

TI-1996/15

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES**

---



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314278925

---

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO  
DE CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE  
ALUMINIO-LITIO DE INTERÉS AEROESPACIAL**

---

TESIS DOCTORAL

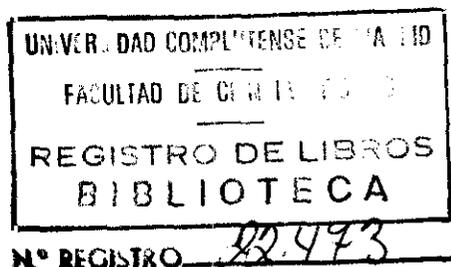
ANA CONDE DEL CAMPO

DIRECTOR: DR. JUAN J. DE DAMBORENEA GONZÁLEZ

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS (CENIM / CSIC)

DEPARTAMENTO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN

MADRID, 1996



616167521  
i 25192759

## ÍNDICE GENERAL

<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>11</b>
<b>1.1.— Importancia de las aleaciones de aluminio-litio en la industria aeroespacial .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2.— Influencia de la corrosión en la industria aeronáutica .....</b>	<b>16</b>
A) DISEÑO DEL AVIÓN Y DE SUS COMPONENTES .....	17
B) CONTROL DEL PROCESO DE FABRICACIÓN .....	17
C) CONDICIONES DE TRABAJO .....	17
<b>1.3.— Aleaciones de Aluminio utilizadas en la industria aeroespacial ...</b>	<b>18</b>
1.3.1.— Descripción general y propiedades .....	18
1.3.1.1.— Comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Aluminio .....	19
A/ CORROSIÓN GENERALIZADA .....	21
B/ CORROSIÓN LOCALIZADA .....	21
Corrosión por picaduras .....	21
Corrosión Intergranular .....	22
Corrosión por Exfoliación .....	23
C/ CORROSIÓN GALVÁNICA .....	24
1.3.2.— Evolución según los elementos aleantes y los tratamientos térmicos .....	25
1.3.2.1.— Aleantes .....	25
1.3.2.2.— Tratamientos térmicos .....	27
A) TRATAMIENTO DE SOLUCIÓN O SOLUBILIZACIÓN .....	27
B) TEMPLE .....	29
C) TRATAMIENTO TÉRMICO DE PRECIPITACIÓN O ENVEJECIMIENTO .....	29
D) TRATAMIENTO TERMOMECÁNICO .....	33
1.3.2.3.— Serie 2xxx y 7xxx: aleaciones 2024 y 7075 .....	35
SERIE 2XXX .....	35
SERIE 7XXX .....	39
1.3.2.4.— La nueva generación de aleaciones Al-Li: descripción y tipos .....	43
1.3.2.4.1.— ALEACIONES 2090 Y 2091 .....	48

1.3.2.4.2— NUEVA ALEACIONES DE Al-Li .....	54
Aleación 8090 .....	54
a) Proceso de la solidificación .....	57
b) Efecto de los tratamientos termomecánicos en la microestructura y las propiedades de la aleación .....	59
<b>1.4.— Comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Aluminio-Litio .....</b>	<b>61</b>
<b>1.5.— Importancia de la CBT de las aleaciones de Al-Li en la industria aeroespacial .....</b>	<b>66</b>
1.5.1.— Definición de la CBT .....	66
1.5.1. 1— Susceptibilidad a la CBT de las aleaciones de aluminio .....	66
1.5.2.— Mecanismos de la CBT .....	69
1.5.2.1.— Mecanismo de disolución anódica .....	69
1.5.2.2. — Mecanismo de clivaje inducido .....	70
1.5.2.3.— Mecanismo de fragilización por hidrógeno .....	71
1.5.2.4— Mecanismo de movilidad superficial .....	73
1.5.3.— Ensayos y tipos de soluciones .....	73
1.5.3.1— Tipos de ensayos .....	73
1.5.3.2.— Soluciones empleadas .....	76
<b>1.6.— Métodos de estudio de los procesos de corrosión de las aleaciones de Al.....</b>	<b>77</b>
1.6.1.— Ensayos naturales y acelerados .....	77
1.6.2.— Ensayos electroquímicos: impedancia .....	80
<b>CAPÍTULO II: OBJETIVOS .....</b>	<b>91</b>
<b>CAPÍTULO III: DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL .....</b>	<b>95</b>
<b>3.1.— El material .....</b>	<b>97</b>
<b>3.2.— Soluciones empleadas .....</b>	<b>100</b>

---

A/ SOLUCIÓN EXCO .....	100
B/ SOLUCIÓN INCO .....	100
C/ SOLUCIÓN DE NaCl 0.06 M .....	101
<b>3.3.— Ensayos electroquímicos: espectroscopía de impedancia .....</b>	<b>101</b>
A.— MEDIDAS DE IMPEDANCIA .....	102
<b>3.4.— Corrosión Bajo Tensión (CBT) .....</b>	<b>104</b>
<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>107</b>
<b>4.1.— Ensayos de corrosión bajo tensión .....</b>	<b>109</b>
4.1.1.— Ensayos realizados al aire .....	109
4.1.2.— Ensayos realizados en el medio agresivo .....	113
4.1.2.1.— Velocidad de deformación rápida $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .....	114
4.1.2.2.— Velocidad de deformación media $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .....	120
4.1.2.3.— Velocidad de deformación lenta $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ .....	128
4.1.2.4.— Mecanismo de la CBT .....	132
4.1.3.— Ensayos en alta temperatura .....	138
<b>4.2.— Ensayos de susceptibilidad a la exfoliación .....</b>	<b>145</b>
4.2.1.— Tipo de ataque .....	145
4.2.2.— Resultados electroquímicos .....	150
<b>4.3.— Ensayos de susceptibilidad a la corrosión intergranular .....</b>	<b>165</b>
4.3.1.— Tipo de ataque .....	165
4.3.2.— Ensayos electroquímicos .....	168
<b>4.4.— Ensayos en solución NaCl 0.06 M .....</b>	<b>178</b>
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES .....</b>	<b>187</b>
<b>CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>191</b>

---



**CAPÍTULO I**  
**INTRODUCCIÓN**



## **1.1.— IMPORTANCIA DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO-LITIO EN LA INDUSTRIA AEROESPACIAL**

La utilización del aluminio y sus aleaciones ocupa desde hace más de un cuarto de siglo un lugar destacado en la industria del transporte y la automoción<sup>1</sup>. A principios de los 80 se pensó que la irrupción de nuevos materiales compuestos metálicos y/o cerámicos podría ser el punto final de la expansión del aluminio. Sin embargo, en los últimos años estamos asistiendo a un progresivo incremento tanto en el empleo de este tipo de aleaciones como en la búsqueda de otras nuevas con mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

En general, las necesidades específicas de la industria de automoción —y muy particularmente la aeronáutica— requieren de materiales con unas características muy especiales. Pensemos en los nuevos retos de la industria aeroespacial, y especialmente en el desarrollo de los futuros aviones hipersónicos. Esta nueva situación demanda un rápido avance en el campo de los materiales estructurales. Los proyectos HERMES, Sänger o NASP (National Aerospace Plane) para conseguir aviones capaces de ir de Nueva York a Tokio en dos o tres horas llevan a la industria aeroespacial a un nivel distinto al actual. En todos los casos, y junto con las propiedades lógicas de resistencia que se solicitan para materiales de este tipo, se debe investigar sobre materiales con estabilidad a alta temperatura (alrededor de 150° C), propiedades termo-ópticas; estabilidad con respecto al oxígeno atómico, la radiación ultravioleta y al bombardeo electrón/protón, tolerancia al daño, buena resistencia a la corrosión, precio competitivo y facilidad en su procesado y manufacturado<sup>2</sup>.

Una característica específica de la industria aeroespacial, que la diferencia de la del transporte en general, deriva del hecho de que las aeronaves son los únicos medios de transporte que operan en el aire. Dos necesidades inmediatas derivan de ello. En primer lugar, la construcción de este tipo de ingenios requiere de un material con baja densidad para conseguir un mínimo peso. En segundo lugar, se precisa de una elevada resistencia mecánica y a la corrosión, puesto que están sometidos a grandes esfuerzos y a distribuciones de cargas complejas en momentos clave —como aterrizajes y despegues— junto a ambientes muy agresivos (salinidad, humedad, temperatura...). En la figura 1 se pueden apreciar las características requeridas para la fabricación de cada uno de los distintos elementos de un avión.

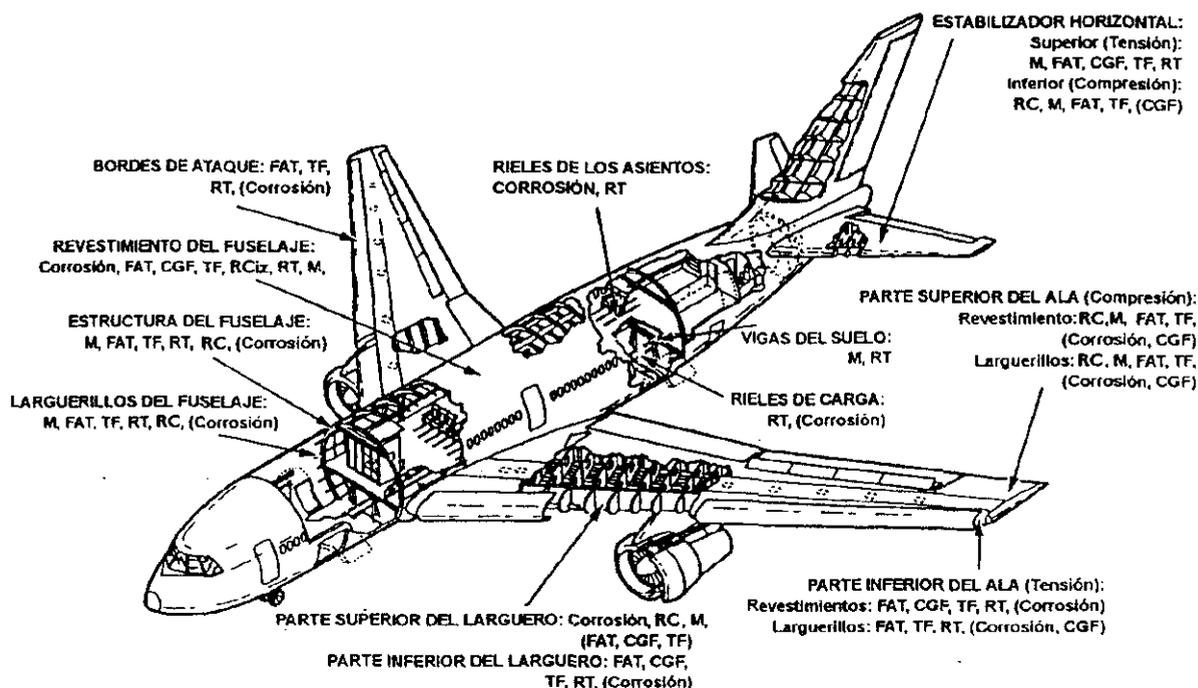


Figura 1: Propiedades requeridas por el material en la industria aeronáutica: Corrosión; RC = Resistencia a la compresión; M= Módulo; FAT= Fatiga; ()= Importantes, pero no críticas, necesidades de diseño; CGF= Crecimiento de Grieta por Fatiga; TF= Tenacidad a la Fractura; RCiz.= Resistencia al cizallamiento; RT= Resistencia a la Tracción.

Gracias a la baja densidad de las aleaciones de aluminio se pueden fabricar vehículos más ligeros, lo que lleva aparejado una serie de ventajas adicionales. Por ejemplo, la reducción de peso supone, a fin de cuentas, reducir el consumo de carburantes, más incluso que el propio diseño aerodinámico, que sólo es una variable real a elevadas velocidades. Esta característica es doblemente apreciada ya que los gases de los motores de combustión suponen el 20% de la cantidad total de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera. En consonancia con estas consideraciones medioambientales *no debemos olvidar que el aluminio es un material altamente reciclable. Sólo se necesita el 5% de la energía primaria utilizada en su obtención para su reciclado, lo que supone que el 95% de dicha energía permanece almacenada en el propio material.* Sus principales desventajas derivan de tener un módulo de Young muy bajo (1/3 con respecto al acero), así como un menor grado de ductilidad respecto a otros materiales de uso estructural. Sin embargo, ambos inconvenientes se pueden solventar gracias a otra de sus propiedades: la facilidad con que se alea con otros elementos en distintas proporciones, lo que permite obtener materiales con la suficiente resistencia mecánica.

El desarrollo de las aleaciones de Al-Li comenzó en Alemania en la década de los 20 mediante la adición de pequeñas cantidades de litio con el fin de aumentar la resistencia mecánica

de las existentes con contenidos de Cu, Ni, y Zn. Estas aleaciones se conocieron con el nombre de Scleron. Por aquellos años, se estudiaron también aleaciones con contenidos de Li de hasta un 2%. Sin embargo, cómo en esos momentos estaban en auge las aleaciones denominadas Duraluminios, Al-Cu-Mg, las aleaciones con litio quedaron relegadas.

Tres décadas más tarde, en EEUU, se volvieron a descubrir las ventajas del Litio como aleante del aluminio y los científicos de Alcoa desarrollaron la aleación 2020 Al-Cu-Li de alta resistencia con un contenido de Li de 1.3%. Esta nueva aleación resultaba al principio comparable a la 7075 Al-Zn-Mg-Cu de amplia utilización en la aeronáutica. Así, en 1958, superadas las dificultades de la alta reactividad del Li con el oxígeno, quince compañías aéreas de EEUU ensayaron el nuevo material. Los problemas de baja ductilidad y poca tenacidad a la fractura en su estado de máxima resistencia hicieron que no cumpliera los requisitos mínimos de tolerancia frente al daño. Esta limitaciones, junto con problemas de producción condujeron a desechar la aleación desde el punto de vista comercial, después de que fracasaran los intentos para mejorarlas. Por la misma época se desarrolló en la antigua URSS la aleación de base aluminio denominada VAD23, de composición parecida a la 2020, además de aleaciones ternarias 01420 (Al-Li-Mg) con contenidos de Li comprendidos entre 1.5 y 2.6%. También, se investigó la influencia del litio sobre las propiedades de las aleaciones Al-Zn-Mg. Al igual que ocurriera en EEUU, estos estudios tampoco prosperaron.

Desde 1973, el rápido aumento del precio del combustible aceleró las investigaciones para desarrollar aviones más eficientes. Puesto que uno de los caminos para conseguir esta eficiencia es reducir el peso de los aparatos, es decir, reducir la densidad, aumentar el módulo elástico y la resistencia mecánica de los materiales utilizados, se renovó el interés por las aleaciones de aluminio-litio, al mismo tiempo que se desarrollaban nuevos materiales no metálicos de fibra de carbono.

Desde hace veinte años, estimulados por la industria aeroespacial, los científicos vienen dirigiendo sus esfuerzos hacia la obtención de aleaciones de aluminio de menor densidad y mayor resistencia mecánica. Éstos, dieron como resultado en 1983 la aleación DTD XXXA (Al-Li-Cu-Mg-Zr) de Alcan Internacional, primera aleación de Al-Li de esta nueva etapa con propiedades mecánicas comparables a la 2024 (Al-Cu-Mg).

A finales de la década de los 80 y principios de los 90 resurgieron con nuevo empuje las aleaciones de aluminio-litio, debido a la necesidad de reducir la densidad de los materiales estructurales que —como se acaba de apuntar— es el factor clave a la hora de diseñar la aeronave.

Estas aleaciones presentarían como ventaja adicional el que su proceso de fabricación fuera prácticamente el mismo que el de las aleaciones convencionales hasta ahora empleadas, por lo que podrían ser fabricadas con la misma infraestructura existente hasta el momento. Ésto evitaría inversiones adicionales en las plantas de obtención del lingote y chapa, lo que permitiría una

sustitución directa de las viejas aleaciones por otras nuevas, de propiedades superiores a las que hasta ahora se venían fabricando. Esta situación las convertía, además, en un serio competidor de las fibras de carbono, puesto que un cambio en el material empleado lleva consigo importantes cambios en los modos de fabricación.

De esta manera, a mediados de los años 80 irrumpieron en el mercado las primeras aleaciones de Al-Li, 2090, 2091, 8090 (1984-1987). Aunque la sustitución de unas aleaciones por otras no se ha podido realizar de manera tan directa como se había pensado en un principio, han conseguido hacerse un sitio importante en programas de investigación y en una gran cantidad de aplicaciones (fabricación de estructuras tanto de tipo primario como secundario). Esta nueva generación de aleaciones de base aluminio presentan, en comparación con las aleaciones convencionales, una disminución en el valor de la densidad entre 8-12%, y un aumento del 10% en su módulo elástico, sin degradar ninguna de sus propiedades restantes. Sólo el ahorro económico en combustible derivado de ello haría rentable la sustitución de las aleaciones actuales por las nuevas de Al-Li. Se calcula que en un avión de 220 pasajeros, por cada tonelada de peso ahorrada se necesitan 80 Kg. menos de fuel en cada vuelo. Teniendo en cuenta que el número de vuelos medios de cada aparato es de 1000 por año, obtendríamos un ahorro anual de 80 toneladas de combustible por avión y año, que suponen unos 24.000 dólares USA (a 90 centavos el galón). Además, esta reducción en la densidad no sólo consigue ahorrar combustible para mover cada Kg. de exceso de carga, sino que permite disminuir el peso en vacío del aparato (MWE, Manufacture Weight Empty), y como consecuencia, reducir el peso límite para el despegue (MTOW, Maximun Take-Off Weight) y la potencia necesaria para desplazarlo. Traducido en cifras equivale a decir que si se reducen 5 Tm. de MWE en un diseño inicial de 200 toneladas de MTOW podemos reducir dicho MTOW en 9 toneladas y el empuje del motor disminuirá también en un 4.5%<sup>3</sup>. A pesar de que el equipamiento básico para su fabricación era el mismo que el utilizado en el procesamiento de las aleaciones convencionales, la fabricación de este tipo resulta tres o cuatro veces más cara, como consecuencia del elevado coste del Li y de las necesidades concretas derivadas de su manipulación. La alta reactividad del Li hace necesario:

- trabajar con refractarios especiales durante la colada, puesto que le Li ataca a los convencionales;
- desescoriar en atmósferas inertes o con fundentes superficiales antes de añadir el Li a la aleación para evitar reacciones, problemas de oxidación superficial y vaciado del mismo;
- emplear un sistema adecuado para el reciclado del Li, dado su elevado coste.

Por todo ello, la implantación de estas aleaciones ha sufrido un cierto retraso con respecto a las expectativas inicialmente previstas.

Un ejemplo muy importante de la aplicación de las aleaciones Al-Li, lo constituye el fuselaje del avión<sup>4</sup>. En un principio se pensó en los composites de carbono como el material idóneo para su fabricación, debido a la posibilidad que éstos tienen de ser fabricados con direcciones reforzadas para soportar grandes cargas. Sin embargo, las grandes tensiones (pandeo, torsión) a que éste se encuentra sometido en las distintas fases del vuelo, la compleja distribución de las mismas y la existencia de huecos y orificios destinados a ventanillas, entrada de combustible, etc., complican mucho su fabricación en fibra de carbono. Por otra parte, no hay que olvidar que estos aparatos están destinados al transporte de pasajeros y, por tanto, la seguridad es un factor clave que ha llevado a evitar las fibras de carbono en aviones civiles, ya que al romperse se astillan, lo que supone un riesgo añadido para los pasajeros en caso de accidente. Además, éste tipo de rotura imposibilita prácticamente su reparación posterior.

En la actualidad existen distintas piezas susceptibles de fabricarse con aleaciones de Al-Li como bordes de ataque, cubiertas de acceso, rieles de los asientos y revestimientos de las alas.

Como se desprende de lo anteriormente expuesto, el terreno para la investigación y el desarrollo en el campo de las aleaciones ligeras (especialmente en las de Al-Li) se encuentra en expansión. En la actualidad dentro de la aviación civil existen diferentes líneas de investigación encaminadas a ampliar el campo de utilización de las aleaciones de aluminio-litio, entre las que destacamos:

- Fabricación de partes no críticas, como estantes de equipamiento, soportes de refuerzo.
- Fabricación de estructuras críticas y no-críticas en condiciones de fatiga.
- Desarrollo de nuevas aleaciones de aluminio para uso a temperaturas elevadas que permitan la estabilidad microestructural después de 10.000 horas a 150° C.
- Desarrollo de nuevas aleaciones de aluminio-litio de alta resistencia.

Dentro de esta última línea es en la que se inserta este trabajo. Financiado por la Unión Europea a través del programa BRITE-EURAM, la investigación aquí presentada forma parte de un trabajo más amplio que trata de evaluar en profundidad las características anticorrosivas de la aleación 8090 en distintos ambientes para referencia en un futuro desarrollo. El consorcio formado por Westland Helicopters, Defence Research Agency/Aerospace Division, Hoogovens, British Aluminium, British Aerospace, Aerospaiale, Otto Fuchs Metallwerke, NCSR Demokritos y el CE-NIM trabaja sobre nuevos materiales que permitan una reducción significativa en la densidad (10%), así como en un aumento de resistencia en comparación con las aleaciones de la serie 7XXX sin merma de sus características anticorrosivas.

## 1.2.— INFLUENCIA DE LA CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

La importancia de los procesos de corrosión dentro de la industria aeronáutica adquirió especial relevancia en abril de 1988 tras la investigación realizada después de un accidente ocurrido en un Boeign 737 de las líneas aéreas Americanas Aloha. Esta investigación reveló la existencia de una gran grieta en una de las juntas de las chapas del fuselaje con signos de corrosión muy importantes. Tras el accidente se comprobó que las juntas de las chapas del fuselaje no estaban protegidas de la humedad en la parte interior del avión. Al ser alcanzadas por la humedad, se provocó una disminución en la capacidad de soporte de carga, multiplicándose los puntos en los que se podía producir un agrietamiento por corrosión-fatiga, fundamentalmente en los orificios de enganche de unas chapas con otras<sup>5</sup>. Como resultado de este trágico suceso se aprendió que únicamente los adhesivos curados a alta temperatura deben ser utilizados en la unión de componentes estructurales.

La corrosión afecta a la integridad estructural de un avión de tres formas diferentes. Primero, el proceso de corrosión tienen un efecto directo en las estructuras aeronáuticas como consecuencia de la pérdida de metal que lleva asociado un empobrecimiento de las propiedades mecánicas del material (resistencia, tenacidad a la fractura)<sup>6,7</sup>. Segundo, el proceso de corrosión puede actuar conjuntamente con un proceso de carga que origina la formación de grietas, poniéndose de manifiesto un proceso de corrosión bajo tensión o de corrosión-fatiga. Tercero, la existencia de corrosión localizada actúa como concentrador de tensiones que facilitan el agrietamiento posterior cuando es sometido a carga.

El proceso de corrosión se manifiesta de diferentes formas. Posteriormente se explicarán con más detalle los distintos tipos de corrosión que sufren las aleaciones de aluminio. De manera general, puede decirse que las picaduras y la disolución intergranular son las formas más comunes de ataque en las aleaciones de las series 2xxx y 7xxx, ampliamente utilizadas en aviación. Estas formas de corrosión no son solo dañinas por sí mismas, sino por que en muchos casos, y como se acaba de explicar, estos ataques actúan como puntos de nucleación de microgrietas, que son centros de acumulación de tensiones para los procesos de corrosión bajo tensión y para los de fatiga. Otra forma muy común de corrosión es la exfoliación, observada en aleaciones aluminio-litio del tipo 8090, que consiste en un ataque intergranular del metal en las fronteras de grano.

Cabe destacar un tipo de corrosión que aparece cuando se ponen en contacto directo dos metales diferentes con distintos potenciales electroquímicos. A este tipo se le denomina corrosión galvánica y se previene aislando una material de otro.

El tipo de ataque experimentado en un proceso de corrosión depende del tipo de aleación, del tratamiento térmico o microestructura y de la orientación de sus granos.

La mejor manera de controlar el proceso de corrosión es conocer las causas que lo originan y tratar de evitarlas en mayor medida. En la industria aeronáutica existen una serie de puntos que deben tenerse muy en cuenta para evitar la corrosión prematura de las piezas estructurales de una nave:

#### A) DISEÑO DEL AVIÓN Y DE SUS COMPONENTES

Para evitar fallos por corrosión es tan importante la elección de un material, con buen comportamiento frente a la corrosión y buenas propiedades mecánicas, como la existencia de un diseño que evite riesgos innecesarios. Estos diseños deben controlar el acabado, la forma en que las diferentes partes son ensambladas y cuidar especialmente las uniones entre metales distintos. Un diseño mal realizado que permita la existencia de resquicios donde pueda acumularse la humedad acelerará la degradación de un sistema de protección. Recientemente se han comenzado a utilizar orificios de drenaje y compuestos que sellan las juntas, que frenan el avance de la humedad y de los agentes agresivos. En los últimos años se han empleado dichos selladores en el ensamblaje final de muchos de los componentes aeronáuticos: mamparas de presión, corona de fuselaje, cabina de presurizado, lavabos, cocina y pozo de tren de aterrizaje.

#### B) CONTROL DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

Es muy importante tener un control del proceso de montaje y acabado para evitar procesos de corrosión prematuros en partes de la estructura. Especial cuidado requiere el proceso de ensamblaje de las piezas con superficies tratadas para evitar su deterioro por arañazos y raspaduras que pudieran reducir su vida en servicio.

#### C) CONDICIONES DE TRABAJO

Pueden ser un factor clave en el proceso de corrosión. Los diferentes ambientes en los que puede operar un avión —marino, tropical (alta humedad), etc— pueden ser muy agresivos y provocar un deterioro rápido del material que lo constituye por lo que se hace necesario un programa de mantenimiento adecuado. Además, el exterior del mismo puede sufrir arañazos, desgastarse y envejecer, de manera que su protección frente a un proceso de corrosión disminuye como consecuencia de este deterioro.

## **1.3.— ALEACIONES DE ALUMINIO UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA AEROESPACIAL**

### **1.3.1.— Descripción general y propiedades**

El aluminio es uno de los elementos más abundantes de la naturaleza. Se consiguió sintetizar a finales del siglo XIX. Con sólo cien años de vida se han logrado aprovechar rápidamente sus propiedades, adaptándolo a muy variadas aplicaciones debido fundamentalmente a:

- Una baja densidad, bastante inferior a la de los metales más utilizados: Al, 2.7 g/cm<sup>3</sup>; Cu, 8.93 g/cm<sup>3</sup>; acero, 7.83 g/cm<sup>3</sup>; Ti, 11.85 g/cm<sup>3</sup>;
- No es ferromagnético.
- Posee muy buena conductividad térmica (un 50% o 60% respecto al Cu).
- Presenta una excelente conductividad eléctrica, aproximadamente el doble que el Cu en peso equivalente.
- Tiene una buena resistencia a la corrosión en la mayoría de los medios, incluyendo baños salinos y sistemas químicos de diferente agresividad.
- Se alea fácilmente con otros elementos.

El aluminio y sus aleaciones se encuentran recubiertos por una delgada película de óxido superficial compuesta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> —que se describirá más adelante— de carácter protector, formada inmediatamente después de que éste haya sido expuesto al aire. Las propiedades de esta película dependen del medio ambiente en que se forme: a bajas temperatura esta capa disminuye la cantidad de oxígeno que difunde hacia el interior del material, porque aunque inicialmente la oxidación se produzca muy rápidamente luego la delgada capa de óxido lo impermeabiliza, minimizando la velocidad de oxidación; a elevadas temperaturas y en presencia de aire la velocidad de oxidación tienen un carácter parabólico o es una combinación parabólico-logarítmica, resultado de la formación de un óxido más poroso.

Otra de las ventajas que presenta el aluminio y sus aleaciones son la variedad de productos que con él se pueden fabricar, y el amplio espectro de aplicaciones para las cuales es apto. Algunas de las formas en que se puede presentar son:

- Laminados en chapas, planchas y hojas;
- Barras, hilos, productos con forma de tubos;
- Extrusión con diferentes formas y forjados.

Existen más de trescientas aleaciones registradas y otras —en la actualidad— están siendo desarrolladas, destinadas a nuevas aplicaciones o a sustituir las existentes. Las aleaciones se agrupan en series diferentes designadas mediante un sistema de cuatro dígitos <sup>8</sup>. En la tabla se observa la designación de las distintas series en que se agrupan las distintas aleaciones de aluminio según el aleante mayoritario de su composición:

Al, $\geq 99,00\%$ .....	1xxx
Cu .....	2xxx
Mn .....	3xxx
Si .....	4xxx
Mg .....	5xxx
Mg y Si .....	6xxx
Zn .....	7xxx
Otros .....	8xxx

Tabla I

Cuando la cantidad de aleantes es grande se agrupan de acuerdo al siguiente orden: cobre, manganeso, silicio, magnesio, cinc, otros. En las aleaciones de la serie 6xxx, las proporciones de Mg y Si son las necesarias para formar silicato de magnesio ( $Mg_2Si$ ).

### 1. 3. 1. 1.— Comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Aluminio

La corrosión se define como el deterioro de un material por efecto del medio que le rodea, debido a que todo sistema químico tiene tendencia a adquirir un estado de equilibrio estable. La alta resistencia a la corrosión del aluminio y sus aleaciones se debe —como hemos adelantado— a la formación de una película de óxido altamente protectora que se genera cuando éste se pone en contacto con el aire. Cuando dicha capa se daña por la acción de un ambiente agresivo se regenera de forma casi inmediata en una amplia variedad de medios.

Algunos autores <sup>9, 10</sup> indican que el primer compuesto formado es el hidróxido de aluminio que se hidrata con el tiempo, dando lugar a un óxido hidratado o mezcla de distintos óxidos. Esta película tiene un espesor aproximado de 40 a 50 Å, dependiendo del pH y de la temperatura del medio en que se haya formado y está constituida por dos capas: una interior en contacto con el metal formada de alúmina ( $Al_2O_3$ ) de espesor 20-30 Å; y otra exterior formada por la reacción de la capa interna con el medio y constituida por dos óxidos de aluminio hidratados: boehmita e hidrargelita.

La estabilidad de la película de óxido está definida en los diagramas de Pourbaix <sup>11</sup> (figura 2). En ellos, se observa el rango de pH de corrosión, inmunidad y pasivación de los óxidos en

condiciones acuosas y en ausencia de formas solubles complejas o sales insolubles, siendo la hidrargelita el óxido más estable con un rango de pasivación mayor.

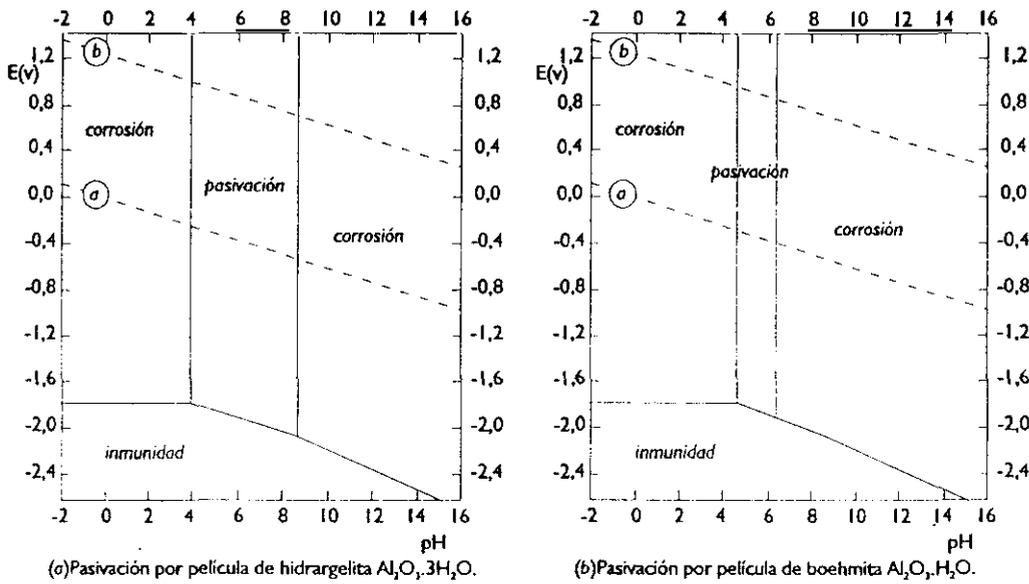


Figura 2: Diagrama de Pourbaix.

La mayor parte de los metales y aleaciones son termodinámicamente inestables por lo que tienden espontáneamente a estados menos energéticos y se oxidan. Existen distintos tipos de factores que influyen y aceleran el proceso de oxidación:

— Factores ambientales:

- La naturaleza del medio;
- La concentración de los agentes agresivos en la solución: cloruros, sulfatos;
- El oxígeno;
- El pH

— Factores metalúrgicos:

- La composición de las aleaciones, ya que algunos elementos aleantes que permiten mejorar las propiedades mecánicas pueden empeorar su comportamiento frente a la corrosión. Las impurezas son un ejemplo claro de este efecto;
- Los procesos de fabricación;
- El tratamiento térmico que provoca el cambio en la morfología y estructura de los precipitados.

— Factores ligados a las condiciones de trabajo de la aleación:

- La temperatura;

- Las tensiones mecánicas, que pueden ocasionar la corrosión bajo tensión (CBT);
- El estado superficial, ya que la corrosión actúa preferentemente en zonas defectuosas: fisuras, rayas, bandas vacías de aleantes, zonas porosas;
- Uniones imperfectas, juntas o resquicios que constituyen lugares de riesgo donde aparece la corrosión;
- El contacto con otros metales de diferente potencial electroquímico que originan pares galvánicos.

Cuando un metal se expone a la acción de un medio agresivo y se corroe puede manifestar distintos tipos de ataque: generalizado, donde la pérdida de material se extiende a toda la superficie por igual; y localizado, que se inicia en puntos preferentes de la superficie como consecuencia de la aparición de una pila local.

#### A/ Corrosión Generalizada

Produce una pérdida uniforme y regular de toda la superficie del metal. En el aluminio y sus aleaciones se produce en medios con pH extremos donde la solubilidad de la película de óxido protectora es máxima.

#### B/ Corrosión Localizada

Dentro de los procesos de corrosión localizada se pueden distinguir tres tipos con características diferentes:

##### *Corrosión por picaduras*

Es el proceso de corrosión más común que experimentan las aleaciones de aluminio, particularmente en soluciones que contienen iones Cl<sup>-</sup>. Aparece de forma inesperada debido a un efecto local en presencia de un electrólito, generalmente de naturaleza neutra. Se trata de una forma de corrosión muy localizada en los puntos en que la película de óxido presenta algún defecto como la disminución de su espesor, la rotura, la ausencia de película o la concentración localizada de elementos de la aleación.

Estas zonas defectuosas actúan como ánodos locales rodeados de un gran cátodo. En el ánodo se produce la disolución del metal con la formación de iones metálicos y el desprendimiento de electrones. Los iones metálicos reaccionan con el agua de la solución y forman un hidróxido. Como resultado de la hidrólisis del agua, además de la formación del hidróxido me-

tálico, se produce  $H^+$ . El hidrógeno monoatómico reacciona en el cátodo con los electrones procedentes de la disolución del metal (reducción del  $H^+$ ) originando el desprendimiento del hidrógeno ( $H_2$ ). En el interior de la picadura se produce una acidificación local del medio, resultado del desprendimiento de  $H^+$  que se produce al reaccionar los iones metálicos con el agua. Paralelamente, en el cátodo tiene lugar la reducción del oxígeno, al reaccionar éste con el agua y los electrones, lo que origina iones  $OH^-$ . Por tanto, en el borde de la picadura el pH se vuelve más alcalino, aunque las variaciones que se producen en dicha zona no son tan pronunciadas al estar el cátodo en contacto con el grueso de la solución. En el fondo de la picadura los productos de corrosión actúan como una barrera impidiendo el paso del oxígeno y frenando el crecimiento de la picadura. Sin embargo, su acceso continúa a través del cátodo que se encuentra en contacto con la solución y el aire, por lo que el tamaño de la boca de la picadura crece. En la figura 3 se describe el mecanismo de formación de picaduras y las reacciones que tienen lugar durante el proceso.

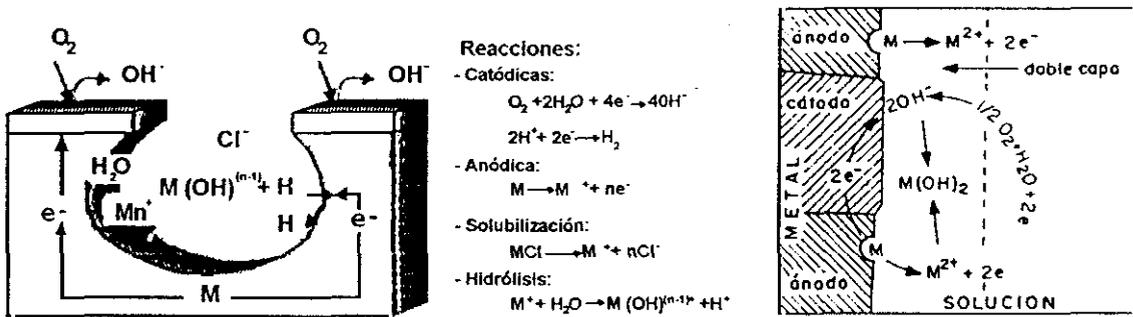


Figura 3: Mecanismo de formación de picadura.

Las aleaciones de la serie 2xxx experimentan éste tipo de ataque como consecuencia de la formación de precipitados ricos en Cu, de naturaleza catódica, que promueven la disolución de la matriz que los rodea debido a una diferencia de potencial entre ellos y las zonas adyacentes.

### Corrosión Intergranular

Este tipo de ataque se localiza en una zona situada por debajo de la superficie, en donde la corrosión avanza por caminos estrechos, preferiblemente a través de las fronteras de grano —figura 4—. Como en el caso anterior, este proceso consume muy poco metal, pudiendo pasar desapercibido bajo una inspección visual o en ensayos gravimétricos. El mecanismo que lo provoca es de tipo electroquímico, debido a la aparición de micropilas entre partículas de segunda fase situadas en las fronteras de grano y las zonas libres de precipitados adyacentes (Precipitate Free Zone, —PFZ—) de distintos potenciales. Los precipitados pue-

den ser de naturaleza anódica o catódica: los catódicos favorecen la disolución de las zonas libres de precipitados más próximas, y los anódicos se disuelven ellos mismos.

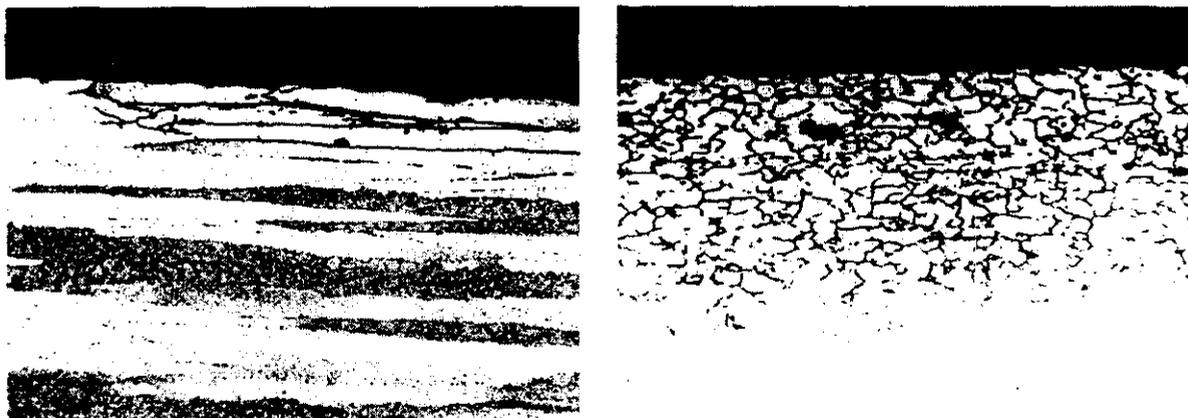


Figura 4: Ejemplo de ataque intergranular en granos alargados y equiaxiales.

El grado de susceptibilidad a la corrosión intergranular depende de la historia de la aleación, es decir, de su proceso de fabricación, de los tratamientos térmicos que determinan la distribución de los precipitados y de su microestructura. El ataque intergranular produce un empobrecimiento de las propiedades mecánicas, cuyas primeras manifestaciones son la pérdida de la elongación, la disminución del límite elástico y de la tensión de rotura. En la bibliografía se pueden encontrar ejemplos de las distintas aleaciones susceptibles a este tipo de ataque y de como puede ser evitado <sup>10, 12</sup>. Ejemplos de ellas son las aleaciones Al-Zn-Mg-Cu y Al-Cu-Mg en atmósferas muy contaminadas o marinas.

### *Corrosión por Exfoliación*

Se trata de una forma de ataque específica en productos con una estructura altamente direccional de granos muy alargados y estrechos. Discurre a través de las fronteras de grano y de forma paralela a la superficie del metal. Esta dirección de disolución preferente coincide con la de laminación o de extrusión del producto. La profundidad de la zona afectada por el ataque es menor comparada con su extensión en el resto de las direcciones. Los productos de corrosión formados durante el ataque se acumulan en el interior de las fronteras de grano y aumentan de tamaño, ejerciendo una presión sobre los granos más superficiales que acaba levantándolos, a semejanza de las páginas de un libro, como se aprecia en la figura 5. Cuando la exfoliación es muy severa provoca la pérdida de los granos más superficiales. A este fenómeno se le denomina delaminación.

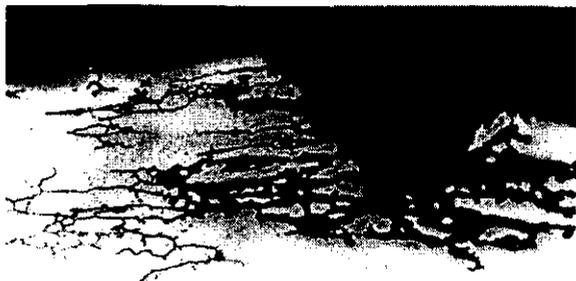


Figura 5: Ataque por exfoliación.

En atmósferas poco agresivas la exfoliación puede tardar años en manifestarse. Bell y col.<sup>13</sup> observaron que ésto sucedía en materiales extruidos, debido a la presencia de una banda próxima a la superficie con una estructura recristalizada con menor susceptibilidad a la exfoliación.

La exfoliación es muy común en las aleaciones Al-Cu-Mg tratadas térmicamente, aunque también se ha observado en Al-Mg, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Si.

### C/ Corrosión Galvánica

Es un proceso de corrosión ligado a las condiciones de utilización del material y se presenta cuando dos metales con potenciales distintos están en contacto directo o mediante piezas metálicas intermedias —tornillos, juntas—, y a su vez están sumergidos en un electrólito —humedad atmosférica, agua de mar, disoluciones diversas—.

Los principales factores que influyen en la corrosión galvánica son:

- La naturaleza del electrólito, su conductividad y composición, de la que dependerá la resistencia de la pila de corrosión y la intensidad de corrosión;
- Los fenómenos de polarización anódica o catódica;
- La relación entre la superficie anódica y catódica, siendo especialmente peligrosa la relación pequeña área anódica y gran superficie catódica.
- La naturaleza electroquímica de los metales que se encuentran en contacto.

En la figura 6 se aprecian algunos ejemplos de uniones del aluminio con cobre y acero que desencadenan un proceso de corrosión galvánica.

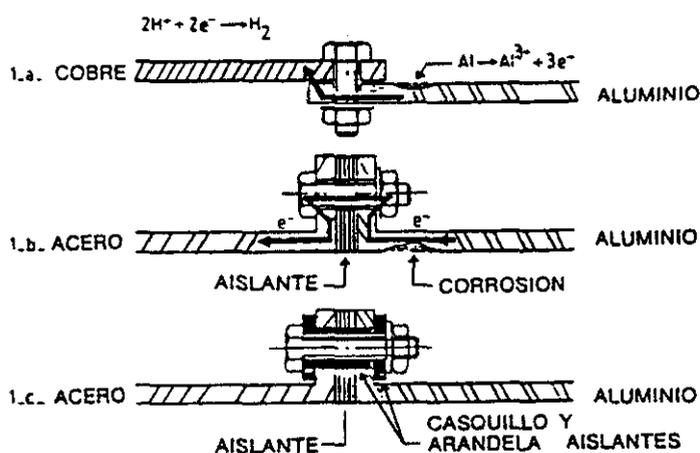


Figura 6: Uniones de aluminio con otros metales. Los casos a) y b) provocan una corrosión del aluminio. El caso c) la evita.

### 1.3.2.— Evolución según los elementos aleantes y los tratamientos térmicos

#### 1.3.2.1.— Aleantes

La razón principal por la cual se añaden elementos aleantes al aluminio es la mejora de su resistencia mecánica pero además se obtienen efectos beneficiosos en sus propiedades físicas y electroquímicas. La mayoría de las propiedades físicas (densidad, capacidad calorífica, temperatura de fusión, coeficiente de expansión térmico, conductividad eléctrica y térmica) cambian con la adición de uno o más elementos. Estos cambios son específicos de cada sistema y dependen de que el aleante se incorpore a la solución sólida o en forma de precipitados de segunda fase. El comportamiento frente a la corrosión está influido por ambas formas de incorporación de los aleantes (solución sólida y precipitados). La formación de precipitados de segunda fase disminuye la adherencia de la película de óxido protectora y altera su continuidad, aumentando la falta de homogeneidad y empobreciendo su resistencia a la corrosión. Paralelamente la incorporación de los aleantes con diferentes naturaleza electroquímica, catódicas o anódicas, altera el potencial de la aleación en un sentido u otro. Y son especialmente relevantes aquellos cuya solubilidad aumenta con la temperatura.

Los efectos más importantes desde el punto de vista electroquímico son los producidos por el Cu y Zn. El Cu cambia el potencial electroquímico de la aleación en la dirección catódica a una velocidad de 0.047 V por % masa, y reduce su resistencia a la corrosión. Mientras, el Zn cambia el potencial en la dirección anódica, ennoblecendo al material, a una velocidad de 0,063 V por % masa (dichos potenciales fueron medidos en una solución 1M NaCl + 3 gr. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

El Mn, al igual que el Cu, altera el potencial en la dirección catódica de manera más fuerte que éste. Sin embargo, no tiene un efecto tan pernicioso como el Cu, ya que la cantidad de Mn que permanece en la solución sólida después de los tratamientos térmicos es muy pequeña.

El Mg y el Si apenas introducen cambios en el potencial de la aleación de forma que su influencia en el comportamiento frente a la corrosión es pequeña.

Desde el punto de vista mecánico los cambios introducidos por el Cu y Mg proporcionan un aumento de la dureza y de la resistencia que es máxima cuando el contenido de Cu está comprendido entre el 4% y 6% en masa.

Otros aleantes como Cr, Zr y Mn permiten controlar el tamaño y la forma de grano mediante la formación de partículas fuertemente dispersadas, denominadas dispersoides. Una pequeña cantidad de estos elementos o una combinación adecuada de los mismos controla el proceso de recristalización durante el tratamiento térmico de diferentes formas. El Cr retrasa el proceso de recristalización, el Mn aumenta la temperatura a la que éste tiene lugar y el Zr forma pequeñas partículas ( $\beta'$ -Al<sub>3</sub>Zr) que inhiben la recristalización. Como consecuencia de ello se asegura un buen comportamiento a la corrosión bajo tensión (CBT) y una alta tenacidad a la fractura.

Hasta ahora se ha comentado la influencia de los aleantes en las propiedades mecánicas y de corrosión a través de una serie de factores de tipo microestructural. Algunos de estos factores son:

a) Tamaño, distribución y coherencia de los precipitados.

La aparición de diferentes fases a partir de la solución sólida supersaturada proporciona una mejora de la resistencia mecánica, la tenacidad a la fractura o la rigidez a la aleación. La precipitación de intermetálicos insolubles con estructuras de equilibrio aumenta la susceptibilidad a la corrosión, al favorecer la disolución del metal en la interfase precipitado/matriz.

b) El tamaño y la forma del grano.

Mediante la adición de pequeñas cantidades de elementos que permite controlar el crecimiento del grano durante el tratamiento térmico a través de la formación de precipitados dispersores que inhiben la recristalización del metal y proporcionan una buena combinación de tenacidad a la fractura y resistencia.

c) Las condiciones superficiales de oxidación y el vaciado superficial de los elementos ligeros. Los óxidos presentes en la superficie influyen en las propiedades de fatiga, disminuyendo su resistencia cuando su espesor es mayor de 100 nm. La aparición de una capa vacía de ciertos elementos crea bandas próximas a la superficie con diferentes propiedades mecánicas y de corrosión en aleaciones que poseen elementos ligeros como el Li y Mg<sup>14-16</sup>. Aleaciones especialmente sensibles a este fenómeno son las compuestas por aluminio-litio que sometidas a elevadas temperaturas sufren una intensa oxidación superficial, consecuencia de

la alta reactividad del litio con el oxígeno. El proceso de oxidación es muy rápido y se prolonga hasta que todo el litio se consume. Su elevada constante de difusión  $4.5 \text{ cm}^2/\text{s}$  favorecida por su pequeño tamaño atómico, le permite difundirse rápidamente en la matriz del aluminio. Esta capa vacía de Li tiene influye negativamente en la dureza de la aleación, debido a que provoca una distribución no homogénea de los precipitados endurecedores ricos en dicho elemento. El espesor de la capa vacía de Li varía de tamaño y su efecto en las propiedades es distinto dependiendo de la temperatura a la que se realice el tratamiento <sup>17-22</sup> y el tiempo de duración del mismo. Es importante tener en cuenta que, en las mismas condiciones, la disminución de la resistencia de una chapa delgada es mayor que en una plancha del mismo material, puesto que aunque el espesor de la superficie sin Li es el mismo, la relación con todo el volumen de material no.

### 1.3.2.2.— Tratamientos térmicos

Son procesos de calentamiento, permanencia a temperatura determinada y posterior enfriamiento a velocidad adecuada que se realizan sobre el material en estado sólido con el propósito de eliminar defectos estructurales, tensiones residuales del producto metálico acabado y mejorar las características mecánicas <sup>23</sup>.

#### A) TRATAMIENTO DE SOLUCIÓN O SOLUBILIZACIÓN (*SOLUTION HEAT TREATMENT —SHT—*)

Consiste en un calentamiento por debajo de la temperatura de fusión y permanencia a dicha temperatura, con la finalidad de conseguir la mayor cantidad de aleantes en la solución sólida.

En sistemas más complejos —ternarios o cuaternarios— la temperatura de solubilización está modificada por los diferentes puntos de eutéctico de cada uno de los elementos que lo constituyen. En el caso de los sistemas Al-Li-Mg o Al-Cu-Mg, la presencia del tercer elemento aleante influye de forma diferente: en el primer caso, el Li ve disminuida su solubilidad como consecuencia de la presencia de magnesio, mientras que en el segundo, el Mg produce una disminución de la temperatura del eutéctico. Las aleaciones comerciales están compuestas por sistemas más complejos que los ternarios y en ellas las fases tienen distintas líneas de solvus. La fusión de no-equilibrio puede suceder a temperatura diferente dependiendo de la composición de los precipitados y de la velocidad de calentamiento.

Tan peligroso como el calentamiento por encima de la temperatura de fusión de un sistema es el subcalentamiento, ya que —debido a la fuerte pendiente de la línea de solvus— una pequeña variación de la temperatura produce una disminución de la concentración del aleante. En el

diagrama de fase de Al-Mg y Al-Mn de la figura 7 se observa cómo un descenso en la temperatura de 100° C disminuye la concentración de Mg desde el 12% al 8% aproximadamente.

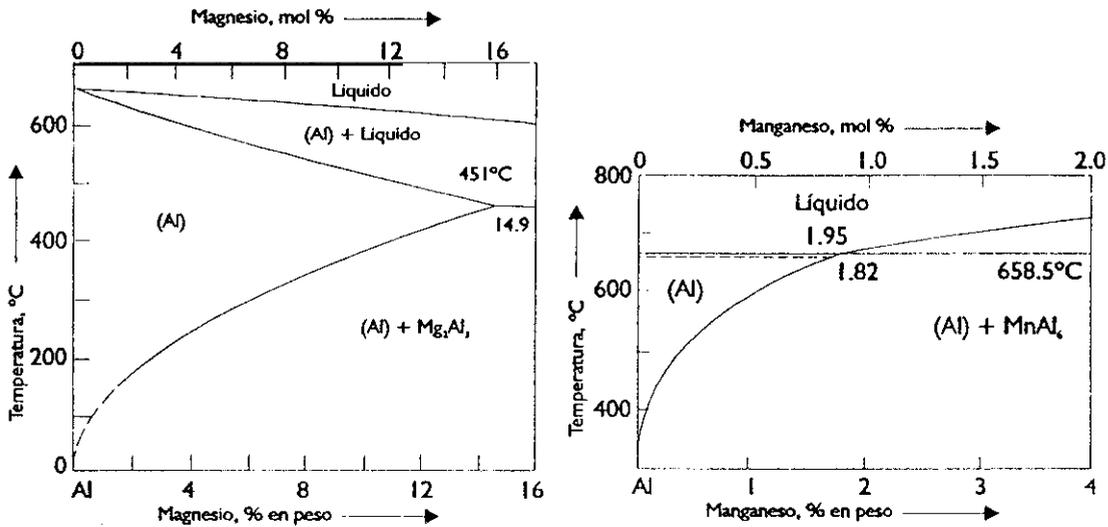


Figura 7: (a) Diagrama de fase del aluminio-magnesio.

(b) Diagrama de fase del aluminio-manganeso.

El tiempo necesario para obtener una solución sólida homogénea es función del aleante y de la microestructura existente antes del tratamiento y puede variar desde unos minutos hasta varias horas, dependiendo fundamentalmente del producto final, de las condiciones experimentales y de la composición.

Esta etapa de solubilización debe realizarse lentamente para que la estructura sólida presente a temperatura ambiente tenga tiempo de disolverse. A medida que aumentamos la temperatura se inicia la disolución de la fase sólida, hasta hacerlo completamente una vez alcanzada la línea de solvus de su diagrama de fase. Si el calentamiento se realiza de forma rápida puede ocurrir que una parte de la fase sólida no se haya disuelto: si continuamos calentando por encima de la temperatura del eutéctico la disolución comenzará por la intercara sólido-matriz, dando como resultado un líquido metaestable que originará la solución sólida; si en lugar de continuar calentando hubiéramos templado, obtendríamos una estructura distinta con la presencia de aquellos precipitados de la fase sólida inicial que no tuvieron tiempo de disolverse. Este fenómeno es muy fácil de visualizar en la aleación aluminio-cobre como una estructura de rosetas finas que son los precipitados que no tuvieron tiempo de disolverse.

Durante la etapa de solubilización se debe evitar el proceso de oxidación a alta temperatura, que se manifiesta por la aparición de un ampollamiento que ocasiona el deterioro de las propiedades superficiales de las aleaciones de aluminio y que dificulta el posterior trabajado del metal, siendo la extrusión el proceso de fabricación más afectado.

## B) TEMPLE

Es el proceso de enfriamiento desde la temperatura de solubilización con la finalidad de congelar el equilibrio existente a esta temperatura, obteniéndose a temperatura ambiente una solución sólida metaestable supersaturada que, por un posterior tratamiento de precipitación, permite obtener una mejora considerable de las propiedades mecánicas. Suele realizarse bruscamente introduciendo el material desde la temperatura de solubilización en un medio de temple que permita enfriarlo rápidamente, usualmente agua o aceite. En algunas ocasiones se utiliza como medio de enfriamiento el aire.

Es importante evitar la precipitación durante el temple, ya que si los átomos de soluto, dispersoides y otros precipitados se segregarán en las fronteras de grano o se produjera la migración de vacantes, estaríamos ante un cambio de orden que provocaría una disminución de la resistencia. Esta precipitación se evita disminuyendo el tiempo de traslado del material desde el horno al medio que enfría, impidiendo un posible preenfriamiento lento dentro del rango de temperaturas en el cual la precipitación tiene lugar de forma muy rápida —para una aleación de Al-Zn-Cu está comprendido entre los 400° C y 290° C— y empleando para enfriar un volumen del medio con capacidad de absorción de calor y velocidad de enfriamiento suficiente para que *no permita la precipitación durante el mismo*.

De forma general, se puede decir que las mejores combinaciones de resistencia mecánica, tenacidad, resistencia a la corrosión y a la corrosión bajo tensión se obtienen para velocidades de enfriamiento elevadas, aunque —como se verá más adelante— una velocidad de enfriamiento lenta puede en algunos casos mejorar algunas propiedades. Tal es el caso de las aleaciones comerciales artificialmente envejecidas y, en particular, las que no contienen Cu correspondientes a la serie 7xxx; los productos forjados y colados con formas complejas, en los que se minimizan la deformación y las tensiones residuales provocadas por la no uniformidad de la temperatura desde la superficie al interior; y las aleaciones relativamente diluidas, 6005 y 7005, particularmente adecuadas para enfriarlas mediante aire.

## C) TRATAMIENTO TÉRMICO DE PRECIPITACIÓN O ENVEJECIMIENTO

Es un tratamiento realizado sobre un producto templado después de un tratamiento de solubilización en el que se somete al material a un calentamiento —a una temperatura adecuada y durante un tiempo determinado— de modo que la solución sólida supersaturada tiende a disminuir su energía libre mediante la formación de precipitados muy finos en el interior y en los límites de grano <sup>24</sup>. Esta precipitación puede ocurrir a temperatura ambiente y entonces se conoce con el nombre de envejecimiento natural. En la mayoría de los casos, para que el endureci-

miento tenga lugar en un período de tiempo más corto, se aplica un calentamiento que acelere la difusión de los átomos y provoque la distribución homogénea de pequeños precipitados en la matriz de aluminio —envejecimiento artificial—. Normalmente estos precipitados difieren de la matriz en composición y en estructura, por lo que se origina un cambio microestructural que está influenciado por diversos factores, entre ellos la existencia de una deformación plástica previa.

