

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



## EFFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN ALEACIONES ALUMINIO-LITIO DE GRADO AERONÁUTICO

Por:

**HERIBERTO RIVERA CEREZO**

Como requisito parcial para obtener el Grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AERONÁUTICA** con

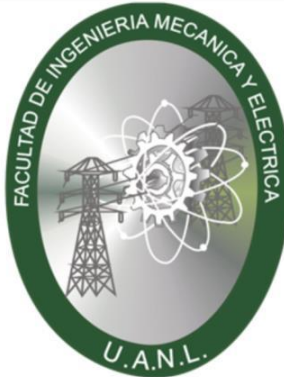
Orientación en **Materiales**

San Nicolás de los Garza Nuevo León a 12 de junio de 2023

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



## EFFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN ALEACIONES ALUMINIO-LITIO DE GRADO AERONÁUTICO

Por:

**HERIBERTO RIVERA CEREZO**

Como requisito parcial para obtener el Grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AERONÁUTICA** con

Orientación en **Materiales**

**Director de tesis:** Dra. Citlalli Gaona Tiburcio

**Co-director:** Dr. José Ángel Cabral Miramontes

San Nicolás de los Garza Nuevo León a 12 de junio de 2023

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA AERONÁUTICA**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Efecto de los tratamientos térmicos sobre el comportamiento electroquímico en aleaciones aluminio-litio de grado aeronáutico”, realizada por el estudiante Heriberto Rivera Cerezo, con número de matrícula 0538480, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Aeronáutica.

**El Comité de Evaluación de Tesis**

Dra. Citlalli Gaona Tiburcio

Director

Dr. Jose Angel Cabral Miramontes

Co-director

Dr. Facundo Almeraya Calderón

Revisor

Dr. Francisco Estupinán López

Revisor

Dra. María Lara Banda

Revisor

Dr. Demetrio Nieves Mendoza

Revisor

Dr. Erick Maldonado Bandala

Revisor

Vo. Bø.

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 557603

Acta Núm. 328

Ciudad Universitaria, a 29 de Agosto de 2023.

# DEDICATORIA

*A mis padres Gloria Cerezo <sup>†</sup> y Jesús Rivera<sup>†</sup>.....los abrazo con el alma.*

*A mi esposa, Nora Elia Montalvo*

*A mis hijos Ángel y Valeria Rivera Montalvo*

# AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Citlalli Gaona Tiburcio por todo el apoyo, comentarios y consejos durante la realización de este trabajo, así como también por las gestiones realizadas para apoyarme.

Al Dr. José Ángel Cabral Miramontes por el apoyo y las atenciones brindadas durante la parte experimental, así como también por sus valiosos consejos, comentarios y el tiempo dedicado.

Al Dr. Facundo Almeraya Calderón por la confianza otorgada y las gestiones realizadas para que pudiera emprender este proyecto.

A la Dra. María del Refugio Lara Banda por su amistad, por su apoyo y atenciones otorgadas durante los análisis de microscopía.

Al M. C. Jesús Manuel Jáquez Muñoz porque su experiencia, y tiempo dedicado que fue de mucho apoyo para mí.

Al CONACYT, por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto.

Agradezco a **Dios**, por permitirme concluir con éxito este programa doctoral.

# Índice General

<b>DEDICATORIA</b> .....	<b>I</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>II</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1 Hipótesis .....	11
1.2 Objetivo general.....	11
1.3 Objetivos específicos .....	11
<b>2. Marco teórico</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1 El aluminio y sus aleaciones</b> .....	<b>12</b>
2.1.1. Propiedades mecánicas y metalúrgicas del aluminio .....	12
2.1.2. Aleaciones de aluminio .....	14
2.1.3 Aleaciones aluminio-cobre (Al-Cu).....	22
2.1.4. Aleaciones Al-Li de tercera generación .....	24
<b>2.2 Corrosión</b> .....	<b>26</b>
2.2.1. Concepto de corrosión .....	27
2.2.2. La energía libre de Gibbs y la ecuación de Nernst.....	30
2.2.3. Corrosión en la Industria Aeronáutica.....	33
2.2.4. Corrosión en aluminio y sus aleaciones .....	34
2.2.5. Tipos de corrosión .....	35
<b>2.3. Cinética de corrosión</b> .....	<b>49</b>
2.3.1. Ruido electroquímico (RE).....	50
2.3.2. Técnicas de análisis .....	51
<b>3. Metodología experimental</b> .....	<b>60</b>
3.1 Materiales y su preparación .....	60
3.2 Tratamientos térmicos.....	61
3.3 Preparación metalográfica y caracterización microestructural. ....	64
3.4 Pruebas de microdureza. ....	66
3.5 Pruebas de ruido electroquímico. ....	66
<b>4. Resultados y discusión</b> .....	<b>70</b>

<b>4.1 Pruebas de microdureza .....</b>	<b>70</b>
<b>4.2 Microestructura de las aleaciones. ....</b>	<b>71</b>
<b>4.3 Imágenes de MEB y microanálisis por EDS. ....</b>	<b>74</b>
<b>4.4 Inspección visual de series de tiempo. ....</b>	<b>79</b>
<b>4.5 Análisis de parámetros estadísticos y series de tiempo sin tendencia.....</b>	<b>84</b>
<b>4.6 Análisis de densidad espectral.....</b>	<b>95</b>
<b>5. Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>105</b>
<b>6. Referencias.....</b>	<b>108</b>



# RESUMEN

Desde su desarrollo, las aleaciones aluminio-litio de tercera generación han ido reemplazando a las aleaciones convencionales de Al-Cu y Al-Zn, son materiales de alto rendimiento muy atractivos para fabricación de aeronaves. Esto debido a su densidad relativamente baja, alta resistencia específica y rigidez, dando como resultado un incremento en la carga útil, mejoras en el rendimiento de combustible y reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>. Se sabe que, con cada adición de 1% en peso de Li al aluminio, la densidad de la aleación de aluminio resultante disminuye en un 3% y el módulo de elasticidad aumenta en un 6%. Las aleaciones de tercera generación tienen una mayor relación másica Cu/Li y la adición de otros elementos menores como Ag y Zn han superado los inconvenientes de generaciones anteriores. El objetivo de este trabajo fue investigar la influencia de diferentes tratamientos térmicos en el comportamiento de corrosión electroquímica de dos aleaciones Al-Li de tercera generación, AA2099, AA2055 y de una aleación Al-Cu de uso convencional, AA2024. Esto se realizó en presencia de tres electrolitos diferentes a temperatura ambiente, utilizando una técnica de ruido electroquímico (EN) de acuerdo con la norma ASTM- estándar G199. En el dominio del tiempo se empleó el método polinomial para obtener la resistencia al ruido (Rn), el índice de localización (IL), la asimetría y la curtosis, y en el dominio de la frecuencia se empleó el análisis de densidad espectral de potencia (PSD). La microestructura y las propiedades mecánicas de las aleaciones se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y la prueba de microdureza Vickers (HV). Los resultados demostraron mejores propiedades mecánicas de la aleación AA2055, que resultó con microdureza Vickers de 77, 174 y 199 en los tratamientos térmicos T0, T6 y T8, respectivamente. Se obtuvo una resistencia al ruido electroquímico (Rn) de  $2.72 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$  en la aleación AA2055 T8 evaluada en solución de NaCl, mientras que la menor resistencia Rn de  $2.87 \times 10^1 \Omega \cdot cm^2$  se presentó en la aleación AA2024 T8, que fue evaluada en solución de HCl. La mayor resistencia al ruido electroquímico (Rn) se obtuvo en las aleaciones AA2055, que habían recibido los tratamientos térmicos T6 y T8 en las tres soluciones.

# ABSTRACT

Since their development, third-generation aluminum-lithium alloys have been replacing conventional Al-Cu and Al-Zn alloys, they are very attractive high-performance materials for applications in the aeronautical and aerospace industry due to their relatively low density, high specific resistance, and rigidity, resulting in an increase in payload, improvements in fuel efficiency, reduction of CO<sub>2</sub> emissions. It is known that with each addition of 1% by weight of Li to aluminum, the density of the resulting aluminum alloy decreases by 3% and the modulus of elasticity increases by 6%. Third generation alloys have a higher Cu/Li mass ratio and the addition of other minor elements such as Ag and Zn have overcome the drawbacks of previous generations. The objective of this work was to investigate the influence of different heat treatments on the electrochemical corrosion behavior of two third-generation Al-Li alloys, AA2099, AA2055, and a conventionally used Al-Cu alloy, AA2024. This was done in the presence of three different electrolytes at room temperature, using an electrochemical noise (EN) technique according to ASTM-standard G199. In the time domain, the polynomial method was used to obtain the noise resistance (R<sub>n</sub>), the localization index (IL), skewness and the kurtosis, and in the frequency domain, the power spectral density analysis was used. (PSD). The microstructure and mechanical properties of the alloys were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the Vickers microhardness test (HV). The results demonstrated better mechanical properties of the AA2055 alloy, which had a Vickers hardness of 77, 174, and 199 in the heat treatments T0, T6, and T8, respectively. An electrochemical noise resistance (R<sub>n</sub>) of  $2.72 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$  was obtained in the AA2055 T8 alloy evaluated in NaCl solution, while the lowest resistance R<sub>n</sub> of  $2.87 \times 10^1 \Omega \cdot cm^2$  was found in the AA2024 T8 alloy, which was evaluated in HCl solution. The highest resistance to electrochemical noise (R<sub>n</sub>) was obtained in the AA2055 alloys, which had received the T6 and T8 heat treatments in the three solutions.

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Imagen de microscopía de una aleación AA2024-T3 mostrando las fases más comunes [14].	2
<b>Figura 1.2.</b> Uso propuesto de aleaciones de Al-Li de tercera generación para áreas estructurales principales en un avión de transporte [6].	4
<b>Figura 1.3.</b> Elementos estructurales en aeronaves. En las figuras (a) y (b) se muestran marcos y largueros de fuselajes. En las figuras (c) y (d) se muestran largueros y costillas de alas.	5
<b>Figura 1.4.</b> Vehículos de lanzamiento (a) Falcon 9, de la empresa Space X y (b) Ares 1 de la NASA.	6
<b>Figura 1.5.</b> Ilustración esquemática de la compleja microestructura presente en aleaciones Al-Li de tercera generación [17,18].	9
<b>Figura 2. 1.</b> Algunas características y usos del aluminio.	13
<b>Figura 2. 2.</b> Nombre en clave de aleación de aluminio forjada. La designación (a) solo es válida para aleaciones 1XXX. La designación (b) para el resto de las aleaciones de aluminio [20].	15
<b>Figura 2. 3.</b> Diagrama de fase Al-Cu [20].	19
<b>Figura 2. 4.</b> Parte del diagrama de fase binario Al-Cu. Se muestra el precipitado estable $q$ - Al <sub>2</sub> Cu y los precipitados metaestables $q'$ , $q''$ y GPZ [20].	20
<b>Figura 2. 5.</b> Diagrama de fase binario Al-Cu. (a) Se muestra el precipitado estable $q$ , los precipitados metaestables $q'$ , $q''$ y GPZ, y el (b) diagrama TTT relacionado con diferentes trayectorias de enfriamiento [20].	21
<b>Figura 2. 6.</b> Usos de la aleación AA2024 en la industria aeronáutica.	23
<b>Figura 2. 7.</b> Pila seca.	27
<b>Figura 2. 8.</b> Superficie de metal ampliada, que muestra la disposición esquemática de las celdas de acción local.	28
<b>Figura 2. 9.</b> Celda de aireación diferencial formada por óxido y hierro.	29
<b>Figura 2. 10.</b> Celda de aireación diferencial mostrando corrosión en la línea de agua.	30
<b>Figura 2. 11.</b> Diagrama de Pourbaix para el aluminio puro [20].	35
<b>Figura 2. 12.</b> Corrosión por par galvánico. Tomada de <a href="https://www.iagua.es/noticias/espana/tecnoconvertir/16/07/04/que-es-par-galvanico">https://www.iagua.es/noticias/espana/tecnoconvertir/16/07/04/que-es-par-galvanico</a> .	36
<b>Figura 2. 13.</b> Esquema de mecanismo de corrosión por agrietamiento [20].	37
<b>Figura 2. 14.</b> Esquema de mecanismo de corrosión por picaduras.	38
<b>Figura 2. 15.</b> (a) Dibujo esquemático del límite de grano de una aleación Al-X-Y. Entre el interior del grano, la zona empobrecida de soluto (zona libre de precipitados) y los precipitados en el límite de grano existen diferencias químicas que dan lugar a heterogeneidad localizada en la región del límite de grano. (b) Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión de campo oscuro del límite de grano en AA7075-T651, que revela precipitados en el límite de grano (MgZn <sub>2</sub> ) y una zona libre de precipitados distinguible [38].	42
<b>Figura 2. 16.</b> Corrosión por exfoliación en un componente de aeronave. Este componente está hecho de aleación AA2024-T4. Este tipo de corrosión se inicia en los orificios de los sujetadores [38].	43
<b>Figura 2. 17.</b> Corrosión bajo tensión en un componente de aeronave [38].	44
<b>Figura 2.18.</b> Cuerpo agrietado [64].	44
<b>Figura 2.19.</b> Modos de apertura de grieta [64].	45
<b>Figura 2.20.</b> Vecindad de punta de grieta [65].	46
<b>Figura 2.21.</b> Disposición esquemática de la celda electroquímica.	51
<b>Figura 2.22.</b> Serie de tiempo de ruido electroquímico en voltaje correspondiente a corrosión uniforme [70].	52
<b>Figura 2.23.</b> Serie de tiempo de ruido electroquímico en voltaje correspondiente a corrosión localizada [70].	53
<b>Figura 2.24.</b> Serie de tiempo de ruido electroquímico en voltaje correspondiente a un sistema en estado pasivo [70].	54
<b>Figura 3. 1.</b> Probetas de las aleaciones en estudio. Maquinadas en forma de rodajas de 3cm de diámetro por 0.7cm de espesor.	60
<b>Figura 3. 2.</b> Equipo de fluorescencia de rayos X.	61

<b>Figura 3. 3.</b> Mufla Thermolyne, Thermoscientific utilizada para llevar a cabo los tratamientos térmicos. _____	62
<b>Figura 3. 4.</b> Gráfica de temperaturas y tiempos correspondiente al tratamiento térmico de recocido. Aplicado a las tres aleaciones. _____	62
<b>Figura 3. 5.</b> Gráfica de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico en solución y posterior envejecimiento artificial. Este tratamiento fue aplicado a las aleaciones AA2055 y AA2099. _____	63
<b>Figura 3. 6.</b> Secuencia de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico de solución y posterior envejecimiento artificial. Este tratamiento fue aplicado a la aleación AA2024. _____	64
<b>Figura 3. 7.</b> Microscopio metalúrgico modelo Zeiss Discovery V12. _____	65
<b>Figura 3. 8.</b> Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo. Marza Zeiss. Modelo Gemini Sigma 300 VP. _____	65
<b>Figura 3. 9.</b> Equipo de medición de microdureza Wilson Hardness, modelo 402 MVD. _____	66
<b>Figura 3. 10.</b> Potenciostato/Galvanostato/ZRA Gill AC. Marca ACM Instruments. _____	67
<b>Figura 3. 11.</b> Celda electroquímica utilizada. Con sistema de tres electrodos. _____	67
<b>Figura 3. 12.</b> Diagrama esquemático del arreglo experiemntal para medición de ruido electroquímico. _____	68
<b>Figura 4. 1.</b> Resultados de pruebas de microdureza de aleaciones AA2024, AA2055 y AA2099, en condiciones de tratamiento térmico T0, T6 y T8. _____	70
<b>Figura 4. 2.</b> Esquema de zonas libres de precipitados, precipitación homogénea y heterogénea [17]. _____	72
<b>Figura 4. 3.</b> Imágenes de microscopía óptica de aleaciones AA2024-T0, AA2024-T6 y AA2024-T8. _____	72
<b>Figura 4. 4.</b> Imágenes de microscopía óptica de aleaciones AA2055-T0, AA2055-T6 y AA2055-T8. _____	73
<b>Figura 4. 5.</b> Imágenes de microscopía óptica de aleaciones AA2099-T0, AA2099-T6 y AA2099-T8. _____	74
<b>Figura 4. 6.</b> Imagen MEB y microanálisis superficial de (a-c) AA2024-T0, (d-f) AA2024-T6 y (g-i) AA2024-T8. _____	76
<b>Figura 4. 7.</b> Imagen MEB y microanálisis superficial de (a-c) AA2055-T0, (d-f) AA2055-T6 y (g-i) AA2055-T8. _____	77
<b>Figura 4. 8.</b> Imagen MEB y microanálisis superficial de (a-c) AA2099-T0, (d-f) AA2099-T6 y (g-i) AA2099-T8. _____	78
<b>Figura 4. 9.</b> Series de tiempo de RE (a) en potencial (REP) y (b) en corriente (REC) de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en NaCl al 3%. Ampliaciones en la escala en (c) REP y (d) REC. _	80
<b>Figura 4. 10.</b> Series de tiempo de RE (a) en potencial (REP) y (b) en corriente REC de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en HCl al 1%. Ampliaciones en la escala en (c) REP y (d) REC. _	82
<b>Figura 4. 11.</b> Series de tiempo de RE (a) en potencial (REP) y (b) en corriente (REC) de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en H2SO4 al 1%. Ampliaciones en la escala en (c) REC. _____	83
<b>Figura 4. 12.</b> Series de tiempo, sin tendencia de CD, de RE (a) en potencial y (b) en corriente, de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en NaCl al 3.5%. (c) Ampliación de la escala en REP, (d) Ampliación de la escala en REC. _____	86
<b>Figura 4. 13.</b> Series de tiempo, sin tendencia de CD, de RE (a) en potencial y (b) en corriente, de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en HCl al 1%. (c) Ampliación de escala en REP. (d) Ampliación de escala en REC. _____	89
<b>Figura 4. 14.</b> Series de tiempo, sin tendencia de CD, de RE (a) en potencial y (b) en corriente, de las tres aleaciones en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en H2SO4 al 1%. (c) Ampliación de la escala en REP. (d) Ampliación de la escala en REC. _____	92
<b>Figura 4. 15.</b> Gráficas de PSD en corriente de las tres aleaciones, en presencia de NaCl al 3.5%, en (a) condición T0, (b) condición T6 y (c) condición T8. _____	96
<b>Figura 4. 16.</b> Gráficas de PSD en corriente de las tres aleaciones, en presencia de HCl al 1%, en (a) condición T0, (b) condición T6 y (c) condición T8. _____	98
<b>Figura 4. 17.</b> Gráficas de PSD en corriente, de las tres aleaciones en presencia de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 1%, en (a) condición T0, (b) condición T6 y (c) condición T8. _____	100

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1. Designación para aleaciones de aluminio forjadas, de acuerdo con IADS. _____	15
Tabla 2. 2. Designación para las principales condiciones de tratamiento térmico para aleaciones de aluminio [38]. _____	17
Tabla 2. 3. Dígitos adicionales para tratamientos térmicos de alivio de tensiones en productos de aleación de aluminio tratado térmicamente [38]. _____	18
Tabla 2. 4. Precipitación en estado sólido de algunos sistemas de aleación [20,36-38]. _____	21
Tabla 2. 5. Composición típica de una aleación de aluminio AA2024 [36-38]. _____	22
Tabla 2. 6. Designación, contenido de Li y densidad de algunas aleaciones Al-Li de tercera generación [20,38]. _____	25
Tabla 2. 7. Resumen de potenciales de corrosión para partículas intermetálicas comunes en las aleaciones de aluminio [38]. _____	41
Tabla 2. 8. Tipo de corrosión, en función del valor del índice de localización. _____	56
Tabla 2. 9. Tipo de corrosión en función de los valores de sesgo y curtosis. _____	57
Tabla 2. 10. Intervalos de $\beta$ para indicar el tipo de corrosión. _____	59
Tabla 3. 1. Composición nominal de las aleaciones en estudio [68]. _____	61
Tabla 3. 2. Tabla de temperaturas y tiempos correspondiente al tratamiento térmico de recocido. Aplicado a las tres aleaciones en estudio. _____	62
Tabla 3. 3. Tabla de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico de solución y posterior envejecimiento artificial. Aplicado a las aleaciones AA2055 y AA2099. _____	63
Tabla 3. 4. Secuencia de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico de solución y posterior envejecimiento artificial. Aplicado a la aleación AA2024. _____	64
Tabla 3. 5. Datos de molaridad y pH de cada una de las soluciones. _____	68
Tabla 3. 6. Matriz de experimentos para las pruebas de ruido electroquímico. _____	69
Tabla 4. 1. Tabla de parámetros estadísticos obtenidos para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en NaCl al 3.5%. _____	88
Tabla 4. 2. Tabla de parámetros estadísticos obtenidos para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en HCl al 1%. _____	91
Tabla 4. 3. Tabla de parámetros estadísticos obtenido para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 1%. _____	93
Tabla 4. 4. Energía límite cero $\psi_0$ y valores de pendiente de zona lineal $\beta$ para análisis PSD de aleaciones en presencia de NaCl al 3.5%. _____	97
Tabla 4. 5. Energía límite cero $\psi_0$ y valores de la pendiente en zona lineal $\beta$ , para análisis PSD de aleaciones en presencia de HCl al 1%. _____	99
Tabla 4. 6. Energía límite cero $\psi_0$ y valores de la pendiente en zona lineal $\beta$ , para análisis PSD de aleaciones en presencia de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 1%. _____	101

# 1. Introducción

El rápido avance de la industria aeroespacial a impulsado el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones estructurales en aeronaves. Principalmente se busca la reducción de costos por medio de la disminución en el peso de las estructuras y la prolongación de la vida útil de las mismas. El diseño de estructuras más ligeras y motores con materiales de mejores propiedades mecánicas, puede mejorar la eficiencia de combustible e incrementar el rango de vuelo [1-3]. En los últimos años se ha dedicado mucha investigación encaminada a desarrollar materiales de menor densidad, mayor tolerancia al daño y a la fatiga, así como una mejora en la resistencia a la corrosión. Durante muchos años el aluminio y sus aleaciones han sido los materiales metálicos más utilizados en la industria aeronáutica y aeroespacial.

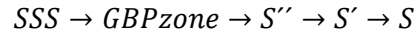
A pesar de que durante los últimos años los materiales compuestos han sido cada vez más utilizados en la industria aeronáutica, las aleaciones de aluminio siguen siendo materiales de uso importante para aplicaciones estructurales en aeronaves debido principalmente a su baja densidad, trabajabilidad y bajo costo [4, 5].

Las aleaciones de aluminio de las series 2XXX (Al-Cu), 7XXX (Al-Zn) y la nueva generación de aleaciones de aluminio-litio (Al-Li) son las más utilizadas en la estructura primaria de aeronaves. En las aleaciones de la serie 2XXX el componente aleante principal es el cobre (Cu). Estas aleaciones son tratables térmicamente para controlar la precipitación e incrementar su resistencia mecánica, hasta ser comparable a la resistencia mecánica del acero. El proceso de endurecimiento por precipitación consiste en llevar a cabo un tratamiento de solución a una temperatura de más de 450°C para disolver los principales elementos de aleación en la matriz de Al, seguido de un enfriamiento rápido con agua para obtener una solución sólida supersaturada a temperatura ambiente. Finalmente, el tratamiento de envejecimiento se realiza a temperatura elevada, pero menor a la temperatura solvus, o temperatura ambiente, durante un período de tiempo suficiente para promover la precipitación y alcanzar el equilibrio entre las fases precipitadas. Se han realizado enormes esfuerzos de investigación para comprender el proceso de precipitación en una variedad de aleaciones de aluminio [6].

Como se verá en la figura 2.4 el Cu tiene una solubilidad máxima en Al de 5.65% en peso y disuelto en la matriz de Al forma la fase  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ . Se suele añadir magnesio (Mg) de tal modo que en combinación con el Cu forma la fase  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$ . La precipitación de esas dos fases resulta en una

mayor resistencia mecánica de la aleación. Adicionalmente, se forman partículas dispersoides como  $\text{Al}_6(\text{Cu,Fe,Mn})$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  y  $(\text{Al,Cu})_6\text{Mn}$  por la adición de otros elementos de aleación [6-9].

El proceso de endurecimiento por precipitación incluye en primer lugar la formación de las zonas Guinier-Preston-Bagaryatsky (*GBP*) a partir de la matriz de solución sólida sobresaturada (*SSS*). La secuencia de precipitación implica la precipitación de la fase semicoherente con la matriz  $S''$  y finalmente la transición a la fase *S* incoherente de equilibrio con la siguiente secuencia [9, 10]:



La aleación AA2024-T3 ha sido una de las aleaciones más utilizadas en la construcción de fuselajes. Es un importante material estructural de aeronaves debido a su extremadamente buena tolerancia al daño y alta resistencia a la propagación de grietas por fatiga en condiciones de envejecimiento T3 [11-13]. Como se verá mas adelante, el tratamiento térmico T3 consiste en un tratamiento en solución sólida, seguido por trabajado en frío y finalmente un proceso de envejecimiento a temperatura ambiente. En la figura 1.1 se presenta la microestructura de una aleación AA2024-T3 comercial en la cual se señalan las fases más comunes.

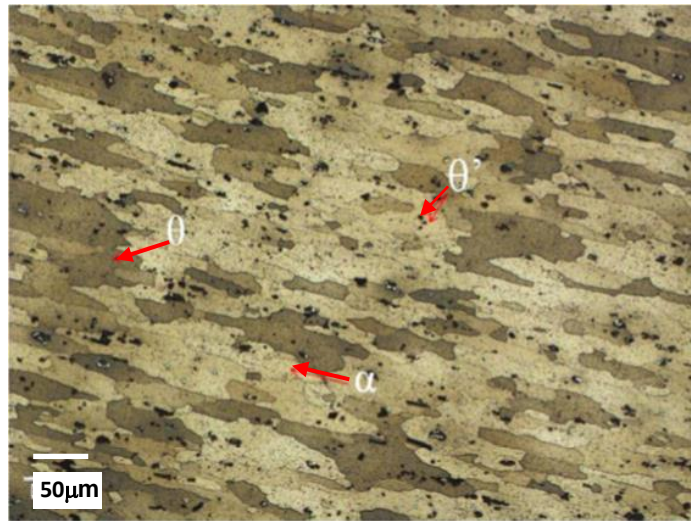


Figura 1.1. Imagen de microscopía de una aleación AA2024-T3 mostrando las fases más comunes [14].

La fase  $\alpha$  es aquella en solución sólida de Cu y otros elementos de aleación en la estructura cúbica centrada en el cuerpo (FCC) del Al. Los precipitados  $\theta'$  ( $\text{CuAl}_2$ ) dispersos a lo largo de la microestructura aparecen como una distribución de precipitados finos distribuidos por toda la

microestructura, en cambio la fase  $\theta(\text{CuAl}_2)$  con la misma fórmula química aparece como una colonia de precipitados [14,16].

Por otra parte, se conoce como aleaciones Al-Li a aquellas aleaciones de la serie 2XXX a las que se ha añadido Li con el principal propósito de disminuir la densidad de la aleación. El Li es el elemento metálico más ligero, tiene una densidad de  $0,54 \text{ g/cm}^3$ , por lo tanto, reduce la densidad de las aleaciones de Al cerca del 3% por cada 1% de Li agregado. Además, el Li es el elemento de aleación único que determina un aumento drástico en el módulo elástico aproximadamente 6% por cada 1% de Li añadido. Las aleaciones de Al-Li pueden endurecerse por envejecimiento, y el Cu se utiliza a menudo en combinación con Li para formar  $\text{Al}_2\text{CuLi}$  y mejorar las propiedades mecánicas. En las aleaciones ternarias de Al-Cu-Li, se han identificado seis compuestos ternarios; los más importantes entre ellos son  $T1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ ,  $T2(\text{Al}_6\text{CuLi}_3)$  y  $TB(\text{Al}_{15}\text{Cu}_8\text{Li}_3)$ . Las fases que precipitan de la solución sólida sobresaturada dependen de la relación Cu/Li [17,20].

Las aleaciones de Al-Li exhiben menor densidad y mejores propiedades mecánicas específicas que las de las series 2XXX y 7XXX; por tanto, son excelentes materiales para aplicaciones aeronáuticas. Por ejemplo, el uso de la aleación 2060-T8 Al-Li para los paneles del fuselaje y el revestimiento superior del ala, da como resultado una reducción de peso del 7% y el 14% en comparación con las aleaciones más convencionales 2524 y 2014, respectivamente. Existe una clara tendencia para reemplazar prácticamente todas las aleaciones convencionales actuales por una aleación Al-Li de tercera generación [6]. Esto se presenta en la figura 1.2.

Las aleaciones Al-Li se comenzaron a desarrollar a finales de la década de 1950 cuando la aleación 2020 fue patentada por Alcoa Corporation. Esta aleación contenía 4.5% de Cu, 1.2% Li, 0.5% Mn, 0.2% Cd. Esta aleación se utilizó en la Armada de Estados Unidos, en los estabilizadores de las alas. No fue posible utilizarla en otras aplicaciones. La aleación AA2020 y otras aleaciones patentadas en ese tiempo pertenecen a la primera generación (GEN 1) de las aleaciones Al-Li [17].

La segunda generación de aleaciones Al-Li (GEN2), se comenzó a desarrollar durante la década de 1980 como respuesta a la búsqueda de aleaciones ligeras para la industria aeronáutica, debido al precio de los combustibles. Las aleaciones de segunda generación incluían a la 2090, la 2091 y la 8090 entre otras. Esta segunda generación contaba con propiedades mecánicas mejoradas, con respecto a la generación anterior, no obstante, les faltaba satisfacer muchas de las exigencias como, la estabilidad térmica, anisotropía y la solubilidad [18, 21].



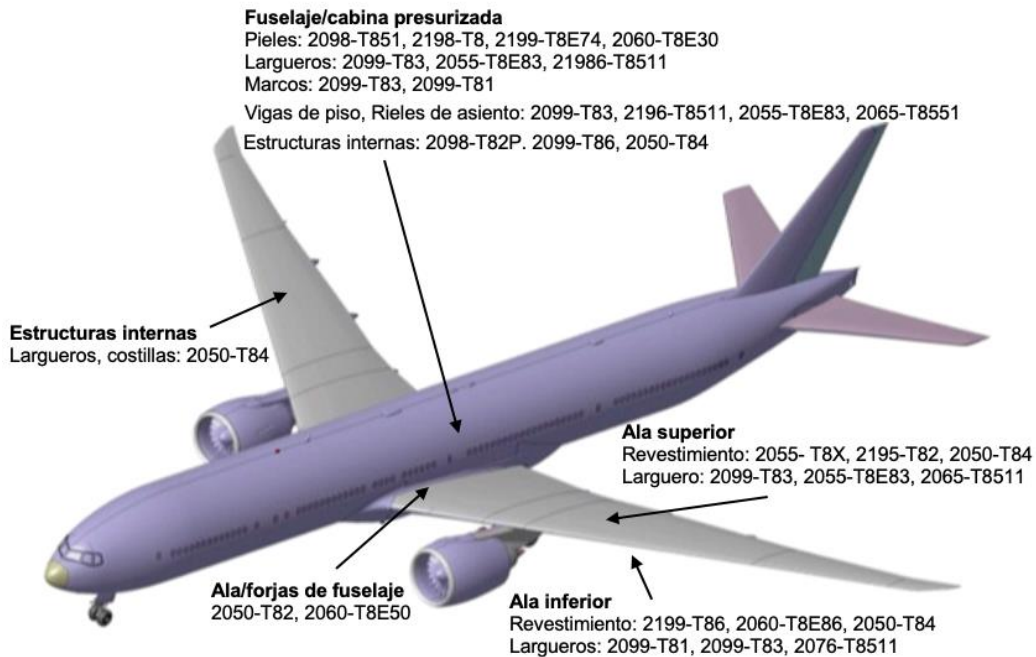


Figura 1.2. Uso propuesto de aleaciones de Al-Li de tercera generación para áreas estructurales principales en un avión de transporte [6].

Actualmente es bien conocido que un contenido de Li por arriba del 1.8% en peso da como resultado una alta anisotropía en las propiedades mecánicas que resultan de la textura, la formología y dimensiones del grano y de los precipitados. Este fue un serio inconveniente en las primeras dos generaciones (GEN1) y (GEN2) de aleaciones Al-Li, que también tenían baja tenacidad y resistencia a la corrosión.

El profundo conocimiento de las relaciones entre la microestructura y las características mecánicas de estos materiales maduró mucho más tarde en la década de 1990, dando lugar a la producción de la tercera generación de aleaciones Al-Li (GEN3), una familia de aleaciones con una excelente combinación de propiedades para aplicaciones aeronáuticas. Las generaciones anteriores de aleaciones de Al-Li tenían un mayor contenido de Li y una menor densidad que las aleaciones GEN3, pero sufrían de una alta anisotropía asociada con la precipitación de fases gruesas de Li, como T<sub>2</sub>.

En las aleaciones GEN3 con un contenido de Li entre 1 y 1,8% en peso, el problema de la anisotropía se ha superado sustancialmente ya que, con la adición controlada de elementos formadores de dispersoides como zirconio (Zr) y manganeso (Mn) se logra controlar la estructura de grano y la textura cristalográfica durante el procesamiento termomecánico [4-6]. Estos materiales exhiben excelentes propiedades mecánicas; en particular, la rigidez específica varía de 28.9 a 31.2 GPa g<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup> y es mucho mejor que la de las series 2XXX (26.1 – 27.1 GPa g<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>) y 7XXX (25.9 – 26.4 GPa g<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>). La fase  $\delta'$ (Al<sub>3</sub>Li) no está presente y el fortalecimiento se debe principalmente a la precipitación de la fase T1 que forma plaquetas en los planos Al {111}.

Las aleaciones AA2099 y AA2055 son dos aleaciones de Al-Li de tercera generación, que se utilizan en la estructura del ala superior e inferior (largueros) y en algunas estructuras del fuselaje (Figura 1.3). También tienen aplicaciones en estructuras aeroespaciales como en Falcon 9 y Ares I, de las empresas Space X y Nasa, respectivamente (Figura 1.4) [1-4].

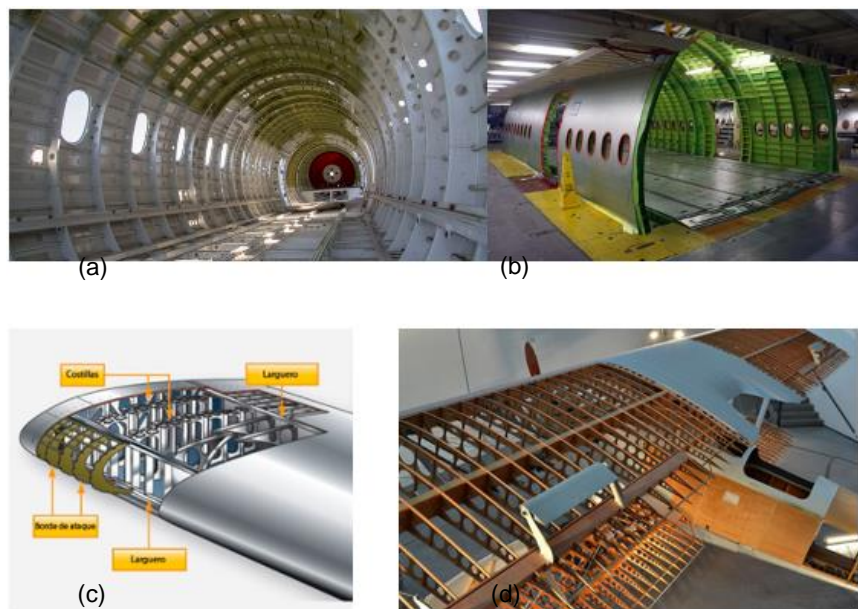


Figura 1.3. Elementos estructurales en aeronaves. En las figuras (a) y (b) se muestran marcos y largueros de fuselajes. En las figuras (c) y (d) se muestran largueros y costillas de alas.

La aleación AA2099 tiene una baja relación de Cu/Li (1.5) con respecto a la 2055 (3.2), de modo que la densidad de cada una de estas aleaciones es distinta, 2.63 g/cm<sup>3</sup> para la AA2099 y 2.71 g/cm<sup>3</sup> para la AA2055. La aleación AA2055 contiene el elemento Ag que ayuda a la nucleación de precipitados de

endurecimiento  $T1(Al_2CuLi)$  y, aunque esta aleación tenga un costo mayor y una densidad relativamente mayor a AA2099, se ve compensado por sus propiedades mecánicas, además de tener aplicaciones a altas temperaturas.

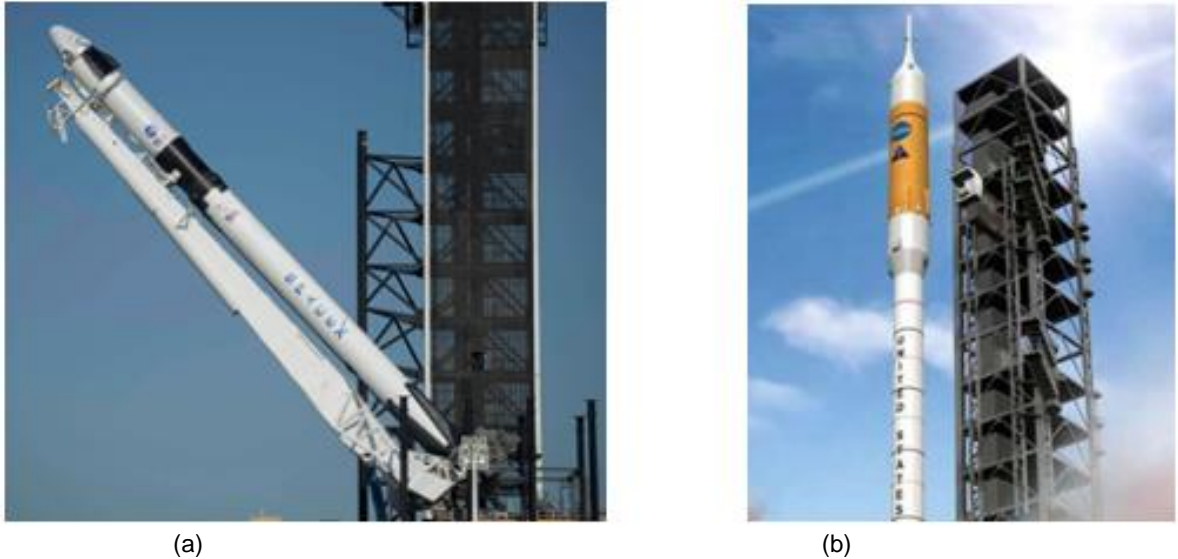


Figura 1.4. Vehículos de lanzamiento (a) Falcon 9, de la empresa Space X y (b) Ares 1 de la NASA.

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de Al-Li de tercera generación, son consecuencia directa de la presencia de partículas precipitadas en su microestructura. Esto ocurre en la mayoría de las aleaciones de aluminio para aplicaciones en aeronáutica. Para mejorar sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión es importante poder optimizar el proceso de la precipitación en estas aleaciones. Esto se logra a cabo a través de la incorporación controlada de microaleaciones, como por ejemplo Mg, Zr, Ag y Zn, y en el control del tratamiento termomecánico [20-27].

Durante un tratamiento térmico en las aleaciones, se busca el mejoramiento en sus propiedades mecánicas (resistencia, ductilidad, tenacidad a la fractura) y una mejora en su resistencia a la corrosión. Se puede presentar corrosión localizada a como consecuencia de las fases reactivas precipitadas en el interior de la matriz y en las regiones del límite de grano. En investigaciones previas se ha investigado la aleación AA2099-T83 en contacto con una solución de NaCl al 3.5%, en donde se presentaron dos tipos de corrosión localizada, uno se debió a la distribución de partículas constituyentes de la aleación, y la segunda está relacionada directamente con la distribución de los granos [28,29]. Durante el proceso de precipitación en las aleaciones Al-Li, se ha reconocido que el precipitado  $T1(Al_2CuLi)$  es la fase que predomina y se considera que es el principal precipitado de endurecimiento. Estos precipitados se desarrollan durante el proceso de envejecimiento artificial a temperaturas entre 120 y 200°C.

Dependiendo de los tratamientos térmicos a que son sometidas las aleaciones Al-Li, se van desarrollando distintas precipitaciones con potenciales electroquímicos diferentes, con respecto a la matriz, de manera que, el acoplamiento matriz-precipitado conduce a un fenómeno conocido como acoplamiento galvánico, en consecuencia se desarrolla una alta susceptibilidad a la corrosión intergranular. En la susceptibilidad a la corrosión influyen también las condiciones o medios de exposición, puesto que algunas estructuras de las aeronaves están expuestas de manera cíclica a ambientes corrosivos y a altas temperaturas ya sea en condiciones estáticas o de servicio[30]. Se ha investigado el comportamiento de corrosión de  $T1$  y  $\theta'$ (Al<sub>2</sub>Cu) a granel en solución de NaCl. Estos estudios han mostrado que la fase  $\theta'$  contiene Cu elemental inactivo, lo que hace que el potencial de la fase sea más positivo que el de la matriz, actuando como cátodo durante el proceso de corrosión y, por tanto, provoca la disolución anódica de la matriz cercana [30]. La fase  $T1$  tiene un potencial de corrosión negativo mayor que el de la matriz y por tanto se polariza anódicamente por la matriz circundante. En aleaciones Al-Li de tercera generación, el comportamiento en corrosión está controlado principalmente por la distribución y densidad numérica de los precipitados  $T1$  [31]. Se ha investigado también la relación entre la distribución de precipitados  $T1$  y el comportamiento electroquímico de la aleación Al-Li AA2050 [32]. Se descubrió que la diferencia entre los potenciales de corrosión en las regiones intra-granulares e intergranulares se reducía al aumentar la precipitación  $T1$  en los granos. Además, la aleación se volvió progresivamente más susceptible a la corrosión intragranular, que es menos perjudicial, al optimizar el proceso termomecánico. Henon y Roualult [33] encontraron que la aleación 2050 es sensible a la corrosión intergranular en condiciones de sub-envejecimiento y sobre-envejecimiento, mientras el envejecimiento máximo exhibe inmunidad a la corrosión inter-granular. Jiang y colaboradores [34] investigaron el comportamiento de corrosión de una aleación de Al-Cu-Li midiendo las profundidades promedio y máxima de corrosión inter-granular a varias temperaturas de envejecimiento y encontraron que la profundidad aumentaba con el tiempo de envejecimiento. Todas las investigaciones mencionadas atribuyeron el comportamiento en corrosión de estas aleaciones a la distribución de precipitados  $T1$ , tanto en el interior del grano como en el límite de grano.

