

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**INFLUENCIA DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA Y EL TAMAÑO DE GRANO EN
EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO
7075-T7351 EN MEDIO ÁCIDO Y SALINO**

Presentada ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Alexander Carreño G
Para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Caracas, Diciembre del 2003.

ACTA

Quienes suscriben, los miembros del jurado designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, para examinar el Trabajo Especial de Grado titulado: **“INFLUENCIA DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA Y EL TAMAÑO DE GRANO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 7075-T7351 EN MEDIO ÁCIDO Y SALINO”**

presentado ante la ilustre **Universidad Central de Venezuela** por el Br. **Alexander Carreño.**,
C.I: 10.383.573, dejan constancia de lo siguiente:

Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requerimientos establecidos para optar al título de Ingeniero Metalúrgico.

En fe de lo cual se levanta la presente acta en Caracas a los _____ días del mes de _____ del 2003.

Prof. Andoní Ichaso Bascaran
Tutor

Prof. Maribel Suarez
Jurado

Prof. Freddy Fraudita
Jurado

*En Honor a mí
Amado y Poderoso
Jesús Cristo por ser
Mi día, día.
A tí las Gracias, la Honra y
la Gloria por los siglos
Amen.*

Carreño G. Alexander

**“INFLUENCIA DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA Y EL TAMAÑO DE GRANO
EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN DE
ALUMINIO 7075-T7351 EN MEDIO ÁCIDO Y SALINO”**

**Tutor Académico: Prof. Andoní Ichaso. Tutor Industrial: Dr. Joaquín Lira-Olivares.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia y Ciencia de los
Materiales**

Palabras claves: Aluminio 7075, Polarización Potenciodinámica, Exfoliación.

Resumen

El presente trabajo estudia la influencia que tiene la microestructura de la aleación de aluminio AA7075-T7351 sobre su comportamiento frente a la corrosión, mediante ensayos de inmersión EXCO y técnicas electroquímicas utilizando Polarización Potenciodinámica. Para ello, la aleación fue tratada termomecánicamente con el fin de lograr diferentes tamaños de grano (19 μ m, 26 μ m y 60 μ m). Bajo estas condiciones de tamaños de grano y la aleación en estado de entrega cuyo tamaño de grano es aproximadamente 166 μ m se procedió a evaluar la susceptibilidad a la corrosión por exfoliación y el comportamiento electroquímico en soluciones de NaCl al 3,5% y H₂SO₄ al 10%.

Los resultados obtenidos indican que en los ensayos de inmersión EXCO las muestras con tamaños de grano 19 μ m, 26 μ m y 60 μ m son susceptibles a corrosión por exfoliación superficial a diferencia de la muestra en estado de entrega la cual no presenta ataque. Por otra parte, en las curvas de polarización en NaCl se observa que con un mayor tamaño de grano el potencial de picadura se desplaza hacia valores más nobles lo cual indica una región pasiva más estable para la muestra sin tratamiento térmico. Además la curva del material original presenta un comportamiento atípico después de alcanzar el potencial de picadura lo cual podría estar asociado a una repasivación. En todas las muestras se observa corrosión por picadura y corrosión intergranular.

En cuanto a las curvas potenciodinámicas en H_2SO_4 estas indicaron que a pesar de tenerse tamaños de grano diferentes el comportamiento electroquímico es el mismo. No se observó ataque alguno en ninguna de las muestras, por lo que la aleación es muy resistente a este medio, independientemente del tamaño de grano.

INDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
2.1. Generalidades	3
2.2. Aspectos Metalúrgicos	6
2.2.1. Tratamiento Térmico de recocido	6
2.2.2. Efecto del tamaño de grano	10
2.2.3. Efecto de los procesos de deformación en frío sobre la aleación de Al	11
2.3. Comportamiento del aluminio frente la corrosión	13
2.3.1. Tipos de corrosión del aluminio y sus aleaciones	15
2.3.2. Corrosión Uniforme	16
2.3.3. Corrosión por picadura	17
2.3.3.1. Mecanismo de corrosión por picadura	17
2.3.3.2. Efecto del cloro sobre el mecanismo de picadura	18
2.3.4. Corrosión exfoliación	21
2.3.5. Corrosión atmosférica en el aluminio	22
2.3.6. Corrosión del aluminio en H ₂ SO ₄	23
2.4. Efecto de los elementos aleantes	24
2.4.1. Zinc	25
2.4.2. Magnesio	25
2.4.3. Cobre	25
2.4.4. Hierro	25
2.5. Técnicas electroquímicas	26
2.5.1 Curvas de polarización	27
2.5.1.1. Curva de polarización anódica	27
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
3.1. Flujograma del desarrollo experimental	30
3.2. Material Ensayado	31
3.3. Análisis químico	31
3.4. Ensayos Mecánicos	31

3.4.1. Laminación en frío	31
3.4.2 Ensayo de dureza	32
3.5. Tratamiento térmico de recocido	33
3.6 Estudio metalografico	33
3.6.1. Microscopía óptica	34
3.6.2. Determinación del tamaño de grano	34
3.7. Ensayos de corrosión	35
3.7.1. Ensayo de Exfoliación (EXCO)	35
3.8 Ensayos Electroquímicos	36
3.9. MEB y EDS	38
IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	39
4.1. Caracterización aleación 7075-T7351	39
4.1.1. Análisis químico	39
4.1.2. Caracterización microestructural	40
4.1.2.2. MEB y EDS	44
4.1.3. Ensayo de dureza	48
4.2. Ensayos de corrosión	50
4.2.1. Corrosión exfoliación	50
4.2.2. Ensayos Potenciodinámicos	54
4.2.2.1. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl	54
4.2.2.2. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl	60
V. CONCLUSIONES	63
VI. RECOMENDACIONES	65
VII. BIBLIOGRAFÍA	66
VIII ANEXOS	70

INTRODUCCION

Los metales y aleaciones que son utilizados como materia prima en la industria aeronáutica, deben presentar una elevada relación resistencia mecánica/peso y resistencia a la corrosión en condiciones climáticas severas, requisitos difíciles de satisfacer en muchos materiales metálicos. Las aleaciones de aluminio de la serie 7XXX han sido ampliamente utilizadas por ser materiales ligeros y de bajo costo, que con adecuados tratamientos térmicos, pueden formar combinaciones específicas de resistencia mecánica elevada y resistencia a la corrosión.

La aleación de aluminio 7075-T7351, es utilizada en la industria aeronáutica para la fabricación de componentes estructurales primarios de aeronaves como alas y fuselajes donde se requiere una alta resistencia mecánica y a la corrosión. Las estructuras aeronáuticas, en el proceso de construcción sufren deformaciones plásticas, en tal caso hay un incremento en la densidad de dislocaciones y si el proceso de fabricación es por transformación termomecánica puede haber cambios de fases, nucleación y crecimientos de nuevos granos. El ataque localizado y por exfoliación son unas de las formas de desgaste químicos que se presentan mas frecuentemente en estas aleaciones cuando está en presencia de iones cloruro y ciertos ácidos entre ellos el H_2SO_4 . Es por ello que el estudio de las variables electroquímicas y microestructurales involucradas en la cinética de corrosión son importantes ya que pueden ser determinantes en la susceptibilidad a la corrosión de esta aleación.

Las literaturas referentes a corrosión localizada es extensa y controvertida. El principal tema de discusión son las etapas envueltas en el mecanismo de corrosión, determinado por las características microestructurales y distribución de fases que conduzcan al aumento en sitios activos. En este contexto, el proceso de corrosión será el resultado de la interacción del electrolito con una superficie heterogénea debido a las discontinuidades provocadas por los límites de grano y la presencia de fases secundarias que constituyen sitios preferenciales para la corrosión localizada [35]. Otros estudios [25] establecieron que aleaciones de la serie 7XXX son sensibles al ataque por picadura en presencia de iones Cl^- y esto se facilita en la sección transversal a la dirección del laminado.

En el presente trabajo, se estudia la influencia de la deformación y el tamaño de grano en el comportamiento electroquímico de la aleación AA7075-T7351 en presencia de soluciones de NaCl al 3,5% y H₂SO₄ al 10%. Este proyecto esta motivado por el programa de la Aviación Nacional de construir una aeronave agrícola y como soporte técnico para el mantenimiento de sus aeronaves.

II.- FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Generalidades

Las aleaciones de aluminio de la serie 7XXX son susceptibles de ser endurecidas mediante la precipitación de partículas de segunda fase, formadas por Zn y Mg los cuales representan los elementos principales de esta serie. La aleación tratada térmicamente conjuga una baja densidad con una alta resistencia mecánica. Otros elementos minoritarios de la aleación son Cu, Fe, Cr y Si.

La aleación de aluminio utilizada en el presente trabajo es la 7075-T7351; la cual posee excelentes propiedades para su empleo en la manufactura de componentes de aeronaves (vigas de la cabina, largueros y costillas de las alas, estabilizadores, etc.) [1] todos estos componentes requieren de una gran resistencia mecánica y una buena resistencia a la corrosión. Es por esta última razón que este aluminio es dejado bajo la condición T7351 la cual consiste en solubilizar la aleación y para obtener un enfriamiento efectivo la muestra se debe sumergir en el medio en cuestión de segundos. Esta operación deja a la muestra en una condición distorsionada con esfuerzos internos por lo que la muestra es estirada de 1 a 2% por último es envejecida en dos etapas para proporcionar una óptima resistencia a la corrosión exfoliación y por esfuerzo [2].

En la figura 1 se presenta la región rica en Al correspondiente al diagrama de equilibrio Al-Zn-Mg. En el mismo se aprecia la superficie del campo de solidus, el cual tiene curvas isotermas que se extienden entre los ejes Al-Zn y Al-Mg (hasta 15,35%) la cual corresponde a la solución sólida Al-Zn-Mg. El límite superior del diagrama contiene tres puntos invariables que son:

- a) En la parte superior se encuentra el ápice de un triángulo de tres fases a 447°C que contiene:
- Aluminio con 12,3% de magnesio, 1,8% de zinc;

- Mg_2Al_3 con 33,5% de magnesio, 10% de zinc;
- T es una fase que contiene 30% de Mg, 26% de Zn.

b) El punto de intersección con la sección cuasi binaria Al-T a 489°C contiene:

- Aluminio que posee 4,3% de Mg, 11,6% de Zn;
- T que cuenta con 21% de Mg, 5,4% de Zn;

c) El ápice del triángulo de tres fases Al-T- MgZn_2 a 475°C que contiene:

- Aluminio con 2,8% de Mg, 14,3% de Zn;
- T contiene 20% de Mg, 64% de Zn y
- MgZn_2 cuenta con 15,5% de Mg, 82,6% de Zn (el último con un poco de aluminio disuelto del orden del 2%) [2].

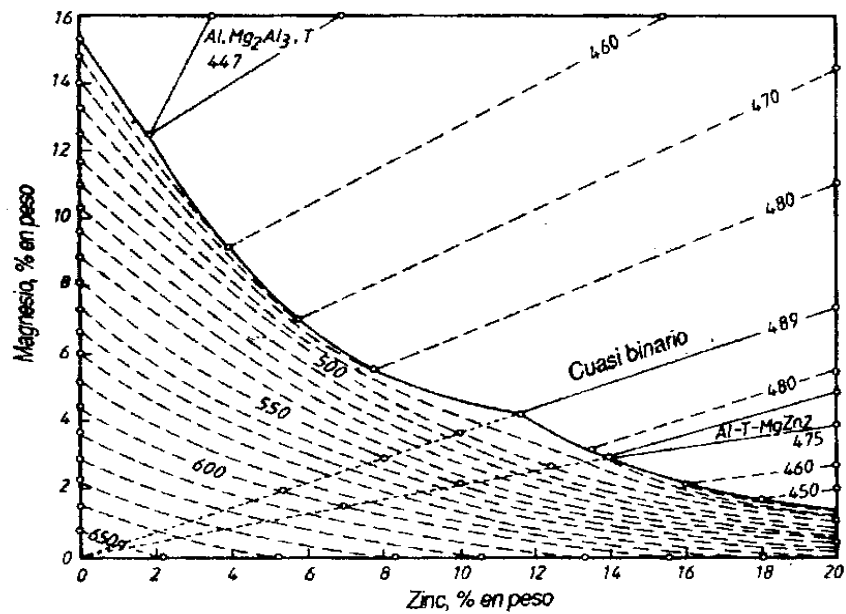


Fig 1. Diagrama ternario Aluminio-Magnesio-Zinc: solidus [2].

La razón básica para alear el Aluminio es la de mejorar sus características mecánicas. Sin embargo, este mejoramiento depende o mejor dicho, es el resultado de un tratamiento térmico que produce cambios en la solubilidad de los elementos aleantes y la microestructura. A las relativas altas temperaturas de disolución, los elementos aleantes se disuelven en la matriz de Aluminio para formar una solución sólida. Cuando el metal es entonces templado, los elementos aleantes permanecen en solución sólida sobresaturada, pero esta solución no es estable y se descompone lentamente a las temperaturas de envejecimiento; de esta manera los elementos aleantes precipitan en una forma “fuera del equilibrio”. Estos precipitados de transición son conocidos como zonas Guinier Preston (G.P) las cuales son coherentes o semicoherentes con la matriz y dan lugar a áreas muy localizadas de deformación establecidas alrededor de ellas y que son la causa del endurecimiento producido. El precipitado de equilibrio que se forma por sobre-envejecimiento que en el caso del Aluminio 7075 es el MgZn_2 , que siempre es incoherente y por lo tanto produce una disminución del endurecimiento.

La secuencia de precipitación de las partículas de segunda fase en las aleaciones de la serie 7XXX ha sido reconocida que ocurre en la secuencia siguiente [36]:

Solución Sólida (7075) $\longrightarrow$ Zonas G.P $\longrightarrow$ η' (Fase de Transición) $\longrightarrow$ η (MgZn_2).

2.2. Aspectos metalúrgicos

Los tratamientos térmicos y los procesos de conformado aplicados a cualquier aleación, producen cambios microestructurales que se relacionan con sus propiedades. Algunos de los cambios microestructurales que presentan mayor interés son la variación de la orientación, tamaño de grano, morfología de las partículas y fases presentes.

A continuación expondremos los aspectos metalúrgicos más importantes que afectan la microestructura de la aleación de aluminio utilizado en el presente trabajo.

2.2.1. Tratamiento térmico de recocido

Cuando un material es deformado en frío, la energía utilizada para producir la deformación es parcialmente retenida por el material y dicha fracción es almacenada en la forma de Energía de Deformación, la cual está asociada con los defectos creados por el proceso de conformado. La cantidad de energía de deformación depende de la composición química del material y de la temperatura de deformación. A medida que la deformación inducida en un material se aumenta, el total de energía almacenada se incrementa [3].

Esta energía almacenada por el material puede ser extraída por medio de un tratamiento térmico de revenido. El gran desprendimiento de energía aparece simultáneamente con el crecimiento de nuevos cristales, (no deformados), los cuales aumentan de tamaño a expensas de los cristales deformados originales.

Los mecanismos que involucran los procesos de nucleación y crecimiento, tal como el fenómeno de recrystalización se ven influenciados por una serie de parámetros como son: la presencia de partículas de fases secundaria, el grado de deformación, el tamaño de grano inicial y el nivel de sobresaturación.

El proceso de recrystalización involucra nucleación, de granos nuevos sin deformación y crecimiento de los mismos. La fuerza que impulsa el crecimiento de los granos nuevos sin

deformación es la energía almacenada de la matriz trabajada en frío. Cuando una aleación es deformada plásticamente, se producen muchos defectos en la red cristalina y junto con la deformación sirven como mecanismo para el almacenamiento de energía en la aleación.

Los defectos más importantes producidos por la deformación a temperatura ambiente son las dislocaciones y las vacancias. Las vacancias son solamente una pequeña fracción de la energía almacenada total, de modo que la porción principal de esta energía (generalmente alrededor de un 80 a un 90%) se debe a la generación de dislocaciones. La cantidad de energía almacenada se incrementa según el tamaño de grano inicial. Si consideramos un grano grande que se deforma una cantidad dada, y si ahora este mismo volumen dividido en muchos granos pequeño es deformado la misma cantidad. y el segundo caso, la deformación generaría muchas más interacciones grano-límite-dislocaciones. Ya que los límites de grano son eficaces para bloquear las dislocaciones, el tamaño menor de grano ayuda a la interacción y la multiplicación de las dislocaciones. Por tanto, mientras más pequeños sean los granos del metal antes del trabajo en frío, mayor será la densidad de dislocaciones producidas por la reducción en frío, mayor será la velocidad de nucleación, más alta será la cantidad de energía almacenada y más pequeño el tamaño de grano recrystalizado para un grado de deformación dado [3].

En estudios realizados [4] sobre la influencia del nivel de sobresaturación, se determinó que en las aleaciones que contengan una gran cantidad de átomos de soluto en solución sólida, se requieren temperaturas mayores de recocido. De aquí, se establece una relación entre temperatura de recocido y la presencia de partículas intermetálicas ya que si existe una disminución en el nivel de sobresaturación, se tendrá una dispersión de partículas gruesas estables que provocan sitios de alta energía de deformación, facilitando los procesos de recrystalización, requiriéndose así temperaturas de recocido mucho menores.

En relación con los cambios observados en las propiedades mecánicas durante el recocido, se tiene que la disminución de dureza está asociada a cierta eliminación de dislocaciones, así como un aumento en el tamaño de los subgranos, ya que después del recocido las

dislocaciones empiezan a unirse entre sí, formándose límites, bidimensionales, que cerca del final de la etapa de recuperación, comienzan a aumentar de tamaño [5].

El tratamiento térmico de recocido de las aleaciones de aluminio puede tener un marcado efecto sobre la resistencia a la corrosión localizada. Las variaciones que pueden existir de una porción de la superficie de la aleación a otra durante el recocido, pueden resultar en diferencias de potenciales entre esas áreas y afectar el comportamiento ante la corrosión [6].

La recrystalización es promovida al aumentar la cantidad de deformación en frío. Es decir los procesos más severos de deformación producen energías almacenadas más altas ya que la intersección de dislocaciones será mucho más frecuente, dando lugar a densidades más altas de dislocaciones. Además una deformación demasiado pequeña hará imposible la recrystalización en cualquier periodo de tiempo razonable. Esto conduce al concepto de la cantidad crítica de trabajo en frío la cual puede definirse como la cantidad mínima de deformación que permite a la probeta recrystalizar a una cierta temperatura (dentro de un periodo de tiempo razonable). De lo anteriormente expuesto podemos concluir que el metal con mayor cantidad de deformación en frío recrystaliza con mayor rapidez.