Para que el aumento de la resistencia a través del envejecimiento tenga lugar, es necesario que los precipitados se encuentren finamente dispersados en la matriz de aluminio. Para ello es necesario trabajar en un intervalo de temperatura situado por debajo del eutéctico, de la temperatura de equilibrio de solvus y de la del intervalo de miscibilidad estable de Guinier Preston, lo que se indica en la figura 8.

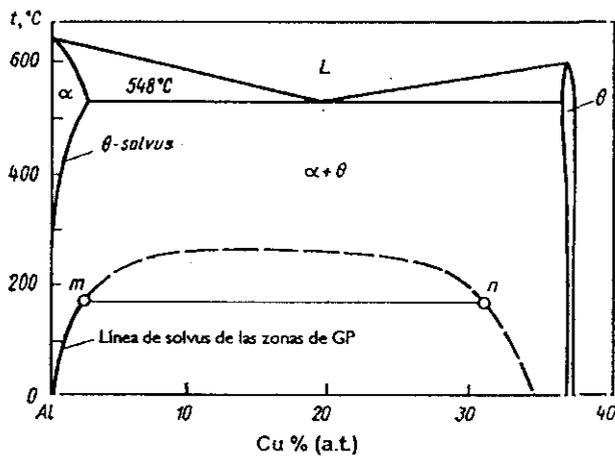


Figura 8: Diagrama de fase de Al-Cu con la línea de solvus de la zona de GP.

A partir de la solución sólida supersaturada se produce la aparición de agrupamientos de átomos de soluto (clusters) y la creación de las zonas de Guinier Preston (GP), que formarán precipitados de transición metaestables, de no-equilibrio, que permitirán el endurecimiento de la aleación. El tamaño, la forma y la distribución de dichas zonas de GP depende del material y de la temperatura de aparición: son de aspecto esférico y ricas en átomos de soluto cuando el tamaño de los átomos del disolvente y del soluto son similares o con forma de discos de unas decenas de micrómetros de diámetro. Si la diferencia entre los tamaños de los átomos es grande estas zonas de GP se interpretan como pequeñas áreas de distorsión en la red de la matriz, más que como partículas de una nueva fase con estructura de red diferente. Por tanto, son completamente coherentes con la matriz, provocando la aparición de tensiones locales. Su carácter es metaestable y se disuelven en presencia de precipitados más estables, originando una zona libre de precipitados entorno a los más estables. Este vaciado se aprecia muy fácilmente en aleaciones de aluminio-cobre.

Durante el envejecimiento natural las zonas de GP se forman espontáneamente a temperatura ambiente. Los átomos de soluto, tanto de los cluster como los segregados en unos planos de la red concretos, forman las zonas de GP que son más resistentes al movimiento de las dislocaciones a través de la red, realizando su resistencia.

El mecanismo de endurecimiento por precipitación es resultado de la obstaculización del avance de las dislocaciones por los precipitados de naturaleza coherente o semicoherente con la matriz, formados durante la maduración. Éstos crean un campo de tensiones elásticas a su alrededor producido por el desajuste entre los átomos del soluto y el disolvente, como se aprecia en la figura 9. Cuando las dislocaciones se ponen en movimiento por efecto de éstas tensiones elásticas se frenan al alcanzar alguna de estas partículas, aumentando la resistencia. Sin embargo, si el precipitado es de naturaleza incoherente, crea unas tensiones demasiado fuertes que las dislocaciones son incapaces de reducir. Entonces la dislocación evita el precipitado mediante la formación de un arco de forma semicircular o anillo de dislocación que produce un cierto endurecimiento. Una vez sorteado el obstáculo la dislocación continúa su camino. En la figura 10 se aprecia la formación de los anillos una vez que las dislocaciones superan el precipitado.

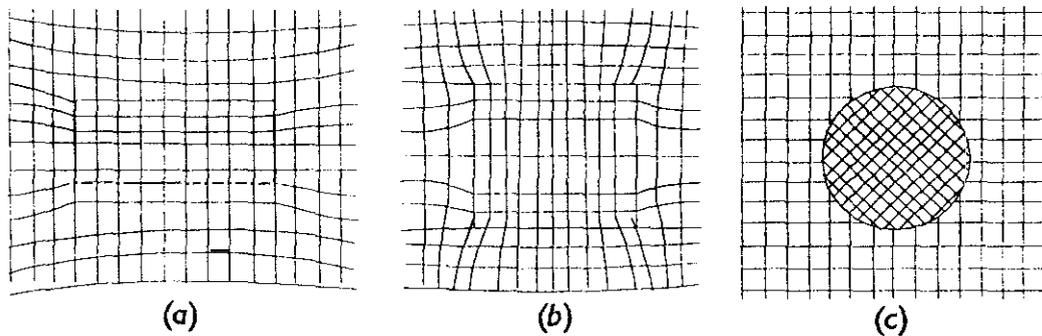


Figura 9: Estructura de la matriz con a) precipitado coherente; b) semicoherente; c) incoherente.

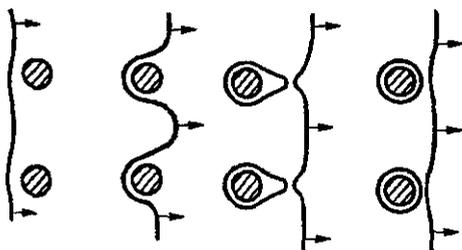


Figura 10: Esquema del avance de la dislocación ante un precipitado de estructura incoherente.

El envejecimiento artificial incluye la exposición del material a temperaturas superiores a la ambiente para producir formas metaestables de los precipitados de equilibrio propios de cada aleación. Estos precipitados de transición son de naturaleza coherente con la solución sólida de

la matriz, lo que contribuye al aumento de la resistencia por precipitación. Si prolongáramos el tratamiento a temperaturas superiores los precipitados aumentarían de tamaño y se convertirían en fases de equilibrio incoherentes, con el consiguiente ablandamiento de la aleación.

Como resultado del tratamiento de envejecimiento se obtienen aleaciones en diferentes condiciones de maduración: submaduración o subenvejecimiento (*underaged*), maduración o envejecimiento (*peakaged*) y sobremaduración o sobrenvejecimiento (*overaged*). Cada una de ellas corresponde a un intervalo concreto de la curva de envejecimiento de la figura 11. Es en la condición de maduración o pico de envejecimiento donde la resistencia y la dureza son máximas.

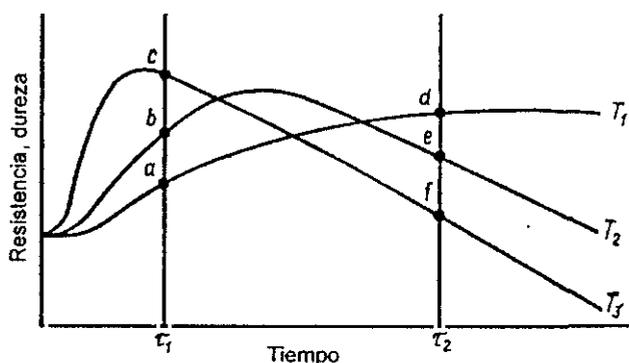


Figura 11: (a) y (b) condición de subenvejecimiento; (c) y (d) condición de pico de envejecimiento; (e) y (f) condición de sobrenvejecimiento.

Los factores determinantes durante el proceso de envejecimiento son la temperatura y el tiempo en que se lleva a cabo. Cuanto mayor es la temperatura y el tiempo de envejecimiento mayor es la precipitación en los límites de grano y más ancha la zona libre de precipitados. La influencia que tiene la temperatura sobre la precipitación es mayor que la del tiempo.

De manera general, puede afirmarse que el envejecimiento es tanto más beneficioso cuanto menor sea la temperatura y mayor el tiempo en que se realice. Otros factores como la velocidad y su manera de enfriamiento tienen una importancia secundaria. No obstante, no todas las aleaciones de aluminio incrementan su dureza y mejoran sus propiedades mecánicas mediante el envejecimiento. Sólo lo logran aquéllas en las que un aumento de la temperatura provoca un aumento de la solubilidad. Las más importantes son:

- Sistema Al-Cu-Mg, el cual ve intensificada su precipitación por la presencia de magnesio;
- Sistema Al-Mg-Si, que obtiene un incremento en la resistencia por la aparición del precipitado  $Mg_2Si$ ;
- Sistema Al-Zn-Mg por precipitación de  $MgZn_2$ ;

- Sistema Al-Zn-Mg-Cu; por la precipitación de  $MgZn_2$  y  $Mg_3Zn_3Al_2$ ;
- Sistemas Al-Li por precipitación de  $Al_3Li$ .

Hasta ahora se ha comentado la importancia de la temperatura en cada una de los tratamientos térmicos, siendo, en muchos casos, el factor determinante a la hora de mejorar las propiedades mecánicas. En la figura 12 se describen los rangos de temperatura idóneos para cada uno de ellos en una aleación Al-Cu.

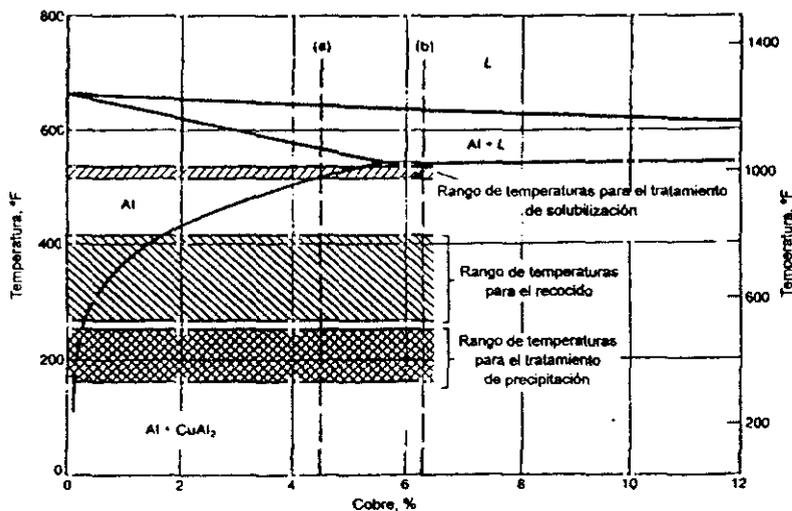


Figura 12: Rangos de temperatura, envejecimiento y recocido apropiados para la realización de SHT en un sistema binario Al-Cu.

#### D) TRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO

Consiste en una deformación plástica en frío previa al calentamiento para conseguir un aumento de la densidad de los defectos, que influirá en la precipitación y la estructura final que se crea durante las transformaciones de fase de la etapa térmica posterior.

El tratamiento termomecánico de envejecimiento permite mejoras en los valores de la tensión de rotura y del límite elástico superiores a los obtenidos mediante un envejecimiento convencional <sup>25</sup>. Su principal interés radica en la importancia que tienen las dislocaciones en la nucleación de las fases que precipitan, ya que actúan como puntos de nucleación preferente. La deformación plástica cambia la densidad y la distribución de los defectos en la estructura del cristal (dislocaciones, vacantes, faltas de apilamiento, fronteras de grano de alto y bajo ángulo). Al aumentar la densidad de las dislocaciones se incrementa la cantidad de precipitados, con lo que se consiguen aumentos de la dureza superiores y más rápidamente. Además, la deformación plástica previa al calentamiento puede alterar la secuencia de precipitación de una aleación y

facilitar la precipitación de ciertas fases que en condiciones convencionales de envejecimiento no lo harían.

Hasta ahora se ha visto como se designa una aleación dependiendo de los elementos aleantes que entran a formar parte de su composición. Una vez que la aleación se ha sometido a un proceso de envejecimiento o a un tratamiento termomecánico, se define la condición en que se encuentra el material mediante una serie de dígitos que acompañan el nombre de la aleación. A continuación se definen algunos de los más comunes:

- T1, tratamiento de temple desde la conformación en caliente y maduración natural. Es el estado de los productos que desde la conformación en caliente se enfrían a velocidad suficiente, de manera que con una maduración natural se incrementa su resistencia mecánica;
- T2, tratamiento de temple desde la conformación en caliente y maduración natural. Es análogo al anterior, pero acompañado de un cierto grado de acritud y maduración natural con el fin de mejorar la resistencia mecánica;
- T3, tratamiento de solución, temple, acritud y maduración natural. Tratamiento de solución temple que recibe una acritud seguido de maduración natural con objeto de mejorar su resistencia mecánica o reducir tensiones internas;
- T4, tratamiento de solución, temple y maduración natural;
- T5, tratamiento de temple desde la conformación en caliente y maduración artificial;
- T6, tratamiento de solución temple y maduración artificial;
- T7, tratamiento de solución temple y sobremaduración estabilizada. Son madurados artificialmente más allá del límite que corresponde a la máxima resistencia mecánica, con objeto de controlar alguna característica especial;
- T8, tratamiento de solución, temple, acritud y maduración artificial;
- T9, tratamiento de solución, temple, maduración artificial y acritud. Tras el tratamiento de envejecimiento o maduración recibe una acritud determinada para mejorar su resistencia mecánica;
- T10, tratamiento de temple desde la conformación en caliente, acritud y maduración artificial.

A veces estas designaciones se acompañan de otros dígitos que indican variaciones de los tratamientos anteriores, algunos de ellos asociados a procesos de eliminación de tensiones residuales<sup>26</sup>.

### 1.3.2.3.— Serie 2xxx y 7xxx: aleaciones 2024 y 7075

De todas las aleaciones de aluminio existentes en el mercado las más empleadas desde el punto de vista aeroespacial son las pertenecientes a las series 2xxx y 7xxx, de las que, dada su importancia, vamos hacer una breve descripción.

#### SERIE 2XXX

El cobre es el principal elemento aleante de esta serie junto con el Mg como segunda adición. Estas aleaciones necesitan un tratamiento de solubilización para optimizar sus propiedades, que pueden considerarse similares e incluso superiores a las de un acero bajo en carbono. En algunos casos se envejecen artificialmente para mejorar su límite elástico, aún cuando lleve asociada pérdidas en la elongación. La influencia de este tratamiento en la resistencia a la tracción no es muy acusada.

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

Las aleaciones pertenecientes a esta serie son particularmente apropiadas para la fabricación de materiales que necesitan una elevada relación entre resistencia y peso a temperaturas superiores a los 150° C. Por ello, se utilizan en la fabricación de sistemas de suspensión, en las llantas de los aviones, en el fuselaje y el recubrimiento de las alas.

Destaca actualmente en la industria aeronáutica la aleación 2024, cuya composición se recoge en la tabla 2:

	Al	Cu	Mg	Mn	Si (max.)	Fe (max.)	Zn (máx.)	Cr (máx.)	Ti (máx.)
2024	bal.	3.8-4.9	1.2-1.8	0.30-0.9	0.50	0.50	0.25	0.10	0.15

Tabla 2

Se suele presentar con los siguientes tratamientos térmicos:

- 2024-T3: Cuyas características más importantes son un buen comportamiento frente a la fatiga, con una velocidad de propagación de grieta muy lenta, una buena tolerancia al daño y muy buena tenacidad a la fractura.
- 2024-T8: Manifiesta el mejor comportamiento a la CBT entre todas las condiciones y posee buenas características mecánicas, con un límite elástico elevado pero próximo a la tensión de rotura.

Los ensayos de inmersión alternada indican una elevada susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en la dirección transversal corta. Este comportamiento se mejora con el envejecimiento. En la tabla 3 se recoge el comportamiento a la CBT de algunas de las aleaciones 2024 en distintas condiciones.

Aleación y condición	Dirección	Laminados	Extrusiones	Forjados
2024-T3 y T4	L	A	A	-
	LT	B (f)	B (f)	-
	ST	D	D	-
2024-T6	L	-	-	A
	LT	-	-	A (f)
	ST	-	-	D
2024-T8	L	A	A	A
	LT	A	A	A
	ST	B	B	C

Tabla 3 donde Resistencia A- Muy Alta, B.- Alta, C- intermedia, D- Baja y (f) indica que su valor es un poco menor cuando el espesor de la extrusión es superior a 25 mm, y en planchas y forjados es superior a 40 mm.

En ella se observa que la resistencia a la CBT es menor en la dirección transversal corta para todas las condiciones y que se consiguen importantes mejoras de la resistencia en la dirección menos favorecida en la condición T8.

En la tabla 4 se aprecian algunas de las propiedades mecánicas de estas aleaciones en las distintas condiciones en que se pueden emplear.

Condición	Temperatura °C	Resistencia a la tracción MPa	Límite elástico MPa	Elongación %
T3	-196	586	427	18
	-80	503	359	17
	-28	496	352	17
	24	483	345	17
	100	455	331	16
	149	379	310	11
	204	186	138	23
	260	76	62	55
	316	52	41	75
	371	34	28	100
T4, T351	-196	579	421	19
	-80	490	338	19
	-28	476	324	19
	24	469	324	19
	100	434	310	19
	149	310	248	17
	204	179	131	27
	260	76	62	55
	316	52	41	75
	371	34	28	100
T6, T651	-196	579	469	11
	-80	496	407	10
	-28	483	400	10
	24	476	393	10
	100	448	372	10
	149	310	248	17
	204	179	131	27
	260	76	62	55
	316	52	41	75
	371	34	28	100
T81, T851	-196	586	538	8
	-80	510	476	7
	-28	503	469	7
	24	483	448	7
	100	455	427	8
	149	379	338	11
	204	186	138	23
	260	76	62	55
	316	52	41	75
	371	34	28	100
T861	-196	634	586	5
	-80	558	531	5
	-28	538	510	5
	24	517	490	5
	100	483	462	6
	149	372	331	11
	204	145	117	28
	260	76	62	55
	316	52	41	75
	371	34	28	100

Tabla 4

### Microestructura del sistema Al-Cu-X

La solubilidad del Cu en Al es máxima a 548° C (5,65% en masa) y disminuye con la temperatura haciéndose mínima a temperatura ambiente 0,1%.

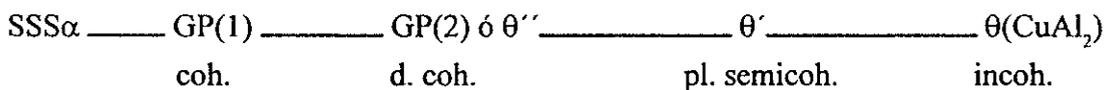
Si el enfriamiento se realiza lentamente a temperatura ambiente se consigue una disolución sólida de Cu en Al, con precipitados  $\theta'$ -Al<sub>2</sub>Cu. Si se realiza a velocidad rápida se mantiene la estructura de la etapa de solubilización, solución sólida supersaturada de naturaleza inestable,

que evoluciona hacia una situación más estable, envejeciéndose y eliminando el *exceso* de soluto de la solución sólida. Con esto se forman acumulaciones de Cu en los retículos de la red cristalina del aluminio, deformándola y facilitando el endurecimiento.

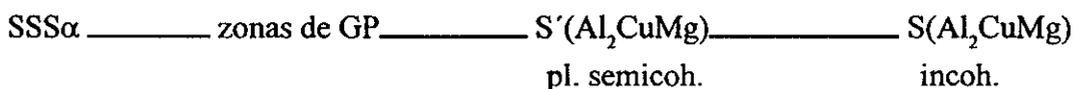
En el envejecimiento natural entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $60^{\circ}\text{C}$ , la distribución de los átomos de cobre cambia aleatoriamente hasta constituir agregados de GP. Estos agregados formados en la matriz de aluminio —carácter coherente— forman un campo de tensiones que aumenta la resistencia a la deformación y mejora las propiedades mecánicas. Para que el envejecimiento tenga lugar más rápidamente, se realiza a una temperatura superior comprendida entre  $150$  y  $190^{\circ}\text{C}$ . El exceso de soluto se difunde con más celeridad y precipita en forma de partículas finamente dispersadas de naturaleza coherente con la matriz. Para temperaturas superiores, la transición hacia formas de composición similares al  $\text{Al}_2\text{Cu}$  desarrollan un aumento de la resistencia mayor, y los precipitados de transición  $\theta''$ ,  $\theta'$ , pueden estar presentes. Pero si el tiempo y la temperatura continúan aumentando se forma el precipitado de equilibrio  $\theta$  y la aleación se ablanda. Se dice, en este caso, que la aleación está sobreenviejada.

Este proceso de precipitación se divide en las siguientes etapas, para las aleaciones de base Al-Cu:

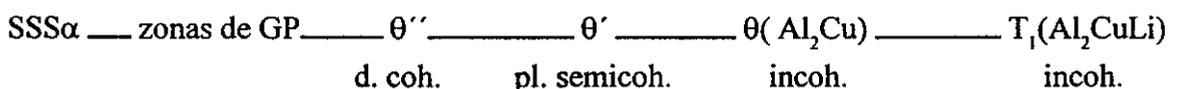
— Al-Cu:



— Al-Cu-Mg:



— Al-Cu-Li:



*coh.* = coherente; *d.coh.* = discos coherentes; *pl. semicoh.* = placas semicoherentes; *incoh.* = incoherente;

donde SSS es la solución sólida supersaturada, que da paso a la formación de las zonas de Guinier Preston de estructura coherente con la matriz. Tras una pérdida de coherencia originan los precipitados metaestables y estables.

## SERIE 7XXX

La serie 7xxx contiene Zn como principal elemento aleante en cantidades comprendidas entre 1-8%. Cuando va acompañado de cantidades menores de Mg la aleación resultante es térmicamente tratable y tiene una resistencia mecánica de moderada a alta. Normalmente estos elementos suelen ir acompañados de pequeñas cantidades de otros como el Cu y el Cr.

Fue desarrollada con el objetivo de mejorar la tenacidad, el comportamiento a la fatiga y a la corrosión bajo tensión. Las aleaciones de alta resistencia de la serie 7xxx son a menudo utilizadas con tratamientos térmicos de envejecimiento hasta alcanzar una condición de sobremaduración que permite una mejor combinación de resistencia mecánica, susceptibilidad a la corrosión y tenacidad a la fractura. Estas aleaciones se emplean en la industria aeronáutica en la fabricación de estructuras primarias, equipamientos móviles y en todas aquellas partes sometidas a tensiones elevadas. Por su extraordinaria importancia destaca la 7075, que se utiliza para la fabricación de componentes primarios. Su composición química se encuentra descrita en la tabla 5:

	Al	Zn (máx.)	Mg	Cu	Mn	Si (max.)	Fe (max.)	Cr (máx.)	Ti (máx.)	Otros
7075	bal.	5.1-6.1	2.1-2.9	1.2-2.0	0.30	0.40	0.50	0.18-0.- 28	0.20	0.15

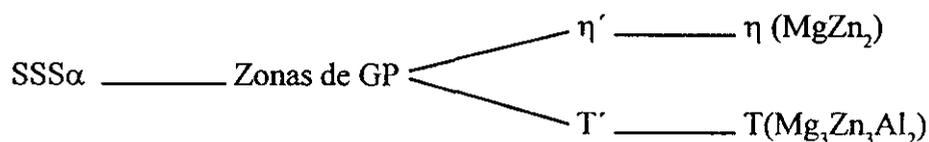
Tabla 5

Los tratamientos térmicos más comunes aplicados en esta aleación, para los distintos tipos de productos son: T6, T73, T76 para chapas y planchas; T6, T73 para forjados y extruidos. Los valores alcanzados en sus propiedades mecánicas se describen en la tabla 6.

Condición	Resistencia a la tracción	Límite elástico	Elongación (a).	Condición	Resistencia a la tracción	Límite elástico	Elongación (a).
	MPa	MPa	%		MPa	MPa	%
<b>Propiedades típicas</b>				<b>Plancha</b>			
<b>O</b>				<b>T62, T651</b>			
T6, T651	228	103	17	0.250-0.499 (*)	538	462	9
T73	572	503	11	0.500-1.000	538	469	7
Plaqueado O	503	434	...	1.001-2.000	531	462	6
T6, T651	221	97	17	2.001-2.500	524	441	5
	524	462	11	2.501-3.000	496	421	5
<b>Chapa y plancha</b>				3.001-3.500	490	400	5
<b>O</b>	276 (max)	145 (max)	10	3.501-4.000	462	372	3
<b>Chapa</b>				<b>T7351</b>			
<b>T6, T62</b>				0.250-2.000 (*)	476	393	6-7
0.008-0.011 (*)	510	434	5	2.001-2.500	455	359	6
0.012-0.039	524	462	7	2.501-3.000	441	338	6
0.040-0.125	538	469	8	<b>T7651</b>			
0.126-0.249	538	476	8	0.250-0.499 (*)	496	421	8
<b>T73</b>	462	386	8	0.500-1.000	490	414	6
<b>T76</b>	503	427	8				

Tabla 6: (\*) Espesor en pulgadas

Su secuencia de precipitación se describe de la forma siguiente:



Algunas de estas propiedades mecánicas manifiestan una clara dependencia con el tratamiento térmico, como se indica en la tabla 7.

Condiciones T7X	Resistencia a la tracción	Resistencia a la CBT	Tenacidad a la fractura	Resistencia a la exfoliación
T79	↑ +	↓ -	↓ -	↓ -
T76				
T74				
T73				

Tabla 7: donde (-/+) indican peor/mejor comportamiento de cada propiedad

El comportamiento a la corrosión bajo tensión queda también reflejado en la tabla anterior. En ella se aprecia una mayor resistencia a la CBT en condición de sobremaduración T73, frente a la baja resistencia que manifiestan los productos en condición de submaduración o subenvejecimiento, T76 y en pico de maduración T6.

En la tabla 8 se aprecia una mayor susceptibilidad a la CBT en la dirección transversal corta en las condiciones T6 y T76, mientras en la condición T73 —sobremaduración— no existe una dirección con una susceptibilidad mayor.

Aleación y condición	Dirección	Laminados	Extrusiones	Forjados
7075-T6	L	A	A	A
	LT	B (f)	B (f)	B (f)
	ST	D	D	D
7075-T73	L	A	A	A
	LT	A	A	A
	ST	A	A	A
7075-T736	L	-	-	A
	LT	-	-	A
	ST	-	-	B
7075-T76	L	A	A	-
	LT	A	A	-
	ST	C	C	-

Tabla 8: Donde la resistencia es: A- Muy Alta, B - Alta, C- intermedia, D- Baja. (f) indica que su valor es un poco menor cuando el espesor de la extrusión es superior a 25 mm, y en planchas y forjados es superior a 40 mm.

Por último, en la tabla 9 se recogen alguna de las aplicaciones más habituales junto con las características necesarias para desarrollarlas.

MATERIAL		CARACTERÍSTICAS	APLICACIONES TÍPICAS
7075-T6	Planchas Extrusión	Alta resistencia con tenacidad variable.	Estructuras con cargas elevadas donde el ambiente corrosivo no es extremo, en el caso de que la aleación se encuentre desnuda.
7075-T76	Planchas con plaeado de alta resistencia Extrusión Chapas plaeadas	Alta resistencia (similar a 7075-T6) y buena tenacidad combinada con elevada resistencia a la exfoliación y a la CBT.	Planchas con plaeado de alta resistencia, empleado en el recubrimiento de las alas y en partes donde es necesaria alta resistencia, buen comportamiento frente a la exfoliación y a la CBT.
7075-T73	Forjado	Alta resistencia a la exfoliación, a la CBT y buena tenacidad a la fractura.	En donde existan tensiones residuales.

Tabla 9

Hasta ahora se han descrito las propiedades de las aleaciones de Al-Cu y Al-Zn-Cu más importantes dentro de la industria aeronáutica. En la figura 13 se aprecian las distintas partes de un avión comercial fabricadas con las aleaciones 2024 y 7075.

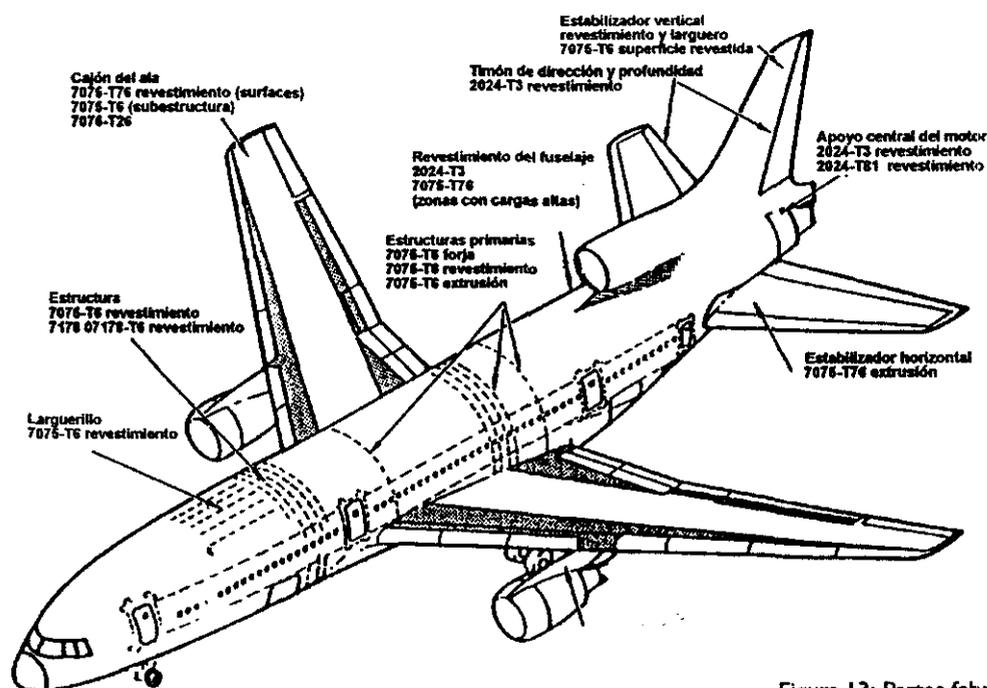


Figura 13: Partes fabricadas con 2024 y 7075.

En la tabla 10 se recogen algunos aviones europeos que utilizan estos materiales en su construcción en las distintas partes del fuselaje, alas y cola:

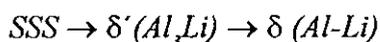
	FUSELAJE		ALAS			COLA	
	Recubrimiento (1)	Largueros (1)	Localización	Recubrimiento	Largueros	Recubrimiento vertical	Recubrimiento horizontal
L-1011	2024-T3	7075-T6	Superior Inferior	7075-T6 7075-T6 (2)	7075-T6 7075-T6	7075-T6	7075-T6
DC-9-80	2024-T3	7075-T6	Superior Inferior	7075-T6 2024-T3	7075-T6 2024-T3	7075-T6	
DC-10	2024-T3	7075-T6	Superior Inferior	7075-T6 2024-T3	7075-T6 7075-T6	7075-T6	7075-T6
B-737	2024-T3	7075-T6	Superior Inferior	7075-T6 2024-T3	7178-T3 2024-T3	7075-T6	7075-T6
B-727	2024-T3	7075-T6	Superior Inferior	7075-T6 2024-T3	7075-T6 2024-T3	7075-T6	7075-T6
B-747	2024-T3	7075-T6	Superior Inferior	7075-T6 2024-T3	7075-T6 2024-T3	7075-T6	7075-T6
B-757	2024-T3	7075-T6	Superior Inferior	7075-T6 2024-T39	7150-T6 2024-T39	7075-T6	2024-T3 (S) 7075-T6(l)
B-767	2024-T3	7075-T6	Superior Inferior	7075-T6 2024-T39	7150-T6 2224-T39 2324-T39	7075-T6	7075-T6
A300	2024-T3	7075-T6	Superior Inferior	7075-T6 2024-T3	7075-T6 2024-T3	2024-T3	7075-T6

Tabla 10: (1) Plaqueado; (2) plaqueado de alta resistencia; (S) Superior e (l) Inferior.

### 1.3.2.4.— La nueva generación de aleaciones Al-Li: descripción y tipos

Los aleaciones binarias de Al-Li no pueden ser utilizadas debido a su baja resistencia mecánica y fragilidad. La única forma de solventar estas limitaciones es mediante un proceso de coprecipitación. La adición de pequeñas cantidades de otros elementos y la aplicación de un proceso termomecánico o de envejecimiento aumenta la dureza a través de la formación de precipitados en la matriz de la aleación. Mejora la ductilidad mediante el refuerzo de las fronteras de grano y la homogeneización de los planos de deslizamiento. Además incrementa la resistencia por medio de una subestructura no recristalizada.

La secuencia de precipitación del sistema binario Al-Li se describe de la forma siguiente:



Cuando la aleación de Al-Li se encuentra endurecida y envejecida está constituida por una distribución homogénea de precipitados de  $\delta'(Al_3Li)$  de naturaleza coherente, que crea una pequeña deformación en la intercara precipitado/matriz. Estos precipitados son los responsables de la baja ductilidad y tenacidad de estos sistemas binarios, debido a que la naturaleza no homogénea del deslizamiento y a que las dislocaciones cizallan el precipitado, incluso cuando éste alcanza un tamaño relativamente grande.

El crecimiento de la fase de equilibrio  $\delta (AlLi)$  crea una zona libre de precipitados próxima a la frontera de grano, ya que esta fase toma el Li del precipitado  $\delta'$ . Esta banda lleva asociada la aparición de tensiones localizadas que pueden promover el fallo intergranular.

Debido a las bajas propiedades mecánicas de las aleaciones binarias de Al-Li se comenzaron a añadir pequeñas cantidades de otros elementos que permitieran paliar estas carencias en sus propiedades. De esta forma surgen los sistemas complejos Al-Li-X <sup>27</sup>.

El principal motivo por el cual se comenzó a añadir pequeñas cantidades de Li a las aleaciones de aluminio es el acusado descenso de la densidad y el aumento del módulo elástico. Por cada tanto por ciento en peso de Li añadido la densidad disminuye un 3% y el módulo aumenta un 6% <sup>28</sup>. Esto se debe a la aparición de las fases metaestables durante la maduración, que tiene un módulo mucho mayor que las fases de equilibrio. En las aleaciones 8090 y 8091 se alcanzan valores del módulo un 10% mayores que en las aleaciones convencionales. Además de la disminución de la densidad, los contenidos de Li comprendidos entre 1.4-4 % masa mejoran la resistencia como consecuencia de la incorporación de Li a la solución sólida y la formación de precipitados endurecedores  $\delta'(Al_3Li)$  durante el envejecimiento. Otros elementos como el Cu y el Mg también mejoran la resistencia por estos mecanismos.

En comparación con las aleaciones de alta resistencia convencionales de la serie 7xxx, el sistema Al-Li-X mejora la rigidez del material entre un 7% y 12%, opone mayor resistencia a la propagación de grietas por fatiga y mejora la tenacidad a temperaturas criogénicas, aunque en la dirección transversal corta tiene una resistencia menor con elevadas velocidades de propagación de grieta, cuando éstas son microestructuralmente pequeñas.

Las ventajas principales conseguidas por estas aleaciones de base Al-Li, en comparación con las hasta ahora empleadas en la industria aeronáutica, son:

- Importantes ahorros de peso, consecuencia de la adición de Li que proporciona una disminución de la densidad de hasta un (8%).
- Altos niveles de resistencia mecánicas que cubren todo el rango abarcado por las aleaciones convencionales: desde la 2024 T4 a la 7150 T657.
- Niveles adecuados de ductilidad.
- Buena tolerancia al daño y buena resistencia a la corrosión.

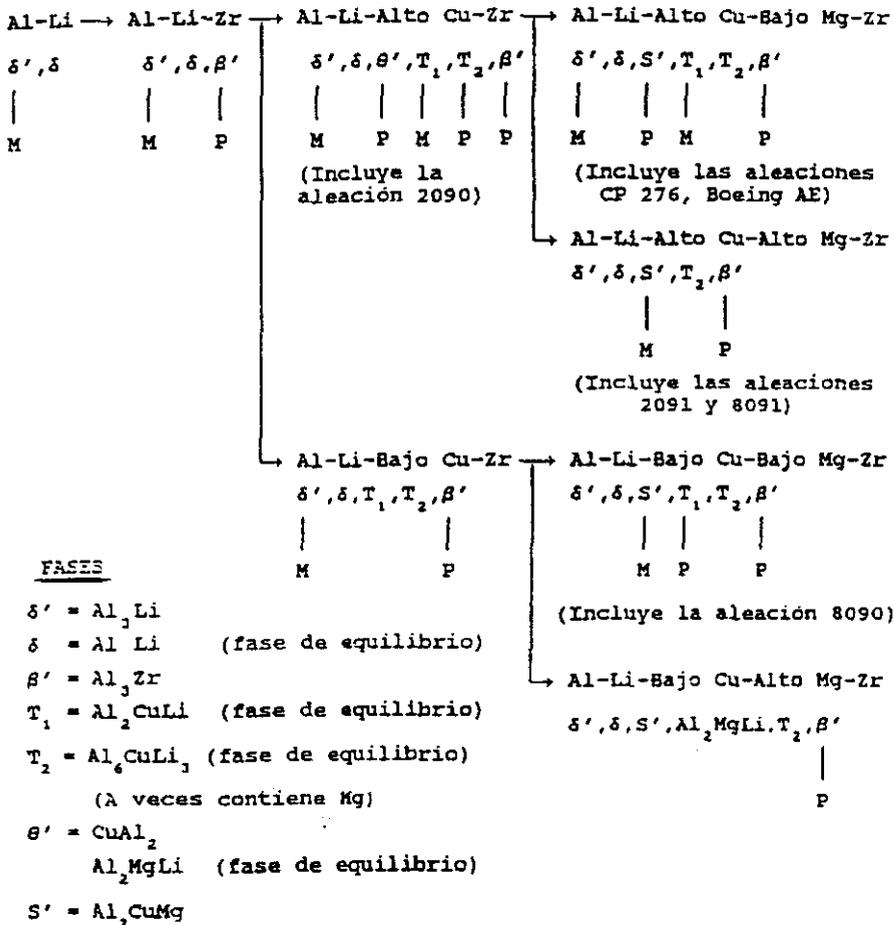
Sin embargo, estas aleaciones de Al-Li deberían mejorar algunas de sus actuales características como:

- El abaratamiento de los costes de fabricación.
- Su reciclado, sobre todo a partir de una misma serie.
- Su capacidad para ser coladas en forma de lingotes de gran tamaño.
- Su capacidad para poder ser conformado en frío y en caliente.

De manera general, se puede decir que dichas aleaciones con una estructura no recristalizada y poco envejecida o en pico de envejecimiento proporciona una buena combinación de sus propiedades mecánicas: alta resistencia, buena ductilidad y tenacidad a la fractura, y excelente resistencia a la fatiga con una velocidad baja de propagación de grieta.

La adición de nuevos aleantes altera la secuencia de precipitación. En la figura 14 se observan las fase que pueden aparecer dependiendo del contenido de cada elemento.

El precipitado  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) se nuclea durante el temple y aumenta de tamaño en el envejecimiento sin que se produzca una pérdida de su coherencia. Crecen más rápidamente en dislocaciones y en los bordes de grano, aunque también pueden aparecer junto al dispersoide  $\beta'$  ( $\text{Al}_3\text{Zr}$ ), que actúa como punto de nucleación preferente. Cuando el contenido de Li en la aleación es superior 1.7% no se puede evitar su presencia aún cuando el enfriamiento se realice rápidamente. Tiene una estructura esférica y su tamaño puede variar entre 8 y 40 nm de diámetro dependiendo de la condición en que se encuentre la aleación. La fracción de volumen que ocupa es del 30%.



Las fases señaladas se encuentran habitualmente en los distintos estados de tratamiento térmico.

oFracción relativa de volumen: M = grande P = pequeña

Figura 14: Secuencia de precipitación de las aleaciones de base Al-Li.

Si el Cu está presente en la composición aparece la fase  $T_1(Al_2CuLi)$  de estructura hexagonal y cuyo crecimiento se desarrolla en los planos  $\{111\}$ . Cuando una cierta cantidad de Mg está presente en la aleación la fase  $T_1$ , puede verse reemplazada por la  $S(Al_2CuMg)$  siempre y cuando se cumpla la relación  $Mg/Cu = 2$ .

Esta última fase, S, es muy lenta y necesita la presencia de dislocaciones para nuclearse. Por ello, se aplica una deformación previa al envejecimiento que permita aumentar la densidad de defectos en el interior de la matriz, incrementando el número de centros de nucleación preferentes para dicha fase. Estos defectos también favorecen la precipitación de  $T_1$  cuando no es reemplazada por S <sup>29</sup>.

Por último, aparecen los precipitados de naturaleza dispersoide, como los formados por Mn y Zr. Uno de los más interesantes es el constituido por Zr, que forma el precipitado coherente de

geometría cúbica  $\beta'$ -Al<sub>3</sub>Zr, que estabiliza la estructura de las subfronteras de grano impidiendo la recristalización<sup>30</sup>.

Otros precipitados que pueden estar presentes son los de carácter incoherente como T<sub>2</sub>(Al<sub>6</sub>CuLi<sub>3</sub>),  $\theta'$ (Al<sub>2</sub>Cu) y los precipitados de impurezas de Fe y Si.

En las aleaciones en las que existe una precipitación heterogénea de una segunda fase en la matriz, las fases  $\theta'$ , T, o S' se nuclean en fronteras de grano de bajo ángulo. La presencia de T<sub>1</sub> conteniendo Li guía la aparición de una zona de PFZ de  $\delta'$  para relaciones de Cu/Li determinadas<sup>31</sup>.

En los casos en los que S' (Al<sub>2</sub>CuMg) sea la fase predominante no se forma PFZ en fronteras de bajo ángulo, excepto en condiciones de sobreenviejamiento, en donde la existencia de fases de equilibrio produce un vaciado de Li. La fase  $\delta$  se ha registrado como precipitado principal en fronteras de alto ángulo, lo que provoca una zona libre de precipitados  $\delta'$ , ya que el crecimiento de la fase de equilibrio  $\delta$  tiene lugar a costa de  $\delta'$ . En condiciones de sobreenviejamiento, la fase  $\delta$  aparece también en el interior de la matriz en fronteras de bajo ángulo y se nuclea principalmente alrededor de  $\beta'$ <sup>32</sup>. Sin embargo, dicha fase  $\delta$  no es la única que puebla las fronteras de grano en las aleaciones 8090 y 8091. Recientemente algunos autores han identificado las fases denominadas icosaédricas (Al<sub>6</sub>Cu (Li,Mg)) y C que aparecen durante el enfriamiento<sup>33-35</sup>. El efecto que dichos precipitados tienen en las propiedades mecánicas no está bien establecido, aunque se sabe que repercuten negativamente sobre la tenacidad a la fractura<sup>36</sup>.

Dada la influencia de los aleantes en la configuración de las propiedades, a continuación se discute algunos de los efectos de los elementos principales que entran a formar parte de la composición.

Moran y col.<sup>37</sup> sugirieron que aunque el Li es un elemento muy reactivo frente al oxígeno, por sí mismo no es perjudicial respecto al comportamiento frente a la corrosión. Son otras fases ricas en Cu y Mg las que disminuyen la resistencia<sup>38</sup>.

La influencia del Cu en el comportamiento frente a la CBT es decisivo en las aleaciones de base Al-Li. Cuanto mayor es el contenido de Cu mayor es la susceptibilidad a la CBT, debido a que las fase ricas en él promueven la disolución anódica local en sitios preferentes como las fronteras de grano. En condiciones de sobremaduración, la presencia de fases de equilibrio en las subestructuras y en el interior de los granos disminuye la diferencia de potencial entre el borde y la matriz y, por tanto la disolución anódica es menor<sup>39</sup>.

Como se ha comentado previamente, la incorporación de Mg mejora la resistencia de la aleación. Algunos autores<sup>40</sup> han estudiado el efecto de la adición de Mg en la dureza de un sistema Al-Li con un único tratamiento de solubilización. Cuando se añaden contenidos de Mg comprendidos entre 0-2% masa, la dureza varía entre 73 y 85 HV. Si, además, se le aplica un envejecimiento artificial (condición T6) la dureza aumenta de 20 HV a 153 HV para contenidos

de Mg superiores al 2%. Si antes del envejecimiento se le aplica una deformación del 2.5 % la dureza es mayor, superando incluso la de la aleación ternaria Al-Li-Cu en 8HV. Dicho valor se mantiene constante por encima del alcanzado en condición T6 cuando la cantidad de magnesio aumenta. El Mg, además de introducir cambios en la microestructura de la aleación, provoca variaciones en algunas propiedades físicas como la densidad —que disminuye linealmente con la cantidad de magnesio— o mecánicas como la resistencia —que se incrementa como consecuencia de la incorporación de Mg en la solución sólida o por la formación de precipitados—. No existe una dependencia tan clara entre el contenido de Mg y otras propiedades como el 0.2% de elongación y límite elástico. Estas propiedades están más influenciadas por la condición térmica en que se encuentre que por el contenido de Mg. Sólo en condición de solubilización mejora cuando el contenido de Mg aumenta.

S. J Harris y col.<sup>40</sup> estudiaron la variación de esta propiedad en función del contenido de Mg para un sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr en dos condiciones térmicas distintas:

- En condición T6, la variación del límite elástico no sigue una relación lineal con el contenido de Mg, sino que se pueden distinguir tres regiones de dependencia. De sus estudios puede deducirse que:
  - 0-0.4%Mg.- Se produce un aumento muy pequeño del límite elástico como consecuencia de la precipitación de las fases  $d'(Al_3Li)$  y  $T_1(Al_2CuLi)$ . Este aumento es mayor si una cierta cantidad de Mg permanece en la solución sólida,
  - 0.4-1%.- Se produce un cambio muy rápido en el límite elástico, a razón de 75 MPa/% en masa. Este aumento coincide con la aparición del precipitado S y la virtual desaparición de la fase  $T_1$ , que deja una mayor cantidad de Li en la matriz disponible para formar la fase  $d'(Al_3Li)$ .
  - 1-2%.- El crecimiento del límite elástico vuelve a ser más pequeño —alrededor de unos 12 MPa por % en masa—, ya que para concentraciones de Mg superiores al 2% la fracción de volumen de S se mantiene estable y el incremento del límite elástico se debe únicamente a la incorporación de Mg en la solución sólida.
- En condición T8 —con deformación plástica previa al envejecimiento— se alcanzan valores superiores del límite elástico, en comparación a la condición T6, como consecuencia del aumento de centros de nucleación preferente para S. La ductilidad es independiente de la concentración de magnesio, excepto para aleaciones en condición T8, donde una baja concentración de Mg proporciona valores bajos de ductilidad. Esto sugiere que la dispersión de la fase  $T_1$  es menos efectiva que la fase S en un deslizamiento planar.

Por último, otros elementos como el Zr, Mn se utilizan en las aleaciones de base Al-Li para controlar la estructura del grano. El Zr es el inhidor más eficaz de la recristalización de las aleaciones Al-Li-Cu-Mg-Zr, debido a que el precipitado  $\beta'$  ( $\text{Al}_3\text{Zr}$ ), de estructura cúbica retarda la recristalización, porque la migración de la frontera de grano es retrasada por la necesidad de que las partículas  $\beta'$  se transformen de una estructura coherente a otra incoherente.

#### 1.3.2.4.1.— ALEACIONES 2090 Y 2091

El objetivo principal que se planteó con el diseño de estas aleaciones era desarrollar otras nuevas con un 10% menos de densidad, un módulo elástico un 10% mayor y cuyas características mecánicas fueran suficientes para sustituir las tres categorías de aleaciones convencionales que se utilizaban en la industria aeronáutica —aleaciones de alta resistencia (7075-T6), aleaciones de resistencia media (2014-T6 y 7075-T73) y aleaciones con alta tolerancia al daño (2024-T3)—.

En principio se buscaba una única aleación de aluminio-litio a la que aplicando diferentes tratamientos térmicos se pudiera manipular en sus propiedades y permitiera sustituir a cualquier aleación de las tres categorías. Sin embargo, esto no se consiguió y surgieron la 2090, la 2091 y la 8090, muy utilizadas en la actualidad dentro de la industria aeronáutica.

Su desarrollo se inició con la adición de pequeñas cantidades de Li a los sistemas binarios y ternarios —aluminio-cobre, aluminio-magnesio, aluminio-cobre-magnesio— con el propósito de mejorar las propiedades conseguidas hasta entonces. De esta manera se desarrollaron las aleaciones 2020 (Al-Cu-Li-Cd), 01429 (Al-Mg-Li), 2090 (Al-Cu-Li), 2091 y 8090 (Al-Li-Cu-Mg) que mantienen un cierto parecido con sus antecesoras. La estructura de las aleaciones Al-Mg-Li durante los primeros estadios del envejecimiento es muy similar a la del aluminio-litio y, por supuesto, la precipitación de una aleación aluminio-cobre-litio es más compleja que la propia del aluminio-litio o aluminio-magnesio-litio <sup>41</sup>.

#### Aleación 2090

La aleación 2090 fue desarrollada con el fin de obtener un aleación de alta resistencia con un 8% menos de densidad y un módulo elástico un 10% superior al de la aleación convencional 7075-T6, hasta ahora utilizada.

Su composición en % en masa se encuentra recogida en la tabla 11:

	Al	Cu	Li	Mg	Zr	Fe	Si	Zn	Cr	Mn	Ti	Otros
2090	bal.	2.4-3.0	1.9-2.6	0.25	0.08-0- .15	0,12	0.10	0.10	0.05	0.05	0.15	0.15

Tabla 11

Se emplea en aplicaciones donde es necesario valores de resistencia medio-altos, y en una amplia variedad de productos finales —chapas, planchas y extrusiones—. Su excelente soldabilidad y comportamiento en temperaturas muy bajas —condiciones criogénicas—, la hacen apropiada para la fabricación de tanques de almacenamiento de fuel. En la tabla 12 se describen algunas de las condiciones térmicas más usuales y las propiedades que se alcanzan en cada una de ellas.

CONDICIÓN TÉRMICA	CARACTERÍSTICAS	PRODUCTO
O	Recocido, mínima resistencia y máxima facilidad para el conformado	Chapas y planchas
T31	Buena facilidad para el conformado con propiedades similares a T83 y T 84 tras envejecimiento	Chapas y extrusiones
T3	Moderada facilidad para el conformado con propiedades similares a T83 y T 84 tras envejecimiento	Chapas y extrusiones
T86	Resistencia similar a 7075-T6511	Extrusiones
T83	Resistencia similar a 7075-T6	Chapas
T81	Resistencia similar a 7075-T651	Planchas
T84	Resistencia similar a 7075-T76	Chapas y planchas
T6	Solubilización y envejecimiento según usuario	Chapas y planchas

Tabla 12

Debido a que dichas aleaciones son relativamente nuevas, los tratamientos y las condiciones de maduración que permiten obtener combinaciones útiles de resistencia mecánica, tenacidad a la fractura, susceptibilidad a la corrosión y tolerancia al daño, están siendo todavía desarrollados. En la tabla 13 se observan algunas de las propiedades mecánicas de las condiciones más habituales.

2090	mm.	Dirección (a)	Propiedades de tracción	
			Tensión de rotura MPa	Límite elástico MPa
<b>Chapa</b>				
T83.....	0.8 -3.175	L	530 (550)	517 (517)
		LT	505	503
		45°	440	440
T83.....	3.2 -6.32	L	483	483
		LT	455	455
		45°	385	385
T84.....	0.8 -6.32	L	495 (525)	455 (470)
		LT	475	415
		45°	427	345
T3 .....	.....	LT	317 min	214 min
O.....	.....	LT	213 max	193 max
7075-T6.....	.....	L	(570)	(517)
<b>Extrusión</b>				
T86 .....	0.0 -3.15 (b)	L	517	470
	3.175 -6.32 (b)	L	545	510
	6.35 -12.65 (b)	L	550	517
		LT	525	483
<b>Plancha</b>				
7075-T6.....	.....	L	(565)	(510)
T81.....	T3 -38	L	517 (550)	483 (517)
		LT	517	470

Tabla 13: (a) L=Longitudinal, LT=Transversal larga. (b) Diámetro nominal o espesor mínimo (varillas, hilos, barras) o espesor nominal de la pares (tubos)

En general, se puede decir que ésta aleación tiene un comportamiento similar a las aleaciones de las series 2xxx y 7xxx. Su tenacidad y resistencia es alta, superando a las aleaciones convencionales pertenecientes a dichas series, y la velocidad de crecimiento de la grieta producida por fatiga es menor que en la aleación 7075.

El comportamiento frente a la corrosión de la 2090 fabricada en chapas y planchas y de la 2090-T86 extruida es excelente y superior a la de la 7075-T6, cuando los ensayos que se realizan son de exposición atmosférica. Únicamente en ensayos de laboratorio algunas aleaciones como la 2090-T3 manifiestan una menor resistencia a las picaduras—tabla 14—.

El contenido de Li superior a 2-2.5% no tiene efecto significativo en las propiedades electroquímicas de la aleación. En la tabla 15 se aprecia que el potencial de corrosión de la 2090 es del mismo orden que los de las aleaciones 2024 y 7075.

Aleación	Espesor mm	Periodo de exposición	Profundidad máx. de picadura, $\mu\text{m}$	Profundidad med. de picadura, $\mu\text{m}$	Densidad de picadura picad./mm
<b>Ensayo de inmersión alternada en solución 3.5% NaCl (ASTM G-44)</b>					
7075-T6.....	1.3	30 days	149.6	79.2	14.8
2090-T83.....	1.3	30 days	198.1	123.4	12.9
	1.6	30 days	193.5	107.4	5.8
<b>Ensayo Salt Spray, cámara de niebla salina, neutra 6% (ASTM B-117)</b>					
7075-T6.....	1.3	1000 h	20.5	16.8	6.2
	1.3	1000 h	24.6	20.3	3.8
2090-T83.....	1.0	1000 h	182.9	116.8	4.9
	1.3	1000 h	209.0	65.3	4.3
	1.6	1000 h	198.1	101.6	4.8

Tabla 14

Aleación y condición	Potencial de corrosión, mV(a)
2024-T3.....	-600
2090-T3.....	-640
2090-T84.....	-710
2024-T81.....	-710
2090-T83.....	-740
2090-T86.....	-740
7075-T6.....	-740
1100.....	-745

Tabla 15: (a) Potenciales de corrosión medidos según la norma ASTM G-69, empleando un electrodo de referencia de calomelano saturado.

El comportamiento frente a la CBT en la dirección transversal corta (ST) está fuertemente influenciado por el envejecimiento <sup>42</sup>. En la condición de sobremaduración T84 se manifiesta una susceptibilidad mayor que en las condiciones T81- T83 próximas al pico de envejecimiento. Es precisamente en estas condiciones en las que la resistencia a la CBT es mayor.

La dirección transversal larga (LT) es menos susceptible a la CBT que la dirección ST como consecuencia de su estructura no recristalizada. Los ensayos de inmersión alternada y de exposición atmosférica muestran un excelente comportamiento a la CBT para las condiciones T83, T84 y T86.

### Aleación serie 2091

Fue desarrollada para sustituir a la aleación 2024-T3, la de mayor tolerancia al daño y tenacidad de las actualmente empleadas en la industria aeroespacial. La aleación 2091 disminuye su densidad en un 8% y aumenta su módulo elástico un 7% respecto de la 2024-T3. Su composición esta recogida en la tabla 16:

	Al	Cu	Li	Mg	Zn	Zr	Fe	Si	Cr	Mn	Ti	Otros
2091	bal.	1.8-2.5	1.7-2.3	1.1-1.9	0.25	0.04-0.16	0.30	0.20	0.10	0.10	0.10	0.15

Tabla 16

Al igual que en la 2090, las propiedades alcanzadas por estas aleaciones en las distintas condiciones son similares a las obtenidas en las convencionales de las series 2xxx y 7xxx.

Las características más importantes de cada uno de los tratamientos térmicos más comunes se pueden encontrar en la tabla 17.

CONDICIÓN TÉRMICA	CARACTERÍSTICAS	PRODUCTO
O	Recocido, mínima resistencia y máxima facilidad para el conformado	Chapas y planchas
T3	Solubilización y deformación plástica; puede ser envejecida hasta condición T84	Chapas y extrusiones
T8, T84	Submaduración: posee la mejor combinación de resistencia, tenacidad, tolerancia al dañado y resistencia a la corrosión	Chapas
T851	Resistencia media	Planchas
T8X51	Resistencia similar a 7075-T6	Chapas gruesas y planchas

Tabla 17

La resistencia a la exfoliación de la 2091-T84, al igual que la 2024, depende de la microestructura del producto y de la velocidad de temple. Cuanto más se acentúa el carácter no recristalizado del material mayor es su susceptibilidad a la exfoliación, aunque en términos generales se puede decir que la resistencia a la exfoliación de la 2091-T84 es parecido al de 2024-T3. En la tabla 18 se recogen los comportamientos frente a la exfoliación de esta aleación en ensayos de exposición atmosférica y en ensayos acelerados:

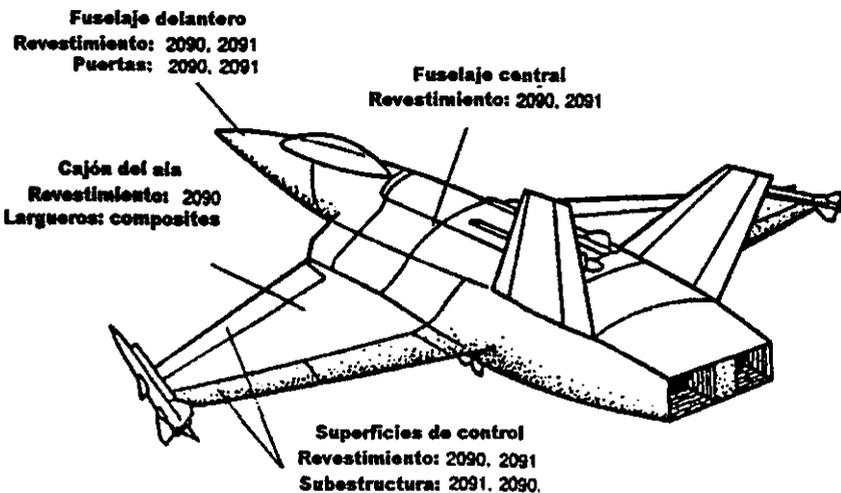
Producto	Espesor (mm)	Condición	Plano	Ensayo EXCO. Velocidad de exfoliación tras 4d (a)	Exposición atmosférica (meses)	Velocidad de exfoliación (a)
Chapa	1.0-3.5	...	T/2	EA (superficial)	...	...
Chapa	6.3	T8	T/2	EB (moderado)	6	EB (moderado)
Chapa	3.2	T3	T/2	EB (moderado)	12	P (picaduras)
Chapa	3.2	T8	T/2	EB (moderado)	12	EB (moderado)
Chapa	4.8	T8	T/2	EA (superficial)	...	...
		T8	T/10	EA (superficial)	...	...
Chapa	1.2	T3	T/2	P (picaduras)	...	...
Plancha	12.7	T8	T/2	EA (superficial)	...	...