Se ha investigado también la influencia de tratamientos termomecánicos sobre el desarrollo de corrosión localizada severa en una aleación Al-Li AA2099 [21], observando que la aleación, en condición T8, presentó mayor susceptibilidad a la corrosión localizada severa, comparada con las condiciones de tratamiento térmico en solución, T3 y T6. Este comportamiento fue asociado con la deformación plástica localizada producida durante el trabajo en frío previo al envejecimiento y la precipitación heterogénea de la fase  $T1$  durante el envejecimiento artificial. Se reportó también que la aleación, con tratamiento térmico en solución, y en condición T3 presentó una morfología de corrosión cristalográfica, mientras

que la aleación en condiciones T6 y T8 exhibió un ataque selectivo de los límites de grano y del interior del grano. Bo Jiang y colaboradores [35] investigaron el comportamiento en corrosión de una aleación Al-Cu-Li en función del tiempo de envejecimiento, observando principalmente una maximización de la precipitación de  $T1$  anódico después de envejecer 104h, equilibrando la diferencia de potencial entre el límite de grano y el interior del grano. Este equilibrio dio como resultado una menor susceptibilidad a la corrosión intergranular.

En la figura 1.5 se presenta una ilustración esquemática de la microestructura que podría observarse en una aleación Al-Li de tercera generación, tomada de Ali Abd El-Aty y Yong Xu [17]. En esta figura se resumen las diferentes fases de fortalecimiento existentes en aleaciones Al-Li de tercera generación.

Las grandes necesidades en el sector aeronáutico generan un gran esfuerzo hacia la producción de aeronaves con costos operativos reducidos, es decir, vida útil prolongada, mejor eficiencia de combustible, mayor carga útil y rango de vuelo. Desde esta perspectiva, el desarrollo de nuevos materiales con características mejoradas es uno de los factores clave; los principales objetivos son la reducción de peso y la prolongación de la vida útil de los componentes y estructuras de las aeronaves. Además de reducir el peso, los materiales avanzados deben garantizar un mejor comportamiento frente a la fatiga y el desgaste, tolerancia al daño y resistencia a la corrosión.

En la última década se ha dedicado mucho trabajo de investigación a materiales para aplicaciones aeronáuticas y se han obtenido resultados relevantes en la preparación de aleaciones metálicas estructurales y de motores con propiedades optimizadas. La elección del material depende del tipo de componente, debido a condiciones específicas de tensión, límites geométricos, entorno, producción y mantenimiento.

La fibra de carbono ha estado logrando sustituir parcialmente el uso de las aleaciones de aluminio en aeronáutica debido a sus buenas propiedades mecánicas y de baja densidad, pero presentan como desventaja un alto costo de fabricación y, una vez que se daña, es complicada la reparación [1-4]. El principal inconveniente que presentan las aleaciones de aluminio tradicionales es su comportamiento anisotrópico ante los esfuerzos a que son sometidas las aeronaves y el daño que se va presentando debido a la corrosión que se genera por ambientes corrosivos variados. El proceso de corrosión es uno de los principales problemas a los que se enfrenta la industria aeronáutica ya que impacta principalmente en el deterioro de los metales disminuyendo la vida útil de las aeronaves. Los ambientes que más influyen en los diferentes tipos de corrosión son los medios ácidos, con alto contenido de cloruros, etc. [6,7]. En los últimos años se han estado desarrollado las aleaciones Al-Li que han beneficiado las propiedades

mecánicas y mejoras a la corrosión, estas aleaciones están compitiendo con las aleaciones de la serie 2XXX convencionales [30].

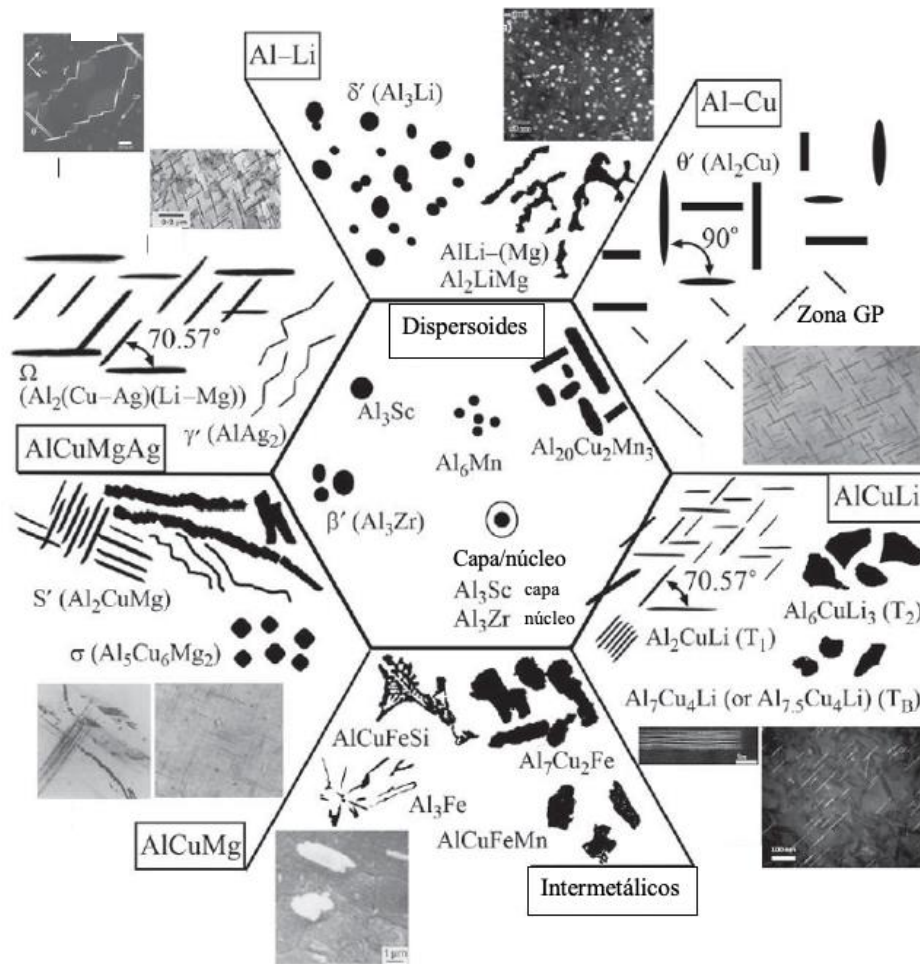


Figura 1.5. Ilustración esquemática de la compleja microestructura presente en aleaciones Al-Li de tercera generación [17, 18].

Un adecuado conocimiento acerca de los tratamientos termomecánicos aplicados a las aleaciones Al-Li y su relación con la morfología de la microestructura y los precipitados generados, permitirá mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de las aleaciones obtenidas [31]. De esta manera podrán desarrollarse aleaciones Al-Li de alto rendimiento para aplicaciones en aeronáutica. En este trabajo se evaluó el desempeño en corrosión de dos aleaciones Al-Li a saber;

AA2099 y AA2055, así como de una aleación Al-Cu convencional, la AA2024, sometidas previamente a diferentes condiciones de tratamiento térmico, con el propósito de relacionar la susceptibilidad a la corrosión y resistencia mecánica de cada una de las aleaciones con el tratamiento térmico a que fueron sometidas. Se explicarán los resultados obtenidos en función de la microestructura de la aleación y de los precipitados desarrollados durante los tratamientos térmicos.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permitieron obtener un mayor entendimiento acerca del desarrollo de fases de endurecimiento en las aleaciones en estudio, así como su desempeño en corrosión resultante. Esto podrá servir como base para posteriores estudios encaminados a optimizar las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Li.

## 1.1 Hipótesis

Con el empleo de la técnica de ruido electroquímico para caracterizar la aleaciones AA2099, AA2055 y AA2024, sometidas a diferentes tratamientos térmicos e inmersas en diferentes medios ácidos, se determinarán los parámetros óptimos que permiten obtener una mayor resistencia a la corrosión y mejores propiedades mecánicas de las aleaciones.

## 1.2 Objetivo general

Determinar la influencia de los tratamientos térmicos sobre la susceptibilidad a los procesos de corrosión, y su mecanismo de propagación, en aleaciones de aluminio de grado aeronáutico.

## 1.3 Objetivos específicos

- Determinar la composición química de aleaciones de Al-Li AA2099, AA2055 y AA2024 por Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX).
- Obtener por Microscopia óptica (MO) la microestructura de las aleaciones en estudio empleando la técnica de metalografía.
- Caracterización de las aleaciones en estudio, por medio de Microscopia electrónica de Barrido (MEB) y análisis elemental por Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) para identificar la composición de precipitados presentes y de la matriz del material.
- Someter las aleaciones en estudio a tratamientos térmicos para alcanzar las condiciones T0, T6 y T8.
- Caracterizar las aleaciones en estudio por la técnica de ruido electroquímico con el fin de determinar su cinética y mecanismo de corrosión.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Aluminio AA2099, AA2055 y AA2024 en presencia de soluciones acidas (NaCl, HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.)



## 2. Marco teórico

En general, las aeronaves comerciales y militares comparten la forma del fuselaje y la denominación de los componentes principales, aunque hay diferencias en tamaño, geometría y propiedades estructurales para cumplir con requisitos operativos específicos. Las partes estructurales principales son el fuselaje, las alas, el tren de aterrizaje y las superficies de control.

En términos generales, los componentes que, al fallar, pondrían en peligro la seguridad de toda la aeronave se denominan estructuras primarias (fuselaje, las alas, el empenaje y los trenes de aterrizaje), siendo estructuras secundarias todas las demás. Para algunas de las estructuras primarias, las aleaciones de aluminio representan una excelente opción [17].

### 2.1 El aluminio y sus aleaciones

El aluminio se ha utilizado desde el inicio de la aviación moderna. La producción masiva de aviones durante la Primera Guerra Mundial creó las condiciones para el desarrollo y uso de aleaciones ligeras en estructuras aeronáuticas. Las densidades de las aleaciones de aluminio siguen siendo aceptables, incluso considerando su efecto sobre las propiedades estructurales específicas. En 1845 se determinó su peso específico, estableciéndolo como un metal de baja densidad. Las aleaciones de aluminio son materiales estratégicos para la industria aeronáutica y aeroespacial [36-38]. El aluminio, con número atómico 13 y con una red cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) es uno de los elementos más abundantes de la naturaleza. A lo largo de más de cien años se han aprovechado sus propiedades, adaptándolo en muy variadas aplicaciones. De los materiales metálicos que se utilizan estructuralmente, las aleaciones de aluminio ocupan el segundo lugar, después de los aceros.

#### 2.1.1. Propiedades mecánicas y metalúrgicas del aluminio

El aluminio tiene una densidad de  $2.7 \text{ gcm}^{-3}$  que es aproximadamente una tercera parte de la del acero. Su baja densidad y la alta resistencia de algunas aleaciones de aluminio, comparable a la de algunos aceros para estructuras, permite su uso en la construcción de estructuras ligeras y con alta resistencia, particularmente con muchas ventajas en aeronáutica y vehículos espaciales. La superficie expuesta del aluminio se combina con el oxígeno del aire para formar una película de óxido de aluminio (inerte), de solo unas diez millonésimas de pulgada de espesor de carácter protector. La película de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) no se desprende por lo cual protege al total de su superficie a la posterior oxidación.

Aleado y tratado de manera adecuada, el aluminio puede mejorar la resistencia a la corrosión por agua, sal, y otros medios. Las superficies de Al son altamente reflectantes, y la reflexión de Al pulido, sobre un amplio rango de longitudes de onda, lo hace muy adecuado para una amplia variedad de objetos decorativos. Tiene también una excelente conductividad eléctrica, aproximadamente el doble que la del cobre, debido a esta propiedad con frecuencia se le selecciona en las líneas de alta tensión, pues sus propiedades de conductividad y resistencia mecánica son ideales para estos fines. La conductividad térmica de las aleaciones de Al, aproximadamente 50 a 60% que la del cobre, es ventajosa en intercambiadores de calor, evaporadores, aparatos de calefacción eléctricos, radiadores, etc.

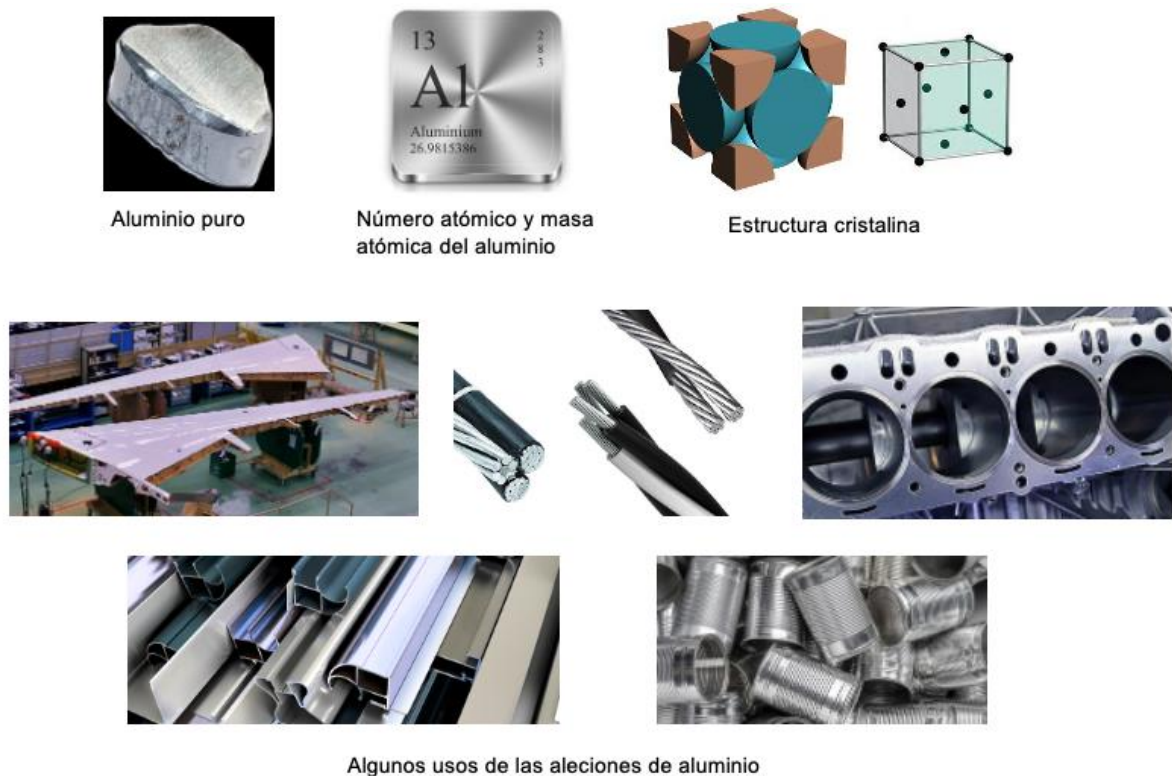


Figura 2. 1. Algunas características y usos del aluminio.

El aluminio y sus aleaciones presentan también la ventaja de la variedad de productos que con él se pueden fabricar. Puede aparecer en diferentes formas como laminados en chapas, planchas y hojas. También en forma de barras, hilos, productos en forma de tubos o extrusión en diferentes formas y forjados. No es ferromagnético, propiedad muy importante en la industria eléctrica y la electrónica [36]. En la figura 2.1 se resumen algunas características y uso del Al y sus aleaciones.

### **2.1.2. Aleaciones de aluminio**

Una gran cantidad de aleaciones de Al han sido diseñadas para cumplir con requerimientos específicos. Las aleaciones de aluminio más comunes están reguladas por normas nacionales e internacionales en las que se especifican sus propiedades mecánicas y sus composiciones. Las aleaciones comprendidas en estas normas se clasifican en dos grupos: aleaciones para forja y aleaciones para fundición. Estos grupos presentan grandes diferencias entre sus composiciones y microestructuras.

Las aleaciones en las que se enfoca este trabajo corresponden a las aleaciones para forja. Los productos forjados incluyen extrusiones, láminas, piezas forjadas, placas, estampados y alambres. En cuanto a aplicaciones en aeronáutica de las aleaciones forjadas, la piel del fuselaje puede estar hecha de láminas y placas con espesores que van desde 1 a 10mm. Los mayores espesores se pueden encontrar en mamparos, largueros de ala y otras partes estructurales. Las aleaciones forjadas de Al se pueden dividir, a su vez en dos subgrupos principales: aleaciones tratables térmicamente y no tratables. Los tratamientos térmicos de las aleaciones de Al se utilizan para mejorar dos propiedades principales: la dureza y la resistencia mecánica. Esto se logra mediante el endurecimiento por precipitación. Otros efectos de los tratamientos termo mecánicos como el endurecimiento por deformación contribuyen a las características generales de las aleaciones. El endurecimiento por trabajado es el principal proceso de refuerzo para las aleaciones no tratables.

Existen más de trescientas aleaciones forjadas registradas, y otras en desarrollo. Las aleaciones de Al se agrupan en series diferentes, cada una de estas series se designan, según su composición y de acuerdo con el Sistema Internacional de Designación de Aleaciones, IADS, por sus siglas en inglés, introducido en 1970. La clasificación de estas aleaciones de Al se presenta en la tabla 2.1. Con excepción de la serie 1XXX, la codificación internacional se refiere esencialmente al elemento de aleación principal de estas aleaciones (Figura 2.1). La segunda cifra indica el grado de desarrollo de una aleación específica e, indirectamente la edad de la aleación. Por ejemplo, la aleación AA2124 se desarrolló posterior a la aleación AA2024. Sin embargo, ambas aleaciones tienen una composición similar [20, 36-38].

Tabla 2. 1. Designación para aleaciones de aluminio forjadas, de acuerdo con IADS.

Serie	Datos acerca de su composición	Tratamiento térmico
1XXX	Aluminio. CP: Comercialmente puro con un grado de pureza superior al 99%	No tratable
2XXX	Cobre como elemento de aleación principal. Otros elementos pueden estar presentes (en particular Mg)	Tratable
3XXX	Manganeso como principal elemento de aleación	No tratable
4XXX	Silicio como elemento de aleación principal	Generalmente no tratable. Existen algunas excepciones (por ejemplo, 4032)
5XXX	Magnesio como elemento de aleación principal	No tratable
6XXX	Magnesio y silicio como elementos de aleación principal	Tratable
7XXX	Zinc como elemento de aleación principal. Otros elementos pueden estar presentes, como Cr, Cu, Mg y Zr.	Tratable
8XXX	Aleaciones en las que están presentes elementos como el litio y el estaño.	Tanto tratable (p. ej., 8090) como no tratable
9XXX	Reservado para uso futuro	

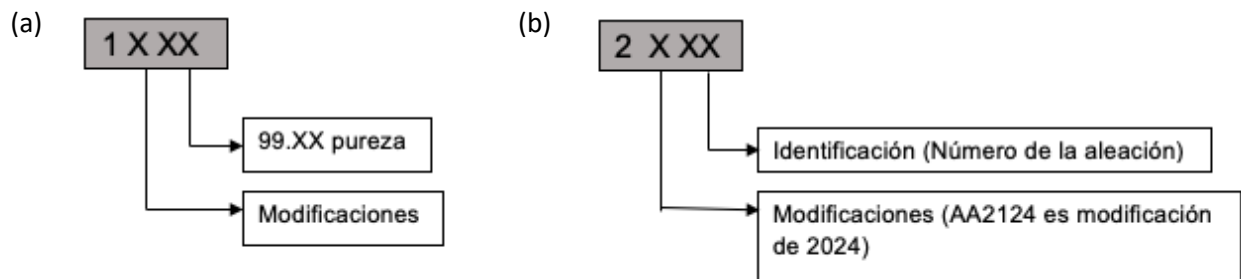


Figura 2. 2. Nombre en clave de aleación de aluminio forjada. La designación (a) solo es válida para aleaciones 1XXX. La designación (b) para el resto de las aleaciones de aluminio [20].

Las aleaciones pertenecientes a las series 1XXX, 3XXX, 4XXX y 5XXX no son tratables térmicamente, lo que significa que los tratamientos térmicos no pueden inducir cambios estructurales en la aleación. Las propiedades relevantes son sustancialmente insensibles al proceso de tratamiento térmico de la aleación. No se utilizan especialmente en estructuras aeronáuticas.

Las aleaciones de Al tratables térmicamente son particularmente interesantes en aplicaciones aeroespaciales. Se pueden impartir diferentes combinaciones de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión a una misma aleación gracias a los tratamientos térmicos adecuados. Los cambios inducidos en aleaciones tratables térmicamente se basan en la formación en estado sólido de precipitados estables o metaestables. Los tratamientos térmicos suelen ser una combinación de una etapa de solución y enfriamiento, seguidos de un envejecimiento natural o artificial. Considerando el papel que pueden tener los defectos relevantes en la precipitación de estado sólido, el trabajo en frío es otro aspecto involucrado en el tratamiento **[36-38]**.

Cuando la aleación se ha sometido a un proceso de envejecimiento o a un tratamiento termo mecánico, se define la condición en que se encuentra el material. Se utiliza una serie de dígitos que se agregan a su designación de serie. La tabla 2.2 resume las designaciones de tratamientos termo mecánicos más comunes. Esta denominación utilizada desde 1948 y actualizada a lo largo de los años, pretende asignar a cualquier producto de aleación tratable térmicamente la información sobre el tratamiento térmico utilizado para establecer sus propiedades **[38]**.

En particular los tratamientos T comienzan con la solución de la aleación. El enfriamiento posterior tiene como objetivo congelar a temperatura ambiente una solución sólida super-saturada. Los principales parámetros del tratamiento son la temperatura de solución y la velocidad de enfriamiento para posteriormente producirse la precipitación, inducida por el envejecimiento artificial o natural. El envejecimiento natural se produce espontáneamente a temperatura ambiente **[20,38]**.

Los tratamientos descritos en la tabla 2.2 pueden ser más complejos introduciendo pasos adicionales para aliviar la tensión acumulada en la pieza de aleación. Estas variantes agregan dos dígitos que son específicos de cada producto, como se presenta en la tabla 2.3.

Tabla 2. 2. Designación para las principales condiciones de tratamiento térmico para aleaciones de aluminio [38].

<b>F</b>	Estado bruto. Material tal como sale del proceso de fabricación.
<b>O</b>	Recocido.
<b>W</b>	Tratada térmicamente. Después de recibir un tratamiento térmico quedan con una estructura inestable y sufren envejecimiento natural.
<b>H</b>	Estado de acritud. Endurecimiento por deformación.
<b>T</b>	Materiales que han sido endurecidos por tratamiento térmico con o sin endurecimiento por deformación posterior.
<b>T1</b>	Enfriado desde un proceso de fabricación a alta temperatura y envejecido de forma natural.
<b>T2</b>	Enfriado desde un proceso de fabricación realizado a alta temperatura, trabajo en frío y envejecimiento de forma natural.
<b>T3</b>	Solución tratada térmicamente, trabajada en frío y envejecida a temperatura ambiente hasta alcanzar una condición estable.
<b>T4</b>	Solución tratada térmicamente y envejecida a temperatura ambiente hasta alcanzar una condición estable.
<b>T5</b>	Enfriado desde un proceso de fabricación a alta temperatura y envejecido artificialmente.
<b>T6</b>	Solución tratada térmicamente y envejecida artificialmente
<b>T7</b>	Solución tratada térmicamente y sobre envejecida para su completa estabilización.
<b>T8</b>	Térmicamente tratado por disolución, trabajado en frío y envejecida artificialmente.
<b>T9</b>	Solución tratada térmicamente, envejecida artificialmente y trabajado en frío.
<b>T10</b>	Enfriado desde un proceso de fabricación a alta temperatura, trabajado en frío y envejecido artificialmente hasta una condición estable.

Tabla 2. 3. Dígitos adicionales para tratamientos térmicos de alivio de tensiones en productos de aleación de aluminio tratado térmicamente [38].

Dígitos adicionales para tratamiento T	Tipo de producto forjado	Proceso de alivio de tensiones	Conjunto permanente
TX51 <sup>a</sup>	Lámina	Expansión	1.5 - 3.0%
TX51 <sup>a</sup>	Laminados, barras y varillas trabajadas en frío	Expansión	1.0 - 3.0%
TX51 <sup>a</sup>	Troqueles o anillos forjados y anillos laminados	Expansión	1.0 - 5.0%
TX510 <sup>a</sup>	Barras, perfiles, varillas y tubos extruidos	Expansión	1.2 - 3.0%
TX510 <sup>a</sup>	Tubos estirados	Expansión	0.5 - 3.0%
TX511 <sup>b</sup>	Barras, perfiles, varillas y tubos extruidos	Expansión	1.0 - 3.0%
TX511 <sup>b</sup>	Tubos estirados	Expansión	0.5 - 3.0%
TX52	Todos los productos	Compresión	1.0 - 5.0%

<sup>a</sup> Sin enderezado adicional después de la expansión

<sup>b</sup> Enderezado menor después del estiramiento. Esto puede ser requerido por limitaciones de tolerancia.

Por ejemplo:

**T351:** Tratamiento térmico de solución, estiramiento de forma controlada para disminuir tensiones. El metal no adquiere ningún enderezamiento adicional tras el estiramiento. Se utiliza en chapas, varillas y barras laminadas o terminadas en frío, forjados a estampa o en prensa de productos anulares y anillos laminados sin soldadura.

La precipitación en estado sólido es la transformación de fase que se considera para el endurecimiento de las aleaciones de Al tratables térmicamente [38]. Los fundamentos de la precipitación

del estado sólido en aleaciones de aluminio endurecibles se explican en términos del sistema binario Al-Cu (figura 2.3).

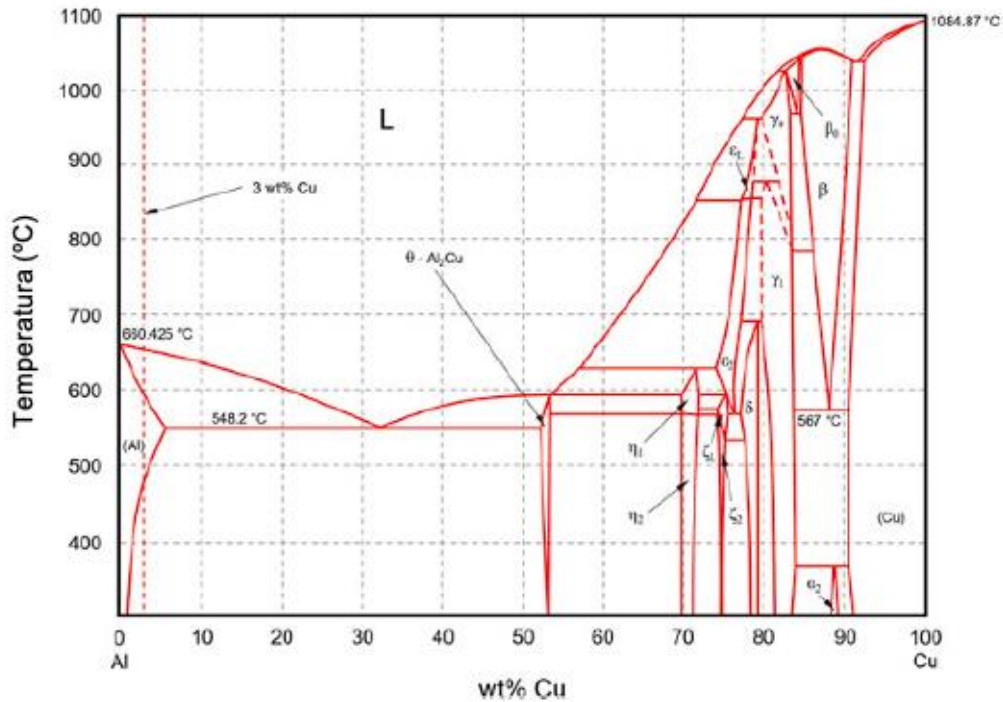


Figura 2. 3. Diagrama de fase Al-Cu [20].

Por razones tecnológicas la composición de la aleación no supera el límite de solubilidad del cobre en aluminio; por lo tanto, la región rica en aluminio es la parte interesante del diagrama de fase (figura 2.4).

La disolución del Cu en la red cristalina de Al resulta en una aleación monofásica, la fase  $\alpha$  en el diagrama de fase de la figura 2.4. El enfriamiento congela la aleación sobresaturada a temperatura ambiente y, con el envejecimiento posterior, a temperatura ambiente (envejecimiento natural) o a temperatura mayor (envejecimiento artificial), se alcanzan las condiciones que se buscan, de acuerdo con requisitos de aplicaciones específicas. El compuesto intermetálico  $\theta$ (Al<sub>2</sub>Cu) presente en el diagrama de fases se observa de manera típica en condiciones de sobre envejecimiento. En otras aleaciones de Al tratables térmicamente se formarán fases de equilibrio similares con diferentes composiciones tabla 2.4. Inclusive, se podrán formar estructuras metaestables importantes. Estas estructuras, que no aparecen en el diagrama de fases, son muy importantes en lo que se refiere a las propiedades de la aleación [11,20].



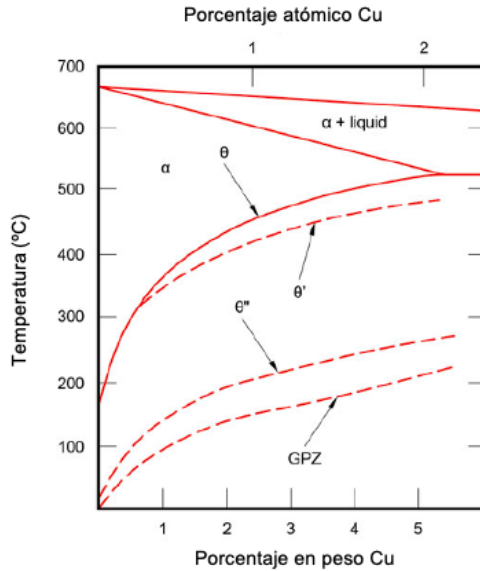


Figura 2. 4. Parte del diagrama de fase binario Al-Cu. Se muestra el precipitado estable  $\theta$  -  $\text{Al}_2\text{Cu}$  y los precipitados metaestables  $\theta'$ ,  $\theta''$  y GPZ [20].

Es posible predecir la condición de tratamiento térmico por medio de curvas de tiempo-temperatura-transformación (diagramas TTT), una vez seleccionados los parámetros principales del tratamiento (velocidad de enfriamiento, temperatura de envejecimiento y tiempo). En la figura 2.5 se muestran dos posibilidades para obtener zonas Guinier-Preston (GPZ). Las zonas de GPZ son fases coherentes que se generan durante el tratamiento térmico de envejecimiento. Fueron observadas por primera vez por Guinier y Preston a principios de la década de 1950 y, la resistencia de las aleaciones de Al-Cu depende de la precipitación de estas fases. Bagaryatsky propuso una secuencia de precipitación de cuatro etapas para el proceso de las aleaciones Al-Cu-Mg por lo que también se les conoce como zonas Guinier-Preston-Bagaryatsky. La primera etapa consiste en enfriar la aleación directamente en el campo GPZ relevante (trayectoria de enfriamiento 1). La segunda posibilidad consiste en enfriar la aleación a una velocidad lo suficientemente alta (templado) como para no cortar las GPZ directamente desde la temperatura de solución, para después comenzar un proceso de envejecimiento, tratamiento a temperatura constante, hasta que se complete la transformación (trayectoria 2).

Tabla 2. 4. Precipitación en estado sólido de algunos sistemas de aleación [20,36-38].

Metal base	Aleación	Secuencia de precipitación
Al	Al - Ag	GPZ (esferas) $\rightarrow$ $\gamma'$ (placas) $\rightarrow$ $\gamma$ ( $\text{Ag}_2\text{Al}$ )
	Al - Cu	GPZ (discos) $\rightarrow$ $\theta''$ (discos) $\rightarrow$ $\theta'$ (placas) $\rightarrow$ $\theta$ ( $\text{CuAl}_2$ )
	Al - Cu- Mg	GPZ (varillas) $\rightarrow$ $S'$ (laths) $\rightarrow$ $S$ ( $\text{CuMgAl}_2$ , laths)
	Al - Zn - Mg	GPZ (esferas) $\rightarrow$ $\eta'$ (placas) $\rightarrow$ $\eta$ ( $\text{MgZn}_2$ , placas o varillas)
	Al - Mg - Si	GPZ (varillas) $\rightarrow$ $\beta'$ (varillas) $\rightarrow$ $\beta$ ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ , placas)

Es posible inducir la precipitación de otras fases. Los distintos precipitados pueden presentar diferentes estructuras cristalógicas que inducen diferentes tipos de interfaces con respecto a la matriz de Al presente: coherente, semicoherente o completamente incoherente [20,36,37].

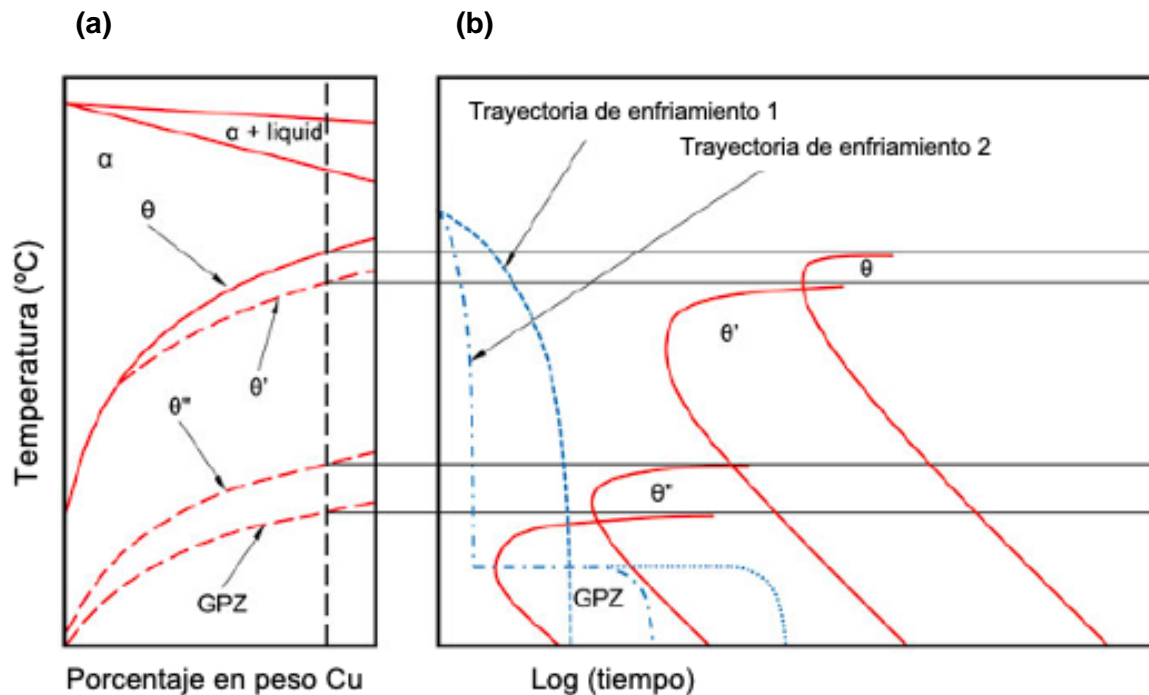


Figura 2. 5. Diagrama de fase binario Al-Cu. (a) Se muestra el precipitado estable  $q$ , los precipitados metaestables  $q'$ ,  $q''$  y GPZ, y el (b) diagrama TTT relacionado con diferentes trayectorias de enfriamiento [20].

### 2.1.3 Aleaciones aluminio-cobre (Al-Cu).

Las aleaciones de Al más empleadas en la industria aeronáutica y aeroespacial son las pertenecientes a las series 2XXX y 7XXX. En el caso de las aleaciones de la serie 2XXX el Cu es el elemento de aleación principal, el Mg es segunda adición. A estas aleaciones se les aplica un tratamiento de solubilización para mejorar sus propiedades, que pueden considerarse similares e incluso superiores a las de un acero de bajo carbono. También se les envejece artificialmente para mejorar su límite elástico, aun cuando lleve asociadas pérdidas en la elongación.

El comportamiento ante la corrosión de las aleaciones de Al la serie 2XXX no es tan bueno como la mayoría de las aleaciones de Al y, bajo ciertas condiciones manifiestan una susceptibilidad a la corrosión intergranular elevada. Cuando tales aleaciones se producen en forma de chapa o laminado, con frecuencia son revestidas con Al de alta pureza o con una aleación perteneciente a la serie 6XXX (Al-Mg-Si) que proporciona una protección galvánica al material base. A este revestimiento se le llama plaquado y mejora la resistencia a la corrosión en materiales que, con buenas características mecánicas manifiestan una susceptibilidad al ataque elevada.

Las aleaciones que pertenecen a esta serie son particularmente apropiadas para la fabricación de materiales que requieren una alta relación entre resistencia y peso a temperaturas superiores a los 150°C. Es por esto que se utilizan para la fabricación de sistemas de suspensión, en las llantas de los aviones, en el fuselaje y el recubrimiento de las alas [20,36-38]. De las aleaciones de la serie 2XXX, la AA2024 es muy utilizada en aeronáutica. Su composición típica de muestra en la tabla 2.5.

Tabla 2. 5. Composición típica de una aleación de aluminio AA2024 [36-38].

	Al	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn
<b>AA2024</b>	bal.	3.8-4-9	1.2-1.8	0.30-0.9	0.50	0.50	0.25

Debido a las condiciones de carga, cada componente del fuselaje requiere diferentes propiedades del material para un diseño óptimo y confiable. Por ejemplo, el fuselaje está sujeto a la presión de la cabina (tensión) y cargas de cizallamiento, los largueros longitudinales están expuestos a la tensión longitudinal y cargas de compresión debido a la flexión, etc.

La aleación AA2024-T3, ha sido una de las aleaciones más utilizadas en la construcción de fuselajes, se utiliza actualmente en el fuselaje de aviones, los paneles de alas de las aeronaves, puerta,

piso y otros componentes aeronáuticos (figura 2.6) [39]. Tiene un límite elástico moderado, elevada resistencia al crecimiento de grietas por fatiga y elevada tenacidad a la fractura. Sus buenas propiedades de resistencia mecánica dependen de la precipitación de fases coherentes que se desarrollan durante tratamientos térmicos de envejecimiento. El desarrollo de precipitados es influenciado por la adición de elementos de aleación y deformación plástica del material. La relación Cu/Mg afecta el comportamiento de precipitación, de tal manera que se ha observado que para relaciones superiores a 8, las aleaciones Al-Cu-Mg se fortalecen mediante la precipitación de la fase  $\theta$ (Al<sub>2</sub>Cu). Para relaciones entre 4 y 8, las fases  $\theta$  y  $S$  (Al<sub>2</sub>CuMg) constituyen las principales fases de fortalecimiento. Se ha observado también que para estos sistemas con una baja relación Cu/Mg (1.5 – 4), la fase de fortalecimiento  $S$  es la más efectiva [16,40,41]. También, se ha estudiado el efecto del porcentaje de deformación sobre el comportamiento de precipitación de los sistemas Al-Cu-Mg. Se ha reportado que la combinación de un tratamiento térmico de solución seguido de laminación a temperatura ambiente (40% aproximadamente) y envejecimiento a 175°C durante 7h desarrolla en el material altos valores de resistencia debido a la alta densidad de precipitados de tamaño nanométrico  $S'$  y dislocaciones [42].



Figura 2. 6. Usos de la aleación AA2024 en la industria aeronáutica.

Por otra parte, las fases intermetálicas resultantes de Cu y Mg pueden actuar como sitios anódicos para reducir la resistencia a la corrosión de la aleación [43]. Se ha estudiado la adición de elementos como Sn, In, Cd y Ag para mejorar las propiedades mecánicas de estas aleaciones Al-Cu al refinar la microestructura y el tamaño de grano. Se ha observado que el límite elástico, la resistencia máxima a la tracción y el valor de dureza de la aleación a base de Al-Cu-Mg aumentan con el contenido de Sn [43]. Se puede obtener una mejora adicional de las propiedades mecánicas en las aleaciones Al-Cu controlando las impurezas como Fe y Si [43, 44]. La aleación AA2024 tiene una excelente tolerancia al daño y alta resistencia a la propagación de grietas por fatiga en condiciones de envejecimiento T3, de manera que sigue siendo un importante material estructural de aeronaves. Gracias a las mejoras en el control y procesamiento de la composición se han producido continuamente nuevas aleaciones [44].

#### **2.1.4. Aleaciones Al-Li de tercera generación**

Las aleaciones de Al-Li de alto rendimiento han atraído mucho interés debido a su densidad relativamente baja, alta resistencia y rigidez específicas, así como una buena tolerancia al daño.