Los metales puros tienen velocidades de recrystalización muy rápidas. La presencia de átomos de impureza en solución sólida puede elevar la temperatura de recrystalización en varios cientos de grado. El efecto de los átomos de impureza en solución sólida sobre la velocidad de recrystalización es más aparente a concentraciones muy bajas. Este hecho se muestra claramente en la figura 2 (para aluminio de varios grados de pureza). Se ha observado también que el aumento en la temperatura de recrystalización causado por la presencia de átomos extraños depende de forma marcada de la naturaleza de los átomos disueltos.

El hecho de que un número muy pequeño de átomos disueltos tenga tal efecto pronunciado sobre las velocidades de recrystalización se cree que indica una interacción de los átomos de soluto con límites de grano [3]. La interacción propuesta es similar a la que existe entre dislocaciones y átomos de soluto. Cuando un átomo extraño migra a un límite de grano, se

reduce su campo elástico. La presencia de átomos extraños en atmósferas asociadas con estos límites retarda fuertemente sus movimientos, y en consecuencia, las velocidades de recristalización.

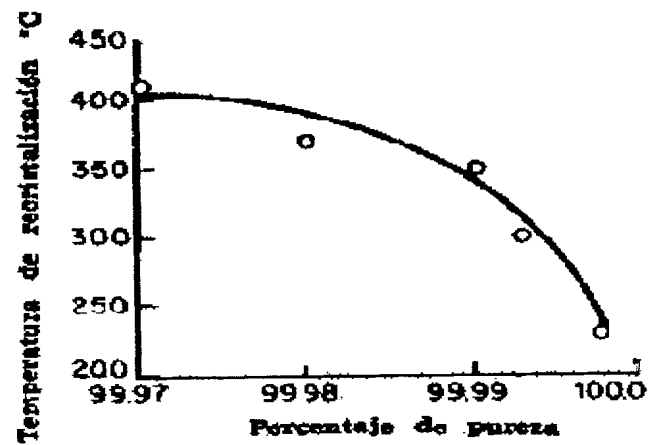


Fig 2. Efecto de las impurezas sobre la temperatura de recristalización (30 min. de recocido) de aluminio laminado en frío 80% [3].

2.2.2. Efecto del tamaño de grano

Es un hecho totalmente establecido que las propiedades de un metal es el reflejo de su microestructura, la cual a su vez es un resultado de la composición química y de su historia previa de fabricación. De aquí que la importancia tecnológica de los fenómenos de recristalización y crecimiento de grano esté basada en la influencia que estos procesos tienen en determinar la estructura interna de un metal si éste es fabricado por procesos que involucran deformación y recocido (tanto separada como simultáneamente) [7]. En particular la producción de aleaciones de aluminio incluye diferentes combinaciones de tratamientos térmicos y mecánicos, donde la microestructura y las propiedades de los productos finales dependen significativamente de los cambios estructurales durante las diferentes etapas del procesamiento [8]. Tanto la definición de la estructura de grano como su efecto sobre las propiedades del material involucran una combinación compleja de situaciones relacionadas con el tamaño, forma y orientación de los granos y de la distribución de estos parámetros.

El límite de grano es la región de mayor desarreglo atómico interno de los materiales en el cual se encuentran fallas y dislocaciones, lo cual permite que energéticamente las impurezas tiendan a concentrarse más en los límites, que en el interior de estos, donde el arreglo atómico es más regular. De esta forma el potencial de corrosión en el límite de grano es menor que en la matriz interior[9].

En el caso de las aleaciones de Al 7075 existe una relación directa entre las variables electroquímicas y metalúrgicas (tales como diferencia en el tamaño de grano y orientación) sobre el tiempo de inducción de picaduras puesto que la resistencia a la corrosión por picaduras disminuye a medida que en la estructura, el tamaño de grano es más pequeño [10].

2.2.3.- Efecto de los procesos de deformación por trabajo en frío sobre la aleación de aluminio

Cuando el Al es deformado a temperatura ambiente se forma una estructura celular de dislocaciones, en las paredes de la celda del metal, conocida como bosque de dislocaciones. Con el incremento de la deformación, el bosque de dislocaciones se hace denso y el tamaño de la celda disminuye produciéndose de esta manera el endurecimiento por deformación [11].

De estudios realizados en esta materia, se ha concluido que el trabajo severo en frío de un metal recocido incrementará la densidad de dislocaciones alrededor de 10^7 a 10^{12} dislocaciones por centímetro cuadrados. Sin embargo si las dislocaciones pueden tener deslizamiento transversal (alta energía de falla de apilamiento) inmediatamente empieza a condensarse en grupos de modo que el metal tiene regiones de alta y baja densidad de dislocaciones [5].

Humphreys [12] demostró que durante el proceso de deformación de aleaciones de aluminio con presencia de partículas de fases secundarias, se crean alrededor zonas de alta desorientación de la red. Estas zonas presentan altas energías de deformación, por lo que se originan sitios potenciales para la nucleación de granos recrystalizados.

Otras investigaciones⁽¹³⁾ han propuesto un modelo sobre el efecto de las partículas de fase secundaria sobre la nucleación de los granos después de un proceso de deformación, tal modelo plantea principalmente dos aspectos. El primero de ellos toma en cuenta el grado de deformación. Hasta un 15% de reducción de espesor, el lugar preferido para la nucleación es la región original del límite de grano, con una menor contribución de las partículas.

Entre un 30% y 70% de reducción de espesor, la mayoría de los núcleos se fijan sobre las partículas, aunque algunos pueden estar situado en los límites de granos originales y en las bandas de deformación. Finalmente, de un 70 a un 95% de reducción de partículas tienen una menor contribución por disponibilidad de otros lugares. De aquí que la importancia de las

partículas grandes en el proceso de recrystalización, dependen del número de partículas y de los sitios potenciales disponibles por la nucleación.

Lo anteriormente expuesto, permite establecer que los tratamientos metalúrgicos, en las aleaciones de Al para desarrollar las propiedades mecánicas, también pueden influenciar la resistencia a la corrosión. El trabajo en frío determina la cantidad y distribución de los constituyentes microestructurales, sitios potenciales para la nucleación y la magnitud de los esfuerzos residuales que ejercen una importante influencia sobre el tipo y velocidad de corrosión [13].

2.3.-Comportamiento del aluminio frente la corrosión

Este metal, de acuerdo a su posición en la serie electroquímica es termodinámicamente muy activo (Tabla I). La resistencia del aluminio a la corrosión, se debe principalmente a que éste presenta una gran afinidad por el oxígeno y generalmente forma productos de corrosión estables, no tóxicos e incoloros que son muy resistentes al medio ambiente, desde ácidos débiles hasta bases débiles. No obstante, la ausencia de oxígeno a pH bajos y altos o la presencia de iones cloruros da lugar al rompimiento de la película formada [14].

Desde el punto de vista químico esta película es relativamente inerte, y su estabilidad termodinámica se encuentra para pH comprendidos entre 4,5 y 8,5 (figura. 3). No obstante, existen ciertos ácidos y soluciones alcalinas en las cuales el aluminio presenta una alta resistencia al ataque. Este comportamiento se observa en la figura 4.

Tabla I “Potenciales de Corrosión en Solución Salina [6]”

METAL	Ec (V)
Mg	-1,65
Zn	-1,02
7072	-0,88
5xxx	-0,77
7075-T6	-0,76
1xxx, 3xxx, 6xxx	-0,72 a -0,75
2024-T6	-0,73
Acero al Carbono	-0,50
Pb	-0,47
Cu	-0,12
Acero Inoxidable (18-8)	-0,01
Ni	0,01

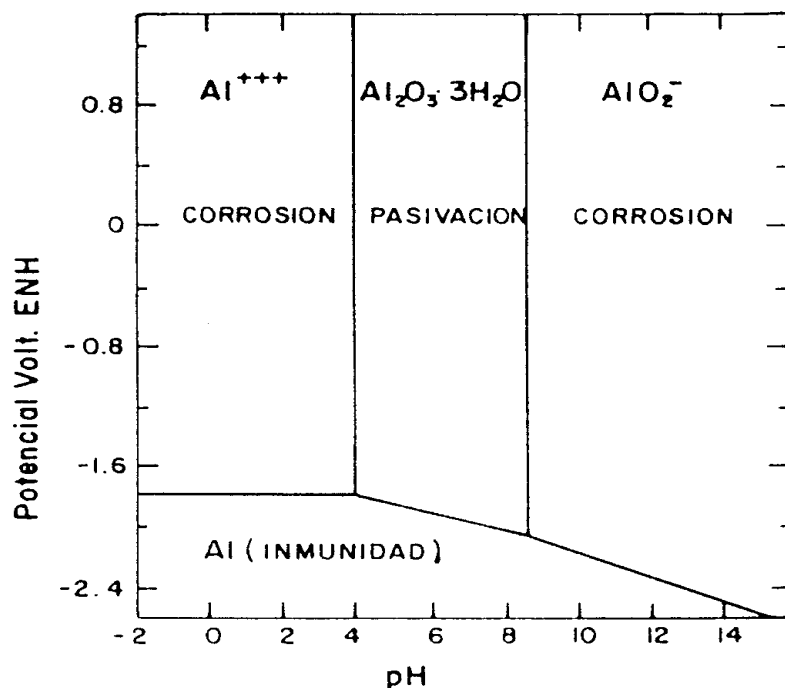


Fig 3. Diagrama simplificado de potencial vs pH a 25°C para el equilibrio del, aluminio en soluciones acuosas diluidas. [15].

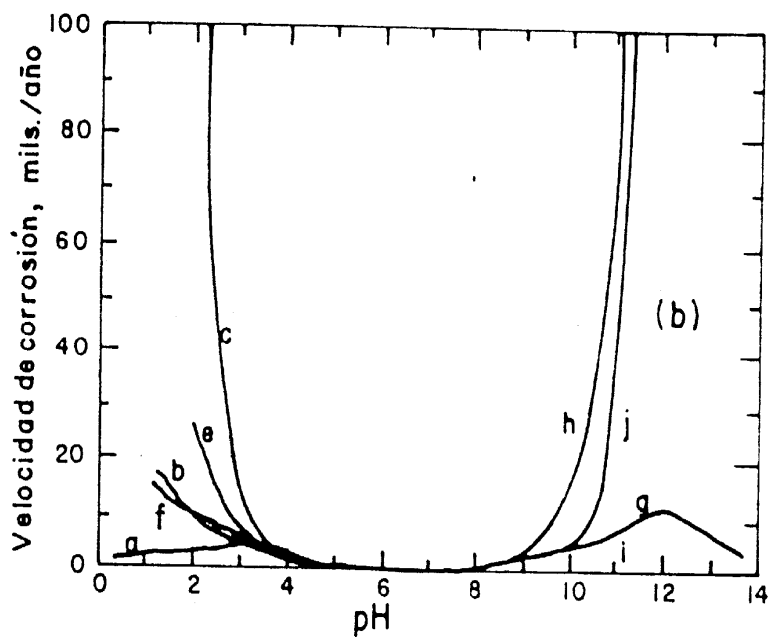
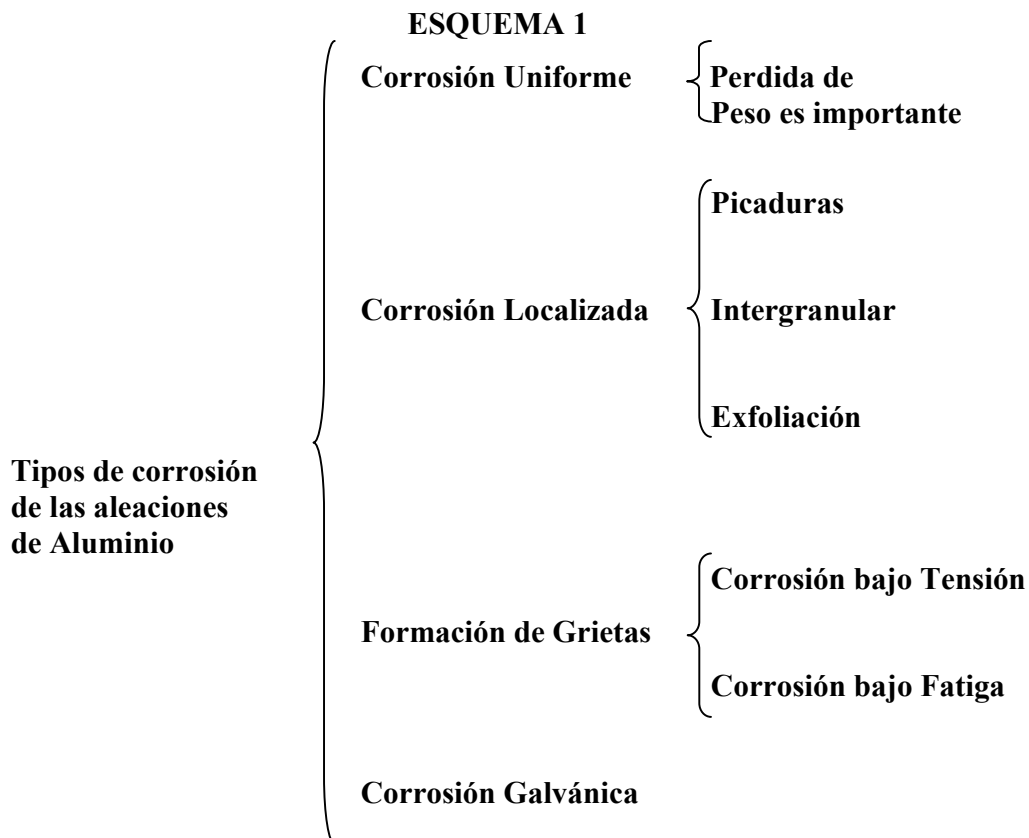


Fig 4. Influencia del pH sobre la velocidad de corrosión del aluminio en diferentes soluciones acuosas: ácido acético, b. ácido clorhídrico, c. ácido fluor-hídrico, e. ácido fosfórico, f. ácido sulfúrico, g. hidróxido de amonio, h. carbonato de sodio, i. disilicato de sodio, hidróxido de sodio [6].

2.3.1. Tipos de corrosión del aluminio y sus aleaciones

El siguiente esquema se indica en forma general los distintos tipos de corrosión que sufre el aluminio y sus aleaciones.



De todos estos tipos de corrosión, el ataque por picadura es la forma más común de corrosión encontrada en el aluminio y muchas aleaciones son afectadas en alto grado, dependiendo de su composición, historia metalúrgica y el tipo de condición ambiental al cual estén expuesta. En el siguiente trabajo trataremos además de la corrosión por picadura, la corrosión uniforme y la corrosión por exfoliación que aparece fundamentalmente por la presencia de medios corrosivos.

Los tipos de corrosión bajo tensión y por fatiga también son muy frecuentes en el aluminio, pero por no ser objetivo de esta investigación no los trataremos.

2.3.2. Corrosión uniforme

En la corrosión uniforme el material es atacado igualmente en toda su superficie o sobre un área extensa, en consecuencia el espesor varía uniformemente y el metal o aleación se va adelgazando progresivamente hasta que falla. Sin embargo desde el punto de vista técnico no se considera grave, debido a que permite estimar la vida de los equipos o partes.

La velocidad de ataque se expresa corrientemente en pulgadas de penetración por año (ipy = inches penetration per year), también se suele expresar en miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd) o en milímetros por año (mm / año) esta es la medida que puede tener mayor interés desde el punto de vista constructivo[16].

Para la conversión de milímetros/año a mdd o viceversa se necesita conocer la densidad del metal. Una determinada pérdida de peso por unidad de área en el caso del metal ligero, por ejemplo el aluminio supone una pérdida real de espesor mayor que lo que representaría la misma pérdida de peso para un metal denso, por ejemplo el plomo.

Para una corrosión uniforme podemos clasificar los metales en cuanto a su resistencia química en tres grandes categorías:

a) Reducción inferior a 0,1 mm/año:

Los metales de este grupo tienen muy buena resistencia química y pueden ser utilizados en la confección de partes esenciales de algunos mecanismos que lo precisen.

b) Reducciones comprendidas entre 0,1 mm y 1 mm / año:

Los comprendidos en este segundo grupo tienen una resistencia aceptable y pueden ser utilizados en la preparación de estructuras, tubos, válvulas etc.

c) Reducciones superiores a 1 mm / año:

Estos materiales son pocos resistentes químicamente y su empleo será condicionado [17].

2.3.3. Corrosión por picadura

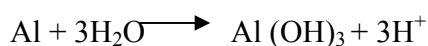
La corrosión local o picado (pitting) es una de las forma de corrosión más peligrosa, pues se trata de un ataque localizado en puntos o zonas pequeñas que van ampliándose de un modo igualmente irregular.

2.3.3.1. Mecanismo de corrosión por picadura

El punto de iniciación de una picadura ocurre en el ánodo local, al mismo tiempo el cátodo es localizado en la superficie adyacente al ánodo. La reacción anódica es la formación de iones aluminato trivalente y reemplazo de electrones en el metal[18].

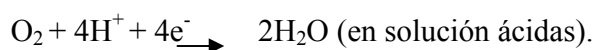
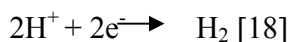


Seguida a esta reacción ocurre la hidrólisis del metal:



Debido a esta reacción se produce una disminución de iones hidróxilo en la vecindad del ánodo y el área tiende a acidificarse. Según algunos autores [18] la principal condición para la iniciación y propagación de las picaduras es el mantenimiento de la acidificación localizada en la intercara metal-solución, definiendo el potencial de picadura para Al como el mínimo potencial en el cual puede mantenerse una acidificación localizada sobre la interfaz metal-solución [19].

Simultáneamente a las reacciones anteriores (disolución del metal e hidrólisis) ocurre la reacción de evolución de hidrógeno y reducción de oxígeno



2.3.3.2. Efecto del cloro sobre el mecanismo de picadura

Desde un punto de vista práctico, la mayoría de las picaduras desarrolladas en el aluminio son el resultado de la presencia de iones cloruros en el electrolito. La influencia corrosiva del ion cloruro ha sido atribuida a su habilidad de penetrar la capa de óxido. Este concepto puede justificarse si durante la penetración de la capa se forman compuestos solubles o especies transitorias en sitios críticos, lo cual es sustentado por extensas evidencias experimentales[20]

Foley [21] ha propuesto un esquema donde aparecen las múltiples reacciones que ocurren en una picadura de aluminio (figura. 5). La corrosión localizada es un método de múltiples pasos [20] en donde ocurren procesos químicos y físicos, no existiendo un acuerdo general con respecto a la importancia relativa de cada uno de estos procesos. Nisancioglu [22] y Foroulis [23] determinaron que el potencial crítico de picado del aluminio varía apreciablemente con la concentración de cloruro. Sin embargo se ha aceptado que los siguientes cuatro pasos están envueltos en la corrosión localizada:

- a) Adsorción del anión reactivo sobre la capa de óxido de aluminio.
- b) Reacción química del anión absorbido con el ion aluminio en la red de óxido de aluminio o el hidróxido de aluminio precipitado.
- c) Adelgazamiento de la capa de óxido por disolución (este también incluye el proceso que ha sido descrito como penetración de la capa de óxido por un anión agresivo).
- d) Ataque directo por el anión del metal expuesto, posiblemente asistido por un potencial anódico. Esto es algunas veces llamado propagación de picadura.

