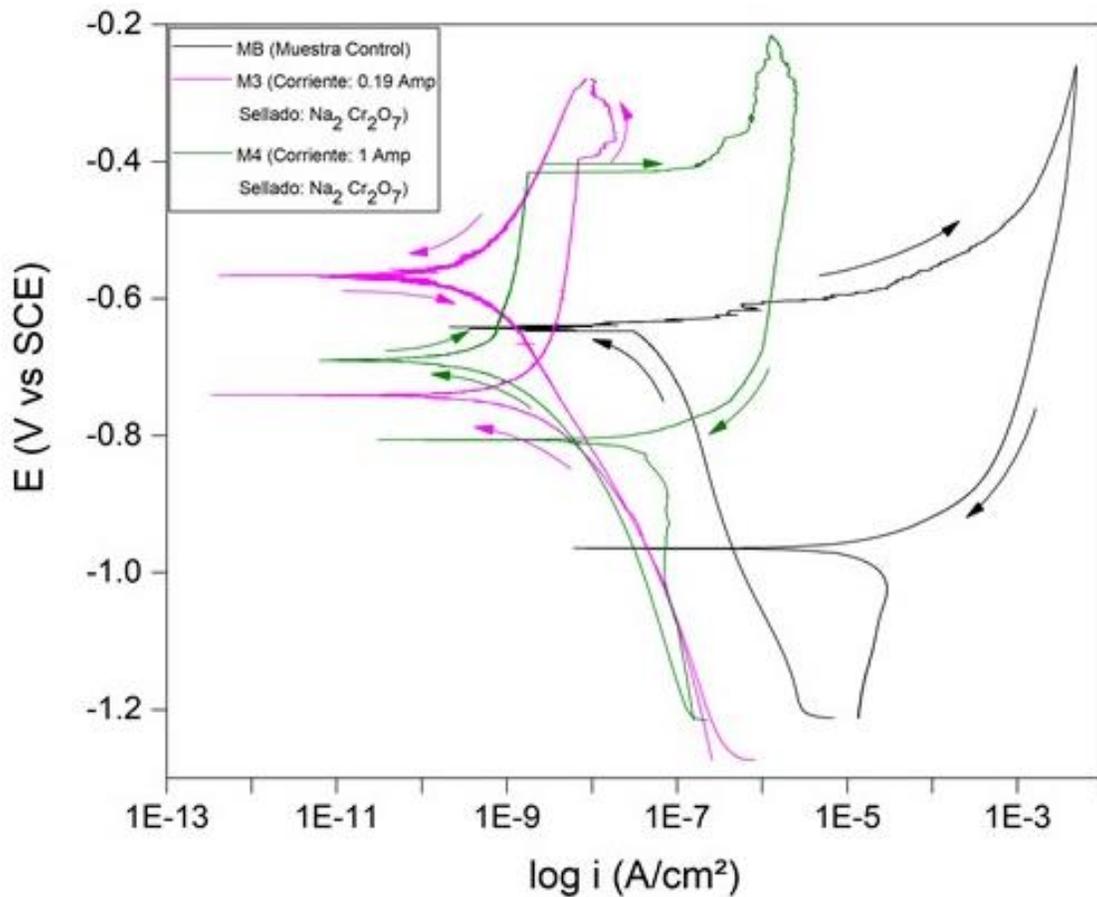
### 3.4. Curvas de polarización cíclica

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por la técnica de curvas de polarización cíclica (CPC), comparando los parámetros de corriente y solución de sellado, y caracterizando el comportamiento cinético de la muestra control contra las muestras anodizadas. En las gráficas de CPC se muestra el potencial de corrosión contra el logaritmo natural de la densidad de corriente [A/cm<sup>2</sup>] permitiendo conocer la velocidad de corrosión de la muestra control y las muestras anodizadas.



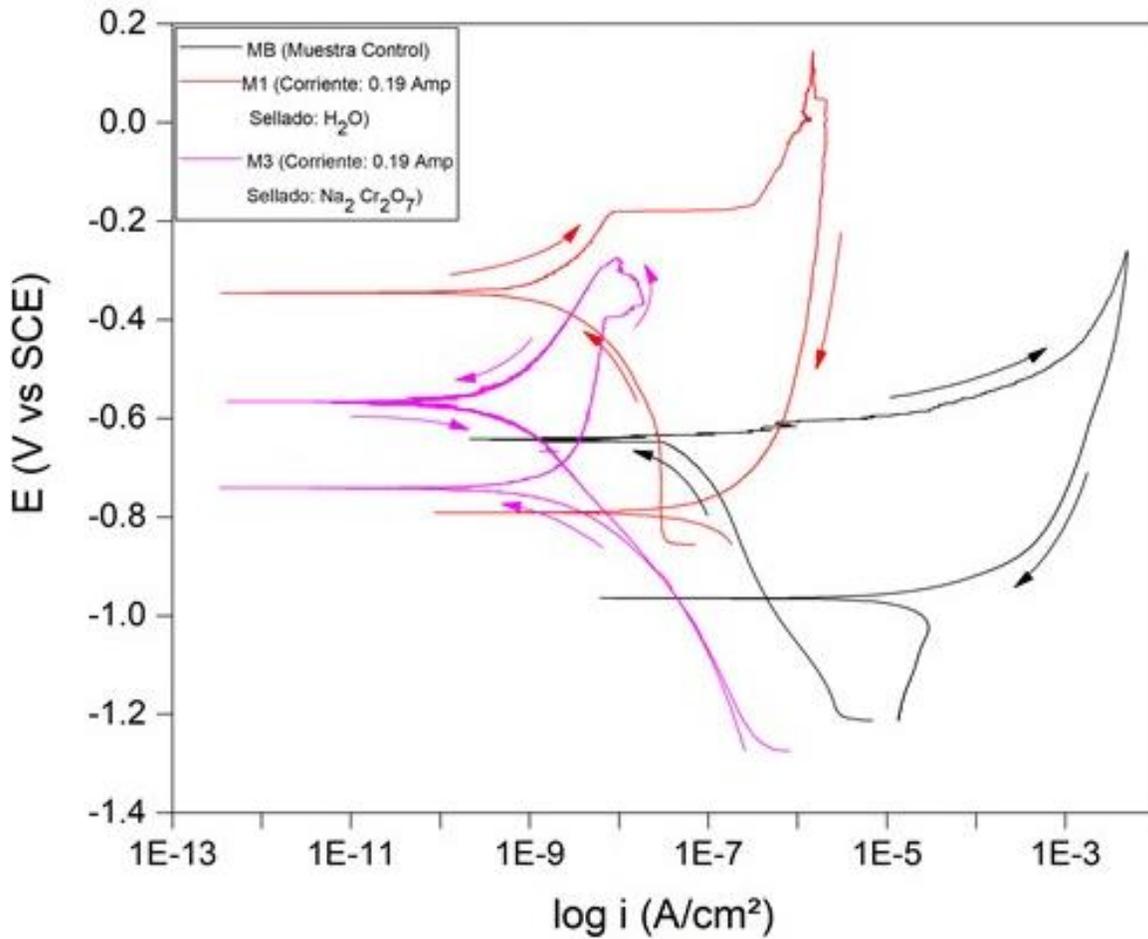
**Figura 3. 15.** Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M1 y M2 en NaCl al 3.5%.

En la Figura 3.15 se observa las CPC para las muestras MB, M1 y M2 expuestas en un medio de NaCl mostrando un comportamiento diferente para cada uno de los casos. La muestra control (MB) presenta una mayor demanda de corriente en comparación con las muestras anodizadas, además de un potencial más activo (-642 mV). A simple vista se puede apreciar un efecto positivo en las muestras anodizadas. Para las tres muestras se tiene incremento de la corriente lo que se atribuye a la nucleación y crecimiento de la corrosión por picadura [52]. El retorno de la curva de polarización presenta una histéresis positiva en las 3 muestras, indicando una corrosión localizada.