Hay tres etapas principales de desarrollo de las aleaciones Al-Li. Las aleaciones de primera generación se desarrollaron durante diez años, alrededor de 1960. Se demostró el potencial de estos materiales y surgieron aspectos críticos de su procesamiento. Las aleaciones de Al-Li de segunda generación presentaban un contenido de Li mayor o igual al 2% en peso. El desarrollo de la tercera generación se inició a fines de la década de 1980 como una necesidad de diseñar una aleación de Al soldable de baja densidad para tanques criogénicos y otros componentes de vehículo aeroespaciales. En la tabla 2.6 se muestra el contenido de Li y la densidad de algunas aleaciones de Al-Li de tercera generación [6,20,38].

Las aleaciones de Al-Li de tercera generación, aunque relativamente más pesadas por las concentraciones más pequeñas de litio, exhiben el equilibrio correcto entre trabajabilidad y desempeño en servicio. Las aleaciones Al-Li más recientes, caracterizadas por la presencia constante de Cu, han sido apropiadas para aplicaciones de alta resistencia y tolerancia al daño en estructuras de aeronaves, exhibiendo incluso buena resistencia a la corrosión. Estas aleaciones representan un importante avance en el desarrollo de aleaciones ligeras. Varias aleaciones Al-Li alcanzan propiedades similares o mejores que las aleaciones tradicionales 2XXX y 7XXX, de las cuales representan excelentes candidatos para la sustitución.

Las aleaciones Al-Li pueden endurecerse por envejecimiento, el Cu se usa en combinación con el Li para formar  $T1(Al_2CuLi)$  y mejorar las propiedades mecánicas. Dependiendo de las adiciones de elementos de aleación, el Li puede formar la fase coherente  $Al_3Li$  ( $\delta'$ ), que puede ser una importante fase de fortalecimiento durante el envejecimiento. Dependiendo de la relación Cu: Li, las adiciones de Cu pueden formar  $Al_2Cu$  ( $\theta'$ ) o  $Al_2CuLi$  ( $T1$ ) donde  $T1$  es la fase de fortalecimiento más importante. La precipitación durante el envejecimiento puede ser muy compleja con muchas fases formándose en competencia entre sí. Algunas aleaciones de tercera generación contienen Zn para mejorar la resistencia a la corrosión, ya que, al estar en solución sólida dentro de los granos, cambia el potencial de picaduras de la matriz y disminuye la diferencia de potencial electroquímico entre el límite de grano y la matriz, mejorando de esta manera las propiedades de corrosión estática y dinámica [4,6,20].

Tabla 2. 6. Designación, contenido de Li y densidad de algunas aleaciones Al-Li de tercera generación [20,38].

Aleación	Generación	Porcentaje en peso de Li	Densidad ( $gcm^{-3}$ )	Productora (años de presentación)
2195	(Li $\leq$ 2%)	1.00	2.71	Lockheed Martin Corporation/Reynolds (1992)
2196		1.75	2.63	Lockheed Martin Corporation/Reynolds/McCook Metals (2000)
2297		1.40	2.65	Lockheed Martin Corporation/Reynolds (1997)
2397		1.40	2.65	Alcoa (1993)
2098		1.05	2.70	McCook Metals (2000)
2198		1.00	2.69	Reynolds/McCook Metals/Alcan (2005)
2099		1.80	2.63	Alcoa (2003)
2199		1.60	2.64	Alcoa (2005)
2050		1.00	2.70	Pechiney/Alcan (2004)
2296		1.60	2.63	Constellium Alcan (2010)
2060		0.75	2.72	Alcoa (2011)
2055		1.15	2.70	Alcoa (2011)
2065		1.20	2.70	Constellium (2012)
2079		1.50	2.64	Constellium (2012)

La aleación AA2055, perteneciente a la tercera generación de aleaciones Al-Li contiene una cantidad considerable de Li, Zn, Mg y Ag. La adición de Li es clave al contribuir en la reducción de la densidad como en el aumento del módulo elástico [45]. El contenido, relativamente alto de Li (1.0 - 1.3% peso) y Cu (3.2 - 4.2 % peso) genera en la aleación una rigidez y resistencia específicas relativamente altas [45,46]. La adición de Zn (0.3 - 0.7%) ayuda a reducir la diferencia de potencial entre los límites de grano y la matriz adyacente, así como también a mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación [47]. Al igual que otras aleaciones Al-Li de tercera generación, la AA2055 tiene un precipitado complejo que incluye GPI, GPII,  $\theta'$ ,  $\delta'$ , T1, TB y otros, según la composición de la aleación y el procesamiento termo-mecánico [48]. Promover precipitación uniforme de la fase T1 en la matriz de la aleación siempre ha sido un tema de interés.

El reemplazo de las aleaciones convencionales con la con la aleación AA2055 en aplicaciones aeroespaciales requiere que las alternativas posean una combinación de alta resistencia, módulo alto, alta resistencia a la fatiga, baja densidad, buena tenacidad a la fractura y resistencia a la corrosión.

Otra de las aleaciones representativas de la serie de aleaciones Al-Li de tercera generación es la AA2099, se usa en aviones comerciales como Airbus 380 y Boeing B777-X [37,43,49].

Recientemente se ha observado que las partículas intermetálicas Al-Fe-Mn-Cu en esta aleación pueden estar divididos en dos grupos: de alto contenido de cobre ( $22.8 \pm 4.5$  % peso) y bajo contenido de Cu ( $4 \pm 0.6$  % peso) [49]. Se ha reportado que cuando la aleación se expone a una solución de NaCl al 3.5%, tanto las partículas de bajo contenido de Cu como las de alto contenido de Cu pueden provocar picaduras superficiales en la aleación, y el alto nivel de Li en las partículas de alto contenido de Cu las hace electroquímicamente más activos que las partículas de bajo contenido de Cu [49-51].

Mediante el adecuado conocimiento de los tratamientos termomecánicos aplicados a las aleaciones Al-Li y su relación con la morfología de la microestructura y los precipitados desarrollados, será posible optimizar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de las aleaciones obtenidas [29].

## 2.2 Corrosión

La corrosión es un proceso de deterioro que sufren los materiales metálicos debido a la reacción química o electroquímica con su entorno, que puede modificar las propiedades originales de la aleación base, incluidas las que se utilizan en aeronáutica.

### 2.2.1. Concepto de corrosión

En un medio acuoso las reacciones de corrosión son similares a las que ocurren, por ejemplo, en una “pila seca” Figura (2.7) que consisten en un electrodo central de carbono y un electrodo de capa de zinc separados por un electrolito (solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Si una lámpara eléctrica conectada a ambos electrodos brilla continuamente, la energía es suministrada por reacciones químicas en ambos electrodos. En el electrodo de carbono (positivo) se produce la reducción química y en el electrodo de zinc (polo negativo) se produce la oxidación. El zinc se transforma en iones de zinc hidratados,  $\text{Zn}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Cuanto mayor sea el flujo de electricidad a través de la celda, mayor es la cantidad de zinc que se corroe [52-54].

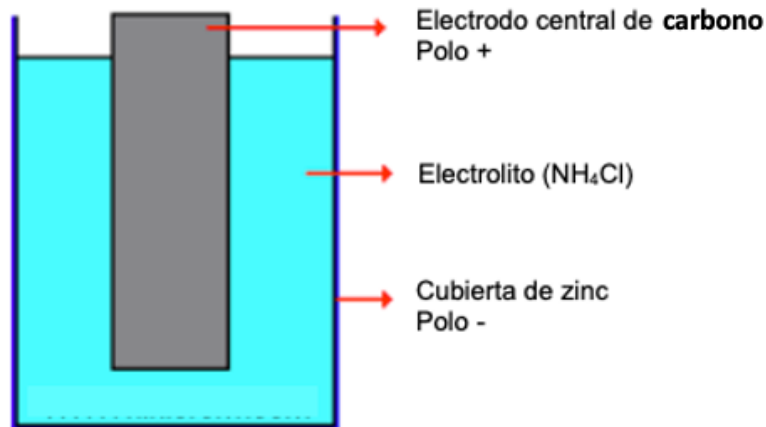


Figura 2. 7. Pila seca.

Cualquier superficie metálica con una configuración similar a la situación del zinc, en el ejemplo de la pila seca, es un compuesto de electrodos en contacto eléctrico a través del metal mismo (Figura 2.8). Al exponer el metal al agua o a soluciones acuosas, se forman celdas electrolíticas de acción local y se genera la conversión química del metal en productos de corrosión.

Las impurezas de un metal constituyen los electrodos de las celdas de acción local. Si se eliminan tales impurezas, la resistencia a la corrosión se mejora. El aluminio puro es mucho más resistente a la corrosión en agua de mar o en ácidos que las variedades comerciales del metal. Las celdas de acción local también se activan cuando hay variaciones en el ambiente o en la temperatura, de manera que los metales puros también pueden corroerse.



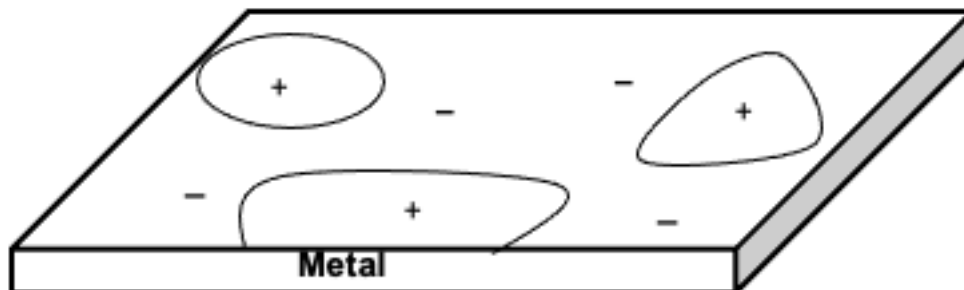


Figura 2. 8. Superficie de metal ampliada, que muestra la disposición esquemática de las celdas de acción local.

Una combinación de dos conductores eléctricos (electrodos), en contacto con un electrolito se denomina celda galvánica. Una celda galvánica transforma la energía química en energía eléctrica. Al conectar los dos electrodos por medio de un conductor de baja resistencia, la corriente fluye a través del conductor del electrodo positivo al electrodo negativo. Esta dirección del flujo de corriente sigue una convención arbitraria establecida, y se emplea en la actualidad. Aunque se sabe que son los electrones se transfieren en un metal y fluyen del electrodo negativo al electrodo positivo. En el interior del electrolito, la corriente es transportada por iones (átomos o grupos de átomos cargados eléctricamente). La corriente transportada por cada ion depende de su movilidad y de su carga eléctrica. El total de corriente positiva y negativa en el electrolito es equivalente a la corriente total transportada por los electrones en el conductor metálico [54].

El electrodo en el cual ocurre la reacción de reducción química (o la corriente positiva ingresa al electrodo desde el electrolito) se llama cátodo. Ejemplos de reacciones catódicas:



El electrodo en el cual ocurre la oxidación química (o la corriente positiva sale del electrodo y entra en el electrolito) se llama ánodo. Ejemplos de reacciones anódicas:





La corrosión ocurre en el ánodo [54,55].

Es conveniente recordar al cátodo como el electrodo hacia donde fluye la corriente desde el electrolito, y recordar al ánodo como el electrodo desde donde emerge la corriente para volver al electrolito.

En las reacciones de corrosión pueden existir tres tipos de celdas, por ejemplo, celdas de electrodos diferentes, como la discutida al inicio de esta sección (pila seca). Ejemplos de este tipo de celdas podrían ser un metal conteniendo impurezas conductoras en la superficie como una fase separada, o bien una tubería de Cu conectada a una tubería de Fe. También se podría incluir en esta clasificación a un metal trabajado en frío en contacto con el mismo metal recocido. Otro tipo de celda es la celda de concentración, en este tipo se incluye a las celdas de aireación diferencial, por ejemplo, dos electrodos de hierro en una solución diluida de NaCl. El electrolito alrededor de un electrodo se airea completamente (cátodo) y el otro se desairea (ánodo), por ejemplo, burbujear nitrógeno a través de la solución. La diferencia en la concentración de oxígeno produce una diferencia de potencial y hace que fluya la corriente.

Este tipo de celda explica el daño pronunciado en las grietas, lo que se llama corrosión por grietas. La concentración de oxígeno es menor dentro de la grieta, esta zona es anódica con respecto a las áreas con mayor concentración de oxígeno (fuera de las grietas), esto se muestra esquemáticamente en la figura 2.9. Estas celdas de aireación diferencial también pueden causar daños por picaduras debajo del óxido y en la línea de agua, es decir, en la interfaz agua-aire (figura 2.10).

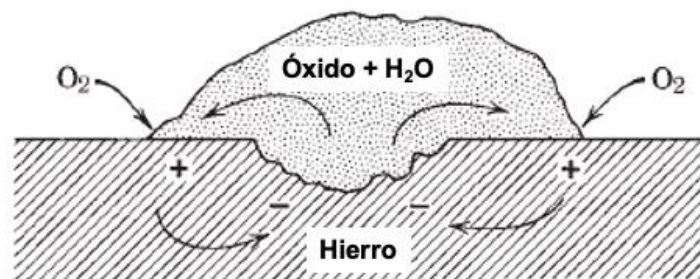


Figura 2. 9. Celda de aireación diferencial formada por óxido y hierro.

El tercer tipo de celda es la celda de temperatura diferencial que consiste en electrodos del mismo metal, cada uno de los cuales está a diferente temperatura, sumergidos en un electrolito de la misma composición al inicio. Este tipo de celdas se encuentran en intercambiadores de calor, calderas, calentadores de inmersión y equipos similares.

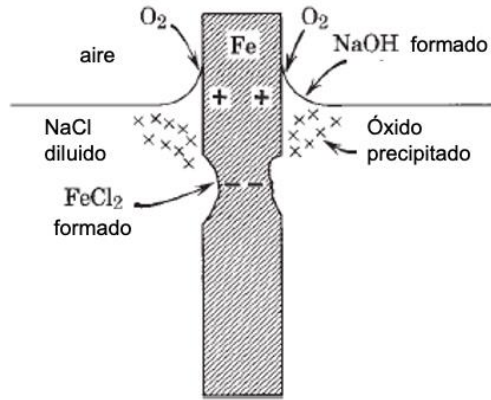


Figura 2. 10. Celda de aireación diferencial mostrando corrosión en la línea de agua.

### 2.2.2. La energía libre de Gibbs y la ecuación de Nernst

En los procesos electroquímicos, se efectúa un trabajo que corresponde a la transferencia de cargas a través del potencial eléctrico. Este trabajo eléctrico se define como el producto de cargas transferidas ( $Q$ ) por el potencial ( $E$ ) a través del cual se mueven las cargas [60-63]. Para el caso de una celda electroquímica, en la cual la diferencia de potencial entre sus semiceldas es  $E$ , y la carga es la de 1 mol de reactivo que se transfiere  $n$  mol de electrones, entonces el trabajo eléctrico ( $W$ ) que realiza la celda debe ser  $-nE$ . En esta relación, se requiere la constante de Faraday  $F$  (96,485 C/mol) para convertir culombios de moles de electrones. En una celda electroquímica en equilibrio, no fluye una corriente neta, y el cambio de energía que ocurre en una reacción se expresa en la ecuación 2.5.

$$W = \Delta G = -nFE \quad (2.5)$$

En condiciones estándar, la energía libre estándar de la reacción de la celda  $\Delta G^\circ$  está directamente relacionada con la diferencia de potencial estándar en la celda,  $E^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.6)$$

Para sólidos, compuestos líquidos o elementos, la condición estándar corresponde al compuesto o elemento puro. Los potenciales del electrodo pueden ser manipulados algebraicamente para dar el potencial de celda. Para una celda galvánica, como la celda de Danielle, se obtendrá un voltaje de celda positivo si la diferencia se toma de la forma descrita en la ecuación 2.7.

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad (2.7)$$

El cambio en la energía libre en una celda galvánica, o en una reacción espontánea de la celda, es negativo, y el voltaje positivo de la celda es una medida de la energía disponible. Lo contrario es cierto en una celda electrolítica que requiere la aplicación de un potencial externo para impulsar la reacción de electrólisis, en cuyo caso  $E_{celda}$  sería negativo.

El cambio de entropía  $\Delta S$  en una reacción de celda está dado por la dependencia de la temperatura de  $\Delta G$ :

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (2.8)$$

Así

$$\Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (2.9)$$

y

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = nF \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right] \quad (2.10)$$

Donde  $\Delta H$  es el cambio en la entalpía y  $T$  es la temperatura absoluta en grados Kelvin. La constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) para la misma reacción puede ser obtenida con la ecuación 2.11:

$$RT \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ = nFE^\circ \quad (2.11)$$

La diferencia de potencial a través de una celda electroquímica se mide entre dos conductores eléctricos en contacto con los electrodos. En el circuito externo, los electrones fluyen del electrodo más negativo al electrodo más positivo y, por convención, la corriente fluye en el sentido opuesto. Tomando en cuenta que el potencial del electrodo puede ser positivo o negativo, también se puede decir que los electrones en el circuito externo fluyen desde el electrodo menos positivo hacia el electrodo más positivo. Se puede usar un voltímetro para medir las diferencias de potencial entre las celdas electroquímicas, pero no puede medir directamente el potencial real de un solo electrodo. No obstante, es conveniente asignar parte del potencial de la celda a un electrodo y parte al otro.

Se han utilizado varios puntos de referencia para potenciales de uso común, pero el más antiguo es el de la media celda en la que se burbujea gas hidrógeno sobre un electrodo de platino sumergido en una solución que tiene una concentración conocida de iones de hidrógeno. Este electrodo de referencia, históricamente importante, se denomina electrodo de hidrógeno estándar (SHE) si se utiliza una solución estándar de ácido. Por definición, el potencial de equilibrio de este electrodo es cero a cualquier

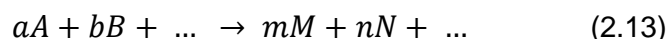
temperatura. El SHE puede resultar incómodo de usar debido a la necesidad de suministrar gas hidrógeno. Por lo tanto, se prefieren mucho otros electrodos de referencia por consideraciones prácticas.

La diferencia de potencial a través de una celda reversible formada por cualquier electrodo y un SHE se denomina potencial reversible de ese electrodo,  $E$ . Si este otro electrodo también funciona en condiciones estándar de presión y concentración, entonces la diferencia de potencial reversible a través de la celda es el potencial de electrodo estándar  $E^\circ$  de ese electrodo.

La ecuación de Nernst, cuyo nombre hace honor al químico alemán Walther Nernst, establece relaciones muy útiles entre la energía y el potencial de una celda con las concentraciones de iones participantes y otras especies químicas. La ecuación (2.12) se puede derivar de la ecuación que relaciona los cambios de energía libre con el cociente de reacción ( $Q_{reacción}$ ):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_{reacción} \quad (2.12)$$

Donde  $Q_{reacción}$  está definida en la ecuación 2.14 para una ecuación escrita de forma generalizada:



Las letras mayúsculas  $A, B, M$  y  $N$  en la ecuación (2.13) representan, respectivamente, los reactantes y los productos de una reacción dada, mientras que las letras minúsculas representan los coeficientes que se requieren para el balance de la reacción.

$$Q_{reacción} = \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (2.14)$$

En el equilibrio  $\Delta G = 0$  y  $Q_{reacción}$  corresponde a la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) descrita anteriormente en la ecuación 2.11.

En el caso de una reacción electroquímica, la sustitución de las relaciones  $\Delta G = -nFE$  y  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  en la expresión de una reacción de energía libre y dividiendo ambos lados por  $-nF$  da la expresión de Nernst para una reacción de electrodo descrita en la ecuación 2.15.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q_{reacción} \quad (2.15)$$

La combinación de constantes a 25 °C (298.15 K) da la forma más simple de la ecuación de Nernst para una reacción de electrodo a esta temperatura:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q_{reacción} \quad (2.16)$$

En la ecuación 2.16, el potencial de electrodo ( $E$ ) sería la diferencia de potencial real entre una celda que contiene este electrodo como media celda y un electrodo de hidrógeno estándar como la otra media celda.

### 2.2.3. Corrosión en la Industria Aeronáutica

Las necesidades particulares de la industria aeronáutica requieren de materiales con características especiales. El desarrollo de aviones hipersónicos en el futuro podría demandar un mayor progreso en el área de los materiales estructurales. Se podrían requerir materiales con estabilidad a alta temperatura, propiedades termo-ópticas, estabilidad con respecto a la radiación ultravioleta, tolerancia al daño, buena resistencia a la corrosión, etc.

La industria aeronáutica requiere de materiales con características como baja densidad para lograr una disminución en el peso, buena resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión ya que las aeronaves están sometidas a grandes esfuerzos y a distribuciones de carga complejas, sobre todos durante los aterrizajes y despegues. Además, las aeronaves están expuestas a ambientes agresivos (salinidad, humedad, temperatura, etc.).

El aluminio y sus aleaciones tienen la ventaja de su baja densidad, por lo que su uso en la fabricación de aeronaves es importante para el diseño de vehículos ligeros. Esto se traduce en una reducción en el consumo de combustible y, por tanto, una disminución en la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera. El aluminio también presenta la ventaja de que es altamente reciclable y se alea fácilmente con otros elementos en distintas proporciones, lo que permite obtener materiales con suficiente resistencia mecánica [1-4].

El control de la corrosión en la industria aeronáutica es un tema importante. La falta de control de corrosión puede hacer que una aeronave no esté en condiciones de volar al acelerar el proceso de envejecimiento de la aeronave, para posteriormente debilitar los componentes estructurales y, en el peor de los casos provocar una falla catastrófica. Las aeronaves son vulnerables porque están construidas con una variedad de metales que están sujetos a diferentes tipos de corrosión y porque están constantemente expuestas a condiciones ambientales corrosivas. Las condiciones atmosféricas y ambientales son la principal causa de la corrosión. Las arenas y polvo transportados por el viento son muy corrosivos. La contaminación del aire industrial es altamente corrosiva. El proceso de corrosión se acelera en ambientes cálidos. El costo de corrosión en aeronáutica no se ha estudiado adecuadamente, sin embargo, un informe la National Association of Corrosion Engineers (NACE International) afirma que

la corrosión provoca pérdidas económicas generales de aproximadamente 2.5 billones de dólares estadounidenses al año en todo el mundo, lo que representa alrededor de 3.4% del PIB mundial. El costo total de la corrosión en aeronaves se estima en más de \$2 mil millones de dólares [56,57].

En general se pueden mencionar tres formas en que la corrosión puede afectar la integridad en la estructura de una aeronave: Primero, el proceso de corrosión tiene un efecto directo en las estructuras aeronáuticas como consecuencia de la pérdida de metal que lleva como consecuencia un empobrecimiento de las propiedades mecánicas del material. Segundo, el proceso de corrosión puede actuar en conjunto con un proceso de carga que origina la formación de grietas, poniéndose de manifiesto un proceso de corrosión bajo tensión o de corrosión-fatiga. Tercero, la existencia de corrosión localizada actúa como un concentrador de tensiones que facilitan el agrietamiento posterior cuando es sometido a carga [58-61].

Para prevenir fallos por corrosión en aviación es necesario tomar en cuenta aspectos de diseño, como la adecuada selección de materiales, con buen comportamiento frente a la corrosión y buenas propiedades mecánicas, se debe cuidar el control de acabados y las uniones entre metales distintos. En cuanto a procesos de fabricación se requiere especial cuidado en el proceso de ensamblaje de piezas con superficies tratadas para evitar su deterioro por raspaduras que pudieran reducir su vida en servicio.

Las condiciones de trabajo son un factor clave en el proceso de corrosión, algunos ambientes en los que opera un avión pueden ser agresivos y provocar un deterioro rápido de material que lo constituye. Es necesario un programa de mantenimiento adecuado que prolongue la vida útil de la aeronave [17].

#### **2.2.4. Corrosión en aluminio y sus aleaciones**

Termodinámicamente, el aluminio es un elemento metálico altamente reactivo con alta afinidad por el oxígeno, como lo indica su posición en la serie de fuerzas electromotriz. Sin embargo, el metal es muy resistente a la mayoría de las atmósferas y productos químicos. Esta resistencia se debe al carácter inerte y protector de la película de óxido de aluminio que se forma sobre la superficie del metal y que se regenera rápidamente si es dañada. Esta capa protectora alcanza un espesor de aproximadamente  $10^{-4}\mu$  sobre el metal recién expuesto en segundos. La película de óxido inhibe la corrosión porque es resistente a la disolución y se comporta como aislante que impide que los electrones producidos por la oxidación del metal participen en cualquier reacción catódica que acompañe a la reacción de oxidación [60,61].

## 2.2.5. Tipos de corrosión

### 2.2.5.1. Corrosión general

La corrosión es un proceso electroquímico que implica la disolución de átomos metálicos. En el aluminio ocurre una vez que la capa de óxido se ha disuelto o dañado. La película de óxido es estable en condiciones neutras, pero soluble en ambientes ácidos y alcalinos. En la figura 2.11 se observa el diagrama de potencial versus pH (Diagrama de Pourbaix) para el aluminio puro que indica las condiciones teóricas bajo las cuales el aluminio: (1) debería corroerse (formando  $\text{Al}^{3+}$  a valores de pH bajos y  $\text{AlO}_2^-$  a valores de pH altos), (2) se vuelve pasivo por la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (a valores de pH neutros) y (3) es inmune a la corrosión (a potenciales muy negativos). El diagrama potencial-pH no indica una de las propiedades más importantes del aluminio, es decir, su capacidad para volverse pasivo en soluciones fuertemente ácidas de alto potencial redox. Los potenciales de corrosión que se desarrollan en la superficie de diferentes aleaciones de aluminio son importantes. Además la diferencia entre el potencial de las aleaciones de aluminio y otros metales también es importante, al igual que la diferencia entre los potenciales de los constituyentes microestructurales de una misma aleación. La disolución ocurre en soluciones fuertemente ácidas o fuertemente alcalinas [20,38].

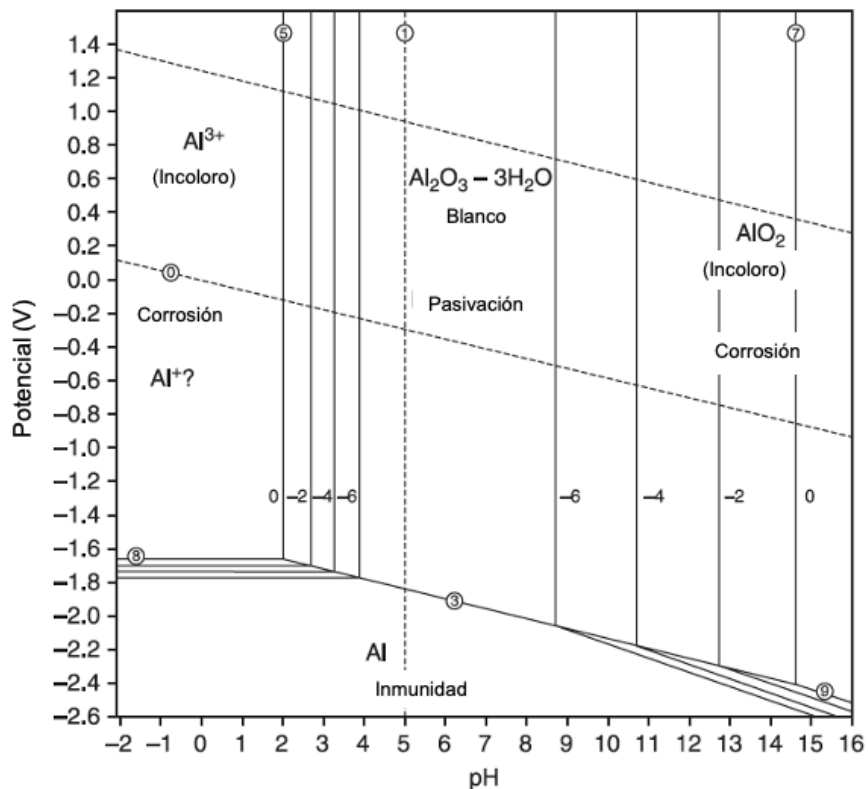


Figura 2. 11. Diagrama de Pourbaix para el aluminio puro [20].



### **2.2.5.2. Corrosión galvánica**

La corrosión galvánica tiene lugar cuando metales y aleaciones con diferentes potenciales electroquímicos están en contacto en un medio corrosivo (figura 2.12). El acoplamiento galvánico entre las aleaciones involucradas provoca el ataque corrosivo. También se puede establecer un acoplamiento galvánico en el mismo material entre regiones con diferentes potenciales electroquímicos.

El aluminio es anódico con respecto a muchos otros metales y cuando se sumerge en un electrolito, la diferencia de potencial resultante hace que fluya una corriente y se puede producir una corrosión considerable. La corrosión es más severa cuando la resistencia del electrolito es baja, como el agua de mar. Las películas de humedad superficial que resultan pueden provocar corrosión galvánica.

Cuando metales nobles contenidos en partículas intermetálicas están presentes en la microestructura de aleaciones de aluminio, exhiben un comportamiento diferente a la matriz de aluminio. La utilización de metales nobles en las proximidades del aluminio requiere un diseño cuidadoso para evitar establecer una celda de corrosión microgalvánica. La mayoría de los metales de ingeniería muestran potenciales que son considerablemente más nobles que los del aluminio. Por consiguiente, la corrosión galvánica es una causa frecuente de falla por corrosión [54,56].



*Figura 2. 12. Corrosión por par galvánico. Tomada de <https://www.iagua.es/noticias/espana/tecnocverting/16/07/04/que-es-par-galvanico>.*

### **2.2.5.3. Corrosión por agrietamiento**

La corrosión por agrietamiento puede ocurrir en los intersticios de acoplamientos mecánicos donde la humedad se estanca. En aeronaves, la corrosión por grietas generalmente se asocia con volúmenes de soluciones acuosas estancadas atrapadas entre las superficies de juntas, juntas traslapadas y orificios, bajo remaches, pintura desprendida suelta, grietas debajo de cabezas de sujetadores, dentro de uniones no selladas o juntas no selladas. Si se forma una grieta en la aleación de aluminio, puede presentarse corrosión localizada severa dentro de la grieta en presencia del

electrolito. La corrosión por agrietamiento se debe a la formación de una celda local activada. En la boca de la grieta la concentración de oxígeno es más alta que dentro de la grieta. La diferencia en la concentración de oxígeno conduce a una diferencia en los potenciales de corrosión locales que conducen a la corrosión en el área menos noble, que es la zona empobrecida en oxígeno dentro de la grieta. La zona rica en oxígeno (boca de la grieta) asume el papel de cátodo [57,61].

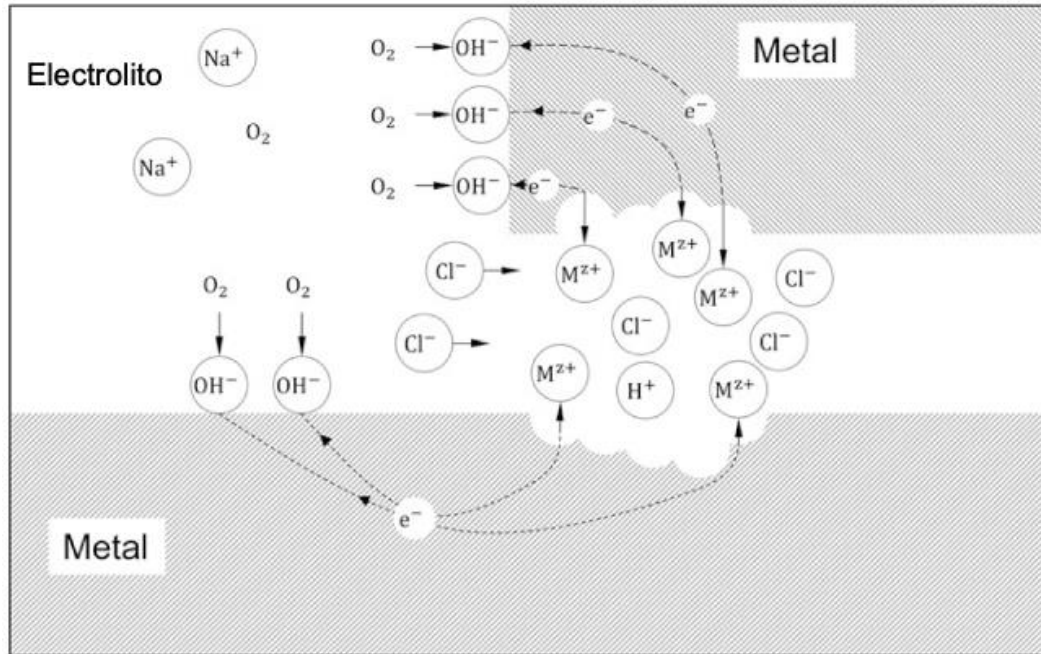


Figura 2. 13. Esquema de mecanismo de corrosión por agrietamiento [20].

En la figura 2.13 se muestra un esquema del mecanismo de la corrosión por agrietamiento. Se representan dos partes metálicas en contacto con un electrolito acuoso. Inicialmente se produce oxidación en la parte metálica, dando lugar a la formación de iones  $M^{2+}$ . El flujo de electrones hace que se forme  $OH^-$  en la interfase metal-electrolito. El oxígeno dentro de la grieta se consume por el transporte limitado desde y hacia la grieta. Por tanto, la composición del electrolito, dentro y fuera de la grieta se vuelve cada vez más diferente. Dentro de la grieta la concentración de oxígeno es muy baja. La semireacción anódica se localiza en la grieta, mientras que la catódica aún puede ocurrir en el exterior. Los iones  $OH^-$  equilibran la producción de iones  $M^{2+}$  y  $H^+$  para mantener el proceso corrosivo. El volumen y la superficie de reacción en el intersticio, disponibles para la semireacción anódica, son relativamente menores que para la catódica. Por lo tanto, el fenómeno corrosivo se localiza en gran medida entre las dos partes metálicas y se caracteriza por la severidad del proceso anódico. La corrosión por agrietamiento también se le conoce como corrosión por aireación diferencial. Este tipo de ataque corrosivo se

ha reportado en aleaciones de Al. Se ha observado corrosión por agrietamiento en la brida de acoplamiento del ala exterior de los viejos aviones de transporte pequeños que habían operado en la región del Mediterráneo. La estructura estaba hecha de láminas de aleación de Al y bridas con sujetadores de acero. La corrosión por grietas fue evidente en las juntas traslapadas de aluminio y entre las bridas y la lámina de aluminio. Se encontraron también cavidades de corrosión debajo de las tuercas y tornillos, y el ataque corrosivo se extendió más allá del área de contacto de los sujetadores [61-63].

#### 2.2.5.4. Corrosión por picaduras.

La corrosión por picaduras es la forma de corrosión más común en las aleaciones de aluminio. Las posibles razones de este tipo de corrosión son los defectos y grietas en la capa superficial protectora de autopasiación, que permiten una exposición muy localizada de la superficie de la aleación al ambiente exterior. Los iones haluro, como el  $\text{Cl}^-$ , son altamente solubles y presentes en diversos ambientes, como el agua de mar y el suelo, provoca un ataque más agresivo. La formación de cloruros metálicos inhibe la nueva formación de la capa protectora de óxido sobre la superficie de la aleación y pierde de manera progresiva el proceso autopasivante. Cuando el espesor de la capa pasiva no es uniforme en la superficie, o bien, están presentes defectos microestructurales y de red, se generan sitios preferenciales para que se desarrolle corrosión localizada. En ciertas soluciones acuosas casi neutras, una vez que se inicia una picadura, continuará propagándose en el metal debido a la acidificación de la solución dentro de la picadura. Las condiciones ácidas limitan la formación de películas de alúmina que normalmente previenen el crecimiento de las picaduras.

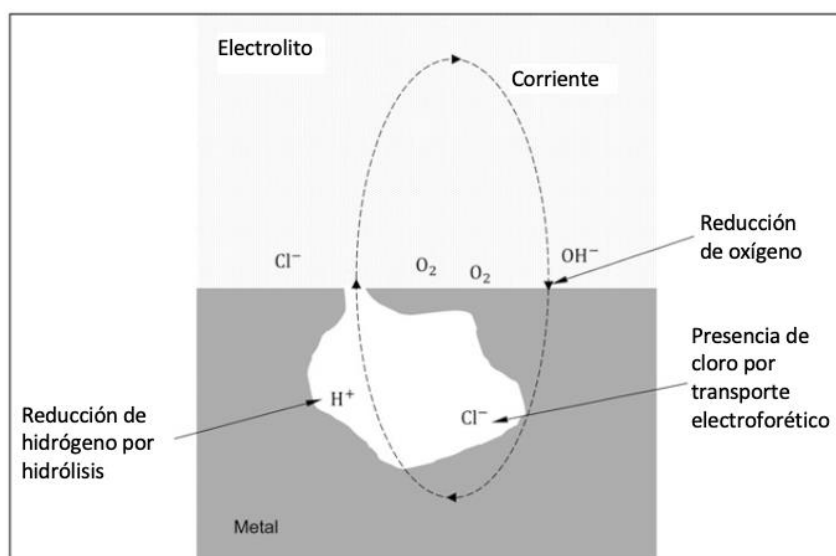


Figura 2. 14. Esquema de mecanismo de corrosión por picaduras.

La figura 2.14 ilustra los principales mecanismos presentes en proceso de corrosión por picaduras de un metal en contacto con un electrolito conteniendo cloro. Si la concentración de oxígeno dentro de la cavidad es comparativamente más baja, esto inhibe localmente la pasivación del metal. En consecuencia, en el interior del defecto ocurren dos tipos de reacciones: una reacción anódica que involucra al metal y la reducción de hidrógeno que está favorecida por la concentración creciente de iones metálicos ( $M^+$ ). Los iones metálicos se difunden fuera del defecto, mientras que un contraflujo de iones de cloro tiende a aumentar su concentración dentro del propio defecto, gracias a un mecanismo de transporte de masa sostenido por el campo eléctrico (electroforesis) asociado a las cargas iónicas. Esta situación favorece la disolución del metal y dificulta aún más su pasivación. La reacción anódica disuelve los iones metálicos, lo que provoca una corrosión localizada y la posterior extensión de la fosa. Las regiones de una aeronave que están expuestas a contaminación local por sustancias altamente corrosivas, como compartimentos de batería, áreas de cocina y baños. Cuando la aeronave opera en ambientes marinos es muy propensa a los fenómenos de corrosión por picaduras debido a la presencia generalizada de iones cloro. Observaciones experimentales reportadas por DuQuesnay y colaboradores [63], han demostrado que, debido a los defectos introducidos por la corrosión por picadura, la vida de fatiga del material, en horas de vuelo simuladas (SFH), puede disminuir desde 25,000 SFH con una profundidad de defecto de 0.1mm hasta 5,000 SFH, cuando el defecto tiene una profundidad de 0.75 mm. Además, se ha demostrado que la profundidad media del pozo puede considerarse como el factor crítico que influye en el fenómeno.

Las picaduras surgen cuando los ambientes localizados/agresivos rompen la película pasiva. Dicho entorno suele contener iones de haluro, de los cuales los cloruros son los más comunes. Las soluciones que contienen cloruros son muy dañinas y pueden crear gradientes potenciales de corrosión local entre la superficie del metal y las regiones ocluidas (dentro de la picadura) donde se concentra el cloruro.

Se forman picaduras en rayones, defectos mecánicos, partículas de segunda fase o discontinuidades locales estocásticas en la película de óxido. Las picaduras que surgen de la interacción entre la matriz y las partículas de segunda fase es la causa más común de la iniciación de picaduras.

Las picaduras solo ocurren en el rango de pH casi neutro, ya que el óxido es inestable en condiciones ácidas o alcalinas (por lo que las picaduras se refieren a una pérdida local de pasividad). Los cloruros facilitan la ruptura de la película al formar  $AlCl_3$ , que también está presente en la solución con las picaduras. Cuando los iones de aluminio migran lejos de las picaduras, las especies de hidróxido de aluminio precipitan como una membrana, aislando e intensificando aún más la acidez local, y se

produce una picadura sostenida del metal. Las cavidades de las picaduras son nominalmente hemisféricas. Esto distingue a las picaduras como puntos de iniciación de la corrosión localizada de otras formas de corrosión.

Las microestructuras desarrolladas en aleaciones de aluminio son complejas e incorporan una combinación de fases de equilibrio y de no equilibrio. Es importante, considerando el problema de la corrosión, comprender el papel que tienen los elementos de impureza en la microestructura. Los elementos de impureza, como el hierro, el manganeso y el silicio, pueden formar compuestos insolubles. Estas partículas constituyentes son comparativamente grandes y de forma irregular con dimensiones que van desde uno, hasta diez micrómetros aproximadamente. Estas partículas se forman durante la solidificación de la aleación y no se disuelven apreciablemente durante el procesamiento termomecánico. Con frecuencia los constituyentes se encuentran en colonias formadas por varios tipos de compuestos intermetálicos diferentes. Su comportamiento electroquímico es significativamente diferente al de la matriz circundante. En la mayoría de las aleaciones, las picaduras están asociadas con partículas constituyentes específicas presentes en la aleación. Se encuentra una variedad de elementos de aleación en las partículas constituyentes.

Se han recopilado valores de potenciales de corrosión para las fases intermetálicas comunes a las aleaciones de aluminio, principalmente en soluciones que contienen cloruro. Mas recientemente esto ha sido ampliado, cubriendo una variedad de intermetálicos comunes presentes en el aluminio comercial. En la tabla 2.7 se muestra un resumen de los resultados de estos estudios [38,59-61].