La adsorción de aniones que puede promover la corrosión por picadura sobre la capa de óxido de aluminio es un proceso competitivo. Es decir, el cloruro u otro ion agresivo es absorbido competitivamente con iones hidroxilos o moléculas de agua que, si son absorbidas pueden promover la pasividad. De lo contrario el Cl^- absorbido forma complejos solubles que

difunden fuera y dentro de la solución. Como la capa de óxido es heterogénea, es razonable esperar mejor adsorción en las imperfecciones o defectos de la capa de óxido. Estos defectos pueden ser por ejemplo dislocaciones.

Durante la reacción química lo más importante es el tipo de especies formadas por el Cl^- absorbido con el óxido de Aluminio. Después de muchas investigaciones aparecen bien caracterizados los productos de reacción $\text{Al}-\text{Cl}^-$ [24]. El Al_2O_3 y $\text{Al}(\text{OH})_3$, reaccionan con el ión Cl^- para pasar a través de estados representados $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ y $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ y luego a través de complejos transitorios, tales como Al Cl^{++} y $\text{Al}(\text{OH})^{++}$.

Luego que el óxido de Al es suficientemente adelgazado, la reactividad del Al metálico permite un ataque rápido y propagación de la picadura. Debido a que la capa es adelgazada localmente, el ataque sobre el metal también será concentrado en un punto. El crecimiento de la picadura envuelve la interacción del metal Al directamente con un ambiente que cambia en la medida en que las reacciones ocurren.

En las aleaciones que contienen segunda fase segregadas, el ataque preferencial ocurrirá en esos sitios. Esto usualmente conduce a un ataque intergranular. Durante este último paso en el proceso de picadura, la heterogeneidad de la aleación asume primordial importancia. Se ha encontrado que la heterogeneidad de la aleación conduce a ataques acelerados. Esta heterogeneidad puede ser aumentada durante la reacción de la superficie y puede ser reflejada en la naturaleza de los productos de corrosión y posiblemente en el mecanismo de corrosión.

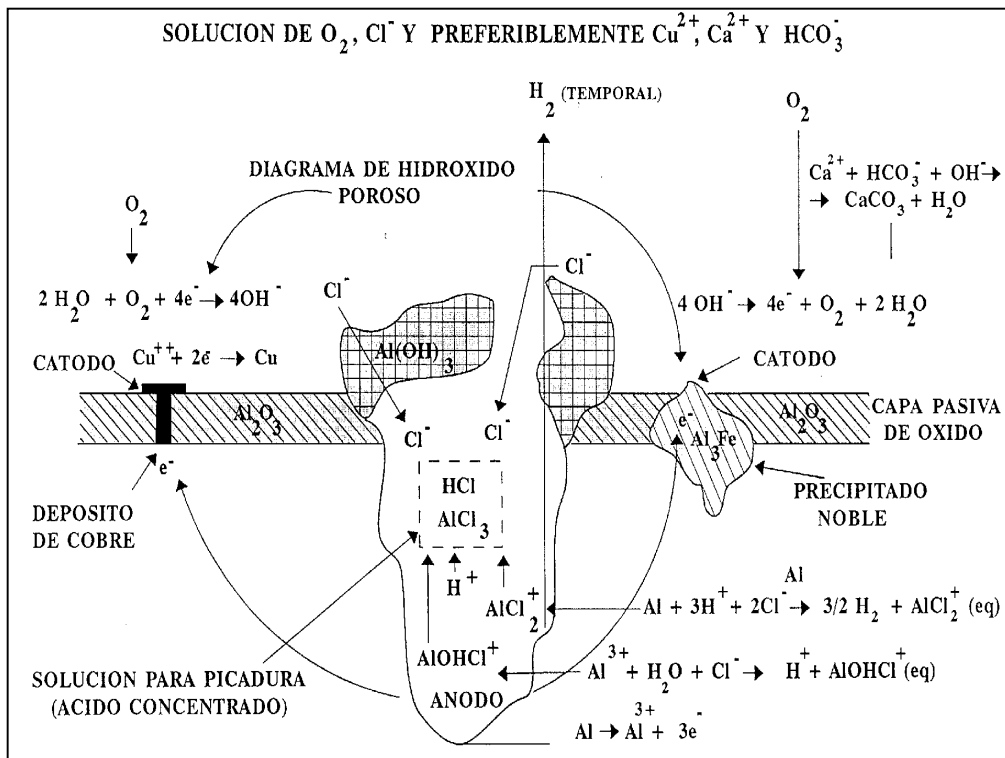


Fig 5. Múltiples reacciones que ocurren en una picadura de Aluminio [24].

2.3.4.- Corrosión exfoliación

Ciertos artículos de aluminio forjados están expuestos a sufrir corrosión exfoliación, que en algunas ocasiones el producto de corrosión atrapado es 5 veces más voluminoso que el metal consumido. Esto produce un esfuerzo interno que divide el material en la parte superficial en capas o estratificaciones. La exfoliación es una forma muy dañina de corrosión porque el fraccionamiento del metal no corroído reduce rápidamente la capacidad de soportar carga. La susceptibilidad de esta corrosión puede ser debida a la presencia de granos alargados o a la presencia de precipitados en las fronteras de subgranos o límites de granos que difieren ligeramente en composición. Los ambientes naturales más perjudiciales son aquellos con volúmenes altos de iones cloruro como sales y atmósferas marinas. Las aleaciones más susceptibles a la exfoliación son las tratables térmicamente la 2XXX y 7XXX y las que son trabajadas en frío (5XXX), en estas aleaciones la causa principal de la corrosión exfoliación es debido a la desfavorable distribución de los precipitados. El proceso para disminuir el ataque es buscar una precipitación mas uniforme en los granos o lograr una etapa de precipitación más avanzada. El aumento de la precipitación durante el tiempo de tratamiento térmico o de la temperatura disminuye la susceptibilidad a la exfoliación. Durante los tratamientos de precipitación de larga duración o alta temperatura, la máxima resistencia a la exfoliación es alcanzada antes que la máxima resistencia a la SCC. Por consiguiente los tratamientos de precipitación T76 en las aleaciones 7XXX, los tiempos y temperaturas intermedias usadas en los tratamientos T6 y T73 proveen de excelente resistencia a la exfoliación, pero solamente resistencia intermedia a la SCC [16].

2.3.5. Corrosión atmosférica en el aluminio

El aluminio y sus aleaciones son capaces de formar sobre sus superficies una delgada capa de óxido la cual protege al metal contra la corrosión. Estas aleaciones por lo tanto, son razonablemente resistente a la corrosión en atmósferas agresivas. Sin embargo, en atmósferas industriales y marinas las cuales contienen sales corrosivas, la resistencia a la corrosión decae y las aleaciones están sujetas a sufrir corrosión por picadura. La agresividad de la atmósfera marina depende de varios factores tales como: dirección del viento, cantidad de precipitaciones, humedad relativa etc. Diez años de experimentos con muestras de aleaciones en atmósfera marina, industrial y rural revelaron que la atmósfera más agresiva para aleaciones de aluminio es la marina, a excepción de la aleación 3003-T3 y clad-duraluminio, para las cuales la atmósfera más agresiva es la industrial.

En un clima seco, la corrosión usualmente progresa muy lentamente; sin embargo, si un avión es expuesto a un clima húmedo y seco cercano al agua salada, y la corrosión ligera no es tratada, puede llegar a ser severa en un periodo muy corto de tiempo. Similarmente, los cambios atmosféricos y de temperatura que experimenta un avión en cada vuelo, contribuyen al ataque corrosivo. Un avión puede despejar de un aeropuerto donde la temperatura y la humedad es alta, asciende a través de la lluvia y aire industrial contaminado, nivela y se mantiene a temperaturas por debajo del punto de congelamiento y aterriza nuevamente en un aeropuerto cuyo clima es nuevamente húmedo y caliente.

Durante estas fases de vuelo, la humedad se condensa y las sales se acumulan y se encierran en partes estructurales de la aeronave. Unido a una fuga de líquido hidráulico, gases de escape de los motores y otros contaminante, pueden atacar a la estructura y suministrar un excelente ambiente donde la corrosión puede desarrollarse [25].

2.3.6.- Corrosión del aluminio en H_2SO_4

Los óxidos de azufre (SO_x) principalmente se emiten como SO_2 en la combustión de combustóleo y carbón en fuentes estacionarias. Se emite una cantidad muy pequeña de SO_x en la combustión de gasolina y combustible diesel. Las fuentes de combustión también emiten pequeñas cantidades de SO_3 . La refinación de minerales sulfurados y las refinerías de petróleo generan cantidades muy grandes de SO_2 . Las fundidoras no ferrosas también son una fuente predominante de SO_2 . Los óxidos de azufre reaccionan con el agua atmosférica para formar H_2SO_4 en cuestión de horas. El trióxido de azufre también se combina con óxidos de la atmósfera para formar aerosoles sulfúricos, los cuales pueden llegar a constituir del 5 al 20% de la materia particulada total en suspensión. Estos compuestos se transportan a grandes distancias y son constituyentes importantes de la precipitación ácida [26].

La velocidad de ataque del H_2SO_4 sobre el aluminio es baja si la concentración del ácido es diluida (por debajo del 10%) y concentrada (por encima del 98%). Sin embargo ataques rápidos ocurren en rangos de H_2SO_4 de 40% a 95% ocurriendo la máxima corrosión a 80% de concentración [14].

2.4. Efecto de los elementos aleantes

Generalmente las aleaciones de aluminio de alta pureza poseen gran resistencia a la corrosión. Ciertos elementos como el magnesio y el manganeso en cantidades menos del 1% pueden ser aleados con el aluminio puro, estos reducen seriamente la resistencia a la corrosión del metal puro en muchos ambientes. Los elementos aleantes del aluminio (cobre, magnesio, silicio y cinc) reducen la resistencia a la corrosión atmosférica [14].

Los elementos aleantes influyen directamente en el tipo de precipitado formado en la microestructura y por consiguiente en el potencial de corrosión con respecto a la matriz de aluminio. En la Tabla II se indica la composición y el potencial de corrosión (E_{corr}) de algunos constituyentes de segunda fase.

Tabla II. “Relación electroquímica con la matriz de precipitados de segunda fase[27]”

Elemento Aleante	Compuesto Formado	E_{corr}	Relación Electroquímica con la Matriz
Cu	CuAl_2	-0,73	Catódico
Fe	FeAl_3	-0,56	Catódico
Mg	MgAl_3	-1,24	Anódico
Mn	MnAl_6	-0,85	Neutro
Si	Si	-0,26	Catódico
Zn	MgZn_2	-1,05	Anódico
Mg+Si	Mg_2Si	-0,83	Neutro

En los siguientes párrafos se presenta el efecto de algunos elementos aleantes sobre la resistencia a la corrosión.

2.4.1. Zinc

El zinc solo tiene pequeñas influencias sobre la resistencia a la corrosión del aluminio. Este puede disminuir la resistencia en los medios ácidos, pero mejora la resistencia en soluciones alcalinas. Cuando el Zn se presenta en niveles altos y en combinación con magnesio y cobre, la influencia del Zn es función de la fabricación y del tratamiento térmico de la aleación. Aleaciones de alto Zn pueden ser susceptibles a corrosión intergranular, corrosión bajo esfuerzo y exfoliación [14].

2.4.2. Magnesio

El magnesio en aleaciones 7XXX cuando precipita en forma de $MgZn_2$ en los límites de grano se presenta como anódico, lo cual puede promover corrosión bajo tensión o intergranular [14].

2.4.3. Cobre

El cobre reduce la resistencia a la corrosión del aluminio más que cualquier otro elemento aleante. Este puede generar a una alta velocidad de corrosión uniforme, grandes picaduras, corrosión intergranular, y corrosión bajo esfuerzo. Las áreas donde se concentre el cobre en la aleación serán de preocupación ya que puede generar corrosión intergranular bajo esfuerzo [14].

2.4.4. Hierro

El hierro se presenta como una impureza normal en las aleaciones de aluminio y existe principalmente en la forma $FeAl_3$ (catódico con respecto a la matriz). El hierro es la causa principal de las picaduras en las aleaciones de aluminio [14].

2.5. Técnicas electroquímicas

Los procesos electroquímicos requieren de ánodos y cátodos en contacto eléctrico y un electrolito. El proceso electroquímico incluye flujo de electrones entre las áreas anódicas y catódicas; el flujo de electrones depende de las velocidades de reacciones de oxidación y reducción que ocurren en la superficie. Monitoreando el flujo de electrones nos proporciona la capacidad de evaluar la cinética del proceso de corrosión. Las aplicaciones de técnicas electroquímicas ofrecen un método directo de acelerar un proceso de corrosión sin cambiar el ambiente. Dentro de las técnicas electroquímicas, las curvas de polarización ofrecen un camino sencillo para estudiar los procesos de corrosión ya que, por ejemplo, permite aumentar o controlar el potencial de oxidación en un medio y ahí obtener las características específicas del material, tales como pasividad, sin necesidad de añadir un oxidante químico externo, se pueden medir velocidades de corrosión sin sacar la muestra del medio.

Entre los requerimientos básicos para los ensayos electroquímicos de corrosión tenemos que la muestra se debe encontrar en un electrolito, éste debe ser continuo, cubriendo completamente los electrodos de manera que exista continuidad eléctrica, si se mide la velocidad de corrosión ésta debe representar al electrodo de trabajo (muestra en estudio) completamente, el electrodo debe estar aislado y no debe existir contacto eléctrico con otros conductores presentes [28].

2.5.1. Curvas de polarización

2.5.1.1. Curva de polarización anódica

Una de las técnicas experimentales para estudiar la corrosión del aluminio en soluciones acuosas es la potenciodinámica, en donde el potencial se varía continuamente a una velocidad constante. Cuando a un metal en solución se le aplica un sobrepotencial anódico, éste se corroerá. En este tipo de ensayos se registran los cambios de corriente con respecto a la variación de voltaje. Posteriormente se construye un gráfico de potencial vs densidad de corriente y la curva así obtenida es denominada "curva de polarización". Estas curvas pueden ser anódicas variando el potencial en dirección positiva del potencial de corrosión, y catódicas variando el potencial en dirección negativa del potencial de corrosión, como se ilustra en la figura. 6. Con el valor de la densidad de corriente podemos calcular la velocidad de corrosión. Esta velocidad puede ser determinada mediante el método de extrapolación de Tafel. El método se basa en el hecho de que en la región lejos del potencial de corrosión, la curva experimental de polarización se superpone a la curva verdadera. La figura 6, muestra que las pendientes AB y CD son constantes. Estas llevan el nombre de pendientes de Tafel. Si estas líneas se extrapolan para encontrar el potencial de corrosión, tendremos entonces la corriente de corrosión, I_{corr} . A partir de este dato podemos calcular la velocidad de corrosión a través de la ecuación;

$$V.C_{mpy} = 0.13 * \frac{i^* \cdot e}{\delta}$$

donde:

$V.C_{mpy}$:= velocidad de corrosión (mil/año)

i = densidad de corriente ($\mu A/cm^2$)

e = peso equivalente (gr)

δ = densidad del metal (gr/cm^3).

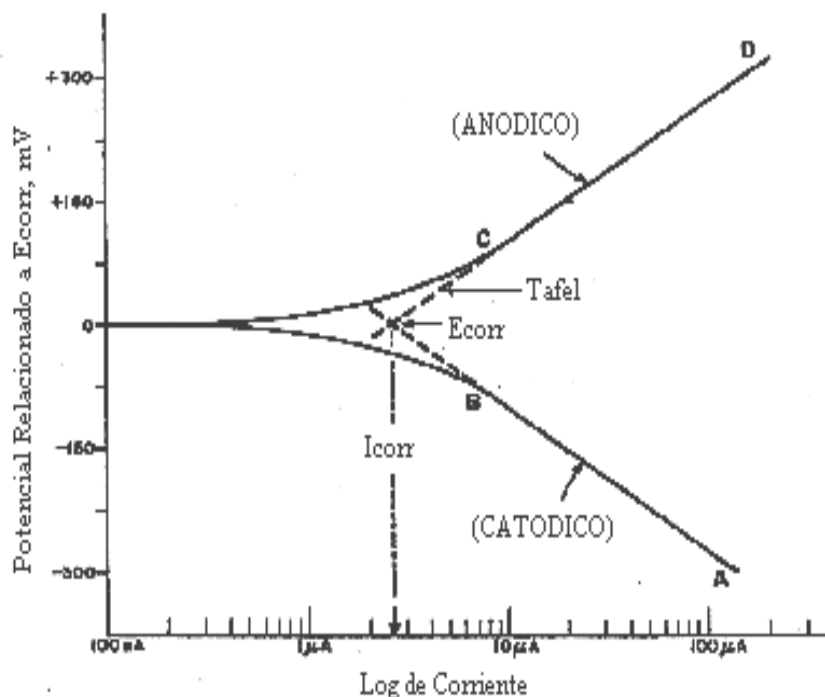


Fig 6. Curvas de polarización anódicas y catódicas. Determinación del potencial de corrosión, (E_{corr}) y corriente de corrosión, (I_{corr}). Nótense las rectas de Tafel CD y AB.

Muchas curvas de polarización presentan características adicionales a las líneas rectas (líneas **Tafel**), tal es el caso de metales que presentan transición activo-pasivo (como el aluminio), en donde las curvas de polarización son de la forma mostrada en la figura 7. En la medida que el potencial del Al en la solución es incrementado, la corriente anódica pasa a través de un máximo y luego disminuye a un valor mínimo, donde permanece esencialmente independiente del potencial sobre el rango de pasividad del metal. Este tipo de curvas suministra la siguiente información:

- La capacidad de un material de pasivarse en un determinado medio.
- El intervalo de potenciales en el cual el metal permanece pasivado.
- Las velocidades de corrosión en cada zona de la curva.