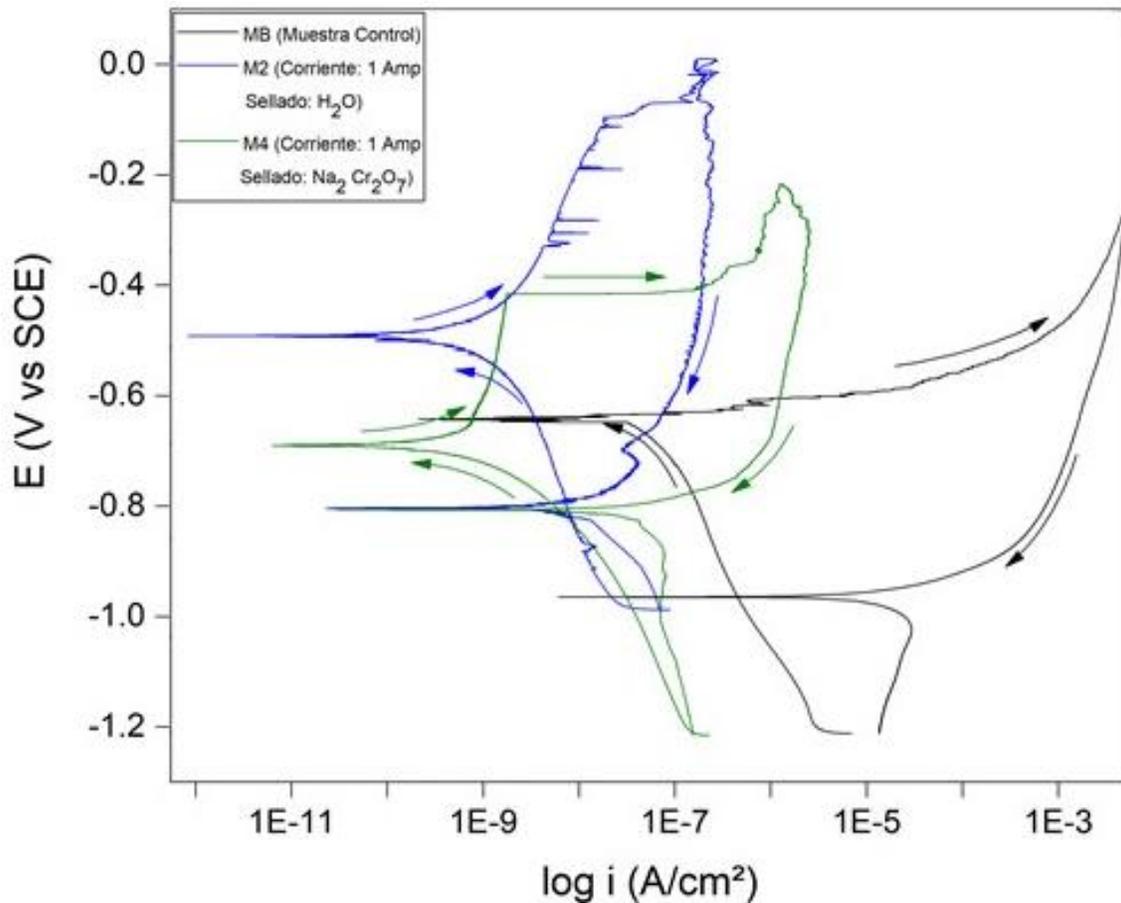
**Figura 3. 16.** Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M3 y M4 en NaCl al 3.5%.

El comportamiento que presentan las muestras M3 y M4 (Figura 3.16) tienden a ser diferentes con potenciales de corrosión de -741 mV (M3) y -690 mV (M4). La muestra M4 presenta un comportamiento pasivo seguido por un incremento en la densidad de corriente, lo cual es un indicativo del rompimiento de la capa de óxido de aluminio a potenciales cercanos de los -416 mV. Las histéresis que presenta la muestra M4 es positiva, indicando el desarrollo de una corrosión localizada al ser expuesta en un ambiente NaCl. Por el contrario, la muestra M3 tiende a potenciales más nobles y presenta un comportamiento pasivo el cual tiende a ser perturbado a potenciales cercanos a los -390 mV. Durante el retroceso de la curva, se presenta un histéresis negativa lo cual se asocia con una corrosión uniforme en la superficie de la muestra [51].



**Figura 3. 17.** Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M1 y M3 en de NaCl al 3.5%.

En la Figura 3.17 se presentan el comportamiento de las muestras MB, M1 y M3 evaluando la influencia de la solución de sellado durante el proceso de anodizado con una corriente de 0.19 A. Se puede observar un potencial más activo para la muestra M3, mientras que la muestra M1 presenta un potencial más noble. De igual manera que la Figura 3.15, la densidad de corriente para las muestras anodizadas tiende a ser similar (mismo orden de magnitud de E-04) presentando una histéresis positiva para M1 y negativa para M3. Para la muestra M1 se tiene un incremento de la densidad de corriente a valores alrededor de -185 mV los cual se atribuye al desarrollo de corrosión por picaduras [49].

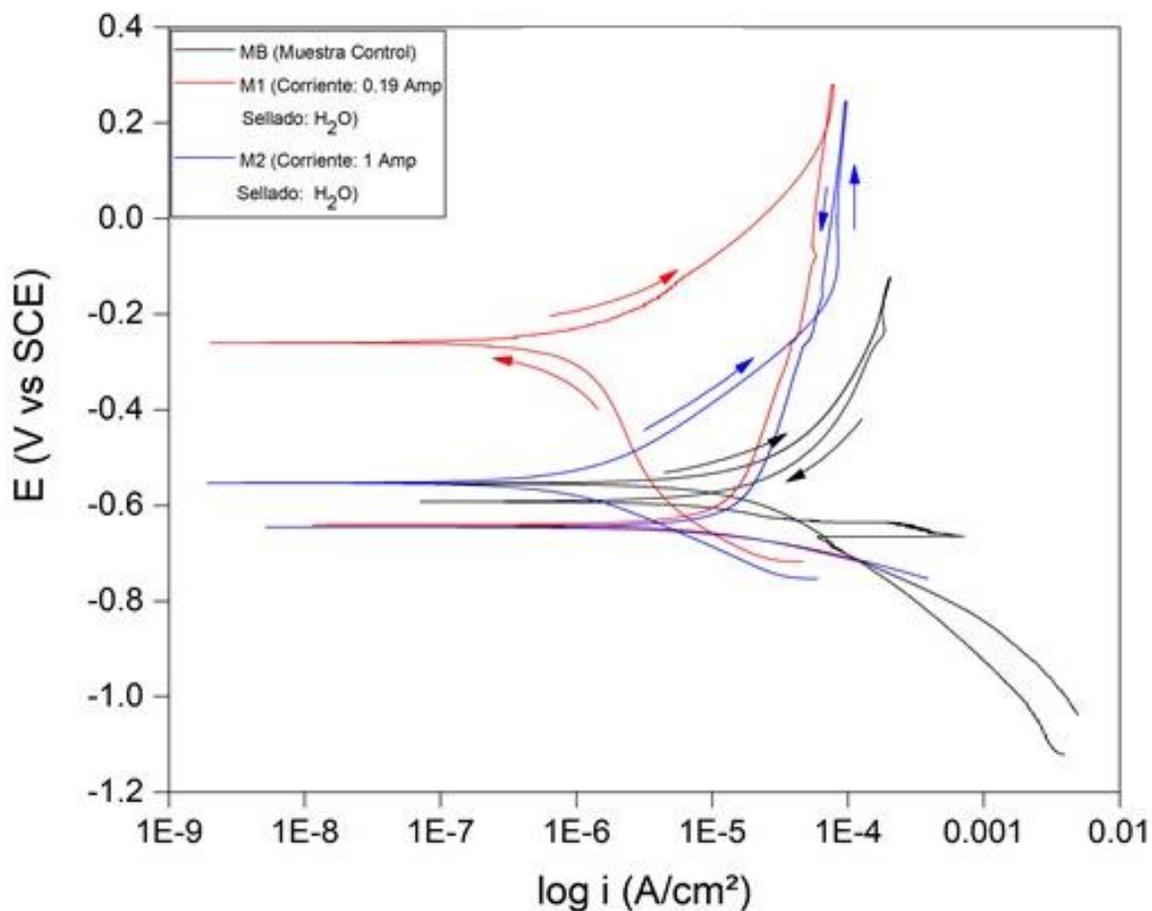


**Figura 3. 18.** Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M2 y M4 en NaCl al 3.5%.

Para la Figura 3.18 se evalúa la influencia de las soluciones de sellado, con una corriente de 1 A durante el proceso de anodizado. Se puede observar para las 3 muestras una susceptibilidad a la corrosión localizada al presentar una histéresis positiva. Sin embargo, la muestra M2 desarrolla ligeras picaduras metaestables en la rama anódica indicando el rompimiento y una regeneración de la capa pasiva hasta llegar un incremento en la densidad de corriente (-90 mV), indicando el desprendimiento de la capa pasiva [52, 58].

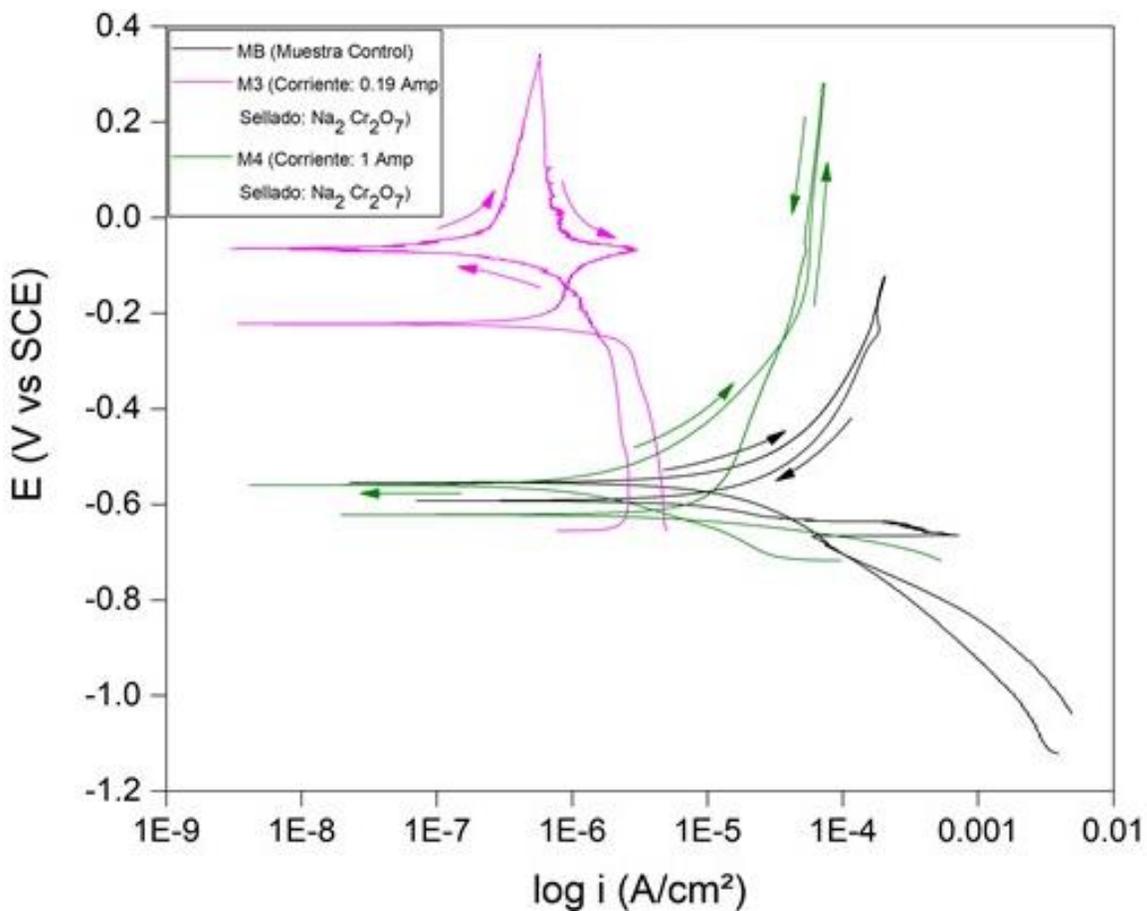
Las siguientes mediciones de CPC de las muestras anodizadas se realizaron en un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el fin de evaluar el mecanismo de corrosión de cada uno de los sistemas incluyendo la muestra control (AA 2099). En las Figura 3.19 y 3.20 se