Las partículas intermetálicas en las aleaciones de aluminio pueden ser anódicas o catódicas con respecto a la matriz. Como resultado se observan dos tipos de morfología de cavidades. Las picaduras circunferenciales, que tienen forma de anillo alrededor de una partícula casi intacta. El ataque de corrosión ocurre principalmente en la fase matriz. El segundo tipo de cavidad se debe a la disolución selectiva de la partícula constituyente. Las cavidades de este tipo suelen ser profundos y pueden contener residuos de la partícula.

#### **2.2.5.5. Corrosión intergranular**

La corrosión intergranular es influida por la microestructura, en la que la “región” del límite de grano de la aleación es electroquímicamente diferente a la microestructura de la región adyacente.

La corrosión intergranular puede desarrollarse debido a heterogeneidades en la estructura del límite de grano. En las aleaciones Al-Cu la precipitación de partículas  $Al_2Cu$  en los límites de grano deja a la solución sólida adyacente, anódica y propensa a la corrosión. Se puede evitar un ataque

intergranular, siempre que se observen las condiciones correctas de fabricación y tratamiento térmico. Las figuras 2.15 ayudan a entender los orígenes metalúrgicos de la corrosión intergranular.

Tabla 2. 7. Resumen de potenciales de corrosión para partículas intermetálicas comunes en las aleaciones de aluminio [38].

<b>Fase</b>	<b>Potencial de corrosión (mV<sub>ECS</sub>) en 0.1M NaCl</b>
Al <sub>3</sub> Fe	-539
Al <sub>2</sub> Cu	-665
Al <sub>6</sub> Mn	-779
Al <sub>3</sub> T	-603
Al <sub>32</sub> Zn <sub>49</sub>	-1004
Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	-1013
MgZn <sub>2</sub>	-1029
Mg <sub>2</sub> Si	-1538
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	-551
Al <sub>2</sub> CuMg	-883

Aunque la corrosión intergranular puede iniciarse a partir de una picadura, se propaga más rápidamente que la corrosión por picaduras a lo largo de las vías intergranulares susceptibles. Pueden tener un efecto nocivo en el inicio de grietas por fatiga y actúan como concentradores de esfuerzos severos que pueden reducir el número de ciclos hasta la falla bajo carga cíclica. El papel de los microambientes es importante. Una vez que las picaduras son estables y que la corrosión se propaga por el mecanismo de la corrosión intergranular, es probable que el entorno local en el metal corroído difiera significativamente del entorno electrolítico a granel. En general, los electrolitos en las bases de

las cavidades o las regiones ocluidas (juntas de aeronaves) pueden ser ácidos o alcalinos, lo que promueve la velocidad de ataque localizado [38, 59-61].

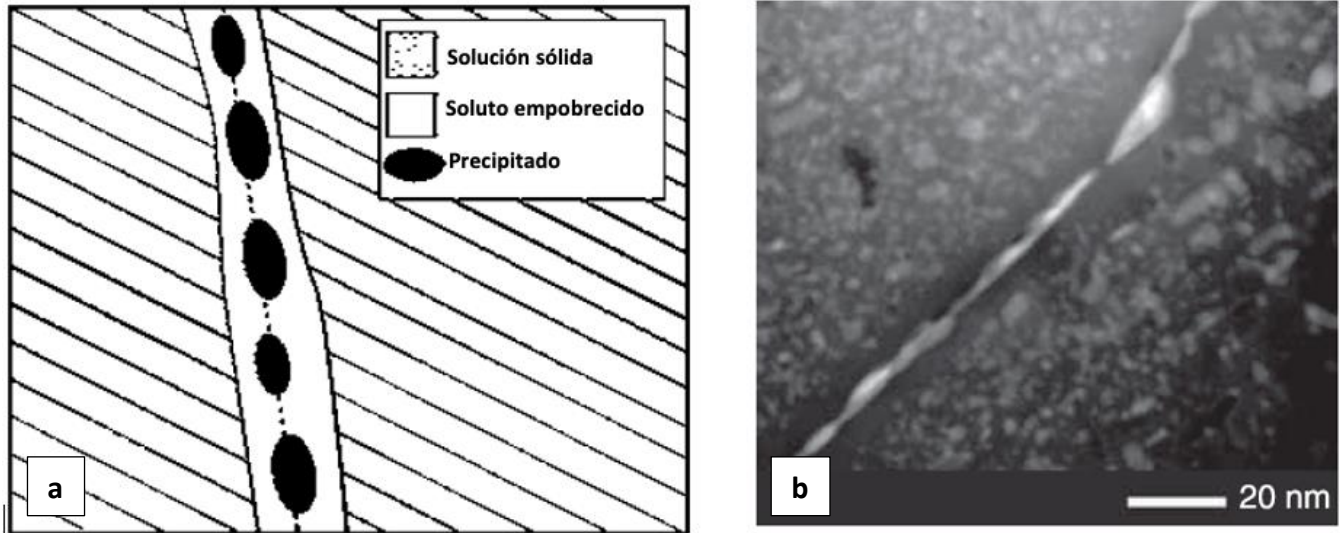
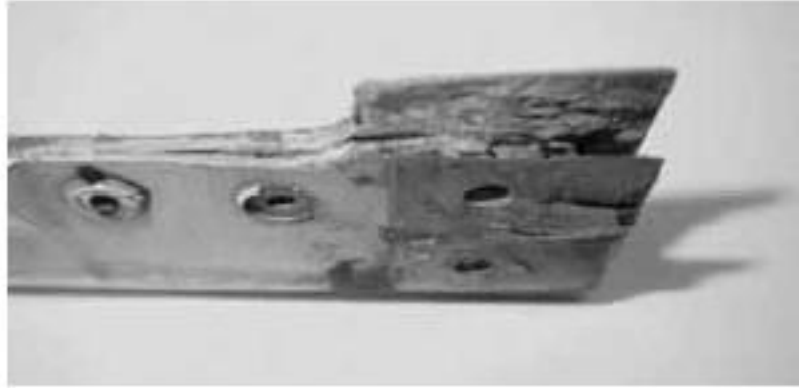


Figura 2. 15. (a) Dibujo esquemático del límite de grano de una aleación Al-X-Y. Entre el interior del grano, la zona empobrecida de soluto (zona libre de precipitados) y los precipitados en el límite de grano existen diferencias químicas que dan lugar a heterogeneidad localizada en la región del límite de grano. (b) Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión de campo oscuro del límite de grano en AA7075-T651, que revela precipitados en el límite de grano ( $MgZn_2$ ) y una zona libre de precipitados distinguible [38].

#### 2.2.5.6. Corrosión por exfoliación

La corrosión por exfoliación de las aleaciones de aluminio es el resultado de la corrosión intergranular. Ocurre cuando la microestructura de la aleación se ha deformado mucho (por laminación) y la estructura de grano se ha aplanado y extendido en la dirección de trabajo. El ataque de corrosión intergranular desde los bordes transversales y las picaduras se propaga a lo largo de los límites de grano paralelos a la aleación. Este tipo de corrosión se caracteriza por el levantamiento de capas de metal intragranular relativamente no corroído causado por el hinchamiento del producto de corrosión en las capas de corrosión intergranular.

La corrosión por exfoliación se observa en los componentes de aeronaves alrededor de los orificios de los pernos o remaches, zonas donde se expone el grano final de la microestructura. Un típico ejemplo de corrosión por exfoliación se observa en la figura 2.16.



*Figura 2. 16. Corrosión por exfoliación en un componente de aeronave. Este componente está hecho de aleación AA2024-T4. Este tipo de corrosión se inicia en los orificios de los sujetadores [38].*

#### **2.2.5.7. Corrosión bajo tensión**

La corrosión bajo tensión es un modo de fractura intergranular dependiente del tiempo (en aleaciones de aluminio) que requiere de la presencia combinada de una aleación susceptible, una tensión de tracción sostenida y un entorno corrosivo. Este tipo de corrosión se ha observado en las partes de aeronaves que sostienen mucha tensión; por ejemplo, en el tren de aterrizaje o en el cigüeñal del motor. (figura 2.13). Los esfuerzos pueden ser (1) aplicados, como resultado de la operación de los componentes, (2) residuales, del proceso de tratamiento térmico (templado) y trabajo en frío o (3) ensamblados como resultado de la unión (figura 2.17).

Se ha postulado que el mecanismo de la corrosión bajo tensión consiste en agrietamiento debido a la corrosión preferencial a lo largo de los límites de grano por disolución anódica. Puede originarse también por hidrógeno, donde el agrietamiento a lo largo de los límites de grano se ve reforzado por el hidrógeno atómico absorbido. Se considera que la presencia de hidrógeno absorbido debilita las fronteras de grano.

Las aleaciones de aluminio más propensas a la corrosión bajo tensión son las aleaciones de la serie 7XXX, 2XXX y 5XXX de mayor resistencia, o sea la aleaciones que tienen límites de grano poblados por precipitados.

El desarrollo de la corrosión bajo tensión depende tanto de la duración como de la magnitud del esfuerzo de tracción aplicado. Los datos de velocidad de crecimiento de grietas en función de la intensidad de la tensión se usan comúnmente en la evaluación de la resistencia a la corrosión bajo



tensión para aleaciones de aluminio. Estas evaluaciones identifican una intensidad mínima (umbral) por debajo de la cual no se produzcan fisuras [38, 60-63].



Figura 2. 17. Corrosión bajo tensión en un componente de aeronave [38].

#### 2.2.5.8. Factor de intensidad de esfuerzos.

En esta sección se describe el comportamiento de grieta. Desde un punto de vista macroscópico, de mecánica continua, consideramos una fisura como un corte en un cuerpo. Sus límites opuestos son las superficies de grietas que también se denominan caras de grietas o flancos de grietas (Fig. 2.18).

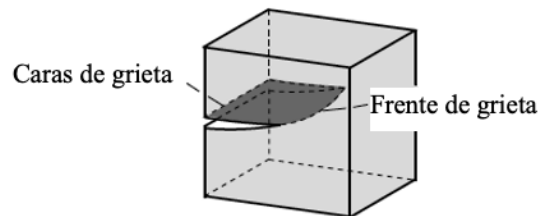


Figura 2. 18. Cuerpo agrietado [64].

En general son libres de tracción. La fisura termina en el frente de la fisura o en la punta de la fisura. Con respecto a la deformación de una fisura, existen tres tipos de apertura de fisura (Figura 2.19).

El modo I denota una apertura de fisura simétrica con respecto al plano  $x, z$ . El modo II se caracteriza por una separación antisimétrica de las superficies de las grietas debido a los desplazamientos relativos en la dirección  $x$  (normal al frente de la grieta). Finalmente, el modo III

describe una separación debida a desplazamientos relativos en la dirección  $z$  (tangencial al frente de fisura).

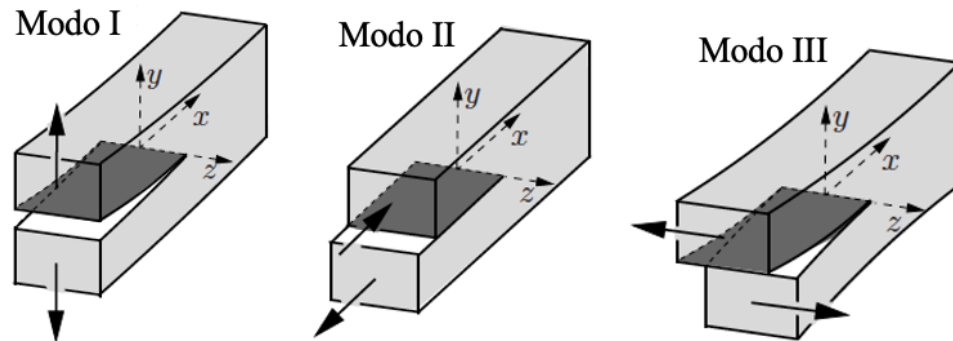


Figura 2.19. Modos de apertura de grieta [64].

Las simetrías asociadas a los diferentes tipos de apertura de fisura sólo están definidas localmente, es decir, para la región cercana a la punta de la fisura. En casos especiales, sin embargo, pueden valer para todo el cuerpo.

El tamaño de la zona de proceso juega un papel importante para la descripción mecánica continua. Este último denota la región cercana a un frente de fisura (punta de fisura) en la que microscópicamente ocurren procesos bastante complejos de ruptura de enlaces que generalmente no pueden describirse en términos de mecánica continua clásica. Si la mecánica continua es aplicable a todo el cuerpo fisurado, se debe suponer que la extensión de la zona de proceso es insignificamente pequeña en comparación con todas las dimensiones macroscópicas características del cuerpo. Tal localización del proceso de fractura existe en muchos casos. Por ejemplo, esta característica es típica de los metales y de la mayoría de los materiales frágiles.

En mecánica de fractura lineal, un cuerpo fisurado se considera elástico lineal en toda la región. Los posibles procesos inelásticos dentro o fuera de la zona de proceso alrededor de la punta de la grieta deben restringirse a una pequeña región que puede despreciarse desde un punto de vista macroscópico. En consecuencia, la mecánica de fractura lineal es predominantemente aplicable para la descripción de la fractura frágil.

De fundamental importancia es el campo de la punta de la grieta, es decir, las tensiones y deformaciones cerca de la punta de la grieta. Aunque este campo, como ya se mencionó, no describe directamente el estado dentro de la zona de proceso, indirectamente controla los procesos que tienen

lugar allí. A continuación, se investigará el campo de punta de grieta para el caso de un material linealmente elástico isotrópico bajo carga estática.

Se considerará el problema bidimensional de un cuerpo que contiene una grieta recta. Aquí, nos enfocamos solo en el campo dentro de una pequeña región de radio  $r$  alrededor de una de las puntas de las grietas (figura 2.20). Para ello conviene introducir el sistema de coordenadas representado con su origen en la punta de la fisura.

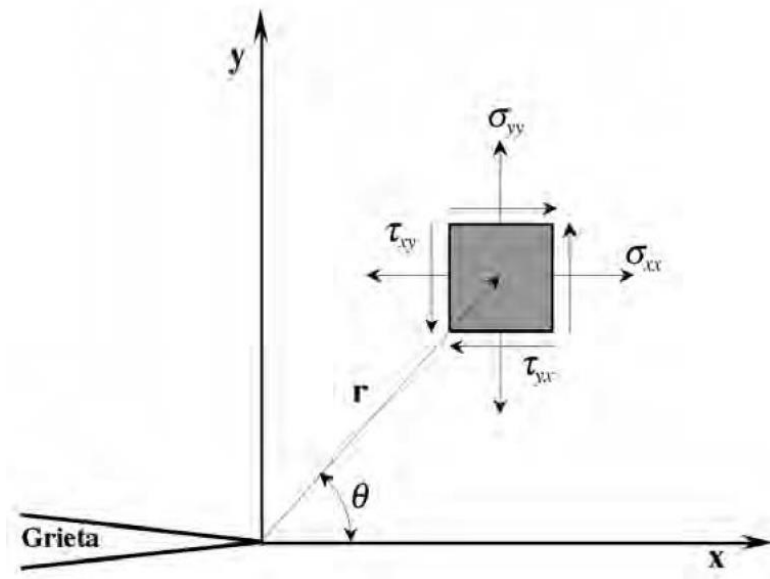


Figura 2.20. Vecindad de punta de grieta [65].

Se considerarán las coordenadas polares de los puntos  $(r, \theta)$ . Por la teoría de elasticidad es posible obtener el estado de tensiones existentes en un elemento superficial  $dx dy$  de la placa, situado adyacente a la grieta, en una posición genérica  $(r, \theta)$ .

$$\sigma_{ij} = \sigma \cdot f_1\left(\frac{a}{r}\right) \cdot f_2(\theta) \quad \Rightarrow \quad \sigma_{ij} = k\sigma \sqrt{\frac{a}{r}} \cdot f_2(\theta) \quad (2.5)$$

Donde  $\sigma_{ij}$  es la tensión en la punta de la grieta,  $k$  es un parámetro dependiente de la geometría del problema y  $a$  es el semieje mayor en una grieta elíptica.

Considerando las coordenadas polares desde el origen (figura 2.20), la solución de la función de Airy para una placa infinita con grieta central se encuentra a partir de las condiciones de frontera:

$$\text{Cuando } (x, y) \rightarrow \infty \quad \sigma_{yy} = \sigma_{aplicado}; \quad \sigma_{xx} = \tau_{xy} = 0$$

En la superficie de la grieta.

$$\sigma_{yy} = \tau_{xy} = 0$$

Quedando establecido que los esfuerzos alrededor de la grieta son:

$$\sigma_{ij} = \sigma \sqrt{\frac{a}{2r}} \cdot f_{ij}(\theta) \quad (2.6)$$

El Dr. G. R. Irwin, precursor del desarrollo de la Mecánica de la Fractura, obtuvo en 1951 las siguientes expresiones, para los diferentes modos de fractura que se indican en las ecuaciones (2.7), referidas al Modo *I* de fractura en placa plana infinita con grieta pasante:

Modo *I*

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[1 - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \\ \sigma_{yy} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[1 + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \\ \tau_{xy} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Tensión Plana (T.P.):

$$\sigma_{zz} = 0$$

Deformación plana (D.P.)  $\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = 2\nu \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$

$$\tau_{xz} = \tau_{yz} = 0$$

$$u_x = \frac{K_I}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[k - 1 + 2\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]$$

Desplazamientos:

(2.8)

$$u_y = \frac{K_I}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[k + 1 - 2\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]$$

Donde:

$$\mu \text{ es módulo de cortadura} = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

$$k = 3 - 4\nu \quad (\text{deformación plana})$$

$$k = \frac{3-\nu}{1+\nu} \quad (\text{tensión plana})$$

Cada uno de los distintos modos de fractura tiene diferentes expresiones para  $\sigma_{ij}$

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^I &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^I(\theta) \\ \sigma_{ij}^{II} &= \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{II}(\theta) \\ \sigma_{ij}^{III} &= \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{III}(\theta) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Y para el total de los esfuerzos se aplica el principio de superposición

$$\sigma_{ij}^{TOTAL} = \sigma_{ij}^I + \sigma_{ij}^{II} + \sigma_{ij}^{III} \quad (2.10)$$

Cada uno de los componentes de la tensión descritos en las ecuaciones (2.7) es proporcional a un parámetro  $K_I$  conocido como Factor de Intensidad de Tensiones y caracteriza por completo las condiciones, tensionales y deformacionales, del fondo de grieta en un material elástico lineal.

Posteriormente se ha demostrado que estas expresiones, que corresponden a placas planas infinitas con grieta pasante, eran aproximadamente generalizables para otras configuraciones geométricas, agrupando hacia los factores de intensidad de tensiones,  $K_I$ ,  $K_{II}$ ,  $K_{III}$  todas las variaciones asociadas a la geometría.

Si se asume que el material falla localmente a consecuencia de una combinación crítica de tensión y deformación en Modo I, significa que la fractura se producirá para un valor crítico de intensidad de tensiones  $K_{IC}$ , de forma que  $K_{IC}$  es una medida alternativa de la tenacidad a la fractura del material.

Para una placa plana de tamaño infinito ( $\infty$ ) en Modos I y II el factor de intensidad de tensiones está dado por:

$$K_I = \sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.11)$$

$$K_{II} = \tau\sqrt{\pi a}$$

El fallo en Modo I se produce cuando  $K_I = K_{IC}$ . En este caso  $K_I$  es la fuerza motriz para la fractura y  $K_{IC}$  es una medida de la resistencia del material [64, 65].

### **2.2.5.9. Corrosión fatiga**

Se define como la interacción de la deformación plástica cíclica irreversible con la actividad de corrosión localizada. La combinación de estos mecanismos (mecánicos y de corrosión combinados) y la transición de la iniciación a la propagación es tema de considerable importancia tecnológica. Se ha observado que las picaduras de corrosión nuclea el crecimiento de grietas en estructuras sujetas a carga de fatiga. Una fisura por fatiga se inicia a partir de una picadura por corrosión o una falla en la superficie cuando la falla alcanza un tamaño crítico en el que el factor de intensidad de esfuerzos está por encima de un umbral para la fisura por fatiga o, cuando la velocidad de crecimiento de la fisura por fatiga excede la del crecimiento de la picadura.

Los procesos de corrosión fatiga son diversos y específicos para el entorno y la aplicación particular en cuestión. Las variables que influyen en la propagación del crecimiento de grietas de corrosión fatiga son la intensidad de la tensión, la frecuencia de carga, la relación de tensiones, la composición y la microestructura de la aleación (potencial electroquímico) y la composición del entorno y su temperatura [38, 60-63].

## **2.3. Cinética de corrosión**

Se utiliza una amplia gama de técnicas electroquímicas para medir las velocidades de corrosión en el laboratorio y monitorear el fenómeno de la corrosión que se lleva a cabo en una superficie metálica. Las principales ventajas de la técnicas electroquímicas son: la capacidad de medir velocidades de corrosión bajas, la duración de las mediciones es muy corta y la comprensión teórica bien establecida. Las mediciones electroquímicas se pueden realizar aplicando una señal electroquímica externa (potencial o corriente), o sin aplicar dicha señal. Cuando se aplica una señal electroquímica externa a la muestra metálica, se dice que ésta está polarizada [54-56].

Las técnicas electroquímicas pueden ser de corriente directa (DC) o corriente alterna (AC). Las técnicas electroquímicas cinéticas en DC entre las que se encuentran la Polarización Potenciodinámica (PP) y la Polarización Potenciodinámica Cíclica (PPC), mediante la cual se pueden obtener valores de potencial de corrosión por extrapolación de Tafel. También se puede utilizar la ecuación de Stern-Geary para la resistencia a la polarización derivada de la polarización lineal. Las técnicas de CA incluyen a la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y el Ruido Electroquímico (RE), donde se pueden

obtener parámetros como la resistencia a la carga, la resistencia de ruido electroquímico, el índice de localización, entre otros parámetros[54, 56].

### **2.3.1. Ruido electroquímico (RE)**

Cuando un material metálico está sujeto a un proceso corrosión electroquímica, se producen señales en forma de pequeñas variaciones estocásticas, tanto en potencial como en corriente. Estas señales se producen sin necesidad de suministrar una excitación externa, es decir, se producen cuando un metal se corroe libremente. Estas señales proporcionan información muy valiosa de los procesos asociados a la superficie del metal. Este fenómeno se conoce como Ruido Electroquímico. El Ruido Electroquímico es una técnica en la que se analizan dichas variaciones en potencial y corriente que ocurren durante el proceso de corrosión en la interfase metal-electrolito. Los registros de estas variaciones (transitorios) de potencial y corriente en el tiempo se conocen como series de tiempo. Por medio del análisis de las series de tiempo, es posible obtener información acerca de los procesos asociados a la superficie metálica [66-68].

Considerando que la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica, los transitorios en potencial y corriente, que se presentan están relacionados con los proceso de transferencia de cargas que se presentan en la interfase metal-electrolito. Así, el ruido electroquímico es consecuencia de los procesos electroquímicos involucrados en la corrosión [66,68]. Los transitorios de potencial y corriente que se presentan en las series de tiempo, son consecuencia de la disolución del metal, ocasionada por la presencia de sitios de diferente energía en la superficie metálica. Estos sitios se relacionan con las heterogeneidades del material, es decir, fases de diferente composición, impurezas, anisotropías, etc [67-69].

Las heterogeneidades presentes, no solo en la superficie del metal, sino también en el medio, son la causa de la disolución del metal. Las heterogeneidades en el medio pueden consistir en gradientes de concentración y temperatura o la presencia de procesos difusión de masa, a través de capas de productos de corrosión que contribuyen a la polarización del electrolito y de la capacitancia de la doble capa [67].

Los procesos de corrosión localizada, como picaduras y corrosión por agrietamiento, son fenómenos electroquímicos relacionados con la activación y repasivación local en la interfase metal(capa pasiva)-electrolito. Estos procesos también son fuente de ruido electroquímico. La técnica de ruido electroquímico ha permitido, más que otras técnicas de monitoreo de corrosión, el registro de procesos

submicroscópicos que da origen a formas de corrosión localizada. Procesos hidrodinámicos en el electrolito, como el impacto de partículas sobre la superficie metálica en sistemas bajo corrosión-erosión, la evolución de H<sub>2</sub> o desprendimiento de gases son fuentes de ruido electroquímico. Se hace necesario aislar la señales directamente relacionadas con la disolución electroquímica del metal [68, 69]. Para efectuar medidas de ruido electroquímico se emplea una celda conteniendo el electrolito y provista de tres electrodos a saber; dos electrodos de trabajo (WE1 y WE2) y un electrodo de referencia (RE). Los electrodos de trabajo consisten en el material en estudio. La disposición más común se representa en la figura 2.21 que considera la medida de ruido en corriente electroquímica (ECN) entre dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos, usando un amperímetro de resistencia cero (ZRA), y la medida de ruido en potencial electroquímico (EPN) entre un electrodo de trabajo y el electrodo de referencia [68].

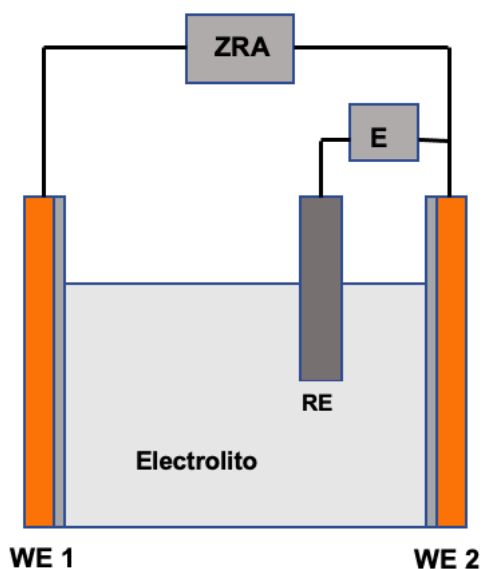


Figura 2.21. Disposición esquemática de la celda electroquímica.

### 2.3.2. Técnicas de análisis

El análisis de la información que se obtiene a partir de las señales de ruido electroquímico se puede realizar por diversos métodos. La forma más sencilla de obtener información del sistema es realizar un análisis visual de las series de tiempo de ruido electroquímico. Con esto se puede valorar cualitativamente el estado electroquímico del sistema, sin embargo se requiere de suficiente conocimiento del sistema investigado [69, 71].



### 2.3.2.1. Inspección visual

El desarrollo de corrosión localizada, como picaduras, cavitación, etc, dan lugar a la aparición de transitorios, entonces un análisis visual de las series de tiempo de ruido electroquímico permite distinguir entre procesos de corrosión uniforme, localizada o estado de pasividad. El tipo de corrosión está relacionado con la forma de las fluctuaciones [70].

De forma general, las series de tiempo correspondientes a procesos de corrosión uniforme, se caracterizan por la presencia de transitorios de baja amplitud. Esto está asociado a que el proceso de corrosión transcurre por la sucesión de una gran cantidad de eventos anódicos y catódicos, de manera que cualquier pequeña variación en el potencial, asociado a un evento anódico, es inmediatamente compensada por otro evento catódico, y viceversa. En la figura 2.22 se muestra una gráfica de ruido electroquímico en potencial, correspondiente a una muestra de acero al carbono 1030 en presencia de una solución 0.1 M de NaCl [72]. En esta gráfica se presenta una gran cantidad de fluctuaciones de baja amplitud. La forma de la serie de tiempo sugiere que en este sistema se lleva a cabo un proceso de corrosión uniforme.

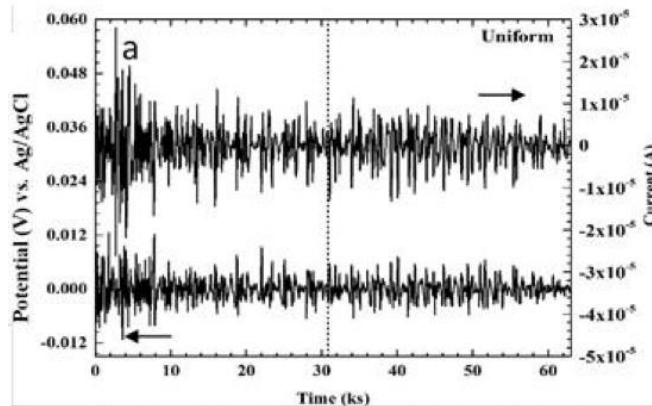


Figura 2.22. Serie de tiempo de ruido electroquímico en voltaje correspondiente a corrosión uniforme [70].

En cuanto señales correspondientes a procesos de corrosión localizada, la cantidad de eventos individuales que se presentan por unidad de tiempo es menor que en procesos de corrosión uniforme. En este caso los eventos presentes se pueden distinguir en la serie de tiempo. Con frecuencia la forma de los transitorios se asocia a una súbita ruptura de la capa pasiva, seguida por una repasivación de la misma.

En procesos de corrosión localizada, los transitorios de voltaje se presentan en una misma dirección (caídas en el voltaje), mientras que los correspondientes a la corriente de ruido electroquímico presentan

ambas direcciones, dependiendo del flujo de corriente, de tal forma que si el transitorio es positivo el WE1 pierde electrones, y si el transitorio es negativo el WE2 es el que cede electrones. En la figura 2.23 se muestran fluctuaciones de ruido, en potencial y corriente en función del tiempo, correspondientes a una muestra de Al 6061-T6 en contacto con una solución de bioetanol-gasolina [72]. Se distinguen claramente intensos transitorios que se pueden asociar a eventos de corrosión localizada.

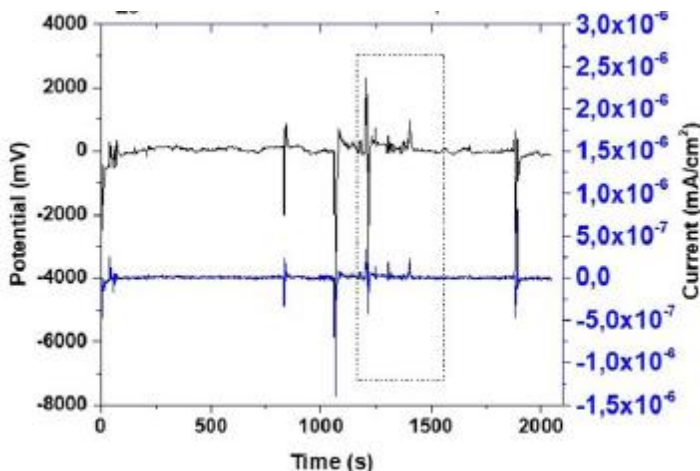


Figura 2.23. Serie de tiempo de ruido electroquímico en voltaje correspondiente a corrosión localizada [70].

En sistemas que permanecen en estado pasivo se presentan señales de voltaje con amplitudes muy bajas, llevando superpuesta una tendencia DC (corriente continua). Los registros de corriente de sistemas pasivos son similares a los que se presentan en sistemas que sufren corrosión uniforme, solo que las fluctuaciones son de pequeña amplitud, comparables a nivel de ruido instrumental. En la figura 2.24 se muestra una gráfica de ruido electroquímico en potencial, correspondiente a una muestra de acero al carbono 1030 en presencia de una solución de carbonato ácido de sodio 0.45 M [72]. En esta gráfica se presentan fluctuaciones de muy baja amplitud. La forma de la serie de tiempo sugiere que este sistema permanece en estado pasivo.

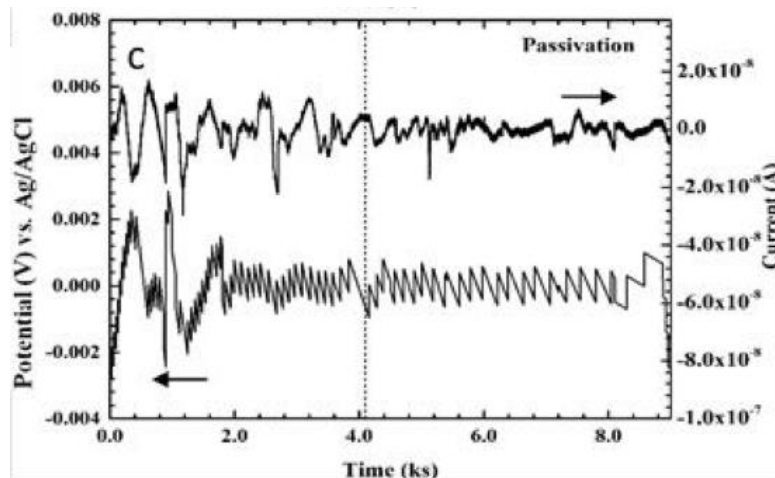


Figura 2.24. Serie de tiempo de ruido electroquímico en voltaje correspondiente a un sistema en estado pasivo [70].

Durante la medición y el registro de señales de ruido electroquímico (EN), las señales de ruido en potencial y en corriente se miden de manera simultánea. Esto permite la determinación directa de la resistencia al ruido electroquímico,  $R_N$  (en el dominio de tiempo), y la impedancia del ruido,  $R_{SN}$  (en el dominio de la frecuencia). Los métodos estadísticos en el dominio del tiempo y de la frecuencia se consideran método de análisis tradicionales de datos de EN. Otros autores los clasifican como métodos dependientes de la secuencia e independientes de la secuencia, respectivamente [72-75].

### 2.3.2.2. Análisis estadístico

Una gran cantidad de métodos de análisis de ruido electroquímico, están basados en análisis estadístico de los datos de ruido obtenidos. Estos métodos consideran a los datos de ruido en potencial y en corriente como una muestra desordenada de valores de una población, es decir, no se considera la posición de un valor particular en un registro temporal. Tampoco se considera la correlación entre potencial y corriente en un tiempo dado, sin embargo la efectiva reducción de datos hace que la posterior interpretación sea relativamente fácil. Los métodos estadísticos en el dominio del tiempo y de la frecuencia pueden considerarse métodos tradicionales para analizar datos de EN. Los parámetros estadísticos más importantes incluyen la media, la desviación estándar, el sesgo, la curtosis y la raíz cuadrática media del ruido en corriente y potencial [71-75,76].

Con el objetivo de interpretar los parámetros estadísticos más comunes, se requiere que las señales que se analizan sean estacionarias. Es decir que la media y la desviación estándar no varían

con el tiempo. Los métodos estadísticos tratan los registros de tiempo como una colección de datos individuales de potencial o corriente, independientemente del orden en que aparecen los valores en la serie. No existe correlación entre los datos de una serie. Un registro temporal puede ser representado por su distribución de valores, expresados en términos de su función de densidad de probabilidad acumulada [71, 76].

Los valores de voltaje y corriente se registran como series de tiempo  $x_n, n = 1, \dots, N$ , donde  $x$  representa la señal de potencial ( $V$ ) o corriente ( $I$ ) y  $N$  es el número total de puntos en la serie de tiempo.

Uno de los parámetros estadísticos utilizados es la desviación estándar que permite determinar la dispersión de un conjunto de datos con respecto al valor promedio. Su aplicación resulta ser muy útil para cuantificar la amplitud de las fluctuaciones. Se define como la raíz cuadrada de la varianza [71, 75,76] (Ecuación 2.5):

$$\sigma = \sqrt{x_{\sigma^2}} \quad (2.5)$$

Siendo  $x_{\sigma^2}$  la varianza calculada por medio de la ecuación (2.6):

$$x_{\sigma^2} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N-1} \quad (2.6)$$

La utilización de las desviaciones estándar de las intensidades de potencial y corriente para la interpretación de los registros de ruido se puede hacer a través de su relación, denominada resistencia al ruido  $R_n$ , que se calcula por la relación entre las desviaciones estándar de los registros de intensidad de potencial y corriente. (Ecuación 2.7):

$$R_n = \left[ \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \right] \quad (2.7)$$

El índice de localización (IL) se utiliza para comparar el valor de la corriente promedio en relación con la magnitud de las fluctuaciones, lo que facilita la discriminación entre procesos de corrosión localizada y uniforme. Para calcular el índice de localización se utiliza la raíz cuadrada media de la corriente, considerando la corriente a través dos electrodos de trabajo independientemente de su dirección (Ecuación 2.8).

$$IL = \frac{\sigma_i}{i\sqrt{\bar{x}^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (i_n - \bar{i})^2}{\sum_{n=1}^N (i_n)^2}} \quad (2.8)$$

El índice de localización está acotado entre los valores 0 y 1. El valor  $IL$  se utiliza para clasificar el proceso que se está llevando a cabo de acuerdo con la tabla 2.8:

Tabla 2. 8. Tipo de corrosión, en función del valor del índice de localización.

Tipo de corrosión	$IL$
Localizada	1.0 – 0.1
Mixta	0.1 – 0.01
Uniforme	0.01 – 0.001

Como alternativa a los parámetros anteriores, se utiliza el sesgo ( $x_{\sigma^3}$ ) para medir la simetría de la señal y la curtosis ( $x_{\sigma^4}$ ) para detectar cambios en la distribución de sus valores. Estos valores se calculan utilizando las ecuaciones 2.9 (sesgo) y 2.10 (curtosis).

$$x_{\sigma^3} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^3}{(N-1)\sigma^3} \quad (2.9)$$

$$x_{\sigma^4} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^4}{(N-1)\sigma^4} \quad (2.10)$$

Los valores anteriores son momentos de la serie. De esta forma ( $x_{\sigma^2}$ ) es el segundo momento del registro temporal, es decir, la varianza; ( $x_{\sigma^3}$ ) el tercero (el sesgo), y ( $x_{\sigma^4}$ ), el cuarto momento (la curtosis).

La determinación de estos parámetros estadísticos genera un error estándar en los resultados. Este error estándar viene dado por la ecuación 2.9:

$$SE = \sqrt{\frac{24}{N}} \quad (2.9)$$

Donde N es el número de datos estudiados en la técnica de ruido electroquímico. En el presente estudio  $SE = 0,108$ . El tipo de corrosión determinado por la curtosis y la asimetría viene dado por la tabla 2.9 [75,76]:

*Tabla 2. 9. Tipo de corrosión en función de los valores de sesgo y curtosis.*

Tipo de corrosion	Potencial		Corriente	
	Sesgo	Curtosis	Sesgo	Curtosis
Uniforme	< ±1	< 3	< ±1	< 3
Picaduras	< -2	>> 3	> ±2	>> 3
Transgranular (SCC)	4	20	-4	20
Intergranular (SCC 1)	-6.6	18 a 114	1.5 a 3.2	6.4 a 15.6
Intergranular (SCC 2)	-2 a -6	5 a 45	3 a 6	10 a 60

### **2.3.2.3. Densidad de potencia espectral**

Los datos de ruido electroquímico pueden expresarse en función de la frecuencia. Al analizar si una señal de ruido ocurre o no a una frecuencia dada, se puede determinar si la señal de ruido medida es interferida por el ruido instrumental durante la medición. La densidad de potencia espectral (PSD) es el enfoque más destacado para tal determinación.

Las características de las señales de densidad de potencia espectral permiten definir tres parámetros: la pendiente de la zona lineal de alta frecuencia,  $\beta$ , el valor de la potencia en el límite de frecuencia cero,  $\psi^0$ , y la frecuencia de corte que separa las zonas de alta y baja frecuencias,  $f_c$ . Estos parámetros se han relacionado con los mecanismos y velocidades de corrosión presentes [77].

Los datos de ruido electroquímico se pueden expresar en función de la frecuencia utilizando la transformada rápida de Fourier (FFT). Esto se puede hacer por medio de las ecuaciones 2.10 y 2.11 [78].

$$R_{xx} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-m+1} x(n) \cdot x(n+m) \quad \text{cuando los valores son de } 0 < n < N \quad (2.10)$$

$$\psi_x(k) = \frac{\gamma \cdot t_m}{N} \cdot \sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x}_n) \cdot e^{-\frac{2\pi k n^2}{N}} \quad (2.11)$$

Donde  $R_{xx}$  representa una señal e correlación,  $N$  representa los datos totales y  $n$  representa una serie de datos. El producto de  $m$  da el tiempo de retardo en el que  $R_{xx}$  está definido por el intervalo de tiempo existente entre cada punto de  $x_n$ ,  $x(n+m)$ . La densidad de potencia espectral está representada por  $\psi_x(k)$  y se expresa en unidades de frecuencia,  $\gamma$  es una constante con un valor de 2 si  $k = 1 \dots \left(\frac{N}{2}\right)$  y  $\gamma = 1$  si  $k = \frac{N}{2}$ ,  $k$  es la cuantificación de los valores de frecuencia y  $t_m$  es el tiempo.

El valor de la pendiente ( $-\beta_x$ ) se utiliza para encontrar el mecanismo de corrosión. Esta pendiente se basa en la frecuencia de corte, es decir, el punto donde comienza la pendiente. La pendiente está definida por  $-\beta_x$  y está representada por la ecuación 2.12

$$\log \psi_x = -\beta_x \log f \quad (2.12)$$

Donde  $\psi_x$  es la amplitud de los espectros de densidad espectral de potencia,  $-\beta_x$  es la pendiente y  $f$  es la frecuencia. El uso de  $-\beta_x$  para interpretar las señales de ruido electroquímico está basado en el hecho de que las señales de voltaje y corriente varían, dependiendo de los procesos que se presentan [79]. La PSD está relacionada a la energía total presente en el sistema. Es por eso, que la frecuencia límite cero ( $\psi^0$ ) proporciona información acerca de la disolución el material [79-83].

La disolución del material se produce solo en la PSD en corriente. La tabla 2.10, propuesta por Mansfeld et. al; determina el tipo de corrosión que se produce en la superficie de las aleaciones [81-89].

Tabla 2. 10. Intervalos de  $\beta$  para indicar el tipo de corrosión.