Además estas curvas permiten calcular el potencial de picaduras (E_{pic}) y el potencial de pasivación (E_{pas}), donde la repasivación de la picadura previamente iniciada ocurre. Estos dos potenciales definen tres regiones marcadas de potencial [14]:

- | | | |
|------|---------------------------|--|
| I) | $E \geq E_p$ | Las picaduras se inician y se propagan. |
| II) | $E \leq E_{pas}$ | Las picaduras no se inician. |
| III) | $E_p \leq E \leq E_{pas}$ | Posibles picaduras las cuales se propagarán. |

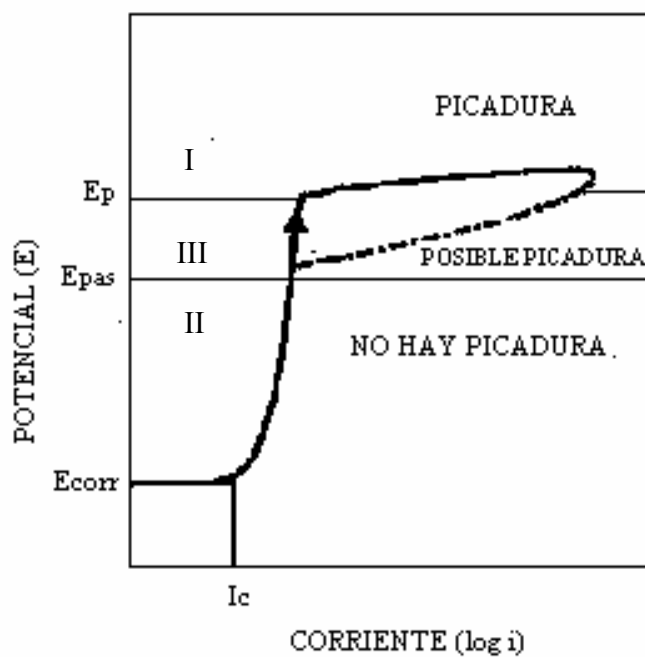


Fig 7. Representación esquemática de una curva de polarización anódica de metales activo-pasivos.

III.- DESARROLLO EXPERIEMNTAL

3.1. Flujograma del Desarrollo Experimental

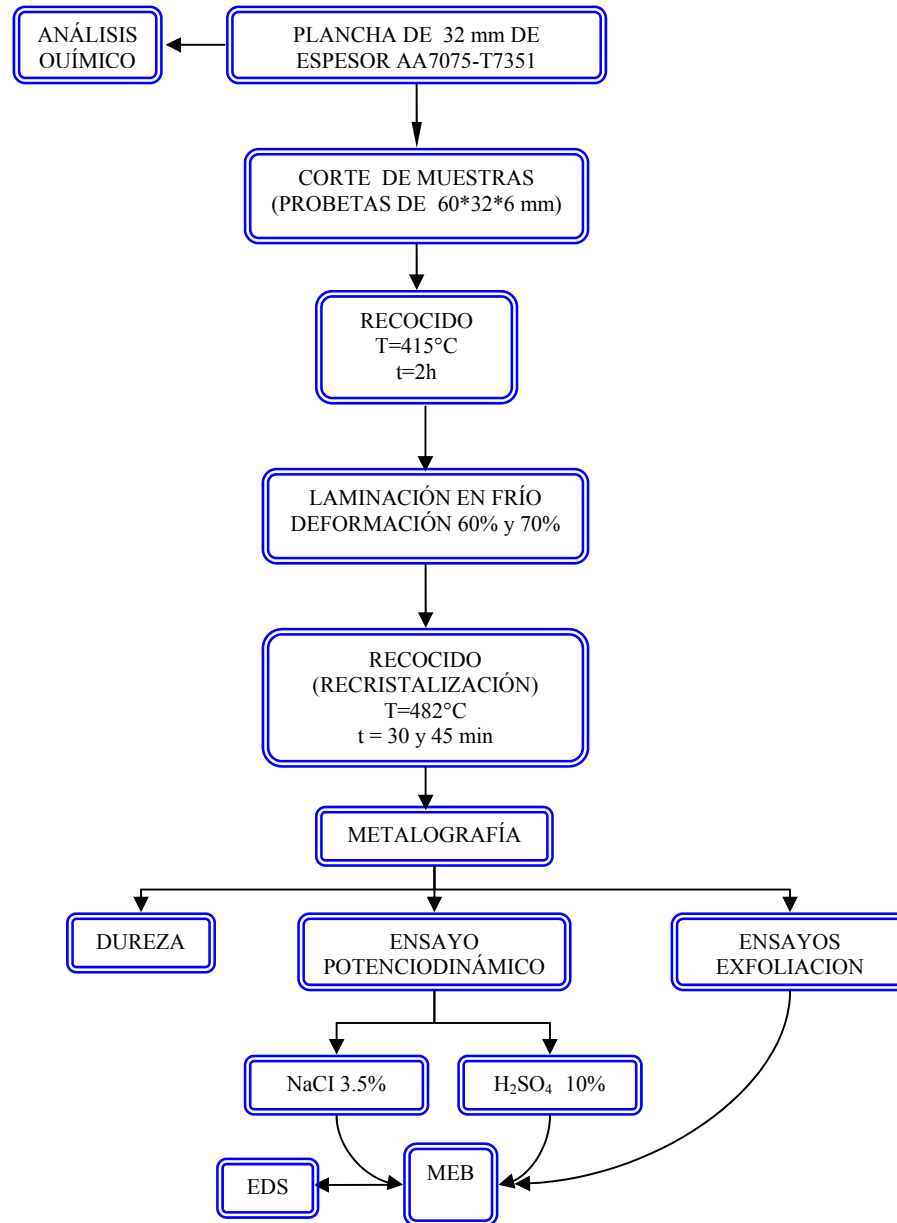


Fig 8. Flujograma del desarrollo experimental

3.2. Material Ensayado

El material utilizado en el presente trabajo, es una aleación de aluminio comercial 7075-T7351, de uso aeronáutico. El material se recibió en forma de plancha de espesor 3,2 cm, ancho 60cm, y 90cm de largo. A partir del cual se cortaron las muestras necesarias para la ejecución del desarrollo experimental.

3.3. Análisis Químico

El análisis químico de la aleación, se realizó mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

3.4. Ensayos Mecánicos

3.4.1 Laminación en Frío

Para la obtención de tres diferentes tamaños de grano, las muestras de la aleación 7075-T7351 fueron deformadas. La deformación de las muestras se llevó a cabo en un laminador experimental dúo reversible con un motor de corriente continua y con una potencia de 10 HP. El laminador está operado en forma manual por medio de un panel en el cual se controla la velocidad de los rodillos, flujo de aceite y el sentido de rotación de los rodillos. Los rodillos tienen un diámetro de 15 cm y una longitud de 16 cm, mediante la ayuda de un volante es posible controlar la separación de los mismos.

Con este laminador se realizó la deformación de las probetas aplicándose una reducción real de un 60% y 70%. Las medidas de las probetas antes de ser laminadas son mostradas en la figura 9. El espesor inicial de las probetas fue de 6mm para el material sin deformación. Para una deformación real de 60% alcanzamos un espesor final de 2,4mm y para la deformación de 70% alcanzamos un espesor final de 1,8mm.

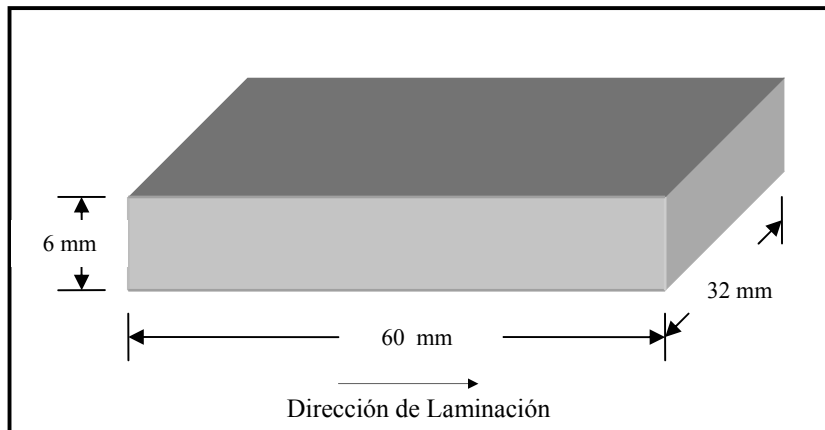


Fig 9. Dimensiones de las probetas antes de ser deformadas 60% y 70%

3.4.2. Ensayo de Dureza

Mediante este ensayo se caracterizó la aleación desde el punto de vista mecánico, hallándose la dureza de probetas en estado:

- Entrega (AA7075-T7351)
- Recocidas 2 horas
- Recocidas por 2 horas, Deformadas y Recristalizadas por 30 y 45 minutos.

Para tal fin se utilizó un durómetro universal, con una carga de trabajo de 5 Kp, además se empleo un indentador piramidal de diamante de base cuadrada con un ángulo de vértice de 136° . El durómetro cuenta además con un micrómetro ocular, que permite la lectura de la longitud de las diagonales de la huella dejada por el indentador sobre la superficie de la muestra. Mediante el cálculo de la longitud promedio de estas diagonales y efectuando un mínimo de 6 mediciones en distintas zonas de la muestra, se determino la dureza promedio del material en las diferentes condiciones antes mencionadas, empleando tablas de equivalencias estándar y lo establecido en la norma ASTM E 92 [30].

3.5. Tratamientos Térmicos de Recocido

Previo a la deformación en frío de las muestras, se sometieron a un tratamiento térmico de recocido. Esto con la finalidad de homogeneizar la microestructura inicial, disminuir la dureza y aumentar la ductilidad, de manera de evitar el riesgo de que las probetas sufrieran agrietamiento durante la laminación en frío. El tratamiento se efectuó a una temperatura de 415°C durante dos horas [31]. En un horno de resistencia eléctrica, el cual está controlado por un registrador digital. Las muestras fueron enfriadas dentro del horno.

Posterior a la laminación se hizo un segundo tratamiento térmico de recocido a una temperatura de 482°C con tiempos variables de 30 y 45 minutos [10]. Esto con la finalidad de que las probetas deformadas recrystalizarán para obtener diferentes tamaños de grano. Para tal fin se empleo el mismo horno de resistencia eléctrica, que en el caso anterior. Luego del tratamiento térmico las muestras fueron sacadas y enfriadas al aire.

3.6. Estudio Metalográfico

Las muestras recrystalizadas se embutieron en baquelita de forma tal que la superficie de observación correspondiera a la dirección longitudinal y transversal del sentido de la laminación

El proceso de pulido se realizó primeramente desbastando con papel abrasivo de carburo de silicio, siguiendo una secuencia de devaste según el grado de abrasión de 600, 800 y 1000. Posteriormente fueron pulidas en paños de fieltro con alúmina α de 1.0 μm . y 0.3 μm . Finalmente fueron pulidas en una maquina vibratoria “Vibromet” utilizando silica coloidal.

3.6.1.- Microscopía Óptica

Para revelar la microestructura se sumergió la probeta por un tiempo de 45 segundos en el reactivo de ataque Keller cuya composición es 2ml HF (48%), 3ml HCl (Concentrado), 5ml HNO₃ (Concentrado), 190ml H₂O.

Una vez atacadas las muestras se procedió mediante un sistema de análisis de imagen marca CLEMEX modelo IMPARK.C el cual tiene incorporado un microscopio óptico marca NIKO modelo EPIPHOT 200, a identificar la microestructura presente en las probetas.

3.6.2. Determinación del Tamaño de Grano

La determinación del tamaño de grano se realizó tanto en la zona longitudinal como en la zona transversal de todas las probetas.

El método empleado para la medida del tamaño de grano fue el de Intercepto Lineal tal como lo establece la norma ASTM 112 [32]. Este consiste en contar el número de granos interceptados por uno o varios segmentos rectilíneos de longitud conocida. Los granos parcialmente cortados por los extremos del segmento se cuentan como medio grano. La longitud real del segmento en micras se divide entre la cantidad de granos interceptado en cada medida así se obtiene el tamaño de grano del material, considerando los aumentos y el valor de la micromarca tomadas en la micrografía.

En este trabajo, se eligió un patrón de malla cuyos segmentos horizontales tienen una longitud de 800 μm y los segmentos verticales de 600 μm , con retículos de 200 μm y 100 μm en sentido horizontal y vertical respectivamente, tal como lo muestra la figura 10. Con esta técnica se determinaron 8 tamaños de grano y se eligieron los que presentaban mayor diferencia en tamaño (19 μm , 26 μm 60 μm , 166 μm).



Fig 10. Modelo de malla con segmentos horizontales y verticales empleados para la determinación del tamaño de grano de las muestras.

3.7. Ensayos de Corrosión

3.7.1. Ensayo de Exfoliación (EXCO)

Lleva por nombre ensayo EXCO y esta basado en la Norma ASTM G 34 (Exfoliation Corrosion Susceptibility in 7XXX Series Copper-Containing Aluminum Alloys) [33], el cual describe un ensayo acelerado de inmersión para evaluar corrosión por exfoliación en aleaciones de aluminio de la serie 7XXX. La susceptibilidad a la exfoliación es determinada comparando visualmente las referencias fotográficas de la norma con las fotografías tomadas a las muestras ensayadas.

Se analizaron 4 probetas las cuales poseen las medidas que señala la tabla III. El electrolito empleado fue una solución que contiene 234gr NaCl, 50gr de KNO₃, 6,3 ml de HNO₃

concentrado (70%) y pH = 0,4 diluido en un litro de agua. La relación de volumen/área fue de 40 ml/cm². El tiempo de exposición fue de 48 horas a 25 ± 3 °C.

Una vez finalizado el ensayo las probetas fueron sumergidas en ácido nítrico concentrado por un tiempo de 30 minutos, enjuagadas con agua y secadas con aire. Posteriormente las probetas fueron fotografiadas con una cámara digital Fujifilm de alta resolución (modelo: Finepix 4900 Zoom) y clasificadas de acuerdo a la norma ASTM G34.

Tabla III Medidas probetas de exfoliación.

Denominación	Tamaño de Grano Promedio (μm)	Largo (cm)	Ancho (cm)	Espesor (mm)
E-19	19 ± 3	10	5	1,8
E-26	26 ± 2	10	5	2,4
E-60	60 ± 35	10	5	2,4
E-166	166 ± 60	10	5	6

3.8. Ensayos Electroquímicos

Se realizaron ensayos potenciodinámicos tanto para el material sin tratamiento térmico como para aquellas muestras tratadas termomecánicamente.

Para este ensayo se utilizó una celda electroquímica de 1000ml, un potenciostato modelo 125, marca Cortest Instrument Systems, un multímetro 3468A marca Hewlett-Packard, y un multímetro digital 160 marca Keithley. El barrido de potenciales se efectuó a razón de 60 mV/min. Todos estos instrumentos aparecen detallados en la figura 11. El área expuesta de los electrodos de trabajo fue de 1 cm², la superficie de estos electrodos fueron devastadas con lija 600 de carburo de silicio, posteriormente fueron pulidas hasta pasta de alumina de 1 μm y por ultimo se enjuagaron con agua destilada y se desengrasaron con acetona. El electrodo de referencia utilizado fue el de calomel saturado y un contraelectrodo de grafito, todos estos dispositivos lo resaltamos en la figura 12.

Las soluciones utilizadas fueron NaCl 3,5%, pH = 6,5 y H₂SO₄, pH = 2,5. Ambas fueron preparadas con agua destilada. El volumen de de solución empleada para el ensayo fue de 900 ml tanto para los ensayos con NaCl y H₂SO₄. El desaireado, se efectúo con N₂ 99,99% durante un tiempo de 30 minutos antes del ensayo y durante el transcurso de la experiencia. La norma utilizada para la realización de dichos ensayos fue la ASTM G 5.

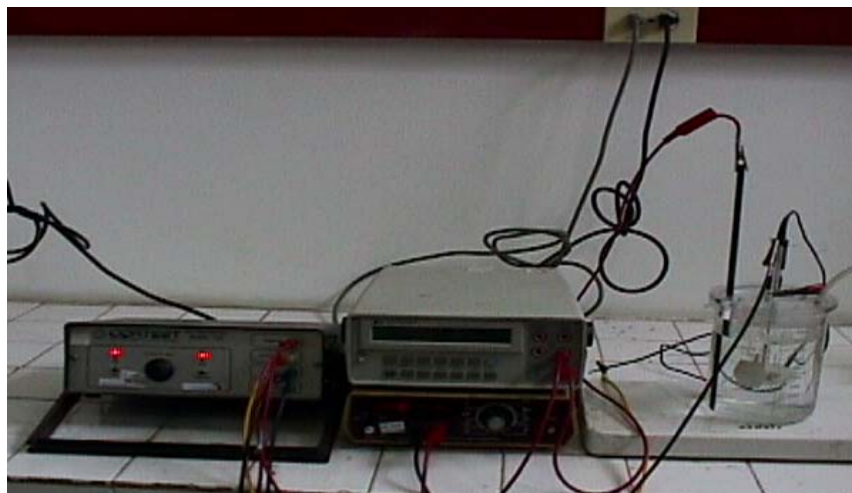


Fig 11. De derecha a izquierda; potencióstato, multimetros, celda electroquímica con electrodos de trabajo, referencia y contra electrodo



Fig 12. De arriba hacia abajo; contraelectrodo de grafito, electrodo de calomel saturado y electrodo de trabajo.

3.9. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS).

Este estudio se realizó con la finalidad de determinar la morfología, y composición química de los compuestos intermetálicos. Además se aplicó para conocer la composición química de los productos de corrosión de las probetas ensayadas electroquímicamente en NaCl y H₂SO₄. También se utilizó MEB para evaluar el deterioro superficial en el ensayo de exfoliación. Por último se identificaron los tipos de corrosión presente en las probetas, posterior al ensayo potenciodinámico.

Para tal finalidad, se utilizó un microscopio electrónico de barrido, marca PHILIPS, modelo XL 30. Este microscopio tiene incorporado un detector de espectroscopia de energía dispersa de rayos X marca EDAX modelo DX-4 mediante el cual es posible realizar un análisis químico cualitativo. El método de obtención de imágenes utilizado fue el de electrones secundarios, a un potencial constante de (25KV), a diversos aumentos.

IV.- RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Caracterización Aleación 7075-T7351

4.1.1. Análisis Químico

En la tabla IV se presenta el análisis químico efectuado al material en estado de entrega. En ella se aprecian los elementos aleantes mayoritarios como son: Zn, Mg y los minoritarios como: Cu, Fe, Cr y Si. Puede observarse que la composición química de la aleación es similar a la definida por la “Aluminum Association”. Sin embargo se observa que la mayoría de los elementos se encuentran dentro del intervalo de composición, a excepción del Fe y Si que se encuentran por debajo.

Tabla IV Análisis Químico de la AA7075-T7351

Elementos	% en Peso Material en Estado de Entrega	% en Peso de la AA 7075-T7 según la Aluminum Association
Zn	6,10	5,1-6,1
Mg	2,39	2,1-2,9
Cu	0,40	1,2-2,0
Cr	0,23	0,18-0,28
Fe	0,22	0,50
Si	0,20	0,40

4.1.2. Caracterización Microestructural

La figura 13 muestra la microestructura de la aleación 7075-T7351. Dicha figura es una vista del centro de la probeta. La muestra presenta una matriz clara de Al con grano de tamaños heterogéneos y alargados. Se distingue también la presencia de partículas tanto en los bordes como en el seno del grano. El tamaño de grano promedio se determinó en 166 μm .