evalúa la influencia al utilizar una corriente 0.19 A o una corriente de 1 A, mientras que las Figura 3.21 y 3.22 se evalúa la influencia de la solución de sellado.



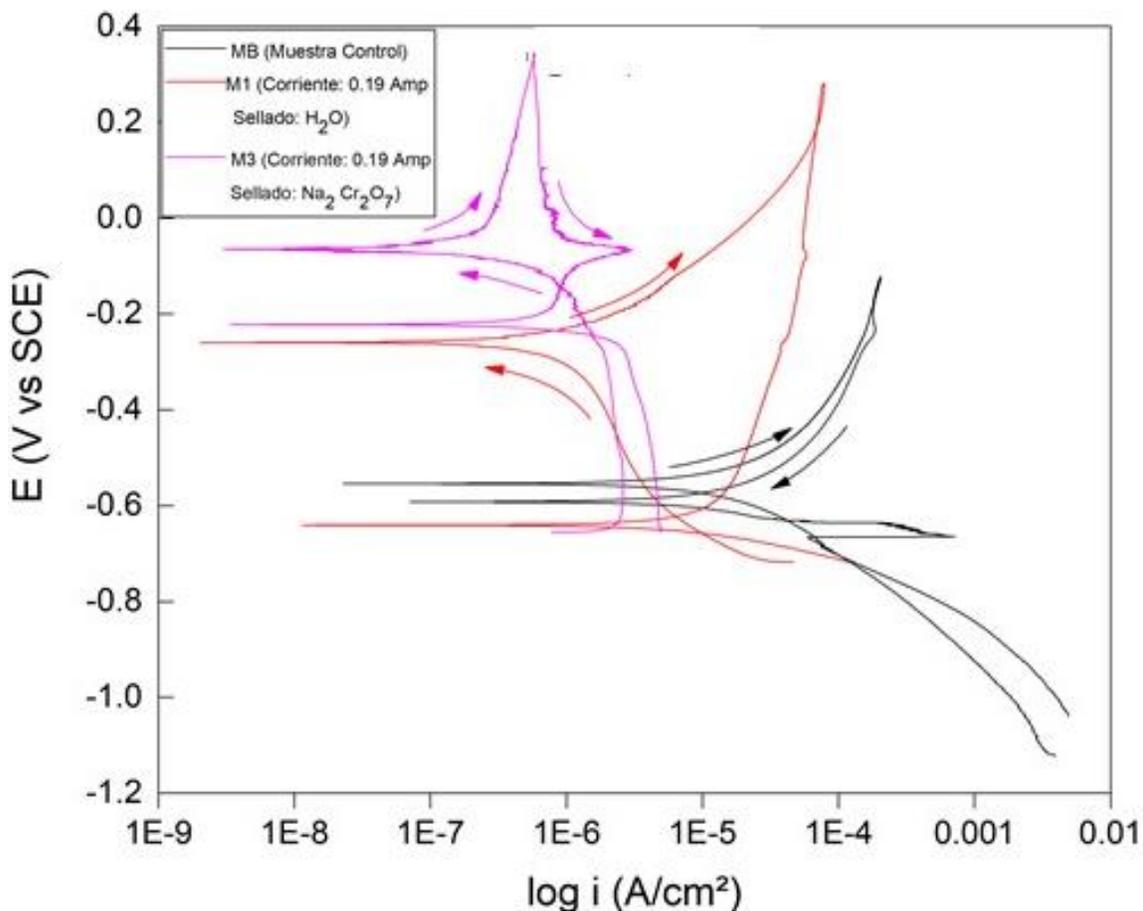
**Figura 3. 19.** Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M1 y M2 en  $H_2SO_4$  al 3.5%.

En las CPC que se presentan en la Figura 3.19 las muestras MB, M1 y M2 mostrando un comportamiento ligeramente similar entre las muestras MB (histéresis positiva) y M2 (histeresis negativa) al presentar un retorno muy cercano a la rama anódica. Para la muestra M1 (histéresis negativa) se puede apreciar un área más activa electroquímicamente mayor que las muestras MB y M2, además de visualizar un potencial de corrosión más noble para la muestra además de un potencial de corrosión más noble (-283 mV).



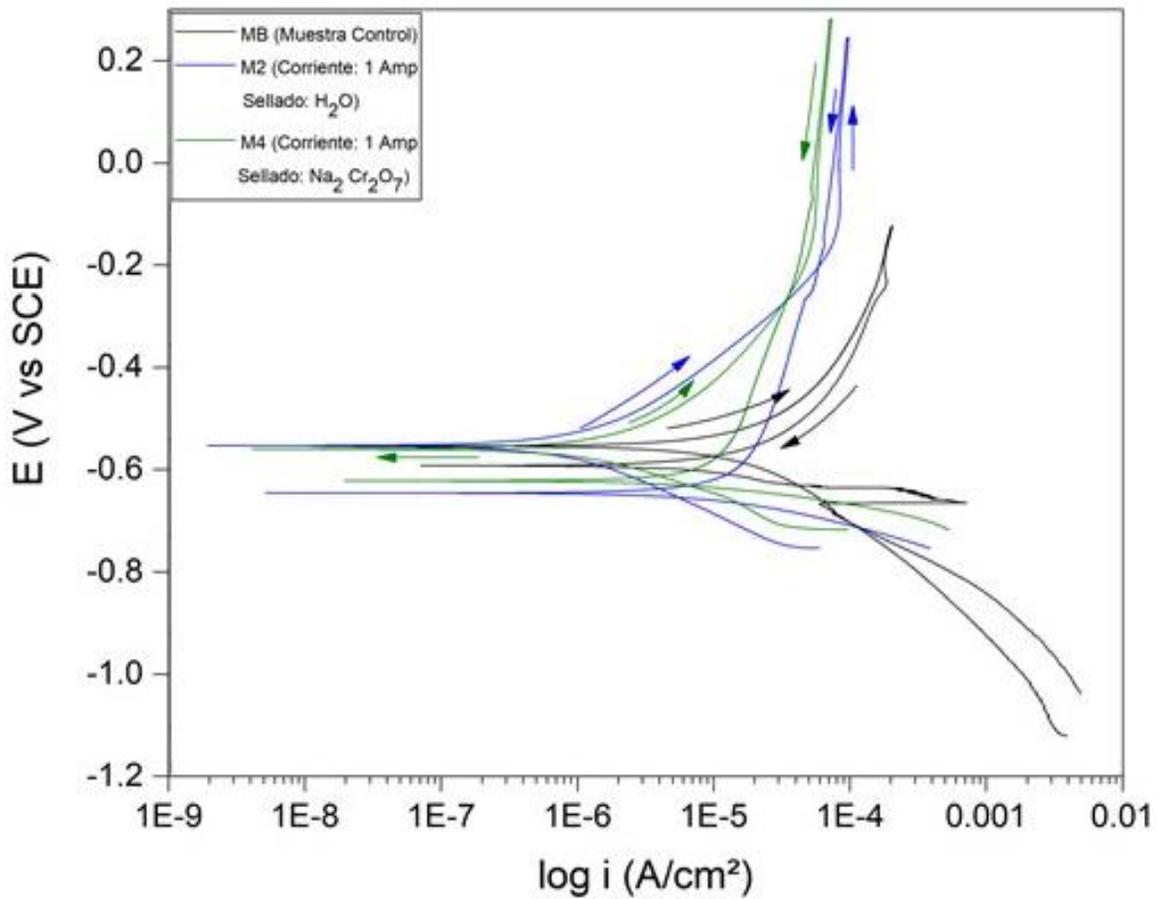
**Figura 3. 20.** Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M3 y M4 en  $H_2SO_4$  al 3.5%.