Tabla 18 (a) Velocidad de exfoliación obtenida mediante la norma ASTM G-34.

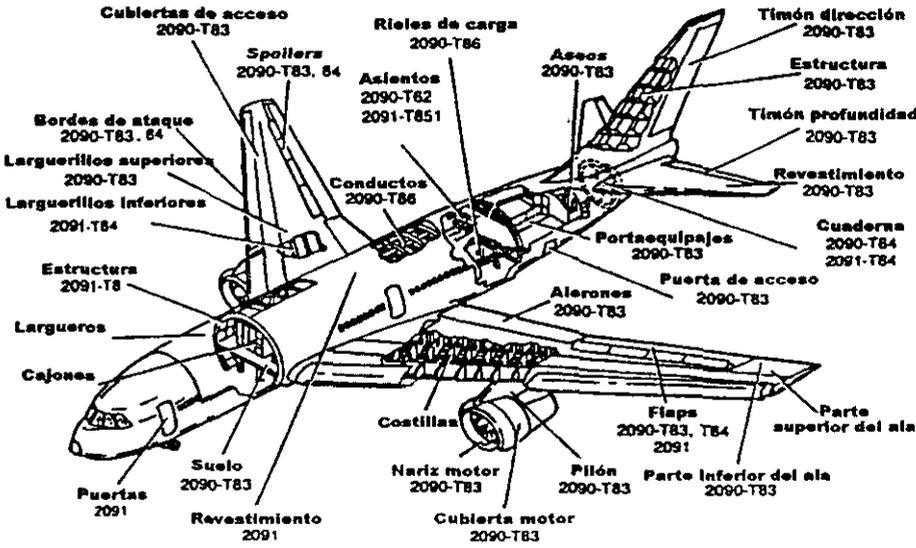
El comportamiento frente a la CBT supera al de una aleación convencional cuando se fabrica en forma de chapas, al proporcionarle su estructura fibrosa una tensión umbral superior. En estos productos la resistencia a la CBT aumenta con el envejecimiento. En planchas la estructura de grano no recristalizada permite alcanzar una tensión umbral de 240 MPa, también superior a la obtenida en la 2024-T3. El comportamiento frente a la fatiga no está bien caracterizado. En la bibliografía se recogen comportamientos similares, mejores y peores que la 2024, pero en general, se puede decir, que bajo condiciones de trabajo controladas y en circunstancias similares las propiedades de fatiga son suficientes para sustituir a la aleación 2024.

La buena ductilidad y resistencia mecánica se consigue gracias a la precipitación conjunta de la fase S' y δ': la primera de ellas en una fracción de volumen mucho mayor que la segunda. Por último, los ensayos realizados con muestras extruidas revelan una buena tolerancia al daño, una elevada tenacidad a la fractura y muy buena resistencia a la propagación de las grietas.

En la figuras 15 y 16 se señalan las distintas partes de un avión comercial y otro militar fabricadas con éstas aleaciones.



Figuras 16: Partes de un avión militar fabricadas con aleaciones 2090 y 2091.



Figuras 16: Partes de un avión comercial fabricadas con aleaciones 2090 y 2091.

### 1.3.2.4.2— NUEVA ALEACIONES DE Al-Li

#### Aleaciones serie 8xxx

Dentro de esta serie se agrupan todas las aleaciones de reciente descubrimiento que pueden tener distintos aleantes mayoritarios. Tienen especial interés aquellas que contienen Li como elemento aleante principal. Su característica más destacada es su baja densidad, lo que permite una disminución del peso del 10% y un aumento de la rigidez aproximado entre el 15% y el 18%.

Se trata de un sistema complejo Al-Li-X con adiciones de Cu, Mg y Zr que permiten mejorar sus propiedades. El Cu y Mg aumentan su resistencia incorporándose a la solución sólida y mediante la formación de precipitados endurecedores  $T_1$ -Al<sub>2</sub>CuLi y S-Al<sub>2</sub>CuMg, que —a su vez— disminuyen el tamaño de las zonas libres de precipitados (PFZ) próximas a las fronteras de grano, de efectos perniciosos desde el punto de vista de la corrosión.

#### Aleación 8090

Fue desarrollada para sustituir las aleaciones con resistencia y tolerancia al daño con valores intermedios comprendidos entre los de la 2024 y la 2014 y mejorar las propiedades de la 7015 de la serie 7xxx reduciendo la densidad un 10% y aumentando el módulo elástico un 11%.

Puede fabricarse de diferentes formas: chapas, planchas, extrusiones y forjados. Excepto en las chapas se consigue una estructura de grano no-recristalizada que proporciona un carácter anisotrópico en algunas de sus propiedades. Su aplicación se restringe a trabajos en los que la tolerancia al daño y la baja densidad sean factores críticos.

Sus límites de composición se recogen en la tabla 19:

	Al	Li	Mg	Cu	Zn	Fe	Si	Zr	Cr	Mn	Ti	Otros
8090	bal.	2.2-2.7	1.6-1.3	1.0-1.6	0.25	0.30	0.20	0.04-0.16	0.10	0.10	0.10	0.15

Tabla 19

Algunos de los tratamientos térmicos más comunes junto con las propiedades que los caracterizan se encuentran recogidos en la tabla 20. Estas condiciones no están registradas, sino que son una recapitulación de las designaciones más utilizadas por los productores.

Condición	Caracterización
T8, T8X .....	Próximas al pico de envejecimiento, chapas de resistencia intermedia
T81 .....	Subenvejecidas, chapas con tolerancia al daño
T8771, T651, T7E20 .....	Planchas próximas al pico de envejecimiento
T8151, T8E57 .....	Subenvejecidas, planchas con tolerancia al daño
T6511, T8511/10 .....	Extrusiones en pico de envejecimiento, resistencia media a alta
T8771, T852 .....	Forjados en pico de envejecimiento, resistencia media

Tabla 20

En condiciones de pico de envejecimiento o próxima a ella, se alcanzan valores de resistencia mecánica intermedios, que manifiestan pocos cambios cuando se somete a temperaturas elevadas. En temperaturas criogénicas la resistencia mecánica y la tenacidad a la fractura son superiores a los valores alcanzados por las aleaciones de aluminio convencionales.

La resistencia a la fatiga de esta aleación aumenta cuando tiene una estructura recristalizada. La cual a su vez permite obtener una buena resistencia mecánica y tolerancia al daño.

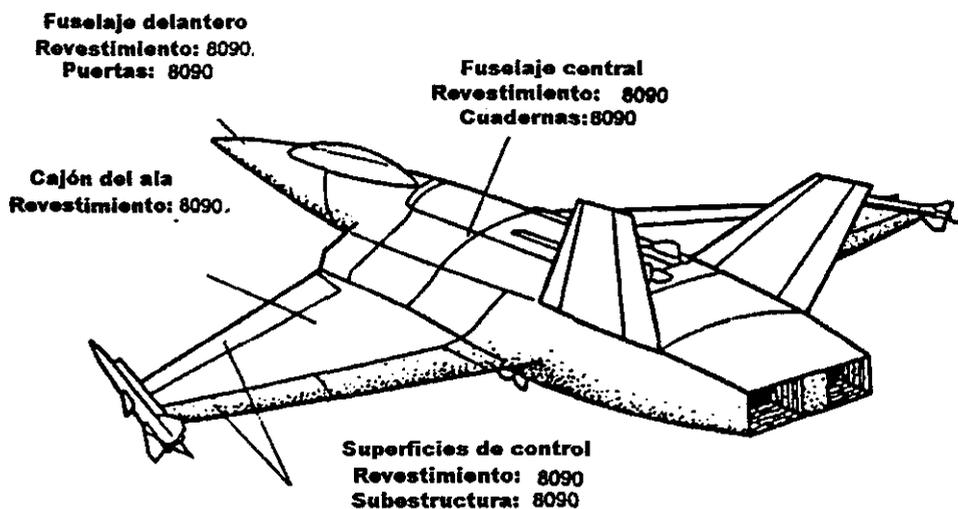
Un de los mayores logros obtenidos con el desarrollo de la 8090 es la mejora de la ductilidad en la dirección transversal corta y, consecuentemente, de resistencia a la tracción. Su ductilidad está influenciada por el contenido de impurezas de su composición y, especialmente del Na. Cuando se reduce el contenido de éstas al mínimo, la ductilidad permanece constante.

En la tabla 21 se describen las propiedades de tracción de la 8090 en sus distintas condiciones térmicas.

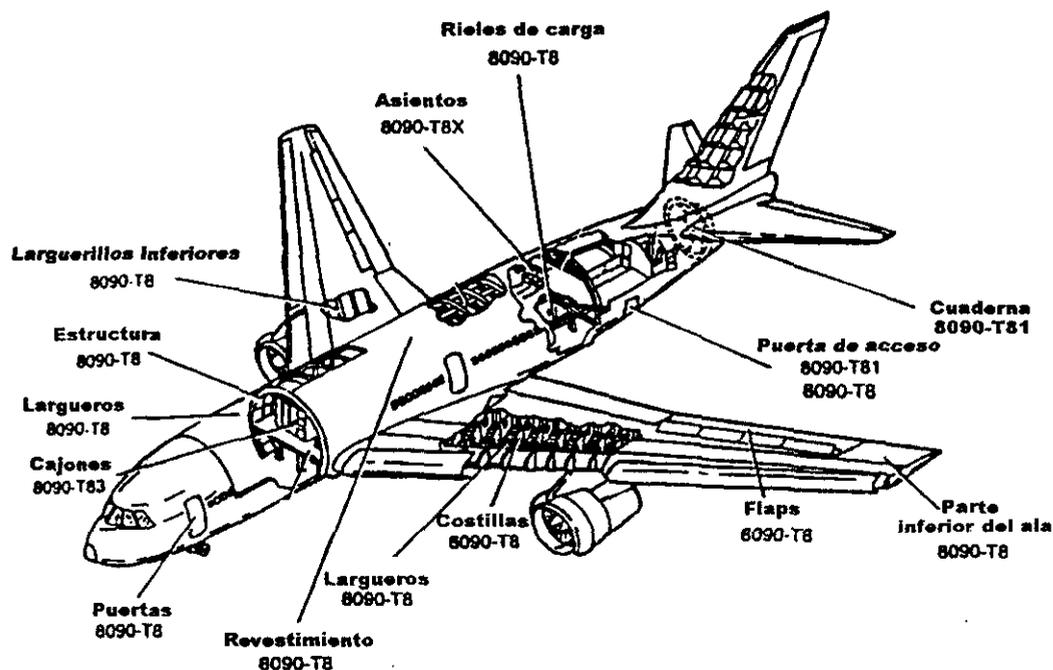
Condición	Producto	Estructura de grano(a)	Dirección	Tensión de rotura MPa	0,2% MPa
8090-T81 (subenvejecimiento)		R .....	Longitudinal Transversal larga 45°	345-440 385-450 380-435	295-350 290-325 265-340
8090-T8X (pico de envejecimiento)		NR .....	Longitudinal Transversal larga 45°	470-490 450-485 380-415	380-425 350-440 305-345
8090-78X		R .....	Longitudinal Transversal larga 45°	420-455 420-440 420-425	325-385 325-360 325-340
8090-T8771, 8090-T651 (pico de envejecimiento)		NR .....	Longitudinal Transversal corta 45°	460-515 435 min 465 typ 420 min	380-450 365 min 360 typ 340 min
8090-T8151 (subenvejecimiento)		NR .....	Longitudinal Transversal larga 45°	435-450 435 min 425 min	345-370 325 min 275 min
8090-T852		NR .....	Longitudinal Transversal larga 45°	425-495 405-475 405-450	340-415 325-395 305-395
8090-T8511, 8090-T6511		NR .....	Longitudinal	460-510	395-450

Tabla 21: (a) R = recristalizado, NR = no recristalizado

Al contrario de lo que ocurre con la 2024 y 7075, las aplicaciones de la 8090 en la industria aeronáutica no son muy conocidas <sup>43</sup>, dado que se trata todavía de una información de importancia estratégica para los fabricantes de aviones. En la figura 17 y 18 se observan algunas de las partes susceptibles de ser fabricadas con 8090.



Figuras 17: Partes de un avión militar fabricadas con aleaciones 2090 y 2091.



Figuras 18: Partes de un avión militar fabricadas con aleaciones 2090 y 2091.

#### a) Proceso de la solidificación

El proceso de segregación y solidificación en la aleación 8090 es mucho más complejo que el que tiene lugar en una aleación binaria Al-Li. Algunos trabajos previos <sup>44</sup> sobre aleaciones ternarias Al-Li-Cu permitieron constatar la existencia de intermetálicos ternarios,  $T_1$  ( $Al_2CuLi$ ) y  $T_2$  ( $Al_6CuLi_3$ ). Sin embargo, son escasos los trabajos sobre aleaciones más comerciales como la 8090 o 2091, en las que la complejidad microestructural aumenta debido a la inevitable existencia de impurezas de Fe y Si fundamentalmente, que tienen una fuerte influencia durante el proceso de solidificación <sup>45</sup>.

La solidificación comienza con la formación de  $\alpha$ -Al de naturaleza dendrítica a una temperatura de  $632^\circ\text{C}$ . A medida que la temperatura desciende continua formándose  $\alpha$ -Al hasta alcanzar unos  $545^\circ\text{C}$ , momento en el que se alcanza el límite de solubilidad del Fe y Si y se forman los intermetálicos  $AlLiSi$  y  $Al_7Cu_2Fe$ . A continuación se rebasa el límite de solubilidad del Cu a  $535^\circ\text{C}$ , promovándose el crecimiento de la fase  $T_2$  ( $Al_6CuLi_3$ ). Cuando el contenido de impurezas de Fe y Si es alto, superior a 0.07 % y 0.06% respectivamente, aparecen variaciones en la secuencia de precipitación. Un descenso inicial de la temperatura hasta los  $595^\circ\text{C}$  rebasa el límite de solubilidad del Fe, precipitándose el constituyente  $Al_3Fe$ . A  $545^\circ\text{C}$  se alcanza el límite de solubilidad del Mg, Fe y Si, y se forma el constitu-

yente  $\text{AlMgSi}_2$ , y a  $540^\circ\text{C}$  el  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  y el  $\text{AlLiSi}$ . Finalmente a  $535^\circ\text{C}$  el  $\text{Cu}$  se segrega en la fase  $T_2$ .

En la tabla 22 se observan los constituyentes, sus temperaturas de formación y la temperatura final de solidificación:

ALEACIÓN	CONSTITUYENTES Y TEMPERATURA DE FORMACIÓN					
Aleación I (bajo contenido en Fe y Si)			$\text{AlLiSi}$ 540	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 540	$T_2$ 535	530
Aleación II (alto contenido en Fe y Si)	$\text{Al}_3\text{Fe}$ 595	$\text{AlMgSi}_2$ 545	$\text{AlLiSi}$ 540	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 540	$T_2$ 535	525

Tabla 22

Cuando la temperatura baja aún más, la transformación sólida comienza. Inicialmente y alrededor de los  $450^\circ\text{C}$  se forma la fase  $T_2$  en las fronteras de grano, donde las concentraciones de  $\text{Cu}$  y  $\text{Li}$  son más altas. Por debajo de  $350^\circ\text{C}$  se forma en las proximidades de las fronteras de grano, en donde es mayor la precipitación de  $T_2$ . Durante la formación del precipitado  $T_2$  se consume gran cantidad de  $\text{Li}$ , con lo que se produce un aumento de la relación  $\text{Cu/Li}$ . Para valores altos de esta relación se promueve la precipitación de la fase  $T_1$ , de modo que a baja temperatura obtenemos dicha fase precipitada en las cercanías de los bordes de grano. Finalmente, junto con  $T_1$ , aparece el precipitado  $\delta'$  durante el proceso de enfriamiento.

Elementos como el  $\text{Cu}$ , el  $\text{Mg}$ , el  $\text{Fe}$  y el  $\text{Si}$  tienen una elevada tendencia a la segregación en los bordes de grano. Durante el proceso de solidificación el  $\text{Cu}$  forma los precipitados  $T_1$  y  $T_2$  de naturaleza eutéctica, y las impurezas de  $\text{Fe}$  y  $\text{Si}$  forman los constituyentes de naturaleza insoluble  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  y  $\text{AlLiSi}$ , cuya segregación depende tanto de la concentración de  $\text{Fe}$  y  $\text{Si}$  como de la velocidad de enfriamiento a la que el proceso de solidificación tenga lugar. Otros aleantes como el  $\text{Zr}$  y el  $\text{Mg}$  tienen poca tendencia a segregarse, por lo que su influencia en el proceso de solidificación es menor.

De una forma general, se puede decir que el  $\text{Cu}$  y el  $\text{Li}$  son los factores controladores en la etapa de solidificación de la aleación 8090.

Es importante resaltar la influencia de la velocidad de enfriamiento en el proceso de solidificación. Cuando se realiza a velocidades superiores a  $150^\circ\text{C/min}$  la precipitación que tiene lugar es muy pequeña y la microestructura está formada por  $\alpha\text{-Al} + T_2$ . Si la velocidad es inferior a  $150^\circ\text{C/min}$  aparece la fase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}_6$  dentro de  $T_2$ , pero la densidad de partículas y su distribu-

ción es muy pequeña. A velocidades más bajas, 55° C/min, se segregan los constituyentes AlLi-Si y Al<sub>3</sub>Fe. Reduciendo la velocidad de enfriamiento hasta 0.7° C/min se obtendrá un crecimiento de las fases insolubles, es decir, que a velocidades de enfriamiento bajas se consigue la precipitación interdendrítica de las impurezas.

En la tabla 23 se aprecian las diferentes fases observadas en muestras solidificadas con distintas velocidades de enfriamiento para la aleación 8090.

Velocidad de enfriamiento (°C/min.)	350	150	55	22	10	3	0.7
Fases de solidificación	α-Al T <sub>2</sub>	α-Al Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe T <sub>2</sub>	α-Al Al <sub>3</sub> Fe AlLiSi Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe T <sub>2</sub>	α-Al Al <sub>3</sub> Fe AlMgSi <sub>2</sub> AlLiSi Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe T <sub>2</sub>	α-Al Al <sub>3</sub> Fe AlMgSi <sub>2</sub> AlLiSi Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe T <sub>2</sub>	α-Al Al <sub>3</sub> Fe AlMgSi <sub>2</sub> AlLiSi Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe T <sub>2</sub>	α-Al Al <sub>3</sub> Fe AlMgSi <sub>2</sub> AlLiSi Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe T <sub>2</sub>
Fases de transformación del estado sólido	δ'	δ'	δ'	δ'	T <sub>2</sub> δ'	T <sub>2</sub> T <sub>1</sub> δ'	T <sub>2</sub> T <sub>1</sub> δ'
Espaciado interdendrítico	45	92	127	150	171	250	400

Tabla 23

#### b) Efecto de los tratamientos termomecánicos en la microestructura y las propiedades de la aleación

Las propiedades finales de las aleaciones de aluminio se configuran mediante tratamientos termomecánicos que permiten modificar la estructura de los precipitados, una vez obtenida la solución sólida. En la 8090 y 8091 la presencia de Cu y Mg promueve la precipitación adicional de S' (Al<sub>2</sub>CuMg) durante el envejecimiento artificial, de modo que se produce la coprecipitación de S', T<sub>1</sub>, δ'. La proporción de unas fases respecto de otras depende de las concentraciones relativas de los tres elementos aleantes principales (Cu, Mg y Li). Para que exista un dominio de la fase T<sub>1</sub> son necesarios altos contenidos de Cu y Li frente al Mg y elevadas concentraciones de Mg y Cu frente al Li producen un dominio de la fase S'. Para asegurar la presencia de S' es necesario un contenido mínimo de Mg del 0.5% masa en aquellas aleaciones con contenidos de Li y Cu superiores a 2.7% y 1.4% respectivamente.

En la 8090 las variaciones de Cu y Mg dentro de los rangos permitidos por la norma, no afectan significativamente a la precipitación de δ y δ' <sup>46</sup>. Este comportamiento difiere del expe-

rimentado por la 2090, donde la distribución de  $\delta'$  se ve alterada por la presencia de la fase rica en Li,  $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$  y por la tendencia a nuclearse en  $\theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$ . Ambos factores reducen la fracción de  $\delta'$  en la aleación.

Estos procesos de coprecipitación son los que permiten controlar las propiedades mecánicas. En la aleación comercial 8090, la resistencia a la fractura está controlada por las fronteras de grano. La precipitación en la matriz de la fase  $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$  conduce a un intenso deslizamiento planar que provoca un aumento de la tensión en las fronteras de alto ángulo. La existencia de grandes precipitados con estructuras de cuasi-equilibrio en el borde de grano junto a la aparición de la PFZ de  $\delta'$  reducen la resistencia del límite de grano, y provoca una disminución en la resistencia a la fractura en esta región. Para mejorarla se aplica una deformación que permita la precipitación adicional de la fase  $S'$  en el interior de la matriz y que favorece una distribución heterogénea de los precipitados<sup>47</sup>.

En las aleaciones con un 2% de deformación existe una disminución en la fracción de volumen de precipitados situados en fronteras de grano de alto ángulo, en comparación con las no deformadas. Esta disminución se observa claramente en aleaciones en condiciones de submaduración, pero en las condiciones de maduración o sobremaduración la variación no es tan clara, ya que en el pico de envejecimiento las fronteras de grano tienen la máxima precipitación. Según se recoge en la bibliografía<sup>48</sup> la disminución de la precipitación mejora la tenacidad a la fractura y de la corrosión bajo tensión de la 8090. Según estos autores, la variación de concentración de precipitados es más evidente en las aleaciones del tipo 2090 debido a la diferente estructura de precipitados de la matriz. La presencia de  $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$  afecta a la difusión de Li y Cu hacia la frontera de grano. Mientras, en la 8090 la presencia de  $S'$  en el interior de la matriz altera la difusión de Cu y Mg. En ambas aleaciones los precipitados situados en el borde de grano son ricos en Cu y Li y parece que  $T_1$  posee un efecto mayor que  $S'$  en el control de la precipitación del límite de grano, por lo que existe una sensibilidad mayor a la disminución de la precipitación con la deformación en la 2090.

En la 8090 aumentos superiores en la deformación comprendidos entre el 2% y el 6% no provocan descensos mayores en la precipitación de las fronteras de grano. Esto difiere de lo observado por Ashton y col.<sup>48</sup>, quienes encontraron un descenso en la precipitación en la frontera de grano incrementando la deformación en la 8091 y la 2090. Esta diferencia fue atribuida a los altos contenidos de Cu que poseían.

También se ha observado la influencia que tiene la estructura de grano en la tenacidad en laminados y chapas<sup>49</sup>. Esta propiedad está controlada por una cierta deformación que tiene lugar en la zona plástica de la curva tensión-deformación. Bajo estas condiciones es necesario un tamaño de grano finamente recristalizado para generar grandes cargas que provoquen el fallo en dicha zona.

## 1.4.— COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO-LITIO

Los primeros estudios realizados sobre el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones de Al-Li fueron llevados a cabo por Sanders y Niskanen <sup>50</sup>, quienes observaron la existencia de una relación directa entre el grado de envejecimiento y la susceptibilidad. Con el envejecimiento se favorece la nucleación de la fase equilibrio  $\delta'$ , que pone en juego gran cantidad de Li, empobreciendo el comportamiento frente a la corrosión. Por otra parte, Moran y col. <sup>37</sup> observaron que no sólo el Li tiene un papel perjudicial en el proceso de corrosión, si no que la formación de fases metaestables ricas en Cu y Mg puede disminuir la resistencia de la aleación.

Más tarde Buchheit y col. <sup>51</sup> y Kumair y col. <sup>52,53</sup> observaron que las aleaciones de Al-Li-Cu sufrían dos formas de corrosión diferentes, dependiendo de que el ataque estuviera provocado por la disolución de los precipitados situados en la frontera de grano o por la disolución de las zonas libres de precipitados adyacentes (PFZ).

Los tratamientos térmicos pueden aumentar la susceptibilidad al ataque intergranular como consecuencia de la aparición de células locales creadas entre los precipitados y las zonas libres de ellos. En la literatura existen algunos estudios realizados en sistemas binarios, donde la susceptibilidad a la corrosión intergranular es el resultado de la precipitación de la fase  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) de naturaleza anódica <sup>54</sup>. Si el sistema contiene Mg en su composición, se obtienen mejoras en el comportamiento a la corrosión intergranular, debido a que se altera la secuencia de precipitación. Si contiene Cu, aumenta la susceptibilidad a la exfoliación <sup>55</sup>. Chowdaiah y col. <sup>56</sup> observaron que las aleaciones Al-Mg-Li, Al-Li-Mg-Cu exhibían un ataque de tipo intergranular, que aumentaba con el contenido de Cu de la aleación.

En la bibliografía se recogen algunos estudios sobre la influencia de los precipitados en la resistencia a la corrosión en aleaciones de base Al-Li. En general, se aprecia que aumentando el promedio de precipitación de la fase  $\delta'$  se produce un aumento de la susceptibilidad a la corrosión.

Buchheit <sup>51</sup> estudió el par galvánico que aparece entre la matriz y la fase  $T_1$  en una aleación 2090. Este precipitado se ataca de forma selectiva y su disolución puede ocurrir de dos formas diferentes. La disolución de la fase  $T_1$  es el proceso dominante y su ataque crea un conjunto discreto de picaduras localizadas en las fronteras de grano. La segunda se inicia por un ataque en la periferia del precipitado, seguido de su posterior disolución. Este ataque provoca la aparición de grandes picaduras rodeadas de una red de fronteras de grano disueltas por el ataque intergranular <sup>57</sup>. Este mismo autor, unos años más tarde <sup>58</sup>, analizó el comportamiento electroquímico de la fase  $T_1$  ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ) y su influencia en la corrosión localizada. Los resultados indicaron que se trataba de una fase muy activa respecto de su entorno microestructural, sobre todo en la aleación 2090, y que su disolución preferente ejercía una gran influencia en el ataque localizado. Las

subfronteras de grano de la aleación 2090, envejecida, son muy susceptibles a este tipo de ataque debido a la elevada concentración de  $T_1$  en esa zona. Esta fase  $T_1$  se nuclea en las dislocaciones de la matriz y en las fronteras de grano de bajo ángulo. Es rica en Cu y crea una zona vacía de éste elemento en las proximidades de las subfronteras donde precipita. Además, contiene Li en su composición, de manera que durante el crecimiento  $T_1$  y  $T_2$  crean una zona libre de precipitados  $\delta'$ , ya que crecen consumiendo el Li contenido en la fase metaestable  $\delta'$ .

Se han propuesto diferentes mecanismos para explicar el ataque de las fronteras de grano. Algunos de los más importantes son:

- Disolución selectiva de la zona libre de precipitados adyacentes a las fronteras de grano. En los casos en que se produce una zona vacía de Cu se pueden distinguir tres zonas que se ordenan según su potencial de la forma siguiente:

$\theta > \text{matriz} > \text{Zona libre de Cu}$

donde  $\theta$  tiene el carácter más noble y, por tanto, el ataque localizado es consecuencia de la existencia de unas zonas más activas que actúan como ánodos.

- Disolución selectiva de los precipitados activos situados en frontera de grano. La fase  $T_1$  se creía activa como consecuencia de la alta concentración de Li y Al en su composición<sup>59</sup>, de tal manera que al ser expuesta en un medio agresivo formaría una fila de pequeños ánodos embebidos en una gran cátodo (matriz de aluminio). Este argumento sería válido si realmente  $T_1$  fuera la fase más activa desde el punto de vista electroquímico, lo que fue demostrado por Buchheit y col. en uno de sus trabajos<sup>58</sup>. Debido a su alto contenido en Cu podríamos escribir:

$\text{matriz } \alpha\text{-Al} > \text{Zona libre de Cu} > T_1$

siendo la matriz de Al la que tiene un carácter más noble, seguido de la zona vacía de cobre y de la fase  $T_1$ .

Paralelamente, otros estudios realizados mediante polarización anódica indicaron que la velocidad de disolución de esta fase  $T_1$  es del orden de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> frente a los  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> correspondiente a la zona sin Cu.

Las picaduras provocadas por  $T_1$  tienden a localizarse en las subfronteras de grano, lo que produce una mayor densidad de picadura en estas zonas en comparación con el interior de los granos. Este ataque preferente en la frontera de grano es consecuencia de su direccionalidad,

puesto que en las subfronteras de grano se forman precipitados muy alargados, orientados en la misma dirección y muy poco espaciados, de manera que la densidad de la fase  $T_1$  en subfronteras de grano es mayor que en el interior de ellos <sup>60</sup>. Todo éste comportamiento descrito se estudió principalmente en aleaciones 2090. La influencia de la fase  $T_1$  en la 8090 es menor debido a que dicha fase puede no estar presente al haber sido reemplazada por la  $S'$ , cuando en la composición de la aleación existe una relación entre las concentraciones de  $Mg/Cu = 2$ .

Sin embargo, las aleaciones comerciales Al-Li-Mg-Zr —tipo 8090— contienen otras fases además de la  $T_1$  como  $\delta'$ ,  $\beta'$ ,  $S$  ( $Al_2CuMg$ ) y  $T_2$ . En general, presentan un buen comportamiento frente a la corrosión en exposición atmosférica. En la tabla 24 se recoge un estudio comparativo del comportamiento de la 8090 en distintos tipos de ensayos y formas de fabricación.

Condición	Producto	Microestructura	Ensayo EXCO	Ensayo MASTMAASIS	Exposición atmosférica
8090-T81 (subenvejecida)	Chapa	Recristalizado	EA	EA	P, EA
8090-T8 (pico de envejecimiento)	Chapa	Recristalizado	ED	EA	P
8090-T8510/11 (pico de envejecimiento)	Extrusión	No recristalizado	...	...	...
8090-T8771, 8090-T651 (pico de envejecimiento)	Plancha	No recristalizado	Superficie P	...	Superficie P
8090-TT851	Plancha	No recristalizado	EC(d)	EB(d)	P, EA
8090-T8 (pico de envejecimiento)	Chapa	No recristalizado	EC	EB	...
8090 (pico de envejecimiento)	Forjados	No recristalizado	...	...	...

Tabla 24

Condición	Profundidad de picadura $\mu m$	Profundidad ataque intergranular $\mu m$	Ataque por exfoliación				Ecorr (ECS)
			5h	24h	48h	72h	
Envejecimiento natural	4.7	0	N	N	P	P	-0.685
Subenvejecimiento	19.5	41.3	P	P	$E_A$	$E_D$	-0.727
Pico de envejecimiento	135.7	153.1	N	$E_A$	$E_B$	$E_D$	-0.742
Sobreenvejecimiento	97.7	72.4	N	P	$E_A$	$E_D$	-0.732

Tabla 25: N= sin ataque, P= picaduras,  $E_{A,D}$ = indica la severidad de la exfoliación, siendo D el ataque más severo.

La susceptibilidad de la 8090 a los distintos tipos de ataque —picaduras, intergranular y exfoliación— se encuentra influenciada por el tratamiento térmico<sup>39</sup>. En condición de pico de envejecimiento presentan baja resistencia a la corrosión, situación que se corresponde con un potencial de corrosión más noble de la aleación —como indica la tabla 25—.

La razón del diferente comportamiento frente a la corrosión ha sido estudiada mediante TEM por Hu y col.<sup>61</sup>, quienes observaron que no son las fases endurecedoras las que provocan una disminución de la resistencia a la corrosión. Estos precipitados ( $\delta'$ ,  $\beta'$ ,  $S'$ ) tienen un tamaño muy pequeño y apenas influyen en la susceptibilidad a la corrosión, aunque su diámetro y cantidad varíen con el tratamiento térmico. Además, observaron la relación entre la resistencia a la corrosión y la cantidad y tamaño de la fase  $T_2$ . Este precipitado, con un potencial más negativo que la matriz, crea pilas locales que disminuyen la resistencia a la corrosión. En envejecimiento natural dicha fase no está presente pero en condición de maduración se sitúa en las fronteras de grano, creando una diferencia de potencial entre el límite de grano y la matriz que conduce a la disolución preferencial del borde. En sobremaduración, esta diferencia de potencial no es tan grande debido a la precipitación de  $T_2$  en el límite de grano y en su interior junto a la fase  $\delta'$ . También demostraron que la existencia de un potencial de corrosión no homogéneo en la superficie de la aleación es el responsable de éste ataque selectivo. El potencial de  $T_2$  es más negativo que en el resto de la matriz y actúa como ánodo de la pila. Por eso, en condición de pico de envejecimiento, dada la gran cantidad de  $T_2$  en la frontera de grano, se produce su disolución preferente. Mientras, en condición de sobre-envejecimiento esta disolución disminuye como consecuencia de una distribución más homogénea tanto en el borde como en el interior del grano.

Los constituyentes intermetálicos  $AlLiSi$  y  $Al_7Cu_2Fe$  después del trabajado en caliente se parten como consecuencia del proceso de laminación, situándose en las fronteras de grano siguiendo dicha dirección. El ataque se inicia en la intercara matriz/constituyente. Una vez que la picadura se forma el precipitado se elimina y el ataque continúa de forma intergranular.

La susceptibilidad a la exfoliación como el ataque intergranular depende del tratamiento térmico aplicado. En el envejecimiento natural la resistencia a la exfoliación es mayor y en condición de sobre-envejecimiento se aprecia un incremento de la susceptibilidad que se hace máxima al alcanzar la condición de pico de envejecimiento.

Hasta ahora hemos visto que en la 8090 tanto la susceptibilidad al ataque intergranular como a la exfoliación, tienen una dependencia con los tratamientos termomecánicos aplicados al material. De igual forma sucede con la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. En condiciones de sobremaduración, la resistencia al CBT es relativamente alta en comparación con la obtenida en el estado de maduración. Este comportamiento se encuentra relacionado con el progresivo engrosamiento de la fase  $T_2$ . Se ha observado<sup>62</sup> que dependiendo de cómo se lleve a cabo el tratamiento de submaduración se tiene un mejor o peor comportamiento. Se alcanza

mayor resistencia cuando dicho tratamiento se realiza a menor temperatura y en mayor tiempo, ya que de este modo se consigue una menor precipitación de  $T_2$ .

Otros autores han encontrado la forma de mejorar el comportamiento frente a la CBT mediante un envejecimiento realizado en dos etapas. Una primera a temperatura alta y otra más baja.

Una de las características importantes de las aleaciones de aluminio que contienen Li en su composición es que las propiedades de resistencia mecánica y a la CBT están emparejadas. De modo que aunque en condición de sobremaduración tengamos un buen comportamiento frente a la CBT, sin embargo, la resistencia mecánica es menor que en estado de maduración —estado en el que la susceptibilidad a la CBT aumenta—.

Por último, la resistencia a la CBT está fuertemente influenciada por el grado de recristalización del material. Cuando su estructura no está recristalizada manifiestan mayor resistencia a la CBT en comparación con las recristalizadas. Las estructuras sin recristalizar presentan alta resistencia en la dirección transversal larga (LT). Si además su condición térmica está en pico de envejecimiento se consigue mejorar la dirección menos resistente (ST).

## **1.5.— IMPORTANCIA DE LA CBT DE LAS ALEACIONES DE AL-LI EN LA INDUSTRIA AEROESPACIAL**

### **1.5.1.— Definición de la CBT**

La corrosión bajo tensión se define como el ataque de un metal por la acción combinada de un medio agresivo y de una carga que actúa sobre la superficie de forma estática, provocando un agrietamiento espontáneo. Este fenómeno se caracteriza por una fractura frágil en un material de naturaleza dúctil.

La función principal de la tensión es promover el crecimiento de las grietas, las cuales se propagan perpendicularmente a la dirección en que se aplica la tensión. Según el camino seguido por las grietas en el metal, la CBT puede ser intergranular o transgranular. Las grietas se forman, únicamente, si la velocidad de penetración de la punta es mucho mayor que la velocidad de ataque a las paredes o a la superficie.

En un proceso de corrosión bajo tensión se pueden distinguir tres períodos: nucleación de la grieta, propagación y rotura. La nucleación de la grieta tiene lugar en aquellos puntos donde el metal es más propenso a atacarse, donde se localizan tensiones residuales o en partes de la superficie que están activadas por el medio corrosivo. Una vez que la grieta se ha iniciado en una picadura o defecto, ésta se propaga como consecuencia de la concentración de tensiones en la punta de la misma. Cuando la fisura alcanza un tamaño crítico el material no es capaz de soportar la tensión y se rompe.

De un modo general el fenómeno de corrosión bajo tensión tendrá lugar cuando:

- el material expuesto sea susceptible;
- exista un medio agresivo;
- actúe una tensión de tracción.

#### **1.5.1. 1— Susceptibilidad a la CBT de las aleaciones de aluminio**

El problema de la susceptibilidad a la CBT de las aleaciones de aluminio se puso de manifiesto a principios de este siglo. En la industria aeronáutica habrá que tenerlo en cuenta principalmente en aquellas partes que a menudo están expuestas carga. Un ejemplo son los remaches que sirven como unión de las planchas de aluminio. La falta de alguno de ellos, del recubrimiento adecuado de los mismos o el que un remache esté demasiado apretado puede conducir a cargas tan elevadas como 344MPa <sup>63</sup>.

El aluminio es un material con muy buen comportamiento a la corrosión pero blando y poco resistente. Las aleaciones de aluminio que contienen elementos como Cu, Mg, Zn, Li permiten

mejoras sustanciales en los valores de resistencia pero incrementan la probabilidad de agrietamiento cuando se encuentran expuestas a un ambiente marino o industrial.

La susceptibilidad a la CBT difiere sustancialmente de unas aleaciones a otras. Algunas de ellas son inmunes, como el aluminio puro o algunas aleaciones de Al-Mn, Al-Si y Al-Mg con bajo contenido en Mg. Otras, por el contrario, tienen susceptibilidades más altas, como sucede con las aleaciones de alta resistencia de la serie 7xxx (Al-Mg-Zn-Cu) y de la serie 2xxx (Al-Cu-Mg-Mn). En la tabla 26 se observa la susceptibilidad para algunas de las aleaciones de uso más extendido. Estos resultados se han determinado en una solución 3.5% NaCl en atmósferas marinas o industriales y a temperatura ambiente.

	<b>ALEACIÓN COMERCIAL</b>	<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>CONDICIÓN</b>	<b>RESISTENCIA A LA CBT*</b>
<b>Forjadas y endurecidas por deformación</b>	5083, 5456 5086 5356	Al-Mg-Mn Al-Mg-Mn Al-Mn	Controlada Todas Controlada	Muy alta Muy alta Muy alta
<b>Forjadas y tratadas térmicamente</b>	2014 2024, 2219 2024, 2219 2024	Al-Cu Al-Cu Al-Cu Al-Cu	T4, T6 T3, T4 T6, T8 T6	Moderada Moderada Muy alta Moderada
<b>Forjadas</b>	6061, 6262 6066, 6070, 6071 6151, 6351 7075, 7079, 7178 7075	Al-Mg-Si-Cu Al-Mg-Si-Cu Al-Si-Mg Al-Mn-Mg-Cu Al-Mn-Mg-Cu	Todas T6 Todas T6 T73	Muy alta Muy alta Muy alta Moderada Muy alta
<b>Fundidas</b>	Ternalloy 7 40E 195, 8195 220 319, 333, 380 355, C355, X354	Al-Zn-Mg Al-Zn-Mg Al-Cu-Si Al-Mg Al-SiCu Al-SiCu	T6 - T6 T4 - T6, T61	Moderada Moderada Moderada Moderada Muy alta Muy alta

Tabla 26: \* Muy Alta= Indica que los fallos se han producido sólo en el laboratorio, no existen datos de fallos producidos en servicio; Moderada = Fallos en servicio en ciertas condiciones.

Las aleaciones de aluminio-litio Al-Li, Al-Li-Zr y Al-Mg-Li-Zr poseen una elevada resistencia a la corrosión bajo tensión, superando a las de las aleaciones más convencionales con tratamientos térmicos equivalentes. Sin embargo, algunos sistemas ven disminuida dicha resistencia como consecuencia de la adición de Cu en su composición.

En la mayoría de las aleaciones de aluminio la resistencia a la corrosión bajo tensión depende de la microestructura y de la composición. Factores como la orientación de grano respecto de

la dirección de aplicación de la tensión, los tratamientos térmicos, el mecanizado y el diseño de la pieza influyen muy directamente en la resistencia a la CBT.

El laminado, el forjado y la extrusión son las formas más comunes de fabricación de las aleaciones de aluminio. Todas ellas crean una dirección predominante en el sentido del flujo del metal, creando granos alargados en la dirección de dicho flujo. En la figura 19 se observan las tres direcciones características: L es la dirección longitudinal del grano y coincide con la dirección de laminación; LT es la dirección transversal-larga perpendicular a la dirección de laminación; y ST es la dirección transversal corta y paralela al espesor de la muestra.

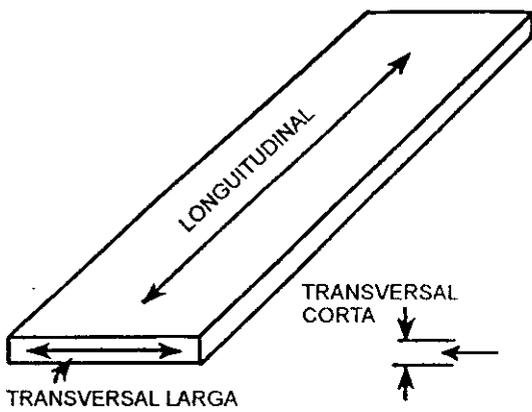


Figura 19: Direcciones características de un producto laminado.

Esta configuración tan característica del grano hace que materiales con una CBT típicamente intergranular se comporten de distinta manera según sea la dirección de la tensión. Si la tracción se aplica de forma paralela a la dirección longitudinal, el camino que ha de seguir la grieta es tortuoso y la resistencia a la CBT elevada. Por el contrario, cuando la carga se aplica en la dirección ST, la grieta tiene un camino prácticamente lineal para su propagación, produciéndose la rotura de forma muy rápida. Por tanto, ésta es la dirección de mayor susceptibilidad a la CBT, figura 20.

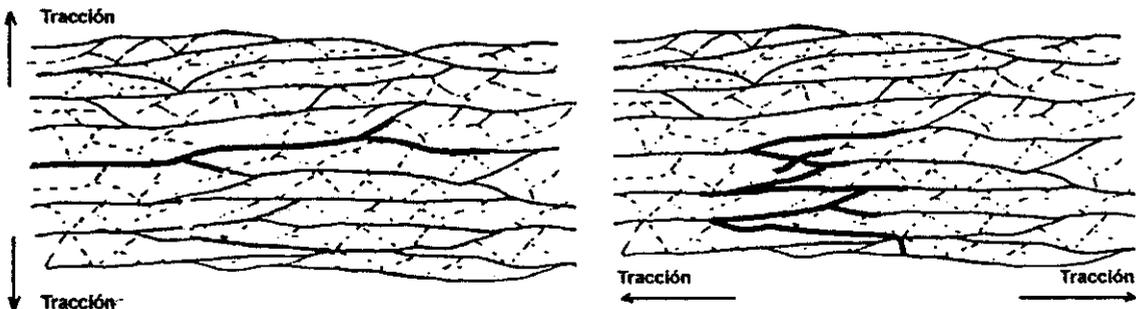


Figura 20: (a) Crecimiento de la grieta en la dirección longitudinal (Tensión aplicada en la dirección ST); a) Crecimiento de la grieta en la dirección transversal (Tensión aplicada en la dirección L).

Como consecuencia de los trabajos de mecanizado y de enfriamiento posterior a un tratamiento térmico se puede inducir la formación de tensiones residuales que podrían aumentar la susceptibilidad a la CBT. Cuando se aplica un tratamiento térmico para mejorar la resistencia de un material —envejecimiento— se altera la distribución de los precipitados, promoviendo la segregación de algunas fases que permiten mejorar la ductilidad. Sin embargo, estos precipitados pueden tener diferente naturaleza electroquímica, creando zonas de distinto potencial eléctrico. En ellas se inicia el ataque como consecuencia de un proceso de disolución anódica. Esto sucede en las condiciones de envejecimiento que crean una distribución de precipitados no homogénea —subenvejecimiento y pico de envejecimiento—, que sitúan las fases de equilibrio  $\delta(\text{AlLi})$ ,  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$ ,  $T_2(\text{Al}_6\text{CuLi}_3)$  en las fronteras de grano, y las fases metaestables  $S'(\text{Al}_2\text{CuMg})$ ,  $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$  en el interior de la matriz. Por el contrario, cuando un material se encuentra sobre-envejecido —*overaged*— la diferencia de potencial entre la frontera de grano y la matriz se minimiza, consecuencia de la distribución de precipitados de equilibrio en frontera y subfrontera de grano. De esta forma, se disminuye la tendencia a la disolución anódica de los bordes de grano y aumenta la resistencia a la CBT.

### **1.5.2.— Mecanismos de la CBT**

A lo largo de la historia han existido mecanismos diferentes para explicar la CBT. Todos ellos se han enfocado desde dos puntos de vista: los que aseguran que la fisura se propaga de un modo continuo y quienes consideran esa propagación discontinua. La propagación continua de la grieta supone la existencia de un mecanismo de disolución anódica en el frente de la fisura y se basa en los trabajos de Legan, Hogar, Percance, Scully y Mears, que aparece compendiado en un trabajo de Staehle<sup>64</sup>. La idea de propagación discontinua supone que la disolución anódica no es suficiente para explicar la rapidez de la propagación de la CBT y sugiere la necesidad de rupturas mecánicas intermedias.

En la actualidad se reconocen tres mecanismos fundamentales para tratar de explicar la CBT; que explicaremos a continuación.

#### **1.5.2.1.— Mecanismo de disolución anódica**

La distribución no homogénea de precipitados de naturaleza electroquímica diferente entre la frontera de grano y la matriz crea una diferencia de potencial que conduce al agrietamiento, como consecuencia de la disolución preferencial de las fronteras de grano.

Durante años la bibliografía ha recogido distintos estudios para explicar el comportamiento a la CBT de las aleaciones de aluminio<sup>65</sup>. En 1963 Hunter y Robinson encontraron una relación

entre la microestructura y el ataque por corrosión de la aleación 2024 en una solución de NaCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, concluyendo que el ataque intergranular sufrido es el resultado de la disolución de la zona libre de precipitados adyacentes a la frontera de grano en determinadas condiciones de envejecimiento. Veinte años más tarde Izu y col. observaron que el tiempo de fallo de la aleación 2017 depende de la densidad de corriente y no de la tensión aplicada, concluyendo que la disolución anódica es el factor controlante de la CBT en dicha aleación.

En 1984 Rinker, Marek y Sanders <sup>66</sup> estudiaron el comportamiento de la aleación 2020 (Al-Cu-Li) en distintas condiciones de envejecimiento y determinaron que el diferente comportamiento frente a la CBT está relacionado con la disolución preferente de la fase T<sub>1</sub>-Al<sub>2</sub>CuLi, que precipita en el borde de grano y es de naturaleza más electronegativa que en el interior. Su disolución deja a la frontera de grano debilitada y más propensa al agrietamiento. Un comportamiento similar fue obtenido para la 2090 en 1986 por Colvin, Murtha y Wyss.

Más recientemente, un estudio realizado sobre 8090 y 8091 por Gray, Holroyd y Miller mostraba que la adición de pequeñas cantidades de Cu en los sistemas binarios de Al-Li y en los ternarios de Al-Li-Zr aumentaba la susceptibilidad a la CBT y que eran los precipitados ricos en Cu los responsables de la iniciación de las grietas. Esta susceptibilidad disminuye cuando la aleación se encuentra en condición de sobre-envejecimiento, donde la diferencia de potencial entre la matriz y el borde de grano disminuye. En 1988 Lumsden y Allen <sup>67</sup> utilizaron la técnica de deformación lenta en un medio de NaCl 0.5 M a distintos potenciales y sugiriendo que, aunque no existen resultados definitivos, el mecanismo de disolución anódica es el responsable del comportamiento respecto a la CBT de las aleaciones de la serie 2xxx y 8xxx.

### 1.5.2.2. — Mecanismo de clivaje inducido

El metal sometido a tensiones mecánicas produce escalones de deslizamiento que rompen la película protectora. La parte interior del metal queda expuesta al ambiente agresivo, lo que lleva a la corrosión y repasivación del mismo.

Este mecanismo se caracteriza por tres etapas:

- la rotura de la capa de pasivación por la acción de tensiones mecánicas que permite la llegada de las dislocaciones a la superficie;
- la corrosión del metal expuesto con una velocidad de repasivación intermedia que localiza el ataque en la zona de ruptura de la película pasivante;
- la fisuración producida por la repetición de las dos etapas anteriores.

### 1.5.2.3.— Mecanismo de fragilización por hidrógeno

El hidrógeno atómico, desprendido durante el proceso de corrosión que tiene lugar en la punta de la grieta, puede ser transportado hacia el interior del metal por las dislocaciones, alojándose en las fronteras de grano y debilitándolas.

En 1978 Gruhl <sup>68</sup> llevó a cabo unos estudios sobre la influencia de las PFZ en la CBT, concluyendo que ni la anchura ni el tamaño y distribución de precipitados en la fronteras de grano tenían relación con la tendencia a la fractura y la sensibilidad a la CBT sino que son la difusión del hidrógeno hacia el interior de los bordes de grano y la tensión las que determinan la resistencia cohesiva de las fronteras de grano.

Hardie, Holroyd y Parkins (1979) observaron que la aleación 7179-T651 sufría un proceso de fragilización reversible, que permitía una recuperación total del material cuando éste era almacenado durante un período de cien horas en vacío. Los autores concluyeron que la fragilización es debida al hidrógeno y su posterior recuperación es consecuencia de la salida al exterior del mismo.

Cuando se trabajaba a velocidades de deformación lentas, controladas potencioestáticamente, se observó la existencia de dos regiones que influían fuertemente en la fragilización: una catódica de adsorción de hidrógeno y otra anódica de disolución del metal. Ambas etapas se solapan cuando se trabaja a potenciales de circuito abierto.

En 1980 Scamans <sup>69</sup>, utilizando el SEM analizó la superficie de fractura de muestras ensayadas en las técnicas de C-ring y DCB de las aleaciones 7017 y 7018 —técnicas que se explicarán más adelante—. Ambas caras de la superficie de fractura mostraban unas estriaciones que encajaban perfectamente. Estas marcas son las huellas que producen las paradas de la grieta durante su crecimiento, ya que la grieta progresa dando saltos provocados por su paso a través de zonas fragilizadas y por otras que no lo están.

Dos años más tarde Albrecht, Berstein y Thompson <sup>70</sup> estudiaron la aleación 7075, demostrando que el efecto de las tensiones y de la polarización catódica conducen a la fragilización de dicha aleación, mientras que ésta no tiene lugar cuando solamente se somete a la aleación al efecto de la carga. Concluyeron que son las dislocaciones las que transportan el hidrógeno hacia el interior del metal, provocando una fractura intergranular.

En 1984 Gruhl desechó el mecanismo de disolución anódica para explicar el comportamiento a la CBT en Al-Zn-Mg-(Cu), proponiendo como responsable de la fragilización al hidrógeno desprendido durante la corrosión. Éste se difunde por efecto de la tensión dentro de las fronteras de grano, de las tensiones perpendiculares a las mismas y de la concentración de Zn en la solución sólida. Las tensiones normales al borde de grano abren la red porque el límite de grano tiene un módulo de Young más bajo que la matriz, permitiendo el ingreso del hidrógeno

más hacia el interior. Además, encontraron una relación entre el tiempo de fallo y el contenido de Zn en la solución sólida: cuanto menos Zn más se alarga la vida del material. Así, envejecimientos más largos y aumentos de concentración del Cu reducen la concentración de Zn en la solución sólida debido al incremento de la precipitación.

Ese mismo año Yuen y Flower midieron la velocidad de propagación de la grieta y encontraron que ésta tenía un crecimiento continuo, que se atribuyó al efecto cuña de los productos de corrosión en la punta de la grieta, aunque aseguraban que la fragilización había sido originada por el hidrógeno.

En 1985 Magnin y Dubessy estudiaron una aleación Al-5Zn-1.2 Mg en condiciones T4, T6, y T7, concluyendo que la disolución anódica produce una acumulación de hidrógeno en la frontera de grano que induce a la fragilización de dichas aleaciones.

También este año Ohnishi, Kojima, Seko y Higashi estudiaron la aleación 7075 de alta resistencia, fabricada en forma de planchas y en condiciones T7 y TX51. Sus resultados indicaron que las grietas de la CBT están asistidas por una zona fragilizada por hidrógeno, preexistente en la punta de la grieta. Y por tanto, su nucleación y propagación tiene lugar como consecuencia de un proceso de fragilización por hidrógeno.

En los últimos años Thompson y Berstein estudiaron el comportamiento bajo torsión y tensión de la 7075, concluyendo que es el hidrógeno producido en reacciones catódicas locales el que penetra a cortas distancias dentro de la red y más profundamente en los límites de grano, haciendo que las películas de óxido no sean barreras efectivas.

La mayoría de los autores proponen el mecanismo de disolución anódica para explicar el comportamiento frente a la CBT de las aleaciones de la serie 2xxx (Al-Cu y Al-Cu-Li) <sup>71</sup>. Este mecanismo se basa en la disolución preferente de un precipitado, de una zona libre de precipitados adyacente a la frontera de grano o de la propia disolución del borde de grano. Dicho ataque intergranular tiene lugar con o sin la presencia de tensión. Mientras, para la serie 7xxx (Al-Zn-Cu), las dos terceras partes de los autores proponen el mecanismo de fragilización por hidrógeno como el responsable del comportamiento frente a la CBT al observar distintas características: el crecimiento discontinuo de la grieta, la pequeña influencia de la corrosión en la CBT, la aceleración del crecimiento de la grieta por efecto de la polarización y la aparición de altas concentraciones de hidrógeno en las fronteras de grano. Otro grupo de autores hace responsable de la CBT a la ruptura de la película pasiva. Por último, algunos autores describieron mecanismos adicionales para explicar el comportamiento de las aleaciones de la serie 7xxx. Algunos asociaban la susceptibilidad a la existencia de precipitados inestables, mientras otros, como Galvele, lo explicaba en base a un nuevo mecanismo denominado movilidad superficial.

### 1.5.2.4— Mecanismo de movilidad superficial

En los últimos años Galvele ha desarrollado una teoría que permite explicar y predecir el comportamiento a la CBT en diferentes metales. Está basado en el mecanismo de movilidad superficial <sup>72</sup> y explica el crecimiento de la grieta como consecuencia del movimiento de vacantes. La tracción ejercida sobre el material acumula las tensiones en la punta de la grieta y cambia la concentración de vacantes alejándola de la de equilibrio. Para que este equilibrio se restablezca es necesario que exista una reubicación de los átomos en el fondo de la fisura. Cuando el metal se encuentra expuesto a un medio agresivo el interior de las fisuras se recubre de una capa contaminante. Si dicha capa posee un punto de fusión bajo se produce un intercambio atómico entre la película y la superficie del metal, de manera que la punta de la grieta puede aumentar su contenido en vacantes enviando átomos a la capa. De ésta forma, el contenido de vacantes en el extremo de la fisura aumenta y la grieta avanza un espaciado atómico. La etapa que controla el proceso, según este mecanismo, es la velocidad con la que los átomos que pasan la capa contaminante se difunde hasta sitios más estables de la superficie del metal o la velocidad con que son retirados por la acción del medio ambiente (figura 21), movimiento de las vacantes y átomos). Es posible predecir las velocidades de propagación de las grietas a partir de la tensión aplicada y del punto de fusión del contaminante superficial y de la temperatura del metal <sup>73</sup>, pero esto sólo tendrá lugar si el punto de fusión de la capa contaminante es bajo, ya que la movilidad superficial sólo se produce a una temperatura inferior a  $0.5 T_f$  (siendo  $T_f$  la temperatura de fusión de la capa contaminante).

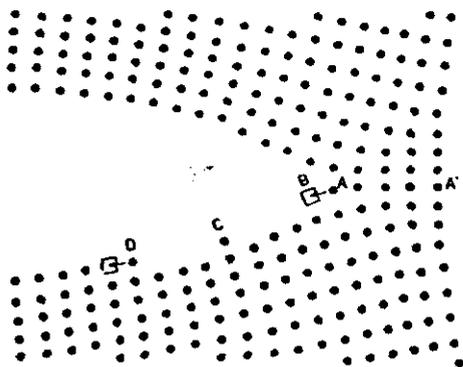


Figura 21: Esquema del agrietamiento por el mecanismo de movilidad superficial. La tensión en la punta de la grieta favorece el intercambio A-B, introduciendo una vacante en la punta de la grieta. Mediante este mecanismo la grieta crece un espaciado atómico.

### 1.5.3.— Ensayos y tipos de soluciones

#### 1.5.3.1— Tipos de ensayos

Existe una amplia variedad de ensayos para determinar el comportamiento frente a la corrosión bajo tensión. Mientras unos tratan de reproducir el comportamiento en servicio del mate-

rial, otros están diseñados para determinar el mecanismo que actúa en el proceso de la CBT. Dependiendo del punto de vista empleado los ensayos se pueden dividir en grupos diferentes.