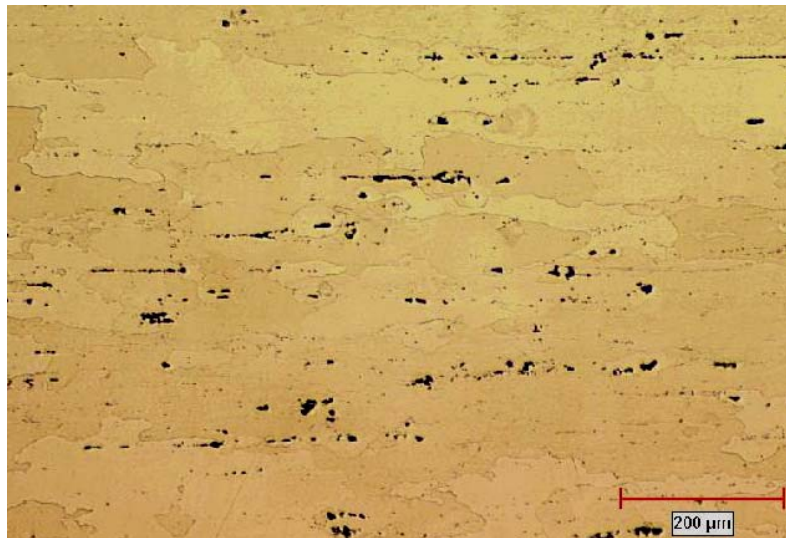


Fig 13. Fotomicrografía por microscopía óptica de una muestra de aleación 7075-T7351 cuyo tamaño de grano promedio es 166 μm (100X).

Unos de los objetivos de este estudio es alcanzar un tamaño de grano mas fino con la aplicación de tratamientos termomecánicos al material en estado de entrega. La aplicación de estos tratamientos generó 8 probetas con diferentes tamaños de grano y se eligieron las 3 que presentaban mayor diferencia en tamaño. En la tabla V se presentan los tamaños de grano recrystalizados resultante de la deformación y del recocido total efectuado a las probetas. Se utiliza una denominación para las probetas según su tamaño de grano. Se indica también la deformación aplicada en cada caso.

Para posteriores análisis se denominarán a las probetas de ensayo por exfoliación con la letra E y su respectivo tamaño de grano, para las probetas de polarización en NaCl la denominación será PS y su respectivo tamaño de grano. Para las probetas expuestas a H_2SO_4 con PA y su

respectivo tamaño de grano. Para las muestras sin tratamiento térmico las denominaremos como MO.

Tabla V Tamaño de Grano promedio, % Deformación.

Denominación	Tamaño de Grano Promedio (μm).	e_o (mm)	e_f (mm)	% Def
A-19	19 ± 3	6	1,8	70
A-26	26 ± 2	6	2,4	60
A-60	60 ± 35	6	2,4	60
MO	166 ± 60	6	6	—

La figura 14 muestra la metalografía realizada a la probeta A-19. En ella se aprecia un tamaño de grano más fino, uniforme y alineado en la dirección de la laminación en comparación con el material original. Se distingue también la misma fase observada en el material en estado de entrega tanto en los bordes de grano como en el seno de la matriz, pero fragmentada y alineada en la dirección de la laminación. En cuanto al tamaño de grano, se determinó que el mismo es de $19 \mu\text{m}$. Esta estructura de grano es producto de un recocido a 415°C por 2 horas, una deformación del 70% y un recocido de recrystalización por 30 minutos a una temperatura de 480°C .

La figura 15 muestra la metalografía realizada a la probeta A-26. A partir de esta figura se observa un grano más fino y homogéneo que el del material original, además el grano se encuentra alineado con el sentido de la laminación. Se observa además la presencia de una menor densidad de partículas de segunda fase con respecto a la probeta A-19. En cuanto al tamaño de grano de la probeta A-26 es de $26\mu\text{m}$, el cual es producto de un recocido a 415°C por 2 horas, una deformación del 60% y un recocido de recrystalización de 30 minutos a una temperatura de 480°C .

La figura 16 muestra la metalografía realizada a la probeta A-60 en ella se percibe un grano más homogéneo que la probeta original pero menos uniforme que los granos de las probetas A-19 y A-26. También se observa que el grano está en el sentido de la laminación y la

presencia de partículas de segunda fase distribuidas en la matriz y en los contornos de grano. En cuanto al tamaño de grano de la probeta A-60 es de 60 μm . Este tamaño de grano es el resultado de un recocido a 415°C por 2 horas, una deformación del 60% y un recocido de recrystalización de 45 minutos a una temperatura de 480°C.

En resumen se aprecia una diferencia microestructural significativa de las probetas A-19, A-26 y A-60 con respecto a el material sin tratamiento térmico. Además de la diferencia en tamaño de grano se observa en general una mayor densidad, distribución y fragmentación de partículas de segunda fase. Esto se debe primero al recocido a 415°C por 2 horas que activo una mayor precipitación de estas partículas. La fragmentación es producto de la deformación plástica.

Es interesante hacer notar que mediante microscopía óptica se observa el tamaño de grano y la distribución de las partículas de fase secundaria pero no la composición química elemental de las fases presentes, por lo tanto se hace necesario caracterizar las fases mediante microscopía electrónica de barrido de manera de resolver estas fases con mas detalle y microanálisis químico por E.D.S. (Espectroscopía de Difracción de Rayos X).

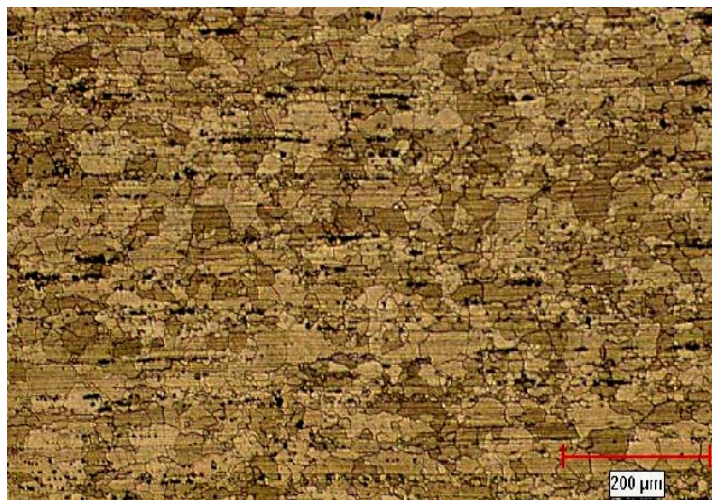


Fig 14. Fotomicrografía por microscopía óptica de una muestra de aleación 7075-T735 recocida a 415°C, deformada 70% y recocida a 480°C por 30 minutos, tamaño de grano promedio 19 μm (100X).



Fig 15. Fotomicrografía por microscopía óptica de una muestra de aleación 7075-T735 recocida a 415°C, deformada 60% y recocida a 480°C por 30 minutos, tamaño de grano promedio 26μm (100X).

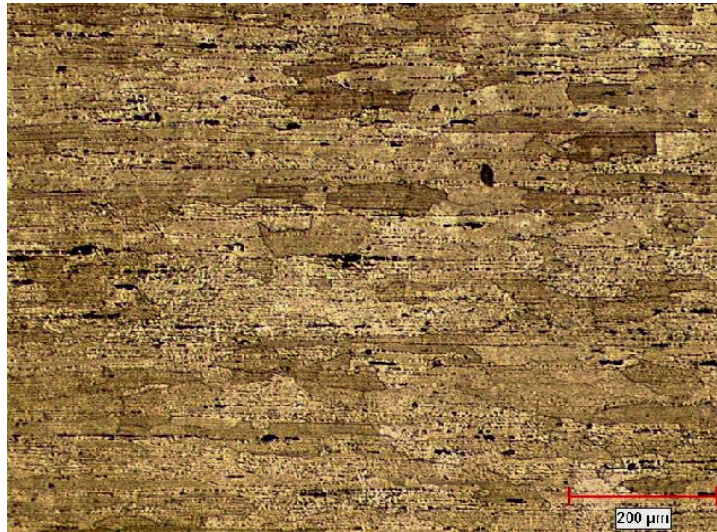


Fig 16 Fotomicrografía por microscopía óptica de una muestra de aleación 7075-T735 recocida a 415°C, deformada 60% y recocida a 480°C por 45 minutos, tamaño de grano promedio 60μm (100X).

4.1.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B) y Espectroscopia de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S)

La figura 17 corresponde a la micrografía obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido de una muestra del material en estado de entrega. En esta se observa con más detalle la presencia de partículas de fase secundarias en la matriz de la aleación 7075-T7351.

La figura 18(a-e) corresponde a la micrografía obtenida por M.E.B del mismo material en estado de entrega con sus respectivos microanálisis químico por E.D.S. Se comprueba con este análisis la presencia de fases constituidas:

- **Partículas blancas**, cuya microcomposición es Al(Mg, Fe, Cu). Estas poseen un alto contenido de Cu. En cuanto a su morfología estas son de diversas formas (figura 18 a y c).
- **Partículas de color gris**, compuestas por Al(Mg, Cu, Zn, Fe). Estas son ricas en Fe, algunas son alargadas y de forma irregular (Fig 18 a y d).
- **Partículas oscura**, constituidas fundamentalmente por Al(Mg, Zn). Precipitado $MgZn_2$ y son de forma acicular (Fig 18 a y e).

La figura 19 corresponde a la micrografía por Microscopía Electrónica de Barrido de la probeta A-19. Igualmente persisten las mismas fases que el material original pero con mayor presencia. Observándose con mas detalle la fragmentación y la alineación en sentido de la laminación.

La figura 20a es una magnificación de la figura 19 en esta se observan la existencia de discontinuidades con forma de perforaciones, esto se corrobora a través de un microanálisis químico por E.D.S efectuado a la matriz y las discontinuidades (figura 20 a y b). Según estudios realizados por Balducci et al [35] a aleaciones de tipo 7XXX las perforaciones son causadas por los desprendimientos de las fases durante la laminación o el pulido, por las diferencias de dureza de las fases con la matriz. Además reportan que las aleaciones 7075

presentan también grietas superficiales que pueden ser originadas por la disolución parcial de una fase en la matriz y la interfase, dependiendo si las fases se comportan como ánodos o cátodos respectivamente, esto provoca la separación simple de la fase del compuesto intermetálico de la matriz.

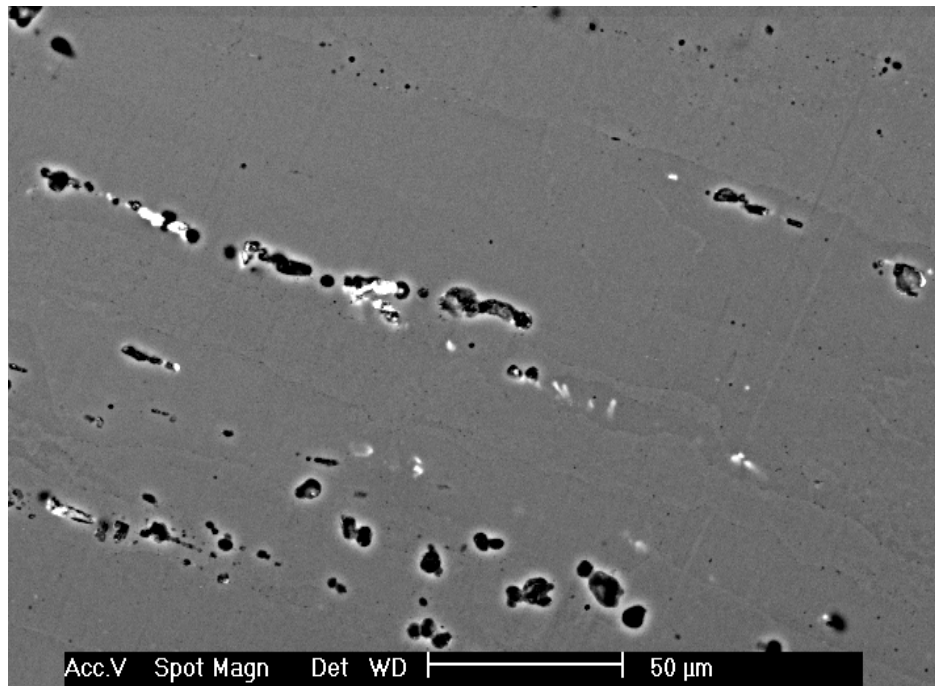


Fig 17. Fotomicrografía por M.E.B de una muestra de la AA7075-T7351 sin tratamiento térmico. Se observan partículas de fase secundaria alineadas. Las de color blanco son irregulares, las grises son algunas aciculares y otras irregulares y las más oscuras son aciculares (500X).

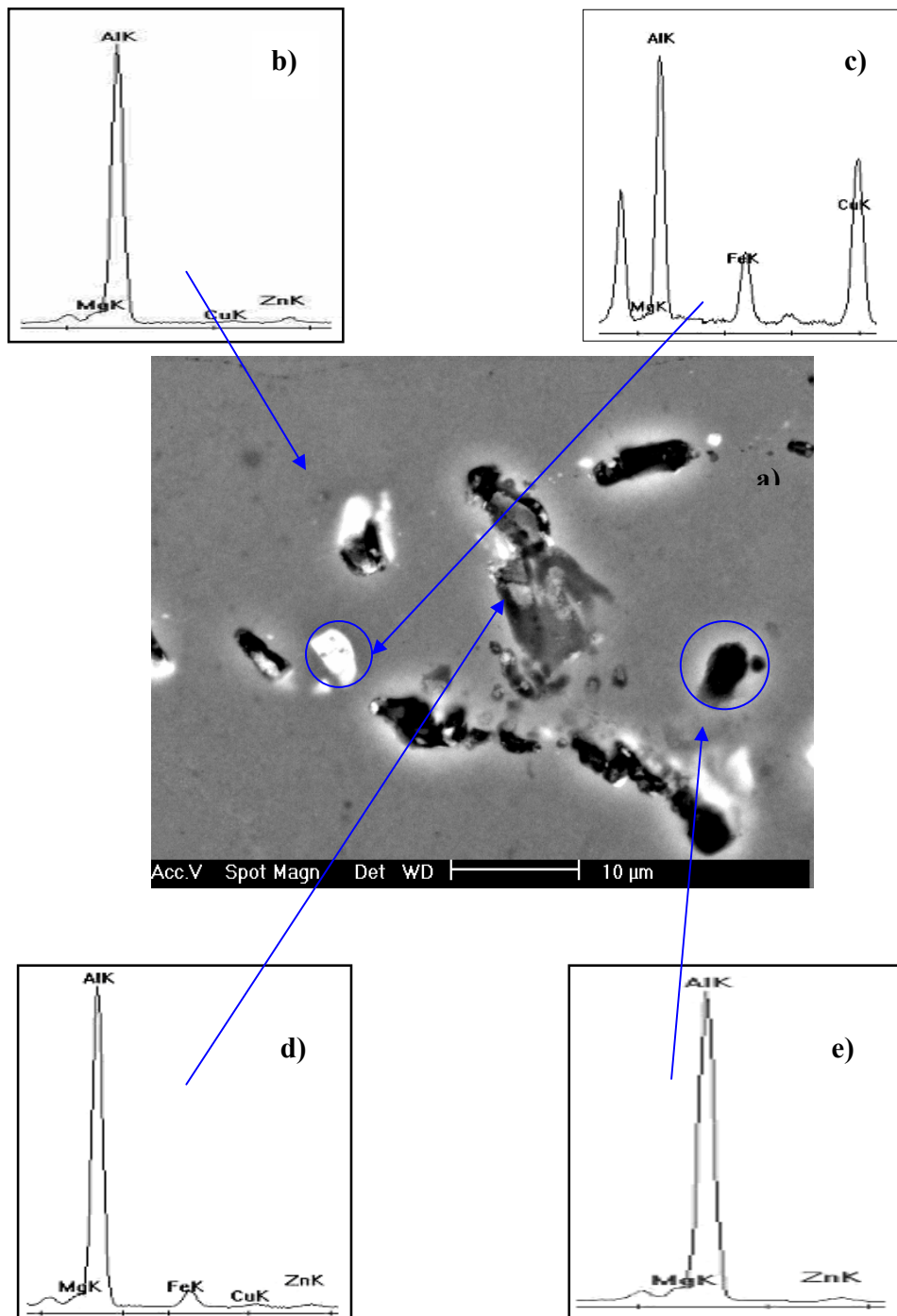


Fig 18. a) Fotomicrografía por M.E.B de una muestra de la AA7075-T7351 sin tratamiento térmico, con sus respectivos microanálisis químico elemental por E.D.S de las partículas observadas (2000X).
b) Microanálisis químico puntual en la matriz cuya composición Al(Zn, Mg, Cu).
c) Fase constituida por Al(Mg, Fe, Cu)
d) Fase constituida por Al(Mg, Zn, Fe, Cu)
e) Fase constituida por Al(Mg, Zn)

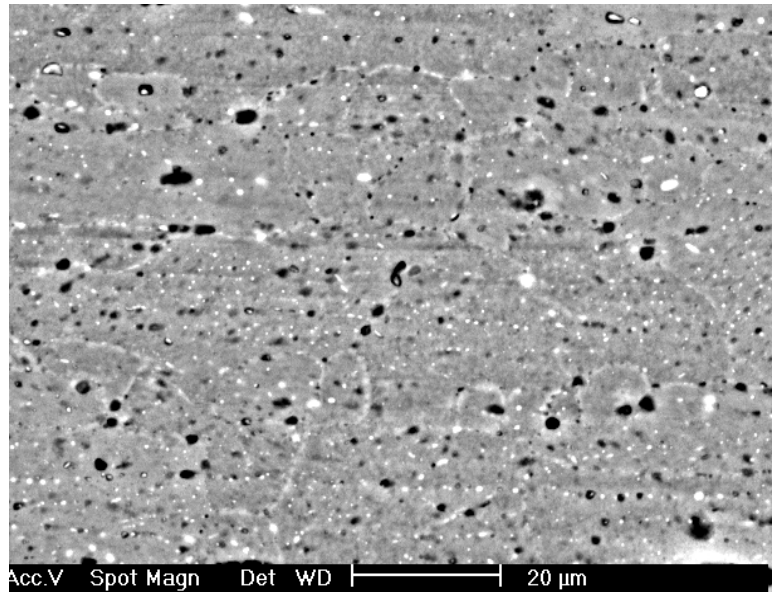


Fig 19. Fotomicrografía por M.E.B de una muestra A-19. En ella se observa mayor distribución y fragmentación de las partículas intermetálicas. Además están alineadas horizontalmente (1000X).