En las mediciones presentadas en la Figura 3.20 se puede observar una hitéresis positiva para las muestras M3 y MB, mientras que para la muestra M4 la histéresis es negativa. La muestra M3 tiende a desarrollar un área más activa electroquímicamente, caso contrario de las muestras MB y M4 donde se aprecia un área es menor donde el retorno tiende a ser muy cercano a la polarización anódica.



**Figura 3. 21.** Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M1 y M3 en  $H_2SO_4$  al 3.5%.

Comparando la influencia de la solución de sellado M1 y M3 con una corriente de 0.19 A mostrados en la Figura 3.21, se puede apreciar una tendencia a la corrosión localizada en las muestras MB y M3 al tener una histéresis positiva. El comportamiento de la curva de retorno de las muestras MB y M1 tienden a ser muy cercano a la misma trayectoria del primer ciclo formando un área activa electroquímica menor que la muestra M3.



**Figura 3. 22.** Curva de polarización cíclicas para las muestras MB, M2 y M4 en  $H_2SO_4$  al 3.5%.

En la Figura 3.22 se presentan las muestras MB, M2 y M4 donde se tiene un potencial alrededor de (-570 mV) para todas las muestras. Las ramas catódicas presentan comportamiento similar para las 3 muestras, mientras que el drenado de corriente en la rama anódica de igual manera es similar. Se puede observar un retorno cercano a la polarización anódica lo cual se atribuye a un crecimiento de las picaduras generadas durante la polarización anódica.

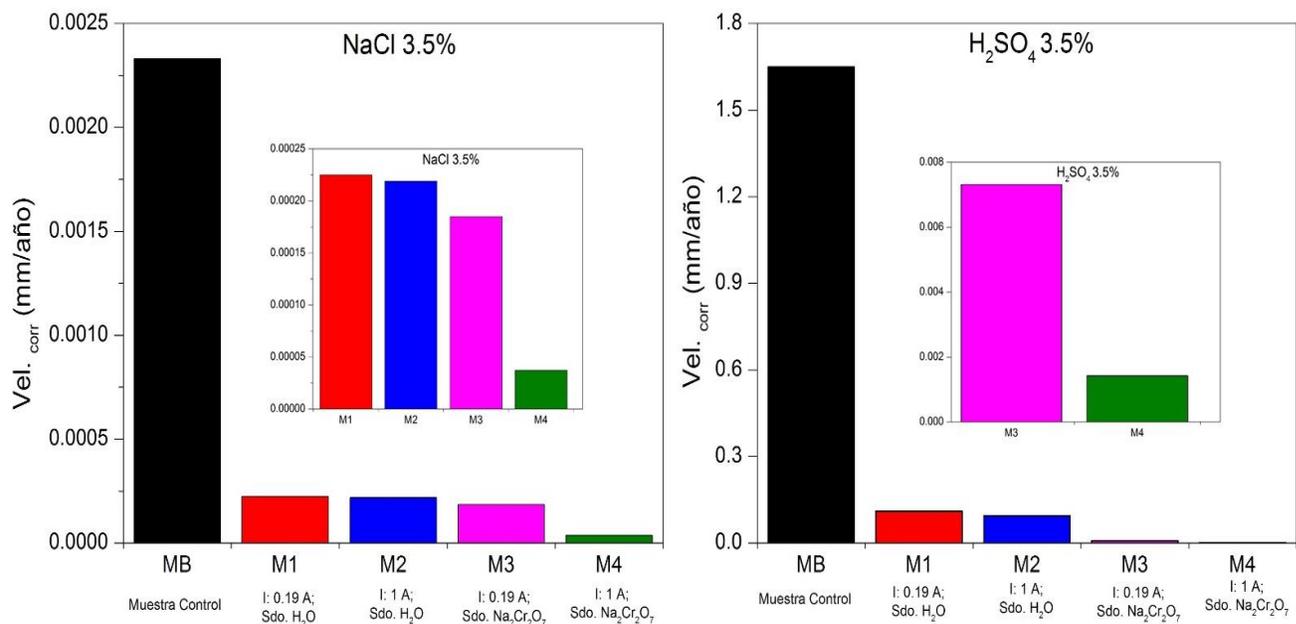
**Tabla 3. 2.** Parámetros electroquímicos de las Curvas de Polarización Cíclica, para las diferentes muestras en los medios de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 3.5%.

NaCl				
Muestra	$i_{cor}$ (A.cm <sup>2</sup> )	$E_{cor}$ (mV)	$V_{cor}$ (mm/año)	Tipo de corrosión
MB	3.52E-08	-642	2.33E-03	Localizada
M1	3.40E-09	-342	2.25E-04	Localizada
M2	3.31E-09	-493	2.19E-04	Localizada
M3	2.80E-09	-741	1.85E-04	Uniforme
M4	5.66E-10	-690	3.73E-05	Localizada

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
Muestra	$i_{cor}$ (A.cm <sup>2</sup> )	$E_{cor}$ (mV)	$V_{cor}$ (mm/año)	Tipo de corrosión
MB	2.49E-05	-592	1.65E+00	Localizada
M1	1.67E-06	-283	1.10E-01	Uniforme
M2	1.42E-06	-553	9.41E-02	Uniforme
M3	1.11E-07	-64	7.31E-03	Localizada
M4	2.15E-06	-559	1.42E-01	Uniforme

A continuación, se presentan los resultados graficados del parámetro velocidad de corrosión.