Tipo de Corrosión	$\beta_V$ (dB (V)/Decada)		$\beta_I$ (dB (A)/Decada)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Uniforme	0	-7	0	-7
Picaduras	-20	-25	-7	-14
Pasivo	-15	-25	-1	1



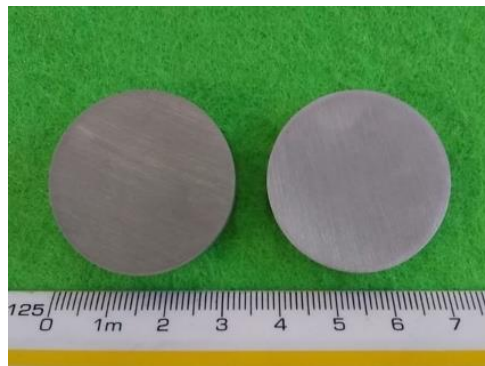
### 3. Metodología experimental

Para llevar a cabo esta investigación se utilizaron dos aleaciones de Al-Li de tercera generación y una aleación de Al serie 2XXX convencional. Estas aleaciones fueron sometidas a tres diferentes tratamientos térmicos y a pruebas de corrosión en presencia de tres diferentes electrolitos, para posteriormente analizar los resultados por distintas técnicas y poder evaluar su desempeño en corrosión y propiedades mecánicas.

#### 3.1 Materiales y su preparación

Se utilizaron aleaciones Al-Li de tercera generación AA2099 y AA2055, así como la aleación convencional, AA2024. Estos materiales fueron obtenidos en forma de barra. Se utilizó un disco de carburo de silicio para maquinar el material y obtener rodajas de 30 mm de diámetro por 7 mm de espesor (figura 3.1).

Las aleaciones AA2055 y AA2099 fueron obtenidas en condición T8, mientras que la aleación AA2024 se obtuvo en condición T3. La composición química nominal de las aleaciones en estudio se muestra en la tabla 3.1. Estas composiciones fueron corroboradas para algunos elementos utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF), utilizando un equipo Olympus Delta X. (figura 3.2).



*Figura 3. 1. Probetas de las aleaciones en estudio. Maquinadas en forma de rodajas de 3cm de diámetro por 0.7cm de espesor.*

Tabla 3. 1. Composición nominal de las aleaciones en estudio [68].

Aleación	ELEMENTO (%peso)						
	Li	Cu	Mg	Ag	Zr	Mn	Zn
AA2024	---	4.4	1.5	---		0.6	0.3
AA2055	1.15	3.7	0.4	0.4	0.11	0.3	0.5
AA2099	1.8	2.7	0.3	---	0.09	0.3	0.7



Figura 3. 2. Equipo de fluorescencia de rayos X.

### 3.2 Tratamientos térmicos.

Las muestras de las tres aleaciones fueron sometidas a tratamientos térmicos utilizando una mufla THERMOLYNE, marca THERMOSCIENTIFIC la cual se muestra en la figura 3.3.

Tres conjuntos de muestras de las tres aleaciones se sometieron a un tratamiento térmico de recocido, de acuerdo con las secuencias de tiempos y temperaturas mostradas en la figura 3.4 y tabla 3.2. Después de lo cual, estas muestras estarán en esta condición y serán referidas como AA2024-T0, AA2055-T0 y AA2099-T0 [90].



Figura 3. 3. Mufla Thermolyne, Thermoscientific utilizada para llevar a cabo los tratamientos térmicos.

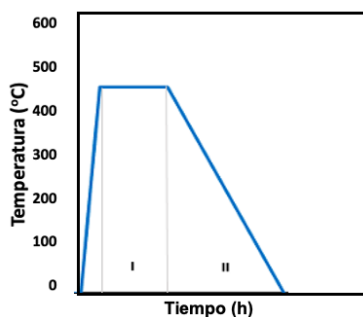


Figura 3. 4. Gráfica de temperaturas y tiempos correspondiente al tratamiento térmico de recocido. Aplicado a las tres aleaciones.

Tabla 3. 2. Tabla de temperaturas y tiempos correspondiente al tratamiento térmico de recocido. Aplicado a las tres aleaciones en estudio.

Muestra	Condición inicial	I	II	Condición final
AA2024	T3	450°C (2h)	Enfriamiento en mufla	AA2024T0
AA2055	T8	450°C (2h)	Enfriamiento en mufla	AA2055T0
AA2099	T8	450°C (2h)	Enfriamiento en mufla	AA2099T0

Otro conjunto de muestras de las aleaciones Al-Li fueron sometidas a un tratamiento en solución y posterior envejecimiento artificial, de acuerdo con la secuencia de temperaturas y tiempos mostrada en la figura 3.5 y tabla 3.3 [91-93].

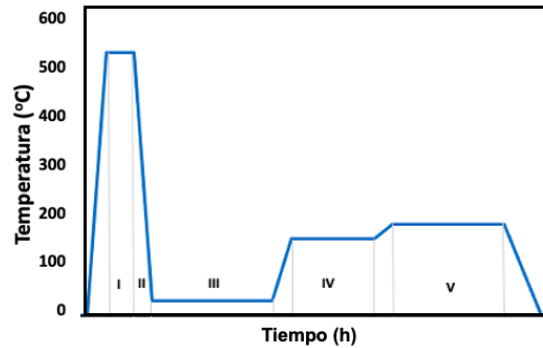


Figura 3. 5. Gráfica de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico en solución y posterior envejecimiento artificial. Este tratamiento fue aplicado a las aleaciones AA2055 y AA2099.

Tabla 3. 3. Tabla de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico de solución y posterior envejecimiento artificial. Aplicado a las aleaciones AA2055 y AA2099.

Muestra	Condición inicial	I	II	III	IV	V	Condición final
AA2055	T8	520°C (2h)	28°C (10s)	28°C (48h)	150°C (24h)	180°C (12h)	AA2055T6
AA2099	T8	550°C (2h)	28°C (10s)	28°C (48h)	120°C (24h)	165°C (48h)	AA2099T6

El tratamiento en solución y posterior envejecimiento artificial correspondiente a la aleación AA2024, se muestra en la secuencia de temperaturas y tiempos de la figura 3.6 y tabla 3.4 [91-93].

Como se ha mencionado la aleación AA2024 se obtuvo en condición T3. Un conjunto de muestras de esta aleación fue sometido a un tratamiento de envejecimiento a 190°C. De esta forma se obtuvieron las tres aleaciones en condiciones de tratamiento térmico T0, T6 y T8.

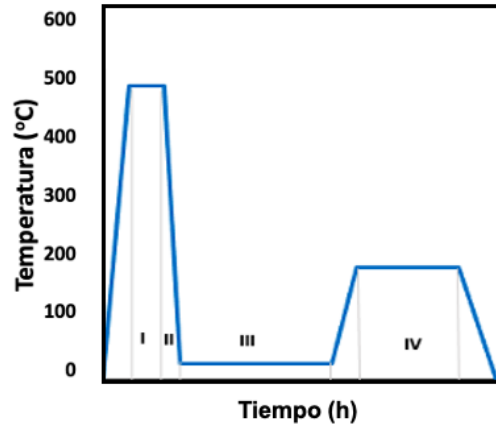


Figura 3. 6. Secuencia de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico de solución y posterior envejecimiento artificial. Este tratamiento fue aplicado a la aleación AA2024.

Tabla 3. 4. Secuencia de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico de solución y posterior envejecimiento artificial. Aplicado a la aleación AA2024.

Muestra	Condición inicial	I	II	III	IV	Condición final
AA2024	T3	495°C (1h)	28°C (10s)	28°C (48h)	190°C (12h)	AA2024T6

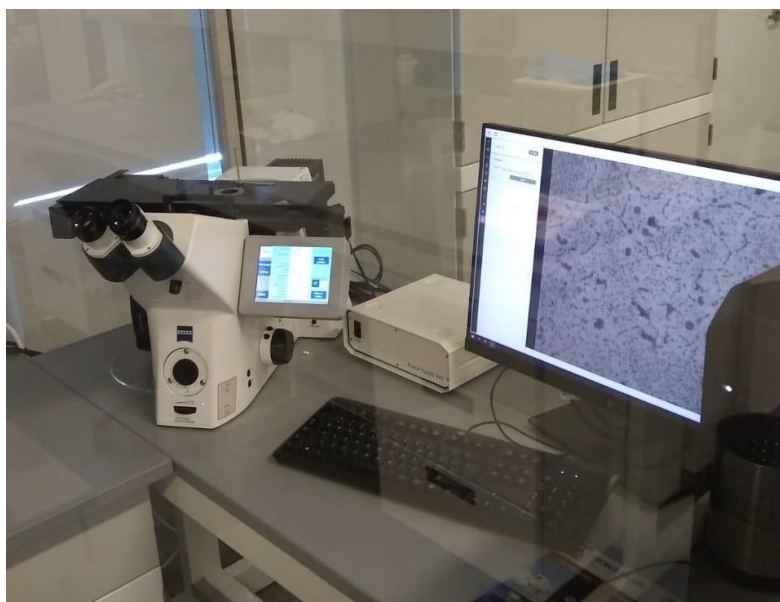
### 3.3 Preparación metalográfica y caracterización microestructural.

Una vez obtenidas las aleaciones en los tres tratamientos térmicos se seleccionaron dos conjuntos de muestras de cada aleación. Un conjunto se utilizó para preparar las muestras metalográficamente y caracterizar su microestructura por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, así como someterla a pruebas de microdureza Vickers.

El segundo conjunto de muestras se utilizó para someterla a ensayos de corrosión por medio de la técnica de ruido electroquímico.

Las muestras se prepararon metalográficamente de acuerdo al procedimiento convencional definido en la norma ASTM E3-11 [94], en la cual se establece un proceso de pulido sucesivo utilizando lijas de carburo de silicio grados 600, 800, 1200, 2400 y 4000. Posteriormente se utilizó de manera sucesiva pasta de diamante de  $1\ \mu\text{m}$  y  $1/4\ \mu\text{m}$  para obtener en las muestras un acabado espejo. Para revelar la microestructura de las aleaciones, se utilizó la solución Keller ( $95\text{ml H}_2\text{O}$ ,  $1.0\text{ml HF}$ ,  $2.5\text{ml HNO}_3$ ,  $1.5\text{ml HCl}$ ) durante un tiempo de inmersión de 10s [95]. Posteriormente, se realizó el

análisis de las microestructuras de las aleaciones mediante microscopía óptica. Se utilizó un microscopio metalúrgico marca Zeiss, modelo Discovery V12 (figura 3.7).



*Figura 3. 7. Microscopio metalúrgico modelo Zeiss Discovery V12.*



*Figura 3. 8. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo. Marza Zeiss. Modelo Gemini Sigma 300 VP.*

Se utilizó también la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido para observar la microestructura de las muestras, obteniendo imágenes por electrones retrodispersados y realizando un análisis elemental a las diferentes fases observadas por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS). Se utilizó un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo Marca Zeiss, modelo Gemini Sigma 300 VP. Figura 3.8.

### 3.4 Pruebas de microdureza.

Se realizaron pruebas de microdureza Vickers en las muestras tratadas térmicamente. Para ello se utilizó un equipo de microdureza Wilson Hardness modelo 402MVD (Figura 3.9), aplicando una carga de 100g durante un tiempo de 10s. Estas pruebas se llevaron a cabo bajo la norma ASTM E384 [96]. El valor de microdureza final, para cada muestra, se obtuvo promediando un total de 10 mediciones.



*Figura 3. 9. Equipo de medición de microdureza Wilson Hardness, modelo 402 MVD.*

### 3.5 Pruebas de ruido electroquímico.

Se preparó un segundo conjunto de muestras tratadas térmicamente para ser sometidas a pruebas de ruido electroquímico y evaluar el desempeño en corrosión de cada una de las aleaciones. Los ensayos de ruido electroquímico se basaron en la norma ASTM-G199 [97].

Las muestras se desbastaron de manera sucesiva hasta papel lija grado 600, se enjuagaron y secaron con alcohol y aire comprimido. Estas muestras se dejaron reposar durante 24 horas en un desecador para asegurar la formación de la capa pasiva. Después de este tiempo se llevaron a cabo las

pruebas de ruido electroquímico utilizando un equipo potencistato/galvanostato/ZRA Gill AC MARCA ACM Instruments (figura 3.10).



Figura 3. 10. Potenciostato/Galvanostato/ZRA Gill AC. Marca ACM Instruments.

Se utilizó también una celda electroquímica con sistema de tres electrodos, dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos constituidos por las muestras de las aleaciones de aluminio y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). La celda electroquímica utilizada se muestra en la figura 3.11.

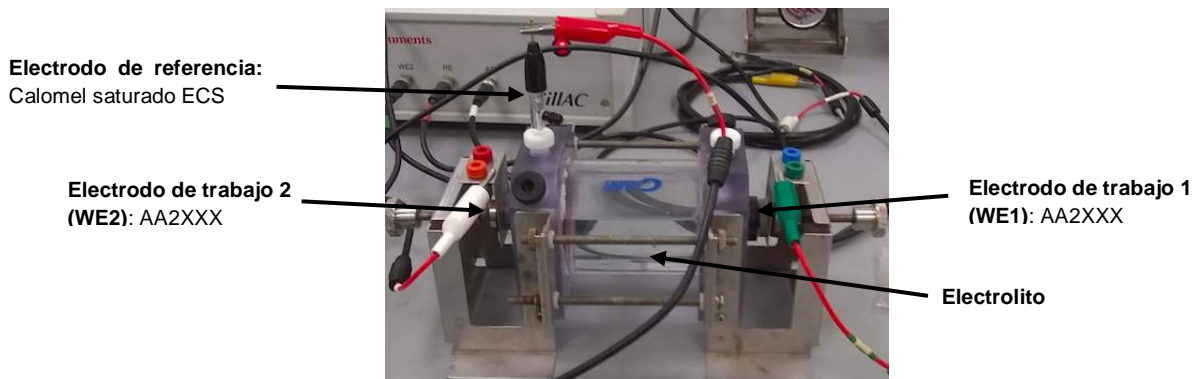


Figura 3. 11. Celda electroquímica utilizada. Con sistema de tres electrodos.

Una vez que las muestras estaban inmersas en el electrolito, se llevó a cabo la adquisición de datos. Se realizó la medición simultánea de ruido electroquímico en corriente y el potencial. Las medidas de ruido electroquímico en corriente se realizaron entre los dos electrodos de trabajo, mientras que las medidas de ruido electroquímico en potencial se realizó entre el electrodo de trabajo 2 y el electrodo de referencia.

Un diagrama esquemático del arreglo experimental, se muestra en la figura 3.12.



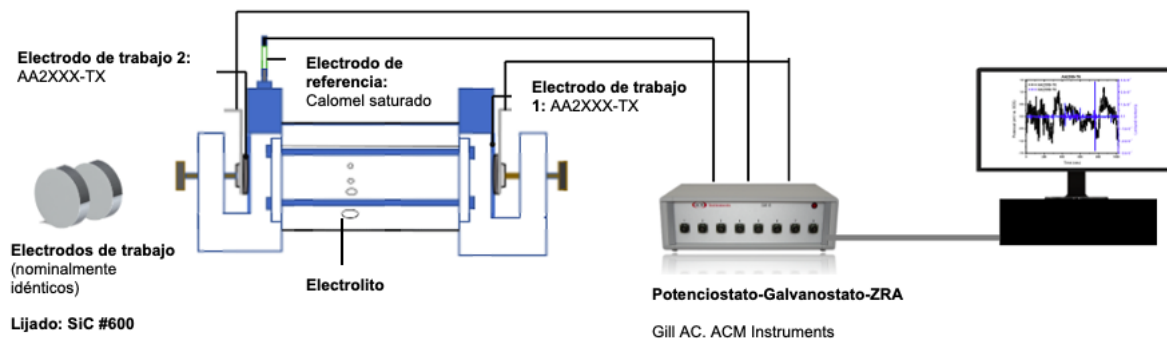


Figura 3. 12. Diagrama esquemático del arreglo experimental para medición de ruido electroquímico.

Con el propósito de simular ambientes industriales y marítimos a las que se exponen las aeronaves, as pruebas de ruido electroquímico se realizaron en presencia de las soluciones NaCl al 3,5 % en peso, HCl al 1 % en volumen y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1 % en volumen. En la tabla 3.5 se presenta el pH de cada una de las soluciones.

Tabla 3. 5. Datos de molaridad y pH de cada una de las soluciones.

Solución	Concentración	Molaridad	pH
NaCl	3.5% peso	1.29 mol/lit	7
HCl	1% volumen	0.326 mol/lit	0.487
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1% volumen	0.186 mol/lit	0.723

El área de exposición de las muestras fue de 1 cm<sup>2</sup>. Las pruebas de ruido se realizaron a una velocidad de 1 dato por segundo y se registraron un total de 2048 datos por prueba. Se llevaron a cabo un total de 27 experimentos de ruido electroquímico, para lo cual se diseñó la matriz de experimentos mostrada en la tabla 3.6.

Tabla 3. 6. Matriz de experimentos para las pruebas de ruido electroquímico.

ALEACIÓN	RUIDO ELECTROQUÍMICO								
	T0			T6			T8		
<b>AA2024</b>	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>AA2055</b>	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>AA2099</b>	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Después de haber realizado los ensayos de ruido electroquímico, las series temporales obtenidas de estos ensayos fueron analizadas visualmente. Posteriormente se utilizó el método del polinomio utilizando un programa MATLAB para eliminar la tendencia de corriente directa DC de las señales obtenidas con el propósito de obtener registros estacionarios. Una vez eliminada la tendencia DC, se obtuvieron parámetros estadísticos como índice de localización LI, sesgo y curtósis, que puedan indicar el tipo de corrosión que se presenta.

Se realizó también un análisis en el dominio de la frecuencia por medio de gráficos de densidad de potencia espectral, que ofrece información acerca del mecanismo de corrosión presente por medio de parámetros como la frecuencia límite cero  $\psi^0$  y la pendiente  $\beta$ .

## 4. Resultados y discusión

En este capítulo se describirán y discutirán los resultados de las pruebas de microdureza, análisis de microestructura, microanálisis superficial, pruebas de ruido electroquímico y productos de corrosión. Los resultados de las pruebas de ruido electroquímico serán analizados, tanto en el dominio del tiempo, por medio de análisis visual y estadístico, como en el dominio de la frecuencia por medio de análisis de densidad espectral.

### 4.1 Pruebas de microdureza

En la figura 4.1 se presentan los resultados de las pruebas de micro-dureza a que fueron sometidas las aleaciones en estudio. Se observa que las aleaciones en condición de tratamiento térmico T0 presentaron las medidas de microdureza más bajas (HV 62.3-77.8), seguidas por las aleaciones en condición de tratamiento térmico T6 que presentaron valores de microdureza HV 123-174.8. Finalmente las aleaciones en condición T8 presentaron las medidas de micro-dureza más altas HV 142.0-199.4. Estos valores de microdureza son similares a los reportados por Ma, Zhou y colaboradores [22] para una aleación Al-Li AA2099. Obtuvieron valores de microdureza HV 155.5 para la aleación en condición T6 y HV 188.1 para la aleación en condición T8. Incluso mencionan que el valor de una aleación AA2099-T83 es HV 178.1.

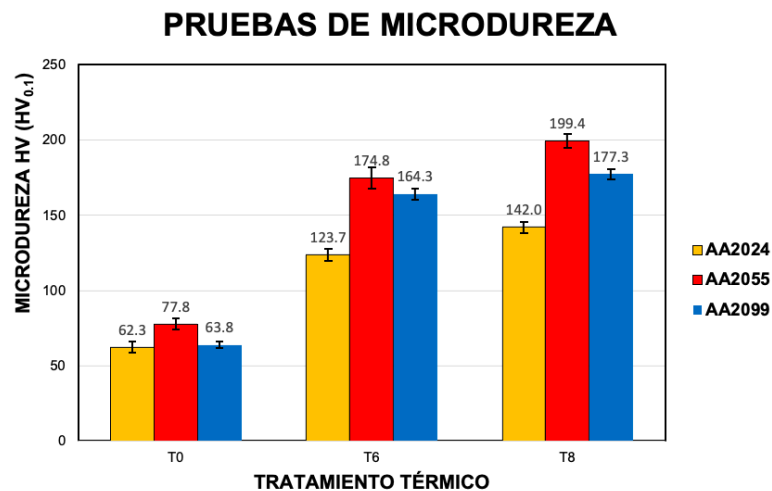


Figura 4. 1. Resultados de pruebas de microdureza de aleaciones AA2024, AA2055 y AA2099, en condiciones de tratamiento térmico T0, T6 y T8.

Estos resultados son los esperados, ya que en el caso del proceso de recocido (condición T0), se eliminan alguno o todos los efectos del trabajado en frío, es decir, la energía térmica aplicada permite el movimiento de dislocaciones, y en consecuencia se eliminan los esfuerzos residuales. Después de la recristalización, la microestructura de los nuevos granos, tienen una densidad de dislocaciones muy baja.

Por otra parte, durante el tratamiento térmico T6, que consiste en un tratamiento de solución en estado sólido, seguido de un enfriamiento rápido (temple) y posterior envejecimiento artificial, se desarrollan precipitados de endurecimiento. Este tratamiento se utiliza para desarrollar en la aleación una microestructura heterogénea que mejora las propiedades mecánicas de la aleación, ya los precipitados desarrollados bloquean el movimiento de dislocaciones incrementando de esta manera la dureza del material, entre otras propiedades mecánicas [32,36,37].

Finalmente, durante el tratamiento térmico T8, la deformación plástica genera dislocaciones que actúan como sitios preferenciales de nucleación en la matriz para la fase de endurecimiento T1. Se ha reportado que la nucleación de precipitados T1 en dislocaciones generadas por deformación plástica, mejora las propiedades mecánicas y la cinética de envejecimiento en aleaciones Al-Li. Cuando la aleación no se trabaja en frío, los precipitados tienden a formarse en los límites de grano, en cambio la deformación plástica genera precipitados en la matriz [98-102].

La aleación AA2055 presentó la microdureza más alta, comparada con las otras dos aleaciones, seguida de la aleación AA2099. La aleación AA2024 presentó la microdureza más baja, todo esto independientemente de la condición de tratamiento térmico. Esto se puede atribuir a que la aleación AA2055 presenta ventajas con respecto a las aleaciones AA2024 y AA2099, por ejemplo, su mayor cantidad de Cu y menor cantidad de Li aumenta su relación Cu/Li lo que hace que se desarrolle una mayor fracción de volumen de precipitados T1 [44, 101], en cuanto a sus propiedades mecánicas, por ejemplo, el elemento Ag ayuda a la nucleación de precipitados de endurecimiento T1 ( $Al_2Cu$  Li) [45, 101-103].

## 4.2 Microestructura de las aleaciones.

En la figura 4.3 se muestran las microestructuras de las aleaciones AA2024 en las tres condiciones de tratamiento térmico, obtenidas por microscopía óptica. En condición T0 se presenta una morfología de granos equiaxiales, producto de la recristalización. Se observa precipitación homogénea que consiste en partículas intermetálicas distribuidas aleatoriamente que aparecen con tonalidad oscura

sobre la superficie de la aleación. Se observa también precipitación heterogénea en los límites de grano impulsada por la energía superficial de límite de grano. Esto agota las regiones circundantes de elemento de aleación y se generan las llamadas zonas libres de precipitados. En la figura 4.2 se muestra un esquema de las zonas libres de precipitados, así como la precipitación homogénea y heterogénea [17].

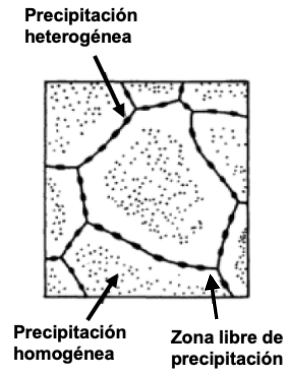


Figura 4. 2. Esquema de zonas libres de precipitados, precipitación homogénea y heterogénea [17].

Las zonas libres de precipitación se transforman en un camino preferencial para el movimiento de dislocaciones, lo que resulta en un debilitamiento general de la aleación.

En condiciones T6 y T8 se siguen observando las zonas de precipitación homogénea, así como zonas en tonalidad oscura que podría tratarse de precipitados dispersoides y elementos insolubles. Las principales fases que aparecen en la aleación AA2024 son la fase  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ) y la fase  $S$  ( $Al_2CuMg$ ). Mediante un microanálisis elemental por *EDS* se obtuvo la composición de estas partículas para determinar a que la fase a la cual corresponden.

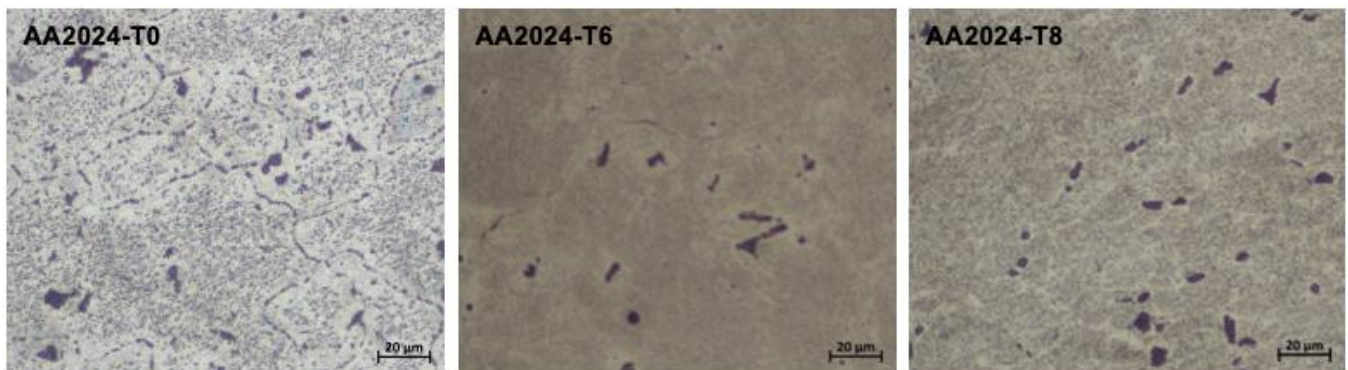


Figura 4. 3. Imágenes de microscopía óptica de aleaciones AA2024-T0, AA2024-T6 y AA2024-T8.

En la figura 4.4 se muestran las microestructuras superficiales de las aleaciones AA2055T0, 2055T6 y 2055T8, obtenidas mediante microscopía óptica. En el caso de la aleación en condición de tratamiento T0 se observan granos recristalizados, como consecuencia del tratamiento térmico de recocido. Se pueden apreciar precipitados de endurecimiento cuya morfología en forma de plaquetas es típica en la aleación AA20255. Las principales fases de endurecimiento son la fase  $Ti(Al_2CuLi)$ , la fase  $\theta(Al_2Cu)$  y la fase  $\delta'(Al_3Li)$ . En condición T6 se observan granos bien definidos cuyos diámetros varían entre 10 y 30  $\mu m$ . Se observa también una menor cantidad de precipitados en la matriz y la precipitación heterogénea desaparece. La aleación AA2055T8 muestra una morfología de granos alargados como consecuencia del trabajado en frío, así como precipitados de endurecimiento distribuidos por toda la superficie de la muestra.

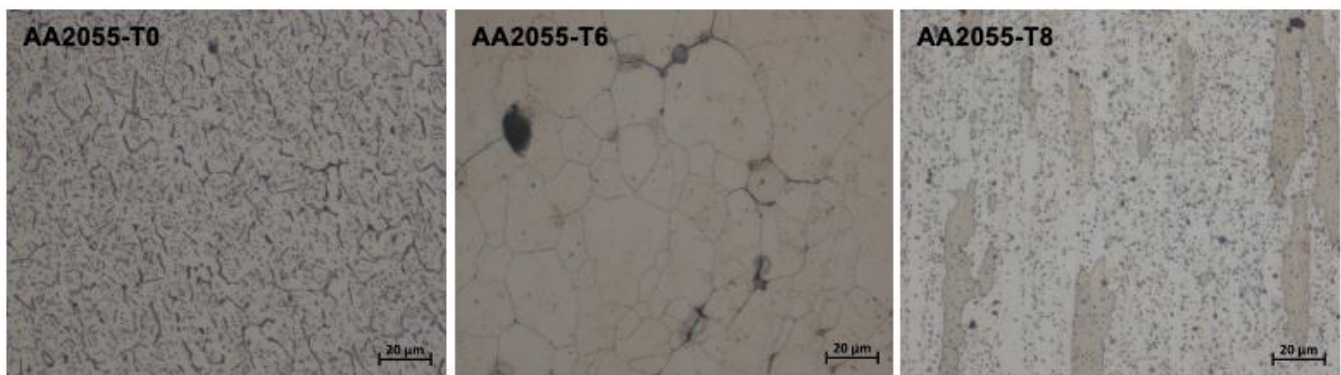


Figura 4. 4. Imágenes de microscopía óptica de aleaciones AA2055-T0, AA2055-T6 y AA2055-T8.

En la figura 4.5 se presentan las imágenes de las microestructuras de las aleaciones AA2099T0, AA2099T6 y AA2099T8. En la aleación AA2099T0 se aprecian, al igual que en la figura anterior, granos recristalizados, solo que en este caso los límites de grano aparecen bien definidos y de morfología equiaxial, con precipitación homogénea en la superficie de los granos y heterogénea en los límites de grano, así como también zonas libres de precipitación. En la aleación AA2099T6 se observan, de igual manera, granos bien definidos de morfología equiaxial, con una distribución de diámetros heterogénea desde 5 a 20  $\mu m$ . Se observan, también, en tonalidad oscura, precipitados muy finos distribuidos en la superficie y otros de mayor tamaño en los límites de grano. En cuanto a la aleación AA2099T8 se presenta un superficie con una mayor cantidad de precipitados con una distribución más uniforme que puede ser producto del trabajado en frío y que se forman en el interior de los granos, se observan

también finos precipitados distribuidos aleatoriamente por la superficie, aparecen también algunos precipitados más gruesos.

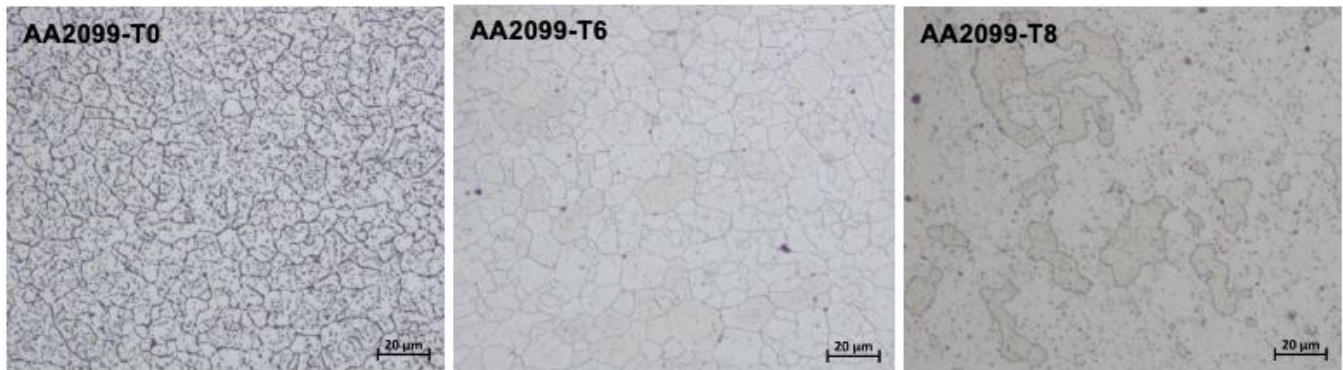


Figura 4. 5. Imágenes de microscopía óptica de aleaciones AA2099-T0, AA2099-T6 y AA2099-T8.

### 4.3 Imágenes de MEB y microanálisis por EDS.

Se obtuvieron imágenes de MEB de las aleaciones en estudio, así como un análisis superficial para determinar la composición de las fases presentes.

En las figuras 4.6a hasta 4.6i se muestran las imágenes de MEB y los microanálisis realizados a las aleaciones AA2024T0, AA2024T6 y AA2024T8. En la figura 4.6a se observa la superficie de la aleación AA2024T0 que presenta una matriz en tonalidad oscura y partículas intermetálicas distribuidas aleatoriamente que aparecen en tonalidad clara. Se observa también precipitados en tonalidad clara en los límites de grano que puede ser el resultado de la baja velocidad de enfriamiento. El microanálisis por EDS (4.6b y 4.6c) mostró la superficie de la matriz rica en Al, 94.19% en peso. Las cantidades de Cu y Mg están en el rango de 1 a 3% en peso. El contenido del resto de los elementos es menor al 1%. Al analizar las partículas precipitadas se observaron algunas (recuadro naranja) con alto contenido de Cu (57.47% en peso), mayor que el contenido de Al (35.03% en peso) y con un contenido de Mg de cerca del 4% en peso. Estas partículas podrían corresponder con la composición de la fase  $S(Al_2CuMg)$ . Otras partículas resultaron con altas cantidades de Al y Cu podrían corresponder con la fase  $\theta(Al_2Cu)$ , de acuerdo con lo reportado en la literatura [104-106]. Dichas fases se señalan en las micrografías.

En la figura 4.6d se observa la imagen MEB de la superficie de la aleación AA2024-T6. Se aprecia una superficie con menor cantidad de partículas precipitadas que la anterior, están distribuidas en la superficie y de morfología muy variada, desde circulares, con diámetros de hasta 10µm, hasta partículas alargadas, con longitudes de más de 20µm. Se observan límites de grano definidos, cuyos diámetros

oscilan entre 20 y 40 $\mu$ m. Sobre la matriz se observan pequeñas partículas en tonalidad oscura, distribuidas de manera uniforme por toda la superficie.

Los microanálisis (4.6e y 4.6f) mostraron una matriz superficial con un contenido alto en Al y menores cantidades de Cu y Mg. En cuanto a los precipitados, al igual que la aleación anterior se presenta la fase S, rica en Cu y Mg (recuadro naranja). Algunas partículas precipitadas contienen Fe en porcentajes importantes. El resto de los elementos de aleación con contenidos menores al 1%. De acuerdo a las composiciones y morfología de estas partículas observadas, se señalan las probables fases que se presentan en la aleación

En la figura 4.6g correspondiente a la aleación AA2024-T8 presenta una distribución de precipitados similar a la anterior. La composición de la matriz muy parecida a las anteriores y de nuevo se confirma la presencia de fases S y  $\theta$  precipitadas (figuras 4.6h y 4.6i). Una diferencia en la morfología de las partículas es la tonalidad gris para la fase S( $Al_2CuMg$ ) y la tonalidad clara para la fase  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ) [107].

En las figuras 4.7a hasta 4.7i se muestran las imágenes de MEB y los microanálisis realizados a las aleaciones AA2055-T0, AA2055-T6 y AA2055-T8.

En la aleación AA2055-T0 se observa una microestructura (figura 4.7a) compuesta por la matriz en tonalidad gris oscuro con alto contenido de Al, más del 95%. Se observan zonas oscuras que están agrupadas y de morfología alargada que, de acuerdo a lo consultado en la literatura, podría tratarse de la fase  $T1(Al_2CuLi)$  [17, 18, 108]. Los precipitados de morfología alargada, en tonalidad clara, tienen una composición (figura 4.7b y 4.7c) con alto contenido de Al (74.22% peso) y Cu (22.26% peso), es probable que corresponda a la fase de endurecimiento  $\theta(Al_2Cu)$ , que son las fases de fortalecimiento típicas en estas aleaciones. Se observan también algunas fases pequeñas de morfología circular que podrían corresponder a la fase  $\delta$  ( $Al_3Li$ ) [109].

En la aleación AA2055-T6 (figura 4.7d) se observó una menor cantidad de precipitados en los límites de grano. En esta condición de tratamiento térmico se desarrollaron grietas en los límites de grano, posiblemente como consecuencia de esfuerzos residuales generados por gradientes de temperaturas durante el tratamiento térmico. En la figura (4.7e y 4.7f) se observa también la composición química de las fases precipitadas. La morfología de estas fases es similar a lo reportado por Balducci, Ma Y y colaboradores quienes observaron la presencia de fases secundarias consistentes en compuestos gruesos de Al-Cu-Mn en una aleación AA2055-T83 [44, 110, 111].



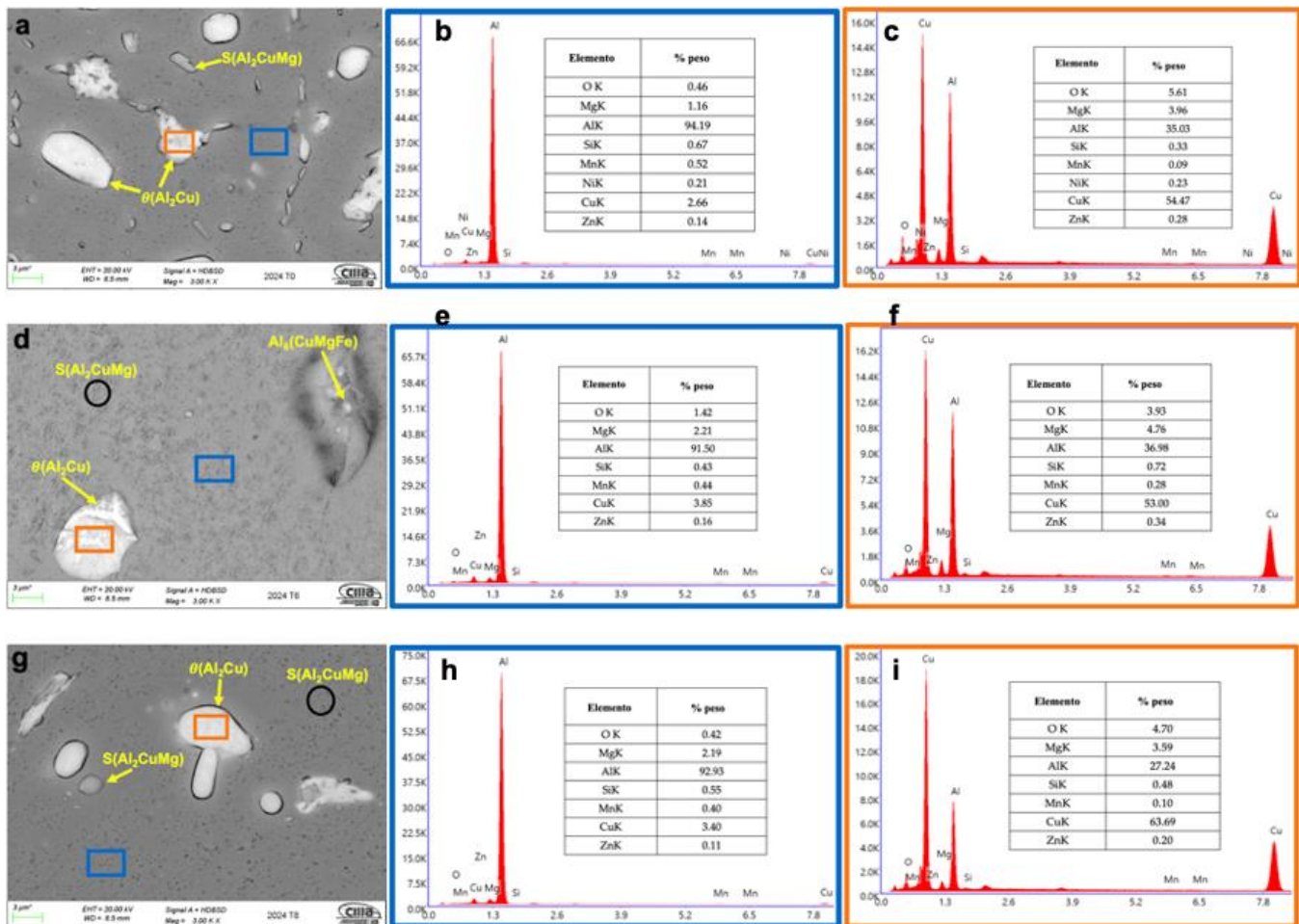


Figura 4. 6. Imagen MEB y microanálisis superficial de (a-c) AA2024-T0, (d-f) AA2024-T6 y (g-i) AA2024-T8.

En la figura 4.7g se observa la superficie de la aleación AA2055-T8 en la cual se presentan granos alargados orientados en la dirección del trabajado en frío. Se observan también las fases secundarias en tonalidad clara, aparentemente alineadas en la dirección de extrusión. Se aprecian pequeños puntos en color negro distribuidos de manera uniforme por toda la superficie que, de acuerdo a la composición podría tratarse de segundas fases. La composición química (figura 4.7h y 4.7i) de la superficie matriz y los precipitados se puede observar en los microanálisis EDS. En el caso de las fases precipitadas, la composición química es similar a la reportada por Balducci y colaboradores [44], que corresponde a Al (73.87% peso), Mn (7.92% peso), Fe (9.19% peso) y Cu (9.02% peso).