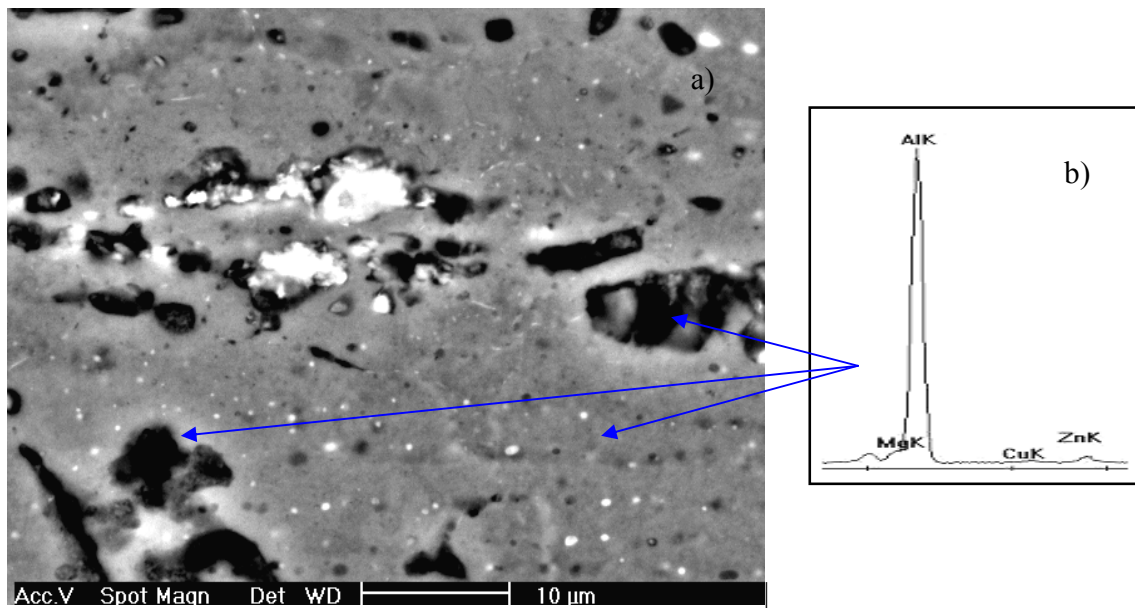


Fig 20 a) Fotomicrografía por M.E.B de una muestra A-19. Se observan las perforaciones y discontinuidades provocadas por el desprendimiento de las partículas intermetálicas (2000X). **b)** Microanálisis por E.D.S de la probeta A-19.

4.1.3. Ensayo de Dureza

En la tabla VI se resumen los valores de dureza de las muestras tanto del material original, como material recocido por 2 horas y también las probetas con diferentes tamaños de grano. Como se observa existe una diferencia de dureza de casi el 50% en cuanto al material original con respecto al material en estado de entrega recocido por 2 horas. La dureza del material original es 158 HV este valor está asociado a la presencia de precipitados intermedios de segunda fase finamente dispersos en la matriz, producto del envejecimiento. La dureza de la probeta recocida es 75 HV. Esta disminución de la dureza con respecto al material original es consecuencia de la mayor precipitación de las partículas de fase secundaria en equilibrio producto del recocido total, como se puede recordar la partículas de equilibrio son incoherentes con la matriz por esta razón no endurecen la aleación.

No se observan variaciones importantes en las durezas de las probetas A-19, A-26 y A-60, sin embargo a medida que el tamaño de grano es mayor la dureza disminuye. Con respecto al valor de dureza del material original es muy similar a los valores de dureza de las probetas recristalizadas, esto se debe principalmente al tamaño de grano de estas probetas que son bastante pequeños en comparación con el tamaño de grano del material original. Hay que destacar que las probetas fueron sometidas a deformaciones de 60 y 70% lo cual produce un endurecimiento por deformación generado por la interacción de las dislocaciones con el límite de grano que a medida que existan mas contornos será mas difícil el desplazamiento de las dislocaciones, de esta manera se corrobora que un de tamaño de grano fino transfiere una mayor dureza por lo antes expuesto.

Tabla VI Dureza de las muestras de aluminio 7075

I	CARGA 5 Kp														
	PROBETAS														
	MO			MO (Recocido a 415°C por 2h).			A-19			A-26			A-60		
	D1	D2	HV	D1	D2	HV	D1	D2	HV	D1	D2	HV	D1	D2	HV
1	0.25	0.23	161	0.35	0.35	76	0.24	0.25	155	0.26	0.25	143	0.26	0.26	143
2	0.23	0.24	168	0.35	0.35	76	0.25	0.25	148	0.25	0.25	148	0.25	0.25	148
3	0.25	0.25	148	0.36	0.35	74	0.25	0.24	155	0.25	0.25	148	0.25	0.25	148
4	0.24	0.24	161	0.35	0.35	76	0.25	0.25	148	0.24	0.25	155	0.25	0.26	143
5	0.24	0.25	154	0.35	0.36	74	0.25	0.25	148	0.25	0.25	148	0.26	0.25	143
6	0.25	0.24	154	0.36	0.35	74	0.25	0.25	148	0.25	0.25	148	0.25	0.25	148
HV±SD		158±7		75±1				150±4		148±4				146±3	

D1 y D2: Diagonales

HV: Dureza

SD: Desviación estándar

4.2. Ensayos de Corrosión

4.2.1. Corrosión Exfoliación

Este ensayo permite determinar la susceptibilidad a la corrosión por exfoliación de las aleaciones 7XXX a través de comparaciones fotográficas tal como lo establece la norma ASTM G 34.

La figura 21a muestra la fotografía del material en estado de entrega posterior al ensayo de exfoliación EXCO durante 48 horas y la figura 21b es una micrografía por MEB realizada a la misma probeta. En ambas figuras se pueden observar tanto áreas cubiertas con productos de corrosión como zonas sin atacar. De acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM G 34 esta probeta no sufrió corrosión exfoliación.

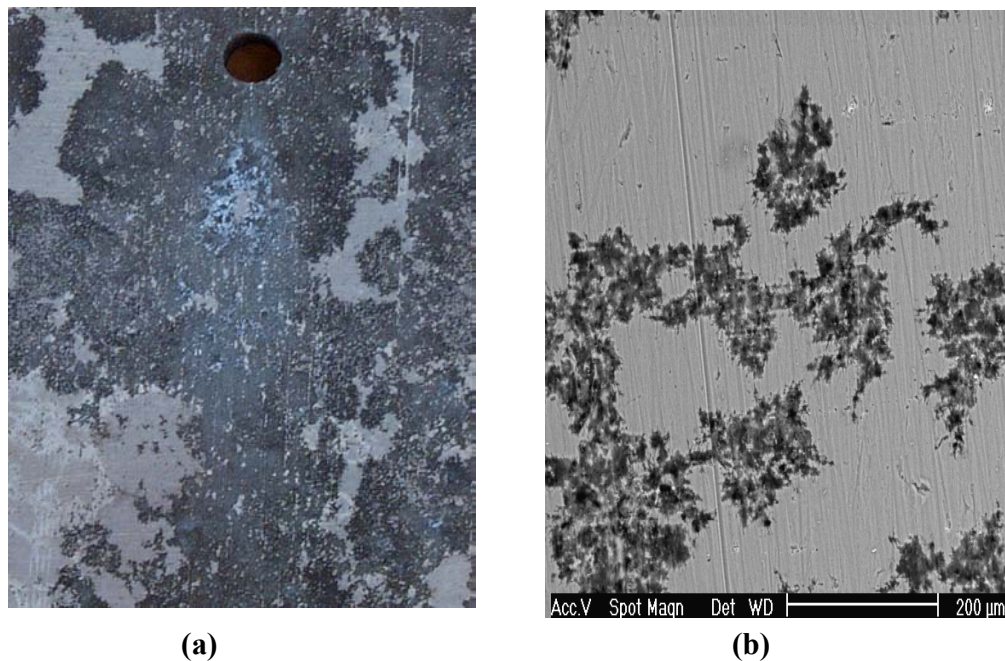


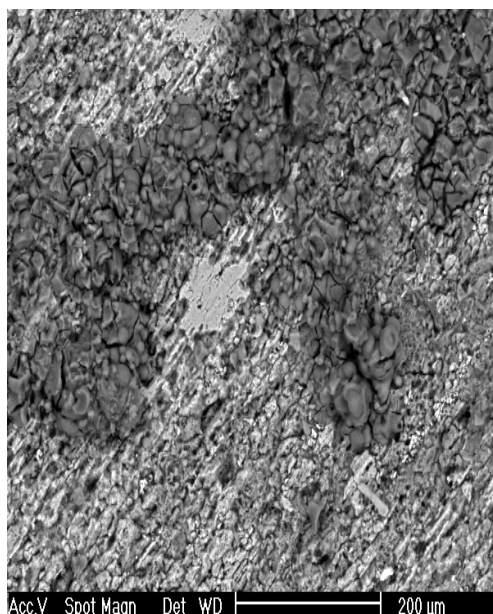
Fig 21. a) Fotografía de la aleación 7075-T7351 sometida al ensayo EXCO por un tiempo de 48 Horas. **b)** Fotomicrografía de la misma muestra 7075-T7351 (150X).

En las figuras 22a, 23a y 24a se muestran las fotografías de las probetas E-19, E-26 y E-60 luego de ser sometidas al ensayo de exfoliación EXCO por un tiempo de 48 horas. Así mismo las figuras 22b, 23b y 24b muestran las micrografías por M.E.B de las mismas muestras E-19, E-26 y E-60. En las fotografías se observan las superficies de las muestras cubiertas con una capa de producto de corrosión. En todas se evidencia ataque por exfoliación, que comparadas con la fotografía que especifica la norma ASTM G 34 se puede clasificar tal ataque como exfoliación superficial categoría EA. Este es un tipo de exfoliación superficial que no causa daños graves a la estructura. Sin embargo comparada con el material original estas presentan un deterioro de la superficie, además de ataques localizados en algunas partes del área. En las micrografías se observan con más detalle las capas de productos de corrosión, las escamas causadas por las pruebas y cierta orientación de los productos de corrosión. Esta diferencia notable en la superficie de las probetas con la muestra sin tratamiento térmico puede estar asociada al hecho de que estas probetas fueron deformadas y sometidas a tratamientos de recocido las cuales provocaron la precipitación de compuestos intermetálicos y el afino del grano. En estudios realizados por McIntyre y Dow [36] en aleaciones 7075 determinaron que la corrosión exfoliación sufrida por estas aleaciones es un tipo de ataque intergranular que es causada por los tratamientos termomecánicos a que son sometidas estas aleaciones. Ya que los elementos constituyentes como Cu y Zn se acumulan en los contornos de granos dejando las regiones adyacentes libres de precipitados. Compuestos intermetálicos como $MgZn_2$ y elementos como el Cu son más reactivos que el Al y este se comporta como ánodo trayendo como consecuencia la corrosión preferencial en los contornos de grano. En nuestro caso tenemos que las probetas E-19, E-26 y E-60 poseen más fronteras de grano y una mayor presencia de microconstituyentes las cuales son causas de corrosión exfoliación por lo antes descrito.

Esta prueba demuestra que cuando la aleación 7075 microestructuralmente no se encuentra en la condición T7351 la susceptibilidad a la corrosión exfoliación es mayor. Posiblemente en las muestras recristalizadas por tener una mayor presencia de partículas de fase secundarias, microconstituyentes, un menor tamaño de grano y por haber perdido la condición T7351 sean las causas principales de la corrosión por exfoliación.



(a)

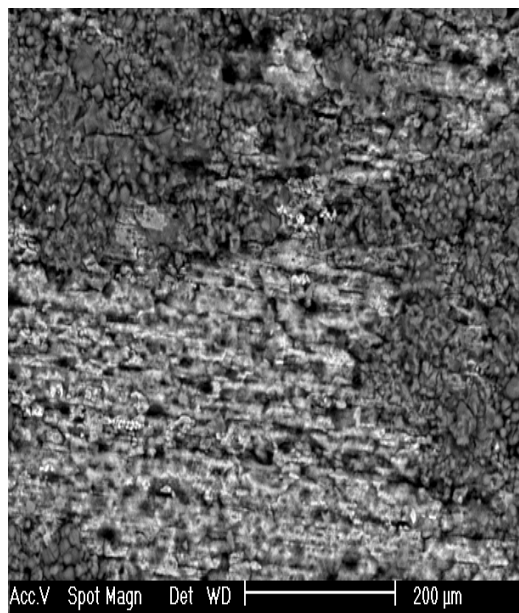


(b)

Fig 22. a) Fotografía de la probeta E-19 luego de ser expuesta al ensayo EXCO por un tiempo de 48 horas. **b)** Fotomicrografía de la misma muestra E-19 (150X).



(a)



(b)

Fig 23. a) Fotografía de la probeta E-26 luego de ser expuesta al ensayo EXCO por un tiempo de 48 horas. **b)** Fotomicrografía de la misma muestra E-26 (150X).

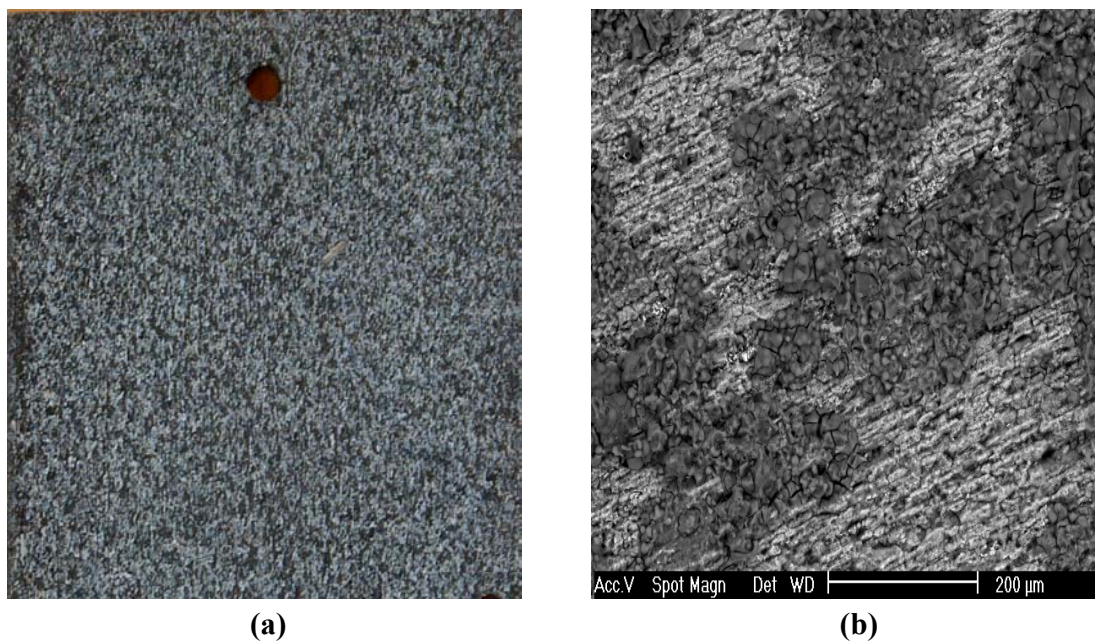


Fig 24. a) Fotografía de la probeta E-60 luego de ser expuesta al ensayo EXCO por un tiempo de 48 horas. **b)** Fotomicrografía de la misma muestra E-60 (150X).

4.2.2. Ensayos Potenciodinámicos

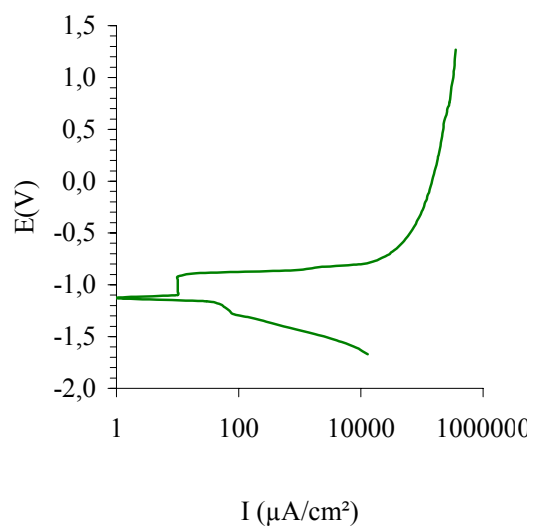
4.2.2.1. Curvas de Polarización Potenciodinámicas en NaCl

El comportamiento electroquímico de la aleación 7075 a diferentes tamaños de granos fue estudiado en solución de cloruro de sodio al 3,5%.

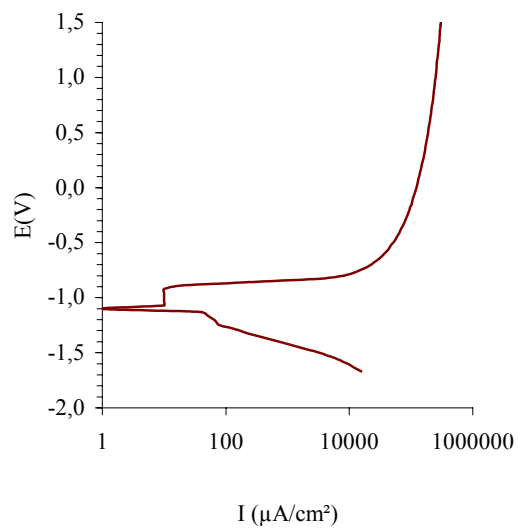
Las figuras 25a ,25b, 25c y 25d muestran las curvas potenciodinámicas para cada uno de los tamaños de granos estudiados, se puede observar que las curvas tienen el mismo comportamiento excepto la curva de la muestra sin tratamiento térmico cuando se aleja del potencial de picadura. Se pueden distinguir en cada curva la zona catódica. Luego las curvas alcanzan el potencial de corrosión (E_{corr}), se invierte el barrido y las curvas pasan de un comportamiento catódico al anódico. De las gráficas puede observarse que la densidad de corriente permanece constante a medida que el potencial aumenta en la dirección positiva. Esta región pasiva es característica de todas las curvas en la figura 26. Cabe destacar que el potencial de corrosión para todos los tamaños de grano se encuentra muy cercano al potencial de inicio de la zona de pasivación. Este posible comportamiento de las curvas puede ser debido a que la sensibilidad de los instrumentos que se utilizaron no son capaces de dar esa información mas detallada del comportamiento de la aleación, en el momento en que se sumergió en la solución. Posterior a la zona pasiva encontramos el potencial de ruptura o de picadura (E_{pic}) donde se interrumpe la película pasiva y se produce un aumento de la corriente observándose que el principal tipo de corrosión es por picadura.