Según sea la tensión aplicada, se dividen en:

- Ensayos de tensión constante. En ellos la tensión aplicada sobre la muestra disminuye a medida que la grieta aumenta de tamaño;
- Ensayos de carga constante. La tensión aplicada aumenta con el crecimiento de la grieta y la fractura se produce por sobrecarga mecánica.

Algunos de estos ensayos pueden apreciarse en la figura 22.

- Ensayos de deformación lenta (*Slow Strain Rate- SSR*). El agrietamiento se produce bajo condiciones de deformación dinámica. Los ensayos de carga constante también están sometidos a una deformación dinámica, aunque mucho más lenta. Este ensayo promueve el agrietamiento en sistemas que mediante otro tipo de ensayos no se manifiestan o tardan mucho tiempo en aparecer. Además, permite una buena reproducibilidad de los resultados, más acordes con la realidad como consecuencia del menor tiempo de incubación de la grieta.

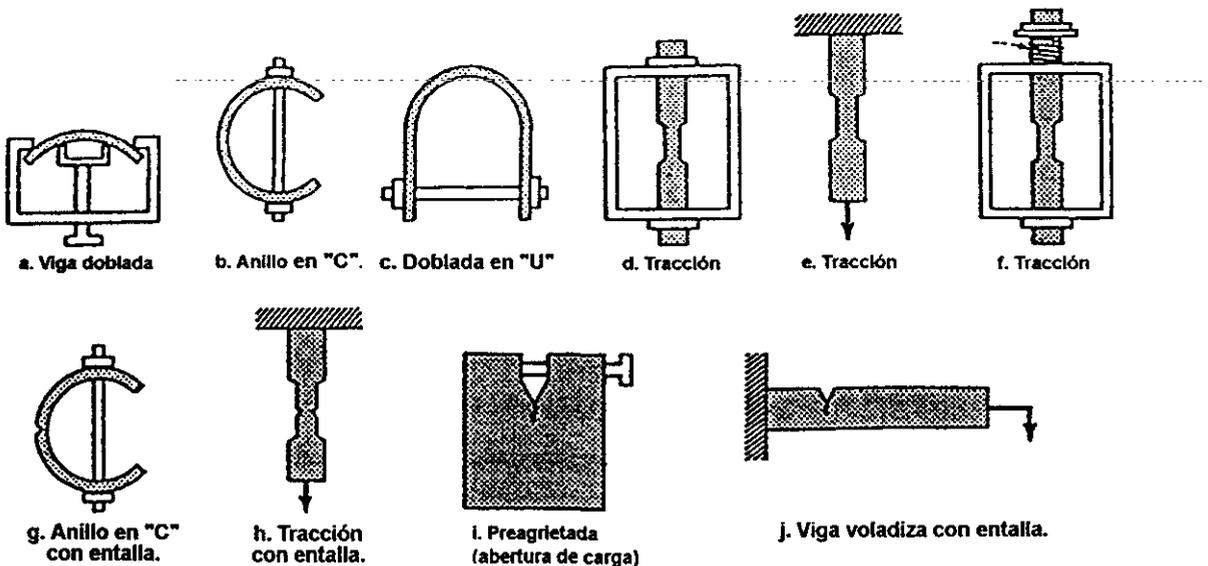


Figura 22: Tipos de ensayos de CBT.

Por otra parte, la velocidad de deformación es un factor muy importante que determina el proceso de la CBT en cada sistema. Velocidades de deformación muy rápidas pueden conducir a la fractura antes de que las reacciones de corrosión tengan tiempo para desarrollarse. Por el

contrario, velocidades demasiado lentas pueden conducir a la repasivación de la película de óxido e inhibir el proceso de la CBT.

Otra característica importante de esta técnica es la posibilidad de cuantificar la resistencia a la CBT. Los ensayos de carga y deformación constantes tienen como parámetros de control del proceso de rotura el tiempo de fallo de la muestra y el análisis metalográfico. Mediante ellos se puede precisar si un proceso de CBT tiene lugar o no.

Es importante disponer de un parámetro que nos permita cuantificar el proceso y establecer comparaciones entre diferentes situaciones. Con este fin se define la siguiente expresión:

$$(1 - P_{CBT} / P_{aire})$$

que representa la desviación respecto de la unidad del cociente entre el valor de un parámetro ensayado en el medio y el correspondiente en el ensayo de control, siendo  $P$  cualquiera de los siguientes parámetros:

- tiempo de fallo
- ductilidad, determinada por la reducción de área o por la elongación máxima
- máxima carga alcanzada
- área encerrada bajo la curva tensión-deformación.

De todos ellos la elongación y la energía de fractura han demostrado ser los más efectivos. Cuanto mayor sea el valor de esta expresión, mayor es la susceptibilidad a la CBT, lo que permite caracterizar la resistencia a la corrosión bajo tensión en un rango de velocidades y en una solución determinados. Esto ha permitido que en los últimos años se haya incrementado el interés por dicha técnica <sup>74, 75</sup>.

Dependiendo del tipo de probeta empleado, los ensayos se pueden dividir en:

- Ensayos con probetas preagrietadas. Las grietas iniciales actúan como concentradores de tensiones y crean un sistema de tensiones triaxial. Ésto aumenta la probabilidad de que la grieta tenga lugar en un punto determinado, facilitando su inspección. Además, la existencia de una grieta inicial provoca una pequeña fatiga antes de la aparición de la CBT, hecho que determina la propagación de la grieta.
- Ensayos con probetas sin agrietar.

Dependiendo del tiempo que la probeta se encuentre sumergida en el medio agresivo, los ensayos de carga constante se dividen en:

- Ensayos de inmersión alternada. Originariamente desarrollados para el estudio de las aleaciones de aluminio, aunque en la actualidad también se aplican a aceros inoxidable y de alta resistencia. Se trata de un ensayo <sup>76</sup> constituido por ciclos de sesenta minutos de duración con dos etapas: la primera de inmersión de la probeta en una solución 3.5% en peso de NaCl de diez minutos de duración, y la segunda de secado de cincuenta minutos de duración. Esto se repite durante un período de tiempo de noventa días.
- Ensayos de niebla salina (*salt sprayed*). Se utiliza principalmente en el estudio de pinturas <sup>77</sup>, aunque ha sido adaptado para el estudio de aleaciones de aluminio sin pintar, aceros de alta resistencia y aceros inoxidable. Durante el ensayo la muestra se expone a la atomización de una solución de NaCl al 5% en peso en forma de niebla, forzando a la solución con aire comprimido a salir por una boquilla.
- Ensayos de inmersión constante.

### 1.5.3.2.— Soluciones empleadas

Tan importante como la elección del tipo de ensayo es el medio en el que éste se lleva a cabo. Existe una amplia variedad de soluciones empleadas para el estudio de la CBT. El hecho de que algunas aleaciones se manifiesten inmunes a la CBT en ciertos medios puede ser consecuencia de que ni la técnica de ensayo ni el medio empleado sean los idóneos para determinar su comportamiento frente a la CBT. Por eso, es importante caracterizar cuándo un proceso de CBT tiene lugar y en qué condiciones ocurre.

Las aleaciones de aluminio son susceptibles al ataque localizado en medios que contienen haluros. El ion cloruro es el más importante presente en las atmósferas naturales, marinas e industriales. Por ello, las soluciones acuosas de NaCl en distintas concentraciones son utilizadas como medios de ensayo para el estudio de la CBT. En el análisis del comportamiento de las aleaciones de aluminio de alta resistencia en ensayos de inmersión alternada se recomienda la utilización de una solución 3.5 % en peso de NaCl. Sin embargo, aleaciones de aluminio que muestran fallos en los ensayos de inmersión alternada pueden mostrarse inmunes a la CBT o poco susceptibles a ella, cuando están permanentemente sumergidas en dicho medio. Por eso, en los ensayos de inmersión constante, a menudo se incrementa la corrosividad del medio aumentando la acidez del mismo o añadiendo especies oxidantes. Holroy y Scamans <sup>78</sup> demostraron que la solución 3 % NaCl + 0.3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un medio sintético apto para el estudio de la CBT, lo que ha sido confirmado en estudios posteriores realizados en aleaciones de las serie 2xxx y 7xxx <sup>79</sup>.

## **1.6.— MÉTODOS DE ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE AI**

### **1.6.1.— Ensayos naturales y acelerados**

Una de las mejores maneras de determinar el comportamiento frente a la corrosión de los materiales es mediante la exposición atmosférica. La amplia variedad de ambientes con agresividades distintas —marinas, industriales, rurales, marina-industrial— permiten estudiar el comportamiento frente a la corrosión en condiciones de trabajo diferentes.

Existen muchos tipos de ensayos de exposición atmosférica que permiten caracterizar distintos aspectos del comportamiento del material<sup>80-82</sup> El más sencillo de todos ellos consiste en la exposición de un conjunto de muestras en un bastidor que se localiza en un atmósfera determinada cuyos parámetros meteorológicos y de contaminación están controlados. Las muestras se colocan en el bastidor formando un ángulo de 45° con la línea del suelo y se exponen durante períodos de tiempo variables desde unos pocos meses hasta 20 años. Durante la exposición se realiza una observación periódica de las muestras, a partir de la cual se estimará la cinética del proceso de corrosión.

Los ambientes naturales son sistemas dinámicos que continuamente están cambiando sus condiciones de humedad, temperatura, velocidad y dirección de los vientos, horas de sol, contenido y concentración de los agentes agresivos, etc. De manera que la condición de un material expuesto no es predecible para un instante determinado, pero si permite establecer relaciones *entre determinadas condiciones ambientales y el proceso de corrosión.*

Se puede decir que la exposición atmosférica no es más que un ciclo en el que se alternan períodos de humectación y secado. Durante los períodos secos tiene lugar la deposición sobre la superficie expuesta de los agentes agresivos como SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> sales, que con la humectación de la superficie se disuelven e inician el proceso de corrosión. Como consecuencia del proceso de corrosión se puede llegar a alcanzar el límite de solubilidad de algunas especies que cristalizan. En etapas de secado posteriores las sales de la superficie aumentan de concentración y pueden cambiar de estado o reaccionar con la atmósfera teniendo una influencia directa en la ruptura de la película pasiva.

Para la mayoría de los metales la exposición atmosférica proporciona un comportamiento que es representativo de las condiciones en servicio, excepto en aquellos que están sujetos a ambientes químicos poco usuales. Sin embargo, éste tipo de ensayos poseen el inconveniente de necesitar largos períodos de tiempo para obtener resultados, convirtiéndolos en métodos de ensayo muy laboriosos.

Los avances tecnológicos producidos en los últimos años han obligado a cambiar los métodos clásicos de estudio, y a buscar nuevos procedimientos de ensayo más a la medida de aplica-

ciones concretas. Por otra parte los materiales han diversificado mucho sus aplicaciones, y pueden utilizarse desde ambientes rurales sin apenas contaminación a condiciones ambientales altamente corrosivas, lo que obliga a los ensayos de cualificación del material a centrarse en esas condiciones. Un ejemplo claro es el aluminio, su utilización en la construcción de aeronaves les obliga a trabajar en condiciones altamente agresivas debido a la acción conjunta de la humedad del agua de mar procedentes de los océanos y de los gases que emanan del motor. En la figura 23 se aprecia la alta agresividad a la que se encuentra sometido un avión de transporte en comparación con algunas atmósferas naturales.

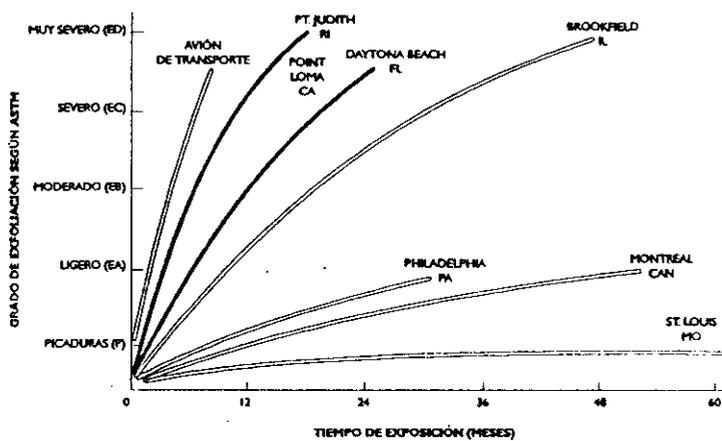


Figura 23: Comparación de la agresividad de diferentes ambientes naturales. RI: Rodhe Island; FL: Florida; CAN: Canada; CA: California; PA: Pensilvania; IL: Illinois; MO: Missouri.

En este contexto surgen los ensayos acelerados entre los años 1910-1920, basados en el método de niebla salina que se empleaba para determinar el comportamiento de los metales en ambientes costeros <sup>83</sup>. En la actualidad existe una amplia variedad de ensayos acelerados desarrollados por los productores de aluminio para estudiar la susceptibilidad a la exfoliación y al ataque intergranular. Entre los primeros destacan los ensayos MASTMAASIS y SWAAT. Son unos tests cíclicos en los que se alternan etapas de humectación y de secado realizadas mediante la vaporización de una solución de NaCl al 5% de pH 3, que se repiten durante un período de tiempo de dos semanas; y el ensayo EXCO, de inmersión constante en una disolución de NaCl, HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> de pH ácido durante un período de tiempo de hasta cuatro días.

Algunos de los ensayos acelerados utilizados en la actualidad no predicen con exactitud el comportamiento de un material expuesto en una atmósfera real pero proporcionan respuestas adecuadamente rápidas del comportamiento de los nuevos materiales. De esta forma, los ensayos acelerados se emplean como una primera aproximación al comportamiento de la aleación antes de llevar a cabo la exposición atmosférica u otro tipo de ensayos, y como métodos de control de la susceptibilidad al ataque localizado de las distintas condiciones térmicas de las aleaciones de aluminio <sup>84</sup>.

Por otra parte, cada ensayo representa diferentes necesidades de la industria. Un ejemplo de esto es el ensayo EXCO. Este ensayo permite una excelente reproducibilidad de los resultados en el estudio de las aleaciones de la serie 7xxx de alta y baja resistencia a la exfoliación, pero su éxito es moderado cuando se estudia las aleaciones con resistencia intermedia de la serie 7xxx y 2xxx, y no se obtienen buenos resultados cuando se estudian aleaciones más complejas de base Al-Li.

Una aleación comercial de aluminio litio en condición T8 es resistente a la exfoliación. Sin embargo, los ensayos EXCO pueden manifestar una exfoliación muy severa que enmascara el comportamiento real como consecuencia de la agresividad del medio utilizado<sup>85,86</sup>. Este ensayo no permite establecer una correlación entre el ataque en el laboratorio y la exposición atmosférica, aunque proporcione una información cualitativa del tipo de ataque experimentado. De manera general, podría decirse que si el material no manifiesta susceptibilidad a la exfoliación durante el período de ensayo se puede asegurar que no es susceptible a la exfoliación.

Las solución utilizada en el ensayo EXCO tiene pH inicial de 0,5, cambiando con el tiempo hasta alcanzar un valor estable entorno a 4, como consecuencia del paso de iones Al al medio. Las diferencias entre el comportamiento real de la probeta en ensayo de exposición atmosférica y el obtenido en el laboratorio son consecuencia de la influencia del pH y de las concentraciones de las especies agresivas en estos medios. Aprovechando la gran sensibilidad que manifiestan las aleaciones de Al-Li se pensó en la disminución de la agresividad de la disolución original.

De esta forma, surgen ensayos EXCO modificados aún todavía sin normalizar, que disminuyen el ataque generalizado y que permiten una mejor discriminación del proceso de exfoliación. Para ello se añaden a la solución EXCO convencionales pequeñas cantidades de cloruros de un metal que entre a formar parte de la aleación, que permita regular el pH de los primeros instantes, manteniendo las concentraciones de iones cloruros y nitratos. Lee y Lifka<sup>87</sup> llevaron a cabo un estudio con soluciones modificadas con diferentes sustancias  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y observaron que para las aleaciones de base Al-Li-X se obtenía una buena correlación entre los resultados de laboratorio y la exposición en atmósferas marinas cuando se modifica la solución con una cierta cantidad de cationes aluminio.

Otro tipo de ensayos acelerados son los que permiten determinar la susceptibilidad a la corrosión intergranular. El ensayo más utilizado para determinar la resistencia a este tipo de ataque es el descrito por la norma MIL-H-6088G. Consiste en la inmersión durante un período de seis horas en una solución que contiene NaCl y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Fue diseñado para el estudio de las aleaciones pertenecientes a las series 2xxx y 7xxx. Se debe utilizar con precaución debido a que el grado de ataque en este tipo de ensayos acelerados no siempre es representativo del ataque obtenido en ensayos realizados en atmósferas reales. Pero, de forma general, se puede decir que permiten establecer una buena correlación entre la susceptibilidad obtenida en un ambiente natural y en el laboratorio.

Para las aleaciones pertenecientes a otras series se emplean otros métodos de evaluación de la susceptibilidad al ataque intergranular. En el estudio de la serie 5xxx se utiliza la pérdida de masa tras la exposición en ácido nítrico como medida para evaluar la susceptibilidad al ataque intergranular en aleaciones de Al-Mg y al-Mg-Mn<sup>88</sup>.

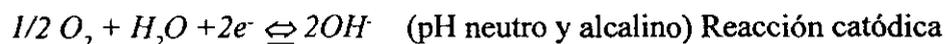
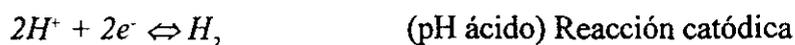
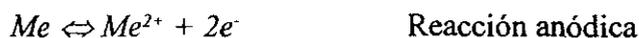
### 1.6.2.— Ensayos electroquímicos: impedancia

En los últimos años se ha puesto especial interés en el desarrollo de las técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión. A diferencia de los métodos descritos anteriormente, éstas técnicas permiten el conocimiento de la cinética del proceso con un error aceptable. Algunos de los ensayos electroquímicos más habituales se encuentran recogidos en la tabla 27. Normalmente, se fundamentan en la aplicación de una señal sobre el potencial de corrosión y el análisis de la respuesta del sistema ante dicha perturbación. Cuanto menor es la amplitud de la señal aplicada, menos se perturbará al electrodo de trabajo, obteniéndose una información más real sobre el comportamiento del sistema. El presente trabajo se ha centrado en la técnica de la espectroscopía de impedancia (EI), dado el escaso volumen de trabajo existente en la bibliografía para estas aleaciones.

<u>Magnitud</u>	<u>Representación</u>	<u>Magnitud</u>	<u>Representación</u>
Potencial de corrosión	$E_{corr} = f(t)$	Diagramas de impedancia	$Z(f) = R_e(f) + jIm(f)$ donde: f = frecuencia R e = parte real jIm = parte imaginaria
Curvas de polarización	$i = f(E - E_{corr})$ - curva anódica- $i = f(E_{corr} - E)$ -curva catódica-	Distorsión faradaica:	$i_{corr} = \frac{(i_1)^2}{\sqrt{(48)(2i_1 i_3 - i_2^2)}}$
Resistencia de polarización	$R_p = \frac{B}{i_{corr}}$ $B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)}$	Análisis de armónicos	
		Ruido electroquímico	Fluctuación del $E_{corr}$ . i con el tiempo

Tabla 27: Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión.

Como ya hemos comentado, el proceso de corrosión es un mecanismo de tipo electroquímico que consta de dos reacciones parciales, que tienen lugar en puntos diferentes de la superficie: la reacción anódica o de oxidación, donde se produce la disolución del metal; y la reacción catódica o de reducción, en donde se produce la reducción del oxígeno y del hidrógeno. Ambas reacciones se formulan de la siguiente manera:



Como la corrosión es un fenómeno superficial las medidas electroquímicas realizadas entre unos electrodos de referencia y el metal que se corroe permitirán conocer los distintos procesos que se desarrollan simultáneamente sobre la superficie del metal. Especialmente interesante es la técnica de la impedancia que permite el conocimiento del sistema a través de la respuesta que éste proporciona cuando se perturba con un potencial de tipo sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable. La espectroscopía de impedancia electroquímica trata de estudiar el sistema en equilibrio y, por tanto, la señal no perturba el sistema de manera irreversible.

Para poder determinar el espectro de impedancia de una célula electroquímica se deben cumplir tres condiciones fundamentales:

- Causalidad: la respuesta del sistema es consecuencia exclusiva de la perturbación aplicada sobre él;
- Linealidad: la perturbación y la respuesta del sistema se describen mediante ecuaciones lineales;
- Estabilidad: una vez que la perturbación se elimina el sistema debe volver a su estado original.

La espectroscopía de impedancia clásica emplea como perturbación una señal de potencial de tipo sinusoidal de pequeña amplitud, del orden de 10 mV, y un rango de frecuencias suficientemente amplio —de 1 MHz a 1 mHz— que permite detectar la mayor parte de los procesos de relajación que tienen lugar en la intercara metal/electrolito. La respuesta del sistema es otra señal también de tipo sinusoidal, proporcional a la perturbación y con la misma frecuencia que la señal incidente, más una serie de armónicos secundarios. Dado que la técnica de la impedancia sólo estudia el comportamiento lineal, únicamente se considera el armónico fundamental que posee la misma frecuencia que la perturbación incidente. Por tanto, la respuesta del sistema es una señal de intensidad de corriente con la misma frecuencia que la incidente pero que difiere de ella en los valores de su amplitud y de ángulo de fase.

$$— V = V_{max} \text{sen } \omega t \quad (\text{señal de perturbación})$$

$$— i = I_{max} \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (\text{respuesta del material})$$

La relación entre la señal de voltaje de entrada y el flujo de corriente de la respuesta se conoce como impedancia del sistema,  $Z$ , de igual forma que en corriente continua se define la resistencia en virtud de la ley de Ohm. A diferencia de ésta, la impedancia es una magnitud compleja cuyo módulo equivale al cociente de los módulos del potencial e intensidad, cuyo argumento viene dado por la diferencia de fase entre las señales de entrada y salida.

$$|Z| = |V| / |I|$$

En un circuito eléctrico se puede asociar a cada uno de los elementos pasivos que lo forman un valor de la impedancia:

- Resistencia  $Z_R = R$
- Capacidad  $Z_C = -1 / (j\omega C)$
- Inducción  $Z_L = j\omega L$ , siendo  $j = \sqrt{-1}$ .

La impedancia total de elementos conectados en serie es la suma vectorial de las impedancias de cada uno de los elementos. La impedancia total de elementos conectados en paralelo es la suma vectorial de las admitancias de cada uno de ellos, siendo la admitancia,  $Y = 1 / |Z|$

El vector impedancia se puede representar gráficamente de varias formas: mediante el diagrama de Argand —figura 24— que representa la impedancia en el plano complejo, caracterizándola por el módulo y su argumento; mediante el diagrama de Nyquist, donde se representa la componente real de la impedancia frente a la imaginaria en función de la frecuencia —figura 25—; mediante la representación de Bode que dibuja la frecuencia frente al módulo de la impedancia y el ángulo de fase —figura 26—.

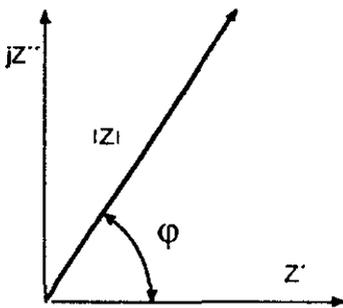


Figura 24: Diagrama de Argand

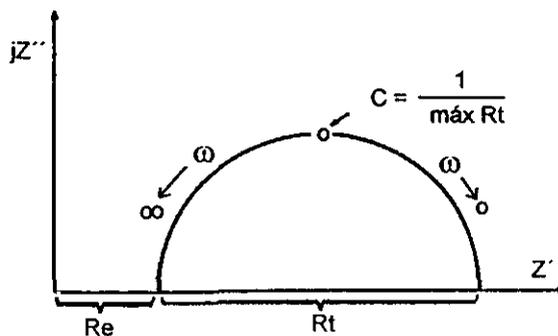


Figura 25: Diagrama de Nyquist

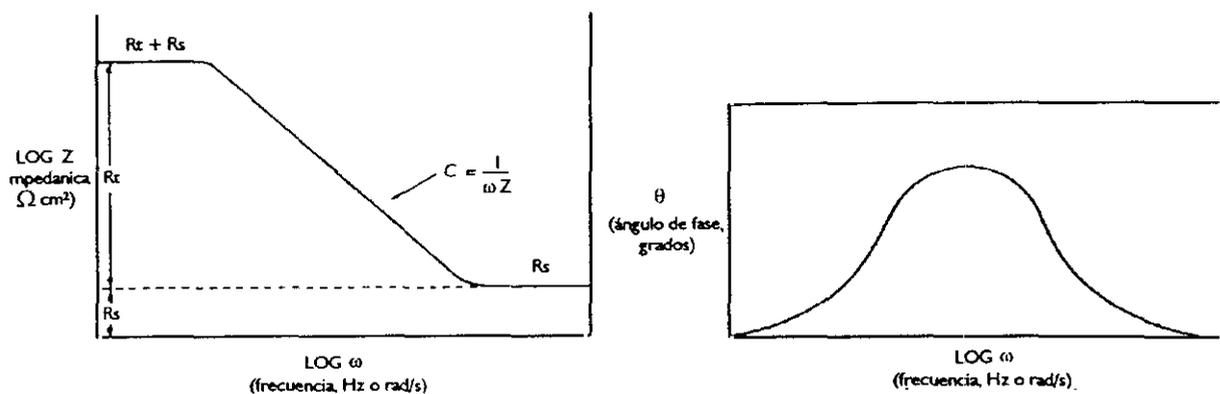


Figura 26: Representación de Bode: a) módulo de la impedancia y b) ángulo de fase.

Durante muchos años diferentes autores han estado a favor y en contra de unas y otras representaciones, pero lo cierto es que ambas son necesarias para una mejor comprensión del análisis del fenómeno. El plano complejo es muy útil desde el punto de vista del análisis del mecanismo, pues permite analizar el número de constantes de tiempo de cada uno de los mecanismos implicados. Mientras, la representación de Bode proporciona una mejor comparación entre los resultados experimentales y los simulados.

Según Randles <sup>89</sup>, una célula electroquímica se puede representar en función de un circuito equivalente, constituido por un conjunto de elementos pasivos que reproducen el comportamiento del material cuando se corroe. Estos circuitos permiten relacionar la impedancia con el proceso químico responsable del comportamiento del sistema. Por eso, cuando se estudia el proceso de corrosión de un metal es importante encontrar un circuito equivalente que permita clarificar su comportamiento, cuya impedancia tenga el mismo aspecto que el sistema que estamos analizando y que sea capaz de separar los fenómenos que puedan ser importantes en los distintos rangos de frecuencia. Tales circuitos sólo son válidos en las situaciones que la respuesta sea lineal <sup>90</sup>.

Cuando se introduce un metal en una disolución se produce una reordenación de los iones cargados y los dipolos orientados en la intercara metal electrólito, capaz de almacenar carga respecto de la masa de la disolución. Por ello, se considera a la interfase electrificada como un condensador al que se denomina doble capa electroquímica y que se represente mediante Cdl. No es un condensador perfecto, sin embargo, para perturbaciones de potencial de pequeña amplitud (de mV) posee una caída de potencial lineal y se comporta como un capacitor ideal — figura 27—.

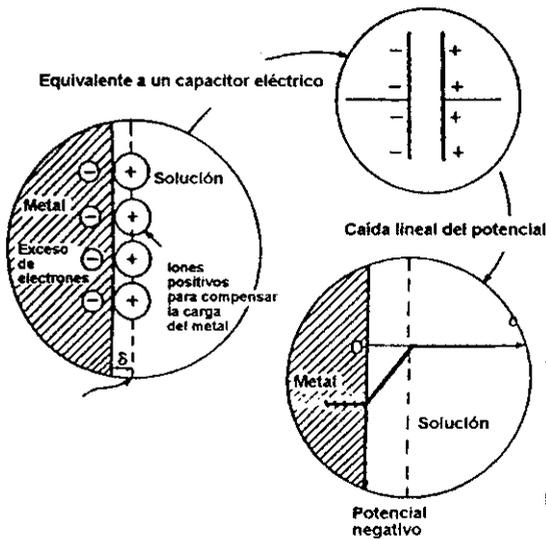


Figura 27: Doble capa electroquímica de un metal en un medio.

La caída óhmica existente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de la pila se representa mediante una resistencia  $R_e$ , la cual engloba la resistencia del electrolito y de los conductores empleados para conectar el sistema, así como las posibles películas superficiales que pudiera haber.

Por último, la reacción del metal se puede representar mediante la resistencia faradaica o resistencia de transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo de trabajo  $-R_t-$ , que da cuenta del movimiento de electrones que se pone en juego cuando el electrodo de trabajo se está corroyendo. A este factor se le puede añadir la impedancia faradaica  $-Z_f-$ , que indica el transporte de masa que está teniendo lugar. En la figura 28 se aprecia el circuito equivalente que contiene cada uno de los elementos que representan el comportamiento de un sistema con un proceso de transferencia de carga y masa. A esa respuesta del sistema le corresponde una impedancia total:

$$Z_f = R_t + Z_{m,O} + Z_{m,R}$$

donde  $Z_{m,O}$  y  $Z_{m,R}$  representan la impedancia de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente. Si se define  $Z_w$  como:

$$Z_w = Z_{m,O} + Z_{m,R} \quad , \text{ se puede escribir la impedancia faradaica de la forma:}$$

$$Z_f = R_t + Z_w \quad , \text{ donde } Z_w \text{ se denomina impedancia de Warburg}$$

y el circuito equivalente quedaría de la forma que indica la figura 29. A frecuencias altas, el capacitor deja pasar la mayor parte de la corriente, de modo que la impedancia pasará a depender

de la  $R_e$ . Sin embargo, a frecuencias bajas, el capacitor se vuelve menos conductor impidiendo el paso de la corriente, de forma que el valor de la impedancia se determina por los procesos de relajación que ocurren en el sistema y que implican transferencias de carga y masa.

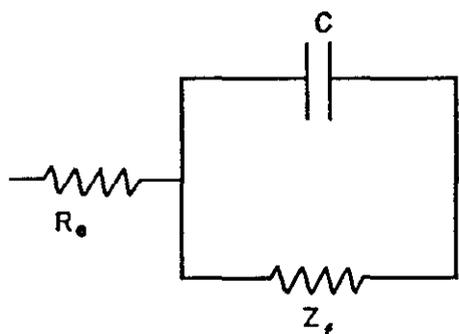


Figura 28: Circuito equivalente de un célula electroquímica.

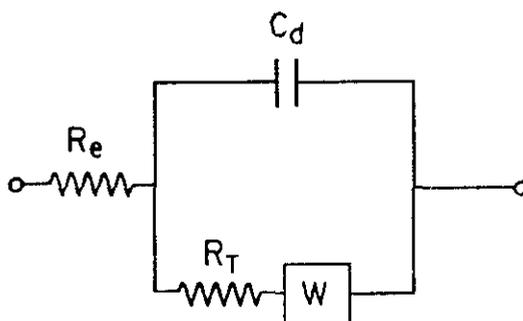


Figura 29: Circuito equivalente con procesos de difusión, impedancia de Warburg.

Para el caso más sencillo, en donde sólo tiene lugar un proceso de transferencia de carga, el circuito equivalente está formado por una resistencia y una capacidad en paralelo. La impedancia total del sistema se describe en la representación de Nyquist como un semicírculo, como puede apreciarse en la figura 30.

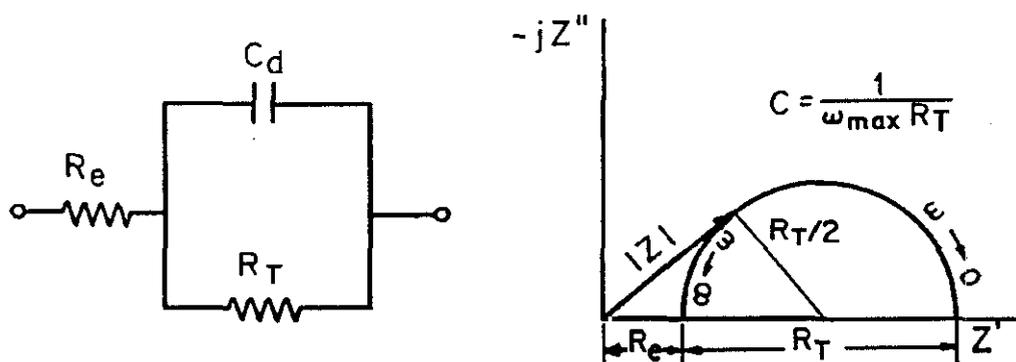


Figura 30: Circuito de Randles y su respuesta en el plano complejo.

Sin embargo, la mayoría de los sistemas reales no son tan sencillos, sino que manifiestan grandes desviaciones respecto de éste <sup>91</sup>. Éstas pueden estar originadas por distintas causas: efectos de difusión, adsorción de especies intermedias, falta de homogeneidad superficial y aparición de películas superficiales.

Uno de los casos más habituales se presenta cuando junto al proceso de transferencia de carga aparece una variación en la concentración de los reactantes o de los productos o ambas: nos encontramos ante un proceso de difusión. Su comportamiento se define mediante una impedancia de Warburg <sup>92-94</sup>.

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

donde  $\sigma$  es el coeficiente de difusión que está relacionado con las especies oxidadas y reducidas.

Este fenómeno de difusión se manifiesta por la aparición, en el diagrama de Nyquist, de una cola de pendiente unidad en el rango de las bajas frecuencias, que deforma el semicírculo de Randles, como indica la figura 31.

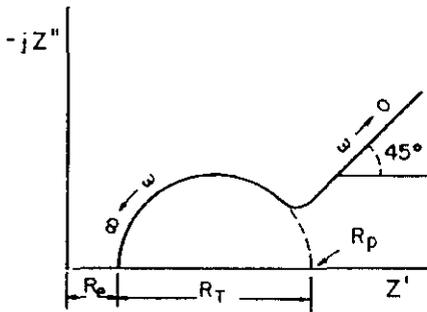


Figura 31: Respuesta en el plano complejo de un sistema con proceso de difusión.

El comienzo de dicha cola depende de los valores relativos de  $Rt$ ,  $C$ ,  $\sigma$  y <sup>95, 96</sup>. De una forma general, podemos predecir cual es el proceso predominante con ayuda de las relaciones siguientes <sup>97, 98</sup>:

- $Rt/\sigma > 10$ , proceso controlado por transferencia de carga.
- $Rt/\sigma < 0.1$ , proceso controlado por difusión
- $Rt/\sigma \approx 1$ , proceso mixto controlado por transferencia de carga y difusión que tiene lugar a velocidades similares.

El circuito equivalente propuesto por Randles <sup>99</sup> para este comportamiento tiene el aspecto que indica la figura 29. Si la difusión esta originada por una capa de espesor finito, estas colas pueden curvarse hacia el eje real de la impedancia describiendo un segundo semicírculo —como indica la figura 32— cuyo tamaño puede variar dependiendo de cual sea el proceso predominante <sup>100</sup>.

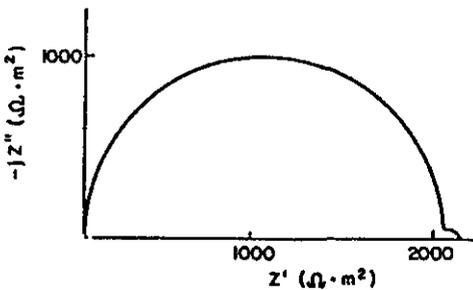


Figura 32a: Proceso bajo control de transferencia de carga.

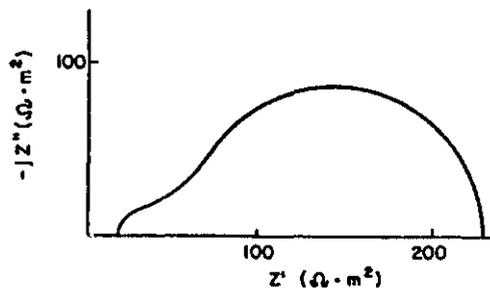


Figura 32b: Proceso bajo control por difusión.

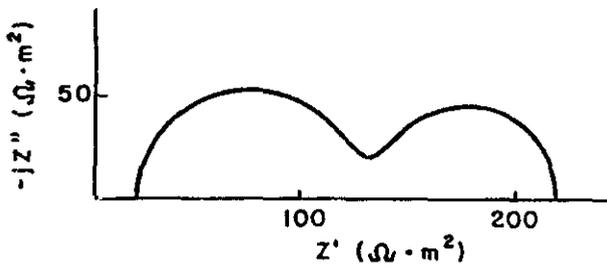


Figura 32c: Proceso bajo control mixto de transferencia de carga y difusión.

En aquellos casos en que exista un control por difusión puro, el diagrama de impedancia se describe mediante un tramo rectilíneo que forma un ángulo de  $45^\circ$  con el eje real y que a frecuencias bajas se suele curvar para cerrarse.

No sólo la difusión produce desviaciones del diagrama de Nyquist. La presencia de otros fenómenos secundarios que supongan una integración de varias constantes de tiempo en una sola producen variaciones del modelo más sencillo. En estas situaciones se hace necesario introducir circuitos más complejos que permitan describir la respuesta del electrodo de trabajo. Un claro ejemplo de la influencia que los distintos fenómenos tienen en la respuesta de impedancia de una superficie que se corroe es la formación de películas de productos de corrosión, producidas como consecuencia del proceso de disolución/precipitación, de manera que las superficies están recubiertas por películas porosas cuyo espesor puede variar desde unos nanómetros a varios centímetros. Estas capas pueden ser aislantes o conductoras y la solución en el interior de los poros varía de concentración en uno o más componentes como consecuencia de la migración eléctrica y la difusión, de manera que la respuesta del electrodo de trabajo se altera.

Un comportamiento poroso se manifiesta mediante la aparición de un semicírculo deprimido con su centro situado por debajo del eje real, y es consecuencia de una distribución desigual de la corriente originada por la falta de homogeneidad superficial. No solo la existencia de películas origina este comportamiento poroso. Puede estar ocasionado por: una rugosidad superficial, la existencia de resquicios producidos por recubrimientos levantados o simplemente por la mayor superficie del contraelectrodo frente al área del electrodo de trabajo <sup>101</sup>.

El circuito equivalente que permite describir este comportamiento se denomina línea de transmisión y su aspecto es el que indica la figura 33.

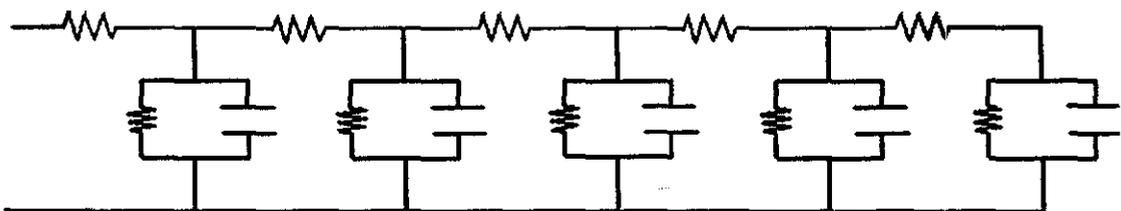


Figura 33: Circuito equivalente línea de transmisión

Por último, cabe destacar el comportamiento de los sistemas sometidos a procesos de adsorción y desorción de especies intermedias sobre la superficie del electrodo. Este caso se presenta cuando algún producto intermedio del proceso de corrosión no se difunde a través del electrodo y se queda adsorbido en su superficie. En el diagrama de impedancia aparecen dos semicírculos que indican la existencia de dos constantes diferentes. Su circuito equivalente puede ser descrito añadiendo al circuito  $RC$  convencional un segundo circuito  $RaCa$  en paralelo con el anterior —como indica la figura 34—, que se denomina circuito de adsorción pseudocapacitativa y a los elementos que lo constituyen pseudoresistencia y pseudocapacidad, respectivamente. El aspecto de este segundo semicírculo depende de los valores  $Ra$  y  $Ca$ : si ambos son positivos, los dos semicírculos se sitúan por encima del eje real; si ambos son negativos, el segundo aparece por debajo; y si  $Ra$  es negativo y  $Ca$  positivo, el segundo semicírculo aparece dentro del primero <sup>102-106</sup> como se describe en las figuras 35a, 35b y 35c.

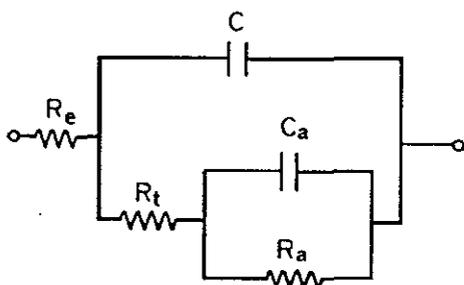


Figura 34: Circuito equivalente para especies adsorbidas.

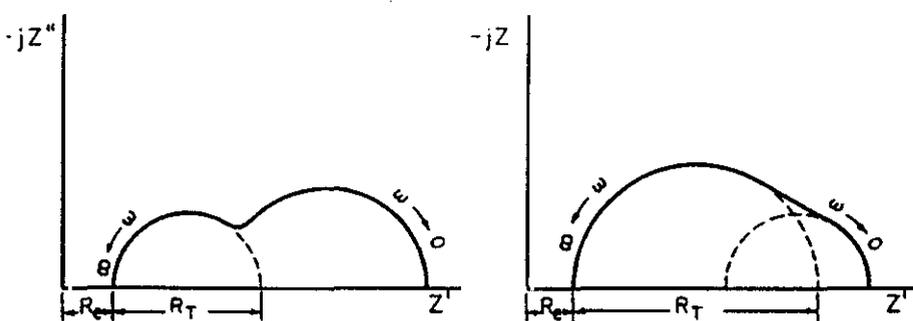


Figura 35a: Diagrama de Nyquist de un sistema con especies adsorbidas.  $Ra, Ca > 0$ .

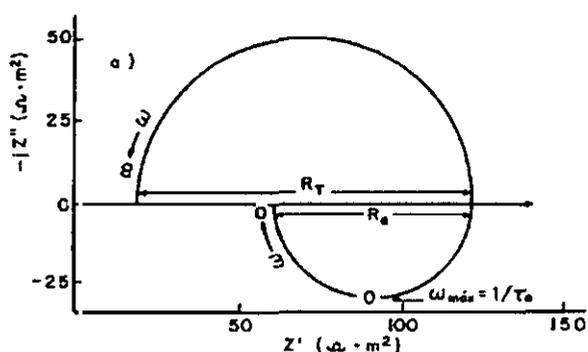


Figura 35b: Diagrama de Nyquist de un sistema con especies adsorbidas.  $R_a$ ,  $C_a < 0$

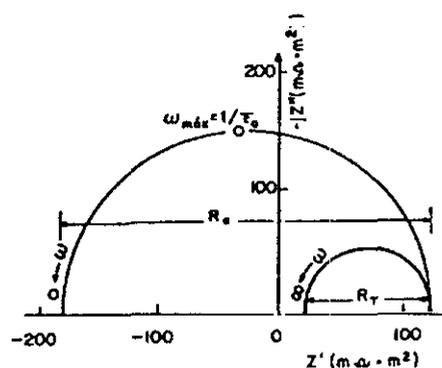


Figura 35c: Diagrama de Nyquist de un sistema con especies adsorbidas.  $R_a < 0$ ,  $C_a > 0$

Desde que fueran publicados los primeros trabajos por Epelboin, la espectroscopía de impedancia ha sido aplicada con éxito en el estudio de los sistemas que se corroen durante más de veinte años<sup>107</sup> como estudios de estructuras de hormigón armado y aluminio anodizado. Algunos de ellos, como el del hierro, han sido intensamente estudiados durante años en medios de diferente pH. En medios básicos y neutros se observa que la respuesta de la impedancia pone de manifiesto la existencia de dos reacciones intermedias implicadas en el proceso de transición del estado activo al pasivo, que aún no han sido totalmente comprendidas. Mientras, en valores de pH ácidos la transición de un estado activo a pasivo puede ser explicada como una secuencia de reacciones en las que se ven implicados tres grados de oxidación del hierro y especies asociadas a iones hidroxilo. Es importante resaltar los estudios realizados sobre recubrimientos de metales realizados por distintos autores<sup>108-111</sup>. Estos trabajos revelaron que la respuesta del sistema varía cuando el recubrimiento es poroso o posee algún defecto, de tal manera que el metal comienza a sufrir un ataque en dichos puntos. Éste tiene lugar en un área muy reducida.

Hasta ahora hemos comentado que el análisis de un sistema con un proceso de corrosión complejo, cuyo espectro de impedancia manifieste fuertes desviaciones respecto del circuito de Randles es muy laborioso. Sin embargo, la determinación de la  $R_t$  mediante este método es mucho más ventajosa que mediante otros métodos electroquímicos.

Debe tenerse en cuenta que circuitos distintos pueden reproducir la misma respuesta de impedancia. Esto indica la necesidad de tener un cierto grado de conocimiento del sistema que se está estudiando, que permita, junto con el análisis de los valores obtenidos para cada elemento del circuito eliminar las configuraciones menos probables. El método de trabajo empleado en la técnica de la impedancia no se limita a buscar un circuito equivalente capaz de reproducir la respuesta del metal si no que, a partir de una teoría plausible que explique el comportamiento del sistema, será necesario encontrar un circuito equivalente que permita soportar dicha teoría y reproducir los resultados experimentales. De una manera gráfica

se puede describir esta forma de trabajo mediante la figura 36 extraída de un trabajo de D. J. McDonald <sup>112</sup>.

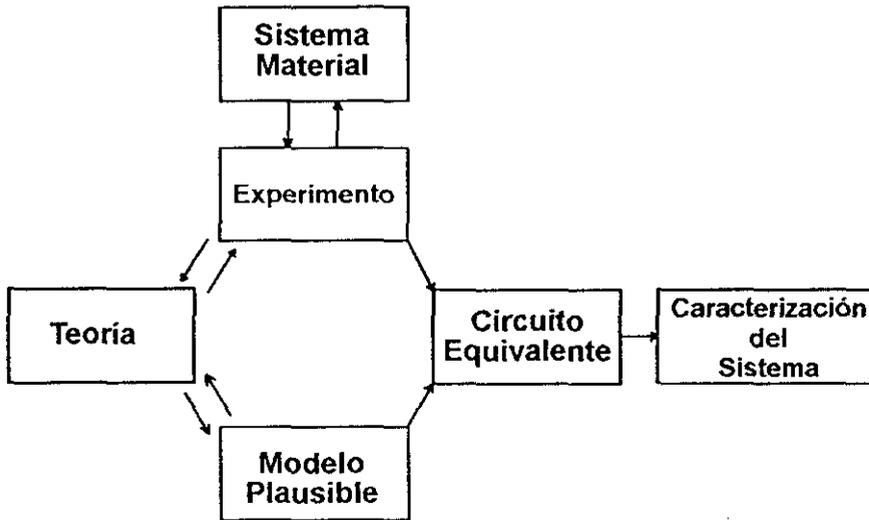


Figura 36: Organigrama de caracterización del sistema electroquímico.

**CAPÍTULO II**  
**OBJETIVOS**



Los pasados quince años han venido marcados por grandes cambios en los materiales empleados por la industria aeronáutica. Como ya se ha dicho en capítulos anteriores, una de las principales áreas de estudio ha sido la de conseguir un aligeramiento sustancial de las estructuras empleadas en el diseño aeronáutico. La deseada reducción de peso se ha conseguido por varias vías, principalmente mediante el uso de materiales compuestos de matriz polimérica.

En los últimos cinco años y en respuesta al creciente uso de los materiales compuestos, los productores de aluminio han vuelto la vista hacia el desarrollo de nuevas aleaciones de Al-Li, con el fin de explotar sus dos grandes características: su baja densidad y el elevado módulo elástico que poseen.

La mayor parte de los trabajos publicados hasta la fecha se han centrado en dos líneas de investigación relacionadas entre sí. Por un lado, están los estudios que analizan la microestructura de las aleaciones y la influencia que factores como la composición, el grado de recristalización, la naturaleza de los precipitados y la distribución de los mismos tienen en las propiedades, fundamentalmente mecánicas, del material. Por otro, están los centrados en el desarrollo de nuevas aleaciones con propiedades mecánicas iguales o superiores a las de las aleaciones convencionales, que permitan aprovechar las principales características de éstas.

A pesar del elevado número de trabajos recogidos en la bibliografía sobre las propiedades mecánicas de estas aleaciones, la relativa al comportamiento frente a la corrosión de las mismas no es tan extensa. Los estudios realizados hasta la fecha se centran, de manera casi exclusiva, en ensayos de exposición atmosférica y en ensayos acelerados de laboratorio. Con los primeros, se intenta obtener una aproximación al comportamiento real de la aleación en función de la atmósfera a la que esta expuesta. Con los segundos, se trata de determinar, de manera rápida, si una aleación con unas propiedades mecánicas concretas es resistente a la corrosión en condiciones bastante alejadas a las de trabajo del material.

La mayoría de los trabajos publicados que emplean técnicas electroquímicas hacen referencia a aleaciones de aluminio más convencionales, como la series Al-Cu-X, Al-Zn-X, Al-Mg-X, utilizadas durante años y cuya caracterización es más completa. Por el contrario, los estudios realizados con dichas técnicas en aleaciones de aluminio-litio son muy escasos. Existen algunos trabajos centrados en la determinación de la cinética del proceso de corrosión mediante técnicas de corriente continua y otros que emplean la espectroscopía de impedancia para la determinación del instante de aparición de las picaduras, pero la gran mayoría se han llevado a cabo en aleaciones de Al-Li-X de primera generación —2090 y 2091— y son escasos los que a la aleación 8090 se refieren. Este es, por tanto, nuestro primer objetivo.

Por otra parte, la otra línea de conocimiento que se pretende cubrir mediante este trabajo está relacionada con el comportamiento frente a la corrosión bajo tensión (CBT) de la aleación 8090. Como se ha comentado en apartados anteriores, la industria aeronáutica ne-

cesita, más que cualquier otra, una herramienta de trabajo que permita caracterizar cualitativa y cuantitativamente la susceptibilidad a la CBT de un material de forma rápida y con resultados reproducibles. Esta necesidad se hace más patente en las aleaciones de aluminio que, dependiendo del tipo de ensayo y del medio empleado, manifiestan comportamientos contradictorios. Éste constituye, por tanto, el segundo objetivo marco de la presente investigación.

En este contexto se centra el presente trabajo, con los siguientes objetivos específicos:

- 1.- Caracterizar, mediante la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, el comportamiento frente a la corrosión de la aleación 8090 en tres medios de diferente agresividad.
- 2.- Formular un mecanismo que, de acuerdo con las medidas experimentales y las simulaciones correspondientes, permita describir el comportamiento que presentan estas aleaciones en los distintos medios ensayados.
- 3.- Determinar si la técnica de deformación lenta —SSR— es apta para detectar el comportamiento a la CBT de la aleación 8090 T8171 en la solución 1 M NaCl + 0.3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, estableciendo el rango de velocidades de deformación para el cual el mecanismo de rotura es el característico de este tipo de procesos.
- 4.- Caracterización del comportamiento frente a la CBT de dicha aleación en la dirección transversal larga (*LT*), a temperatura ambiente y a 40 °C, determinando las características que definen dicho comportamiento: velocidad de propagación de grieta, energía de fractura y tipo de CBT.
- 5.- Mecanismo por el que se lleva a cabo el proceso de CBT, prestando especial atención a la teoría de la Movilidad Superficial propuesta por Galvele para predecir la velocidad de propagación de grieta a distintas temperaturas.

## Objetivos futuros

Estos objetivos inicialmente previstos tienen como finalidad obtener una caracterización total de la aleación objeto de estudio con el fin de ayudar en el desarrollo de nuevas aleaciones de Al-Li de alta resistencia.

**CAPÍTULO III**  
**DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL**



### 3.1.— EL MATERIAL

La aleación objeto de estudio está compuesta básicamente de Al-Li, fabricada en forma de planchas de 50 mm de espesor, 1000 mm de longitud, y 1000 mm de anchura y cuya composición química se encuentra descrita en la tabla 28 (% masa):

	Al	Li	Cu	Mg	Zr	Fe	Si	Na	Otros
8090	bal.	2.4	1.15	0.67	0.11	0.05	0.02	0.0004	0.07

Tabla 28

Fue suministrada por Alcan Internacional en condición T8171. Este tratamiento consistió en un proceso de solubilización y temple, con una deformación plástica en frío del 6%, seguida de un envejecimiento durante diez horas a 150° C, que define una condición de envejecimiento próxima al pico de maduración.

La estructura de grano para cada una de las orientaciones determinada por el proceso de fabricación es de la forma que se aprecia en la figura 37.

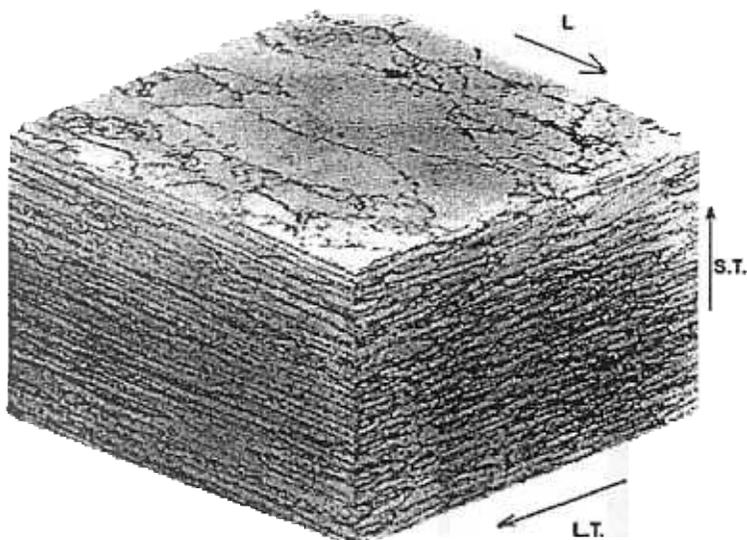


Figura 37: Aspecto del grano determinado por el proceso de laminación en cada una de las caras

El estudio de la estructura metalográfica del material se realizó mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. En el primer caso se utilizó un microscopio Olympus PME 3. Antes de la observación de las probetas, éstas se pulieron a espejo. Inicialmente se desbastaron con papeles de carburo de silico de diferente granulometría, se pulieron con alúmina, y finalmente se

acabaron a espejo mediante pasta de diamante de granulometría 1  $\mu\text{m}$ . Con el fin de apreciar con más detalle la microestructura, tanto del material base como de la zona corroída se procedió a su ataque mediante un reactivo compuesto de:

- 1 cc de FH
- 3 cc CIH
- 2.5 cc de  $\text{HNO}_3$
- 200 cc de agua destilada

La microscopía electrónica de barrido se realizó mediante un equipo Jeol JXA 840 con dos canales de longitud de onda acoplados y un sistema de análisis de dispersión de energía (Energy Dispersive Spectroscopy—EDS—). Esta técnica permite analizar los elementos presentes en la composición en cantidades superiores al 10% en masa en 10 segundos, y cantidades inferiores a 0.5% en masa en 100 segundos. En altas energías los electrones tiene un alto poder de penetración (alrededor de 3  $\mu\text{m}$  para una energía de 30 kV y en una material de densidad 3), pero ésta depende de la densidad del material analizado. Su resolución espacial es del orden de 1-2  $\mu\text{m}$  a 20 kV de energía.

Las probetas tenían la misma preparación que en el caso anterior, a excepción del ataque que no se realizó para evitar la disolución de los precipitados constituyentes. La técnica EDS permitió analizar algunos de éstos mediante la técnica de dispersión de energía. En primer lugar, se detectó la presencia de un conjunto de precipitados de aspecto oscuro y redondeado situados en las fronteras de grano. Su análisis indicaba que estaban compuestos de Al y Cu, principalmente —figuras 38 y 39—. Atendiendo a su distribución y de acuerdo con la bibliografía <sup>45, 113, 114</sup>, se puede concluir que estos precipitados constituyen la fase de equilibrio  $T_2$  ( $\text{Al}_6\text{CuLi}_3$ ).

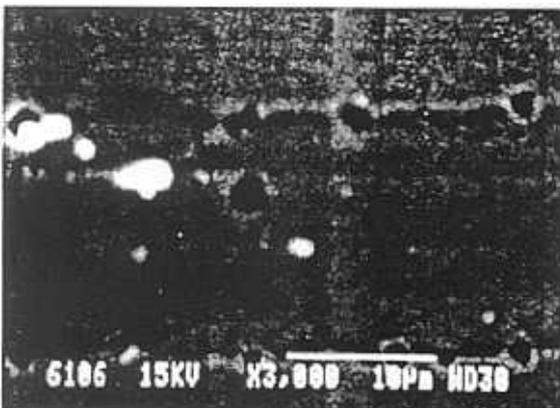


Figura 38a: Imagen obtenida mediante SEM del precipitado  $T_2$ .

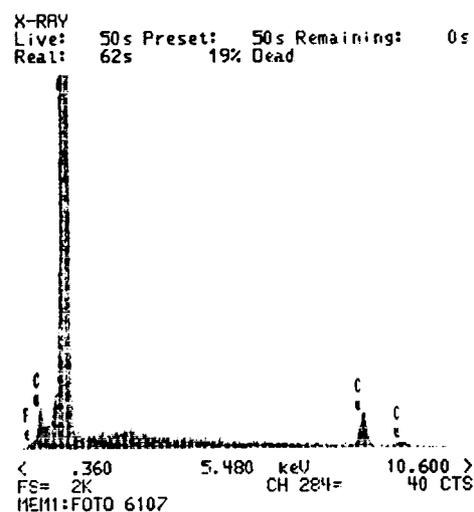


Figura 38b: Análisis EDS de dicho precipitado.