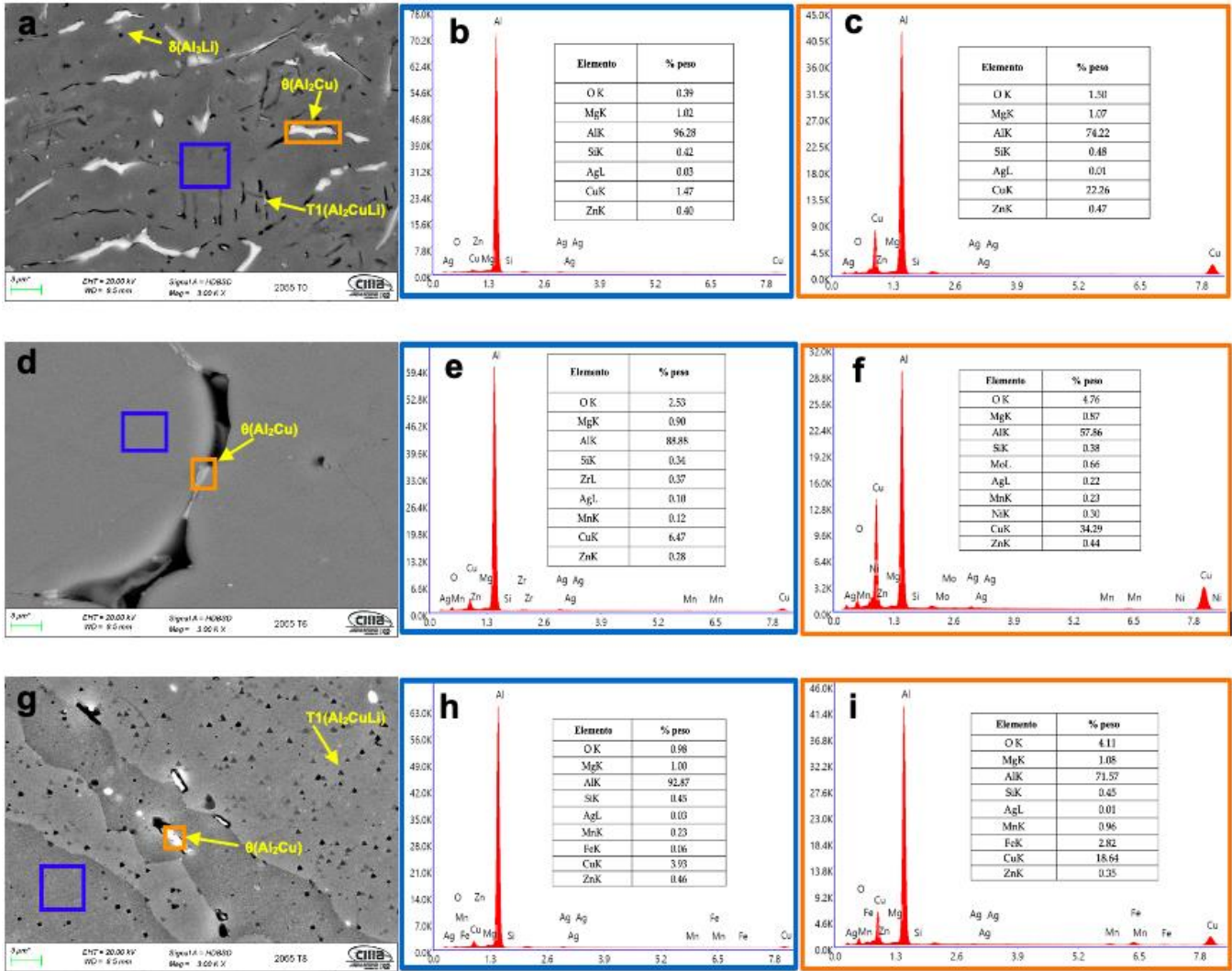


Figura 4. 7. Imagen MEB y microanálisis superficial de (a-c) AA2055-T0, (d-f) AA2055-T6 y (g-i) AA2055-T8.

En las figuras 4.8a hasta 4.8i se muestran las imágenes de MEB y los microanálisis realizados a las aleaciones AA2099-T0, AA2099-T6 y AA2099-T8.

En la figura 4.8a se observa la imagen por MEB de la superficie de la aleación AA2099-T0. Se observa una superficie con límites de grano bien definidos, de morfología equiaxial y distribución de diámetros homogénea. Los diámetros oscilan entre 3 y 9 $\mu\text{m}$ . En el interior de los granos y en los límites de grano se observan partículas precipitadas, mayormente de morfología circular. De acuerdo con los resultados de los microanálisis EDS (4.8b y 4.8c) el contenido de Cu en los precipitados no es tan alto como en las aleaciones anteriores, lo cual parece esperarse ya que en la composición de la aleación AA2099 el contenido de Cu es menor que lo correspondiente en las aleaciones AA2024 y AA2055. Se

puede observar también que en estas partículas el contenido de Mg es importante, de manera que de acuerdo a su morfología y análisis elemental podrían corresponder a la fase  $S(Al_2CuMg)$ .

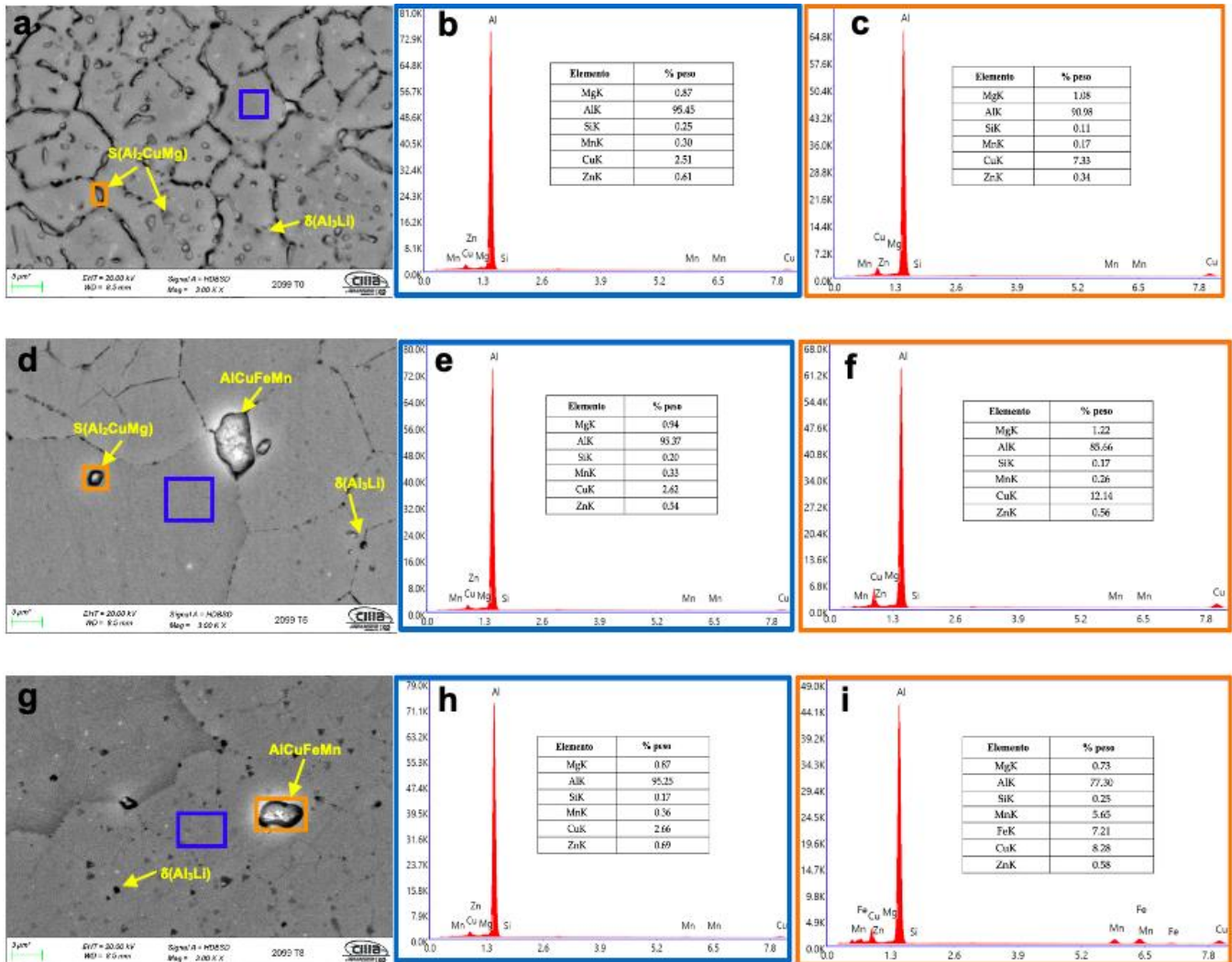


Figura 4. 8. Imagen MEB y microanálisis superficial de (a-c) AA2099-T0, (d-f) AA2099-T6 y (g-i) AA2099-T8.

En la figura 4.8d se observa granos de forma definida que tiene una distribución de diámetros aproximadamente homogénea entre 5 y 20  $\mu\text{m}$ , la cantidad de fases precipitadas aparecen en menor cantidad, se observan también pequeños puntos oscuros que pueden ser fases precipitadas en los límites de grano, ya que se sabe que las fases de endurecimiento tienden a precipitar en defectos cristalográficos como en dislocaciones y límites de grano [110, 111]. Los resultados de microanálisis por EDS (figuras 4.8e y 4.8f) mostraron partículas precipitadas ricas en Cu, aunque también se observaron

precipitados que contenían Fe en cantidades considerables, estas partículas pueden corresponder a intermetálicos compuestos de AlCuFeMn.

En la figura 4.8g se observan granos de diámetros menores que los correspondientes al tratamiento T6, y algunos precipitados en tonalidad clara y otras pequeñas partículas en tonalidad oscura, distribuidas por la superficie. En las figuras 4.8h y 4.8i se observa que los precipitados son ricos en Cu aunque el contenido es menor que en las aleaciones anteriores. De igual manera se observaron partículas que contenían Fe en cantidades importantes.

#### 4.4 Inspección visual de series de tiempo.

En las figuras 4.9 a 4.11 se muestran las series de tiempo resultantes de los experimentos de ruido electroquímico para las aleaciones en estudio, inmersas en los tres electrolitos. Estas series de tiempo incluyen la tendencia en corriente directa (DC). Se inspeccionan visualmente cada una de estas series de tiempo.

En la figura 4.9a a 4.9d se muestra la serie de tiempo de RE en potencial (REP) y en corriente (REC) de las aleaciones inmersas en NaCl al 3.5%. Se observa que las aleaciones AA2024-T0 y AA2024-T8 presentan potenciales más negativos, indicando susceptibilidad a eventos corrosivos en estas aleaciones. Se observan también fluctuaciones de alta amplitud, de aproximadamente 120mV (-860 a 740mV vs ECS). En el caso de la aleación AA2024-T8 las fluctuaciones se presentan desde el inicio de la prueba hasta los 550s.

En el caso de la aleación AA2024-T0 las fluctuaciones aparecen en el inicio de la prueba y a los 1,200s. En estas fluctuaciones se presenta correspondencia con las observadas las series de tiempo REC mostradas en la figura 4.9b en la cual aparecen fluctuaciones en corriente de alta amplitud y baja frecuencia. Esto podría atribuirse al rompimiento de la capa pasiva en la superficie del material, desarrollándose corrosión en la superficie de tipo localizada. Al ampliar la escala (figura 4.9c) se observa que la aleación AA2024-T6 presenta potenciales más activos que el resto de las aleaciones, además presenta transitorios en potencial de baja amplitud y alta frecuencia pudiéndose atribuir desarrollo de corrosión uniforme en la superficie del material [112]. El hecho de que las series de tiempo visualmente presenten notables transitorios para la aleación AA2024 se podría atribuir a la alta cantidad de fases precipitadas observadas en la superficie de la aleación, sobre todo en condiciones T0 y T8 (figuras 4.3 y 4.6). Algunas de estas fases podrían estar formando pares galvánicos con respecto a la matriz, generando corrosión localizada en los límites de grano. Por otra parte se sabe que se forma una densa

película pasiva sobre la superficie de la aleación en soluciones acuosas neutras sin iones corrosivos. Sin embargo, cuando están presentes aniones agresivos  $\text{Cl}^-$ , la corrosión por picadura de Al aumenta. La solución NaCl al 3.5% en peso contiene los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en solución, de modo que los aniones agresivos  $\text{Cl}^-$  se transportan a través de la película pasiva sobre el Al y alcanzan la interfase Al/óxido, donde se inicia un mecanismo de penetración o adsorción en la superficie del óxido, potenciando la transferencia de cationes metálicos desde el óxido al electrolito (mecanismo de adsorción) [113,114]. Para este mecanismo de ruptura se requieren fallas dentro de la película que den acceso directo a los aniones hacia la superficie metálica desprotegida [113,114].

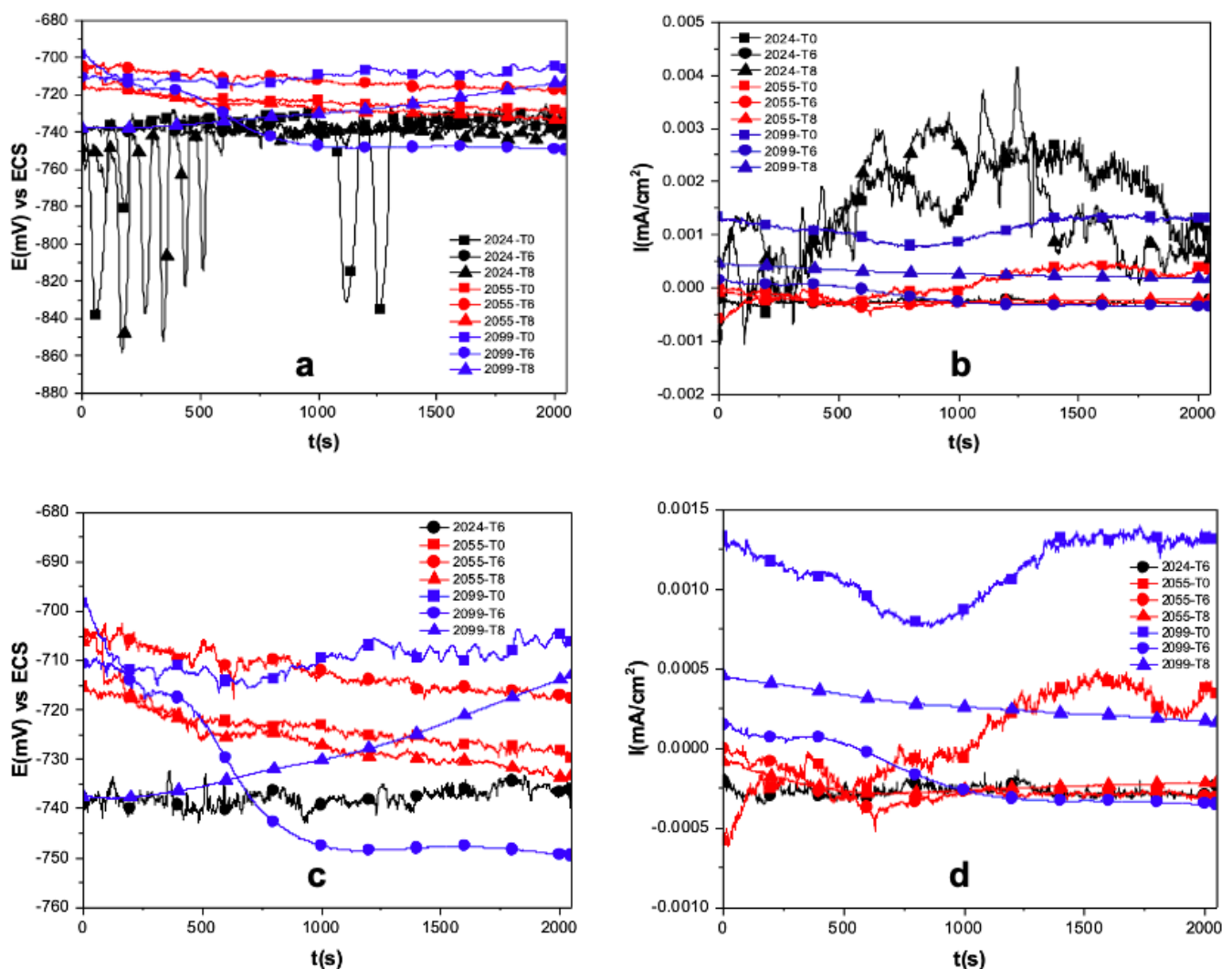


Figura 4. 9. Series de tiempo de RE (a) en potencial (REP) y (b) en corriente (REC) de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en NaCl al 3%. Ampliaciones en la escala en (c) REP y (d) REC.



Boag y colaboradores encontraron que los sitios de picaduras estables en las aleaciones de aleaciones AA2024-T3 se ubican principalmente en las partículas intermetálicas (IMP), de manera que la formación de una picadura estable en estas aleaciones requiere que las IMP de Al-Cu-Fe-Mn se acoplen a la fase  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  y a la matriz de Al [116]. El primero actúa como cátodo y promueve la disolución anódica de las fase S y la matriz de Al. Después de la desaleación de la fase S debido a la corrosión, se convierte en cátodo y Cu se vuelve a depositar en las IMP cercanos de Al-Cu-Fe-Mn, aumentando su actividad catódica. Finalmente se produce corrosión por picaduras alrededor de las IMP, lo que aumenta la susceptibilidad a la corrosión localizada.

En la figura 4.10a a 4.10d se muestra la serie de tiempo REP y REC de las aleaciones inmersas en HCl al 1%. En este caso se puede observar que la aleación AA2024-T0 inicia en  $-710\text{mV}$  vs ECS y posteriormente presenta una marcada tendencia hacia potenciales más nobles, sobre todo al inicio de la prueba, lo que puede atribuirse a una continua repasivación conforme transcurre el tiempo. La aleación AA2099-T6 mantiene una tendencia hacia potenciales activos a lo largo de toda la prueba. Además esta aleación presenta transitorios en potencial al inicio de la prueba, y se van reduciendo con el tiempo, lo que podría estar relacionado con la repasivación de la superficie del material.

El resto de las aleaciones no presentan una tendencia en DC apreciable, aunque si se presentan pequeños transitorios de baja amplitud y alta frecuencia que, de igual manera pueden atribuirse a corrosión uniforme, aunque la aleación que presenta los valores de potencial más activos es la AA2055-T0 indicando una mayor susceptibilidad a la corrosión. El resto de las aleaciones presentan un comportamiento muy similar, sin una marcada tendencia y transitorios de muy baja amplitud.

En la figura 4.10c se realizó una ampliación en la escala de manera que se puede apreciar la escasa tendencia hacia potenciales nobles o activos en la mayoría de las aleaciones, así como las pequeñas fluctuaciones mencionadas.

En las series de tiempo REC la aleación AA2024-T6 presenta una disminución en la demanda de corriente, mientras que la aleación AA2024-T8 presenta una tendencia hacia mayor demanda de corriente. Esta aleación presenta también notables transitorios de amplitud aproximada de  $0.04\text{mA}/\text{cm}^2$  y baja frecuencia. Estos transitorios aparecen de forma periódica al transcurrir el tiempo que pueden atribuirse a eventos de corrosión localizada debido a heterogeneidades en la superficie del material observadas en la imágenes de MEB (figura 4.6) y a la presencia de aniones agresivos  $\text{Cl}^-$ , puesto que en esta solución se disocia en aniones cloro  $\text{Cl}^-$  cationes hidronio  $\text{H}_3\text{O}^+$ . El resto de las aleaciones parecen presentar un comportamiento más estable, aunque al ampliar la escala (figura 4.10d) se aprecia

un aumento en la demanda de corriente de la aleación AA2055T0 y un decremento en la demanda de corriente de la aleación AA2099T6.

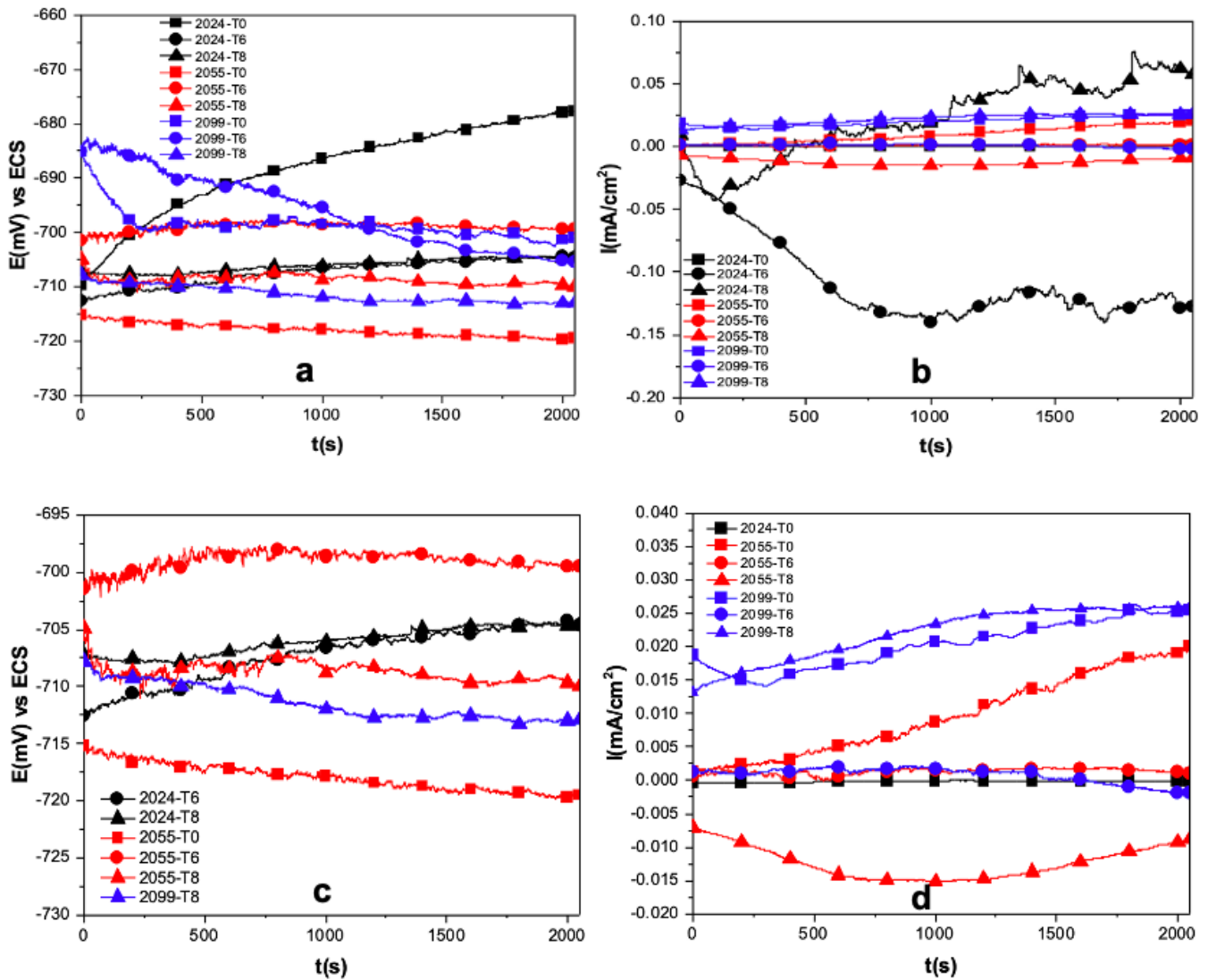


Figura 4. 10. Series de tiempo de RE (a) en potencial (REP) y (b) en corriente REC de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en HCl al 1%. Ampliaciones en la escala en (c) REP y (d) REC.

Cabe señalar que estas series temporales (figura 4.10) presentan, en general, potenciales más nobles que los correspondientes a la disolución de NaCl al 3.5 % en peso (figura 4.9), por lo que se puede decir que existe menor agresividad en la solución de HCl al 1% en peso. Esto se puede relacionar con la menor liberación de iones Cl<sup>-</sup> o bien a la menor concentración de éstos iones en la solución. Por

otro lado, la susceptibilidad a la corrosión que presenta la aleación AA2099-T6 coincide con lo observado por Ma Y. y colaboradores [21] al analizar curvas de polarización potenciodinámica de muestras de aleación AA2099 sumergidas en NaCl al 3.5% en peso. Observaron que la aleación en la condición T6 experimentó un cambio en el potencial hacia una dirección más negativa que en otras condiciones de tratamiento térmico como T3 y tratamiento en solución.

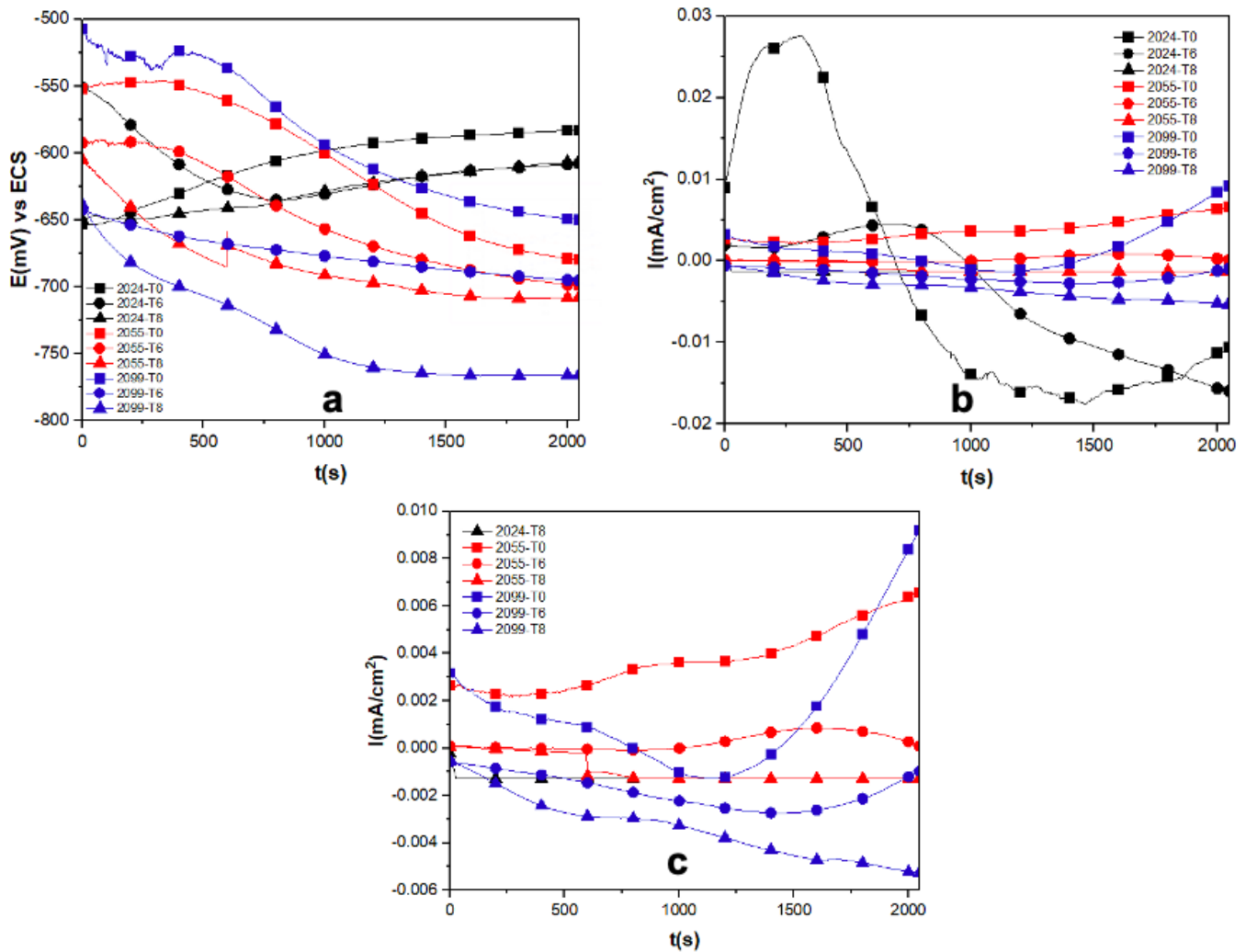


Figura 4. 11. Series de tiempo de RE (a) en potencial (REP) y (b) en corriente (REC) de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%. Ampliaciones en la escala en (c) REC.

En la figura 4.11a a 4.11c se muestra la serie de tiempo REP y REC de las aleaciones inmersas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%. Se puede observar en la serie de tiempo REP (figura 4.11a) que las tres aleaciones AA2024 presentan tendencia hacia potenciales nobles. En el caso de la aleación AA2024-T6 inicialmente tiende hacia potenciales activos para después de los 750s estabilizarse y tender hacia potenciales



nobles. No se observan transitorios de forma apreciable, indicando poca actividad electroquímica para esta aleación, independientemente del tratamiento térmico.

Las aleaciones AA2055 y AA2099, en las tres condiciones de tratamiento térmico, presentan tendencia hacia potenciales activos, siendo esta tendencia muy marcada para las aleaciones AA2099-T8 y AA2055-T0. La aleación que presentó potenciales más negativos fue la AA2099-T8, indicando una mayor actividad en corrosión. La AA2099-T0 presentó los mayores valores de potencial. Se presentaron pequeños transitorios de baja amplitud en las aleaciones AA2055 y AA2099 en condición T0, así como también en la aleación AA2055-T6. Estas fluctuaciones se mantuvieron desde el inicio de la prueba hasta los 500s indicando posiblemente una repasivación de la superficie del material, para después continuar en estado pasivo.

En la serie de tiempo REC (figura 4.11b) se observa que la AA2024-T0 presenta un marcado incremento en la demanda de corriente, llegando hasta un máximo a los 300s aproximadamente, para después disminuir drásticamente esta demanda de corriente hasta alcanzar un mínimo a los 1,500s y finalmente estabilizarse. Esto parece corresponder con lo observado en la serie de tiempo REP para esta aleación.

El resto de las aleaciones parecen mostrar un comportamiento más estable, aunque al realizar una ampliación de la escala (figura 4.11c) se observa incremento en la demanda de corriente para la aleación AA2099-T0 después de los 1,200s. La aleación AA2055-T0 presenta también un constante incremento en la demanda de corriente durante toda la prueba. La aleación AA2099-T8 presenta un decremento constante en la demanda de corriente durante toda la prueba. Sin embargo la gráfica muestra, de forma general, curvas suaves, sin transitorio apreciables y tendencias CD similares para la mayoría de las aleaciones, asumiendo que las aleaciones tienden a permanecer en estado pasivo en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1%. Se puede decir que la ausencia de iones  $\text{Cl}^-$  y la baja concentración de ácido sean las causas. Esto coincide con lo reportado por Gaona y colaboradores [117,118], al estudiar el desarrollo de corrosión localizada en superaleaciones a base de Ni a temperatura ambiente usando ruido electroquímico en soluciones al 10% en peso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

#### **4.5 Análisis de parámetros estadísticos y series de tiempo sin tendencia.**

En las figuras 4.12 a 4.14 se muestran las series de tiempo resultantes de las pruebas de ruido electroquímico para las aleaciones en estudio, inmersas en los tres electrolitos. En estas series de tiempo se ha eliminado la tendencia en corriente directa (CD). Se anexan las tablas de parámetros

estadísticos obtenidos, como el índice de localización, sesgo y curtosis (tablas 4.1 a 4.3). En la figura 4.12a correspondiente a las series de tiempo REP de las aleaciones en presencia de NaCl al 3.5%, se observa que la aleación AA2024-T0 presenta las fluctuaciones intensas mencionadas anteriormente en las figuras 4.9, de igual manera para la aleación AA2024-T8. El resto de las aleaciones presentan pequeñas fluctuaciones de baja amplitud, que se pueden apreciar al ampliar la escala (figura 4.12c). En este caso se observan fluctuaciones de hasta 8mV (-4mV hasta 4mV) para las aleaciones AA2055.

En la figura 4.12b se muestra la serie de tiempo REC. Se observa que los transitorios de alta amplitud y baja frecuencia para las aleaciones AA2024 en condición T0 y T8 presentan correspondencia con las señales correspondientes en potencial. De igual manera que la serie de tiempo en potencial, el resto de las señales presentan fluctuaciones de muy baja amplitud. Se realiza una ampliación en la escala en la figura 4.12d para apreciar dichas fluctuaciones. Se observan transitorios de alta frecuencia para la aleación AA2055-T0. En este caso vuelve a ser evidente la actividad electroquímica intensa que experimentan las aleaciones AA2024-T0 y AA2024-T8. Esto se puede asociar a defectos en la película de alumina en la superficie de las aleaciones **[119-121]**. Estos defectos pueden estar asociados a las heterogeneidades de la microestructura observadas en las imágenes de MEB de la aleación (figuras 4.6) en las que se se pudo constatar la presencia de una amplia variedad de precipitados y partículas intermetálicas. Se ha demostrado en diversas investigaciones que las partículas ricas en Mg, como la fase  $S(Al_2CuMg)$  normalmente experimentan una desaleación anódica de elementos activos como Mg y Al, dejando nanogrupos enriquecidos con Cu como remanentes para volverse catódicos **[105-107]**. Por otro lado, las partículas de AlCuFeMn, presentes también en esta aleación se consideran catódicas lo que hace que la matriz circundante rica en Al se disuelva anódicamente en un proceso de zanjas y picaduras debido a los cambios locales en la química del electrolito **[122,124-126]**.

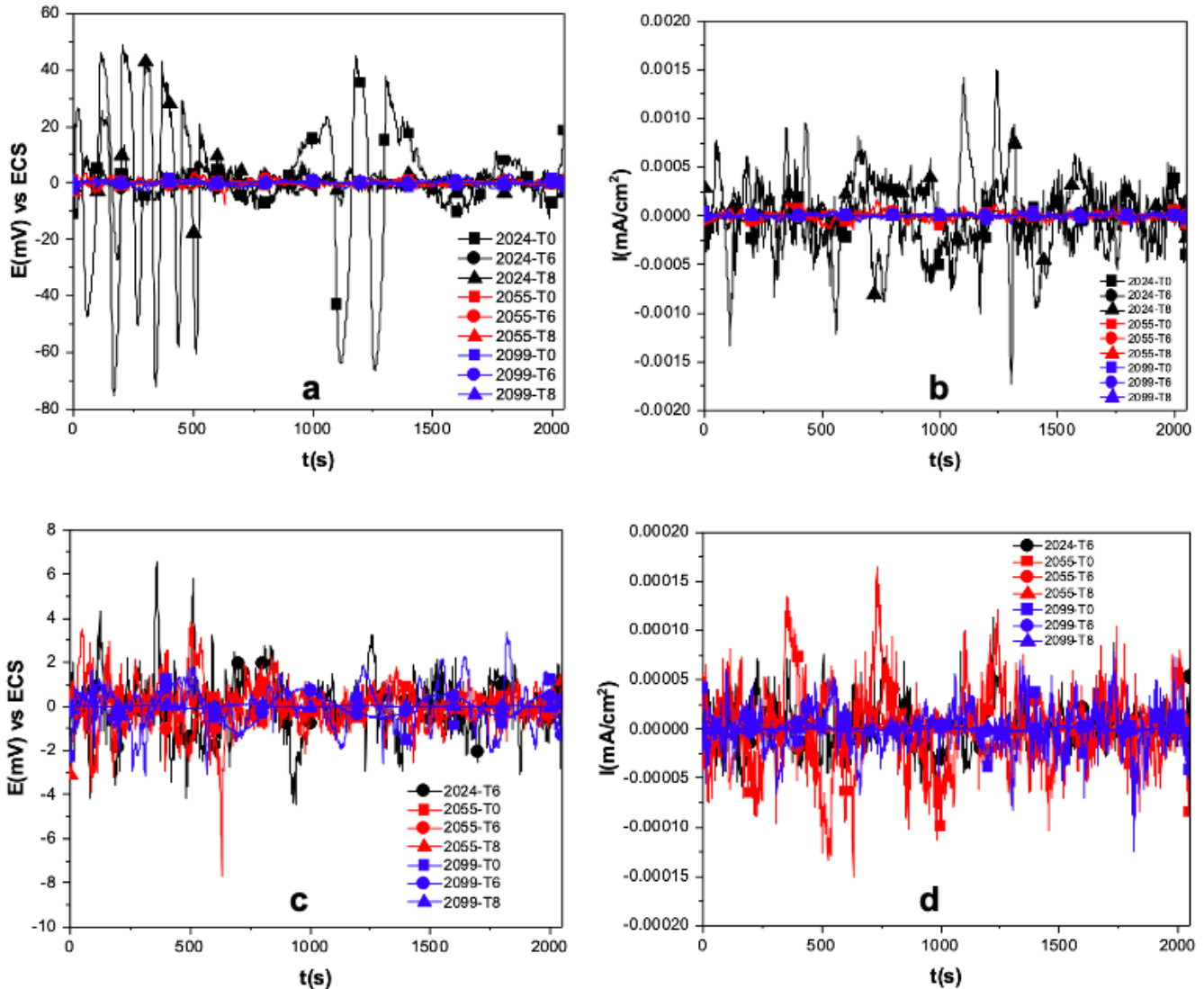


Figura 4. 12. Series de tiempo, sin tendencia de CD, de RE (a) en potencial y (b) en corriente, de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en NaCl al 3.5%. (c) Ampliación de la escala en REP, (d) Ampliación de la escala en REC.

En la tabla 4.1 se presentan los valores de los parámetros estadísticos obtenidos para las aleaciones sometidas a pruebas de ruido electroquímico, en presencia de NaCl al 3.5%. Para las aleaciones AA2024-T0, AA2024-T8 y AA2055-T0 los parámetros estadísticos indican corrosión localizada para el IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. Al observar las series de tiempo (figuras 4.9 y 4.12) se puede asumir que el comportamiento de las señales en corriente y en potencial coincide con los resultados de parámetros estadísticos para el caso de estas aleaciones, ya que presentaron transitorios bien definidos de alta amplitud y baja frecuencia, atribuibles a eventos de corrosión localizada. Para el caso de la aleación AA2055-T0 se podría asumir la presencia de una gran cantidad de picaduras que pudiera considerarse como corrosión uniforme. Estas tres

aleaciones presentaron una alta cantidad de fases precipitadas y partículas intermetálicas en su superficie que, en el caso de la AA2024-T6. De acuerdo con su composición y morfología se confirmó que se trataba mayormente de partículas de fase  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  y  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  [44, 106]. De acuerdo con Buchheit, Zhu y colaboradores [127,128], estos precipitados son sitios anódicos que favorecen la nucleación de picaduras. Se ha reportado en la literatura que inicialmente se produce una disolución anódica en las partículas de fase S, durante la cual el Mg se oxida preferentemente lo que resulta en remanentes ricos en Cu, lo que conduce a un cambio en el potencial hacia un estado más noble, promoviendo la disolución anódica de la matriz alrededor de la fase precipitada [129, 130].

Para las aleaciones AA2024-T6, AA2055-T6, AA2055-T8, AA2099-T0 y AA2099-T6 los parámetros estadísticos indican corrosión mixta para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. En este caso podría considerarse que los resultados coinciden si se presentan una alta cantidad de picaduras, como para considerarse corrosión uniforme. Al considerar el análisis visual de las series de tiempo, se observan transitorios de alta frecuencia y baja amplitud, tanto en corriente como en potencial. De manera que se asume coherencia entre los resultados de parámetros estadísticos y la inspección visual de series de tiempo. Para la aleación AA2099-T8 los parámetros estadísticos indican corrosión uniforme para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. Al analizar las series de tiempo correspondientes a esta aleación, se observa una ligera tendencia hacia potenciales nobles y una disminución en la demanda de corriente, así como pequeñas fluctuaciones de alta frecuencia. No se observaron transitorios de forma notable. Este comportamiento podría corresponder al tipo de corrosión uniforme o al estado pasivo de la aleación. Hay cierta coincidencia entre lo indicado por los parámetros estadísticos y la inspección visual de las series de tiempo. De igual manera este comportamiento se puede relacionar con la baja cantidad de partículas intermetálicas y fases precipitadas observadas en la superficie de la aleación, de forma que la falta de heterogeneidad en la superficie puede estar relacionada con una mayor resistencia de la capa pasiva y, por tanto, menor corrosión localizada para esta aleación.

Tabla 4. 1. Tabla de parámetros estadísticos obtenidos para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en NaCl al 3.5%.

Solución	Materiales	Condición	Rn (ohm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	IL	Tipo de corrosión	Curtosis (I)	Tipo de corrosión	Sesgo	Tipo de corrosión
NaCl	AA2024	T0	$5.04 \times 10^4$	$5.16 \times 10^{-4}$	0.199	localizada	6.4	Picaduras	0.2	Uniforme
		T6	$6.02 \times 10^4$	$4.32 \times 10^{-4}$	0.086	mixta	3.6	Picaduras	0.6	Uniforme
		T8	$4.83 \times 10^4$	$5.38 \times 10^{-4}$	0.206	localizada	3.5	Picaduras	-0.3	Uniforme
	AA2055	T0	$1.09 \times 10^4$	$2.38 \times 10^{-3}$	0.167	localizada	3.1	Picaduras	0.2	Uniforme
		T6	$5.59 \times 10^4$	$4.65 \times 10^{-4}$	0.065	mixta	8.1	Picaduras	-0.8	Uniforme
		T8	$2.72 \times 10^5$	$9.57 \times 10^{-5}$	0.013	mixta	8.1	Picaduras	0.9	Uniforme
	AA2099	T0	$4.21 \times 10^4$	$6.17 \times 10^{-4}$	0.020	mixta	4.2	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T6	$1.37 \times 10^5$	$1.90 \times 10^{-4}$	0.019	mixta	13	Picaduras	-0.2	Uniforme
		T8	$5.34 \times 10^4$	$4.86 \times 10^{-4}$	0.002	uniforme	4.9	Picaduras	-0.2	Uniforme

En la figura 4.13a se muestran las series de tiempo de REP para las aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, en presencia de HCl al 1%. Se observa que las aleaciones AA2099-T0 y AA2099-T6 presentan las fluctuaciones en potencial de amplitud mayor que el resto de las aleaciones. Estas fluctuaciones son de aproximadamente 3mV (-1.5mV – 1.5mV) de amplitud al inicio de la prueba, para posteriormente disminuir al transcurrir el tiempo indicando una posible regeneración de la capa pasiva en la superficie del material. Un comportamiento similar lo presentan las aleaciones AA2055-T6 y AA2055-T8, como puede observarse al ampliar la escala, en la figura 4.13c. Las fluctuaciones en potencial correspondientes a las aleaciones AA2024 son de menor amplitud que apenas se alcanza a apreciar su comportamiento en el gráfico.