Con respecto a la Figura 26d esta es la curva de polarización del material original en ella se observa que después que el material alcanza el potencial de picadura la corriente aumenta hasta llegar a un potencial de -0,50 V y se produce una reducción de la corriente desde 26870 $\mu A/cm^2$ hasta 4140 $\mu A/cm^2$ con un potencial de -0,47 V. Luego ocurre una subida de potencial casi simultanea con la densidad corriente.

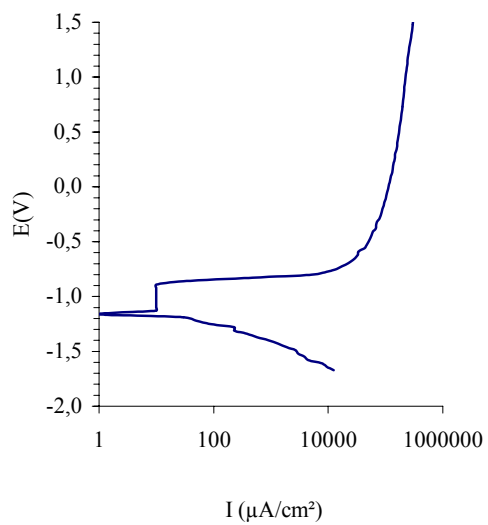
a)



b)



c)



d)

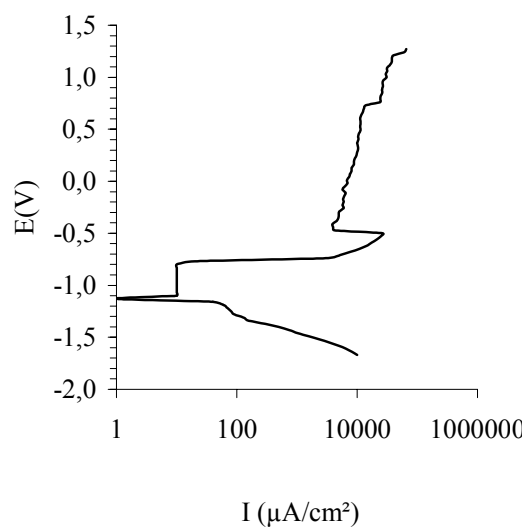


Fig 25. Curvas de polarización, a) PS-19, b) PS-26, c) PS-60, d) MO, en NaCl al 3,5%.

Los valores de los potenciales de corrosión, potenciales de picadura y sus respectivas densidades de corriente son reportados en la tabla VII.

Tabla VII Valores de E_{corr} y E_{pic} de la aleación 7075 con diferentes tamaños de grano en solución de NaCl al 3,5%.

Electrodo	Tamaño de Grano Promedio (μm).	E_{corr} (V)	E_{pic} (V)
PS-19	19 ± 3	-1,190	-0,950
PS-26	26 ± 2	-1,130	-0,920
PS-60	60 ± 35	-1,160	-0,890
MO	166 ± 60	-1,130	-0,800

La figura 26 muestra las curvas de polarización de la aleación 7075 con distintos tamaños de granos. En ella se observa que las diferencias electroquímicas de las muestras con tamaños de granos 19 μm , 26 μm y 60 μm son casi despreciables. No existe mayor diferencia entre los potenciales de picadura de los distintos tamaños de grano. El comportamiento anódico del material sin tratamiento térmico crece en dirección positiva con respecto a las curvas de las muestras PS-19, PS-26 y PS-60. Esto lo corrobora el potencial de ruptura que es más positivo. Podemos decir que la capa de oxido que se forma sobre el sustrato de la muestra en estado de entrega es mas estable. Los defectos tales como cavidades, perforaciones originadas por la deformación o también las discontinuidades originadas durante el crecimiento de la película de oxido sobre un sustrato topográficamente irregular sean las causas del rompimiento de la película pasiva a potenciales más negativo de las muestra con tamaño de grano diferente a la muestra original.

Las superficies de las probetas MO, PS-60 PS-26 y PS-19, fueron examinadas después de los ensayos de polarización por MEB y EDS. Las micrografías muestran una capa de productos agrietados (figura 27). Los análisis por EDS detectaron una alta concentración de Cl y O (figura 27). La presencia de Cl es debido al medio y la cantidad de oxígeno está asociado a la formación de óxidos de aluminio (Al_2O_3) o hidróxidos de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Los productos de corrosión fueron removidos sumergiendo las muestras en solución de HNO_3 al 70%. El barrido realizado a estas muestras como se aprecia en la figura 28 confirman dos tipos de ataque, localizado e intergranular. El ataque localizado es normal en este tipo de medio en presencia de iones Cl^- . El ataque intergranular y por picadura fue detectado en todas las probetas. Una segunda característica de las muestras con tamaño de grano pequeño es la formación de cavidades que puede ser producto de la separación por la acción de la gravedad con el área de contacto entre la matriz y de la partícula intermetálica reducida.

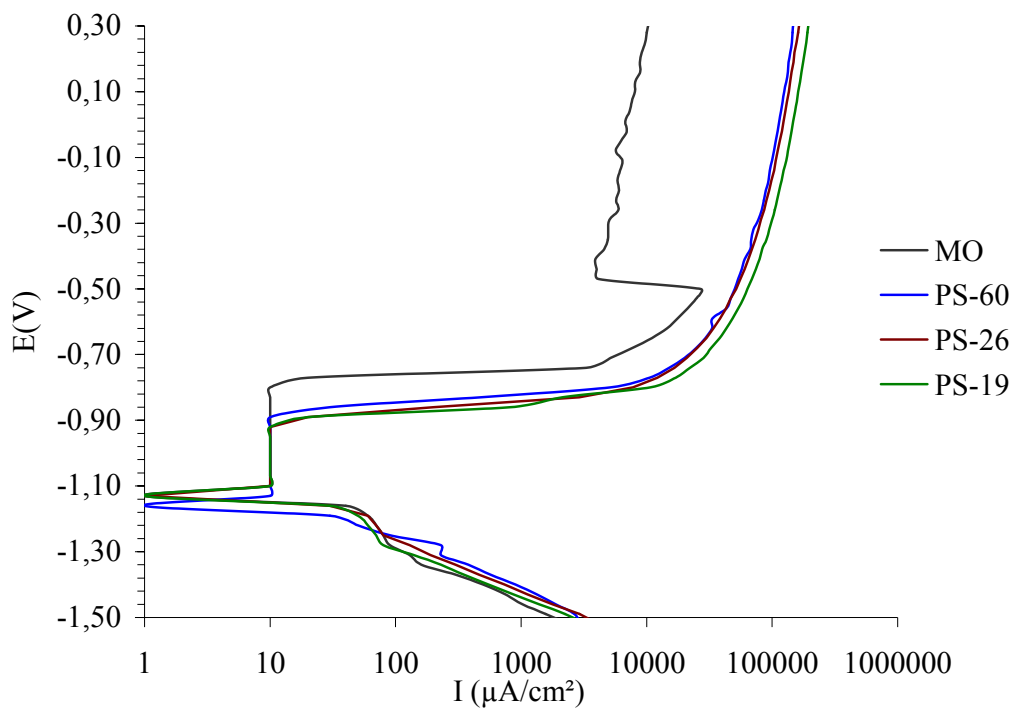


Fig 26. Curvas comparativas de polarización en NaCl al 3,5% de las probetas MO, PS-60, PS-26, PS-19.

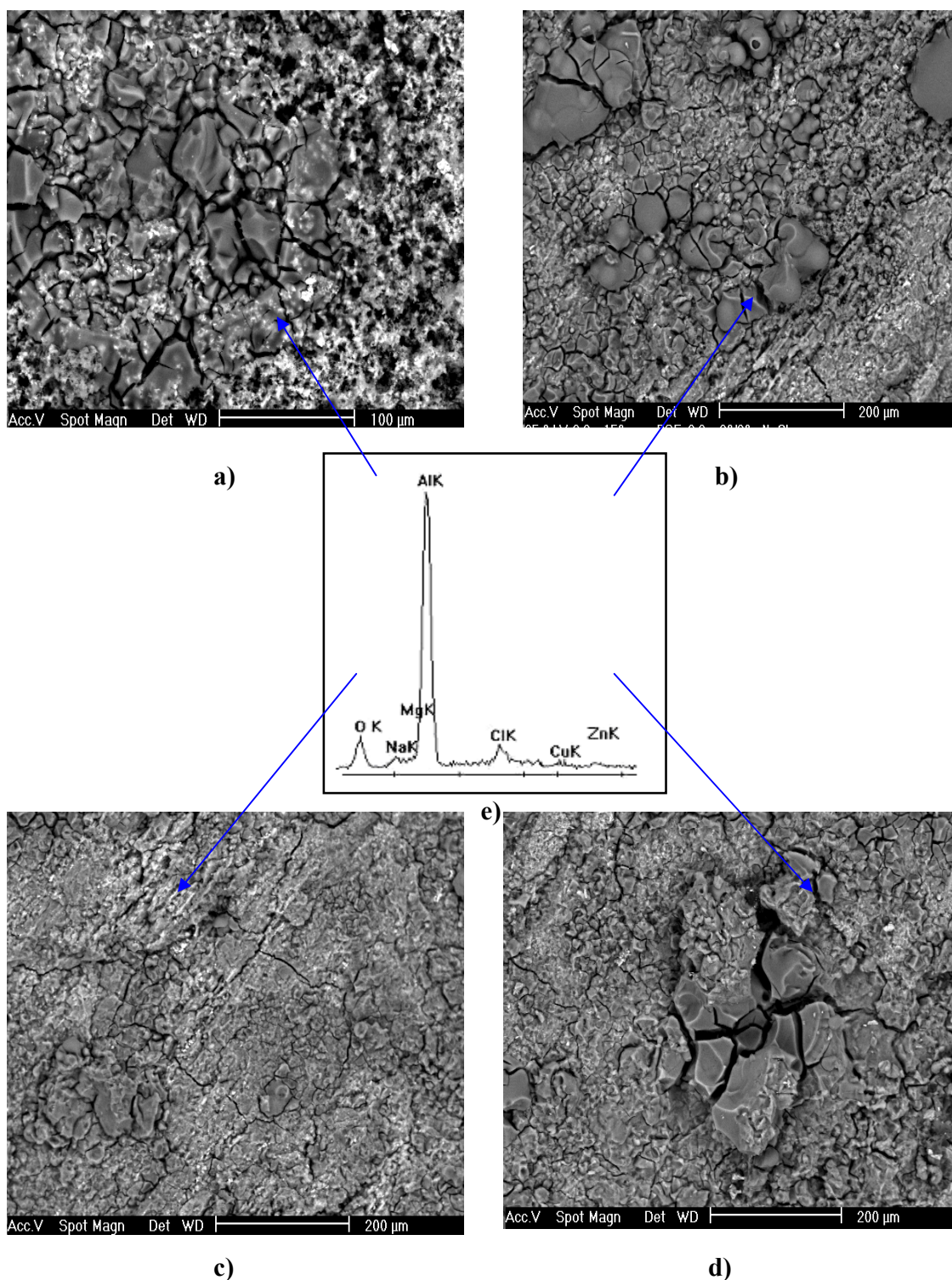
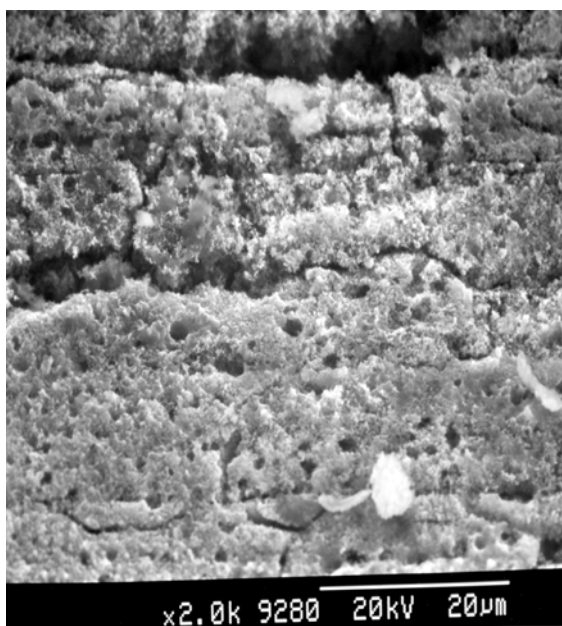
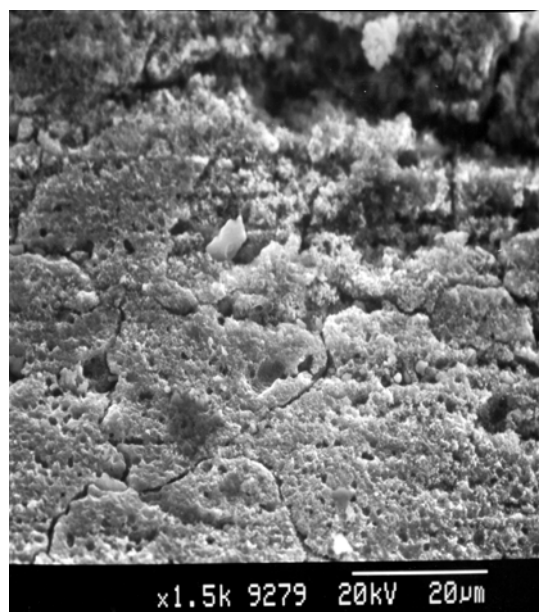


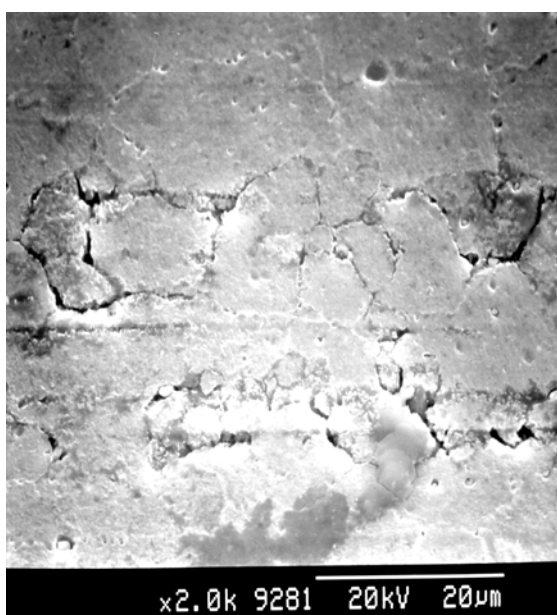
Fig 27. Fotomicrografías por M.E.B estas muestran los productos de corrosión luego de las pruebas de polarización en NaCl. **a)** Probeta MO (300X). **b)** Probeta PS-60 (150X). **c)** Probeta PS-26 (150X). **d)** Probeta PS-19 (150X). **e)** Microanálisis químico por EDS de las probetas MO, PS-60, PS-26 y PS-19.



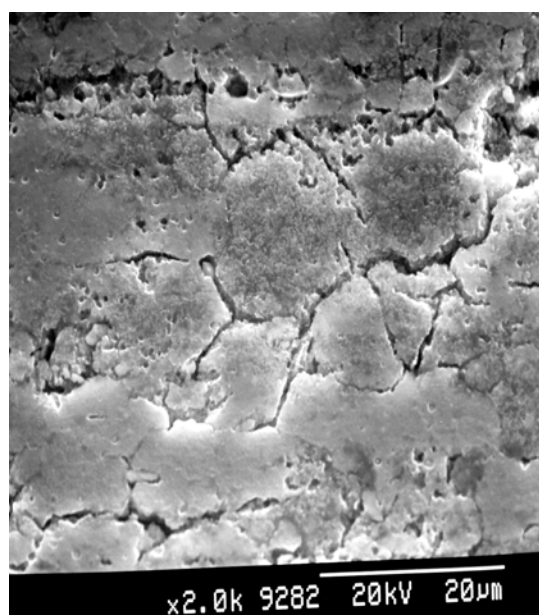
a)



b)



c)



d)

Fig 28. Fotomicrografías de las muestras por M.E.B luego de remover los productos de corrosión en donde se observa corrosión localizada y corrosión intergranular.
a) Probeta MO (2000X) **b)** Probeta PS-60 (1500X). **c)** Probeta PS-26 (2000X). **d)** Probeta PS-19 (2000X).

4.2.2.1. Curvas de Polarización Potenciodinámicas en H₂SO₄

Las figura 29 muestran las curvas potenciodinámicas de la aleación 7075 con diferentes tamaños de granos en solución de ácido sulfúrico al 10%. Se observa que las curvas tienen el mismo comportamiento electroquímico. Los potenciales de corrosión para las probetas MO, y PA-26 solo difieren en 30 mV con los potenciales de corrosión de las probetas PA-60 y PA-19 esto se muestra en la tabla VIII. En la región anódica la densidad de corriente tiene pequeñas variaciones mientras que el potencial aumenta paulatinamente. En estas curvas solo está ocurriendo un crecimiento de la región pasiva. Esto se corrobora con el hecho de que el potencial de picadura no se distingue en estas curvas y con las micrografías tomadas a las muestras las cuales no señalan corrosión localizada ni productos de corrosión sobre la superficie de las muestras (figura 30 y 31). Además en estudios realizados por Pyun, Moon y Kim [37] la adición de iones SO_4^{-2} causan la formación de una película pasiva estable es decir los iones SO_4^{-2} pasivan al aluminio en un amplio intervalo de potenciales. Por tanto, ante los resultados obtenidos la aleación 7075-T7351, independientemente del tamaño de grano que tenga en solución de H₂SO₄ al 10% presenta un proceso de formación de capa, probablemente una capa de alúmina hidratada continua, lo cual hace que la densidad de corriente permanezca relativamente constante dentro de un intervalo.

Tabla VIII Valores de E_{corr} y I_{corr} de la aleación 7075 con diferentes tamaños de grano en solución de H₂SO₄ al 3,5%.