También se observa la presencia de precipitados de mayor tamaño, que están alineados en la dirección de flujo del metal y compuestos por Al, Fe, Cu. constituyendo los intermetálicos de impurezas de hierro  $Al_7Cu_2Fe$ , que no son solubles en la matriz y que se rompen durante el proceso de laminación. En las figuras 40a y 40b, obtenidas por SEM y EDS, respectivamente, se aprecia el aspecto de dichos precipitados y su composición.

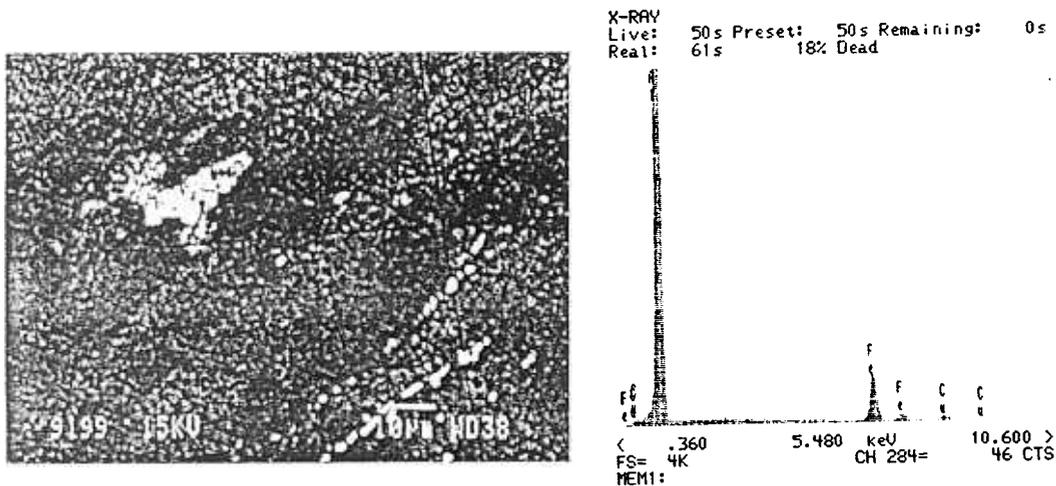


Figura 40a: Los precipitados de aspecto brillante y alineados en la dirección del grano constituyen los intermetálicos de impurezas de Fe.

Figura 40b: El análisis de los precipitados indica que están compuestos de Al, Fe y Cu.

Además, en el interior de los granos, aparecen distribuidos unos precipitados de mayor tamaño —5 µm de diámetro— y de aspecto muy brillante. Su espectro indica que están compuestos de Al y Zr, lo que permite identificarlos como el dispersoide  $\beta'$  -  $Al_3Zr$  —figuras 41a y 41b—.

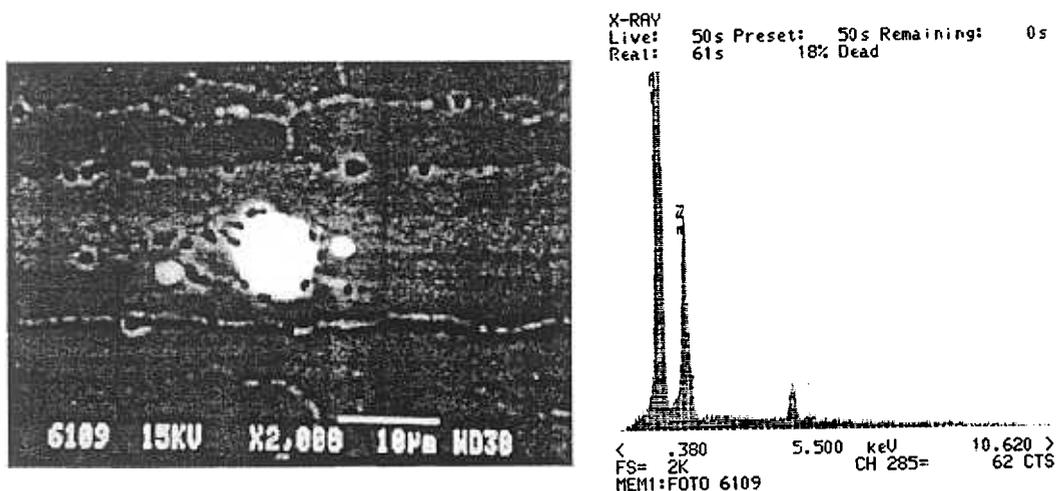


Figura 41a: Micrografía obtenida mediante SEM en la que se aprecia el precipitado de naturaleza dispersoide  $\beta'$  ( $Al_3Zr$ ) de aspecto brillante.

Figura 41b: El análisis realizado mediante EDS indica que se encuentra compuesto de Al y Zr.

En la bibliografía, además de los precipitados descritos, se señala la existencia de otros compuestos de Al y Li que forman las fases  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) y  $\delta$  ( $\text{AlLi}$ ), cuyo tamaño es de decenas de nanómetros. Estos precipitados no son detectados mediante el microscopio de barrido — debido a su pequeño tamaño—, y no pueden ser analizados por el bajo peso atómico del Li.

### 3.2.— SOLUCIONES EMPLEADAS

Los medios utilizados como electrolitos fueron tres de distinta agresividad. Dos de ellos, escogidos por su extraordinaria importancia dentro de la industria aeronáutica, se utilizan en ensayos acelerados para determinar la susceptibilidad al ataque localizado en diferentes aleaciones de aluminio. Ambos son medios muy agresivos que proporcionan información cualitativa del proceso de corrosión. Aunque no reproducen el comportamiento real en servicio del material se emplean como calibre pasa-no pasa con el fin de proporcionar un amplio margen de seguridad a los materiales que utilizan. Estas soluciones son:

#### A/ Solución EXCO

Se emplea para caracterizar la susceptibilidad a la exfoliación de las aleaciones de aluminio mediante ensayos acelerados. La solución fue preparada según la norma ASTM G 34-86 <sup>115</sup>, cuya composición está constituida por:

- 234 gramos de NaCl,
- 50 gramos de  $\text{KNO}_3$ ,
- 6.3 mL de  $\text{HNO}_3$  (70%),
- agua destilada hasta 1 litro

y su pH de 0,4.

#### B/ Solución INCO

Se emplea para la determinación de la susceptibilidad al ataque intergranular en las aleaciones de aluminio de la serie 2xxx. Esta solución de pH neutro fue preparada de acuerdo a la norma MIL-H-6088G <sup>116</sup> y está constituida por:

- 57 gr NaCl,
- 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%),
- agua destilada hasta 1 litro.

C/ Solución de NaCl 0.06 M

Se trata de una solución muy empleada en el estudio de procesos de corrosión al tener una baja concentración de cloruros, que son añadidos para aumentar la conductividad del medio. El pH de la disolución es neutro.

Los distintos ensayos electroquímicos que fueron llevados a cabo en dichas soluciones se realizaron a temperatura ambiente, con excepción de las variaciones de potencial realizadas en los ensayos de corrosión bajo tensión, las cuales se llevaron a cabo en solución Inco a dos temperatura distintas, 22 °C y 40 °C.

El control del pH de las disoluciones fue realizado mediante un pH-metro Metrohm 691. En el ensayo Exco, estas variaciones se registraron de forma continua durante un período de tiempo de hasta 96 horas en intervalos de 7 minutos.

### 3.3.— ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS: ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo mediante un sistema de tres electrodos como el de la figura 42. Se utilizó como electrodo de referencia uno de calomelanos saturado, y para cerrar el circuito un contraelectrodo de platino. Este último estaba constituido por un hilo del mismo metal enrollado en espiral, para permitir en un pequeño volumen una superficie lo suficientemente grande como para conseguir una buena distribución de corriente en la célula. El electrodo de trabajo consistía en 1 cm<sup>2</sup> de la aleación objeto de estudio.

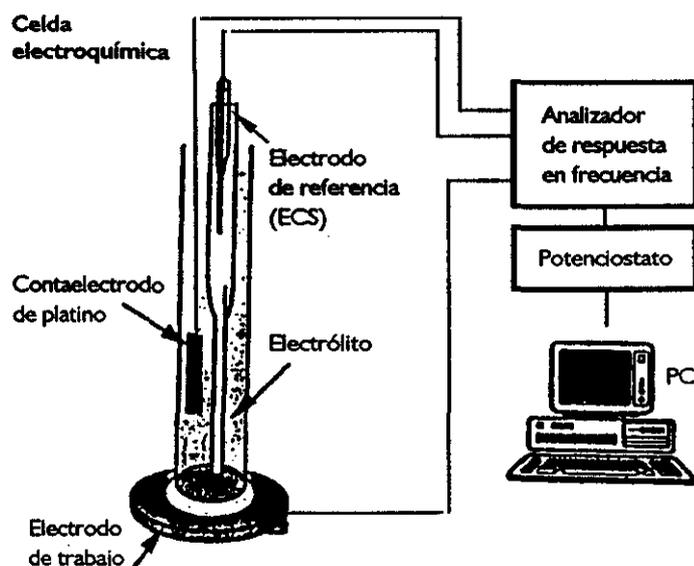


Figura 42: Dispositivo experimental para la espectroscopía de impedancia —sistema de tres electrodos—.

Los electrodos se conectan a un potenciostato 1286 de Schlumberger y a un analizador de respuesta en frecuencia Solartron 1250 de Schlumberger. La adquisición y análisis de los datos obtenidos se realizó de forma automática mediante un software adecuado.

Las variaciones del potencial fueron registradas mediante un milivoltímetro digital conectado al electrodo de trabajo y al de referencia, dejando el circuito abierto mientras ambos se encontraban sumergidos en la solución de ensayo.

La curva de polarización se realizó de la siguiente manera: a partir del potencial de corrosión se polarizaba el material a una velocidad de 12 mV/min en la dirección catódica, hasta un valor de potencial de -900 mV/SCE; a continuación, se invertía el sentido de la polarización para realizar la rama anódica de la curva hasta llegar a un valor de densidad de corriente de 2 mA/cm<sup>2</sup>. En el valor umbral de densidad de corriente, la curva volvía automáticamente hasta el potencial de corrosión.

#### **A.— Medidas de impedancia**

Las medidas de impedancia se realizaron utilizando como perturbación una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud y un barrido de frecuencias de 50 KHz 10 mHz. Antes de cada medida, se esperó el tiempo suficiente para que el potencial se estabilizara, para que la medida fuera realizada en su potencial de corrosión.

Para el estudio de los espectros de impedancia se utilizó el programa de simulación EQUI-VCRT (desarrollado por Bernard Boukamp <sup>117</sup> en la Universidad de Twente), que encuentra el circuito equivalente que simula el comportamiento de la célula experimental. Está basado en el análisis de la dispersión de la frecuencia en términos de un circuito equivalente y emplea el ajuste por mínimos cuadrados no lineales. Utiliza un código de descripción del circuito, que es interpretado por la rutina del programa. El conjunto de elementos del circuito son la resistencia, la capacidad e inductancia estándar, la difusión semi-infinita o el elemento de Warburg, los elementos de difusión en la frontera (como la tangente hiperbólica o cotangente hiperbólica), y los elementos de fase constante —CPE—

El método de trabajo consiste en aproximar la parte reconocible del espectro a una línea recta o un semicírculo con un subcircuito equivalente sencillo. Los valores de los elementos de dicho subcircuito se optimizan en el rango de frecuencias correspondiente al espectro. Posteriormente se elimina la parte reconocible, suponiendo a cada uno de ellos en serie o en paralelo con el resto. La dispersión resultante se vuelve a analizar hasta que todas las constantes de tiempo hayan sido identificadas. De esta manera, se consigue resaltar las contribuciones menos evidentes.

Los elementos de fase constante son muy utilizados en electroquímica, aunque todavía no exista una interpretación física general <sup>118, 119</sup>, y se consideran un promedio estadístico de las

componentes resistivas y capacitivas existentes sobre la superficie del electrodo de trabajo. La admitancia y la impedancia de un elemento de fase constante — $Q$ — se describen de forma genérica como:

$$—Y^*(\omega) = Y_0 (j\omega)^n = Y_0 \omega^n \cos(n\pi/2) + j Y_0 \omega^n \sen(n\pi/2)$$

$$—Z_Q(\omega) = (j\omega)^{-n} / Y_0 = 1/Y_0 \omega^{-n} [\cos(n\pi/2) - j \sen(n\pi/2)]$$

Sabiendo que:

$$—Z_R = R,$$

$$—Z_C = 1/j\omega C,$$

$$—Z_L = j\omega L,$$

$$—Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

e introduciendo los distintos valores de  $n$  en la expresión de la impedancia de los elementos de fase constante,

$$—n = 0, \text{ representa una resistencia con } R = 1/Y_0$$

$$—n = 0.5, \text{ representa un Warburg } \sigma = 1/Y_0$$

$$—n = 1, \text{ representa un capacidad de } C = Y_0$$

$$—n = -1, \text{ representa una inductancia } L = 1/Y_0$$

Para describir el comportamiento de un sistema bajo control por difusión se definen dos funciones hiperbólicas que permiten describir el comportamiento. La primera de ellas:

$$Y^*(\omega) = Y_0 \sqrt{j\omega} [\tanh[B\sqrt{j\omega}]]$$

representa a una sistema en el que una barrera bloquea el paso de las especies; mientras, en la segunda:

$$Y^*(\omega) = Y_0 \sqrt{j\omega} [\coth[B\sqrt{j\omega}]]$$

el acceso de las especies no se encuentra completamente impedida sino que permite el paso de una determinada concentración.

## Descripción experimental

Por tanto, la gran ventaja de este método reside en que permite separar los distintos procesos que ocurren sobre el electrodo de trabajo, cuando los sistemas presentan más de una constante de tiempo y éstas están muy próximas. En estos casos, la curva de impedancia es la convolución de todas ellas. Se comienza simulando separadamente cada uno de los procesos que aparecen y posteriormente se optimiza la respuesta del circuito completo, mediante un ajuste por mínimos cuadrados no lineales, que adapta todos los parámetros del circuito simultáneamente.

### 3.4.— CORROSIÓN BAJO TENSION

Para el estudio de la caracterización del comportamiento frente a la corrosión bajo tensión (CBT) se utilizó la técnica de deformación lenta <sup>120</sup> (*Slow Strain Rate, SSR*) mediante un dispositivo experimental —la figura 43 y 44— consistente en una máquina de tracción convencional constituida por una célula de carga de 30 KN.Y y una velocidad de desplazamiento entre mordazas comprendida entre 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$  y 5000  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

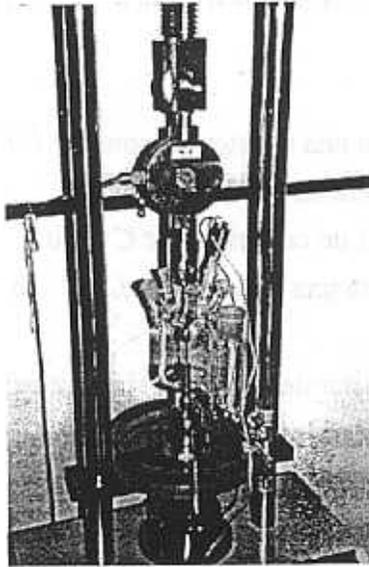
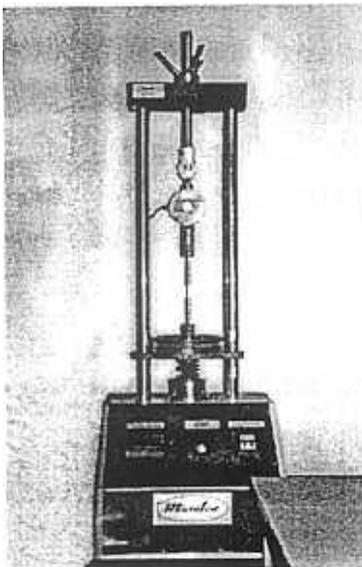


Figura 43: Detalle de la celda electroquímica para el ensayo de SSR.

Figura 44: Máquina de tracción utilizada en el ensayo de CBT, que permite velocidades de deformación lentas.

Este amplio rango permite determinar velocidades de deformación suficientemente lentas mediante la expresión <sup>121</sup>:

$$\dot{\xi} = v / L_0$$

donde  $v$  = velocidad de desplazamiento entre mordazas y  $L_0$  = la longitud de la probeta.

Las velocidades de deformación oscilan entre  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  y  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Las probetas empleadas son del tipo barra y fueron preparadas de acuerdo a la norma NACE Standard Test Method, TM0177-86. Sus dimensiones se encuentran descritas en la figura 45.

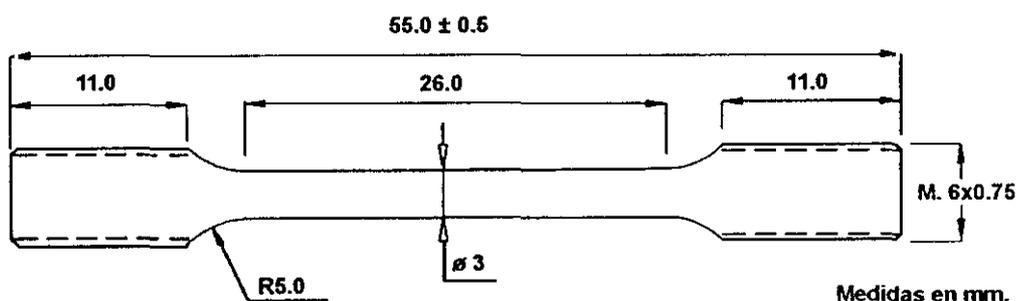


Figura 45: Dimensiones de la probeta para el ensayo de corrosión bajo tensión.

Las soluciones que se suelen emplear en los ensayos de corrosión bajo tensión son las mismas que se utilizan en el estudio de los procesos de corrosión en las aleaciones de aluminio, generalmente en medios que contienen cloruros. Como ya se comentó con anterioridad, el hecho de que algunas de las aleaciones de aluminio no experimenten agrietamientos en ensayos más convencionales, empleando soluciones habituales como 3,5% NaCl, ha llevado en los últimos años a utilizar soluciones más agresivas. Para ello, se han añadido diferentes cantidades de peróxido a las soluciones más convencionales.

En este estudio se llevaron a cabo los ensayos de deformación lenta en una solución  $122 \text{ 1 M NaCl} + 0.3\% \text{ H}_2\text{O}_2$  y en su potencial de corrosión. Los ensayos de preexposición fueron realizados con el fin de evaluar las pérdidas de ductilidad asociadas al medio agresivo en ausencia de tensión.

Por último se procedió al análisis de las superficies de fractura (limpiadas con una solución de ácido crómico y fosfórico a  $60^\circ \text{ C}$ , de acuerdo con la norma ASTM Standard Practice G1) y de las secciones transversales de las probetas, mediante microscopía óptica y de barrido.



**CAPÍTULO IV**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 4.1.— ENSAYOS DE CORROSIÓN BAJO TENSIÓN (CBT)

La corrosión bajo tensión origina una pérdida de la ductilidad de los metales que se determina a través de la energía de fractura, entendida ésta como el área encerrada bajo la curva de tensión-deformación.

No sólo la CBT es la causante de éstas pérdidas en la ductilidad, también la corrosión, independientemente de la carga, puede originar una disminución de la energía de fractura.

Aunque se trata de un problema que se consideró hace varios años, continuamente aumenta el número de nuevas aleaciones, materiales y tratamientos térmicos susceptibles a la CBT. Las demandas de la industria hacen que metales que se creían inmunes revelen susceptibilidad como consecuencia de su utilización en condiciones de trabajo distintas.

En la literatura se pueden encontrar estudios con resultados contradictorios sobre el comportamiento frente a la corrosión bajo tensión de las aleaciones de Al-Li. Los ensayos de inmersión alternada realizados en una solución de 3.5 % en peso de NaCl indican una CBT de naturaleza intergranular. Si se emplea este mismo medio en el ensayo de inmersión constante, las aleaciones de aluminio-litio no manifiestan susceptibilidad a la CBT.

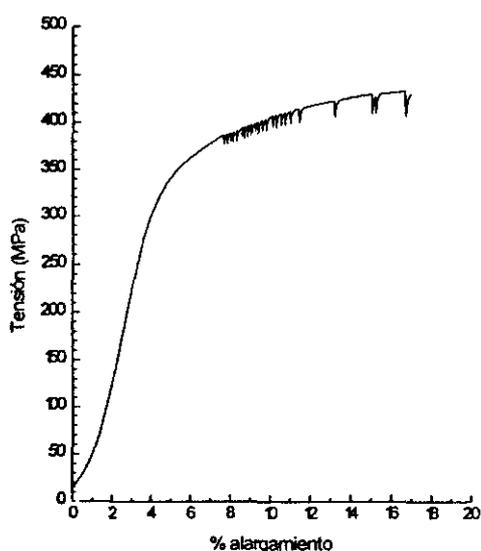
Por el contrario, Disson y col.<sup>123</sup> observaron que en los ensayos de inmersión permanente y carga constante, llevados a cabo en la chapas de la aleación 2091 en la dirección LT y en NaCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se provocaba una rotura por CBT. Explicaban estos resultados mediante el mecanismo de disolución anódica. Lumsden y col.<sup>67</sup> confirmaron que la técnica de velocidad de deformación lenta (SSR), permitía detectar la susceptibilidad a la CBT de la 8090 en de la orientación LT en otros medios.

La técnica de SSR promueve el agrietamiento por corrosión bajo tensión en sistemas que no lo manifiestan o tardan mucho tiempo en aparecer, cuando se utilizan otras técnicas de ensayo. Los resultados son reproducibles y más consistentes con la realidad debido al menor tiempo de incubación de la grieta. La característica más importante de esta técnica está relacionada con la velocidad de deformación empleada. Cuando el material tiene una ductilidad muy elevada es necesario emplear velocidades relativamente lentas para permitir que el medio pueda iniciar las reacciones de corrosión. Sin embargo, en ciertos casos, velocidades lentas pueden permitir la repasivación de la capa de óxido de manera que las reacciones necesarias para que un proceso de CBT tengan lugar no son mantenidas y el agrietamiento no ocurre. Por tanto, resulta necesario determinar la velocidad de deformación más apropiada para delimitar el proceso de CBT de cada sistema en un medio específico.

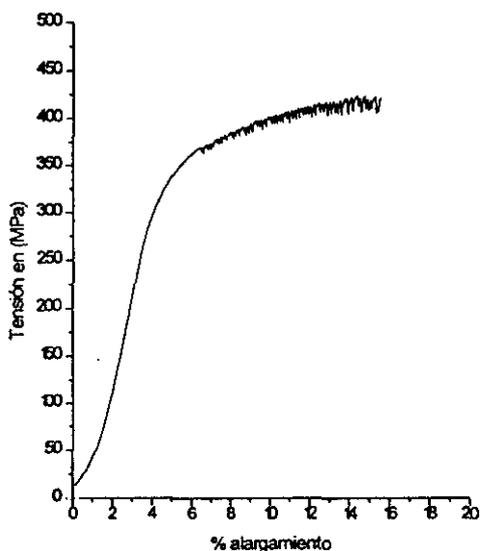
### 4.1.1.— Ensayos realizados al aire

Previamente a la realización de ensayos en un medio agresivo se llevaron a cabo unos ensayos de referencia que permitieran determinar las pérdidas de la ductilidad producidas en los

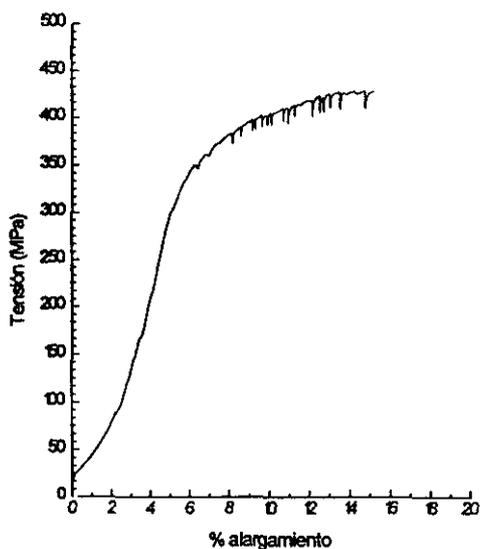
distintos casos. Estos ensayos de control se realizaron para cada una de las velocidades de deformación  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$  y  $10^{-8}$   $s^{-1}$ , que más tarde se utilizarían en los ensayos de deformación lenta en la solución 3.5% NaCl + 0.3%  $H_2O_2$ . En la figura 46 se observa el aspecto de dichas curvas. En el tramo correspondiente a la deformación plástica se puede apreciar una zona con forma de dientes de sierra. Se trata del fenómeno de envejecimiento dinámico por tracción —envejecimiento por deformación— más conocido como fenómeno de Portevin Le Chatelier —PLC—.



(a)



(b)



(c)

Figuras 46 a/b/c: Curvas de tensión deformación realizadas al aire a velocidades a/  $v = 10^{-7}$   $s^{-1}$ ; b/  $v = 10^{-6}$   $s^{-1}$ ; c/  $v = 10^{-8}$   $s^{-1}$ .

Se produce como el resultado de la acción sucesiva de un fenómeno de fluencia y otro de envejecimiento mientras se está ensayando el material <sup>124</sup>. Es muy evidente en un régimen de deformación determinado con una velocidad y a una temperatura concretas. En las aleaciones de aluminio estas condiciones incluyen la deformación a temperatura ambiente y velocidades de deformación posibles mediante los dispositivos experimentales convencionales.

El mecanismo que origina este fenómeno de endurecimiento por deformación no es del todo conocido en las aleaciones de aluminio-litio y abundan los estudios que han tratado de caracterizarlo y explicarlo <sup>125</sup>. En líneas generales estos estudios se pueden agrupar en dos corrientes distintas. Por un lado están quienes consideran que este fenómeno se produce como consecuencia del anclaje de las dislocaciones por la segregación de ciertos precipitados. Tal es el caso de Wert y Wycliffe <sup>126</sup>, quienes observaron la desaparición de esta zona aserrada de la curva tensión deformación cuando la fase S'-Al<sub>2</sub>MgLi está presente, y su reaparición con el precipitado T<sub>1</sub>-Al<sub>2</sub>CuMg. Por otro lado están quienes asocian este tramo de la curva con la existencia de precipitados situados en la matriz, que se cizallan con el avance de las dislocaciones. Kumar y McShane <sup>127</sup> observaron la aparición y desaparición del fenómeno de Portevin Le Chatelier en la aleación Al-2.5Li-2Mg-0.14Zr sometida a un proceso de envejecimiento. Concluyeron que esta zona aserrada de la curva no está asociada a la concentración de soluto en la matriz, sino con la naturaleza de los precipitados metaestables. De esta forma los precipitados que son cizallables promueven dicho fenómeno, mientras que los de mayor tamaño y de naturaleza incoherente con la matriz no pueden romperse ante el paso de las dislocaciones.

Es en esta región plástica de la curva donde se produce la rotura de la probeta para las tres velocidades ensayadas. Los parámetros obtenidos para las distintas velocidades de deformación: energía de fractura, tensión de fractura, tanto por ciento de alargamiento y tiempo de fallo se encuentran recogidos en la tabla 29.

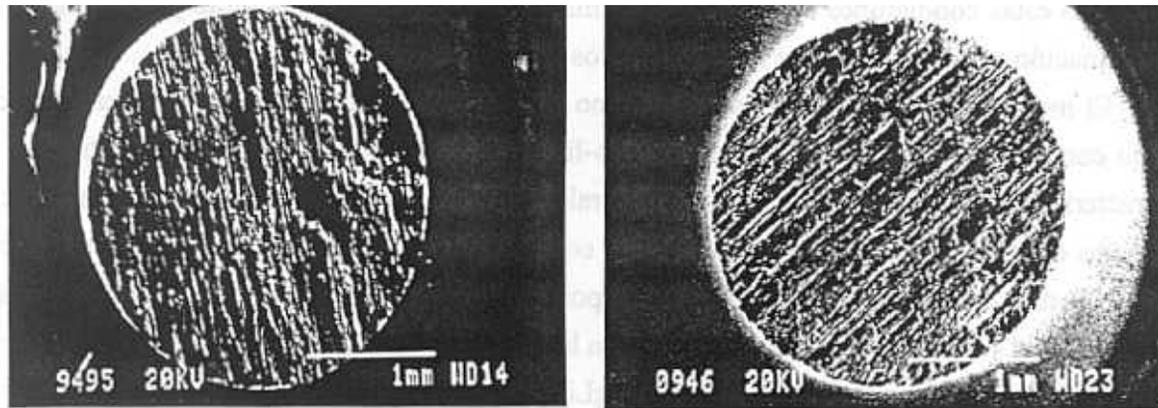
Velocidad (s <sup>-1</sup> )	Tensión de rotura (MPa)	Energía (J/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento %	Tiempo de fallo (min.)
10 <sup>-6</sup>	421.86	38.97	14.48	343
10 <sup>-7</sup>	430.07	44.37	14.61	3814
10 <sup>-8</sup>	429.08	47.64	14.21	38111

Tabla 29

Las superficies de fractura de las probetas ensayadas al aire muestran un aspecto «leñoso» o de «madera podrida» que se caracteriza por la existencia de una fibra paralela a la superficie de fractura <sup>128</sup>. En las micrografías de la figura 47, realizadas mediante microscopía electrónica de barrido, se puede observar esta estructura propia de materiales con granos muy alargados, que

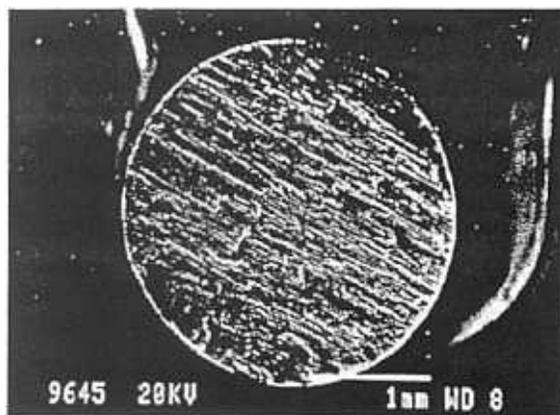
Resultados y discusión: CBT

promueve un crecimiento de grieta transgranular de naturaleza dúctil, con muy poca microdeformación y sin estricción —figuras 48 y 49—.



(a)

(b)



(c)

Figura 47: Superficies de fractura que no manifiestan estricción en ensayos al aire: (a)  $v= 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ; (b)  $v= 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  y (c)  $v= 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

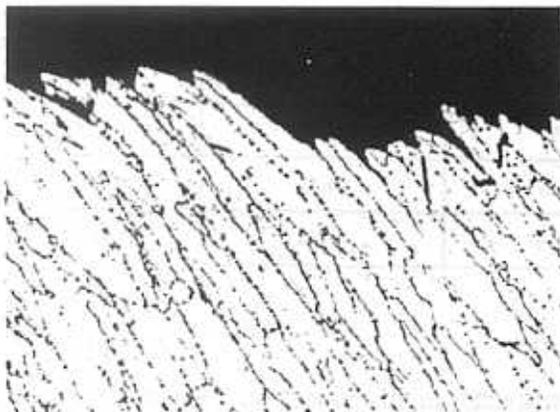


Figura 48: x 135. Micrografías del perfil de rotura. Indican una rotura transgranular sin deformación de los granos . Velocidad de deformación  $v= 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

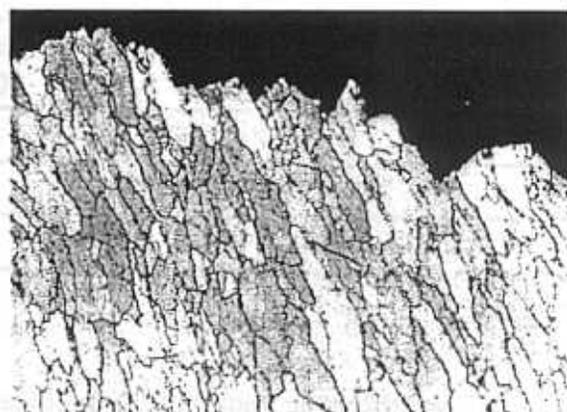


Figura 49: Velocidad de deformación  $v= 10^{-8} \text{ s}^{-1}$

A mayores aumentos la superficie de fractura permite observar un tipo de fractura que no encaja en los modos más habituales y que se conoce como «flutting»<sup>129</sup>. Se trata de una rotura caracterizada por *flutes* (surcos) y *flakes* (desconchamientos). Los flutes son una especie de ranuras o surcos que conectan planos de clivaje muy espaciados —figura 50—. Aunque no son las microcúpulas típicas de una rotura dúctil son el resultado de una deformación plástica. Se cree que son las mitades correspondientes a huecos tubulares rotos como consecuencia de una intersección planar. Las crestas rasgadas unidas en la dirección de propagación de la fractura forman una disposición que se parece al patrón de clivaje de los ríos —figura 51—. A través de éstos surcos la fractura camina y pasa de una franja de granos a otra adyacente.

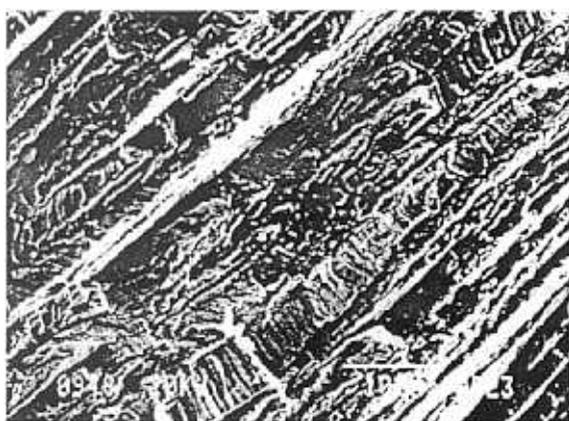


Figura 50: Fractura tipo *flutting*.

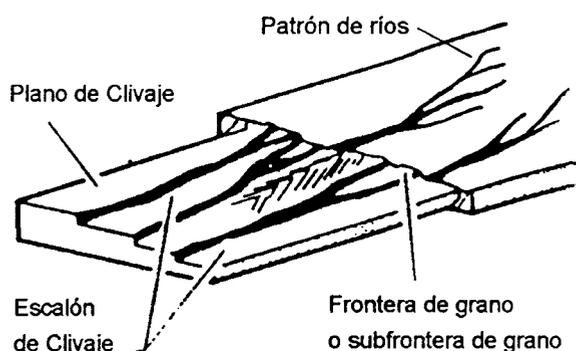


Figura 51: Esquema de fractura por clivaje.

Este tipo de superficie de fractura fue estudiada con más detenimiento por J. García y col.<sup>130</sup>, quienes observaron la influencia de la temperatura de envejecimiento en el aspecto de la superficie de fractura, originando una rotura dúctil caracterizada por microhuecos —envejecimiento a 20° C—, por bandas planas que contienen líneas de deslizamiento —a 150° C— o por rotura subgranular —a 190° C—. Esta acentuación del carácter de deslizamiento es consecuencia de la rotura de las partículas  $\delta'$  por el movimiento de dislocaciones.

#### **4.1.2.— Ensayos realizados en el medio agresivo**

Los ensayos de tracción realizados para determinar la susceptibilidad a la CBT de una aleación de aluminio-litio 8090 T8 se llevaron a cabo en la solución 3.5% NaCl + 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a tres velocidades de deformación. Los resultados indican una pérdida de ductilidad mayor cuanto menor es la velocidad de deformación. Sin embargo, algunas de estas pérdidas puede que no estén ocasionadas por el mecanismo de CBT —como veremos a continuación—.

En la figura 52 se pueden observar las pérdidas en la ductilidad obtenidas para cada velocidad utilizada. Éstas son aproximadamente: un 80% para la velocidad mas lenta ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ), un 65 % para  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  y tan sólo del 25% para  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

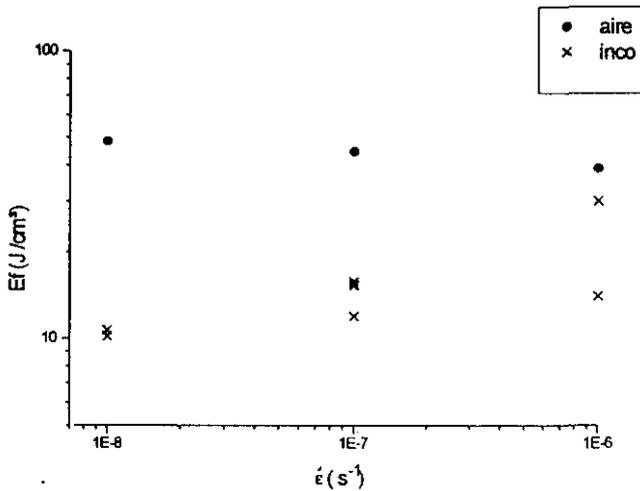


Figura 52: Valores de la energía de fractura para cada velocidad de deformación en los dos medios.

Como es lógico, la disminución en la energía de fractura es mayor cuanto más lenta es la velocidad de deformación.

El ensayo de SSR siempre conduce a la rotura final de la probeta, bien sea como resultado de un mecanismo de CBT o por otros.

Para determinar el origen de ésta se procede al estudio de tres parámetros decisivos: las superficies de fractura, los ensayos de preexposición y la sección transversal de la probeta ensayada. Las superficies de fractura nos permiten conocer cómo se ha producido la fractura y determinar las diferencias entre unas y otras, si el proceso de CBT ha tenido lugar o no y en caso afirmativo determinar su naturaleza intergranular o transgranular. Por otro lado, los ensayos de preexposición permitirán conocer cual es el origen de la pérdida de la ductilidad. Por último, el estudio del perfil de la probeta determina la profundidad máxima de la grieta, a partir del cual se calcula la velocidad de propagación de la misma.

#### 4.1.2.1.— Velocidad de deformación rápida $10^{-6} \text{ s}^{-1}$

A esta velocidad de deformación la fractura se produce muy rápidamente —menos de 6 horas—, lo que indica poco tiempo de exposición en el medio agresivo respecto de las demás velocidades de deformación. El aspecto de la curva de tracción presenta un comportamiento similar al obtenido en aire. En ambos casos la rotura se produce en el tramo de deformación plástica, lo que indica una rotura de naturaleza dúctil —figura 53—.

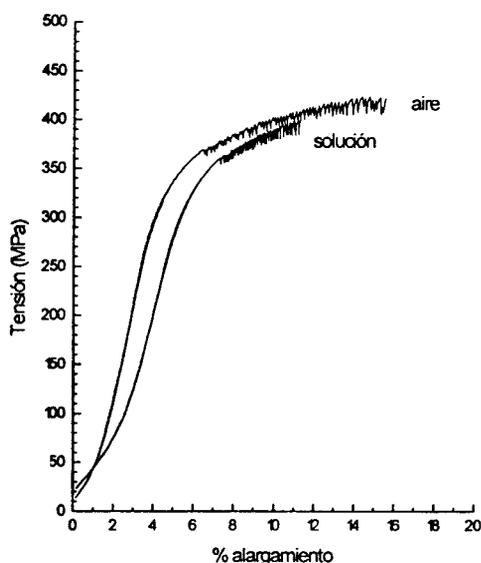


Figura 53: Curvas de tensión-deformación pertenecientes a los ensayos realizados al aire y en solución a  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

En la macrografía correspondiente al ensayo realizado en la solución —figura 054— se observa el estado de la probeta al final del ensayo. Sobre la superficie se aprecia la existencia de picaduras.

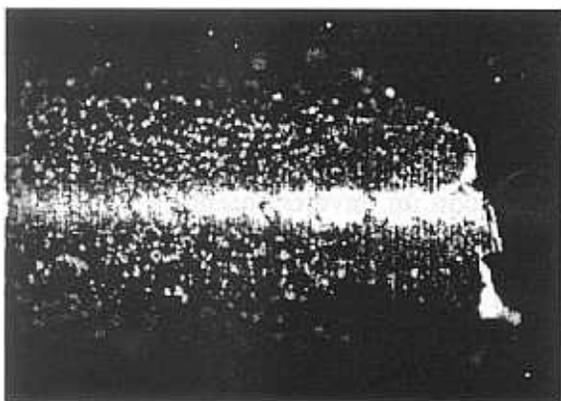


Figura 54: x15. Superficie recubierta de picaduras después del ensayo de SSR.

El ataque se inicia en la superficie de la probeta en los defectos o discontinuidades de la película óxido. Éstas pueden proceder de las faltas de homogeneidad o pueden estar causados por efecto de la tracción, que pone en movimiento las dislocaciones y salen a la superficie rompiendo la película protectora dejando al metal desnudo y expuesto al medio agresivo. En estas zonas superficiales más activas se inicia la disolución del metal y aparecen las picaduras que luego, dada la elevada susceptibilidad al ataque intergranular de esta aleación, progresan rápidamente a través de las fronteras de grano.

En la figura 55 se observa la sección transversal de la probeta. Las grietas tienen una profundidad máxima 90  $\mu\text{m}$ , lo que determina una velocidad de propagación de grieta de  $3.8 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ . En la imagen de la figura 56 se observa más claramente el avance de las grietas de naturaleza intergranular.

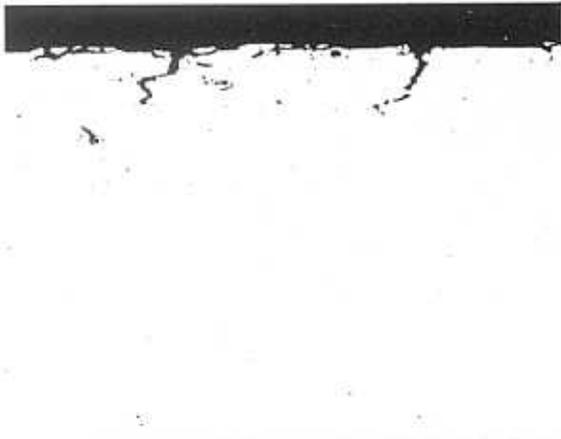


Figura 55: x135. Máxima profundidad de grieta, 90  $\mu\text{m}$ .

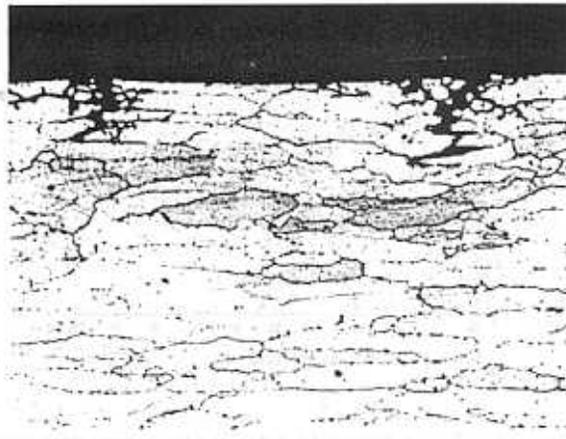


Figura 56: x135. Grieta intergranular.

La superficie de fractura mantiene el aspecto leñoso característico de este tipo de materiales con elevada direccionalidad, que se describió con mayor detenimiento en los ensayos de referencia.

Las micrografías obtenidas mediante SEM permiten observar una superficie de fractura con una morfología muy parecida a la obtenida en los ensayos realizados al aire. En la imagen tomada en la parte central de la superficie de fractura —figura 57— se observan surcos y bandas característicos del proceso de rotura denominado fluting, que como ya se ha dicho es típico de las aleaciones de aluminio-litio con un envejecimiento a 150° C. Este aspecto se mantiene prácticamente en toda la superficie de fractura, incluyendo las zonas próximas a los bordes. Tan sólo en pequeñas zonas de los bordes se aprecia una disolución intergranular—figuras 58 y 59—.

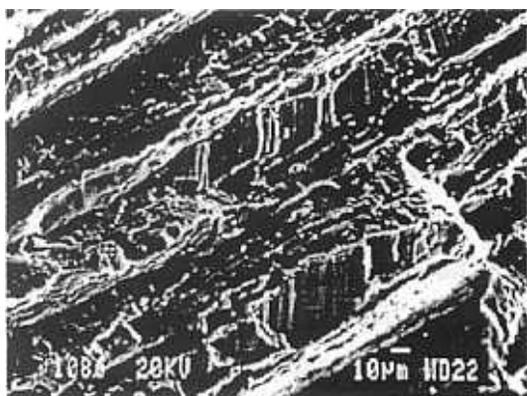


Figura 57: La parte central de la superficie de fractura muestra los surcos y bandas característicos de materiales con una alta direccionalidad de grano (Imagen obtenida mediante SEM).

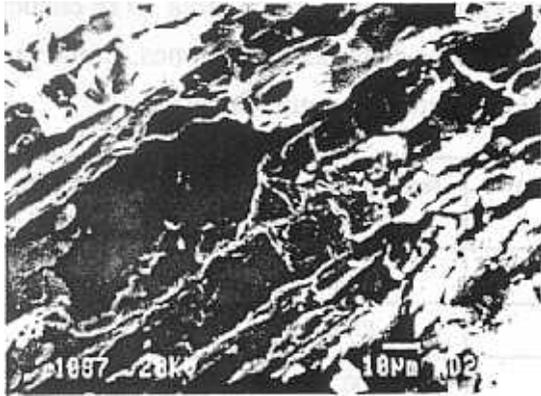


Figura 58: Zonas de ataque intergranular.

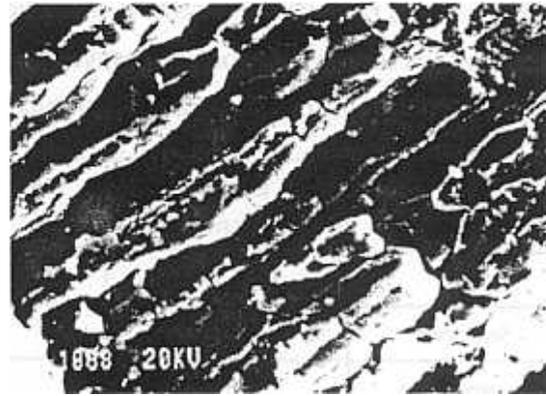


Figura 59: Zonas con disolución intergranular. Se aprecian cavidades, consecuencia de la disolución de precipitados.

Los resultados de la curva de tensión-deformación y la fractografía parecen indicar que la rotura del material no se ha producido como consecuencia de un proceso de CBT. La rotura no es frágil como corresponde a un proceso de estas características y apenas existen huellas de un ataque por corrosión. La rotura es transgranular, como puede apreciarse en la sección transversal de la superficie de fractura —figura 60—, donde se observa la existencia de granos partidos por la mitad.

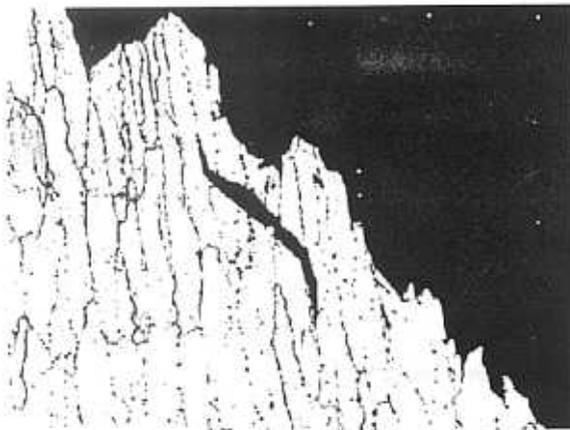


Figura 60: x 135. Perfil de la superficie de fractura de carácter transgranular. Ensayo en solución.

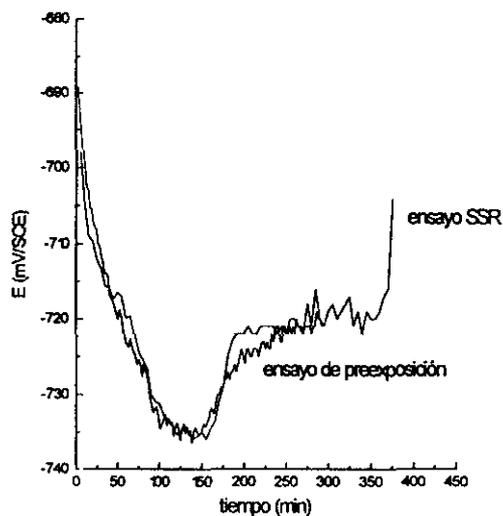
Del mismo modo, la pérdida en la ductilidad obtenida para una velocidad de deformación rápida parece confirmar que no se trata de un proceso típico de CBT. Con el fin de comprobar si estas pérdidas se deben a un proceso de CBT o no, se llevo a cabo un ensayo de preexposición. Para ello se expuso a la probeta a la acción del medio durante un período de tiempo igual a la duración del ensayo de SSR en solución, procediéndose a continuación a un ensayo de tracción lenta sin solución. El resultado mostró la misma disminución en la energía de fractura que la

obtenida para la probeta ensayada en el medio y sometida a tracción. En la tabla 30 se encuentran resumidos los parámetros del ensayo de tracción para las distintas condiciones. Como puede verse, las energías de fractura y las elongaciones son similares en ambos casos.

Ensayo	Energía (J/cm <sup>2</sup> )	Deformación %	Tensión de rotura (MPa)	Tiempo de fallo (min.)
Aire	38.97	14.48	421.86	343
Solución	30.07	10.25	401.07	335
Preexposición	34.42	10.98	408.28	363

Tabla 30

Por otro lado, la variación del potencial de corrosión de las muestras preexpuestas y de la inmersa en el medio son similares —como se indica en la figura 61—.

Figura 61: Variación del Ecor durante el ensayo de tracción y preexposición a  $v = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

Esta igualdad en el comportamiento de los potenciales podría interpretarse como que sus desplazamientos hacia valores más negativos son debidos a la acción del medio sobre la superficie del metal, con independencia de que sobre éste actúe la tensión o no. Por tanto, el clivaje no provoca variaciones en los potenciales de circuito abierto, aún cuando éste tenga lugar de forma continuada y muy rápida, como sucede a velocidades rápidas de deformación.

El análisis realizado mediante el SEM de la superficie de fractura de la probeta preexpuesta, muestra el mismo aspecto que el de la probeta sometida a tracción en el medio agresivo. Las micrografías de la superficie de fractura —figura 62— presentan una apariencia uniforme caracterizada por los surcos y bandas, típicos de la rotura denominada *flutting*, y que indican una

rotura dúctil de naturaleza transgranular –figura 63–. Sólo en unas pequeñas zonas de 75  $\mu\text{m}$  de espesor cercanas a los bordes se puede distinguir un ataque intergranular muy suave –fig. 64–.

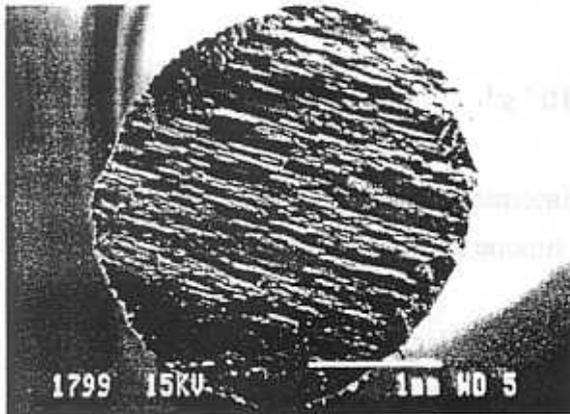


Figura 62: Aspecto de la superficie de fractura de la probeta preexpuesta.

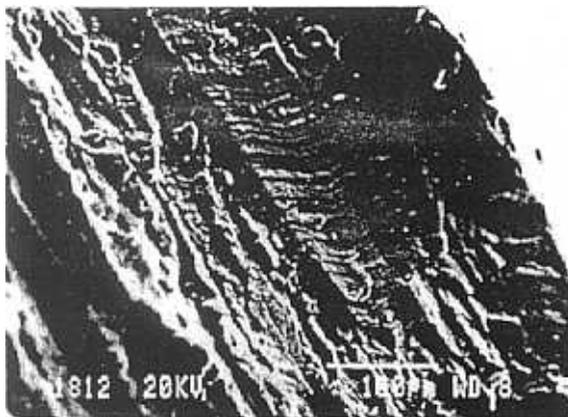


Figura 63: Prácticamente toda la superficie de fractura tiene el mismo aspecto, caracterizado por surcos y bandas.

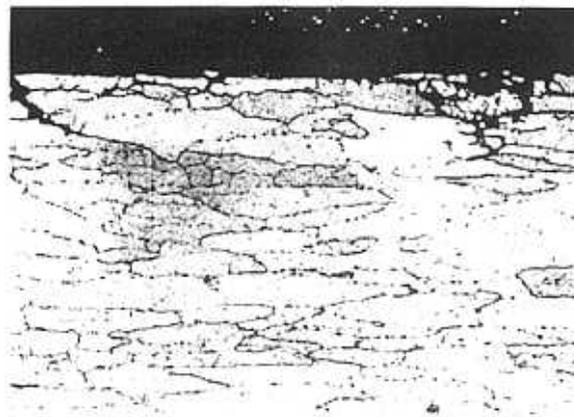


Figura 64: x 135. Grieta de máxima profundidad —75  $\mu\text{m}$ —.

La profundidad del ataque alcanzado en el ensayo de preexposición es similar a la obtenida durante el ensayo de tracción lenta realizado en solución. Por tanto, la pérdida de la ductilidad a velocidades rápidas es independiente de la acción de la tensión y se debe a la acción del medio agresivo exclusivamente. No estamos ante un proceso de fragilización por el medio ambiente, sino ante una rotura mecánica acelerada por un proceso de corrosión. El medio ataca la superficie de la probeta y produce las picaduras, cuyo papel es el de facilitar la aparición de las grietas. De ésta forma la picadura actúa del mismo modo que lo hace una entalla en un ensayo de probeta preagrietada, localizando la rotura en un punto concreto del material, aquel en el que se ha iniciado la picadura. Una vez que la grieta hace su aparición, la rotura se produce de la misma manera que en el ensayo al aire, con muy poco ataque intergranular. Sólo en el punto donde se inician las picaduras aparecen algunas huellas del ataque producido por el medio, como puede

apreciarse en la micrografía anterior —figura 64—. Se puede concluir según ésto que estamos ante un caso donde se produce una fractura mecánica acelerada por un proceso de corrosión, y no ante un proceso de CBT propiamente dicho.

**4.1.2.2.— Velocidad de deformación media  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$**

Se trata de una velocidad de deformación intermedia ( $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ), en la que la fractura se produce, aproximadamente, a las 40 horas, lo que supone un tiempo de permanencia en el medio agresivo mayor que en el caso anterior.

Las curvas de tensión deformación indican que todas las probetas ensayadas a ésta velocidad tienen una rotura frágil, que se produce nada más alcanzar el límite elástico —figura 65—. Los valores medios de los parámetros característicos de los diferentes ensayos se encuentran resumidos en la tabla 31.

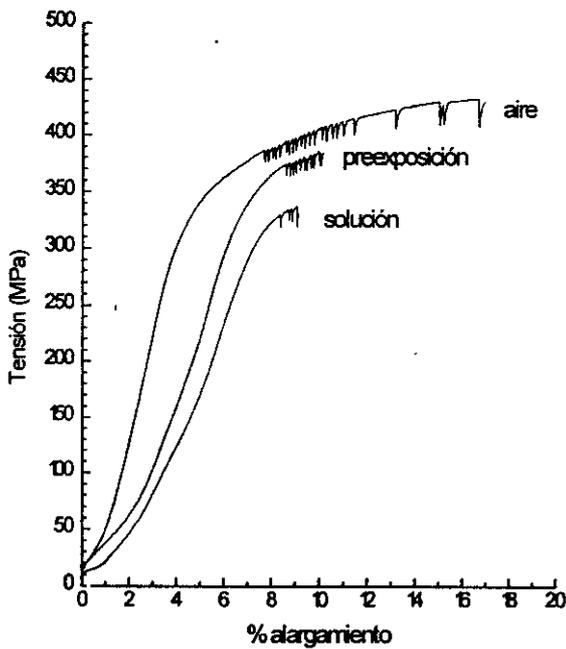


Figura 65: Curvas de tensión-deformación correspondientes a los ensayos realizados a  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

Media	Energía (J/cm <sup>3</sup> )	Alargamiento %	Tensión de rotura (MPa)	Tiempo de fallo (min.)
Aire	44.62	15.89	430.07	3814
Solución	14.57	7.48	344.47	2406

Tabla 31

La disminución de la elongación y la energía de fractura son mayores que en un ensayo a velocidad más rápida.

La variación del potencial del circuito abierto experimenta de nuevo un desplazamiento hacia valores más negativos durante las primeras horas del ensayo, pero a diferencia de lo que sucedía en velocidades más rápidas, éste se estabiliza alrededor del potencial de picadura. Es en este rango de potenciales cuando se produce la rotura del material. Más adelante —figura 99— aparece representada esta variación de potencial, junto a las obtenidas para otras velocidades de deformación.

Tras la rotura y después de eliminar los productos de corrosión, las probetas muestran un aspecto como el que indica las macrografías de las figuras 66 y 67. Sus superficies se encuentran recubiertas de picaduras, y en algunas zonas se puede distinguir la presencia de grietas.

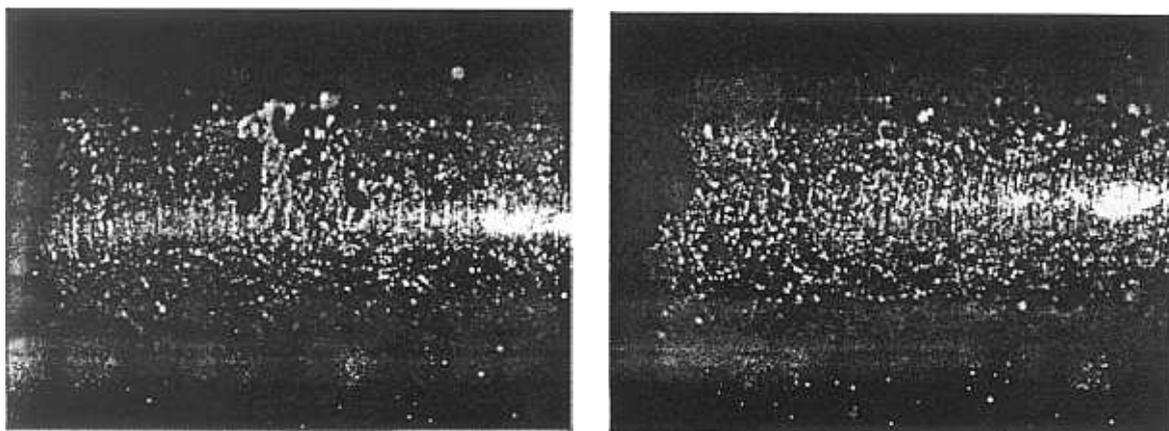


Figura 66 y 67: x 15. Macrografías de la superficie de la probeta después del ensayo de SSR a  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . En ellas se observa la presencia de picaduras y grietas.