En la figura 4.13b se muestran las series de tiempo REC de las aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico. Son muy notorios los transitorios en corriente para la aleación AA2024-T8, los cuales inician con amplitud de 0.01mA/cm<sup>2</sup> (-0.005 – 0.005mA/cm<sup>2</sup>) y posteriormente van incrementando su amplitud a razón aproximadamente constante al transcurrir el tiempo, hasta alcanzar 0.035mA/cm<sup>2</sup> (-0.013 – 0.022mA/cm<sup>2</sup>), más aún, éstos transitorios se presentan de forma aproximadamente periódica, cada 250s. Este comportamiento puede ser atribuido a eventos de corrosión por picaduras para la aleación AA2024-T8. Se aprecian también fluctuaciones en corriente que corresponden a la aleación AA2024-T6, aunque de menor amplitud. Se amplía la escala para poder apreciar el comportamiento de las series de tiempo REC para el resto de las aleaciones (figura 4.13d).

Se presentan transitorios de  $0.0015\text{mA}/\text{cm}^2$  de amplitud para las aleaciones AA2099-T0 y AA2055-T0. Estos transitorios se presentan con alta frecuencia, y su amplitud se mantiene durante toda la prueba. El resto de las aleaciones presentan fluctuaciones de menores amplitudes.

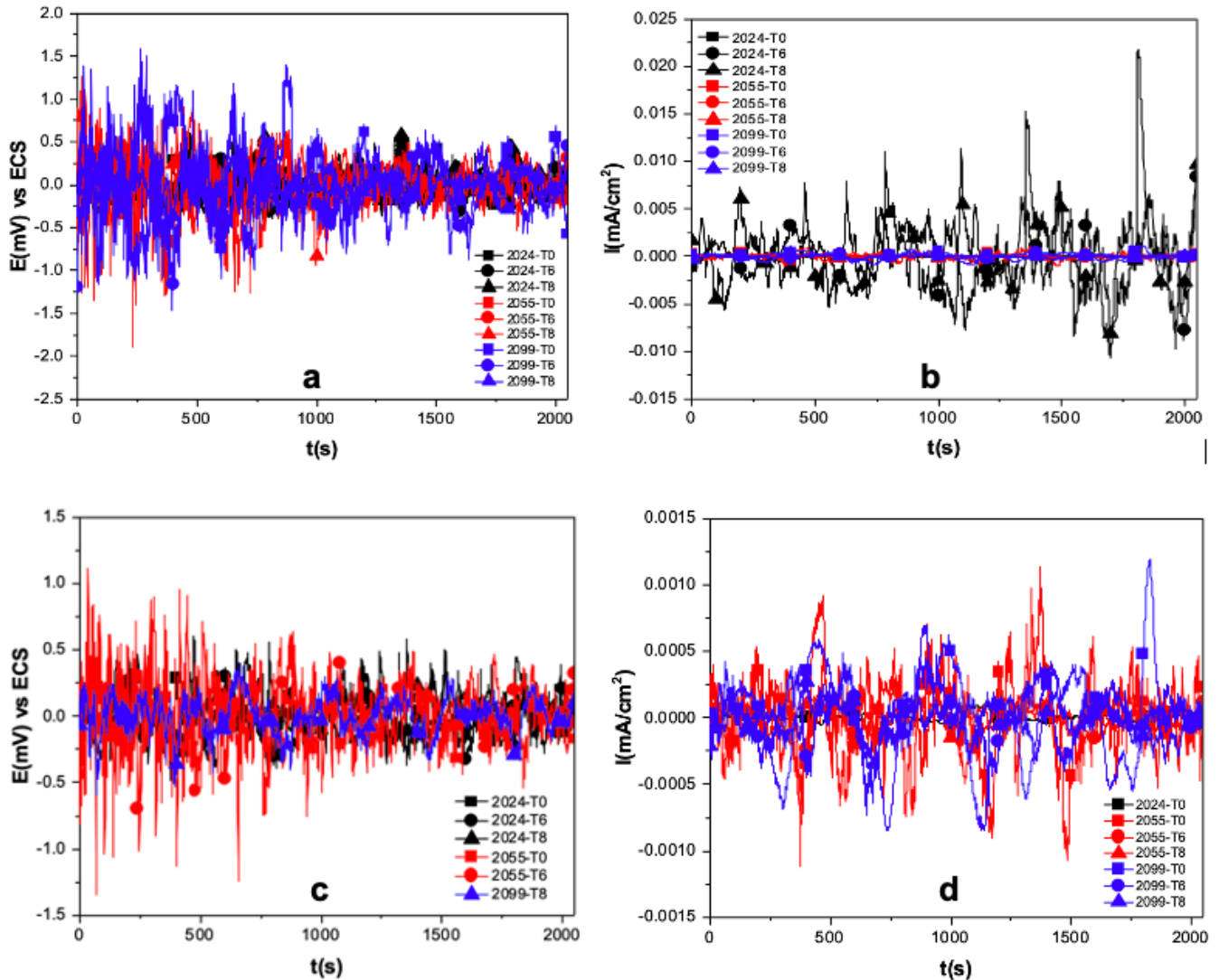


Figura 4. 13. Series de tiempo, sin tendencia de CD, de RE (a) en potencial y (b) en corriente, de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en HCl al 1%. (c) Ampliación de escala en REP. (d) Ampliación de escala en REC.

En la tabla 4.2 se resumen los valores de los parámetros estadísticos obtenidos durante la prueba de RE de las aleaciones, en presencia de HCl al 1%.

Los valores de los tres parámetros estadísticos coinciden con corrosión localizada en el caso de las aleaciones AA2024-T0 y AA2024-T8, este resultado está en concordancia con el análisis visual de la serie de tiempo de las figuras 4.10 y 4.13, y se asume, como se mencionó anteriormente, que las fases precipitadas  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  y partículas intermetálicas generadas durante los tratamientos térmicos forman pares galvánicos con la matriz y se presenta corrosión localizada, tal como se ha reportado en los trabajos de Hughes, Boag y colaboradores que descubrieron que la corrosión localizada en una aleación AA2024-T3 estaba con la agrupación de partículas intermetálicas con actividad electroquímica opuesta (por ejemplo, agrupación de partículas de fase S y Al-Cu-Fe-Mn) [131, 132].

De igual manera, estos parámetros estadísticos coinciden con corrosión uniforme en la aleación AA2055-T8. La serie de tiempo correspondiente (figura 4.10ab y 4.13 ab) presentan fluctuaciones de baja amplitud y alta frecuencia y poca tendencia de CD, tanto en corriente como en potencial. Se puede afirmar que este comportamiento coincide con los resultados del análisis estadístico para esta aleación, lo que podría significar que no hay daño importante en la capa pasiva y no se presenta corrosión localizada en HCl al 1%. En el caso de las aleaciones AA2024-T6, AA2055-T0, AA2099-T0 cuyos parámetros estadísticos indican corrosión mixta para el IL, picaduras para la curtosis y uniforme para sesgo se podría afirmar que también coinciden, si se asume que la cantidad de picaduras es lo suficientemente alta para considerarse corrosión uniforme [72]. Las series de tiempo correspondientes a estas aleaciones presentan poca tendencia de CD y transitorios de baja amplitud y alta frecuencia. En consecuencia, se puede decir que hay coincidencia entre los resultados de parámetros estadísticos y el comportamiento observado en las series de tiempo. Se puede asumir lo mismo para las aleaciones AA2055-T6, 2099-T6 y 2099-T8 ya que las series de tiempo tienen el mismo comportamiento.

En la figura 4.14 se muestran las series de tiempo de REP y REC para las aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1%.

La figura 4.14a corresponde a la serie de tiempo REP y se observa que la aleación AA2099-T0 presenta fluctuaciones de 13mV (-10 hasta 3mV) de amplitud al inicio de la prueba. Esta amplitud disminuye después de los 500s. Todas las aleaciones, en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , presentan este comportamiento de disminución en la amplitud de los transitorios en potencial al transcurrir el tiempo.

Tabla 4. 2. Tabla de parámetros estadísticos obtenidos para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en HCl al 1%.

Solución	Materiales	Condición	Rn (ohm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	IL	Tipo de corrosión	Curtosis (I)	Tipo de corrosión	Sesgo	Tipo de corrosión
HCl	AA2024	T0	$4.87 \times 10^3$	$5.34 \times 10^{-3}$	0.142	localizada	4.9	Picaduras	1.0	Localizada
		T6	$6.18 \times 10^1$	$4.20 \times 10^{-1}$	0.026	mixta	4.0	Picaduras	-0.6	Uniforme
		T8	$2.77 \times 10^1$	$9.38 \times 10^{-1}$	0.108	localizada	7.5	Picaduras	1.5	Localizada
	AA2055	T0	$5.47 \times 10^2$	$4.75 \times 10^{-2}$	0.027	mixta	3.8	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T6	$1.37 \times 10^3$	$1.89 \times 10^{-2}$	0.151	localizada	7.3	Picaduras	0.3	Uniforme
		T8	$4.15 \times 10^3$	$6.26 \times 10^{-3}$	0.006	uniforme	2.9	Uniforme	-0.3	Uniforme
	AA2099	T0	$1.16 \times 10^3$	$2.24 \times 10^{-2}$	0.018	mixta	3.1	Picaduras	0.01	Uniforme
		T6	$1.83 \times 10^3$	$1.41 \times 10^{-2}$	0.150	localizada	3.0	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T8	$1.17 \times 10^3$	$2.22 \times 10^{-2}$	0.005	uniforme	3.0	Picaduras	-0.3	Uniforme

La aleación AA2055-T8 presenta fluctuaciones de menor amplitud, además de un transitorio de 26mV (-8 hasta 18mV) de amplitud y de forma muy característica a los 600s aproximadamente. Esta serie de tiempo presenta correspondencia con la serie REC (figura 4.14b). Al ampliar las escalas de la serie REP y REC (figuras 4.14c y 4.14d) se observa que las aleaciones AA2024 presentan fluctuaciones en potencial de forma senoidal a lo largo de la prueba, sobre todo en el caso de la aleación AA2024T6 y AA2024-T8. Estas fluctuaciones de forma senoidal se presentan de forma muy clara en la figura 4.14d. Se observa también que las aleaciones AA2055-T6 y AA2055-T0 presentan comportamientos similares, con fluctuaciones en potencial de hasta 5mV de amplitud al inicio de la prueba para después estabilizar la señal y disminuir la amplitud después de los 500s.

En la tabla 4.3 se resumen los valores de los parámetros estadísticos obtenidos durante la prueba de RE de las aleaciones, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%.

En esta tabla se observa que para la aleación AA2024-T8 se indica corrosión mixta para el IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión localizada para el sesgo. Podría asumirse que los tres resultados coinciden. Al inspeccionar la serie de tiempo para esta aleación se observa que los transitorios en corriente y en potencial son de baja amplitud y de baja frecuencia, sin embargo, la amplitud de dichos transitorios, aunque baja, se mantiene durante toda la prueba, de manera que pueden estar relacionados con corrosión localizada.



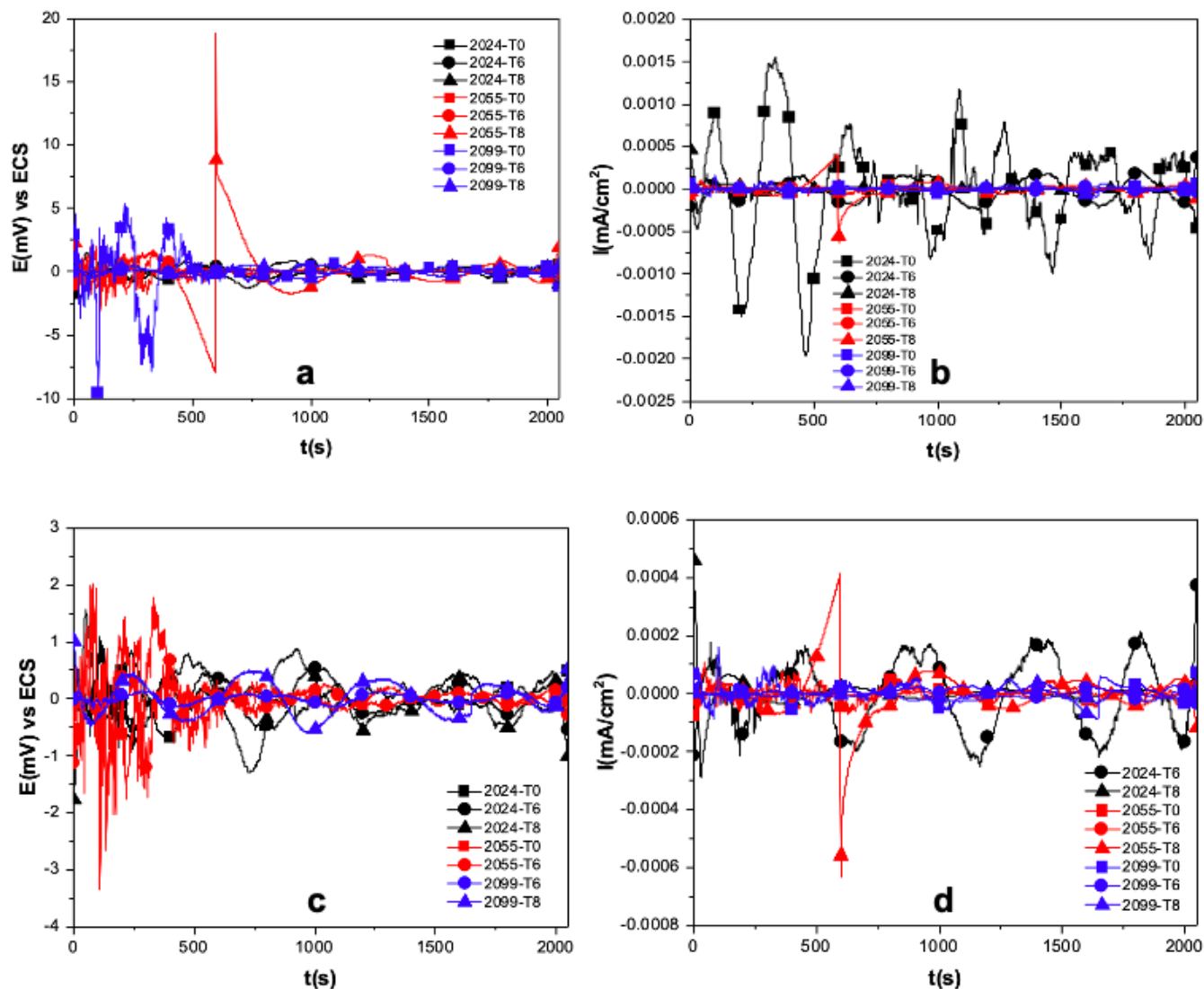


Figura 4. 14. Series de tiempo, sin tendencia de CD, de RE (a) en potencial y (b) en corriente, de las tres aleaciones en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%. (c) Ampliación de la escala en REP. (d) Ampliación de la escala en REC.

Para el caso de las aleaciones AA2024-T0, AA2055-T6 y AA2055-T8 se indica el tipo de corrosión mixta para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. Al inspeccionar las series de tiempo en potencial (figuras 4.11 y 4.14), se observa que las aleaciones AA2055-T6 y AA2055-T8 tienen comportamientos similares, con una ligera tendencia hacia potenciales activos y frecuentes fluctuaciones de baja amplitud, mayor al inicio de la prueba y que disminuyendo con el tiempo. La serie de tiempo en potencial para la aleación AA2024-T0 se observa que presenta una ligera tendencia hacia potenciales nobles y fluctuaciones en potencial y en corriente de muy baja amplitud. De los resultados de parámetros estadísticos y la inspección visual podría confirmarse la presencia de corrosión del tipo uniforme para este grupo de aleaciones.

Para AA2099-T6 los tres parámetros estadísticos indican que se presenta corrosión uniforme. La serie de tiempo en potencial y en corriente para esta aleación presentan un comportamiento muy estable, con muy poca tendencia, tanto en corriente como en potencial. Al inspeccionar las series de tiempo sin deriva se observan fluctuaciones de baja amplitud, características de corrosión uniforme. De manera que existe coincidencia entre lo indicado por los parámetros estadísticos y la inspección visual.

Para las aleaciones AA2055-T0, AA2099-T0 y AA2099-T8 se indica corrosión uniforme para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. Al inspeccionar las series de tiempo en potencial, se observa que las tres aleaciones tienen comportamientos muy similares, aunque la AA2099-T8 presenta potenciales más negativos, las tres aleaciones presentan tendencia hacia potenciales activos (figura 4.11a). De tal forma que se puede asumir coincidencia en corrosión uniforme entre lo que indican los parámetros estadísticos y la análisis visual.

Para la aleación AA2024T6 se indica corrosión mixta para el índice de localización, corrosión uniforme para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. De igual forma que el caso anterior, al inspeccionar la serie de tiempo en potencial y corriente, se asume que se presenta corrosión uniforme.

*Tabla 4. 3. Tabla de parámetros estadísticos obtenido para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en H2SO4 al 1%.*

Solución	Materiales	Condición	Rn (ohm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	IL	Tipo de corrosión	Curtosis (I)	Tipo de corrosión	Sesgo	Tipo de corrosión
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AA2024	T0	$4.06 \times 10^2$	$6.40 \times 10^{-2}$	0.038	mixta	3.9	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T6	$2.31 \times 10^3$	$1.12 \times 10^{-2}$	0.015	mixta	1.9	Uniforme	-0.1	Uniforme
		T8	$1.16 \times 10^4$	$2.24 \times 10^{-3}$	0.033	mixta	38.4	Picaduras	1.1	Localizada
	AA2055	T0	$1.43 \times 10^4$	$1.82 \times 10^{-3}$	0.006	uniforme	3.6	Picaduras	0.1	Uniforme
		T6	$5.81 \times 10^4$	$4.47 \times 10^{-4}$	0.017	mixta	4.9	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T8	$2.27 \times 10^4$	$1.14 \times 10^{-3}$	0.086	mixta	11.3	Picaduras	0.07	Uniforme
	AA2099	T0	$5.51 \times 10^4$	$4.71 \times 10^{-4}$	0.009	uniforme	4.9	Picaduras	0.6	Uniforme
		T6	$5.49 \times 10^3$	$4.73 \times 10^{-3}$	0.006	uniforme	2.6	Uniforme	-0.02	Uniforme
		T8	$1.38 \times 10^4$	$1.89 \times 10^{-3}$	0.005	uniforme	6.4	Picaduras	-1.0	Uniforme

Hasta este análisis se puede considerar que las aleaciones que han presentado mayor susceptibilidad a la corrosión son la AA2024 en condiciones T0 y T8, así como también la AA2055 en condición T0.

De acuerdo en el análisis microestructural, la cantidad de partículas de segunda fase como precipitados, dispersoides y partículas constituyentes resultó abundante para las aleaciones AA2024 y AA2055 en condición T0, lo que no ocurrió para la aleación AA2099, que presentó una superficie muy limpia considerando la poca presencia de partículas de segunda fase, en la misma condición de tratamiento térmico. Esto se puede relacionar con la alta susceptibilidad a la corrosión que ambas aleaciones presentaron, ya que tanto las fase  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  como la fase  $T1(\text{Al}_2\text{Cu Li})$  que implican una alta actividad electroquímica promueven el desarrollo de corrosión localizada [133-136].

Por otra parte, en condición T8 se lleva a cabo una deformación plástica a la aleación con tratamiento térmico en solución. Esto restringe la precipitación excesiva de fases de endurecimiento en los límites de grano e incrementa la cantidad de dislocaciones en el interior de los granos y, por tanto, se promueve la precipitación de fases de endurecimiento  $T1$  y  $S$  en el interior de los granos durante el envejecimiento. La capacidad de deformación plástica de cada grano difiere en los materiales policristalinos, ya que esta deformación depende del factor de Schmid de cada uno. Los granos con un factor de Schmid mayor, experimentan mayor deformación plástica [137-139]. El factor de Schmid se deriva de la ley del mismo nombre (ley de Schmid) la cual establece que para que una dislocación tenga movimiento en un sistema de deslizamiento, se requiere que actúe un esfuerzo cortante en la dirección del desplazamiento producida por la fuerza aplicada. La expresión de la ley de Schmid es la siguiente:

$$\tau_R = M\sigma \quad (4.1)$$

Donde  $\tau_R$  es la fuerza de corte en la dirección del desplazamiento,  $\sigma$  es el esfuerzo aplicado al material, y  $M$  es el factor de Schmid y está dado por:

$$M = \cos \lambda \cos \phi \quad (4.2)$$

Donde  $\lambda$  es el ángulo entre la dirección de desplazamiento y la fuerza aplicada y  $\phi$  es el ángulo entre la normal al plano de desplazamiento y la fuerza aplicada. El factor de Schmid tiene un valor máximo de 0.5. La activación de un sistema de deslizamiento es más probable, cuanto mayor sea su factor de Schmid.

En consecuencia, la densidad de dislocaciones en dichos granos es mayor y, por tanto, también se incrementa la densidad de precipitados  $T1$  y  $S$ , posterior al envejecimiento artificial. Este fenómeno

no ocurre en condición de tratamiento T6, es decir, en esta condición la cantidad de precipitados de endurecimiento en el interior de los granos es menor que la correspondiente en T8. En general se puede decir que los potenciales de corrosión de las aleaciones en estudio cambia dependiendo de la condición de tratamiento térmico a que fueron sometidas, de manera que en condición T8 se tiene un potencial de corrosión más negativo, con respecto a los tratamientos T0 y T6. Esto coincide con el trabajo de Proton y colaboradores [31], quienes al estudiar el efecto de envejecimiento artificial de una aleación Al-Cu-Li AA2050 encontraron que las distintas etapas de envejecimiento influyen en el comportamiento electroquímico, y esto se relaciona con la distribución de la fase T1.

El potencial de corrosión de la fase T1 en solución de NaCl al 3.5% en peso es -1,096 mV (ECS), este valor es más bajo que el correspondiente a la matriz de aluminio (-750mV(ECS)), la diferencia es de 346mV. Debido a la alta actividad electroquímica de esta fase, los granos que contienen una alta densidad de la fase T1 son más susceptibles a la corrosión que otros granos. Los potenciales de corrosión de las fases Al<sub>2</sub>Cu ( $\theta$ ) y Al<sub>2</sub>CuMg (S) en NaCl al 3.5% en peso son -695mV (ECS) y -1061mV (ECS), respectivamente, lo cual indica que la fase S también tiene una alta actividad electroquímica [32, 132, 133, 139, 140].

La corrosión de la aleación AA2024 en presencia de solución NaCl se inicia en sitios locales, donde partículas de fase S están presentes. El ataque en partículas de esta fase y la matriz circundante resulta en un frente de corrosión suficientemente profundo, que se mantienen las condiciones electrolíticamente necesarias, esto es, enriquecimiento en cloruro y acidez de la solución, de manera que la corrosión se propaga lejos de las partículas de fase S, a lo largo de los límites de grano [132-146].

#### 4.6 Análisis de densidad espectral.

El estudio de los procesos de corrosión que ocurren en la interfase metal-electrolito también se realizó mediante un análisis en el dominio de la frecuencia a través de señales de densidad espectral de potencia (PSD). Se consideró importante realizar este análisis para intentar corroborar los resultados obtenidos a través del análisis de los parámetros estadísticos. Como se mencionó anteriormente, durante el análisis de señales PSD se definen tres parámetros importantes: la pendiente de la zona lineal de alta frecuencia ( $\beta$ ), el valor de la potencia límite cero ( $\psi^0$ ) y la frecuencia de corte ( $f_c$ ) que separa las zonas de alta frecuencia y bajas frecuencias. Estos parámetros se han relacionado con los mecanismos y tasas de corrosión presentes [147-149].

La figura 4.15 muestra las gráficas PSD en corriente para las tres aleaciones en las tres diferentes condiciones de tratamiento térmico, en el medio NaCl al 3.5%, dBi en función de la frecuencia  $f$  (Hz). El

valor de la pendiente  $\beta$  en corriente se relaciona con el mecanismo de corrosión. En este medio de exposición la aleación AA2024 presentó valores mayores para la frecuencia límite cero  $\psi^0$  para las tres condiciones de tratamiento térmico, indicando una mayor cinética de corrosión o disolución del material. En el caso de las aleaciones AA2024-T8 y AA2024-T0 presentaron las pendientes más pronunciadas (pendientes más negativas). Los valores de  $\psi^0$  son muy similares para las aleaciones AA2055 y AA2099 en las tres condiciones de tratamiento térmico. En condición T0 las gráficas indican que las aleaciones AA2055 y AA2099 presentaron comportamientos similares con pendientes muy similares también. En condiciones T6 y T8 la aleación AA2055 presentó mayores valores dBi que la aleación AA2099. En condición T8 las aleaciones AA2055 y AA2099 presentaron las pendientes más bajas. Es notorio que, en el caso de la aleación AA2024-T8, la diferencia en los valores dB entre esta aleación y las otras dos, es muy pronunciada.

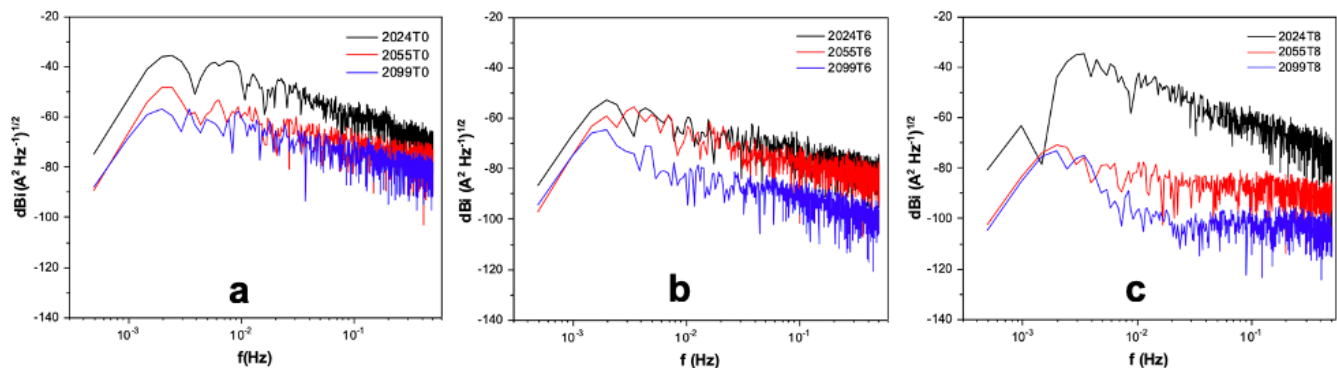


Figura 4. 15. Gráficas de PSD en corriente de las tres aleaciones, en presencia de NaCl al 3.5%, en (a) condición T0, (b) condición T6 y (c) condición T8.

Los valores de las pendientes (tabla 4.4) indican procesos de corrosión por picaduras para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, excepto para AA2055-T8 y AA2099-T8, cuyos valores de pendiente se relacionan con procesos de corrosión uniforme. Se puede concluir que las aleaciones que presentan mayor cinética de corrosión son AA2024-T0 y AA2024-T8. Seguidas por las aleaciones AA2099-T6 y AA2024-T6, mientras que las aleaciones que presentan menor cinética de corrosión son AA2055-T8 y AA2099-T8. En el caso de las aleaciones AA2024-T0 y AA2024-T8, los resultados que se observan en este análisis coincide perfectamente con los comentado en la inspección visual de las series de tiempo (figuras 4.9 y 4.12). De igual manera los valores del IL y curtosis indican procesos de corrosión localizada (tabla 4.1).

En la figura 4.16 se presentan las gráficas PSD para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, expuestas en solución de HCl al 1%. Se observan mayores valores de  $\psi^0$  para la aleación AA2024 solo en condiciones T6 y T8, indicando mayor cinética de corrosión.

La aleación AA2024T0 presentó un menor valor de  $\psi^0$  que los correspondientes a las otras dos aleaciones, aunque su pendiente fue la más pronunciada. En esta condición de tratamiento térmico la aleación AA2099 mostro el valor mayor de  $\psi^0$ .

Por otro lado las aleaciones AA2055 y AA2099 presentaron comportamiento similares en las condiciones T6 y T8, incluyendo los valores de  $\Psi^0$  que presentaron valores muy similares.

Tabla 4. 4. Energía límite cero  $\psi^0$  y valores de pendiente de zona lineal  $\beta$  para análisis PSD de aleaciones en presencia de NaCl al 3.5%.

<b>Solución</b>	<b>Aleación</b>	<b>Condición</b>	<b><math>\Psi^0</math> (dB<i>t</i>)</b>	<b><math>\beta</math> (dB(V))</b>	<b><math>\beta</math> (dB(A))</b>
NaCl	AA2024	T0	-116.2	-21.5	-13.8
		T6	-125.7	-11.7	-9.1
		T8	-118.7	-17.6	-13.2
	AA2055	T0	-130.5	-10.2	-8.2
		T6	-146.7	-12.0	-8
		T8	-141.4	-11.7	-3.5
	AA2099	T0	-127.03	-14.2	-8.1
		T6	-132.9	-11.7	-9.9
		T8	-143.7	-3.6	-3.5

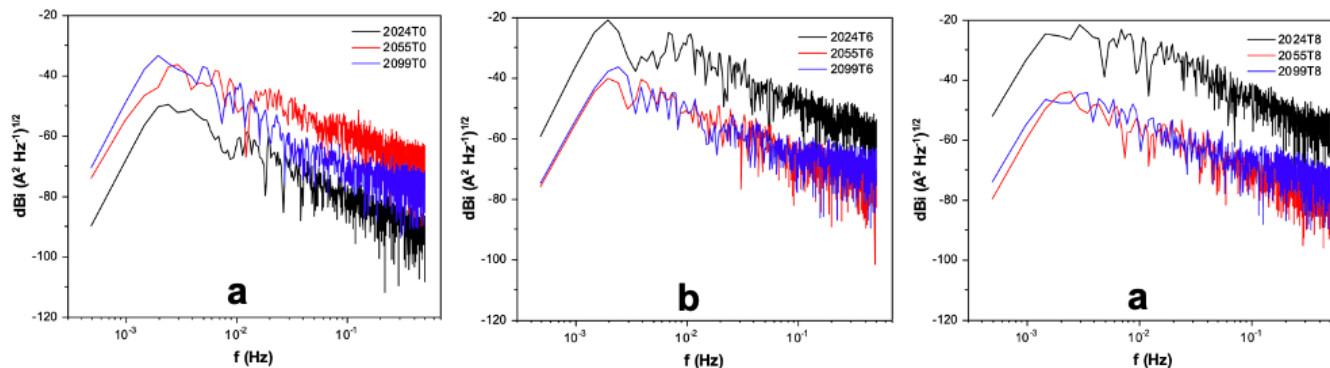


Figura 4. 16. Gráficas de PSD en corriente de las tres aleaciones, en presencia de HCl al 1%, en (a) condición T0, (b) condición T6 y (c) condición T8.

Los valores de las pendientes (tabla 4.5) indican que se presenta corrosión por picaduras en las tres aleaciones sometidas a las tres condiciones de tratamiento térmico. Este resultado coincide con lo indicado por los parámetros estadísticos para la mayoría de las aleaciones, ya que de acuerdo con la tabla 4.2, el IL indica corrosión localizada para cuatro de las aleaciones, corrosión mixta para 3 de las aleaciones y solo indica corrosión uniforme para las aleaciones AA2055T8 y AA2099T8. La curtosis indica corrosión por picaduras para todas las aleaciones, excepto para la AA2055T8 para la cual se indica corrosión uniforme. El sesgo indica corrosión uniforme para todas las aleaciones, excepto para AA2024-T0 y AA2024-T8, para las cuales se indica corrosión localizada.

Se puede resumir que en presencia de HCl al 1%, las aleaciones AA2024-T0, AA2024-T6 y AA2024-T8 presentaron mayor cinética de corrosión. La aleación con menor velocidad de corrosión es la AA2099-T8.

Tabla 4. 5. Energía límite cero  $\psi^0$  y valores de la pendiente en zona lineal  $\beta$ , para análisis PSD de aleaciones en presencia de HCl al 1%.

Solución	Aleación	Condición	$\Psi^0$ (dBi)	$\beta$ (dB(V))	$\beta$ (dB(A))
HCl	AA2024	T0	-130.2	-12.7	-14.6
		T6	-104.8	-11.9	-12.8
		T8	-90.9	-12.0	-14.1
	AA2055	T0	-112.5	-9.7	-12.0
		T6	-115.1	-11.3	-12.6
		T8	-118.7	-11.8	-12.9
	AA2099	T0	-110.9	-9.3	-12.7
		T6	-113.9	-5.6	-8.2
		T8	-112.5	-7.8	-9.2

En la figura 4.17 se presentan las gráficas PSD para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, expuestas en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%. En esta figura se observa un valor mayor de  $\psi^0$  para las aleaciones AA2024 en condiciones T0 y T6, indicando una mayor cinética de corrosión o disolución del material. En el tratamiento térmico T8 se observa también que las aleaciones 2024 y 2055 presentan fluctuaciones de muy baja amplitud, casi imperceptibles, comparadas con las fluctuaciones presentes en AA2099 a altas frecuencias.

En condiciones T0 y T6 la aleación que presentó un menor valor de  $\psi^0$  fue AA2055.

Los valores de las pendientes (tabla 4.6) se presentan los valores de las pendientes de las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%. Aunque los valores de las pendientes corresponden a corrosión por picaduras, se observa que las aleaciones AA2024-T8 y AA2099-T8 presentaron las pendientes más negativas, aunque estas aleaciones presentaron fluctuaciones muy bajas en las gráficas PSD (figura 4.16c). La pendiente de la aleación AA2099-T6 también es considerablemente pronunciada.



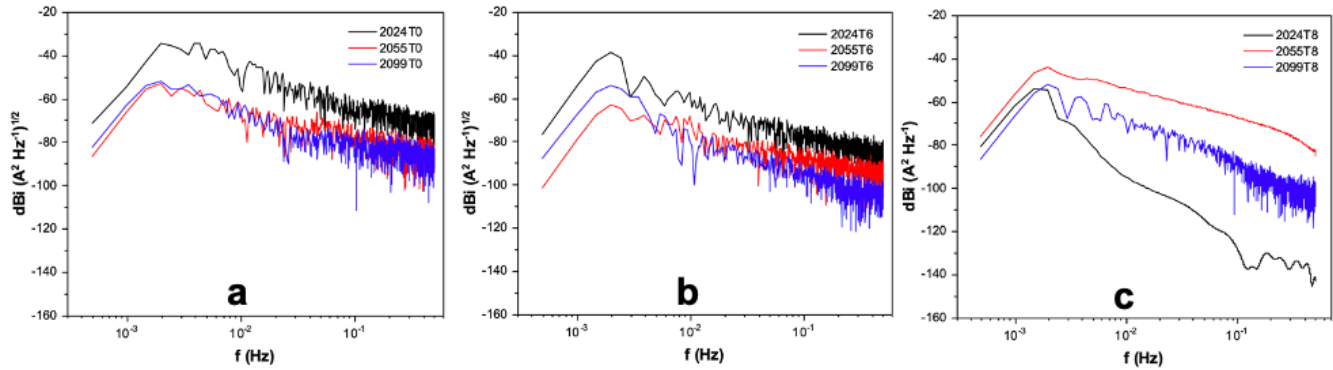


Figura 4. 17. Gráficas de PSD en corriente, de las tres aleaciones en presencia de  $H_2SO_4$  al 1%, en (a) condición T0, (b) condición T6 y (c) condición T8.

Las aleaciones que mostraron pendientes menos negativas son AA2055-T0, AA2055-T6 y AA2099-T0. Comparando con los resultados de parámetros estadísticos (tabla 4.3) se observa que existe cierta concordancia en el caso de las aleaciones AA2024, ya que el IL indica corrosión mixta en las tres condiciones de tratamiento térmico de esta aleación, mientras que la curtosis indica corrosión por picaduras para la AA2024-T0 y AA2024-T8, mientras que para AA2024-T6 se indica corrosión uniforme. El sesgo indica corrosión uniforme para AA2024-T0 y AA2024-T6, mientras que para AA2024-T8 indica corrosión localizada.

Para las aleaciones AA2055-T0, AA2055-T6 y AA2099-T0 que presentaron las pendientes menos pronunciadas, se observa que los parámetros estadísticos casi indicaron el mismo tipo de corrosión para las tres aleaciones, ya que el IL, la curtosis y sesgo indicaron corrosión uniforme, corrosión por picaduras y corrosión uniforme, respectivamente, para la AA2055-T0 y AA2099-T0, solo en la AA2099-T6 hubo discrepancia ya que el IL indicó corrosión mixta.

Tabla 4. 6. Energía límite cero  $\psi^0$  y valores de la pendiente en zona lineal  $\beta$ , para análisis PSD de aleaciones en presencia de  $H_2SO_4$  al 1%.

Solución	Aleación	Condición	$\Psi^0$ (dBi)	$\beta$ (dB(V))	$\beta$ (dB(A))
$H_2SO_4$	AA2024	T0	-108.9	-12.3	-12.2
		T6	-121.4	-11.5	-12.2
		T8	-119.1	-13.8	-25.5
	AA2055	T0	-126.14	-9.8	-9.6
		T6	-146.95	-10.0	-9.1
		T8	-114.9	-8.4	-15.0
	AA2099	T0	-121.0	-9.7	-9.2
		T6	-126.7	-5.7	-14.4
		T8	-125.9	-8.0	-19.4

En presencia de NaCl al 3.5% la aleación AA2024 presentó mayor actividad electroquímica, sobre todo en condiciones T0 y T8, cuyos análisis realizados e inspección visual indican el desarrollo de corrosión localizada para estas aleaciones. En el caso de la aleación AA2024-T6 se puede asumir el desarrollo de corrosión uniforme, dado que la inspección visual mostró pequeñas fluctuaciones de alta frecuencia, los parámetros estadísticos de la tabla 4.1 indicaron corrosión mixta y uniforme para el IL y sesgo, respectivamente, y la pendiente B del análisis PSD es relativamente menor que en las condiciones T0 y T8.

Para las aleaciones AA2055 en presencia de NaCl al 1% se podría confirmar el desarrollo de corrosión localizada para la aleación en condición T0. Esto se afirma debido que al inspeccionar la serie de tiempo en corriente en la figura 4.8d se observan fluctuaciones y una demanda creciente de corriente, los parámetros estadísticos indican corrosión localizada para IL y corrosión por picaduras para la curtosis, además el valor de su pendiente B en análisis PSD es lo suficientemente negativa para el desarrollo de picaduras.

Para las aleaciones AA2055-T6 AA2055-T8 se podría afirmar que se desarrolla corrosión uniforme debido a que se observa mucha estabilidad en la inspección visual de las series de tiempo (figuras 4.8 y 4.11). Los resultados de los parámetros estadísticos indican los mismos mecanismos de

corrosión para ambas aleaciones (tabla 4.1), es decir, corrosión mixta para IL y corrosión uniforme para sesgo.

Para las aleaciones AA2099 en presencia de NaCl al 3.5% se puede confirmar el desarrollo de corrosión uniforme, ya que al inspeccionar las series de tiempo se observa estabilidad suficiente y frecuentes transitorios de baja amplitud. Por otro lado los resultados de parámetros estadísticos indican corrosión mixta para el IL y corrosión uniforme para el sesgo en el caso de las aleaciones en condición T0 y T6. Para la aleación AA2099-T8 el IL y el sesgo indican corrosión uniforme.

Para las aleaciones en presencia de HCl al 1% se observa, de manera general, que las aleaciones AA2024-T6 y AA2024-T8 presentan corrosión del tipo localizada. Esto se afirma porque al inspeccionar las series de tiempo se observó la presencia de transitorios de alta amplitud y baja frecuencia en la serie de tiempo en corriente, sin tendencia, (figura 4.12b). Los parámetros estadísticos para AA2024-T6 indican corrosión mixta para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. Para AA2024-T8 se tiene corrosión localizada para IL, corrosión por picaduras para curtosis y corrosión localizada para sesgo. Los valores de  $\psi^0$  para estas dos aleaciones son mayores y sus pendientes son lo suficientemente pronunciadas para concluir que se desarrolla corrosión localizada.

La aleación AA2024-T0 podría estar desarrollando corrosión uniforme ya que al observar las series de tiempo (figuras 4.9 y 4.12) se observa mucha estabilidad, fluctuaciones de muy baja amplitud y alta frecuencia, además la gráfica PSD (figura 4.15a) muestra un valor menor de  $\psi^0$  lo que indica menor cinética de corrosión, además, aunque la pendiente es pronunciada con un valor de -14.6, los valores de dB son menores que las otras dos aleaciones durante toda la prueba (figura 4.15a). Los tres parámetros estadísticos, IL, curtosis y sesgo, indican corrosión localizada para esta aleación. Se podría asumir que la densidad de picaduras es alta de forma tal que hay una uniformidad en el proceso de corrosión.