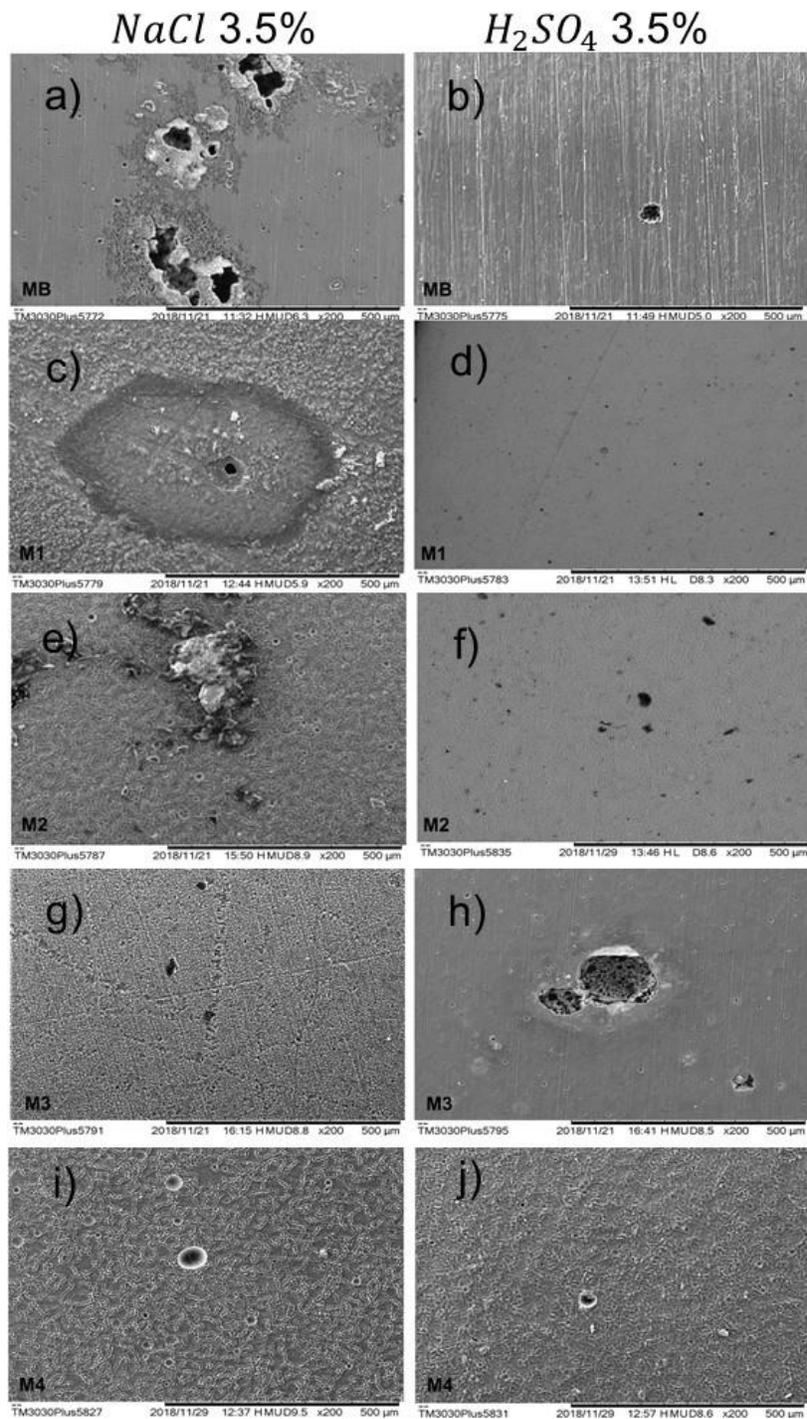


**Figura 3. 23.** Gráficos de velocidad de corrosión.

### **3.5. Análisis de morfología por MEB y espectros de energía de rayos X**

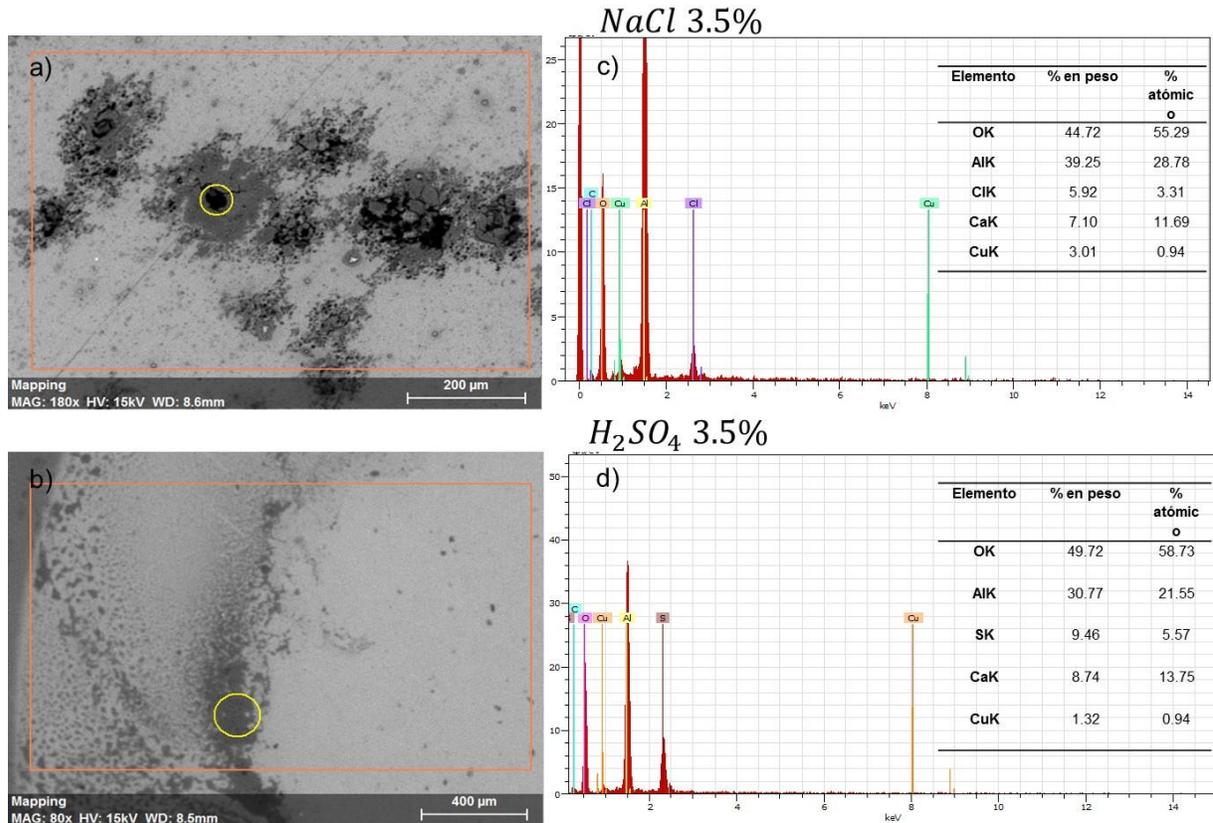
A continuación, se presentan las morfologías de los productos de corrosión analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido en conjunto de los espectros de energía dispersiva de rayos X después de haber realizado las pruebas de corrosión por técnicas electroquímicas de EIE y CPC. Las micrografías se realizaron con una magnificación de 200X [35].

En la Figura 3.24 se presenta la caracterización de las morfologías de picaduras superficiales de la muestra control y las muestras anodizadas, resultado de haber sido expuestas en los electrolitos de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración de 3.5%. La Figura 3.24a muestra un mayor desarrollo de picaduras sobre la superficie de la muestra MB (AA 2099). Otros autores han informado del desarrollo de corrosión localizada en la AA 2099 debido a la susceptibilidad en ambientes salinos [16]. Las áreas más oscuras son cavidades resultado de los ataques localizados (picaduras). En la Figura 3.24b se observa la muestra MB expuesta en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un desarrollo de corrosión localizada en comparación con la superficie de la Figura 3.24a. Las muestras anodizadas expuestas en NaCl (Figura 3.24c, 3.24e y 3.24i) presentan picaduras distribuidas sobre la superficie lo cual se atribuye al efecto positivo que tiene el óxido de aluminio, mientras que las muestras anodizadas que se expusieron en un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 3.24d, 3.24f y 3.24h) presentan el mismo comportamiento que la muestra MB observándose una superficie menos afectada que las muestras expuestas en un medio NaCl corroborando la susceptibilidad a generar picaduras en un medio salino.



**Figura 3. 24.** Morfología de picaduras superficiales: a) MB (Muestra control); b) M1 (corriente de 0.19 A sellado en  $H_2O$ ); c) M2 (corriente de 1 A sellado en  $H_2O$ ); d) M3 (corriente de 0.19 A sellado en  $Na_2Cr_2O_7$ ); e) M4 (corriente de 1 A sellado en  $Na_2Cr_2O_7$ ).

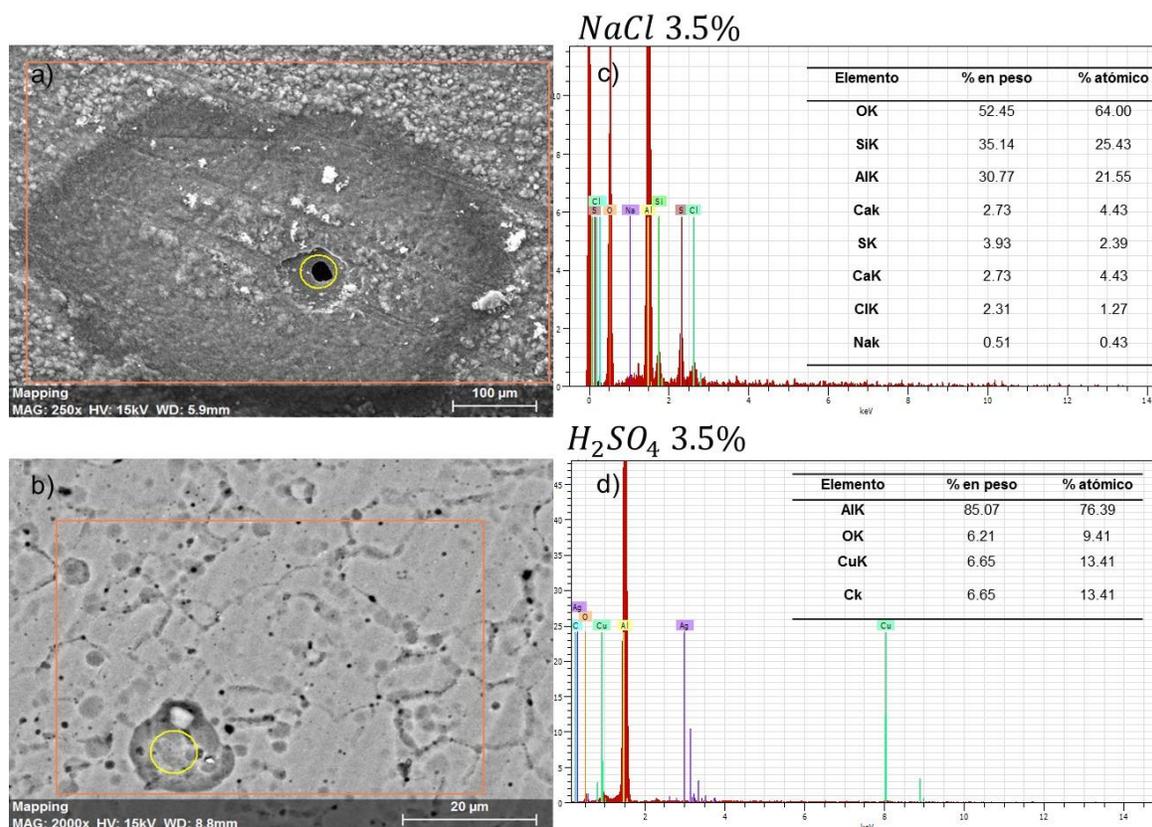
A continuación, se presentan las morfologías y los espectros de energía de rayos X para la muestra control y las muestras anodizadas identificando los elementos característicos en las zonas afectadas producto de un ataque localizado.