El análisis de la sección transversal de la probeta llevada a cabo mediante la microscopía óptica muestra la existencia de un ataque intergranular bastante intenso, en cuyo fondo se puede distinguir la presencia de grietas muy afiladas de naturaleza intercrystalina, que progresan en sentido perpendicular a la tracción y alcanzan las  $300 \mu\text{m}$  de profundidad —figura 68—.

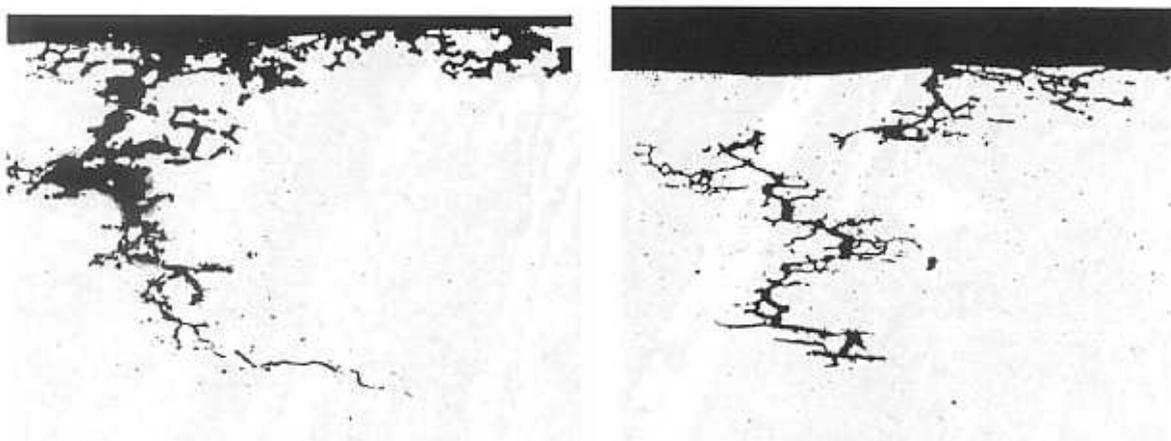


Figura 68: Aspecto de las grietas desencadenadas por una CBT de carácter intergranular.

Una profundidad de grieta tan elevada define, sin embargo, una velocidad de propagación muy lenta,  $2.11 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ . La naturaleza intercrystalina de la grieta hace que su crecimiento en sentido perpendicular a la tracción esté dificultado por la orientación de los granos, de forma que podemos tener una profundidad de grieta pequeña en comparación con el camino total recorrido, ya que está obligada a crecer por caminos muy tortuosos.

La superficie de fractura muestra la estructura leñosa típica de estos materiales, pero cuando se observa a mayores aumentos, se pueden distinguir dos partes con aspectos muy distintos: zona 1 de propagación de la grieta (ataque intergranular) y zona 2 (rotura final) —fig. 69—.

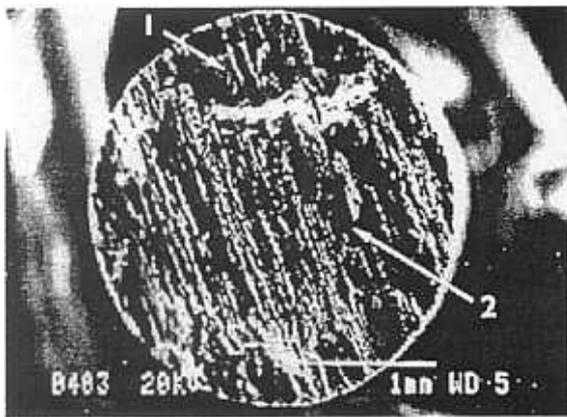


Figura 69: En la superficie de fractura se distinguen dos zonas: (1) propagación de grieta y (2) rotura final.

En las partes más externas de la superficie de fractura —zonas próximas a los bordes de la probeta— se puede observar un ataque intergranular muy intenso —figura 70 y 71—. En ellas se aprecian las cavidades dejadas por la disolución de los precipitados situados en los bordes de grano ( $T \setminus$ ). Este ataque intergranular tan severo no es el resultado del ataque de la superficie posterior a la fractura —como indica Braun<sup>131</sup>—, ya que las muestras fueron extraídas de la solución inmediatamente después de que la rotura de la probeta tuviera lugar.

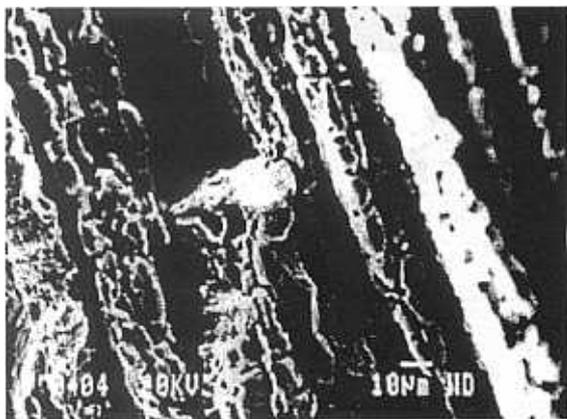


Figura 70: Zona (1) próxima al borde y con disolución intergranular.

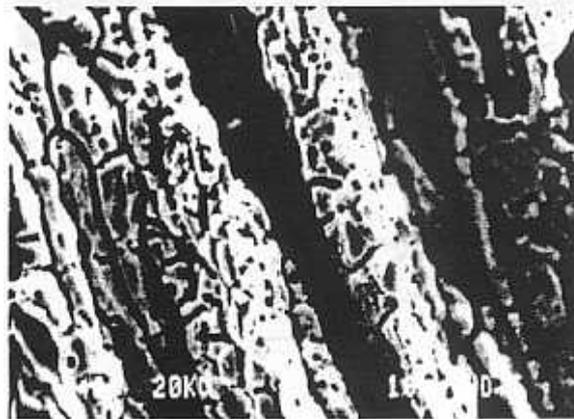


Figura 71: Detalle de la figura anterior en la que se distingue el ataque intergranular severo con cavidades procedentes de la disolución de precipitados.

A esta velocidad de deformación parece que todas las muestras ensayadas presentan las características principales de la rotura por un proceso de CBT, siendo de naturaleza intergranular.

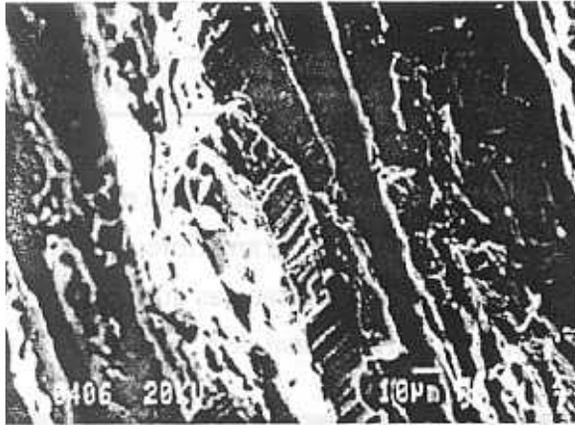


Figura 72: Zona central. Fractura tipo «madera podrida».

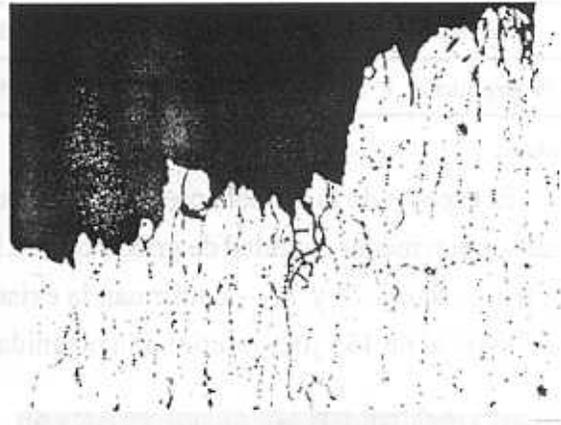


Figura 73: x 135. Zona central con rotura de carácter transgranular.

En la zona central de la superficie de fractura aparecen los surcos y bandas característicos de una fractura tipo *flutting*, que indican que en todos los casos la rotura final tiene un carácter transgranular —figura 72 y 73—. Para confirmar esta hipótesis se llevaron a cabo los correspondientes ensayos de preexposición. Los resultados, como se verá a continuación, confirmaron que la rotura está causada por un proceso de fragilización por el medio.

Tras la exposición en el medio agresivo durante un período de tiempo equivalente a la duración de un ensayo de SSR, las muestras eran extraídas del medio y aclaradas con alcohol para eliminar los restos de sales. Posteriormente, se sometieron a tracción lenta y a la misma velocidad hasta la rotura.

La curva de tensión deformación manifiesta un comportamiento intermedio respecto del ensayo realizado al aire y en el medio agresivo bajo la acción de tensión. La disminución de la energía de fractura es mucho menor que en el ensayo de tracción realizada en el medio. Ésto indica que la probeta preexpuesta experimenta pérdidas en la ductilidad que son consecuencia del medio exclusivamente, mientras que en el ensayo de SSR, la aplicación de una tensión simultáneamente a su inmersión en el medio introduce una pérdida adicional de la ductilidad.

Para poder evaluar la influencia de la tensión y de la agresividad del medio sobre la pérdida de la ductilidad, se diseñó un nuevo tipo de ensayo basado en la preexposición con carga constante. Así, se procedió a sumergir las probetas en el medio durante el tiempo estimado de rotura con una carga constante de 1 KN.

Ambos ensayos permitieron demostrar que nos encontramos ante un caso claro de rotura por CBT. En la tabla 32 están recogidos los parámetros característicos de la curva de tensión-deformación de los ensayos de preexposición y preexposición con carga de 1 KN:

## Resultados y discusión: CBT

	Energía (J/cm <sup>3</sup> )	Deformación %	Tensión de rotura (MPa)	Tiempo de fallo (min.)
Preexposición	23.16	8.68	385.08	2910
Preexposición + IKN	9.90	4.94	356.22	1704

Tabla 32

El aspecto de la probeta preexpuesta muestra una superficie atacada de forma más generalizada y con menor cantidad de grietas que en los ensayos convencionales anteriores. Las micrografías —figura 74 y 75— confirman la existencia de un ataque intergranular que alcanza una profundidad de 135  $\mu\text{m}$ , inferior a la obtenida en el ensayo convencional de SSR —figura 76—.

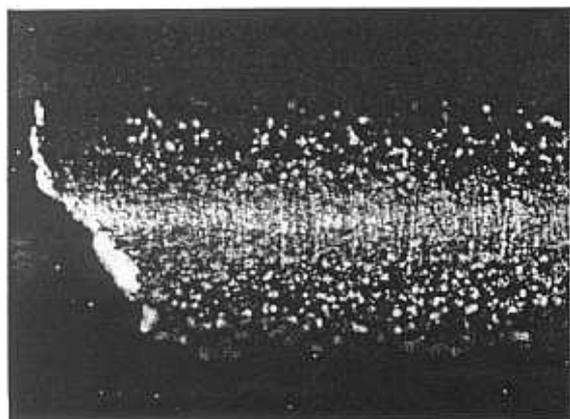


Figura 74: x 15. Macrografía de la superficie de fractura después de un ensayo convencional de SSR.

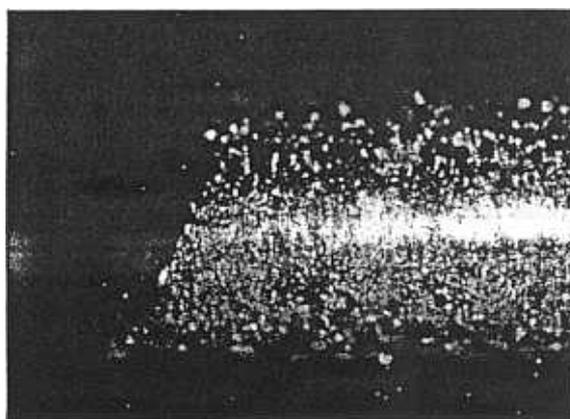


Figura 75: x 15. Macrografía de la superficie de fractura de una probeta preexpuesta y posteriormente sometida a tracción lenta. Ésta posee un ataque más generalizado que en el ensayo correspondiente a la figura anterior (figura 74).

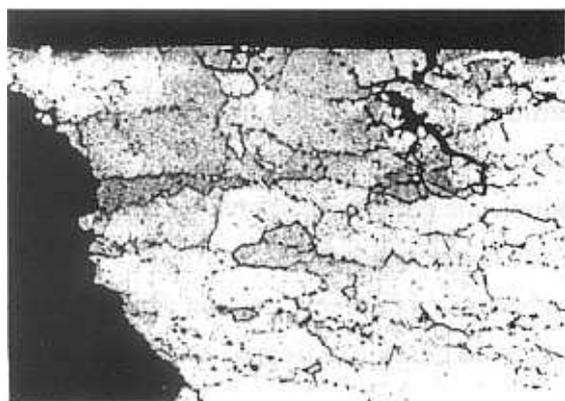


Figura 76: x 135. Probeta preexpuesta, con una profundidad máxima de grieta de 135  $\mu\text{m}$  —inferior a las obtenidas tras el ensayo convencional (SSR)—.

Sobre la superficie de fractura —figuras 77 y 78— no se distinguen dos zonas con morfologías distintas. Sólo unas pequeñas áreas cercanas a los bordes muestran un ataque intergranular. Estas zonas atacadas son de menor tamaño que en las probetas tensionadas durante la inmersión, y de menor intensidad —fig. 79 y 80—. Esto indica que la actuación conjunta de la tensión y el medio permite a la solución de ensayo actuar durante más tiempo en el interior de la grieta, «abriéndola» y haciendo que la disolución de las paredes sea mayor. Por el contrario, en el ensayo de preexposición, la zona atacada es del tamaño de la picadura. A partir de ella, la grieta se originará durante la tracción posterior que se lleva a cabo en ausencia de solución. Por ello, las paredes de la grieta quedan libres del ataque intergranular.

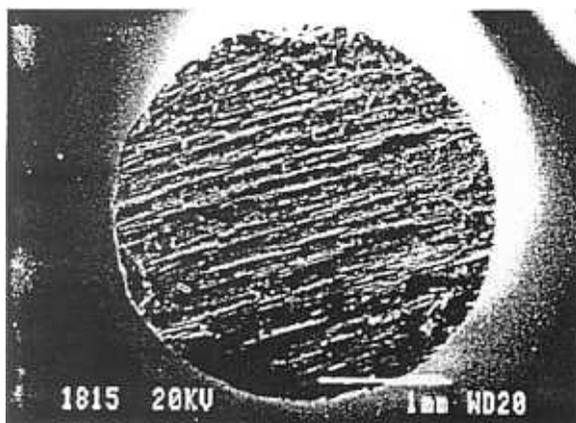


Figura 77: Superficie de fractura en probeta preexpuesta. Su aspecto es uniforme y en él no se aprecian zonas de ataque intergranular.

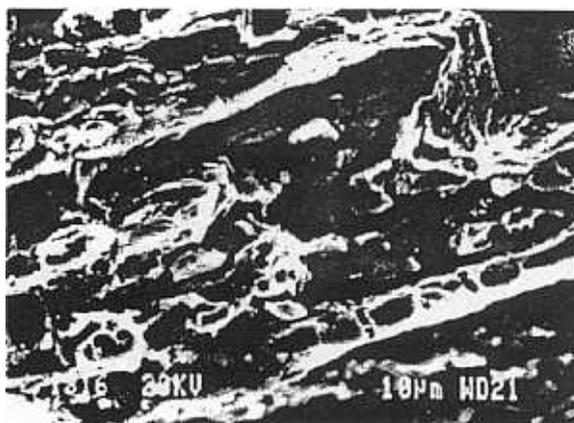


Figura 78: Micrografía de la zona cercana al borde, que manifiesta un ataque intergranular más ligero que los obtenidos en el ensayo SSR.

*La convencional*

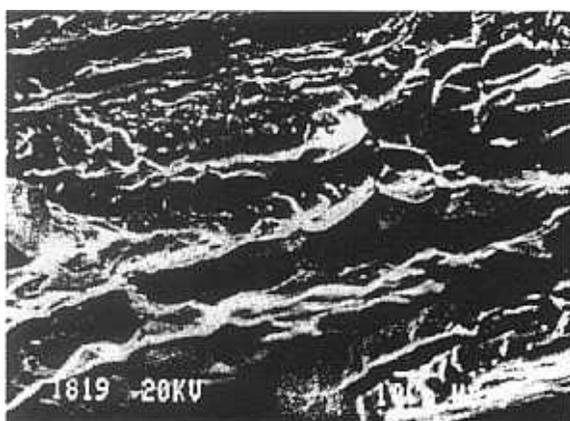


Figura 79: Zona con ataque intergranular muy suave.

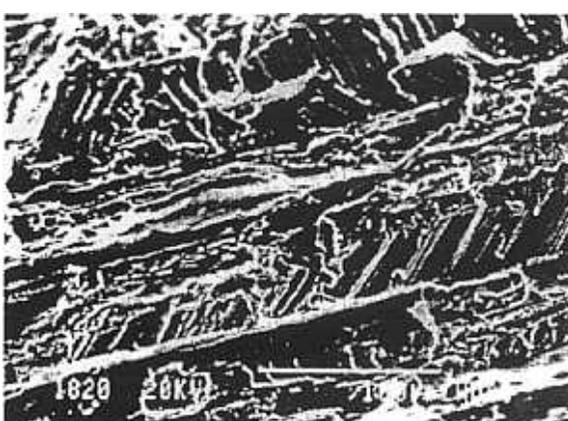


Figura 80: Zona central que manifiesta una rotura transgranular.

## Resultados y discusión: CBT

La rotura de la probeta sometida a inmersión más carga muestra un aspecto más parecido a la fractura por CBT, aunque algo más acentuado —figura 81—. Las zonas de crecimiento de grieta o ataque intergranular alcanzan un mayor tamaño, debido a que durante el ensayo de SSR convencional no está sometida a dicha carga durante tanto tiempo. Al igual que ocurría en el SSR convencional se aprecia una disolución intergranular severa con cavidades producidas por la disolución de los precipitados situados en borde de grano —figuras 82, 83, 84, 85 y 86—. Sin embargo, la pérdida de la ductilidad es aún mayor en el ensayo de inmersión más carga, lo que indica que la actuación de ésta durante un tiempo previo a la rotura mecánica induce a una disminución mayor de la energía de fractura.

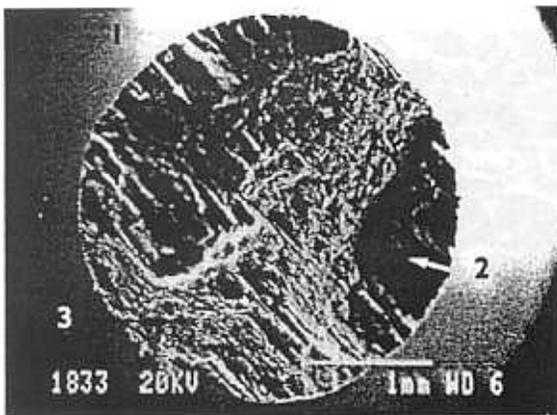


Figura 81: Ensayo de preexposición más carga de 1 KN. Zonas (1) y (2) ataque intergranular. Zona (3) rotura final.

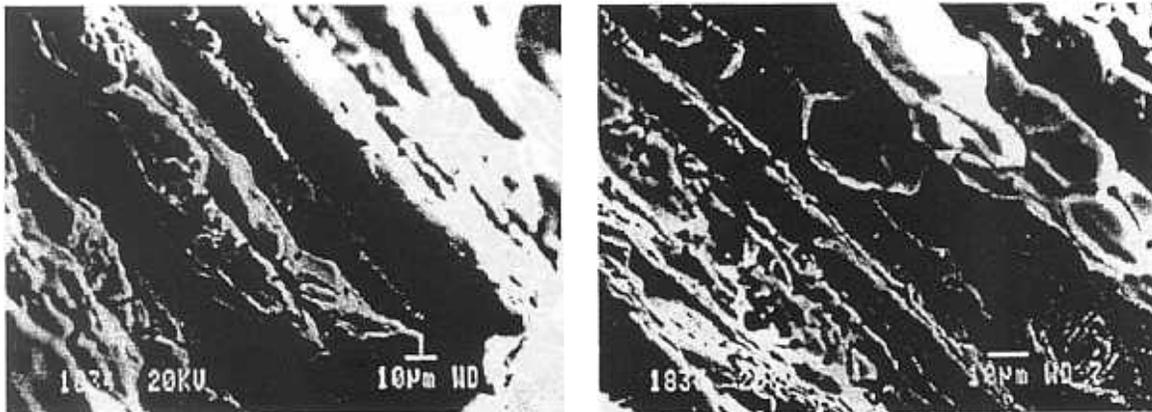


Figura 82 y 83: Micrografías correspondientes a las zonas (1) y (2) de la figura 81 en las que se aprecia el proceso de disolución de las fronteras de grano.

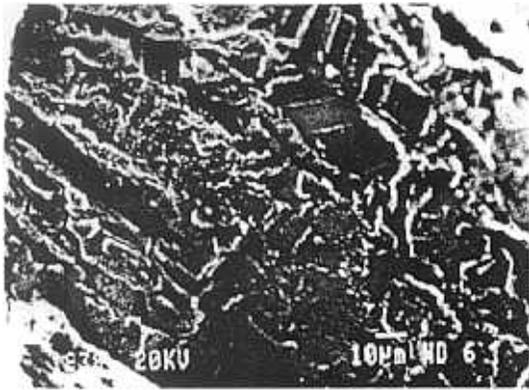


Figura 84: Micrografía de la zona central (figura 81) en la que se aprecian los planos y escalones de clivaje típicos del proceso de rotura denominado *flutting*.

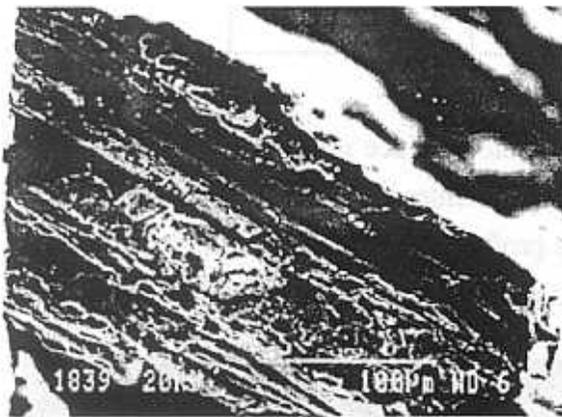


Figura 85: Detalle de la zona (1) de la figura 81 que manifiesta un ataque intergranular muy intenso con una profundidad de 340  $\mu\text{m}$ , aproximadamente.

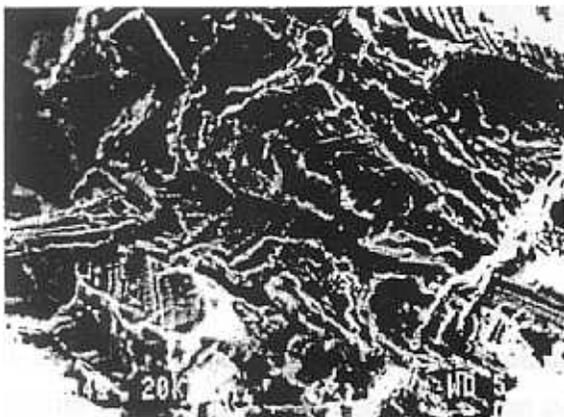


Figura 86: Detalle de los escalones de clivaje de la zona de rotura (3) de la figura 81.

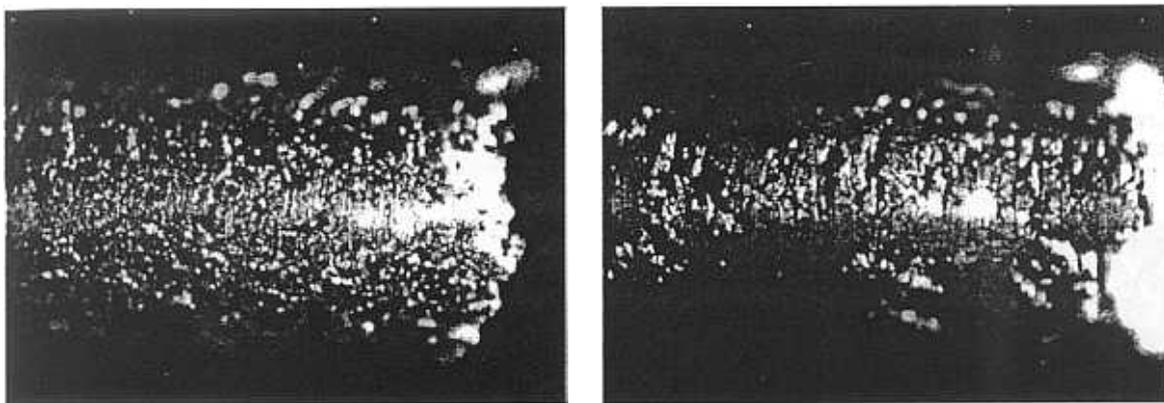
#### 4.1.2.3.— Velocidad de deformación lenta $10^{-8} \text{ s}^{-1}$

A esta velocidad de deformación el material se encuentra sometido a la acción del medio durante un largo período de tiempo. La fractura se produce aproximadamente a la 280 horas de exposición. Las curvas de tensión-deformación obtenidas para cada uno de los ensayos realizados a esta velocidad indican pérdidas de ductilidad muy grandes respecto del ensayo de control realizado al aire. En la tabla 33 se recogen los valores de los parámetros más importantes obtenidos en estas curvas.

	Energía ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )	Alargamiento %	Tensión de rotura (MPa)	Tiempo de fallo (min.)
Aire	48.44	14.21	429.08	38111
Solución	10.42	5.68	287.39	17221

Tabla 33

Un tiempo de exposición en el medio tan elevado produce un ataque muy severo en la superficie de la probeta. En las macrografías correspondientes a dichos ensayos —figuras 87 y 88— se puede apreciar como las grietas son más profundas que en los casos anteriores, y la pérdida de material que ha tenido lugar en algunos puntos de la superficie.



Figuras 87 y 88:  $\times 15$ : Macrografías de los ensayos realizados a  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . Se puede apreciar la pérdida de material de la superficie producida por el ensayo de SSR.

El potencial de corrosión tiene un comportamiento similar al de ensayos anteriores. Es decir, posee el mismo desplazamiento hacia valores más negativos en los primeros 320 minutos y la misma estabilización posterior en torno al potencial de picadura. Además, momentos antes de la rotura aparecen oscilaciones más abruptas y continuadas.

Un tiempo de exposición tan grande produce ataques muy profundos que llegan a alcanzar hasta las  $450 \mu\text{m}$ . La velocidad de propagación de la grieta determinada a partir de la profundi-

dad máxima posee un valor aproximado de  $4 \cdot 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ . Este ataque, además de ser muy profundo, es muy ancho como consecuencia de la acción que el medio agresivo ejerce sobre las paredes de las grietas. El aspecto de estas picaduras y su crecimiento intergranular puede observarse en las micrografías de la figuras 89 y 90.

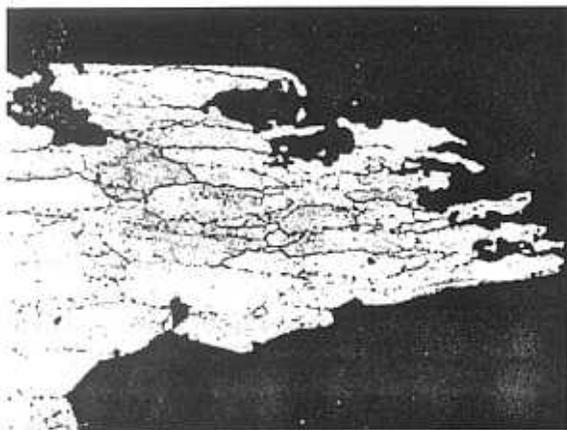


Figura 89: x 135. Perfil de la superficie de fractura. En la zona próxima al borde se aprecia un ataque severo que consume el interior de los granos.



Figura 90: x 70. Parte lateral de la probeta que presenta un engrosamiento de las grietas como consecuencia de un ataque muy severo a las paredes de las mismas.

El aspecto de estas picaduras no es afilado y en el fondo de ellas no se observa la presencia de grietas más finas que indiquen el avance del proceso de CBT.

Cuando el tiempo de exposición en el medio es grande, puede ocurrir que la velocidad con que se atacan las paredes de la grieta y la superficie de la misma sea mayor que la velocidad de penetración de la punta, ya que la acción del medio en su interior provoca un engrosamiento. De esta forma, la velocidad de propagación de la grieta disminuye, haciendo que el verdadero causante de la rotura no sea un proceso de fragilización inducido por el medio, sino la pérdida de material de la superficie que provoca una disminución en el diámetro de la probeta, de manera que ésta no es capaz de soportar la carga aplicada, y la rotura se produce por sobrecarga mecánica.

El análisis realizado de las superficies de fractura mediante SEM permite distinguir dos zonas claramente diferenciadas: una zona central de rotura transcristalina y de naturaleza dúctil, y otra, formada por las coronas más externas de la superficie de fractura en las que se observa una gran cantidad de oquedades —figuras 91, 92 y 93—. Estos huecos no son microcúpulas características de las roturas dúctiles. Puesto que aparecen en las zonas que han estado expuestas al medio agresivo, parecen estar asociados al proceso de disolución anódica de la aleación. En la micrografía de la parte lateral de la probeta —figura 94— se puede apreciar el interior de una grieta lateral que no se sitúa sobre la superficie de fractura, y cuyo aspecto es idéntico al obtenido en las partes más exteriores de la misma, hasta donde se ha extendido el ataque.

Resultados y discusión: CBT

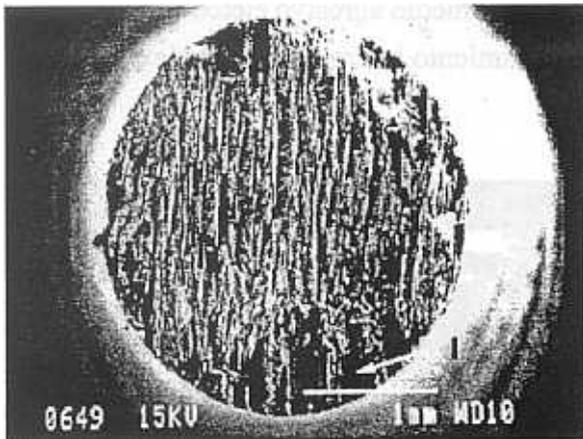


Figura 91: Aspecto de la superficie de fractura después del ensayo de tracción lenta a velocidad  $v = 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , donde se aprecian las zonas de propagación de grieta (1).

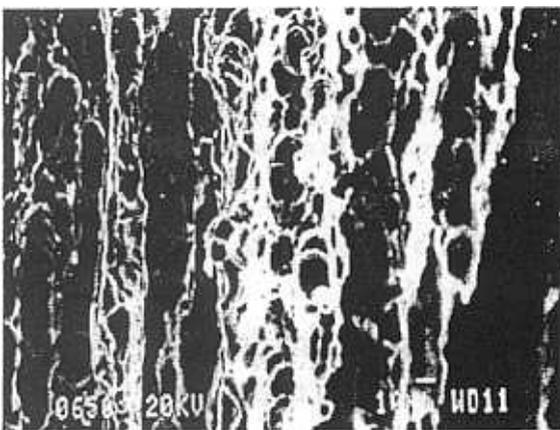


Figura 92: Zona (1) con una intensa disolución de la frontera de grano y del interior de los mismos.

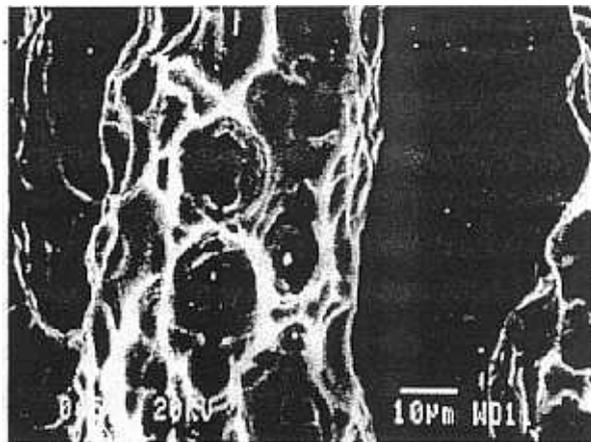


Figura 93: Detalle de la figura anterior a mayores aumentos.

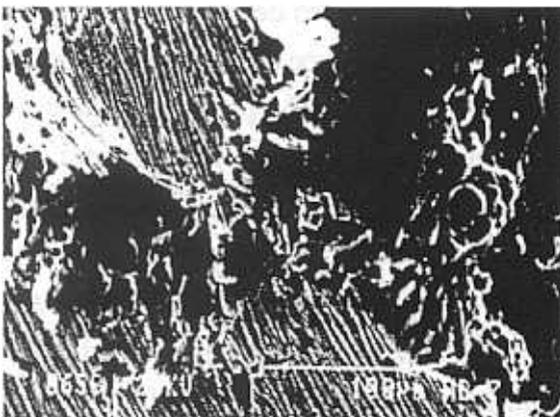


Figura 94 : Vista lateral de una grieta en donde se aprecian las cavidades producidas por el ataque intergranular, que tienen el mismo aspecto que las existentes sobre la superficie de fractura.

Por ello, parece que el ataque se inicia por disolución de las fronteras de grano, continúa ensanchándose hacia los lados y acaba por consumir los granos, creando un perfil de fractura suave y redondeado.

El resultado de los ensayos de preexposición confirma esta hipótesis. La disminución en la energía de fractura es la misma que la obtenida para los ensayos de tracción lenta llevados a cabo en la solución,  $9.20 \text{ J/cm}^3$ . Se puede decir que la pérdida de la ductilidad en ambos casos —preexposición y SSR— está originada por un severo ataque ocasionado por el proceso de corrosión que produce grandes pérdidas de masa, como se aprecia en la figura 95.

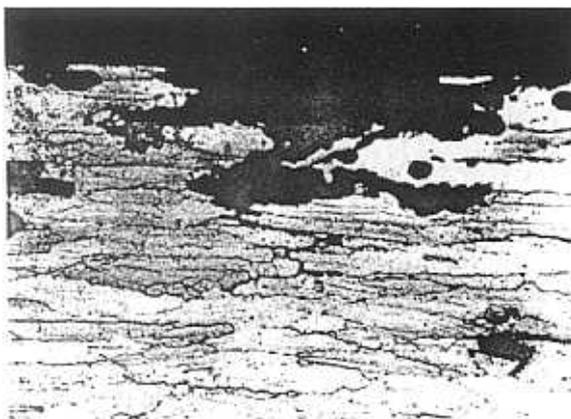


Figura 95: x 135. Aspecto de una grieta en una probeta preexpuesta que indica la existencia de un ataque severo a las paredes.

El perfil de la superficie de fractura —figura 96— muestra la pérdida de los granos más superficiales y el carácter transgranular de la rotura en la parte central. La observación de esta zona mediante microscopía electrónica de barrido presenta una superficie de fractura bastante regular, sin cambios de nivel abruptos y parecida a la obtenida tras el ensayo de preexposición a  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Tan sólo en algunas zonas se puede distinguir el ataque intergranular que, lógicamente, cubre un área de la superficie de fractura mayor que en el caso anterior, debido a que el tiempo de preexposición aumenta cuando la velocidad de desplazamiento de las mordazas disminuye.

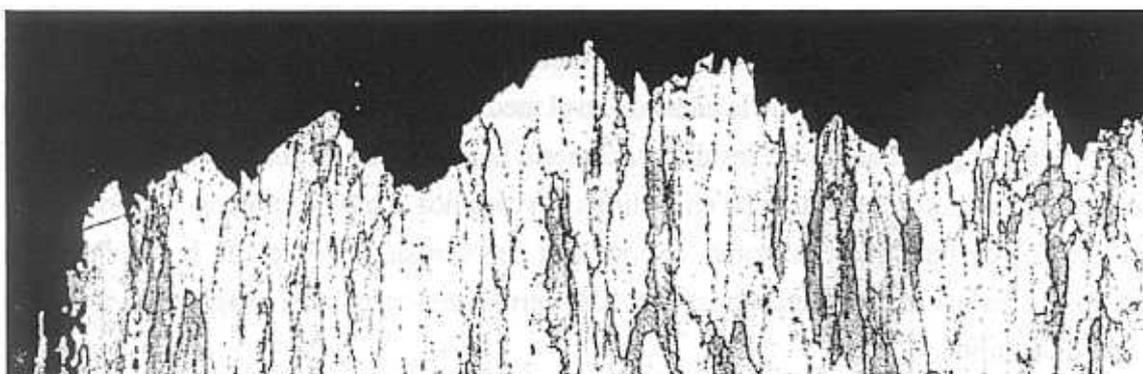


Figura 96: x 135. Perfil de fractura que indica la pérdida de los granos más externos y en la zona central el carácter transgranular de la rotura.

En las figuras 97 y 98 se pueden apreciar ambas partes. En la zona designada como (1) se distingue un ataque intergranular cuyo resultado son los huecos procedentes de la severa disolución intergranular. El resto de la superficie de fractura manifiesta la rotura típica de estos materiales.

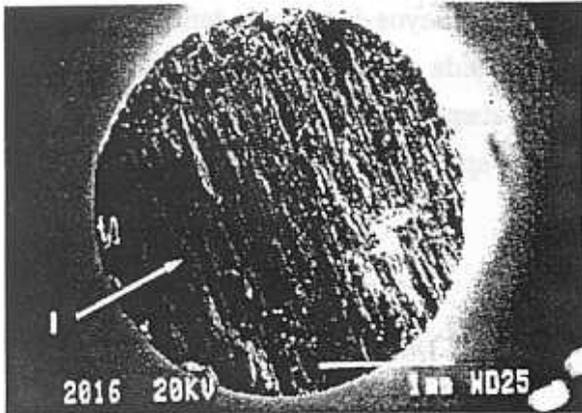


Figura 97: Aspecto de la fractura del ensayo de preexposición correspondiente a la velocidad  $v = 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ .

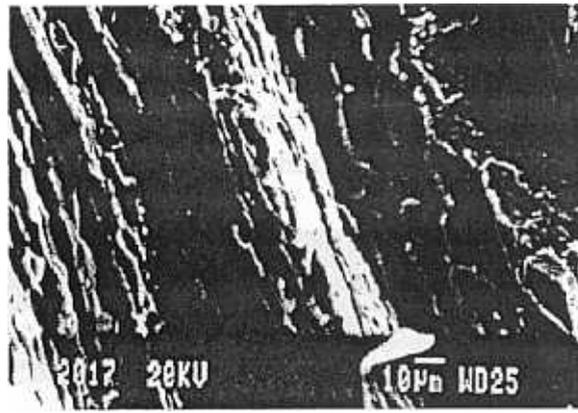


Figura 98: Zona I con intenso ataque intergranular.

#### 4.1.2.4.— Mecanismo de la CBT

Algunos autores suponen que el efecto de la velocidad de deformación en el mecanismo de disolución anódica es el de cambiar la frecuencia de ruptura de la película pasiva para dejar al material desnudo frente al medio. Así, a mayor velocidad de deformación, mayor susceptibilidad a la CBT. Sin embargo, las variaciones experimentadas por los potenciales de circuito abierto para las tres velocidades de deformación son muy parecidas en todos los casos —figuras 99a y 99b—. En los primeros momentos el desplazamiento hacia valores más negativos aparece siempre y es independiente de la velocidad de deformación y de la existencia de una tensión aplicada. Este mismo comportamiento del potencial se repite en las probetas preexpuestas —figura 100—, por lo que se deduce que estos desplazamientos del Ecorr son independientes de la tensión aplicada y de la velocidad de deformación. Puede concluirse que dicho desplazamiento se produce más por efecto de la inmersión de la aleación en el medio agresivo que por la rotura de la capa de óxido producida por el arribo de las dislocaciones a la superficie. Ambat y col.<sup>132</sup> han atribuido estos desplazamientos del potencial en la dirección catódica a la adsorción de los iones cloruro. Para tiempos de inmersión mayores, el potencial de corrosión evoluciona hacia valores más positivos en los que se mantiene constante. Esto sería consecuencia de la aparición de poros en la capa de alúmina<sup>133</sup>.

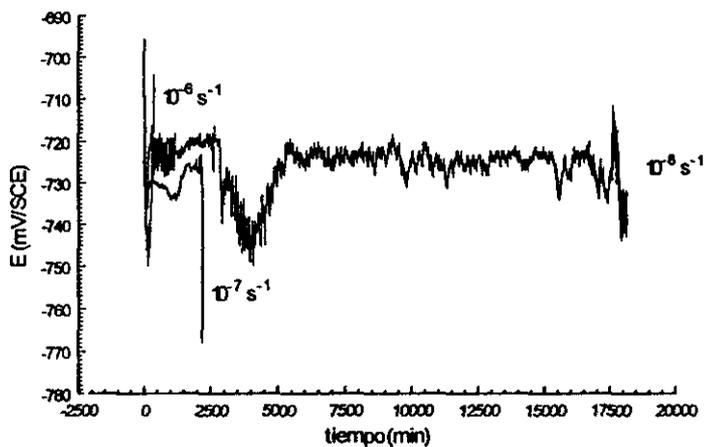


Figura 99a: Variaciones del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) para cada una de las velocidades de deformación ensayadas.

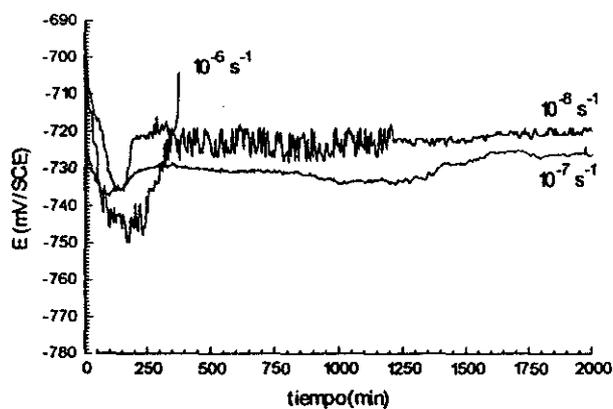


Figura 99b: Detalle de la figura anterior en los primeros instantes de la inmersión.

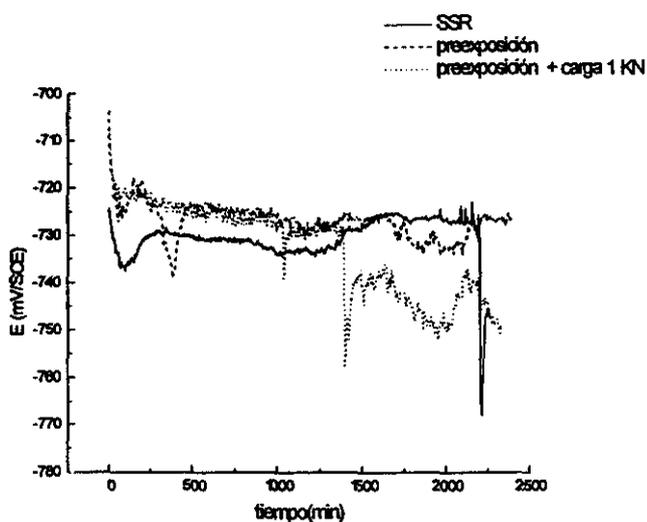


Figura 100: Variaciones del  $E_{corr}$  en los ensayos de tracción lenta , preexposición y preexposición con carga a una velocidad de  $v = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

Como ya se ha dicho, la rotura que se produce en un proceso de CBT es de naturaleza frágil en un material típicamente dúctil. Cuando el material tiene una rotura caracterizada por la presencia de deformación plástica va acompañada, generalmente, de estricción. Entonces, si dicho material sufre una rotura por un proceso de CBT, la fractura apenas presenta micro y macro deformación plástica, por lo que será fácil determinar si la fractura pertenece a un proceso de CBT o no. Sin embargo, la aleación 8090 en ausencia de medio agresivo se caracteriza por una rotura de tipo flutting de carácter dúctil y sin estricción, lo que dificulta en gran medida la detección de una rotura frágil provocada por un proceso de fragilización por el medio. En estos casos es necesario acudir a los ensayos de preexposición para distinguir la causa que ha provocado la rotura y la pérdida de las propiedades mecánicas.

Los resultados de los ensayos de preexposición permiten confirmar que la rotura de la 8090 en NaCl con peróxido se produce por un mecanismo de CBT de tipo intergranular, sólo cuando la velocidad de deformación es  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Una velocidad más rápida o más lenta que ésta conduce a la rotura por efecto de otros mecanismos: rotura mecánica acelerada por un proceso de corrosión y por sobrecarga mecánica causada por la disminución del diámetro de la probeta. Dicho resultado permite asegurar que la técnica de SSR tiene sensibilidad para detectar el comportamiento a la CBT de la aleación 8090 cuando se tracciona según la dirección LT en el medio  $3.5\% \text{ NaCl} + 0.3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ .

Un resultado similar fue obtenido por Qin y col.<sup>134</sup>, quienes en 1991 determinaron un valor umbral de velocidad en el que la susceptibilidad a la CBT es máxima en chapas de 8090 ensayadas en una solución de NaCl y en la dirección LT. Por el contrario, más recientemente, Braun y col.<sup>131, 135, 136</sup> afirman que la técnica de deformación lenta no permite caracterizar el comportamiento a la CBT de la 8090 T81, fabricada en forma de chapas en las direcciones L y LT cuando se emplea la solución  $\text{NaCl} + 0.3\% \text{ H}_2\text{O}_2$  en un rango de velocidades comprendido entre  $10^{-7}$  a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , aunque admiten la existencia de una pérdida adicional de la ductilidad en la dirección ST debida a un proceso de la CBT.

La elevada susceptibilidad a la corrosión intergranular que presentan las aleaciones de Al-Li-Cu es consecuencia de su microestructura. Durante el envejecimiento se promueve la salida del soluto de la solución sólida supersaturada, que sitúa a los precipitados en zonas diferentes de los granos. Esto crea una diferencia de potencial entre la matriz y los bordes de grano por la distinta naturaleza electroquímica que cada uno de ellos posee.

En la aleación 8090, en condición próxima a pico de envejecimiento, es especialmente relevante la fase de equilibrio  $T_1$  ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ) —situada en frontera de grano—, cuyo potencial es más negativo que la matriz<sup>58, 114</sup> —lo que favorece la disolución preferente de los bordes de grano—. La presencia de otros precipitados, como los intermetálicos constituidos por impurezas de Fe y Si, también favorece este proceso de disolución anódica. La existencia de una corrosión

intergranular favorece y aumenta la susceptibilidad a la CBT, pues señala el camino que luego seguirá la grieta.

Como ya se ha comentado en varias ocasiones, el mecanismo de disolución anódica es el más aceptado para explicar el comportamiento a la CBT de las aleaciones de Al-Li. Sin embargo, Galvele plantea algunas objeciones a éste, tan extendido durante varios años. Entre otras, este autor indica <sup>137</sup> que cuando las velocidades de propagación de las grietas son mayores de  $10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ , las intensidades de corriente involucradas son del orden de  $\text{A/cm}^2$ . De esta manera, cuando las fisuras alcanzan valores de décimas de milímetro, la disolución del metal será de tal magnitud que las concentraciones de iones metálicos en la punta de la grieta superen los valores de saturación y provoquen la precipitación de productos salinos en ese punto —con la consiguiente obstrucción del mecanismo de disolución anódica—. Según esto, no sería posible que las grietas alcanzaran tamaños superiores a las décimas de milímetro, como sucede en la realidad.

La máxima profundidad de grieta alcanzada en el presente trabajo es de 0.4 mm para la velocidad más lenta y de 0.09 mm para la más rápida, lo que supone unas velocidades de propagación de grieta del orden de  $10^{-9}$  y  $10^{-10} \text{ m s}^{-1}$  (velocidades determinadas como el cociente entre la profundidad de grieta máxima y el tiempo que tarda en producirse la rotura). A estas velocidades de crecimiento de la grieta les corresponde unas densidades de corriente del orden de:  $0.224 \text{ mA/cm}^2$  para la velocidad de deformación más rápida  $-10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  para  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  y  $0.0169 \text{ mA/cm}^2$  para la más lenta  $-10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . Por tanto, el proceso de disolución anódica no está obstaculizado y permite explicar unas velocidades de propagación de grieta tan pequeñas como las obtenidas experimentalmente. Sin embargo, estos valores de densidades de corriente se encuentran afectados por los procesos catódicos, dado que los ensayos se realizan a potenciales de circuito abierto. Ésto indica que en la densidad de corriente neta no tenemos sólo los valores de la disolución anódica, por tanto, no es seguro que éstas sean las intensidades de corriente reales que correspondan a la profundidad medida de ataque.

Una de las ventajas del mecanismo de movilidad superficial descrito por Galvele es la capacidad de predecir la velocidad de propagación de la grieta en un material a cualquier temperatura de servicio, ya que a partir de la velocidad de propagación de la grieta experimental, medida en un medio específico y a una temperatura concreta, se obtiene la temperatura de fusión del contaminante que se encuentra en su interior, facilitando el movimiento de las vacantes.

Según la teoría de la movilidad superficial, la velocidad de propagación de la grieta se calcula mediante la siguiente expresión:

$$v_p = \frac{D_s}{L} (\exp(\sigma a^3 / KT) - 1) \quad (1)$$

donde:

- $D_s$ , es el coeficiente de autodifusión ( $m^2 s^{-1}$ ),
- $L$ , el recorrido del adatomo (m),
- $a$ , el diámetro atómico de la red (m),
- $s$ , la tensión en la punta de la grieta (MPa),
- $K$ , la constante de Boltzman (J/K) y
- $T$ , la temperatura de trabajo del sistema (K).

El coeficiente de autodifusión se define como:

$$D_s = 7.4 \times 10^{-7} \exp(-30T_m/RT) + 1.4 \times 10^{-6} \exp(-13T_m/RT) \quad (2)$$

siendo:

- $T_m$ , la temperatura de fusión de la capa contaminante (K),
- $R$ , la constante de los gases  $1.987 \text{ (cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$  y
- $T$ , la temperatura de trabajo del sistema (K).

Las velocidades de propagación de grieta obtenidas experimentalmente para la 8090 son muy lentas en todos los casos y los coeficientes de autodifusión correspondientes — $D_s$ — muy bajos. En la tabla 34 se encuentran recogidas las velocidades de propagación de grieta y los coeficientes de autodifusión.

Solución	Profundidad máxima de grieta ( $\mu\text{m}$ )	Tiempo de rotura (min.)	Vp. g (EXP) ( $\text{ms}^{-1}$ )	$D_s$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
$10^4 \text{ s}^{-1}$	225	290	$1.29 \times 10^{-4}$	-
	85	370	$3.8 \times 10^{-9}$	$7.75 \times 10^{-18}$
	145	2204	$1.095 \times 10^{-9}$	-
$10^7 \text{ s}^{-1}$	125	2306	$9.03 \times 10^{-10}$	$1.653 \times 10^{-18}$
	335	2639	$2.115 \times 10^{-9}$	$3.65 \times 10^{-18}$
	285	2246	$2.1148 \times 10^{-9}$	$3.65 \times 10^{-18}$
$10^8 \text{ s}^{-1}$	420	16803	$4.16 \times 10^{-10}$	$7.199 \times 10^{-19}$
	420	18197	$3.85 \times 10^{-10}$	$6.66 \times 10^{-19}$

Tabla 34

Con los coeficientes de movilidad superficial y a temperatura ambiente  $T = 295 \text{ K}$  se resuelve la ecuación (2), para determinar la temperatura de fusión del contaminante que se sitúa en el

interior de la grieta. La solución de dicha ecuación se representada en la figura 101. En ella se aprecia que el punto de fusión del contaminante para los distintos valores de  $D_s$  está comprendido entre 1100 y 1300 K, dependiendo de la velocidad de deformación —lo que indica un punto de fusión muy alto—.

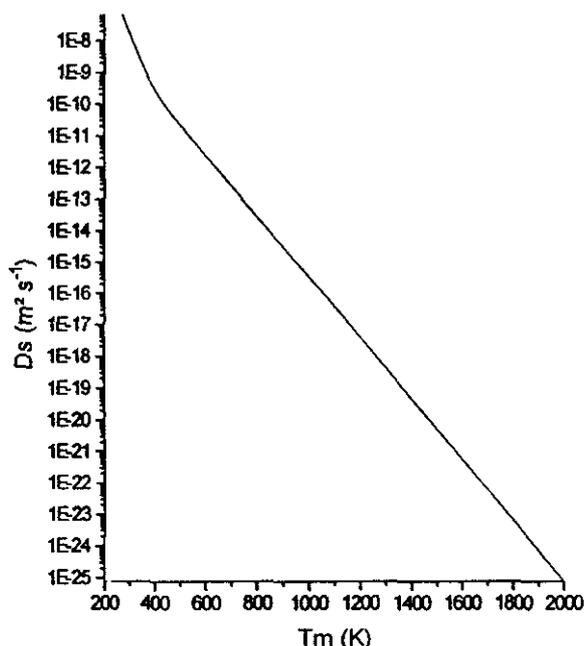


Figura 101: Soluciones de la ecuación (2) a temperatura ambiente, donde  $T = 295$  K.

Una vez obtenido el punto de fusión del contaminante es posible determinar la velocidad de propagación de la grieta en este medio a otra temperatura de trabajo distinta, sin más que introducir los valores de  $T_m$  y  $T$  en la expresión (1).

Debido al proceso de fabricación de las aleaciones de aluminio, en general, los productos laminados presentan una direccionalidad de grano muy acusada, lo que a su vez determina una susceptibilidad a la corrosión bajo tensión distinta en cada una de las direcciones. Speidel<sup>138</sup> observó que en distintas aleaciones de aluminio la velocidad de propagación de las grietas es mucho mayor cuando ésta discurre paralela al grano, y que su crecimiento es más rápido cuando la muestra se tracciona en la dirección ST. También observó que las velocidades podían ser  $10^4$  veces más lentas cuando discurren en las direcciones menos favorecidas.

En el presente caso, la tensión se aplica en la dirección LT y la grieta progresa en la dirección ST, una vez que se ha iniciado en el fondo de las picaduras. Dada la elevada susceptibilidad a la corrosión intergranular que presentan estos materiales, las grietas crecen por caminos preexistentes—bordes de grano— que en algunos casos son muy tortuosos. De ésta forma, el camino total recorrido por la grieta es mucho mayor que la profundidad máxima alcanzada. Durante su crecimiento, la grieta cambia de orientación respecto de la tensión aplicada cuando pasa de un

grano a otro. Penetra perpendicularmente a la tracción, y al encontrarse con un grano muy alargado, lo rodea, creciendo en ese tramo de forma paralela a la tensión. Durante su crecimiento, pasa por diferentes etapas: unas, donde la tensión actuante en la punta es máxima y en las que la velocidad de propagación es rápida; y otras, en las que la tensión en la punta es mínima, por lo que su velocidad de propagación se ralentiza. En estos tramos más lentos, el crecimiento de la grieta es debido exclusivamente al proceso de corrosión.

Dependiendo del tramo por el que discorra la grieta, estamos ante un proceso en el que actúan combinados la tensión y el medio, y en donde la velocidad de propagación es mayor; o ante un proceso de disolución anódica en el cual el camino de disolución discurre paralelo a la tracción, y en el que la tensión actuante en la punta de la grieta es menor, atenuándose la velocidad de propagación. Se podría decir que desde el punto de vista microscópico la tensión es máxima en la punta de la grieta de manera intermitente, dependiendo de cual sea la orientación de la grieta durante su crecimiento. Y permitiría explicar por qué las velocidades de propagación obtenidas experimentalmente son tan lentas, y por qué los coeficientes de autodifusión obtenidos en la ecuación (1) son tan bajos. La temperatura de fusión del contaminante, obtenida a partir de la movilidad superficial, no es la real, puesto que dicha velocidad de propagación no se debe exclusivamente a un proceso de CBT.

Solamente cuando la tracción se aplica en el sentido ST, el crecimiento de la grieta será consecuencia exclusivamente de la acción simultánea de la tensión y el medio. El mecanismo de CBT actúa entonces de manera continuada, porque durante su avance en la dirección de laminación la grieta no cambia de orientación respecto de la tensión en ningún momento, ya que su camino no está obstaculizado por otros granos. De manera continua, la tensión es máxima en la punta de la grieta y, por tanto, también la velocidad de crecimiento.

Si tenemos en cuenta lo observado por Speidel —velocidad  $10^4$  veces más rápida en la L—, la velocidad de propagación de la grieta en la dirección longitudinal será del orden de  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  m s<sup>-1</sup>, y —en consecuencia— el coeficiente de movilidad superficial no será tan bajo, ni la temperatura de fusión del contaminante tan elevada, sino que ésta se situaría entorno a 700 K (500° C), temperatura ésta muy próxima a la de fusión de compuestos de Li que pudieran formarse como LiOH, 450°C, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 723 °C y LiCl, 605° C. Esto estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por algunos autores<sup>139</sup>, que señalan al Li como el factor controlador de la disolución en la punta de la grieta, primando incluso sobre la acción del Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>.