Electrodo	Tamaño de Grano Promedio (μm).	E_{corr} (V)
PA-19	19 ± 3	-0,680
PA-26	26 ± 2	-0,710
PA-60	60 ± 35	-0,680
MO	166 ± 60	-0,710

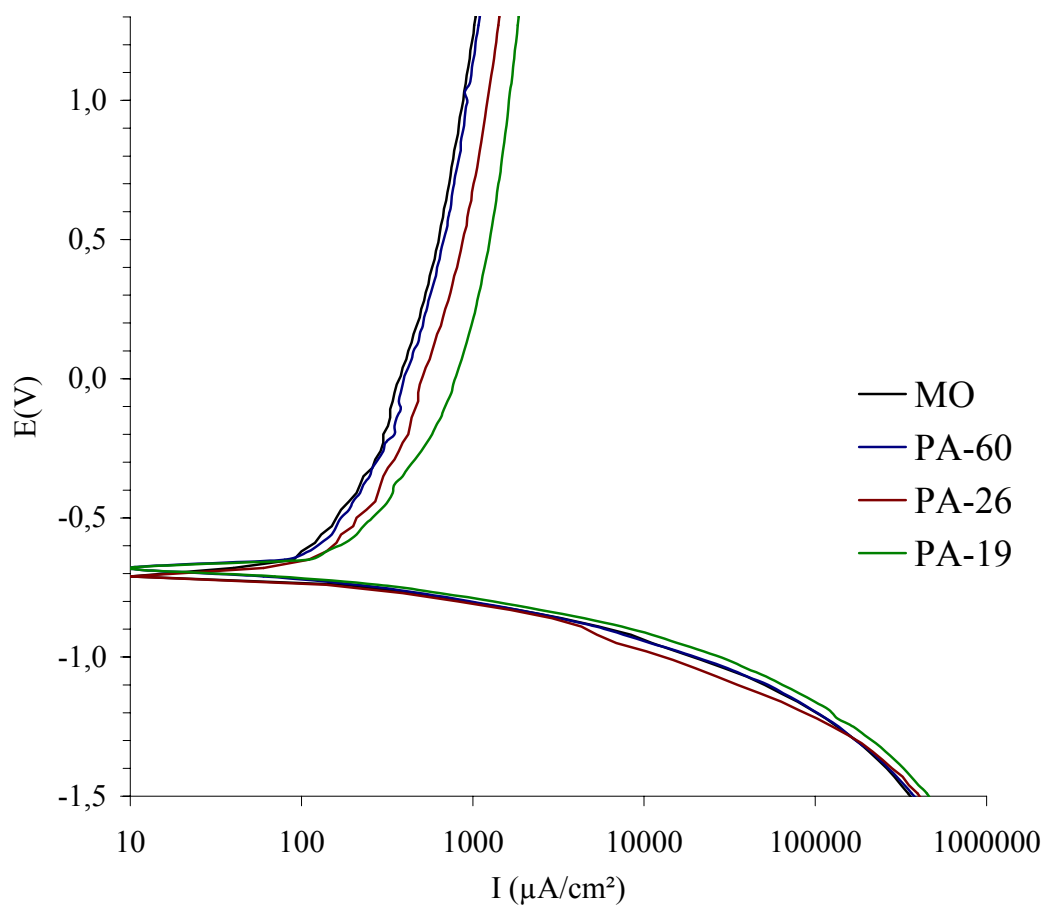


Fig 29. Curvas comparativas de polarización en H_2SO_4 al 10% de las probetas MO, PA-60, PA-26 y PA-19.

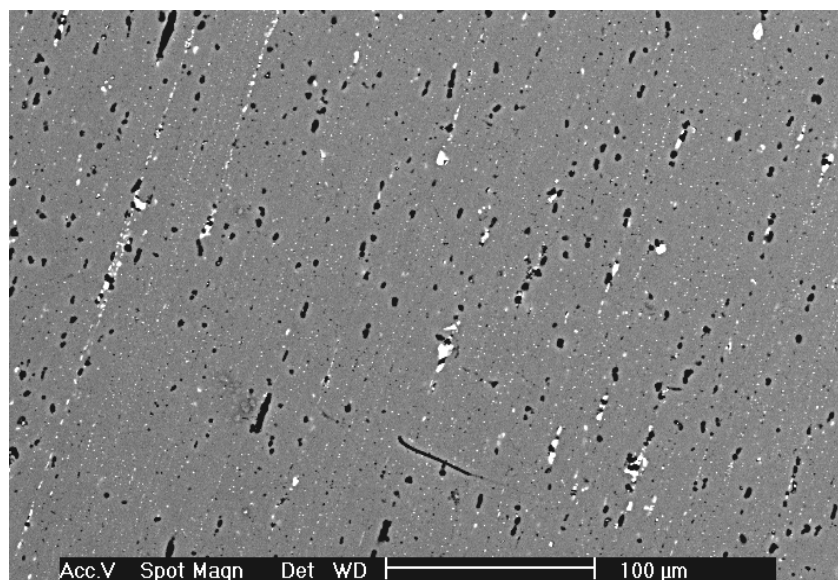


Fig 30. Fotomicrografía de la muestra PA-19 luego de ser sometida a ensayo de polarización en H_2SO_4 al 10% no se observa ningún tipo de ataque corrosivo (300X).

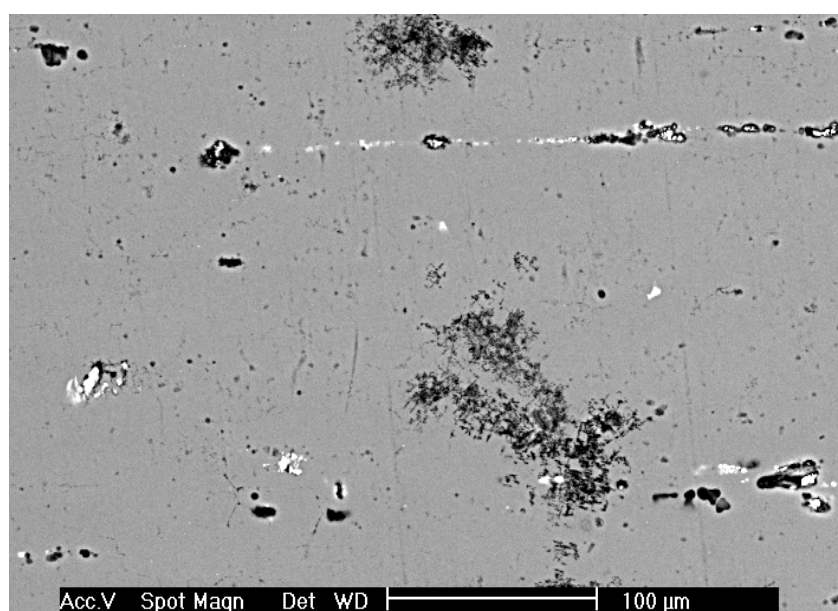


Figura 31. Fotomicrografía de la muestra MO luego de ser sometida a ensayo de polarización en H_2SO_4 al 10% (300X).

V.- CONCLUSIONES

- Se comprobó mediante el análisis químico realizado, que la composición del material estudiado corresponde a una aleación de aluminio de la serie 7XXX específicamente 7075.
- Mediante la deformación plástica en frío en combinación con los tratamientos térmicos de recocido, se obtuvieron tres tamaños de granos distintos, más fino y homogéneos que el grano del material en estado de entrega.
- Mediante el tratamiento térmico de recocido y la deformación plástica en frío se logro la fragmentación y una mayor distribución de las partículas intermetálicas. Tanto los granos como los compuestos intermetalicos de las muestras recristalizadas A-19, A-26 y A-60 están alineados en la dirección de la deformación.
- Se comprueba la existencia mediante análisis por EDS de los compuestos intermetalicos ricos en (Mg, Zn), (Mg, Fe, Cu), (Mg, Zn, Fe, Cu).
- La aleación AA7075 con tamaño de grano 19 μ m, 26 μ m y 60 μ m es susceptible a la corrosión por exfoliación. La muestra sin tratamiento térmico, cuyo tamaño de grano es 166 μ m no sufrió corrosión exfoliación según la prueba EXCO.
- Los potenciales de corrosión en las pruebas de polarización con NaCl al 3,5% para cualquier tamaño grano estudiado de la aleación 7075 se encuentran cerca del potencial de inicio de la región pasiva
- El potencial de ruptura para el tamaño de grano de 166 μ m es el más noble. El potencial de ruptura presenta un ligero desplazamiento hacia valores más positivos a medida que aumenta el tamaño de grano.
- La curva de la muestra en estado de entrega tiene un comportamiento atípico después de un potencial de -0,50V. Esto puede estar asociado a la repasivación del material.

- Los mecanismos de corrosión determinados fueron por picadura e intergranular para todos los tamaños de granos estudiados en medio salino.
- Las cavidades generadas por la liberación simple de compuestos intermetálicos de la matriz en las muestras con tamaños de grano 19µm, 26µm y 60µm constituyen sitios preferenciales para la corrosión por picadura.
- La resistencia a la corrosión de la aleación 7075 con tamaños de granos 166µm, 19µm, 26µm y 60µm también fue evaluada en solución de H₂SO₄ al 10%. A pesar de tener tratamientos termomecánicos diferentes el comportamiento electroquímico es el mismo.
- Se exhorta el uso de la aleación 7075-T7351 con un tamaño de grano aproximado a 166µm por tener una mejor resistencia a la corrosión exfoliación y corrosión localizada que los demás tamaños de granos estudiados.

VI RECOMENDACIONES

- Realizar curvas de polarización potenciodinámicas en un equipo con mejor resolución, si es posible acoplado a un microcomputador.
- Elaborar curvas de polarización anódicas en medio aireado, para evaluar el efecto del oxígeno sobre la formación de la capa de óxido y el efecto sobre las partículas de segunda fase presentes en la aleación.
- Evaluar el comportamiento anódico o catódico que puedan tener los compuestos intermetálicos con la matriz.

VII.- BIBLIOGRAFÍA

1. WWW.Geocities.com/bdelicad/estructura/estru.htm
2. FRANK KING, Aluminio y sus Aleaciones, Editorial Limusa, 1992, p 172.
3. ROBERT E, REED HILL. Physical Metallurgy Principles, Second Edition Copyright 1973 by Litton Educational Publishing New York, p 267-269.
4. HAUSCH, G. , FURRER, P. and Warlitmont, H. Recrystallization and Precipitation in Al-Mn-Si Alloy, Z. Metallkde, N° 69, 1978, p 174.
5. JOHN D, VERHOEVEN. Fundamentals of Physical Metallurgy, Copyright 1987 by John Wiley & Sons Inc, p 325-330.
6. HATCH JHON. Aluminum Properties and Physical Metallurgy, ASM, Ohio, 1984, p 309-311.
7. COTTERILL, P AND MOULD, P.R., Recrystalization Grain Growth in Metals, 1976, p 327.
8. FURRER, P. AND HAUSCH, G., Met Sci., 1979, 3-4 p115.
9. FURRER, P., Controlling The Annealing Behavior and Grain Size of Aluminium Alloys, Met Sci, N°13, 1988, p 109-114.
10. M SILVA ET J, LIRA OLIVARES., Correlation entre les Variables Electrochimiques et Microestructurales dans la Corrosión par Pique de L'alliage AA-7075, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Volumen 11, 1991, p 25.

11. MC QUEEN, H.J., The Experimental Root of Thermomechanical Treatments for Aluminum Alloy, Journal of Metal, Vol. 32, N-2 1980, pp 282.
12. HUMPHREYS, F, J., The Nucleation of Recrystallization at Second Phase Particle in Deformed Aluminum, Acta Met N-25, 1979, p 1323.
13. DE MICHELI, STELLA., Structural Factors in the Corrosion of Aluminum, Alloys Corrosion, Volumen 15, 1973, p 73-78.
14. WHITENBERGER D; JONES W., "Handbook of Corrosion Data", ASM International June 1995, p 17-18.
15. POURBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, Cebelcor, 1974.
16. PHILLIP A. SCHWEITZER, Corrosion Engineering Handbook, New York, 1996, p 3.
17. HERBERT H. UHLIG, Corrosion and Corrosion Control, Copyright John Wiley & Sons, New York, 1975, p 26.
18. L MULLER IDUVIRGIS and J.R.GALVELLE. Corrosion Science, 1971, p 995-1007.
19. HATCH, JHON., Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. A.S.M, Ohio, 1984 pp 309-311.
20. MORA, R., "Determinación de Fases AlFeSi en aluminio 6063 Homogenizado" R.V. Met Cenin, Vol. 15 1979 pp 2-3.
21. FOLEY, R.T., "Localized Corrosion of Aluminum Alloys a Review", Corrosion, 42, Mayo, (1986) p 277-278.

22. NISANCIOGLU, K. and HOLTAN, H. "The Protection Potential of Aluminum", Corrosion Science, 18, 1978, p 1011-1023.
23. FOROULIS, Z.A., "On the significance of the critical potential of pitting of aluminum chloride solutions", Proceedings of the fifth International Congress of Metallic Corrosion, Tokio, Japón, Mayo, NACE, 1972.
24. YOUNG, R.M.K and CLYNE, T.W., "An Al-Fe Intermetallic Phase During Controlled Solidification". Scripta Metallurgical, Vol. 15, 1981, pp 1211-1216.
25. ALVAREZ Alejandro, RÉQUIZ Roberto y LIRA-OLIVARES Joaquin. "La corrosión atmosférica y su relación con el mantenimiento anticorrosivo en aleaciones de aluminio aeronáutico 2024-T3 y 7075-T6" Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales Volumen 10, 1990, p 59-61.
26. J.GLYNN HENRY y W.GRY HEINKE. "Ingeniería Ambiental" Segunda Edición, Prentice Hall. Mexico 1999, pp
27. GODARD, H. The Corrosion of Light Metals, J. Wiley, N. York, 1967, p 21.
28. VAN LANCKER, M. "Metallurgy of Aluminum Alloys" Chapman and Hall Ltd., London, 1967, Cap. 14, p. 364-412.
29. GAUL, R. "Corrosion of Aluminum Alloys", Ed Philip D. Harvey, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1979, p 14.
30. Norma ASTM E 92 - 72 Vickers Hardness of Metallic Materials.
31. WHITENBERGER D; JONES W., "Handbook Heat Treating", ASM International June 1994, Volumen 4, p 871.

32. Norma ASTM E 112 – 81 Estimating the Average Grain Size of Metals.
33. Norma ASTM G 34 – 72 Exfoliation Corrosion Susceptibility in 7XXX Series Copper-Containing Aluminum Alloys.
34. Norma ASTM G 5 - 71 Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
35. I.BALDUCCI, M.C. PEREIRA, C.A.M. DUTRA, E.N. CODARO, R.Z.NAZAKATO. “Estudo Corrosao de Ligas 7XXX-T7 em Meio Salino”, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales Volumen 21, 2001, p 25-29.
36. DAVID W. HOEPPNER, V.HOEPPNER. “Corrosion and Corrosion Fatigue Predictive Modeling”, NCI Information Systems Inc, 1998, p 6-8.
37. PYUN, S.MOON, S.H AHN, SS- KIM. “Effects of Cl^- , NO_3^- and SO_4 ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution”, Corrosion Science, 41, 1999, p 653-667.

VIII.- Anexos

Anexo 1 Datos de curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl y H₂SO₄

Data de Curvas Potenciodinámica en NaCl al 3,5%				
Potencial E(V)	Densidad de Corriente (μA/cm ²)			
	MO	PS-60	PS-26	PS-19
-1,310	130	230	140	140
-1,280	90	230	80	90
-1,250	80	90	70	60
-1,220	70	50	60	30
-1,190	60	30	50	1
-1,160	40	1	30	10
-1,130	1	10	1	10
-1,100	10	10	10	10
-1,070	10	10	10	10
-1,040	10	10	10	10
-1,010	10	10	10	10
-0,980	10	10	10	10
-0,950	10	10	10	10
-0,920	10	10	10	20
-0,890	10	10	20	450
-0,860	10	30	820	6890
-0,830	10	480	2140	12580
-0,800	10	5160	10710	17850
-0,770	20	10520	17040	22340
-0,740	3300	15090	22170	28290
-0,710	5170	20120	28390	34500
-0,680	7710	24840	32630	39620
-0,650	11030	29490	38280	44850
-0,620	14480	33200	43250	50410
-0,590	17580	33390	48470	55940
-0,560	21120	43100	53500	62040
-0,530	24850	46620	58960	66490
-0,500	26870	50340	63660	71800
-0,470	4140	53590	68960	77030
-0,440	4000	57250	73990	82200
-0,410	3910	60430	79530	87430
-0,380	4580	66970	83310	92840
-0,350	4900	68250	89820	97900
-0,320	4930	70800	94600	103280
-0,290	5050	77860	99960	108590
-0,260	5970	82520	104840	113440
-0,230	5720	85870	109100	118470
-0,200	6030	89140	113680	124390
-0,170	5870	93680	119370	129590
-0,140	6150	95890	123460	133610
-0,110	6430	99900	129410	139200
-0,080	5690	103300	133600	144420
-0,050	6230	106930	138080	149300
-0,020	6950	110410	142800	154200
0,010	6740	113950	146740	159030

Data de Curvas Potenciodinámica en H ₂ SO ₄ al 10%				
Potencial E(V)	Densidad de Corriente (μA/cm ²)			
	MO	PA-60	PA-26	PA-19
-1,310	181460	181170	186590	225670
-1,280	157330	157550	155310	194630
-1,250	134380	137080	126080	167050
-1,220	115020	115810	101850	134230
-1,190	95410	96400	80080	120480
-1,160	78580	80130	63120	98960
-1,130	62950	64850	47380	80500
-1,100	50840	53060	35330	64350
-1,070	39600	39960	26590	51640
-1,040	29340	30750	19930	39410
-1,010	21500	22300	14700	30710
-0,980	15450	15850	10330	22320
-0,950	11130	10850	6870	15660
-0,920	8390	7570	5310	11070
-0,890	5440	5260	4300	7410
-0,860	3300	3200	2910	4470
-0,830	1840	1820	1660	2460
-0,800	910	970	820	1320
-0,770	450	490	390	640
-0,740	180	210	140	280
-0,710	10	60	10	70
-0,680	40	10	60	10
-0,650	90	80	110	110
-0,620	100	110	140	140
-0,590	120	130	160	180
-0,560	130	150	170	210
-0,530	150	160	200	230
-0,500	160	170	210	260
-0,470	170	190	240	290
-0,440	190	200	270	320
-0,410	210	220	280	340
-0,380	220	230	290	350
-0,350	230	250	300	390
-0,320	260	260	320	420
-0,290	270	280	350	460
-0,260	290	300	370	500
-0,230	300	310	390	540
-0,200	300	350	420	580
-0,170	320	350	430	610
-0,140	330	360	440	650
-0,110	330	380	460	680
-0,080	340	370	480	710
-0,050	350	380	480	750
-0,020	360	390	490	770
0,010	380	400	510	800

0,040	7320	117780	151880	164140
0,070	7600	121040	157190	168580
0,100	8080	124850	161560	173680
0,130	8100	129740	166990	178870
0,160	8900	133180	171820	183740
0,190	8840	135280	176420	188980
0,220	9160	139550	181720	193670
0,250	9720	143600	186510	198280
0,280	10030	145820	191250	203190
0,310	10370	148090	195530	207770

0,040	390	420	530	830
0,070	410	440	560	860
0,100	420	450	580	890
0,130	440	480	600	920
0,160	450	490	620	950
0,190	470	510	650	980
0,220	490	520	670	1010
0,250	500	540	690	1040
0,280	520	550	720	1060
0,310	530	570	740	1090