**Figura 3. 25.** Muestra MB. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).

Para la Figura 3.25 se presentan las morfologías y los espectros de energía de rayos X de la muestra MB expuesta en los medios de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 3.5%. Para la Figura 3.25a se aprecian picaduras distribuidas sobre la superficie de la aleación con zonas oscuras (grisáceas) que rodean a las picaduras, dicha apariencia es descrita por otros autores como la acumulación de cobre debido al ataque preferencial de la matriz de la aleación [34]. Las Figura 3.25c muestra el espectro de energía del área analizada (círculo amarillo de la Figura 3.25a) revelando los elementos característicos de la capa de óxido de aluminio natural, Cobre (elemento de la AA 2099), trazas de Calcio y elementos provenientes de NaCl (productos de

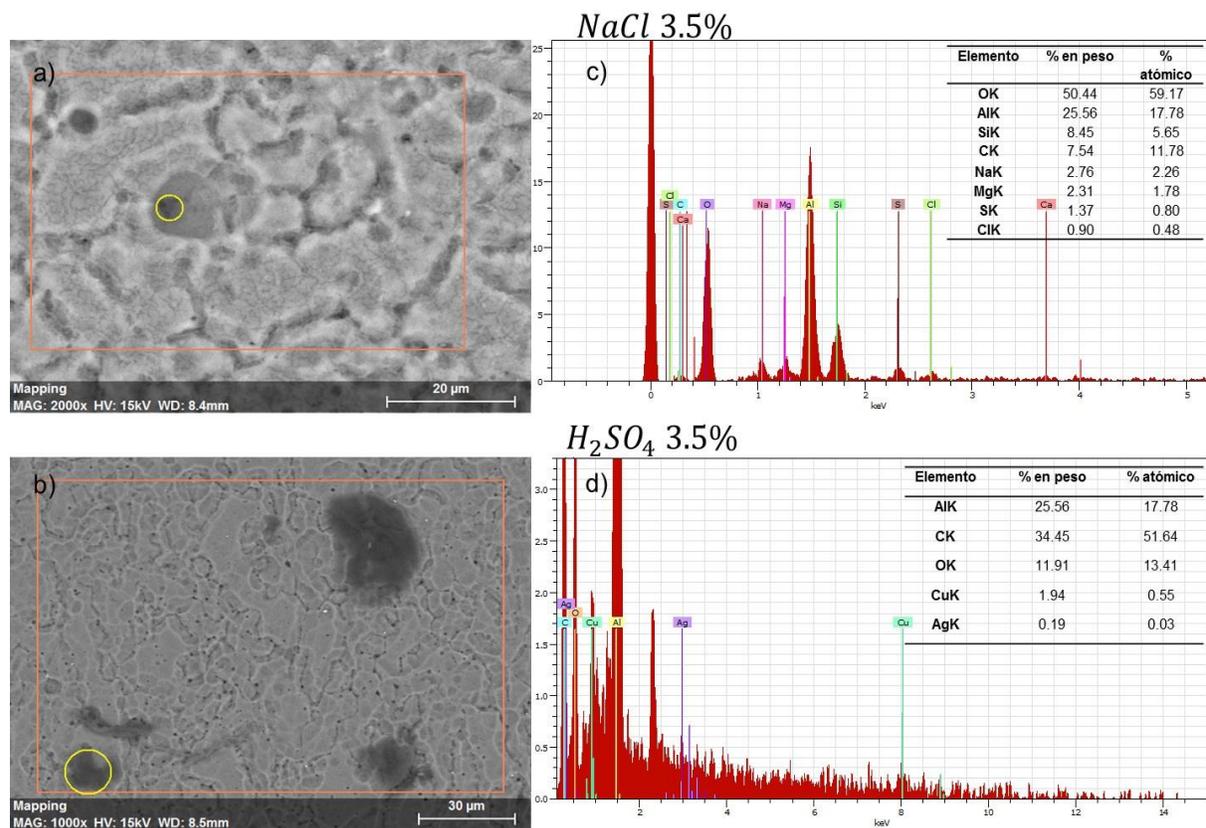
corrosión). La Figura 3.25b corresponde a la superficie expuesta en un medio de  $H_2SO_4$  donde apreciándose una menor propagación de ataques localizados. La Figura 3.25d identifica los elementos característicos de la capa de óxido de aluminio, productos de corrosión como Azufre, trazas de Calcio y Cobre (elemento característico de la aleación). Al exponer en ambos medios, se puede apreciar un rompimiento de la capa de óxido de aluminio.



**Figura 3. 26.** Muestra M1. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).

En la Figura 3.26 se observa los productos de corrosión en la superficie de la muestra anodizada M1. En la Figura 3.26a se pueden apreciar un ataque localizado generado por la exposición a un ambiente de NaCl. El círculo amarillo representa el área donde se realizó el análisis de energía dispersiva revelando productos de corrosión, trazas de Silicio y Calcio y elementos característicos de la capa de óxido protectora. Para la Figura 3.26b se muestra una corrosión localizada en la superficie

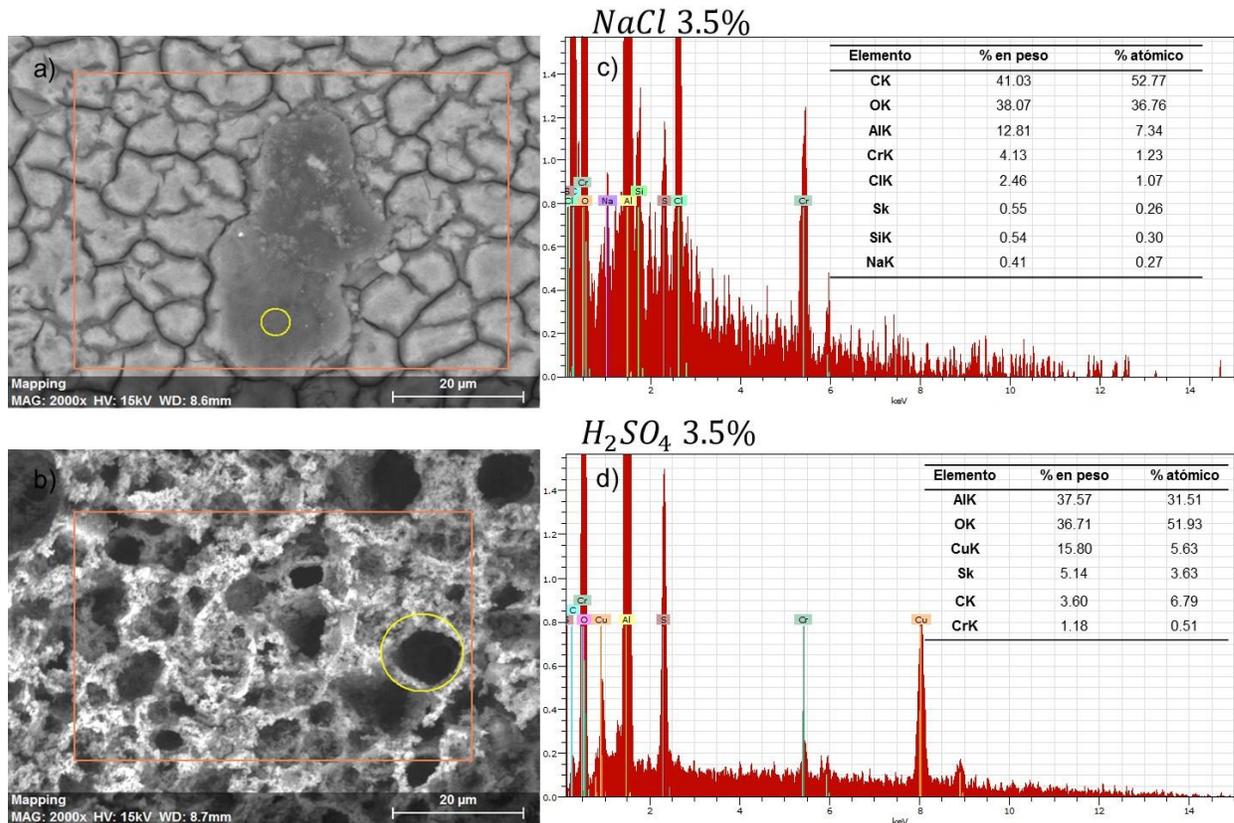
de la capa debido al ambiente  $H_2SO_4$  al que fue expuesta la muestra. Los resultados del análisis de energía dispersiva (Figura 3.26d) revelan el desvanecimiento de la capa protectora observándose aumento de los elementos característicos de la aleación (Aluminio y Cobre), un decremento del Oxígeno (elemento característico de capa protectora) y trazas de Carbono.



**Figura 3. 27.** Muestra M2. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).

La Figura 3.27 muestra las picaduras generadas en la muestra M2 por un ambiente de NaCl (Figura 3.27a) y un medio  $H_2SO_4$  (Figura 3.27b) en diferentes áreas de la superficie. Se puede observar un desvanecimiento de los elementos principales de la capa de óxido de aluminio debido a la exposición de un medio  $H_2SO_4$  (Aluminio y Oxígeno), como resultado identifica el Cobre (elemento aleante de AA 2099) y trazas de Carbono y Plata. Los resultados del espectro de energía (Figura 3.27c) identifica los elementos de Sodio y Cloro (productos corrosivos) en la zona de la