#### **4.1.3.— Ensayos en alta temperatura**

Con el fin de comprobar si el mecanismo de movilidad superficial de Galvele es aplicable a las aleaciones de aluminio en los casos en los que la dirección de tracción no promueve un crecimiento de la grieta en la dirección de laminación, se realizaron una serie de ensayos a 40° C.

Para caracterizar el mecanismo de CBT a temperaturas altas se llevaron a cabo los ensayos a una velocidad de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , velocidad para la cual se comprobó que existe un mecanismo de fragilización por el medio. Los resultados de dichos ensayos se encuentran recogidos en la tabla 35.

	Energía de fractura (J/cm <sup>3</sup> )	Alargamiento %	Tensión de rotura (MPa)	Tiempo de fallo (min.)
Solución	11.98	5.79	359	1956

Tabla 35

Como puede verse, el incremento de 20 grados en la temperatura conduce a unas pérdidas de la ductilidad mayores que las obtenidas a temperatura ambiente a la misma velocidad de deformación, sin llegar a ser tan bajas como las producidas por una velocidad de deformación menor ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ). Sin embargo, el valor del tanto por ciento del alargamiento es del mismo orden que el obtenido a dicha velocidad a temperatura ambiente.

Las curvas correspondientes a las variaciones del potencial de circuito abierto —fig. 102— presentan ligeras diferencias respecto de las registradas a temperatura ambiente. No se manifiesta el descenso inicial del potencial de los primeros momentos, sino que desde el comienzo del ensayo el potencial tiene una marcada tendencia a descender con la aparición de dientes de sierra muy abruptos, que se acentúan aún más cuando nos acercamos a la rotura.

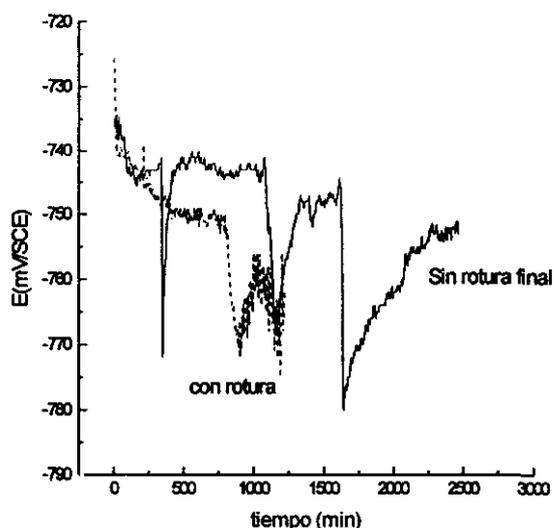


Figura 102: Variaciones del potencial de corrosión registrados durante los ensayos de SSR a 40° C.

Estos picos indican la marcada actividad en que se encuentra el material debido a que el incremento de la temperatura favorece el proceso de corrosión, aumentando la cantidad de picaduras o el tamaño de la grieta, y dejando una nueva superficie de aluminio desnuda frente al medio.

El estudio de la sección transversal de la probeta realizado por microscopía óptica indica la presencia de grietas, que alcanzan una profundidad de 260  $\mu\text{m}$  —como se aprecia en la figura 103—.

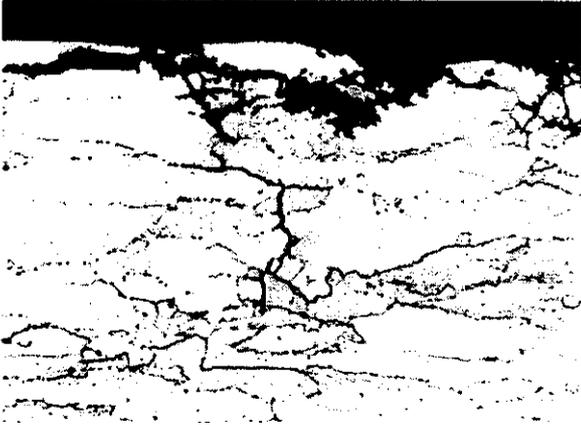


Figura 103: x 135. Aspecto de la grieta de corrosión bajo tensión en el ensayo realizado a 40° C

En las micrografías correspondientes a las figuras 104a y 104b se aprecia la presencia de una grieta cuyo tamaño es muy superior, y que alcanza las 520  $\mu\text{m}$  de profundidad. La diferencia de tamaño entre ésta y las asociadas a las otras probetas reside en que la profundidad máxima esta medida sobre la sección transversal de la probeta, una vez que la rotura ha tenido lugar, y no sobre la superficie de fractura —ya que su morfología no lo permite—. Uno de los ensayos se realizó de manera que la máquina de tracción se detuviera instantes antes de que la rotura tuviera lugar. A la hora de medir la profundidad máxima de grieta en la sección transversal medimos la grieta que probablemente desencadenaría la rotura —figura 105—.



Figura 104a: x 70. Sin ataque.



Figura 104b: x 100. Detalle de la anterior con ataque.

Aspecto de la grieta ocasionada por CBT para el ensayo que se detuvo antes de producirse la rotura final.

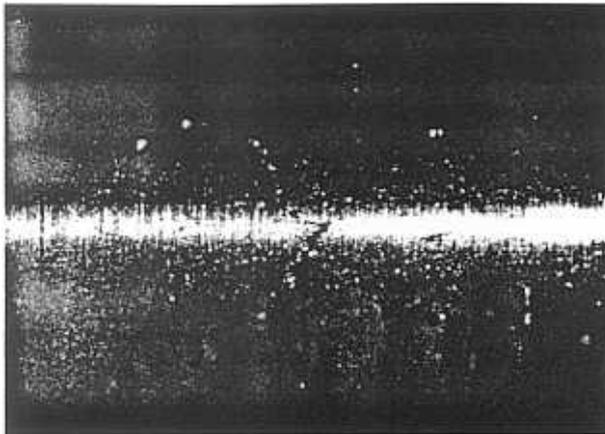


Figura 105: x 15. Macrografía correspondiente a dicha grieta.

Las velocidades de propagación de las grietas calculadas a partir de éstas secciones se mantienen dentro del mismo rango que las medidas a temperatura ambiente.

Ensayo	Vp. g (EXP.) (ms <sup>-1</sup> )
Sin rotura final	$4.19 \times 10^{-9}$
Con rotura	$2.2 \times 10^{-9}$
	$2.11 \times 10^{-9}$

Tabla 36

El estudio de las superficies de fractura realizado mediante la microscopía electrónica de barrido permite distinguir dos zonas claramente diferenciadas, que se manifiestan por un diferente contraste y que indican una superficie de fractura irregular con planos situados a diferentes alturas —fig. 106 y 107—.

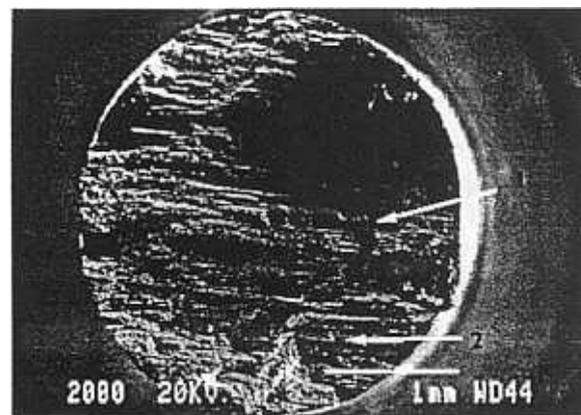
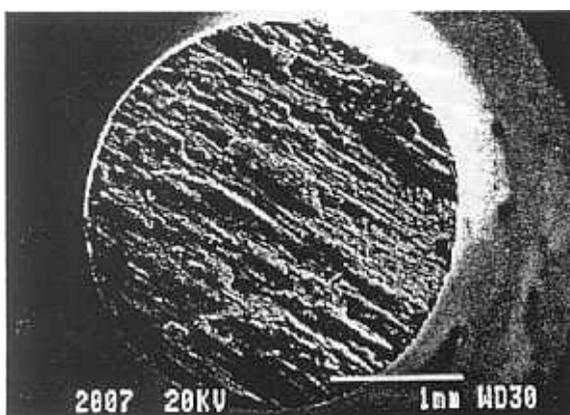


Figura 106 y 107: Superficies de fractura pertenecientes a probetas ensayadas a 40° C. En ellas se aprecian dos zonas claramente diferenciadas: áreas de crecimiento de la grieta (zonas oscuras) y áreas de desgarro (zonas más claras).

Analizando con más detalle, se pueden distinguir zonas con distintos grados de ataque intergranular. En la figura 107 se observa que en la mitad derecha de la superficie se manifiesta un ataque intergranular que fundamentalmente permite apreciar una disolución de la frontera de grano, y sólo en algunos puntos se aprecia el inicio de un ataque más severo con disolución de precipitados —figura 108—.

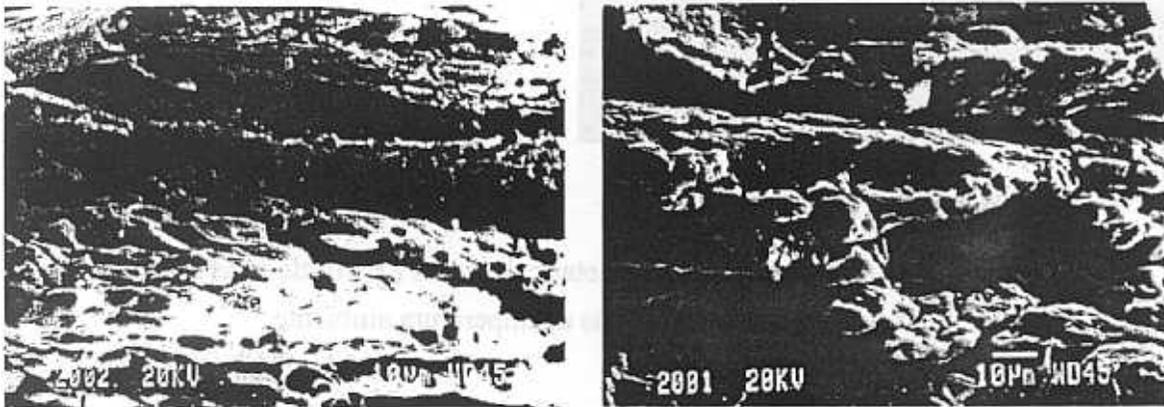


Figura 108: Detalles de la zona (1) de la figura 107 con fuerte disolución intergranular.

En la parte inferior derecha la severidad del ataque aumenta considerablemente —como se aprecia en la figura 109—. A menores aumentos se observa la intensa disolución. A más aumentos se distingue con más detalle su aspecto, constituido por microhuecos que no son consecuencia de una rotura dúctil, sino a de un ataque intergranular muy intenso —figura 110—. Las zonas más brillantes y la parte central de la superficie de fractura reflejan el tipo de rotura característico de estos materiales.

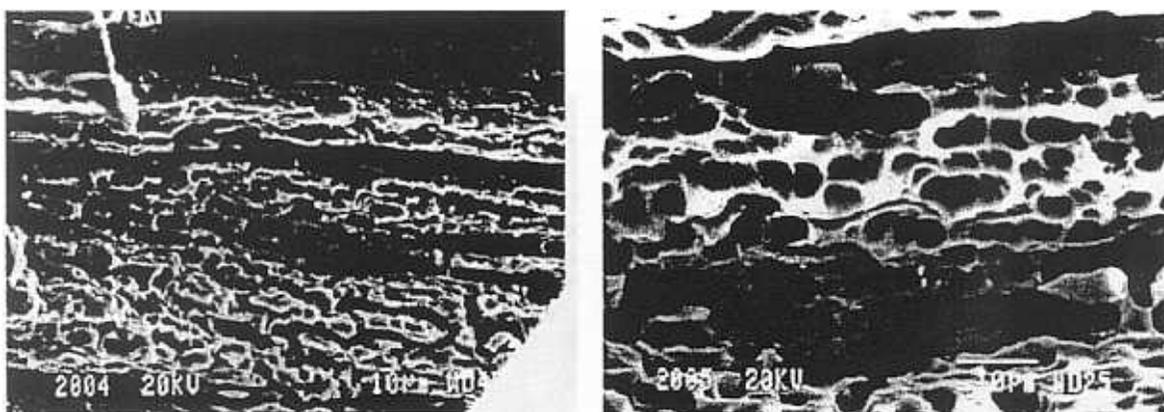


Figura 109 y 110: Zona (2) de la figura 107, que manifiesta un ataque muy intenso con gran cantidad de cavidades procedentes de la disolución de precipitados y del crecimiento del ataque hacia el interior del grano.

Por último, cabía la posibilidad de que este incremento de la temperatura aumentara la velocidad del ataque a las paredes de la grieta y a la superficie, lo que provocaría un engrosa-

miento de la punta de la grieta y un cambio en el mecanismo de rotura. Es decir, debido al aumento de la velocidad de las reacciones de corrosión, podría ser que la rotura no se produjera por un mecanismo de CBT. Con el fin de eliminar estas dudas se llevó a cabo un ensayo de preexposición que permitiera asegurar si el mecanismo de CBT continúa estando presente a 40° C Su resultado puso de manifiesto que la pérdida de la ductilidad es inferior a la ocurrida durante el ensayo de tracción lenta, con lo que se puede asegurar que a esta temperatura la acción conjunta de la tensión y el medio conducen a una rotura por CBT.

Todo esto parece indicar que un aumento de 20 grados provoca una pérdida adicional de la energía de fractura respecto de la temperatura ambiente, aunque la velocidad de propagación de las grietas se mantenga dentro del mismo orden.

Por otra parte, las velocidades de propagación de las grietas medidas experimentalmente no coinciden con las velocidades predichas por el mecanismo de movilidad superficial de Galvele.

A partir de los ensayos realizados a temperatura ambiente, se obtuvo que la temperatura de fusión del contaminante superficial era de 1200 K y según las consideraciones debidas a la orientación del metal estimada en 700 K.

Una vez que la temperatura de fusión del contaminante se conoce, se puede calcular la velocidad de propagación de la grieta a cualquier otra temperatura sin más que determinar el coeficiente de autodifusión  $D_s$ , a partir de la expresión (2), para  $T_m = 1200$  K (obtenido a partir de los ensayos a temperatura ambiente) y  $T = 313$  K (40 °C). El coeficiente de autodifusión alcanza un valor de:

$$D_s = 1.789 \cdot 10^{-17} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$$

que al sustituirlo en la expresión:

$$V_p = \frac{D_s}{L} (\exp(\sigma a^3 / KT) - 1) \quad (1)$$

define una velocidad de propagación de grieta de:

$$V_{p.g} = 9.061 \cdot 10^{-9} (\text{ms}^{-1})$$

valor muy superior al obtenido experimentalmente.

La discrepancia entre los resultados experimentales y los teóricos obtenidos del mecanismo de movilidad superficial indican que dicha teoría no permite predecir el comportamiento frente a la CBT en materiales con una estructura de grano muy direccional. Cuando la tensión se aplica en una dirección distinta a ST la grieta no crece según la dirección de laminación, sino que su

crecimiento discurre a través de caminos más tortuosos en los que cambia de dirección, provocando que la tensión actuante en la punta de la grieta no sea máxima en todo momento y —por tanto— que en estos tramos el crecimiento de la grieta se deba principalmente a la disolución intergranular —figura 111—.

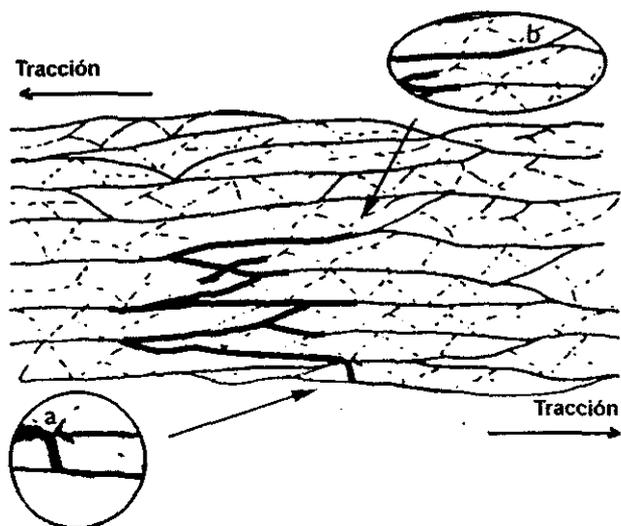


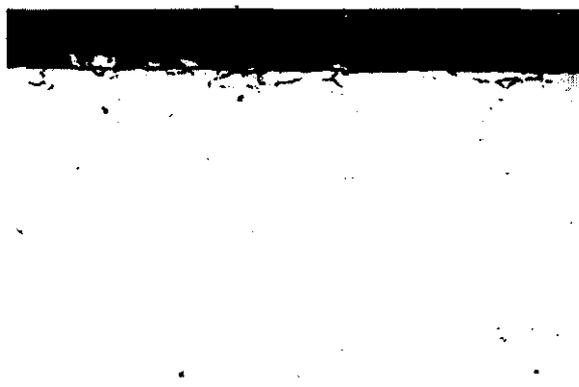
Figura 111: (a) La tensión es máxima en la punta de la grieta y el crecimiento de la misma es resultado de la acción simultánea de la tensión y el medio agresivo. (b) La grieta discurre paralela a la tensión y su crecimiento se debe principalmente a la solución.

## 4.2.— ENSAYOS DE SUSCEPTIBILIDAD A LA EXFOLIACIÓN

### 4.2.1.— Tipo de ataque

Los resultados obtenidos en la solución EXCO indican que el tipo de ataque sufrido por esta aleación es exfoliación. Como ya se describió en apartados anteriores, se trata de un proceso de corrosión que progresa a través de las fronteras de grano de forma paralela a la superficie y que abarca grandes extensiones. Con el tiempo, los productos de corrosión acumulados en los caminos a través de los cuales discurre el ataque aumentan de tamaño y ejercen presión sobre los granos más superficiales, que acaban por levantarse provocando la pérdida del metal de la superficie.

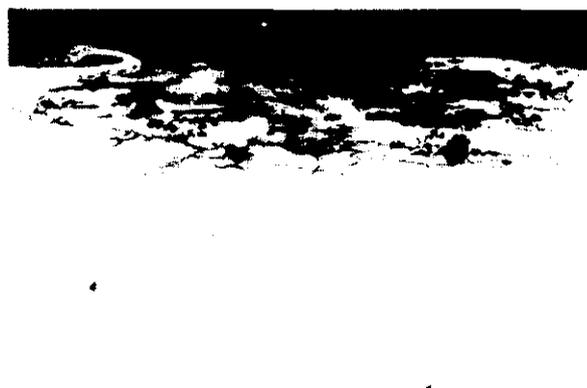
En las micrografías del corte transversal de la probetas —fig. 112— se observa la evolución del ataque desde los primeros instantes de inmersión hasta las 96 horas.



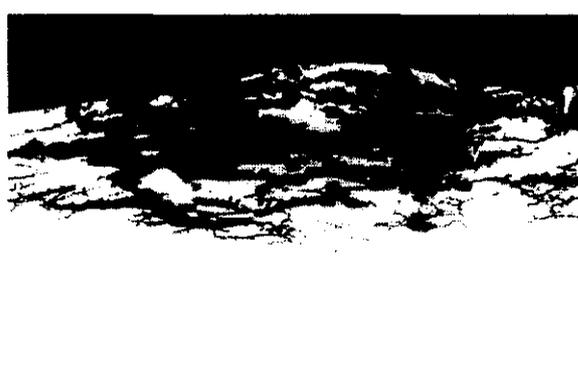
(a): x 135.2 h.



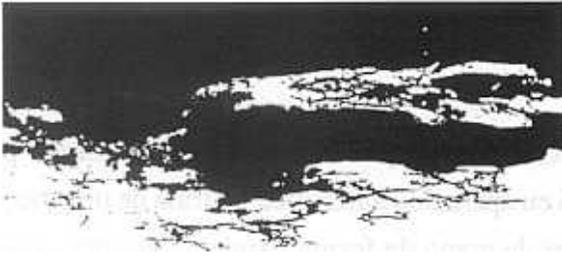
(b): x 70. 24h.



(c): x 70. 48 h.



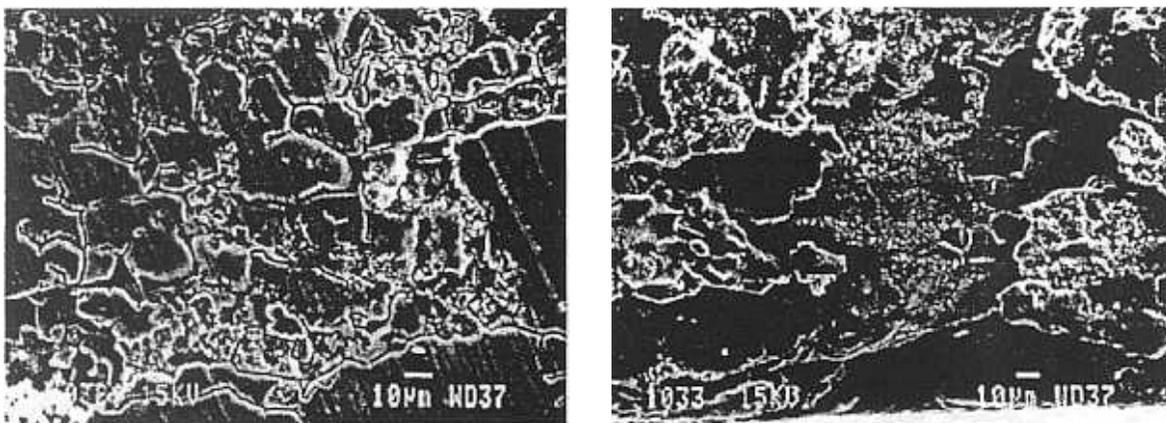
(d): x 70. 72 h.



(e): x 70. 96 h.

Figura 112: Evolución del proceso de corrosión en solución EXCO desde los primeros instantes de inmersión hasta 96 h.

En las cuatro primeras el corte metalográfico presenta un ataque intergranular muy ligero que comienza a extenderse por debajo de la superficie. Éste crece muy rápidamente y en las 24 horas siguientes la profundidad máxima alcanzada es de unas 220  $\mu\text{m}$  de espesor. El aspecto que muestra la superficie en ese período de tiempo permite observar cómo el ataque progresa a través de caminos intergranulares y la pérdida de granos superficiales en algunas zonas —figura 113— .

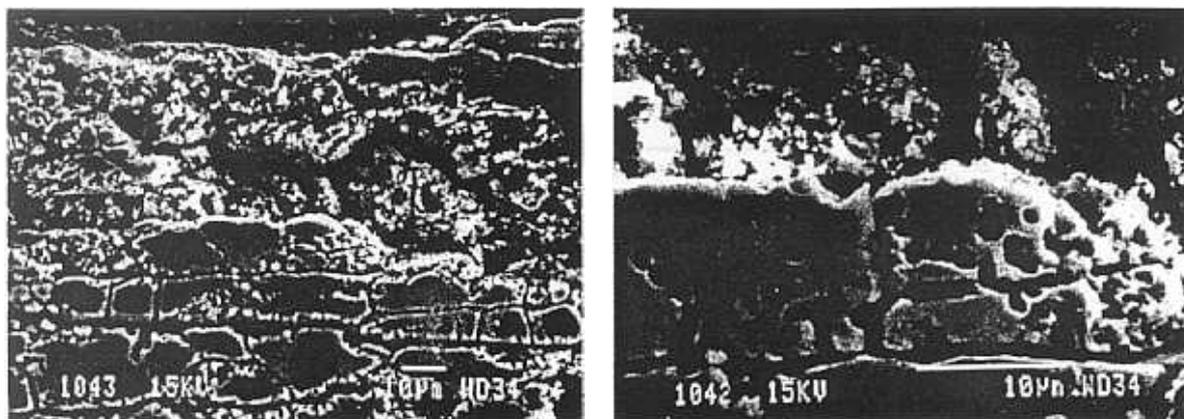


(a)

(b)

Figura 113: Micrografías obtenidas mediante SEM, —24 h.—. (a) Extensión del ataque intergranular sobre la superficie de la muestra. (b) Zona próxima al borde en la que se aprecia la pérdida de algunos granos superficiales.

Transcurridas 48 horas el corte metalográfico muestra un ataque muy intenso, con pérdida de material de la superficie que deja al metal del interior en contacto con el medio agresivo. Un estudio más detallado realizado mediante SEM permite apreciar como el ataque está asociado a la disolución de los precipitados que se localizan en los límites de grano —como se observa en la figura 113 SEM 48 h., en la que se distinguen los huecos dejados por éstos tras su disolución—.



(a)

(b)

Figura 114: Micrografías de la sección transversal tomadas a las 48 h. de inmersión. (a) Zona próxima a la superficie en donde se aprecia la disolución de frontera de grano. (b) Detalle donde se observan los huecos procedentes de la disolución de precipitados.

Tras períodos de inmersión de 72 y 96 horas, las probetas se muestran severamente atacadas y con su superficie cubierta de picaduras de gran tamaño producidas por la delaminación. Como resultado de ello, la superficie del electrodo de trabajo pierde su homogeneidad —figura 115—. La pérdida de los granos más externos dificulta la medida de la profundidad del ataque, puesto que no se puede tomar como referencia la parte más externa en contacto con el medio.

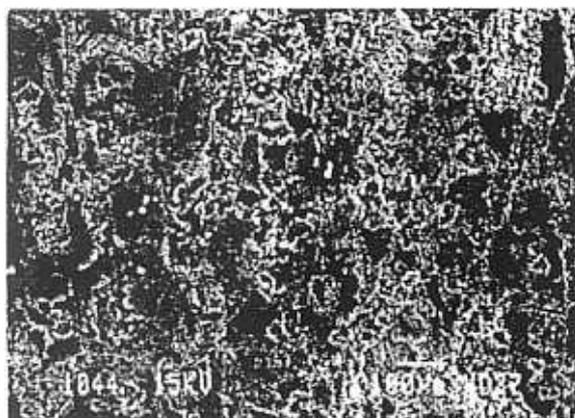


Figura 115: Aspecto de la superficie después de 96 h. de inmersión. Ésta se encuentra cubierta de picaduras, lo que provoca una pérdida de la homogeneidad.

La rapidez con que se produce el ataque es consecuencia del pH ácido de la solución EXCO, empleada como electrólito. Ésta tiene un valor inicial de 0.4 y aumenta con el tiempo de experimentación hasta alcanzar un valor estable de 3.5. En este intervalo de pH la velocidad de corrosión es muy elevada y está provocada por la disolución de la película de óxido que protege al

aluminio, que tiene lugar en valores de pH extremos. En la figura 116 se observa la fuerte dependencia entre la velocidad de corrosión y el pH del medio.

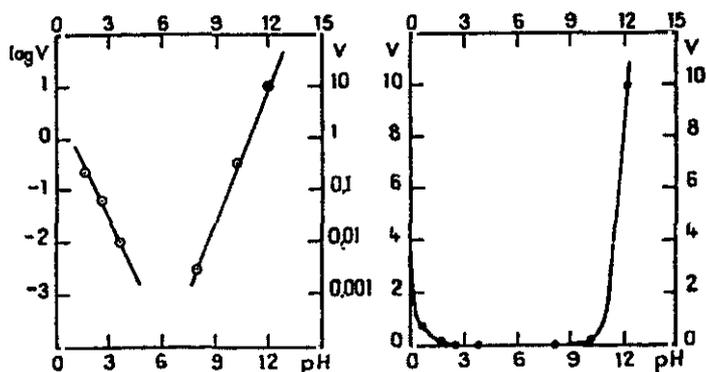


Figura 116: Influencia de pH en la velocidad de corrosión del aluminio (v en mg/dm<sup>2</sup> h).

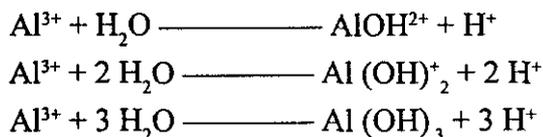
La variación del pH está gobernada por la propia cinética de la disolución de aluminio. En valores de pH bajos (0.4) se produce un ataque del medio al metal, cuyo resultado es la formación del catión aluminio, y el desprendimiento de hidrógeno que se nuclea en forma de burbujas en la superficie de la probeta. El catión aluminio Al<sup>3+</sup> tiene un número de hidratación de 6 y no se hidroliza a pH inferior a 3, pero tiene tendencia a formar complejos hidroxilados de fuerte estabilidad cuando el pH > 3.

En el proceso podemos distinguir dos etapas bien diferenciadas. La primera de ellas de acuerdo con la siguiente ecuación:



que corresponde a la neutralización del ácido, hasta alcanzar un valor de pH prácticamente constante.

La segunda etapa corresponde con el tramo de pH constante y se produce una vez consumida la mayor parte del ácido según la reacción anterior. El aluminio en solución, dadas las condiciones de baja acidez existentes en ese momento, se hidroliza formando una serie de especies mononucleares, según las siguientes reacciones de equilibrio:



hasta alcanzar el pH de la precipitación del hidróxido (en forma de polvo blanquecino sobre la superficie de la probeta), permaneciendo a continuación constante con el tiempo. Una explicación más detallada de este fenómeno puede encontrarse en la bibliografía <sup>140</sup>.

Como se desprende de las reacciones antes descritas, la formación de las especies mononucleares produce iones H, por lo que tras alcanzarse el equilibrio, el pH se mantiene en 3.5. Quiere esto decir que el ataque del medio sobre el metal se va a seguir produciendo aun cuando éste no sea tan agresivo como al principio de la experimentación. Como puede observarse en la figura 117, el perfil descrito por la curva de pH frente al tiempo es el mismo que el de la disolución del aluminio.

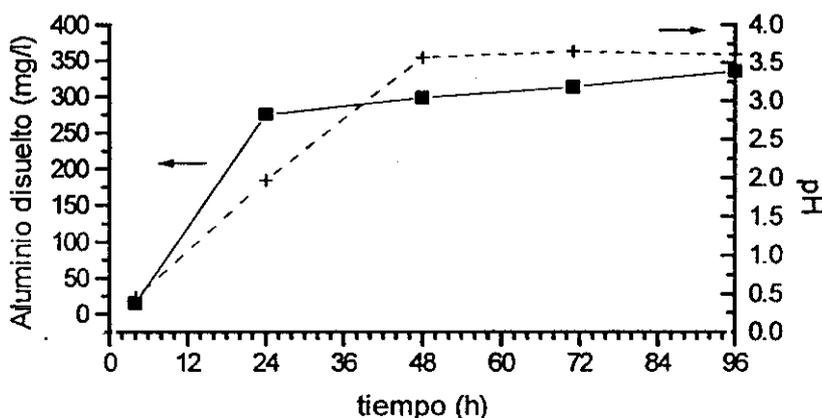


Figura 117: Variación del pH y velocidad de disolución del aluminio .

Esta variación de pH fue registrada en un período de hasta 96 horas, durante el cual la aleación se encontraba sumergida en el medio. La concentración de aluminio en el electrolito fue determinada mediante adsorción atómica de la solución en la que las probetas del mismo tamaño estuvieron inmersas durante 4, 24, 48, 72 y 96 horas.

Como se deduce de los diagramas de Pourbaix anteriores —figura 2—, en los primeros instantes de inmersión en la solución EXCO, en los que el pH es muy bajo, la película de óxido protectora se disuelve y los iones cloruro se adsorben sobre la superficie iniciándose el ataque sobre el metal desnudo. De ahí la alta velocidad de corrosión en las primeras horas. Cuando el pH se estabiliza, tiene lugar la formación del hidróxido de aluminio poco compacto, de aspecto gelatinoso, inestable y poco protector. Los iones cloruro acceden al metal a través de este hidróxido y la velocidad de corrosión disminuye respecto a los momentos iniciales, continuando el proceso más lentamente.

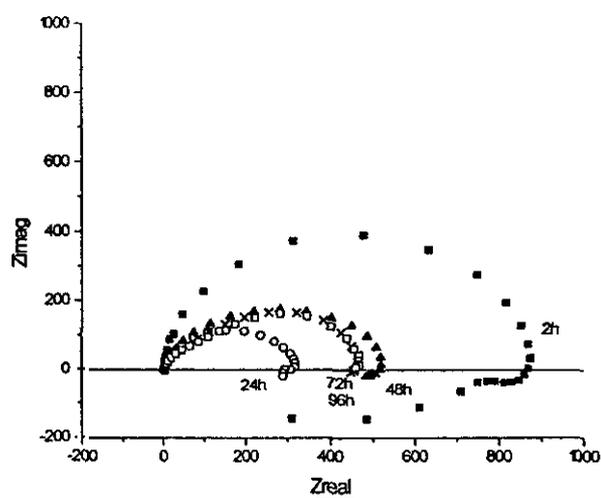
La reacción que controla la disolución del aluminio es este medio vendría descrita por:



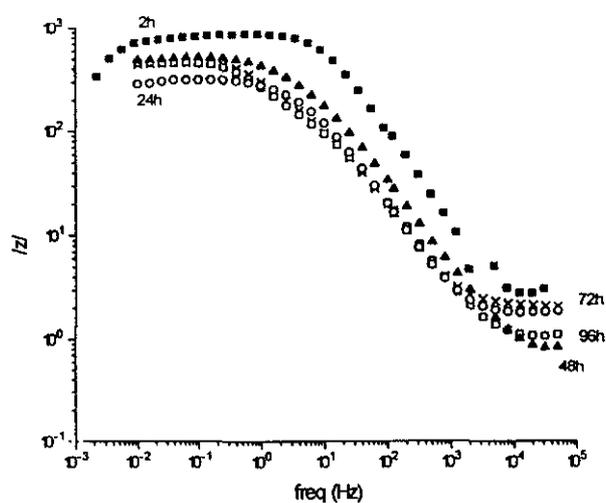
que indica la participación directa del ion Cl<sup>-</sup> en la reacción de disolución de la metal.

## 4.2.2— Resultados electroquímicos

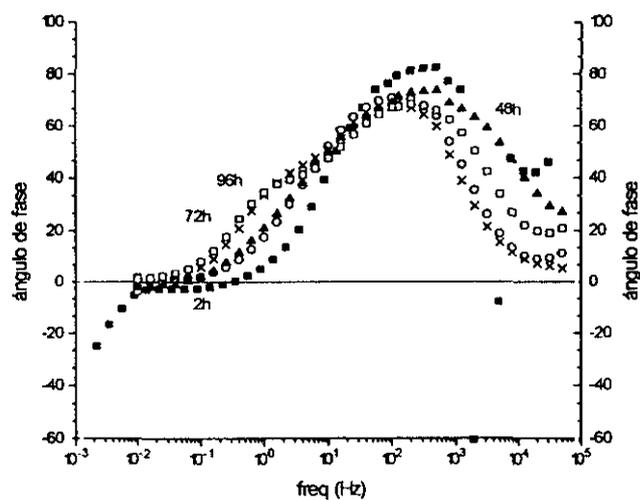
Como se ha podido observar en las micrografías expuestas en los apartados anteriores, el ataque sufrido por este material es muy severo y crea una elevada falta de homogeneidad superficial. Esta situación queda claramente reflejada en los diagramas de impedancia. El espectro varía de forma con el tiempo de inmersión, como se aprecia en la figura 118. Inicialmente, el diagrama de Nyquist está constituido por un arco capacitivo que se encuentra deprimido bajo el eje real, y que en frecuencias bajas deja paso a un comportamiento pseudoinductivo. Esta depresión se observa con mayor claridad en la representación de Bode (módulo  $Z$ ), donde la pendiente del tramo rectilíneo asociado al comportamiento capacitivo es menor de 45 grados, como se aprecia en la figura 119. El semicírculo de naturaleza pseudoinductiva se desplaza a frecuencias cada vez más bajas y disminuye de tamaño, llegando a desaparecer cuando el tiempo de inmersión alcanza las 48 horas. Este comportamiento pseudoinductivo no está causado por una falta de linealidad entre la señal de perturbación y la respuesta —como apuntan algunos autores<sup>141</sup>—, sino que parece estar originado por cambios muy lentos de la química del sistema, que produce una salida del potencial de su situación de equilibrio suficiente como para afectar a la medida<sup>142</sup>. Como resultado de la aplicación de las transformadas de Kramers Kroning se ha determinado la validez de la curva experimental de la impedancia, lo cual indica que se verifican las condiciones de linealidad, estabilidad y causalidad del sistema, necesarias para emplear esta técnica —como se aprecia en la figura 120—.



(a)

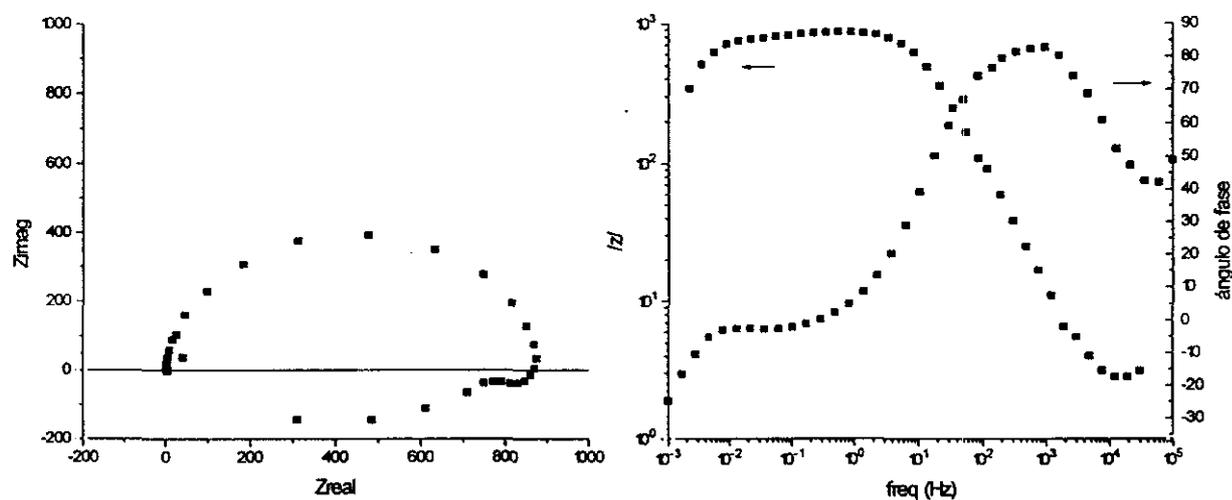


(b)



(c)

Figura 118: Evolución de los diagramas de impedancia con el tiempo. (a) Diagrama de Nyquist; (b) y (c) representación de Bode.



(a)

(b)

Figura 119: Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b) realizado tras 2 h. de inmersión. La depresión del semicírculo del diagrama de Nyquist se aprecia con mayor claridad en la representación de Bode, mediante una pendiente inferior a 45°.

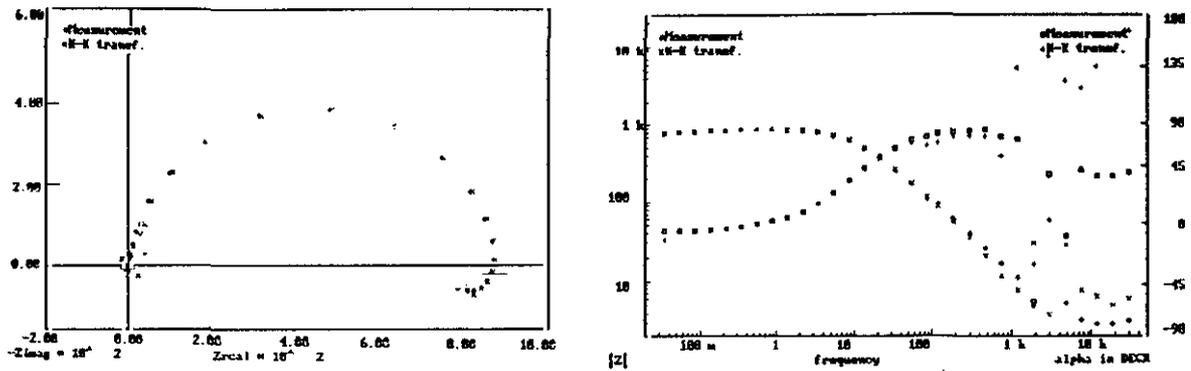
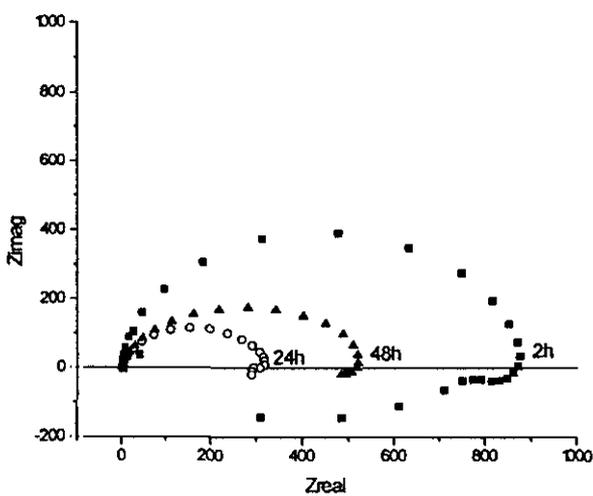


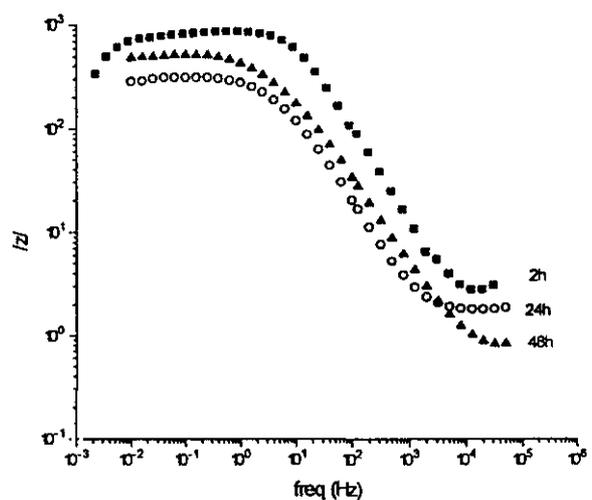
Figura 120: Las transformadas de Kramers-Kroning permiten determinar la calidad de la medida y asegurar que se verifican las condiciones de linealidad, estabilidad y causalidad.

Hasta las 48 horas, el diagrama de impedancia viene descrito por un único semicírculo capacitivo, que se simula mediante un circuito  $RC$  sencillo, e indica que se trata de un proceso de corrosión bajo control de activación. El aumento de la depresión del arco capacitivo en este período de tiempo revela la existencia de una falta de homogeneidad superficial. Este comportamiento ha sido descrito por Lenard y col.<sup>143, 144</sup>, quienes encontraron que la variación del ángulo de depresión está relacionada con la densidad de picaduras en superficie, más que con el aumento de la profundidad de las mismas.

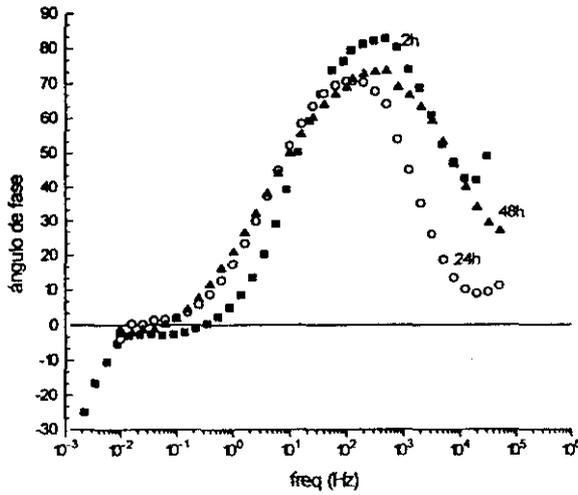
Paralelamente, la disminución de la altura del máximo del ángulo de fase y su estrechamiento —figura 121— están relacionados con la continua disminución de la  $Rt$  y el crecimiento de la  $Cdl$ , características que la bibliografía asocia con la aparición de las picaduras<sup>145-147</sup>.



(a)



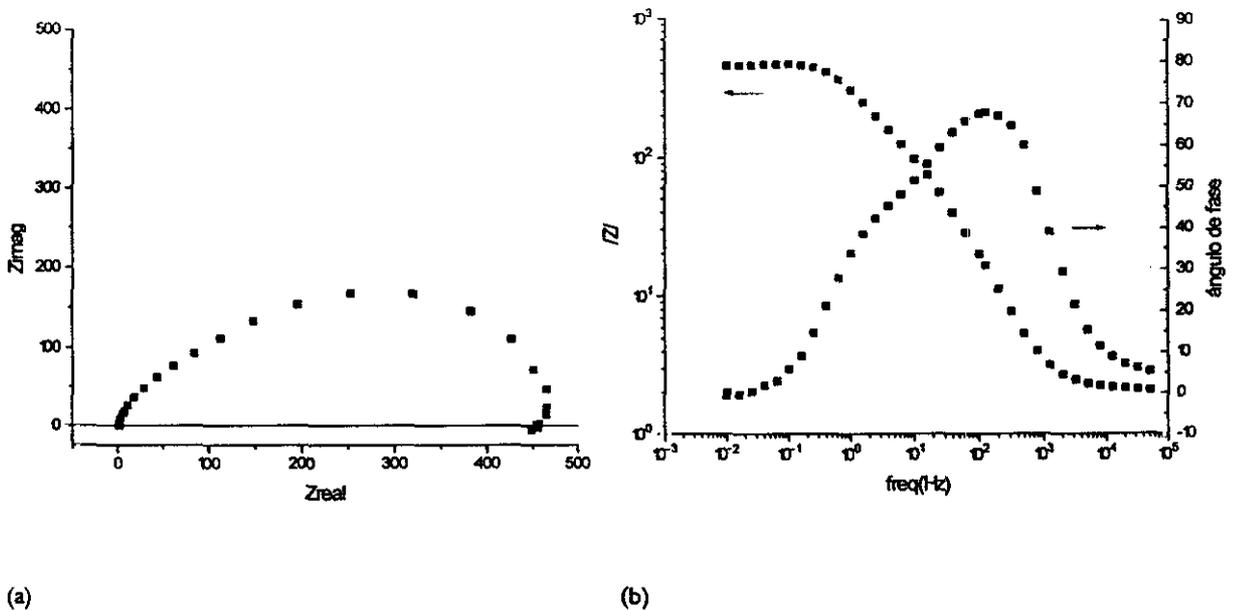
(b)



(c)

Figura 121: (a) Nyquist, (b) Bode,  $|Z|$ . Solapamiento de los diagramas correspondientes a las primeras 48 h. En la representación del ángulo se aprecia un estrechamiento y disminución del máximo del ángulo de fase, que indica que el material está siendo atacado.(c)

Al cabo de 72 horas se puede distinguir la presencia de dos constantes de tiempo en el diagrama de Nyquist, que viene reflejado mediante dos semicírculos solapados. Sin embargo, es en la representación de Bode donde se manifiesta más claramente la existencia de dichas constante de tiempo, al aparecer dos máximos en el ángulo de fase y dos tramos con pendientes distintas para la impedancia —figura 122—.



(a)

(b)

Figura 122: 72 h. Se distingue la presencia de dos constantes de tiempo por la aparición de los dos semicírculos en el diagrama de Nyquist (a), dos máximos en el ángulo y dos pendientes en el  $|Z|$  en la representación de Bode (b).

Durante este período de ensayo, el ataque iniciado se extiende sobre la superficie y hacia el interior del metal, creando caminos secundarios que provocan una distribución no homogénea de la señal de perturbación sobre la superficie del electrodo, generando un tipo de respuesta diferente a la producida por un electrodo plano. Esto se debe a que en las altas frecuencias la señal sinusoidal de potencial recorre la superficie del electrodo, pero no es capaz de penetrar hasta el fondo de los defectos, mientras que en frecuencias bajas la señal alcanza el fondo de los mismos.

Tras 96 horas de ensayo estos máximos se encuentran más separados. En el diagrama de Nyquist se distinguen más claramente los dos semicírculos como consecuencia de un menor solapamiento de los mismos —figura 123—.

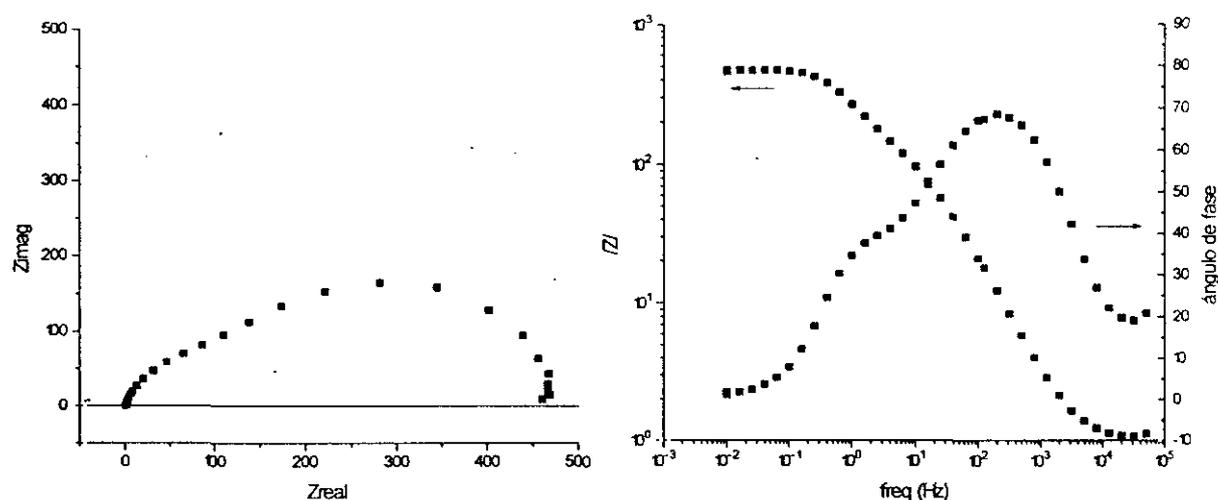


Figura 123: Transcurridas 96 h. las dos constantes de tiempo se resuelven con mayor claridad.

Los diagramas de impedancia presentan una clara desviación del clásico comportamiento capacitivo RC descrito por Randles<sup>99</sup>. Dicha desviación se encuentra relacionada con la aparición y posterior avance del ataque sobre la superficie del electrodo de trabajo. Por tanto, la respuesta está constituida por dos partes: una primera en altas frecuencias que proporciona la respuesta de la parte plana del electrodo; y una segunda en bajas frecuencias, asociada a la respuesta de las picaduras. A medida que éstas aumentan de tamaño y extensión sobre la superficie del electrodo, el área que no está cubierta por poros es menor y, por tanto, la respuesta que procede de esa zona es también menor, en comparación con la respuesta procedente de las picaduras. Ésto permite determinar con mayor claridad la contribución a la impedancia de una y otra parte a través de la aparición de dos constantes de tiempo.

Se trata, por tanto, de un comportamiento similar al descrito por un electrodo poroso, una pintura delaminada, un electrodo coplanar o un resquicio. Todos estos casos tiene en cuenta la

contribución a la impedancia de las partes que no están directamente expuestas al medio.

La respuesta del electrodo poroso fue inicialmente descrita por un circuito equivalente denominado «línea de transmisión»<sup>148</sup>, constituido por un conjunto de circuitos RC en paralelo y conectados entre si mediante resistencias en serie —figura 124—.

En un estudio realizado por Feliu y col.<sup>149</sup> se determina la contribución a la impedancia faradaica del área levantada de un recubrimiento de pintura, mediante una línea de transmisión de elementos variables. Para ello, supone dicha área dividida en un conjunto de discos, de espesor constante, concéntricos con la perforación. La contribución de cada uno de ellos a la impedancia faradaica total, cuando se supone el espesor de cada disco suficientemente pequeño, se puede expresar de la forma:

- $R_s = l/d$
- $R_t = l/d$
- $C = \text{área}$
- $d = \text{distancia al centro del poro.}$

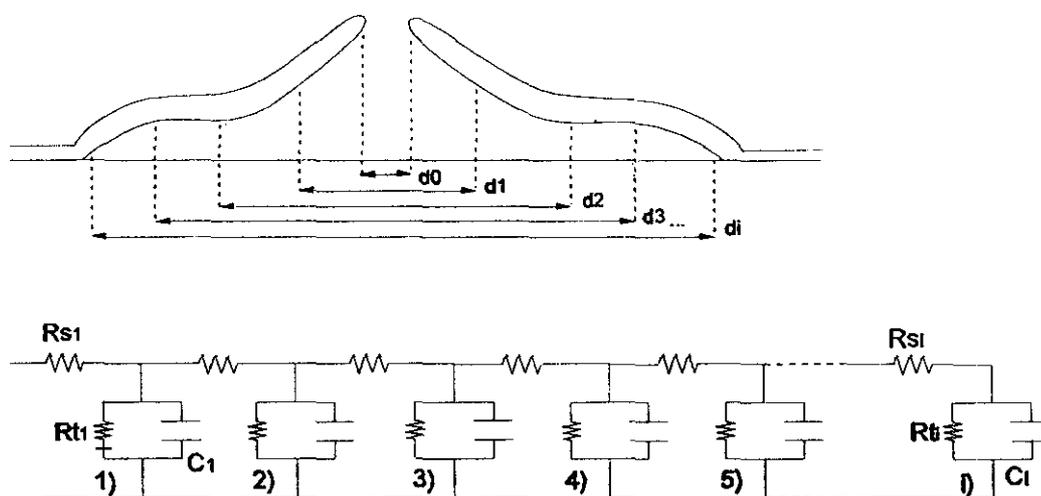


Figura 124: Esquema del ampollamiento y circuito equivalente línea de transmisión de elementos variables, que permite explicar la respuesta del ampollamiento de un recubrimiento.

El circuito elemental  $i$ -ésimo de la línea de transmisión representa la contribución del disco  $i$  que se encuentra debajo del recubrimiento levantado, ya que la capacidad, la resistencia faradaica y la resistencia óhmica no es la misma en las diferentes zonas de la parte delaminada en que nos encontremos. Según estos autores, la aparición de las dos constantes de tiempo en el diagrama de Nyquist está relacionada con los valores que toma cada elemento de la línea de transmisión. Cuanto mayor es el tamaño de la parte delaminada respecto del diámetro del poro, mayor es la diferencia entre la contribución del primer y último elemento del circuito que lo representa, puesto que la zona más alejada del poro tiene una contribución a la impedancia total

diferente de la situada inmediatamente debajo. En este caso, el diagrama de Nyquist que describe la línea de transmisión adquiere forma de lemniscata. Por el contrario, cuando el área delaminada y el poro sean del mismo orden, la contribución de ambas zonas será similar y, por tanto, los valores de los elementos del primer y del último circuito que constituyen la línea de transmisión, tienen una diferencia menor entre sí. En tal caso, el diagrama de impedancia está constituido por dos semicírculos.

En los últimos años la respuesta de un recubrimiento delaminado o con defectos se ha explicado por medio de otros circuitos equivalentes más sencillos, como el de la figura 125, que describen, en altas frecuencias, la respuesta procedente del recubrimiento; y en bajas, la respuesta procedente de la superficie desnuda que subyace debajo <sup>150-153</sup>.

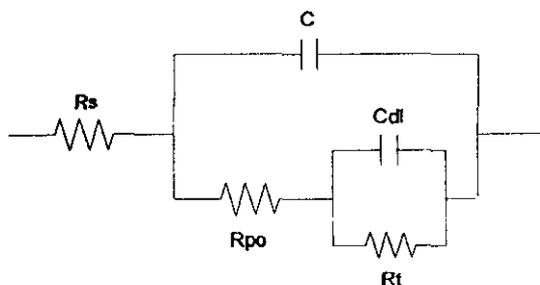


Figura 125: Circuito equivalente utilizado para explicar el comportamiento de recubrimientos defectuosos.

Schueller y Taylor <sup>154</sup> realizaron un estudio sobre la influencia del tamaño de la picadura en la respuesta de la impedancia. Observaron que cuando la superficie del electrodo está cubierta por pequeñas picaduras, la técnica de impedancia no es capaz de detectar los defectos y la respuesta procede principalmente de la parte plana del electrodo de trabajo. Sin embargo, cuando la superficie del electrodo está cubierta por picaduras de mayor tamaño, la parte plana del electrodo puede ser inferior al área cubierta por picaduras, lo que produce una señal de respuesta que combina la procedente de la parte plana en las altas frecuencias, y la procedente de las picaduras en las bajas.

Otra interpretación posible del comportamiento de la 8090 en esta solución es que nos encontremos ante un proceso de difusión. Se podría pensar que los iones aluminio  $Al^{3+}$  producidos en la punta de la picadura no pueden salir al exterior, de manera que el segundo semicírculo del diagrama de Nyquist sería consecuencia de este fenómeno. Sin embargo, parecería lógico pensar que de producirse un proceso de difusión, éste debiera manifestarse en los primeros instantes del ataque, en los cuales la velocidad de disolución del metal es mayor y la morfología del ataque es más cerrada. Es decir, el movimiento de las especies estaría más dificultado cuando la delaminación aún no ha tenido lugar, los caminos de disolución del metal se extienden por debajo de la superficie y están conectados con el grueso del electrolito a través de poros de pequeño tamaño respecto del área atacada.

Además en un medio tan conductor como éste, sólo se podría tener un comportamiento de electrodo poroso cuando el tamaño de las picaduras fuera muy grande. Esto es precisamente lo que ocurre con la aleación 8090, que experimenta una pérdida de material de la superficie muy grande cuando se ensaya en la solución empleada para la determinación de la susceptibilidad a la exfoliación.

Todo lo anterior —comportamientos porosos en recubrimientos y crecimiento del tamaño de las picaduras sobre la superficie del metal— nos lleva a pensar que el comportamiento de dicha aleación puede ser explicado mediante los circuitos equivalentes utilizados en dichos sistemas. De todos ellos, acudiremos al circuito equivalente descrito por Van der Weijde <sup>153</sup> — figura 126—.