Las aleaciones AA2055 podría estar desarrollando corrosión uniforme en las tres condiciones de tratamiento térmico en presencia de HCl al 1%. La inspección visual de las series de tiempo (figuras 4.9 y 4.12) indica mucha estabilidad en las señales, correspondiente a corrosión uniforme. Los valores de  $\psi^0$  son bajos para estas aleaciones. Para las aleaciones AA2055-T6 y AA2055-T8 los valores de dB son bajos durante toda la prueba. Los valores de los parámetros estadísticos para la aleación AA2055-T6 (tabla 4.2) discrepan con lo mencionado anteriormente, ya que para esta aleación se indica corrosión localizada para IL, corrosión por picaduras para curtosis y corrosión uniforme para sesgo. Para la

aleación AA2055-T0 se indica corrosión mixta para IL, corrosión por picaduras para curtosis y corrosión uniforme para sesgo, mientras que para la aleación AA2055-T8 se indica corrosión uniforme para los tres parámetros estadísticos

Las aleaciones AA2099 podrían estar desarrollando corrosión uniforme al igual que las aleaciones AA2055. Tanto en la series de tiempo como en las gráficas PSD se observa estabilidad en estas aleaciones. Los valores de  $\Psi^0$  para las aleaciones AA2099-T6 y AA2099-T8 son bajos, con comportamientos similares a la AA2055 a frecuencias más altas. Los valores de parámetros estadísticos discrepan en el caso de la aleación AA2099-T6 ya que el IL indica corrosión localizada, la curtosis indica corrosión por picaduras y el sesgo indica corrosión uniforme. Para la aleación AA2099T0 se indica corrosión mixta para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para sesgo. Para la aleación AA2099-T8 se indica corrosión uniforme la el IL y sesgo, mientras que la curtosis indica corrosión por picaduras.

En presencia de  $H_2SO_4$  al 1%, las aleaciones AA2024-T0 y AA2024-T6 podrían estar presentando desarrollo de corrosión por picaduras debido a las fluctuaciones mostradas en las series de tiempo en corriente (figuras 4.10 y 4.13b), además analizando la gráfica PSD estas dos aleaciones muestran valores de  $\psi^0$  más altos, de igual forma muestran valores de dB mayores a frecuencias más altas, durante toda la prueba.

La aleación AA2024-T8 no presenta fluctuaciones evidentes en las series de tiempo, tampoco muestra fluctuaciones en la gráfica de PSD. Por el contrario los valores de parámetros estadísticos indican corrosión del tipo mixta para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión localizada para el sesgo. Mas aún la pendiente PSD es bastante negativa (-25.5).

Las aleaciones AA2055-T0, AA2055-T6 y AA2055-T8 podrían estar presentando corrosión uniforme ya que el análisis visual de las series de tiempo indican buena estabilidad de las señales correspondientes a las aleaciones. Similarmente en la gráfica PSD (figura 4.16) presentan valores de  $\Psi^0$  menores así como pendientes menos pronunciadas (tabla 4.6), incluso para la aleación AA2055-T8 la gráfica PSD no presentó fluctuaciones. Los parámetros estadísticos de la tabla 4.3 indican que la aleación AA2055-T0 presentó corrosión uniforme para IL y sesgo, mientras que para la curtosis se indica corrosión por picaduras. Para las aleaciones AA2055-T6 y AA2055-T8 se indica que presentaron corrosión mixta para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo.

Las aleaciones AA2099 en las tres condiciones de tratamiento térmico podrían estar desarrollando corrosión del tipo uniforme en presencia de  $H_2SO_4$  al 1%. Esto se afirma debido

inicialmente a la estabilidad mostrada en las series de tiempo (figuras 4.10 y 4.13), de igual manera las gráficas PSD (figura 4.16) las aleaciones AA2099 presentan valores de dB bajos. La mayoría de los parámetros estadísticos (tabla 4.3) indican corrosión uniforme para las aleaciones AA2099.

Es notorio que la aleación AA2024 ha mostrado, en general, una mayor susceptibilidad a procesos corrosivos, en comparación con la aleación AA2055. Esto puede estar relacionado con el alto contenido de Cu en esta aleación. Está documentado que el Cu, además de otros elementos, precipita como partículas intermetálicas más grandes que alcanzan altas densidades superficiales y tienen altos potenciales electroquímicos. Por tanto, independientemente de la matriz, se desarrollan procesos corrosivos localizados [79-81,118,150,151].

Se puede mencionar que las aleaciones en las que se observó una menor cantidad de partículas precipitadas en su microestructura. La aleación AA2024-T6 presentó poca precipitación de partículas de segunda fase, de modo que se puede mencionar que una superficie más homogénea inhibió el desarrollo de la actividad electroquímica.

Del mismo modo se observó poca precipitación en la microestructura de la aleación AA2055-T8. Se asume que la deformación en frío provocó una mejor distribución de los precipitados hacia el interior de los granos. Además, el contenido de Ag y Zn disminuyó la diferencia entre las partículas de segunda fase y la matriz.

Se ha observado también que el medio en el cual se presentó una mayor actividad electroquímica fue la solución de NaCl al 3.5%, seguida de la solución HCl al 1%, mientras que la solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> provocó una menor actividad electroquímica en las aleaciones. Esto puede ser atribuido a la alta concentración de iones Cl<sup>-</sup> en las primeras dos soluciones. Su característica de fuerte penetración o adsorción reduce la protección de la capa pasiva, posteriormente conduce a la disolución de hidrógeno durante la disolución anódica [72].

Las aleaciones en condición T0 resultaron con mayor cantidad de partículas precipitadas, esto debido a que durante el envejecimiento artificial, se da tiempo suficiente para que precipiten los diferentes elementos de aleación, de manera que resultan precipitados principalmente en los límites de grano (precipitación heterogénea) y en el interior de los granos (precipitación homogénea), además de zonas libres de precipitados. Estas zonas se observaron de forma clara en las microestructuras. De manrea qe esta distribución de zonas presenta diferencias químicas, con diferentes potenciales que promueven el desarrollo de actividad electroquímica.

## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1. Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio del comportamiento electroquímico de las aleaciones AA2024, AA2055 y AA2099, sometidas a tres tratamientos térmicos diferentes. Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en presencia de tres electrolitos; NaCl al 3.5% peso, HCl al 1% volumen y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% volumen. En base a los resultados de esta investigación se presentan las siguientes conclusiones y recomendaciones.

#### **Pruebas de microdureza**

Los resultados de las pruebas de microdureza fueron los esperados. Las aleaciones en condición de tratamiento térmico T0 presentaron la microdureza vickers más baja, seguida por las aleaciones en condición T6 y finalmente las aleaciones en condición T8 presentaron los mayores valores de microdureza. Este incremento en microdureza se debe a la mejor distribución y mayor densidad de fases de endurecimiento *T1* y *S* dentro de los límites de grano, promovida por la deformación en frío.

En condición T0 se generan zonas libres de precipitación, que representan zonas preferenciales para el movimiento de dislocaciones.

En condición T6 la precipitación de fases de endurecimiento es escasa dentro de los límites de grano, de manera que puede asumirse que la densidad de dislocaciones es menor, con respecto a la condición T8.

#### **Análisis de microestructura**

Se presentó una mayor cantidad de partículas de segunda fase en las aleaciones AA2024 y AA2055, sobre todo en las condiciones de tratamiento térmico T0 y T8. La aleación AA2099 presentó una superficie con escasas fases precipitadas. Se asume que el alto contenido de Cu en la aleación AA2024 está relacionado con la alta cantidad de partículas precipitadas en la superficie de la aleación, debido a que, en combinación con otros elementos como Mg, Mn, y Fe, forma las fases de endurecimiento observadas en el análisis.

Por otro lado, el contenido de Ag en la aleación AA2055 se utiliza para promover la formación de fases de endurecimiento Al-Cu-Mg, además su relación Cu/Li es más alta, con respecto a la AA2099, de manera que esto conduce a una fracción de volumen mayor de la fase T1. La aleación AA2099, contiene un menor porcentaje de Cu en su composición química, además no contiene el elemento Ag, de manera que la precipitación de fases de endurecimiento en esta aleación es menor.

El tratamiento térmico de solución, seguido de un rápido enfriamiento y posterior envejecimiento artificial (T6), generó grietas en la aleación AA2055. Estas grietas se desarrollaron en los límites de grano, probablemente debido al rápido enfriamiento y los consecuentes gradientes de temperatura entre la superficie y el interior de la aleación. Esto genera tensiones internas en el material. Sin embargo, esta aleación no presentó una gran susceptibilidad a la corrosión como en el caso de AA2024.

### **Pruebas electroquímicas**

Se observó una mayor susceptibilidad a la corrosión para las aleaciones AA2024-T0 y AA2024-T8, lo que podría deberse al mayor porcentaje de contenido de Cu y el consecuente incremento en el número de partículas precipitadas en la superficie de estas aleaciones.

También se observó una cinética de corrosión superior en presencia de NaCl al 3,5 % y HCl al 1 %. Esto pudo deberse a la presencia del ion  $\text{Cl}^-$ , que tiene la característica de fuerte penetración o adsorción y reduce la protección de la capa pasiva. Posteriormente esto conduce a la evolución de hidrógeno durante la disolución anódica.

Se presentó un mayor valor de resistencia al ruido en la aleación AA2055-T8 evaluada en NaCl y HCl. Para la solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el tratamiento T6 mostró el mejor desempeño, ya que alcanzó valores de  $R_n$  de  $2.72 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , en NaCl,  $4.16 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , en HCl y  $5.81 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Las aleaciones que mostraron un mejor equilibrio entre desempeño en corrosión y microdureza fueron las aleaciones AA2024-T6, AA2055-T8 y 2099-T6.

Las aleaciones en condición de tratamiento térmico T6 presentaron una menor cantidad de partículas precipitadas y, en consecuencia mayor desempeño en corrosión.

El tratamiento térmico T8, de manera general promueve el desarrollo de dislocaciones de forma heterogénea, debido al distinto factor Schmid y, por tanto, una distribución heterogénea de precipitados. Esto provoca una mayor susceptibilidad a la corrosión localizada en la aleación.

Las aleaciones Al-Li A2055 y AA2099 han demostrado, en el presente trabajo un mejor desempeño en propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión que la aleación convencional AA2024, sobre todo en condiciones de tratamiento térmico T6 y T8. Un adecuado control de elementos de aleación podría mejorar estas propiedades.

## **5.2. Recomendaciones**

En el presente trabajo se ha mostrado las mejores propiedades de las aleaciones Al-Li de tercera generación, sobre la aleación convencional AA2024. Los resultados obtenidos generan interesante información respecto a la influencia que tiene el historial termomecánico sobre el desempeño electroquímico y mecánico de las aleaciones de aluminio. Para estudios posteriores se recomienda lo siguiente:

Enfocar esfuerzos en el estudio de aleaciones de Al-Li de tercera generación para encontrar un tratamiento que genere aleaciones con propiedades óptimas de desempeño mecánico y electroquímico.

Excluir el tratamiento térmico T0, que demostró escasas propiedades mecánicas y electroquímicas. Investigar otros tratamientos termomecánicos como T3 para evaluar el desempeño de aleaciones.

Caracterizar la composición química de los precipitados mediante microscopía electrónica de transmisión difracción de rayos x para determinar las fases presentes y sus potenciales de corrosión.



## 6. Referencias

1. Dursun, T.; Soutis, C. (2014). Recent developments in advanced aircraft aluminum alloys. *Mater. Des*, 56. 862-871.
2. Mouritz, A. P. (2012). *Introduction to aerospace materials*, USA. Elsevier.
3. Zhang, X.; Chen, Y.; Hu, J. (2018). Recent advances in the development of aerospace materials. P. in *Aerospace Sciences*, 97, 22-34.
4. Gloria, A.; Montanari, R.; Richeta, M.; Varone, A. (2019). Alloys for Aeronautic Application: State of the Art and Perspectives, *Metals.*, 9, 662.
5. Gaona Tiburcio, C.; Zambrano Robledo, P.; Martínez Villafañe, A.; Almeraya Calderón, F. *Corrosión en la Industria Aeroespacial*. In *Corrosión y preservación*.
6. Prasad, N. E.; Gokhale, A. A.; Wanhil, R. J. H. (2013). *Aluminum lithium alloys: progressing, properties and applications*, pp 461-462, 1st Edition, B-H, UK.
7. Moreto, J. A., Gamboni, O. C., Marino, C.E.B. (2012). Corrosion behavior of Al-Li alloys used as aircraft materials. *Corrosion and Protection of materials*, 31, 60 – 74.
8. Zhu, L.; Li, N.; Childs, P. (2018). Light-weightin in aerospace component and system design. *Propulsion and Power Research*, 7(2), 103-119.
9. Aamir, M.; Giasin, K.; Tolouei-Rad, M.; Vafadar, A. (2020). A review: drilling performance and hole quality of aluminum alloys for aerospace applications. *J Mater. Res Technol*, 9. 12484-12500.
10. Donatus, U.; Thompson, G. E.; Omotoyinbo, J.; Alaneme, A.; Aribi, S.; Agbabiaka, O. (2017). Corrosion pathways in aluminum alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc, China*. 27, 55-62.
11. Askeland, D. *Endurecimiento por dispersión mediante transformación de fase y tratamiento térmico*. *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 3rd ed., International Tomson Editores.

12. Mousavi, S. H.; Sadeghi, D.; Lee, H.; Shin, W.; Park, N. (2021). TEM study S´hardening precipitates in the cold rolled and aged AA2024 aluminum alloy: influence on microstructural evolution, tensile properties & electrical conductivity. *J Mater. Res. Technol*, 13, 798-807.
13. Siskou, N.; Charalampidou, Ch.; Alexopoulos, N. D.; Kourkoulis, S. K. (2018). Effect of corrosion exposure on aluminum alloy 2024 for different artificial ageing conditions. *Procedia Structural Integrity*, 10, 79-84.
14. Merisalu, M.; Aarik, L.; Kozlova, J. (2021). Effective corrosion protection of aluminum AA2024-T3 with novel thin nanostructured oxide coating. *Surface & Coating Technology*, 411, 126993.
15. Morales Balzaldúa, C. E.; Miranda Pérez, A. F. (2018). Uniones por remache de aleaciones 2024 mediante el proceso de soldadura FSSW. 19 Convención científica de ingeniería y arquitectura.
16. García, J. L.; Garay, C. G.; Gómez, I. K.; Ruiz, M. A. (2019). Influence of plastic deformation and Cu/Mg ratio on the strengthening mechanisms and precipitation behavior of AA2024 aluminum alloys. *J Mater. Res Technol*, 8(6), 5471-5475.
17. Dorin, T.; Vahid, A.; Lamb, J. Aluminum Lithium Alloys. Institute for Frontier Materials. Deakin University. Geelong, VIC. Australia. Universal alloy Corporation. Canton, GA. United States.
18. El-Aty, A. A.; Xu, Y.; Guo, X. (2018). Strengthening mechanism, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al-Li alloys: A review. *Journal of Advance Research*, 10, 49-67.
19. Ma, Y.; Zhou, X.; Huang, W.; Liao, Y. (2015). Crystallographic defects induced localized corrosion in AA2099-T8 aluminum alloy. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 50, 420 – 424.
20. Zhang, X.; Zhou, X.; Hashimoto, T. (2016). The influence of grain structure on the corrosion behavior of 2A97-T3 Al-Cu-Li alloy. *Evaluation and Program Planning*.

21. Stefano, G.; Alessio, M. (2020) *Aerospace Alloys*. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Springer.
22. Ma, Y.; Zhou, X.; Meng, X.; Huang, W.; Liao, Y. (2016). Influence of thermomechanical treatments on localized corrosion susceptibility and propagation mechanism of AA2099 Al-Li alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 26, 1472-1481.
23. Araullo-Peters, V.; Gault, B.; Geuser, F. (2014). Deschamps. Microstructural evolution during ageing of Al-Cu-Li-x alloys. *Acta Materialia*, 66, 199-208.
24. Li, S.; He, Ch.; Fu, J.; Xu, J.; Xu, G. (2020). Evolution of microstructure and properties of novel aluminum-lithium alloy with different roll casting process parameters during twin-roll casting. *Materials Characterization*, 161, 110145.
25. Liu, Q., Zhu, R. H., Liu, D. Y., Xu, Y. (2017). Correlation between artificial aging and intergranular corrosion sensitivity of a new Al-Cu-Li alloy sheet. *Materials and Corrosion*, 68, 65 – 76.
26. Zhang S. F., Zeng W. D., Yang W. H., Shi C. L. (2014). Ageing response of an Al-Cu-Li 2198 alloy. *Materials and Design*, 63, 368-374.
27. Guéring, M.; Alexis, J.; Andrieu, E.; Blanc, C.; Odemer, G. (2015). Corrosion-fatigue of aluminum-copper-lithium alloy 2050 in chloride solution. *Materials and Design*, 87, 68-692.
28. Li, H.; Wang, H.; Alderliesten, R.; Xiang, J.; Lin. Y. (2020). The residual stress characteristics and mechanical behavior of shot peened fiber metal laminates based on the aluminum-lithium alloy. *Composite Structures*, 254, 112858.
29. Ma, Y.; Zhou, X.; Yi. Y.; Liao, Y. (2016). Localized corrosion in AA2099-T-83 aluminium-lithium alloy: The role of grain orientation. *Corrosion Science*, 107, 41-48.
30. Jiang, B.; Yi, D.; Yi, X.; Zheng, F.; Wang, H. (2018). Effect of trace of added Sc on microstructure and mechanical properties of 2055 aluminum alloy. *Materials Characterization*, 141, 248-259.

31. Jambor, M.; Novy, F.; Bokuvka, O. (2019). The natural aging behavior of the AA2055 Al-Cu-Li alloy. *Transportation Research Procedia*, 40, 42-95.
32. Proton, V.; Alexis, J.; Andrieu, E.; Delfosse, J. (2014). The influence of artificial ageing on the corrosion behavior of a 2050 aluminum-copper-lithium alloy. *Corrosion Science*, 80, 494-502.
33. Kim, J. H., Jeun, J. H., Chun H. J., Lee, Y. R. (2016). Effect of precipitates on mechanical properties of AA2195. *Journal of Alloys and Compounds*, 669, 187-198.
34. Henon, C.; Rouault, S. (2012). Comparison of corrosion performance and mechanism of Al-Cu alloys with and without Li addition, in: H, Weriland A.D. Rollet, W.A. Cassada (Eds.). *Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Aluminum Alloys*, John Wiley & Sons Inc., 2012, pp 431-436.
35. Jiang, N.; Li, J. F.; Zheng, Z. Q.; Wei, X. Y. (2005). Effect of aging on mechanical properties and localized corrosion behaviors of Al-Cu-Li alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc, China*, 15, 23-29.
36. Jiang, B.; Wang, H.; Tian, Y. (2020). Effect of aging time on corrosion behavior of an Al-Cu-Li alloy. *Corrosion Science*, 173, 108759.
37. Frank King. (1992). *El aluminio y sus aleaciones*. LIMUSA.
38. Li, F.; Zheng, Z. Q.; Chen, Y, L.; Zhang, X. H. (2012). *Aerospace Materials & Technology*, 1, 13.
39. Lumley, R. (2011). *Fundamentals of Aluminum Metallurgy. Production, processing, and applications*, Woodhead Publishing.
40. Patel, A.; Parmar, S.; Jadav, H. (2022). Review on effect heat treatment on properties of AA2024. *Special edition ICRPMSME 2021, Fourteenth volume I*, ISSN 2249-6157.
41. Li, S.; Zhang, J.; Yang, J.; Deng, Y.; Zhang, X. (2014). Influence of Mg contents on aging precipitation behavior of Al-3.5Cu-xMg alloy. *Acta Metall, Sin (Engl Lett)*, 107-14.

42. Lin, Y.; Yu, Ch.; Jiang, Y.; Li, L. (2012). Precipitation in Al-Cu-Mg alloy during creep exposure. *Master Sci. Eng, A*, 556, 796-800.
43. Huang Y.; Chen, Z.; Zheng, Z. (2011). A conventional thermo-mechanical process of Al-Cu-Mg alloy for increasing ductility while maintaining high strength. *Scripta Mater*, 64, 382-5.
44. Rioja, R. J.; Liu, J. (2012). The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci*, 43.
45. Balducci, E.; Ceschini, L.; Messieri, S.; Wenner, S. (2017). *Materials Science & Engineering, A*, 707, 221-231.
46. Jiaqiang, H.; Huimin, W.; Aijun, X.; Kangmin, N. (2021). Enhanced matrix precipitation of T1(Al<sub>2</sub>CuLi) phase in AA2055 Al-Li alloy during stress aging process. *Materials Science & Engineering, A*, 827, 142057.
47. Singh, V.; Mukhopadhyay, A.; Prasad, K. (1997). Influence of small additions of zinc on the nature of the grain boundary precipitates in an AA8090 alloy. *Scripta Mater*, 37, 1519-1523.
48. Araullo-Peters, V.; Gault, B.; Geuser, F.; Deschamps, A.; Cairney, J. M. (2014). Microstructural evolution during ageing of Al-Cu-Li-x alloys. *Acta Mater.* 66, 199-208.
49. Kim, K.; Zhou, B.; Wolverton, C. (2018). First-principles study of crystal structure and stability of T1 precipitates in Al-Li-Cu alloys. *Acta Mater.* 145, 337-346.
50. Wu, H.; Ma, Y.; Huang, W.; Zhou, X.; Li, K.; Liao, Y.; Wang, Z.; Liang, Z.; Liu, L. (2018). Effect of Iron-Containing Intermetallic Particles on Film Structure and Corrosion Resistance of Anodized AA2099 Alloy. *J. of Electrochem. Soc.* 165, (9), C573-C581.
51. Banerjee, S.; Robi, P.; Srinivasan, A.; Lakabat, P. (2010). Effect of trace additions of Sn on microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg alloys. *Mater. Des.* 31, (8), 4007-4015.
52. Hornbogen, E. (2001). Hundred years of precipitation hardening. *Journal of light metals.* 1, (2) 127-132.

53. Sydney H. Avner. *Introducción a la Metalurgia Física*. Mc Graw Hill.
54. John D. Verhoeven. *Fundamentos de Metalurgia Física*. LIMUSA.
55. R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig. (2008). *Corrosion and corrosion control*. 4<sup>th</sup> Edition. Wiley-Interscience.
56. Ávila, J. Genescá (2013). *Más allá de la herrumbre 1*. México. Fondo de Cultura Económica.
57. Singh, G.; Singh, D. (2020). *Corrosion in Aircraft Components: Types, Impacts and Protection Measures*. *Int. J. of Adv. Sci. and Tech*, Vol 29, 4891-4896.
58. Koch, G.; Varney, J.; Thompson, N.; Moghissi, O.; Gould, M. (2016). *International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study*. NACE International.
59. Trethewey, K. R.; Chamberlain, J. (1995). *Corrosion for Science and Engineering*. Ed. Longman.
60. Roberge Pierre, R. (2008). *Corrosion Engineering. Principles and Practice*. Mc Graw Hill
61. Wanhill, R.; Windisch, W. (2018). *Corrosion and Stress Corrosion Testing of Aerospace Vehicle Structural Alloys*. Springer.
62. Findlay, S. J.; Harrison, N. D. (2002). *Why Aircraft fail*. *Materials Today*, 5, (11), 18-25. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(02\)01138-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(02)01138-0).
63. Wallace, W.; Hoepfner, D. W.; Kandachar, P. V. (1985). *AGARD Corrosion Handbook Volume 1 – Aircraft Corrosion: Causes and Case Histories*. AGARD-Advisory Group for Aerospace Research and Development.
64. Arana, J. L.; González, J. J. (2002). *Mecánica de fractura*. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco.
65. Gross, D.; Seelig, T. (2006). *Fracture Mechanics. With an Introduction to Micromechanics*. Department of Mechanical Engineering. The University of Texas at Austin.

66. DuQuesnay D. L.; Underhill, P. R.; Britt, H. J. (2003). Fatigue Crack Growth from Corrosion Damage in 7075-T6511 Aluminum Alloy under Aircraft Loading. *International Journal of Fatigue*, 25, (5), 371-377.
67. Sánchez Amaya, J. M.; Botana, F. J.; Bethencourt, M. (2009). Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas. *Revista de Metalurgia*, 45, 2.
68. Sánchez Amaya, J. M.; Botana, F. J.; Bethencourt, M. (2004). Detección de corrosión intergranular mediante ruido electroquímico. *ResearchGate*.
69. Sarmiento, H.; Goellner, J. (2007). Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión. *ResearchGate*.
70. Legat, A.; Goverar, E. (1996). *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM International.
71. Kelly, R. G.; Scully, J. R.; Shoesmith, D. W. (2002). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dekker Incorporation.
72. Pedemonte, J. M.; Bárcena, M. M. (2002). *Ruido Electroquímico. Métodos de Análisis*.
73. Obot, I. B.; Ikenna, B.; Onyeachu, A. Z. (2019). Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol 33, No. 13, 1453-1496.
74. Nakasa, K.; Satoh, H. (1996). The effect of hydrogen-charging on the fatigue crack propagation behavior of b-titanium alloys. *Corrosion Science*, 38, (3), 457-468.
75. Eden, D. A. *Electrochemical Noise- The first two octaves*. (1998). *Corrosion/98*, 386, 1.
76. Kearns, J. R.; Eden, D. A.; Yaffe, M. R.; Fahey, J. V.; Reichert, D. L.; Silverman, D. C. (1996). ASTM Standardization of electrochemical noise measurement. In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*; Kearns, J. R., Scully, J. R., Roberge, P. R., Reichert, D. L.; Dawson, L., Eds.; ASTM International, Materials Park: Russell, OH, USA, 446-471.

77. Botana, P. J.; Bárcena, M. M.; Villero, A. A. (2002). Ruido electroquímico: Métodos de análisis; Septem Ediciones: Cadiz, Spain, 50-70.
78. Lee, CC; Mansfeld, F. (1988). Analysis of electrochemical noise data for a passive system in the frequency domain. *Corr. Sci*, 40, 959-962.
79. Coakley, J.; Vorontsov, V. A.; Littleli, K. C.; Heenan, R. K.; Ohnuma, G.; Jones, N. G. (2015). Nanoprecipitation in a beta-titanium alloy. *J. Alloy Compd*, 623, 146-156.
80. Froes, F.; Quian, M.; Niinomi, M. (2019). Titanium for Consumer Applications. *Real World Use of Titanium*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 27-65.
81. Hong, J.; Shufa, L.; Wei, Z. (2021). Investigation of pitting corrosion and hydrogen evolution of aluminum and AA2024 alloy by simultaneous electrochemical measurements and imaging. *Electrochem. Commun*, 132, 107135.
82. Mansfeld, F.; Sun, Z.; Hsu, C.H. (2001) Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media. *Electrochim. Acta*, 46, 3651-3664.
83. Chen, G.S.; Gao, M.; Wei, R.P. (1996). Microconstituent-Induced Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024-T3. *Corrosion*, 52, 8-15.
84. Diaz, E.F.; Gonzalez-Rodriguez, J.G.; Martinez-Villafañe, A.; Gaona Tiburcio, C. (2010) H<sub>2</sub>S Corrosion Inhibition of an Ultra High Strength Pipeline by Carboxyethyl-imidazoline. *J. Appl. Electrochem*, 40, 1633-1640.
85. Almeraya-Calderón, F.; Estupiñán, F.; Zambrano, R. P.; Martínez-Villafañe, A.; Borunda, T. A.; Colás, O. R.; Gaona-Tiburcio, C. (2012). Análisis de los transitorios de ruido electroquímico para aceros inoxidable 316 y -DUPLEX 2205 en NaCl y FeCl. *Rev Metal*, 4, 147-156.
86. El-Moneim, A. A. (2004). Passivity and its breakdown of sintered NdFeB-based magnets in chloride containing solution. *Corrosion Science*, 46, 2517.
87. Stern, M.; Geary, A. L. (1957) *Journal of the Electrochemical Society*, 104, 56.
88. Mansfeld, F.; Sun, Z.; Hsu, C. H. (2001). *Electrochim. Acta*, (46), 3, 651-3,664.
89. Klassen, R. D.; Roberge, P. R. (2004). Analyzing Electrochemical Noise Data with Time-Domain Techniques. *Corrosion*. Paper No. 04447. Kingston, ON, Canada K7K 7B4.



90. Bertocci, U.; Huet, F.; Noguera, R. P.; Rousseau, P. (2002). *Corrosion*, 58, 337-347.
91. The Aluminum Association International. *International Alloy. Designation and Chemical Compositions Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum alloys With Support for On-Line Access From: Aluminum Extruders Council Use for the Information*; The Aluminum Association. (2018), Arlington County, Va, USA, 2015.
92. Rocabrano, C. I.; Escobar, R. F.; Díaz, Y. (2020). Corrosion Evaluation of Aluminum 6061-T6 exposed to sugarcane bioethanol-gasoline blends using the Stockwell Transform. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 878, 114667.
93. Chandler, H. (1996). *Heat Treater's Guide. Practices and Procedures for Nonferrous Alloys*. ASM International.
94. Romios, M.; Tiraschi, R.; Ogren, J. R.; Es-Sain, O. S.; Parrish, C.; Babel, H. W. (2005). Design of multistep aging treatments of 2099 (C458) Al-Li alloy. *J. of Material Eng. and Perform.* 14, 641-646.
95. ASTM E3-11. Standard guide for preparation of metallographic specimen. 2011.
96. ASTM International. *ASM Handbook. Metallography and Microstructure. Vol 9*. 2004
97. ASTM E384. Standard guide Test Methods for Micro indentation Hardness of Materials.
98. ASTM G199. Standard guide for Electrochemical Noise Measurement, ASTM International, Estados Unidos, 2009.
99. Gable, B. M.; Csontos, A. A.; Starke, E. A. (2000) The role of mechanical stretch on processing-microstructure-property relationship of AF/C 458. *Mater. Sci. Forum. Vol 331-337*, 1341-1346.
100. Decreus, B.; Deschamps, F.; De Geuser, P.; Donnadieu, C.; Sigli, C.; Weyland, M. (2013). The influence of Cu/Li ratio on precipitation in Al-Cu-Li-x alloys, *Acta Mater*, 61, 2207-2218.
101. Liu, D.; Li, J.; Ma, Y.; Gupta, R. (2018). A closer look at the role of Zn in the microstructure and corrosion of an Al-Cu-Li alloy. *Corrosion Sci*, 145, 220-231.

102. Huang, B. P.; Zheng, Z. Q. (1998). Independent and combined roles of trace Mg and Ag additions in properties precipitation process and precipitation kinetics of Al-Cu-Li-(Mg)-(Ag)- Zr-Ti alloys. *Acta Mater*, 46, 4381-4393.
103. Zhu, R.; Liu, Q.; Li, J.; Xiang, S.; Chen, Y. (2015). Dynamic restoration mechanism and physically based constitutive model of 2050 Al-Li alloy during hot compression. *J. Alloy. Compd*, 650, 75-85.
104. Li, J. F.; Liu, P. L.; Chen, Y. I.; Zhang, X. H. (2015). Microstructure and mechanical properties of Mg, Ag and Zn multi-microalloyed Al-(3.2-3.8) Cu(1.0-1.4)Li alloys. *Trans Nonferrous Met. Soc, China*, 25, 2103-2112.
105. Polmear, I. J. (2005). *Light alloys-From traditional alloys to nanocrystals*, 4<sup>th</sup> end. Butterworth-Heinemann.
106. Queiroz, F. M.; Magnani, M.; Costa, I.; de Melo, H. G. (2008). Investigation of the corrosion behaviour of AA2024-T3 in low concentrated chloride media. *Corros. Sci*, 50, 2646-2657.
107. Queiroz, F. M. (2008). Estudo do comportamento de corrosao dos intermetálicos presentes Na Liga AA2024-T3, por meio de técnicas de Microscopia associadas a técnicas electroquímicas. Ph D. Thesis, Universidade de Sao Paulo, Sao Paulo, Brazil.
108. ASM Handbook. Volume 9. Metallography and Microstructures. (2004). ASM International.
109. Moreto, J.; Gamboni O.; Rocha I. (2012). Corrosion behaviour of Al and Al-Li alloys used as aircraft materials. *Corrosao Proteccao Mater*, 31, 60-64.
110. Balducci, E.; Ceschini, L.; Messieri, S.; Wenner, S.; Holmestad, R. (2017). Thermal stability of the lightweight 2099 Al-Cu-Li alloy: tensile test and microstructural investigations after overaging. *Mater. Des*, 119, 54-64.
111. Ma, Y.; Zhou, X.; Thompson, G. E.; Hashimoto, T.; Thomson, P.; Fowles, M. (2011). Distribution of intermetallic in an AA2099-T8 aluminum alloy extrusion, *Mater. Chem. Phys*, 126, 46-53.

112. Hughes, A. E.; R. Parvizi, R.; Forsyth, M. (2015). Microstructure and Corrosion of AA2024. Corrosion reviews, Vol 33, no. 12, 1-30. <https://doi.org/10.1515/correv-2014-0039>.
113. Frankel, G. S. (1998). Pitting Corrosion of Metals. A review of the critical factors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 145, (6), 2186-2198.
114. Soltis, J. (2015). Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials. Review [J]. Corrosion Science, 90, 5-22.
115. Szklarska-Smialowska Z. (1999). Pitting Corrosion of Aluminum [J]. Corrosion Science, 41, (9), 1743-1767.
116. Boag, A.; Taylor, R. J.; Muster, T. H.; Goodman, N.; Mcculloch, D.; Ryan, C.; Rout, B.; Jamieson, D.; Hughes, A. E. (2010). Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment. Corrosion Science, 52, 90-103.
117. Gaona Tiburcio C.; Aguilar, L.R.M.; Zambrano Robledo P.; Estupiñán López F.; Cabral Miramontes J.A.; Nieves Mendoza D.; Castillo González E.; Almeraya Calderón F. (2014). Electrochemical Noise Analysis of Nickel Based Superalloys in Acid Solutions. Int. J. Electrochem. Sci, 9, 523-533.
118. Montoya Rangel M.; de Garza Montes O.N.; Gaona Tiburcio C.; Colásh R.; Cabral Miramontes J.A.; Nieves Mendoza D.; Maldonado Bandala E.; Chacón Nava J.; Almeraya Calderón F. (2020). Electrochemical Noise Measurement of Advanced High Strength Steels in Different Solutions. Metals, 10, 1232.
119. Zhang, X., Zhou, X., Hashimoto, T.; Liu B. (2017). Localized corrosion in AA2024-T351 aluminum alloy: Transition from intergranular corrosion to crystallographic pitting. Materials Characterization, 130, 230-236.
120. Seo, J. H.; Ryu J. H., Lee, D. N. (2003). Formation of crystallographic etch pits during AC etching of aluminum. J. Electrochem. Soc, 150, B433-B438.
121. Jeong, J. H.; Choi, C. H.; Lee, D. N. (1996). A model for the [100] crystallographic tunnel etching of aluminum. J. Mater. Sci, 31, 5811-5815.
122. Olgati, M.; Denissen, P.; García, S. (2021). When all intermetallics dealloy in AA2024-T3: Quantifying early-stage intermetallic corrosion kinetics immersion. Corrosion Science, 192, 109836.

123. Vukmirovic, G. O.; Dimitrov, N.; Sieradzki, K. (2002). Dealloying and corrosion of Al alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc*, 149, B428, <https://doi.org/10.1149/1.1498258>.
124. Boag, A.; Hughes, A. E.; Glenn, A. M.; Muster T. H.; McCulloch. (2011). Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localized corrosion of isolated IM particles. *Corros. Sci*, 53, 17-26, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.009>.
125. Suter, T; Alkire, R.C. (2001). Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. *J. Electrochem. Soc*, 148, B36, <https://doi.org/10.1149/1.1344530>.
126. Coelho, L. B.; Taryba, M.; Alves, M.; Montemor, M. F. Olivier, M. (2018). Unveiling the effect of the electrodes area on the corrosion mechanism of a graphite-AA2024-T3 galvanic couple by localized electrochemistry. *Electrochim. Acta*, 277, C807-C820. <https://doi.org/10.1149/2.093181jes>.
127. Buchheit R. G., Grant R. P., Hlava P. F. (1997). Local dissolution phenomena associated with S phase (Al<sub>2</sub>CuMg) particles in aluminum alloy 2024T3. *Journal Electrochemical Society*, 144, 2621-2628.
128. Zhu, D.; Van Ooij, W. J. (2003). Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(trietthoxysilyl)propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: Mechanism for corrosion protection. *Corros. Sci*, 45, 2177-2197.
129. Blanc, C.; Gastaud, S.; Mankowski, G. (2003). Mechanistic studies of the corrosion of 2024 aluminum alloy in nitrate solutions. *J. Electrochem. Soc*, 150, B396.
130. Queiroz, F. M.; Terada, M.; Bugarin, A. F.; de Melo, H. (2021). Comparison of corrosion resistance of the AA2524- T3 and the AA2024-T3. *Metals*, 11, 980.
131. Hughes, A.; Muster, T. H.; Boag, A.; Glenn, A. M.; Luo, C.; Zhou, X.; Thompson, G. E.; McCulloch, D. G. (2010). Co-operative corrosion phenomena. *Corros. Sci*, 52, 665-668.
132. Boag, A.; Taylor, R. J.; Muster, T. H.; Goodman, N.; McCulloch, D.; Ryan, C.; Rout, B.; Jamieson, D.; Hughes, A. E. (2010). Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment. *Corros. Sci*, 52, 90-103.
133. Buchheit, R. G. (1995). A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys. *J. Electrochemical Soc*, 142, 3994-3996.

134. Yoshimura, R.; Konno, T. J.; Abe, E.; Hiraga, K. (2003). Transmission electron microscopy study of the evolution of precipitates in aged Al-Li-Cu alloy: the  $q'$  and T1 phases. *Acta Mater*, 51, 4251-4266.
135. Bugarin, A. F.; De Abreu, C.; Terada, M.; De Melo, H. G.; Costa, I. (2020). Effect of friction stir welding (FSW) on the electrochemical behaviour and galvanic coupling of AA2024-T3 and AA7475-T651. *Mater. Today Commun.* 202, 25, 101591.
136. Buchheit, R. G.; Mathur, D.; Gouma, P. I. (2001). Corrosion and corrosion prevention of low-density metals and alloys, in: B. A. Shaw, R. G. Buchheit, J. P. Moran (Eds.), *The Electrochemical Society*, Pennington, New Jersey, 2001, pp. 444-452.
137. Kertz, J. E.; Gouma, P. I.; Buchheit, R. G. (2001). Localized corrosion susceptibility of Al-Li-Cu-Mg-Zn alloy AF/C458 due to interrupted quenching from solutionizing. *Metal. Mater. Trans, A* 32, 2561-2573.
138. Li, J. F.; Li C. X.; Peng, W. J.; Cheng, Z. Q. (2008). Corrosion mechanism associated with T1 and T2 precipitates of Al-Cu-Li alloys in NaCl solution. *J. Alloy. Compd.* 460, 688-693.
139. Birbilis, N.; Buchheit, R. G. (2005). Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion. *J. Electrochem. Soc.*, 152, 140-151.
140. Buchheit, R.G. (2000) The electrochemistry of  $q$  ( $Al_2Cu$ ),  $S(Al_2CuMg)$  and T1( $Al_2CuLi$ ) and localized corrosion and environment assisted cracking in high strength Al alloys. *Mater. Sci. Forum*, 331-337, 1641-1646.
141. Li, Q.; Wawner, F. E. (1997). Characterization of a cubic phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy. *J. Mater. Sci*, 32, 5363-5370.
142. Ghosh, K. S.; Mukhopadhyay, S.; Konar, B.; Mishra, B. (2013). Study of aging and electrochemical behavior of Al-Li-Cu-Mg alloys. *Mater. Corros*, 64, 890-901.
143. Li, J.; Dang, J. (2017). A summary of corrosion properties of Al-Rich solid solution and secondary

phase particles in Al alloys. *Metals*, 7, 84.

144. Buchheit, R. G.; Moran, J. P.; Stoner, G. E. (1994). Electrochemical behavior of the T1(Al<sub>2</sub>CuLi) intermetallic compound and its role in localized corrosion of Al-2%Li-3%Cu alloys. *Corrosion*, 1994, 50, 120-130.
145. Zhou, X.; Luo, C.; Hashimoto, A. E.; Hughes, A. E.; Thompson, G. E. (2012). Study of localized corrosion in AA2024 aluminum alloy using electron tomography, *Corros. Sci*, 58, 299-306.
146. Zhou, X.; Luo, C.; Ma, Y.; Hashimoto, T.; Thompson, G. E.; Hughes, A. E.; Skeldon, P. (2013). Grain-stored energy and the propagation of intergranular corrosion in AA2XXX aluminum alloys, *Surf. Interface Anal*, 45, 1543-1547.
147. Ma, Y.; Zhou, X.; Huang, W.; Thompson, G. E.; Zhang, X.; Luo, C.; Sun, Z. (2015). Localized corrosion in AA2099-T8 aluminum-lithium alloy. The role of the intermetallic particles. *Materials Chemistry and Physics*, 161(1): 201-210.
148. Liu, Q.; Jensen, D. J.; Hansen, N. (1998). Effect of grain orientation on deformation structure in polycrystalline aluminum. *Acta Materialia*, 46(16): 5819-5838.
149. Gable, B. M.; Zhu, A. W.; Csontos, A. A.; Starke, E. A. (2001). The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al-Li-Cu-X alloy. *Journal of Light Metals*, 1(1): 1-14.
150. Xia, D. H.; Song, S. Z.; Behnamian, Y. (2016). Detection of corrosion degradation using electrochemical noise (EN): Review of signal processing methods for identifying corrosion forms. *Corros. Eng. Sci Technol*, 51, 527-544.
151. Ramirez, A.; Gonzalez, J.; Campillo, B.; Gaona, T.; Dominguez, P.; Lezama, L.; Chacon, N.; Neri, F.; Martínez V. (2010). An Electrochemical Study of the Corrosion Behavior of a Dual Phase Steel in 0.5m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Int. J. Electrochem. Sci*, 5, 1,786-,1798.