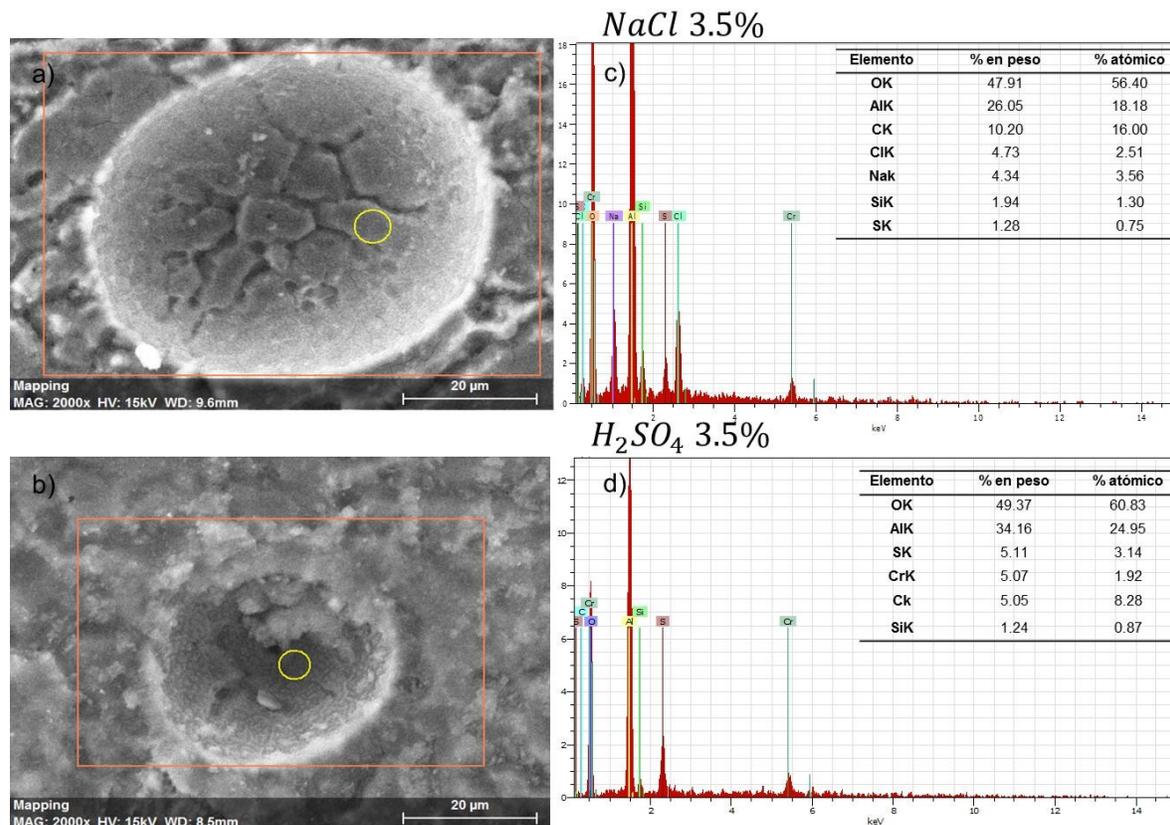
picadura genera durante las pruebas electroquímicas (círculo amarillo del inciso a) en conjunto con algunos elementos residuales (Magnesio, Silicio y Carbono).



**Figura 3. 28.** Muestra M3. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).

La Figura 3.28 se presenta la muestra M3 expuesta en un medio corrosivo de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se pueden observar la morfología de los productos de corrosión en la Figura 3.28a un área menos afectada por picaduras en comparación con las muestras analizadas en un medio NaCl anteriores. Este resultado se puede relacionar principalmente al tipo de corrosión que presentó durante las pruebas de CPC siendo de tipo uniforme. En la Figura 3.28b se puede observar una morfología con picaduras en la superficie de la muestra resultado de las pruebas electroquímicas en un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como se recordará, la muestra M3 fue la única en presentar un corrosión localizadas a diferencia de las demás muestras anodizadas. En las Figuras 3.28c y 3.28d se tiene el análisis de elementos

revelando la presencia de productos corrosivos como Cloro y Sodio (Figura 3.28a) y mientras que en la Figura 3.28d Azufre debido a la exposición en  $H_2SO_4$ . También se puede observar algunos elementos característicos de la AA 2099 (Cobre y Silicio) y de la capa de óxido de aluminio (Cromo).



**Figura 3. 29.** Muestra M4. Morfología de productos de corrosión (a-b). Análisis de EDS (c-d).

En la Figura 3.29 se muestran las morfologías de productos de corrosión resultante de la exposición a un medio NaCl y un medio  $H_2SO_4$ . observándose una superficie afectada por un ataque localizada debido a la exposición en los medios corrosivos (Figura 3.29a y 3.29b). Las Figuras 3.29c y 3.29d muestran los resultados de los espectros de energía dispersiva dentro de las picaduras (circulo amarillo), revelando elementos residuales como Carbono y Silicio.

---

## Capítulo 4. Conclusiones

---

### Microscopia Electrónica de Barrido

- Por microscopia electrónica de barrido se reveló una microestructura de la capa de anodizado similar de tipo tierra seca.
- El análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) permitió identificar la presencia de los elementos de la capa de óxido de aluminio como Oxígeno, Aluminio y trazas de Magnesio, Manganeso, Silicio entre otros.
- La medición del espesor para las muestras anodizadas y selladas en H<sub>2</sub>O presentan la capa de óxido de aluminio con mayor homogeneidad con corrientes de 1 A.

### Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

- Se puede apreciar un doble semicírculo en los resultados de la muestra control debido a la interacción entre el electrolito y la superficie de la AA 2099. Este comportamiento sólo solo se obtuvo al exponer la muestra en un medio de NaCl al tener una interacción entre la capa de óxido natural (generada de la aleación al entrar en contacto con el ambiente) y la interacción entre el medio NaCl y la superficie desnuda.
- La muestra M1 fue la que presentó un valor de impedancia 410 200 ohms. Esto puede ser resultado de la formación poco compacta y no homogénea de la capa de óxido de aluminio observada en la Figura 3.4.
- En los diagramas de Nyquist, la muestra control y las muestras anodizadas en un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tienden a generar un bucle inductivo, lo cual se atribuye a una adsorción de especial sobre la superficie de la capa de óxido de aluminio.
- Las muestras anodizadas tienen la presencia de dos elementos de fase constante (diagrama de Nyquist y circuito equivalente).

- La propuesta del circuito equivalente se adecuó perfectamente para analizar el comportamiento de las muestras en cada uno de los medios expuestos.

### **Curvas de Polarización Cíclica**

- La muestra control (MB) presentó una mayor Velocidad de corrosión en NaCl ( $2.33E-3$  mm/año) y  $H_2SO_4$  (1.65 mm/año), mientras que en las muestras anodizadas sus valores se encuentran entre E-3 y E-5.
- La muestra M3 expuesta en un medio de NaCl fue la única que presentó una histéresis negativa indicando un tipo de corrosión uniforme, mientras que las demás muestras, presentaron una histéresis positiva (corrosión localizada).
- Las muestras anodizadas en una solución selladora de  $Na_2Cr_2O_7$  revelan un mejor comportamiento en comparación de las muestras anodizadas en  $H_2O$ .
- La muestra M4 anodizada con 1 A, fue la presentó los mejores resultados en presencia de NaCl y  $H_2SO_4$ .
- Se pudo observar un mejor comportamiento ante la corrosión en las muestras anodizadas al ser comparadas con la muestra control reflejado en las mediciones de EIE y CPC.

### **Microscopia Electrónica de Barrido (análisis después de pruebas electroquímicas)**

- Las micrográficas de las muestras expuestas en un medio de NaCl revelan un mayor desarrollo de corrosión localizada, a diferencia de las muestras expuestas en un medio de  $H_2SO_4$ .
- La superficie de las muestras expuestas en un medio de  $H_2SO_4$  se atribuye al comportamiento que se presentó en las mediciones de CPC, donde las picaduras generadas durante la polarización anódica tienden a crecer, más no a generar el desarrollo de nuevas picaduras.
- Los espectros de energía de rayos X revelan los elementos procedentes de los diferentes procesos a los que fue sometida la AA 2099 antes y después de ser anodizadas.

---

## Capítulo 5. Referencias

---

- [1] Mouritz, A. P. (2012). Introduction to aerospace materials. USA. Elsevier.
- [2] Odeshi, A. G., Adesola, A. O., & Badmos, A. Y. (2013). Failure of AA 6061 and 2099 aluminum alloys under dynamic shock loading. *Engineering Failure Analysis*, 35, 302-314.
- [3] Carmona, A. I. (2015). Aerodinámica y actuaciones del avión. España. Ediciones Paraninfo, SA.
- [4] Ávila, J. Genescá (2013). Más allá de la herrumbre 1. México. Fondo de Cultura Económica.
- [5] Prasad, N. E., Gokhale, A., & Wanhill, R. J. H. (Eds.). (2013). Aluminum-lithium alloys: processing, properties, and applications. Butterworth-Heinemann.
- [6] Avner, S. H., & Aracama, L. L. (1979). Introducción a la metalurgia física (No. TN690. A96 1988.). México; McGraw-Hill.
- [7] Dutton, S., Kelly, D., & Baker, A. (2004). Composite materials for aircraft structures. American Institute of Aeronautics and Astronautics.
- [8] McCafferty, E. Introduction to corrosion science. 2010. USA. Springer.
- [9] Schweitzer, P. A. (2009). Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods. USA. CRC Press.
- [10] Revie, R. W. (2008). Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. Canada. John Wiley & Sons.
- [11] Baboian, R. (2005). Corrosion tests and standards: application and interpretation. USA. ASTM international.
- [12] Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., & Buchheit, R. G. (2002). Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. USA. CRC Press.
- [13] Botana, J., Marcos, M., & Aballe, A. (2002). Ruido Electroquímico, Métodos de Análisis. España. Universidad de Cadiz, Septem Ediciones.
- [14] Marcoen, K., Visser, P., Trindade, G. F., Abel, M. L., Watts, J. F., Mol, J. M. C. & Hauffman, T. (2018). Compositional study of a corrosion protective layer formed by

leachable lithium salts in a coating defect on AA2024-T3 aluminium alloys. *Progress in Organic Coatings*, 119, 65-75.

- [15] Runge, J.M. (2018). *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*. USA. Springer.
- [16] Zhou, X. R., Meng, X. M., Huang, W. J., Yi, L. I. A. O., Chen, X. L., Yi, Y. N. & Thompson, G. (2016). Influence of thermomechanical treatments on localized corrosion susceptibility and propagation mechanism of AA2099 Al–Li alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(6), 1472-1481.
- [17] Han, B., Chen, Y., Tao, W., Li, H., & Li, L. (2017). Microstructural evolution and interfacial crack corrosion behavior of double-sided laser beam welded 2060/2099 Al-Li alloys T-joints. *Materials & Design*, 135, 353-365.
- [18] Bois-Brochu, A., Blais, C., Goma, F. A. T., & Larouche, D. (2016). Modelling of anisotropy for Al-Li 2099 T83 extrusions and effect of precipitate density. *Materials Science and Engineering: A*, 673, 581-586.
- [19] Jinlong, L., Tongxiang, L., Chen, W., & Ting, G. (2016). The passive film characteristics of several plastic deformation 2099 Al–Li alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 662, 143-149.
- [20] Balducci, E., Ceschini, L., Messieri, S., Wenner, S., & Holmestad, R. (2017). Thermal stability of the lightweight 2099 Al-Cu-Li alloy: Tensile tests and microstructural investigations after overaging. *Materials & Design*, 119, 54-64.
- [21] Bois-Brochu, A., Blais, C., Goma, F. A. T., Larouche, D., Boselli, J., & Brochu, M. (2014). Characterization of Al–Li 2099 extrusions and the influence of fiber texture on the anisotropy of static mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 597, 62-69.
- [22] Brodusch, N., Trudeau, M. L., Michaud, P., Brochu, M., Rodrigue, L., Boselli, J., & Gauvin, R. (2012). Improvement in the Characterization of the 2099 Al-Li Alloy by FE-SEM. In *ICAA13 Pittsburgh* (pp. 23-28). Springer, Cham.
- [23] Lin, Y., Zheng, Z., Li, S., Kong, X., & Han, Y. (2013). Microstructures and properties of 2099 Al-Li alloy. *Materials Characterization*, 84, 88-99.
- [24] [24] Perez, N. (2004). *Electrochemistry and corrosion science*. USA. Springer.

- [25] Lozano, V., Yañez, M. J., & Morales, A. (2014). Principios y práctica de la microscopía electrónica. Mexico: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- [26] ASTM G106. (1999). Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. USA. Annual Book of ASTM Standards.
- [27] Ghali, E. (2010). Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing (Vol. 12). John Wiley & Sons.
- [28] ASTM G 59-97 (1998). Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. USA. Annual Book of ASTM Standards.
- [29] ASTM G102-89 (1999). Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. USA. Annual Book of ASTM Standards.
- [30] Féron, D. (2007). Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater (Vol. 50). Elsevier.
- [31] Egerton, R. F. (2005). Physical principles of electron microscopy (p. 41).USA. Springer.
- [32] Zhang, D., Gou, Y., Liu, Y., & Guo, X. (2013). A composite anodizing coating containing superfine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 236, 52-57.
- [33] Agüero, A., Del Hoyo, J. C., de Blas, J. G., García, M., Gutiérrez, M., Madueño, L., & Ulargui, S. (2012). Aluminum slurry coatings to replace cadmium for aeronautic applications. *Surface and Coatings Technology*, 213, 229-238.
- [34] García-Rubio, M., Ocón, P., Climent-Font, A., Smith, R. W., Curioni, M., Thompson, G. E. & García, I. (2009). Influence of molybdate species on the tartaric acid/sulphuric acid anodic films grown on AA2024 T3 aerospace alloy. *Corrosion Science*, 51(9), 2034-2042.
- [35] Zuo, Y., Zhao, P. H., & Zhao, J. M. (2003). The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. *Surface and Coatings Technology*, 166(2-3), 237-242.

- [36] Chen, Y., Zhou, J., Liu, C., & Wang, F. (2018). Effect of pre-deformation on the pre-corrosion multiaxial fatigue behaviors of 2024-T4 aluminum alloy. *International Journal of Fatigue*, 108, 35-46.
- [37] Correia, S., Anes, V., & Reis, L. (2018). Effect of surface treatment on adhesively bonded aluminium-aluminium joints regarding aeronautical structures. *Engineering Failure Analysis*, 84, 34-45.
- [38] Galvão, T. L., Sousa, I., Wilhelm, M., Carneiro, J., Opršal, J., Kukačková, H., ... & Ferreira, M. G. (2018). Improving the functionality and performance of AA2024 corrosion sensing coatings with nanocontainers. *Chemical Engineering Journal*, 341, 526-538.
- [39] Saillard, R., Viguier, B., Odemer, G., Pugliara, A., Fori, B., & Blanc, C. (2018). Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer. *Corrosion Science*, 142, 119-132.
- [40] Jirón-Lazos, U., Corvo, F., De la Rosa, S. C., García-Ochoa, E. M., Bastidas, D. M., & Bastidas, J. M. (2018). Localized corrosion of aluminum alloy 6061 in the presence of *Aspergillus niger*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 133, 17-25.
- [41] Pankade, S. B., Khedekar, D. S., & Gogte, C. L. (2018). The influence of heat treatments on electrical conductivity and corrosion performance of AA 7075-T6 aluminium alloy. *Procedia Manufacturing*, 20, 53-58.
- [42] Williams, D. E., Westcott, C., & Fleischmann, M. (1985). Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels I. Modeling of the initiation and growth of pits at constant potential. *Journal of the Electrochemical Society*, 132(8), 1796-1804.
- [43] Gumbmann, E., De Geuser, F., Deschamps, A., Lefebvre, W., Robaut, F., & Sigli, C. (2016). A combinatorial approach for studying the effect of Mg concentration on precipitation in an Al–Cu–Li alloy. *Scripta Materialia*, 110, 44-47.
- [44] Deschamps, A., Garcia, M., Chevy, J., Davo, B., & De Geuser, F. (2017). Influence of Mg and Li content on the microstructure evolution of AlCuLi alloys during long-term ageing. *Acta Materialia*, 122, 32-46.

- [45] Deng, Y., Bai, J., Wu, X., Huang, G., Cao, L., & Huang, L. (2017). Investigation on formation mechanism of T1 precipitate in an Al-Cu-Li alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 661-666.
- [46] Gumbmann, E., Lefebvre, W., De Geuser, F., Sigli, C., & Deschamps, A. (2016). The effect of minor solute additions on the precipitation path of an AlCuLi alloy. *Acta Materialia*, 115, 104-114.
- [47] Gumbmann, E., Lefebvre, W., De Geuser, F., Sigli, C., & Deschamps, A. (2016). The effect of minor solute additions on the precipitation path of an AlCuLi alloy. *Acta Materialia*, 115, 104-114.
- [48] Huerta-Vilca, D., de Moraes, S. R., & de Jesus Motheo, A. (2004). Anodic treatment of aluminum in nitric acid containing aniline, previous to deposition of polyaniline and its role on corrosion. *Synthetic Metals*, 140(1), 23-27.
- [49] Abdel-Salam, O. E., Shoeib, M. A., & Elkilany, H. A. (2017). Characterization of the hard anodizing layers formed on 2014-T3 Al alloy, in sulfuric acid electrolyte containing sodium lignin sulphonate. *Egyptian Journal of Petroleum*.
- [50] Huang, I. W., Hurley, B. L., Yang, F., & Buchheit, R. G. (2016). Dependence on Temperature, pH, and Cl<sup>-</sup> in the Uniform Corrosion of Aluminum Alloys 2024-T3, 6061-T6, and 7075-T6. *Electrochimica Acta*, 199, 242-253.
- [51] Lee, C. P., Chang, C. C., Chen, Y. Y., Yeh, J. W., & Shih, H. C. (2008). Effect of the aluminium content of Al<sub>x</sub>CrFe<sub>1-5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments. *Corrosion Science*, 50(7), 2053-2060.
- [52] Zaid, B., Saidi, D., Benzaid, A., & Hadji, S. (2008). Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. *Corrosion Science*, 50(7), 1841-1847.
- [53] Mansfeld, F., & Kendig, M. W. (1988). Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(4), 828-833.
- [54] Moutarlier, V., Gigandet, M. P., Pagetti, J., & Ricq, L. (2003). Molybdate/sulfuric acid anodizing of 2024-aluminium alloy: influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 173(1), 87-95.

- [55] Soltis, J. (2015). Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials—review. *Corrosion Science*, 90, 5-22.
- [56] De Miera, M. S., Curioni, M., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2010). The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys. *Corrosion Science*, 52(7), 2489-2497.
- [57] Thompson, G. E., Habazaki, H., Shimizu, K., Sakairi, M., Skeldon, P., Zhou, X., & Wood, G. C. (1999). Anodizing of aluminium alloys. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 71(3), 228-238.
- [58] Loto, R. T. (2018). Comparative study of the pitting corrosion resistance, passivation behavior and metastable pitting activity of NO7718, NO7208 and 439L super alloys in chloride/sulphate media. *Journal of Materials Research and Technology*.
- [59] King, F., & Ferrer, C. A. G. (1992). *El aluminio y sus aleaciones*. México. Limusa.
- [60] Kvačkaj, T., & Bidulský, R. (Eds.). (2011). *Aluminium alloys, theory and applications*. India. InTech.
- [61] ASTM G5. (2004). *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. USA. Annual Book of ASTM Standards.
- [62] Dutton, S., Kelly, D., & Baker, A. (2004). *Composite materials for aircraft structures*. American Institute of Aeronautics and Astronautics.