Tras ensayar distintos tipos de circuitos equivalentes, observó que se obtienen mejores descripciones del comportamiento cuando la contribución de los defectos y de la delaminación se encuentran conectadas en paralelo con el recubrimiento. Debemos tener en cuenta que en el proceso de corrosión de la 8090 en solución EXCO no existe el recubrimiento, puesto que la película de óxido se ha disuelto. Sin embargo, la morfología del ataque mantiene cierta similitud. En la figura se aprecia el aspecto de uno y otro sistema, junto con los circuitos equivalentes que explican cada comportamiento.

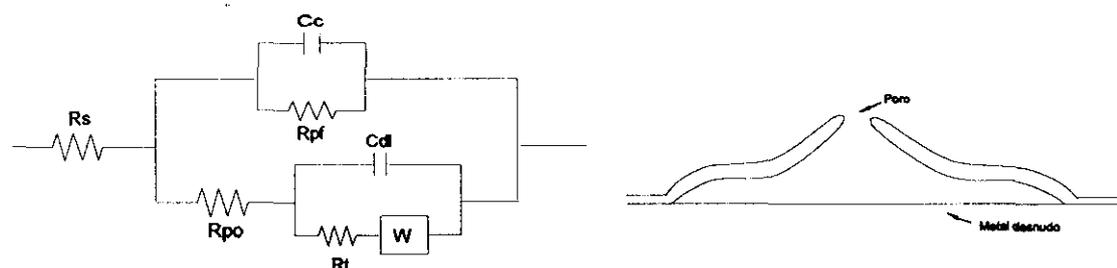
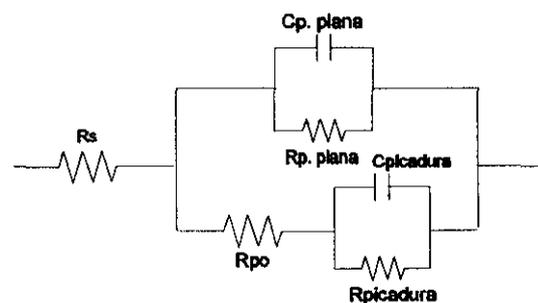


Figura 126: Circuito equivalente de Van der Weijde para recubrimientos defectuosos, que separa la contribución de los defectos y del recubrimiento.



(a)

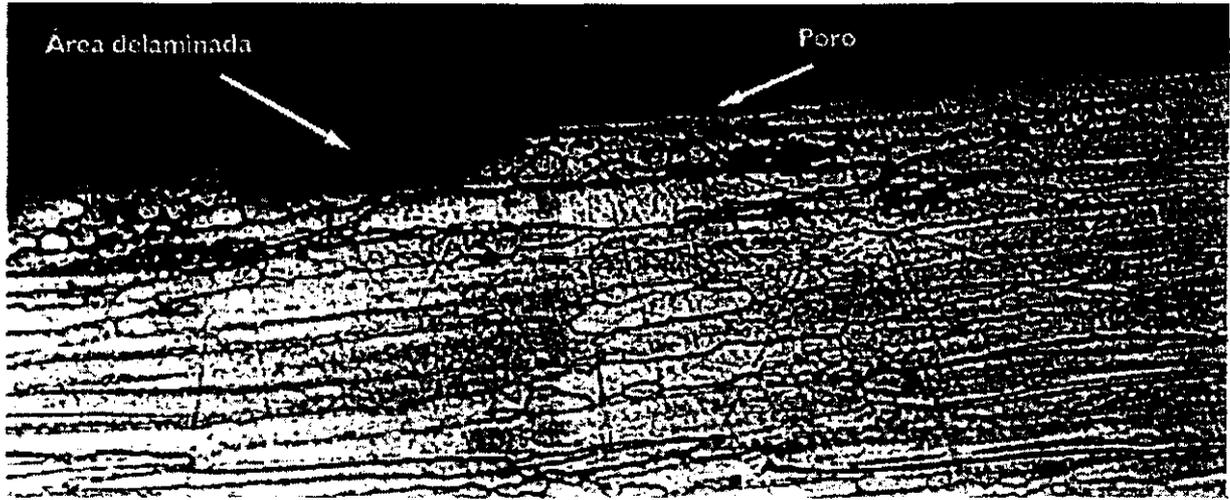


Figura 127:(a) Circuito equivalente utilizado para describir el proceso de exfoliación de la 8090. (b) micrografía del ataque en la que se aprecia el tamaño relativo del área delaminada y del poro respecto de la superficie atacada situada por debajo.

En la figura 127a se describe el circuito equivalente empleado para simular el comportamiento de la aleación. En dicho circuito se ha suprimido el elemento de Warburg da cuenta de los procesos de difusión en el interior de los defectos, puestos que estos no están presentes en dicho sistema. El circuito resultante se asemeja a una línea de transmisión. Este parecido se hace más patente si se redibuja de la forma siguiente:

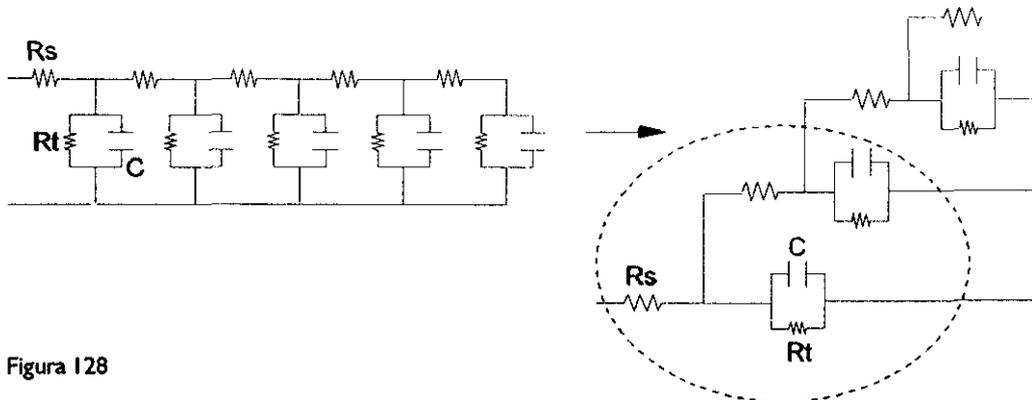
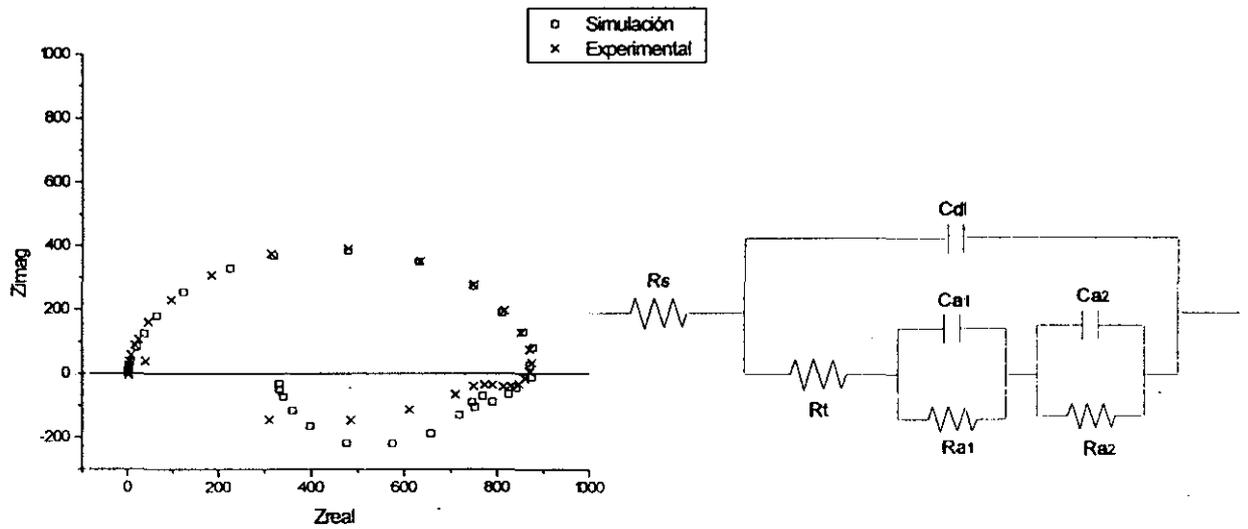


Figura 128

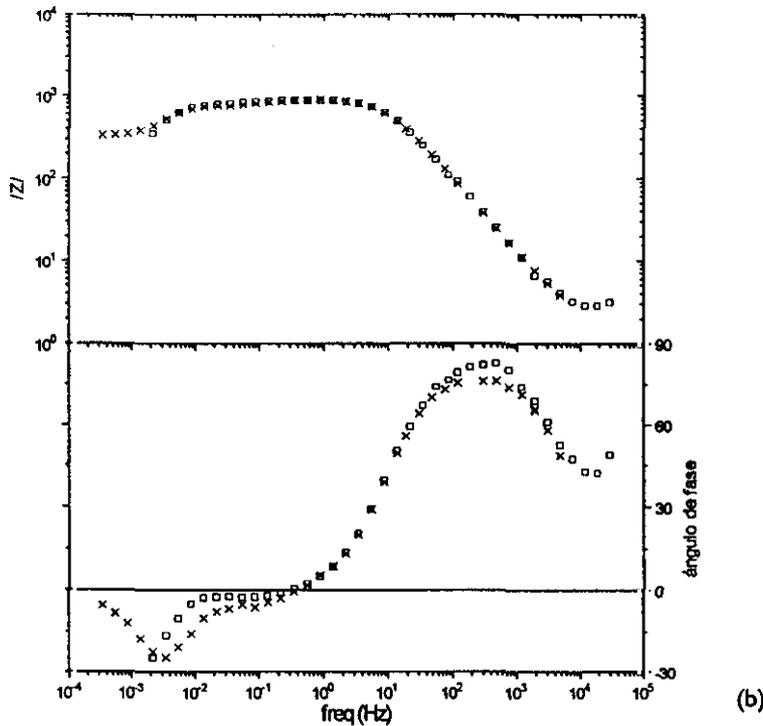
Mediante el circuito equivalente de la figura 127a se realizaron las simulaciones de los diagramas de impedancia obtenidos para los períodos de 72 y 96 horas respectivamente, en los que se pone de manifiesto la aparición de las dos constantes de tiempo. En los instantes iniciales del ensayo sólo se detecta una única constante de tiempo, que indica que aunque el ataque del medio al metal ocurre desde los primeros instantes, éste no recubre un área muy grande de la superficie del electrodo. La señal de perturbación no ve las picaduras, tan solo una cierta irregularidad superficial que se refleja en la depresión del semicírculo, promoviendo la respuesta de la impedancia principalmente de la parte plana. Aunque el ataque se encuentra muy extendido en la dirección de laminación y por debajo de la

superficie, apenas se ha producido delaminación y la diferencia de tamaños entre la parte delaminada y la boca de la picadura es muy grande, poniéndose de manifiesto una única constante de tiempo.

En las figuras 129, 130 y 131 se aprecia la buena correspondencia entre la curva experimental y la simulada para las 4, 24 y 48 horas de inmersión respectivamente, en las que se tiene un proceso de corrosión bajo control de activación, junto a los parámetros del circuito de la simulación.

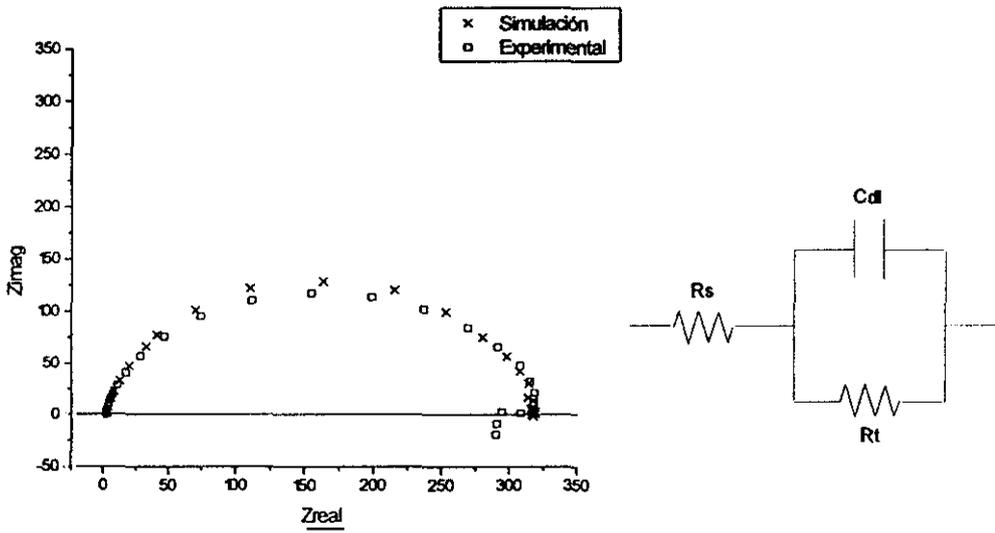


(a)

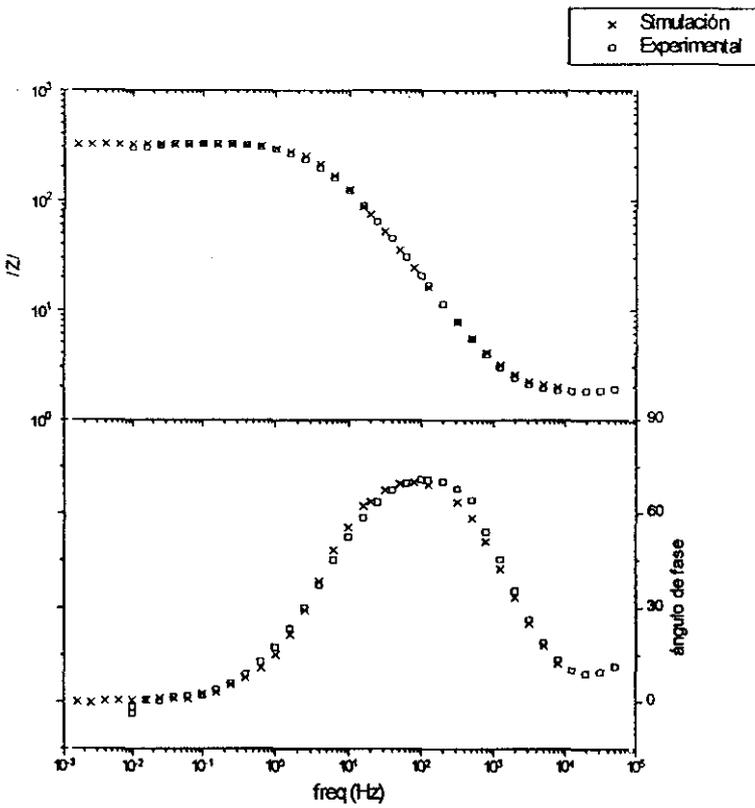


(b)

Figura 129 a y b: Simulación correspondiente a las 4 h. de ensayo, donde  $R_s = 2.17 (\Omega cm^2)$ ;  $Cd1 = 26.49 \cdot 10^{-6} (F)$ ;  $n = 0.916$ ;  $R_t = 886.4 (\Omega cm^2)$ ;  $R_{a1} = -133.4 (\Omega cm^2)$ ;  $Ca_1 = -7.63 \cdot 10^{-3} (F)$ ;  $n = 1$ ;  $R_{a2} = -429.5 (\Omega cm^2)$ ;  $Ca_2 = -7.7 \cdot 10^{-2} (F)$ ;  $n = 1$ .

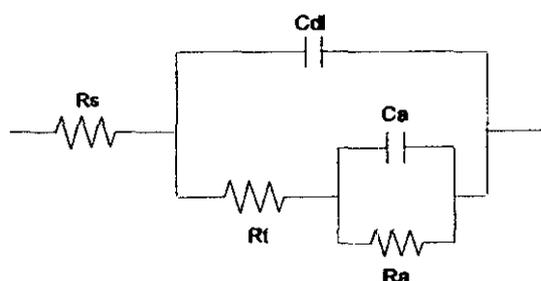
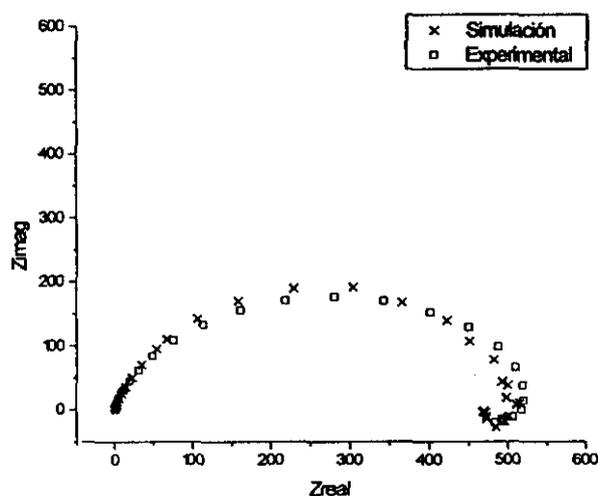


(a)

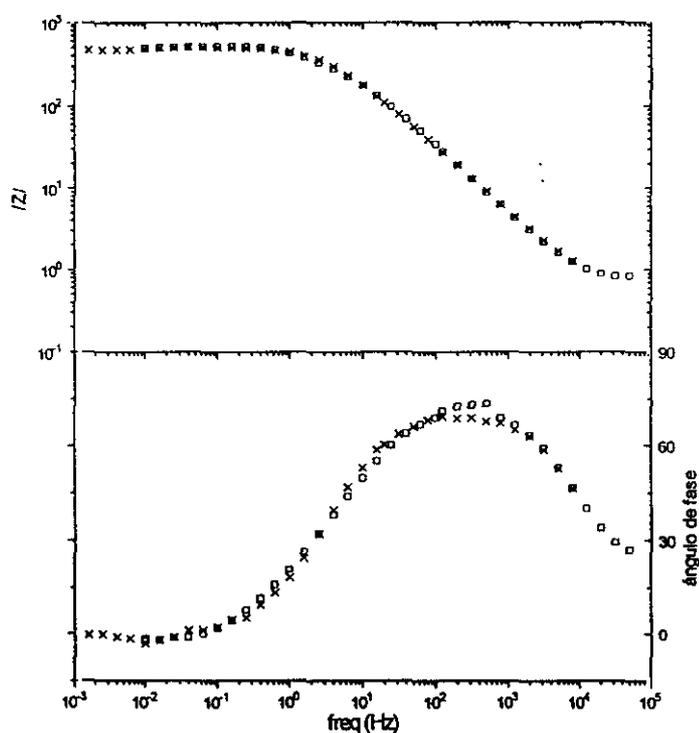


(b)

Figura 130: Simulación correspondiente a las 24 h. de ensayo, donde  $R_s = 1.84 (\Omega \text{ cm}^2)$ ;  $R_t = 317 (\Omega \text{ cm}^2)$ ;  $C_{dl} = 188 \cdot 10^{-6} (\text{F})$  y  $n = 0.869$ .



(a)



(b)

Figura 131 a y b: Simulación correspondiente a las 48 h. de ensayo, donde  $R_s = 0.581 (\Omega \text{ cm}^2)$ ;  $R_t = 514.47 (\Omega \text{ cm}^2)$ ;  $C_{dl} = 168 \cdot 10^{-4} (\text{F})$  y  $n = 0.807$ ;  $R_a = -46.15 (\Omega \text{ cm}^2)$ ;  $C_a = -2.32 \cdot 10^{-1} (\text{F})$ ;  $n = 1$ .

El aumento del valor de la capacidad de la doble capa  $C_{dl}$  y la disminución de  $R_t$ , son señales de que el ataque está teniendo lugar. El incremento de  $C_{dl}$  es consecuencia del crecimiento de la superficie activa.

Cuando el período de inmersión es de 72 y 96 horas respectivamente, el tamaño de las picaduras en superficie es muy grande. No hay que olvidar que se trata de un proceso de exfolia-

ción en donde la pérdida de los granos más externos produce una elevada irregularidad superficial, de manera que la zona atacada, que hasta ese momento se mantenía por debajo, queda expuesta al medio por efecto de la delaminación. De esta manera, las diferencias de tamaño entre el diámetro de la picadura y la zona atacada por debajo de la superficie no es tan grande como en los primeros instantes del proceso de corrosión. Este fenómeno queda reflejado en el diagrama de impedancias mediante dos arcos capacitivos solapados, que se resuelven mejor cuando el tiempo de exposición aumenta, ya que la superficie del electrodo de trabajo está cubierta de picaduras de mayor tamaño que puede ser detectadas por la señal de perturbación.

En las figuras 132 y 133 se observa la buena correspondencia entre las curvas experimentales y las simuladas para 72 y 96 horas de exposición, respectivamente, junto con los circuitos equivalentes y los valores de cada uno de los elementos que lo componen.

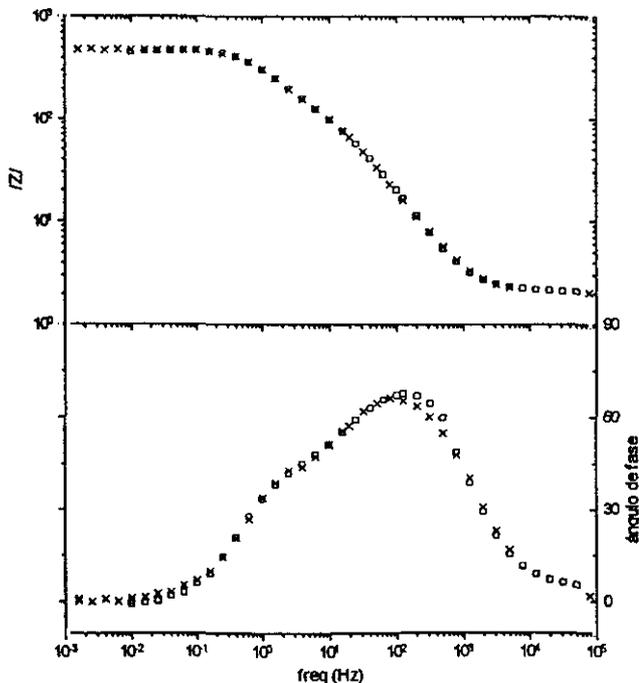
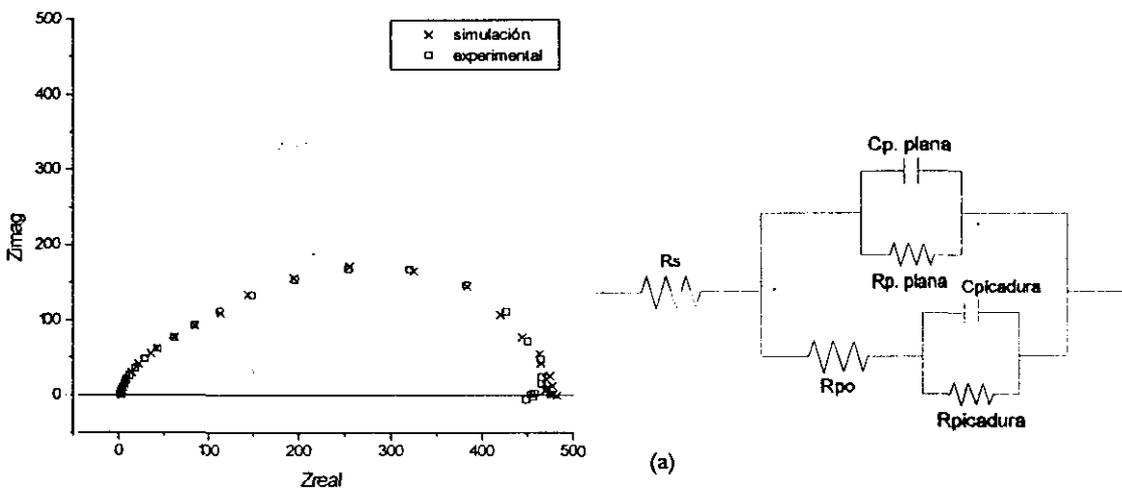
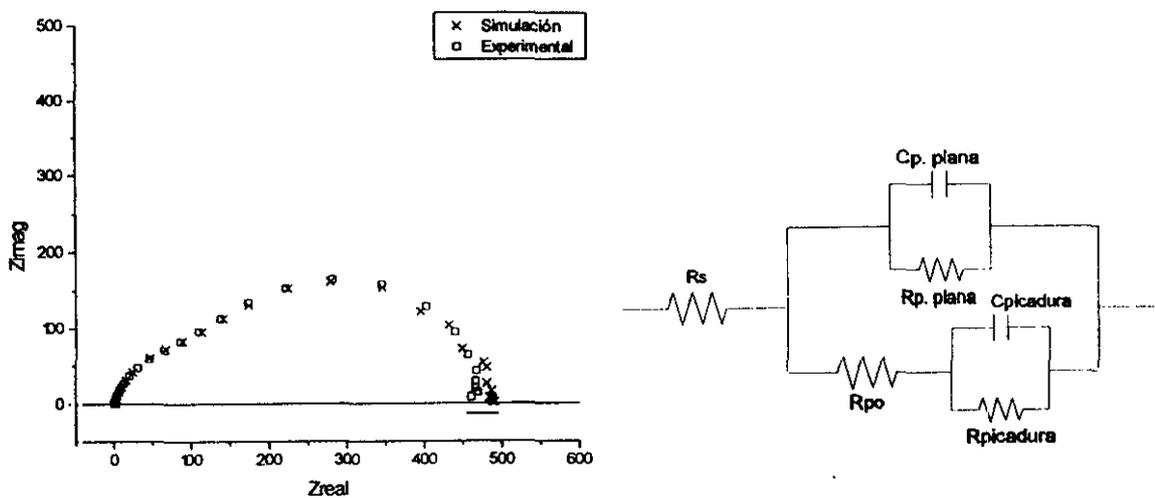
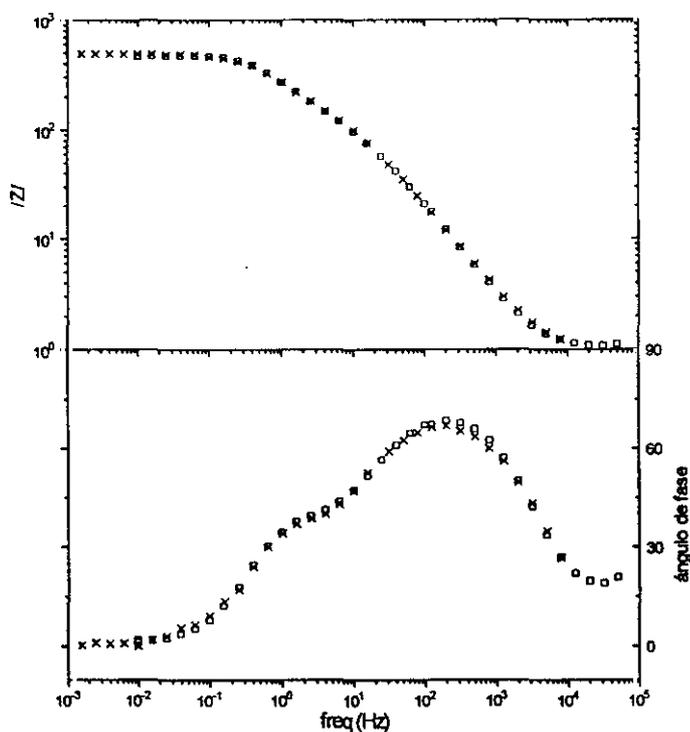


Figura 132 a y b: Simulación correspondiente a las 72 h. de ensayo, donde  $R_s = 2.05 (\Omega \text{ cm}^2)$ ;  $R_{p.plana} = 2104 (\Omega \text{ cm}^2)$ ;  $C_{p.plana} = 215 \cdot 10^{-6} (\text{F})$ ;  $n = 0.849$ ;  $R_{po} = 225 (\Omega \text{ cm}^2)$ ;  $C_{picadura} = 450 \cdot 10^{-6} (\text{F})$ ;  $n = 0.908$  y  $R_{t.pic} = 394 (\Omega \text{ cm}^2)$ .



(a)



(b)

Figura 133 a y b: Simulación correspondiente a las 96 h. de ensayo, donde  $R_s = 2.94 (\Omega cm^2)$ ;  $R_{p.plana} = 2554 (\Omega cm^2)$ ;  $C_{p.plana} = 236 \cdot 10^{-6} (F)$ ;  $n = 0.822$ ;  $R_{po} = 204 (\Omega cm^2)$ ;  $C_{picadura} = 726 \cdot 10^{-6} (F)$ ;  $n = 0.874$  y  $R_{t.pic} = 398 (\Omega cm^2)$ .

Thompson y col.<sup>150</sup> observaron un comportamiento análogo durante el proceso de corrosión de un recubrimiento de pinturas. Inicialmente, los poros eran muy pequeños y el área corroída situada debajo de ellas, grande. En tal situación, sólo aparecía una constante de tiempo en el diagrama de impedancia, pero cuando se producía el estallido de los ampollamientos, el tamaño del poro correspondiente crecía, apareciendo dos constantes de tiempo. Incluso si el ataque progresaba aún más, llegaba a desaparecer la respuesta de las altas frecuencias, quedando únicamente la respuesta procedente de los poros.

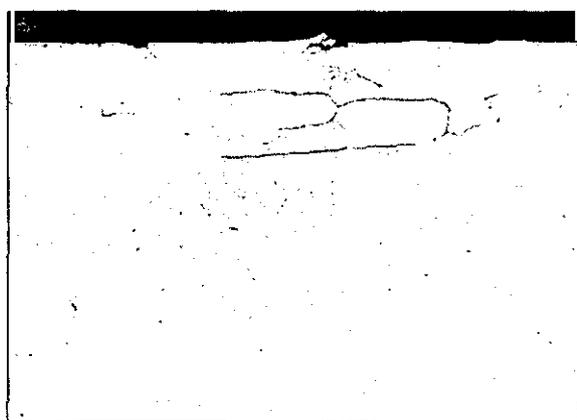
Se puede concluir que mediante la técnica de impedancia es posible determinar en una aleación de aluminio-litio 8090 sometida a una solución de pH ácido, el instante en el que el área plana del electrodo es menor que el área cubierta de picaduras por medio de la aparición de una segunda constante de tiempo en el diagrama de impedancia. Éste comportamiento se manifiesta en el diagrama de Nyquist por la aparición de dos semicírculos solapados, dos máximos en el ángulo de fase y dos pendientes en la representación de Bode del módulo de la impedancia.

El espectro de impedancia de la aleación 8090 en solución EXCO evoluciona en dos etapas sucesivas. En una primera en la que la parte plana del electrodo de trabajo es mayoritaria en la superficie de la probeta. A continuación se llega a una segunda en donde la respuesta de las altas frecuencias está asociada a la parte plana que aún queda sin cubrir por las picaduras, y la respuesta de las bajas asociada a los caminos secundarios generados por el ataque y que discurren por debajo de la superficie. Sin embargo, este resultado se obtiene cuando el material se encuentra severamente atacado, puesto que la aparición de las dos constantes de tiempo tiene lugar cuando se produce la pérdida del material más superficial. Los primeros instantes en que el ataque aparece quedan reflejados mediante unas pequeñas variaciones del tamaño del máximo ángulo de fase junto a la aparición de la depresión en el diagrama de Nyquist.

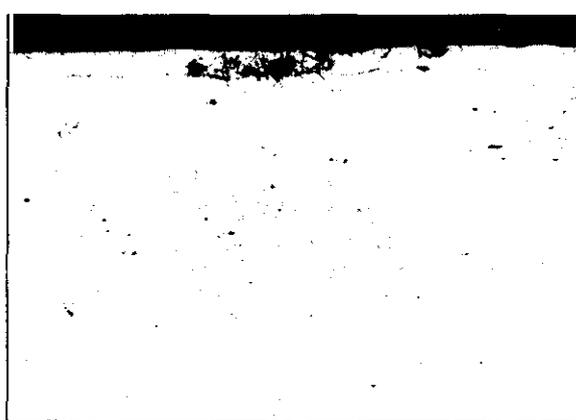
## 4.3.— ENSAYOS DE SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR

### 4.3.1.— Tipo de ataque

El ataque sufrido por la aleación 8090 en este medio es de tipo intergranular. Se trata de un proceso de corrosión localizado, originado por la disolución preferente de las fronteras de grano, causada por la segregación del precipitado  $T_1$  en los límites de grano que crea zonas con distinto potencial electroquímico que favorecen el inicio del ataque. En la figura 134 se muestra la evolución del ataque a través del seguimiento metalográfico de la sección transversal realizado mediante microscopía óptica.



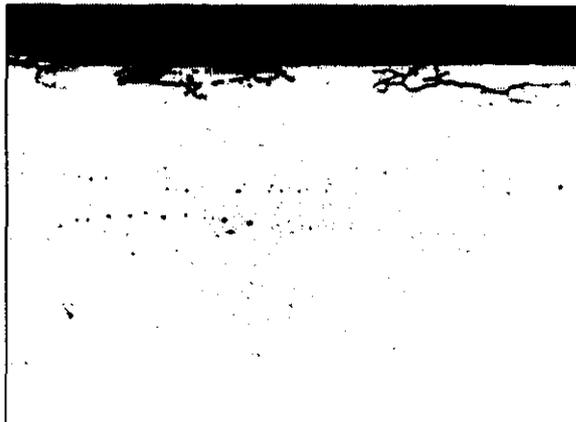
(a): x 350. 2 horas en solución INCO.



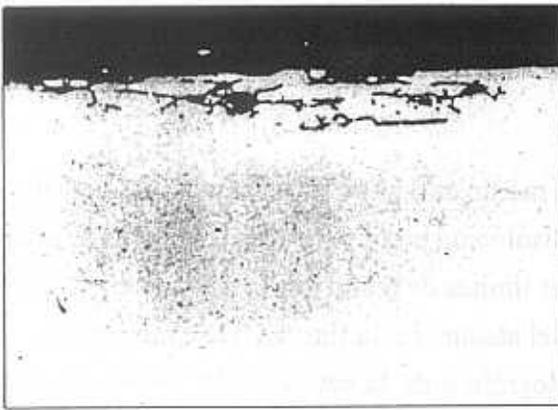
(b): x 350. 2 horas en solución INCO.



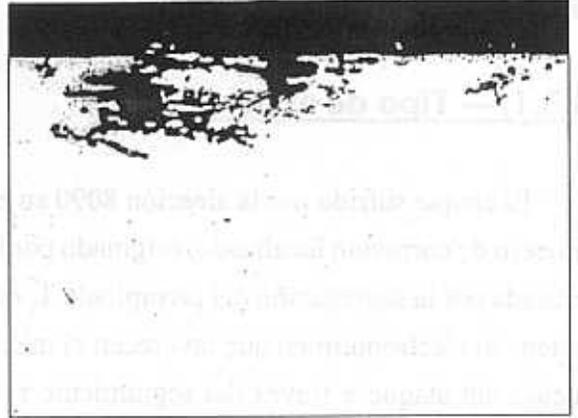
(c): x 135. 24 horas en solución INCO.



(d): x 135. 48 horas en solución INCO.



(e): x 135. 72 horas en solución INCO.



(f): x 135. 96 horas en solución INCO.

Figura 134: Seguimiento metalográfico del proceso de corrosión realizado mediante microscopía óptica.

Durante las dos primeras horas de ensayo, el ataque es muy poco profundo, aproximadamente unos  $10\mu\text{m}$ , y aumenta lentamente tras 24, 48, y 72 horas hasta alcanzar una profundidad media de unos  $50\mu\text{m}$ . Al final de las 96 horas, la profundidad máxima llegó a ser de  $100\mu\text{m}$ . El ataque se manifiesta como unas ramificaciones muy finas que se engrosan con el transcurso del tiempo, ensanchándose hacia el interior de los granos.

Con ayuda de la microscopía electrónica de barrido se realizó un seguimiento metalográfico que permitió observar con mayor detenimiento los primeros estadios del ataque sobre la superficie del metal. Tras dos horas de inmersión en el medio, las muestras apenas se encuentran atacadas. Transcurridas 24 horas, la superficie de la probeta se muestra más dañada, apreciándose un ataque intergranular más profundo desde la superficie —figura 135—.

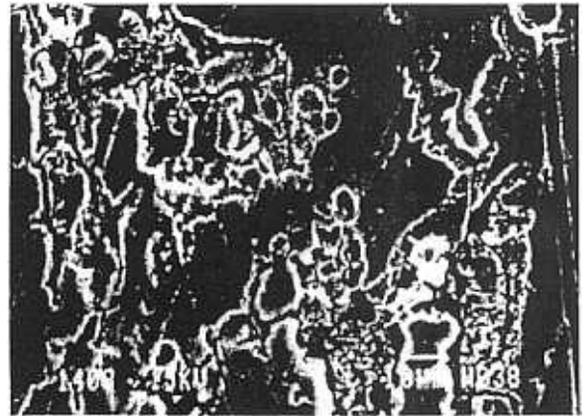
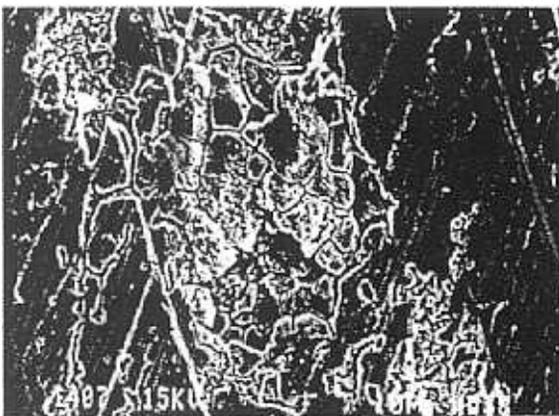


Figura 135: Aspecto de la superficie que presenta un ataque intergranular después de 24 h. de inmersión.

Observando con más detalle el interior de estas cavidades, encontramos una serie de puntos

brillantes, cuyo análisis indica la presencia de Cu y Al. Ambos elementos contenidos en la composición de la aleación constituyen la fase  $T_2$ , que se sitúa en los límites de grano —figuras 136a y 136b—.

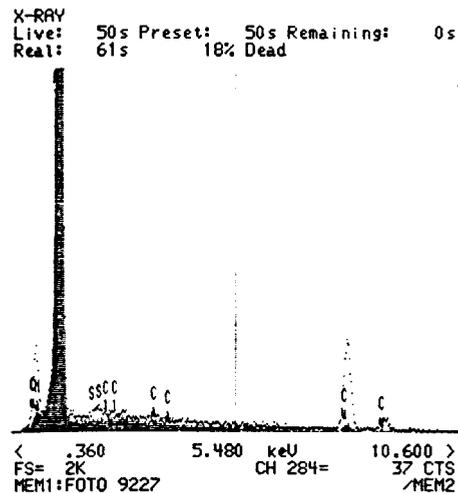
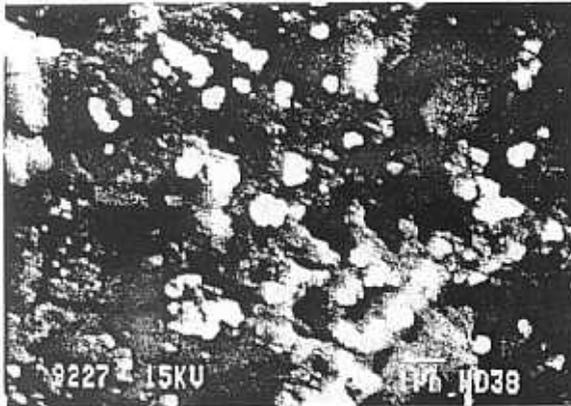


Figura 136(a): Aspecto del interior de las cavidades producidas por el ataque en las que aparecen precipitados de aspecto brillante que están compuestos de Cu y Al, como indica la figura a 136b.

Figura 136(b): Análisis de la matriz de aluminio. En línea de puntos se describe el análisis de los precipitados.

A las 48 horas, la superficie aparece socavada por un ataque de aspecto filiforme —figura 137—. Si el tiempo de inmersión se incrementa, el ataque avanza aumentando en profundidad. Entonces, tanto en el interior de las cavidades como en las bocas del ataque, se detectan partículas cuya composición contiene Fe y Cu junto a los productos de corrosión.

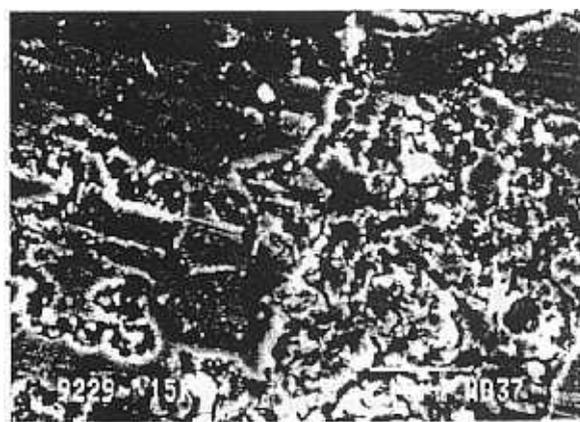
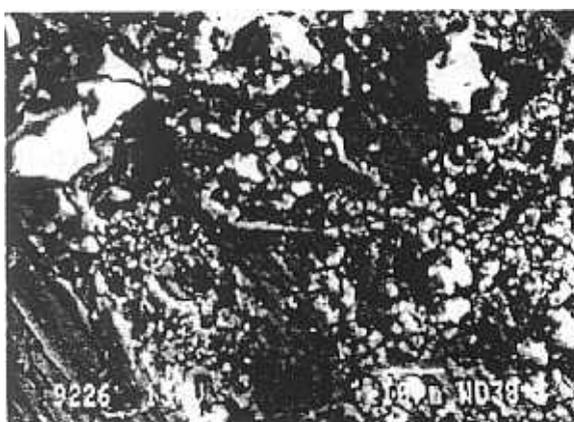


Figura a 137: Aspecto filiforme del ataque.

En los ensayos realizados en esta solución, empleada para determinar la susceptibilidad al ataque intergranular, la concentración de iones cloruro es elevada y el pH de la disolución neu-

tro. Para estos valores de pH, la película de óxido natural que recubre al aluminio y sus aleaciones no se disuelve, de modo que, en estos medios, el ataque y la formación de las especies adsorbidas tiene lugar a través de los defectos de la capa de óxido, como un menor grado de hidratación, menor espesor o poros. Sucede lo contrario en la solución anterior de pH ácido, donde el ataque se produce como consecuencia de la sustitución directa de las moléculas de agua por iones  $\text{Cl}^-$  sobre la superficie del metal.

Los rangos de estabilidad de la película de óxido cambian cuando el medio contiene sustancias que pueden formar complejos solubles, como es el caso de los iones  $\text{Cl}^-$ . Éstos compiten con los  $\text{OH}^-$  en el proceso de adsorción, obstaculizando y retrasando la reparación de la capa de óxido que lo protege, que tiene lugar cuando el ion aluminio reacciona con el agua para formar la alúmina hidratada. Sin embargo, si el ion cloruro alcanza la superficie del aluminio, forma un complejo intermedio —hidroxocloruro de aluminio<sup>155</sup>—, mucho más soluble que los formados en ausencia de  $\text{Cl}^-$ , y que favorece la transferencia del ion aluminio desde el metal al electrólito, dejando una nueva superficie metálica desnuda frente al medio.

Así, el proceso de disolución del metal se lleva a cabo en dos pasos<sup>156, 157</sup>: la adsorción de la especie que conduce a la formación del complejo intermedio y la ionización del compuesto.



Esta competencia entre los iones cloruro y el agua influye en la velocidad del proceso de corrosión. Ambat y col.<sup>158</sup> observaron cómo un aumento en la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  produce un incremento de la velocidad de corrosión en las aleaciones 8090 y 2014. Esta relación se observa en valores de pH de 2 y 6, mientras que en un pH = 11, la influencia del  $\text{Cl}^-$  no es significativa.

Esta influencia de los iones  $\text{Cl}^-$  en la velocidad de corrosión, es consecuencia de su participación en la reacción de disolución del metal en las aleaciones de aluminio.

### **4.3.2.— Ensayos electroquímicos**

Como se ha observado en las micrografías anteriores, el ataque se inicia más lentamente que en la solución Exco. Sin embargo, se trata también, de un medio que provoca un aumento de la irregularidad en la superficie del electrodo de trabajo. El estudio realizado mediante la espectroscopía de impedancia permite relacionar las variaciones de los diagramas obtenidos en los distintos períodos de tiempo con el ataque originado por el proceso de corrosión.

Al igual que sucedía en la solución Exco, el aspecto de los diagramas de impedancia no se mantiene constante durante el período de ensayo, sino que a medida que el ataque progresa su diagrama de impedancia varía de forma, alejándose del comportamiento ideal descrito por el circuito equivalente RC.

En las figura 138 se aprecian los diagramas de Nyquist y la representación de Bode para los distintos períodos de ensayo.

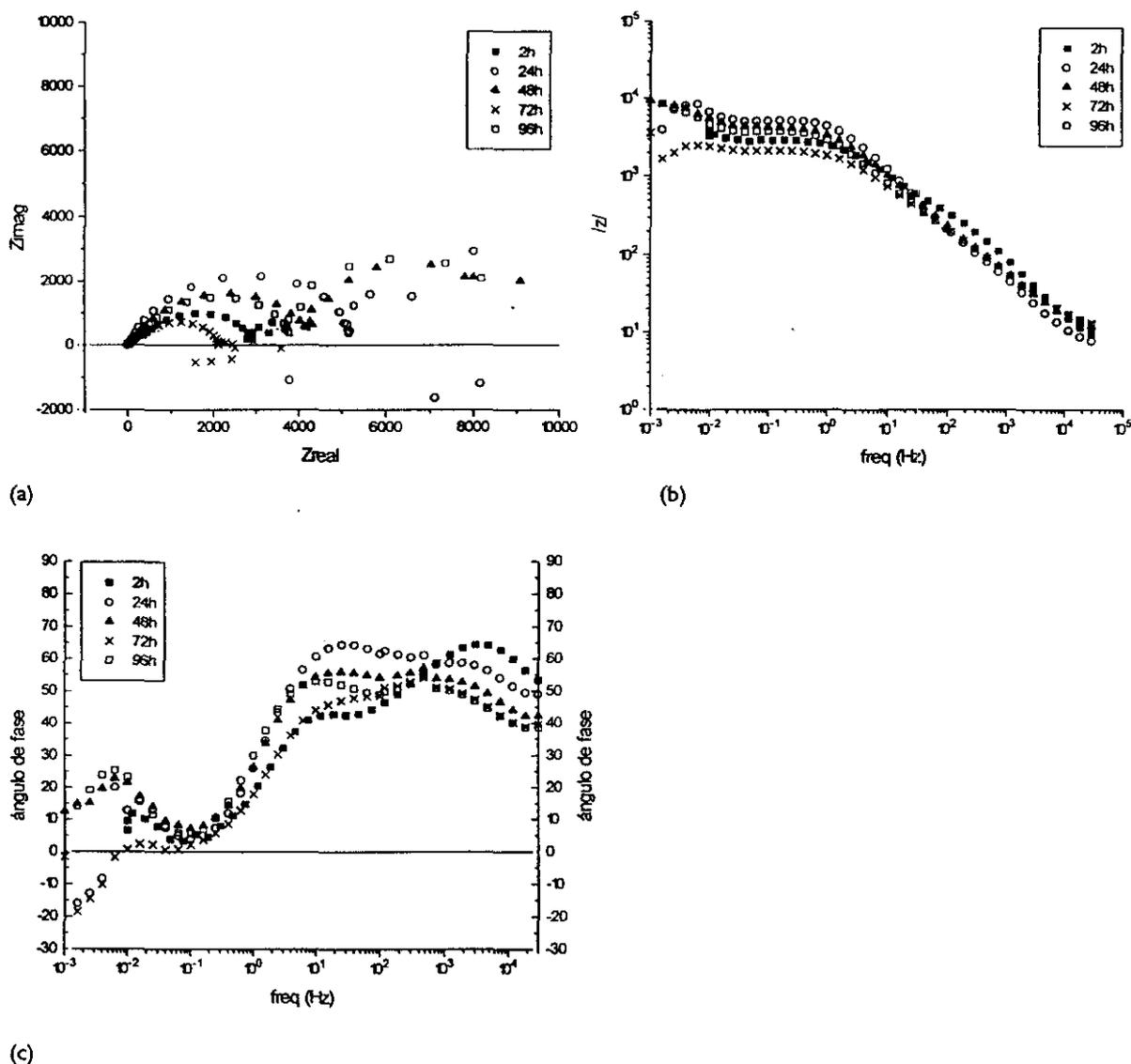


Figura 138 a/b/c: Diagramas de impedancia para los distintos períodos de inmersión en solución Inco.

En los primeros momentos de inmersión y hasta las 24 horas de ensayo, el espectro de impedancia presenta dos constantes de tiempo, que se manifiestan en el diagrama de Nyquist por la aparición de dos semicírculos solapados, y más claramente en los de Bode por la presencia de dos máximos en el ángulo y dos pendientes diferentes —figura 138 a/b/c—.

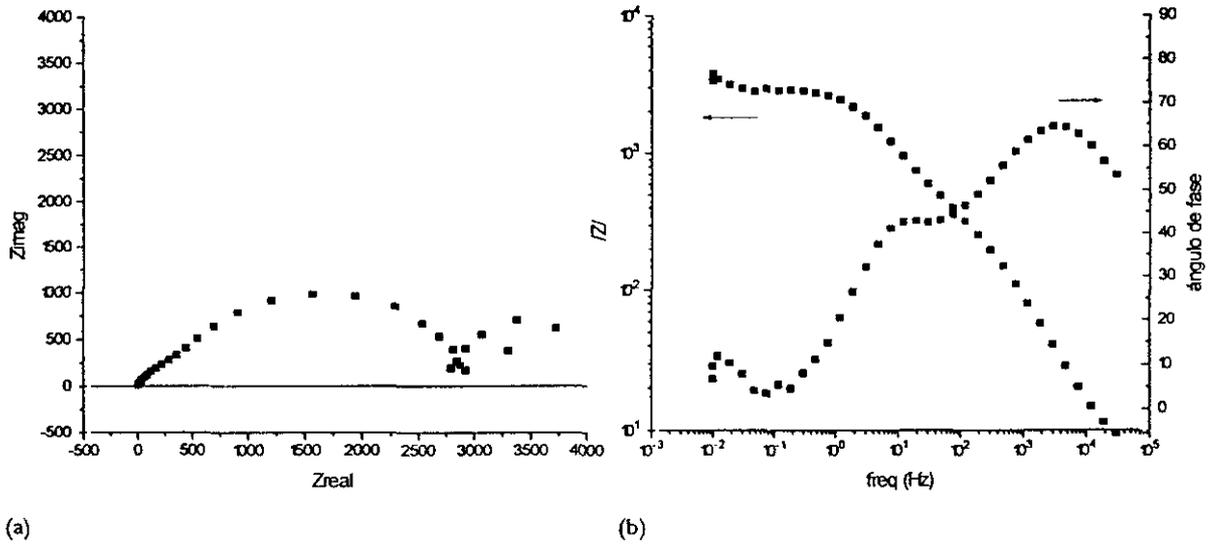


Figura 139: Espectro de impedancia correspondiente a las primeras horas. (a) Diagrama de Nyquist con dos semicírculos solapados. (b) Representación de Bode en la que se refleja la existencia de dos constantes de tiempo.

Transcurridas 48 horas, el semicírculo que aparecía en las altas frecuencias se resuelve cada vez con mayor dificultad, aunque en la representación del ángulo aún se distingue la presencia de los dos máximos. Este comportamiento indica un aumento del ángulo de depresión que parece tender a la formación de un tramo rectilíneo, que finalmente se cerraría sobre el eje real de la impedancia, dibujando una curva de aspecto 1/4 de lemniscata. Ésto es propio de electrodos porosos afectados por procesos de difusión. El aspecto de estos diagramas se mantiene igual hasta completar el tiempo total del ensayo, que es de 96 horas —figuras 140—.

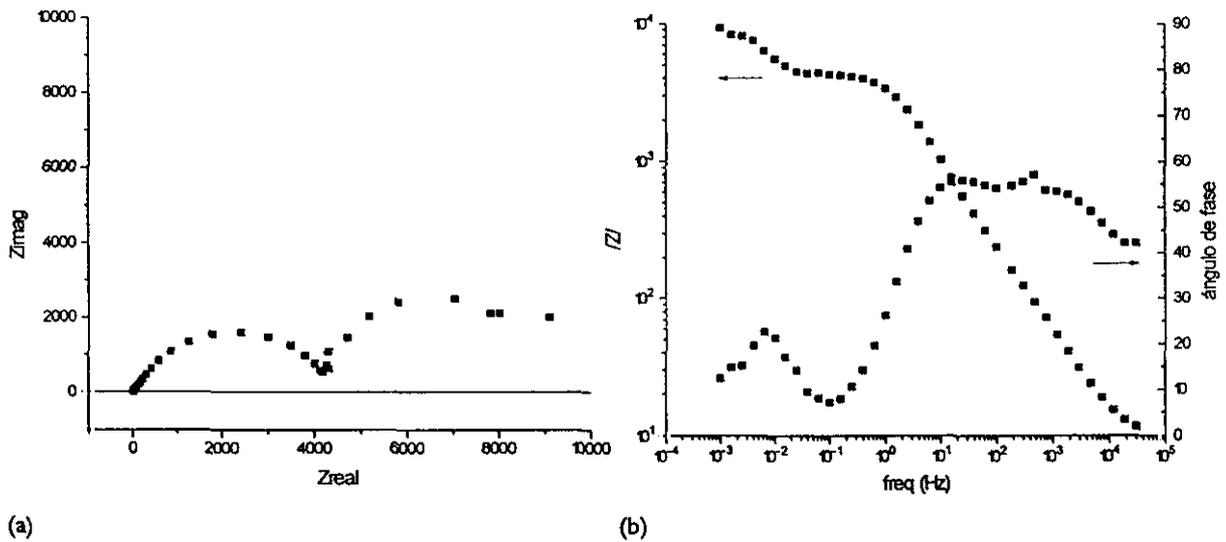


Figura 140a y b: Después de 48 h. el semicírculo de las altas frecuencias desaparece, siendo sustituido por un tramo rectilíneo que indica un comportamiento difusivo. En el Bode todavía se pueden distinguir las dos constantes de tiempo.

En el rango de las bajas frecuencias y para todos los períodos de ensayo, se observa la presencia de lo que parece ser un último semicírculo capacitivo, que suele ir acompañado de bastante dispersión y que no se cierra sobre el eje de abscisas. Aunque su origen no está claro, en la bibliografía se encuentran diferentes explicaciones sobre este fenómeno. Brett y col.<sup>159, 160</sup> lo relacionan con la existencia de una corriente de pasividad constante propia de un estado estable. Más recientemente, De Witt y col.<sup>161</sup> señalan a la presencia de iones adsorbidos en la intercara óxido/solución como la responsable de la constante de tiempo asociada a las bajas frecuencias.

En la figura 141 se muestra la curva de polarización correspondiente a la 8090 en este medio. No presenta tramos de pasividad y el material se encuentra activo desde los primeros instantes, como lo demuestra el bajo valor de  $R_t$ , obtenido a partir de la expresión:

$$i_{corr} = B/R_p$$

siendo:  $B = BaBc / 2.3 (Ba + Bc)$

que sustituyendo los valores de  $Ba = 19,1$  mV/decada y  $Bc = 754$  mV/decada, e  $i_{corr} = 8,34 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, obtenidos a partir de la curva de polarización y que determinan un valor de  $R_t$  de 1 KΩ.

Parece lógico pensar que en esta solución Inco la respuesta a las bajas frecuencias es consecuencia de la presencia de iones adsorbidos, y no de las corrientes de pasividad descritas por Brett.

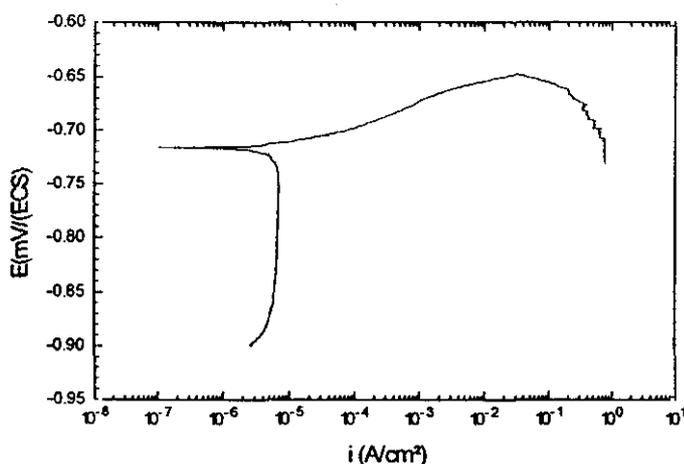


Figura 141: Curva de polarización realizada a una velocidad de 12 mV / min en la solución INCO.

Las variaciones que manifiesta el espectro de impedancia en la solución Inco, permite hacer un seguimiento del proceso de corrosión de la aleación. En las primeras 24 horas la ruptura de la película de óxido que recubre la superficie del aleación y la adsorción de iones Cl<sup>-</sup> en los defec-

tos de dicha capa de óxido, provoca la aparición de dos semicírculos solapados en el diagrama de Nyquist. Un resultado análogo fue obtenido por Griffin y col.<sup>162</sup> en aleaciones de Al-Cu-Si. Ellos relacionaron la aparición de las dos constantes de tiempo como el resultado directo de la formación de caminos secundarios o discontinuidades dentro de la capa de óxido y/o en las proximidades de precipitados ricos en Cu de naturaleza incoherente. Y emplearon el circuito equivalente de la figura 142 para describir este tipo de respuesta.

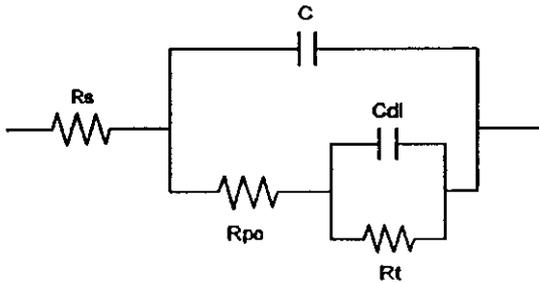
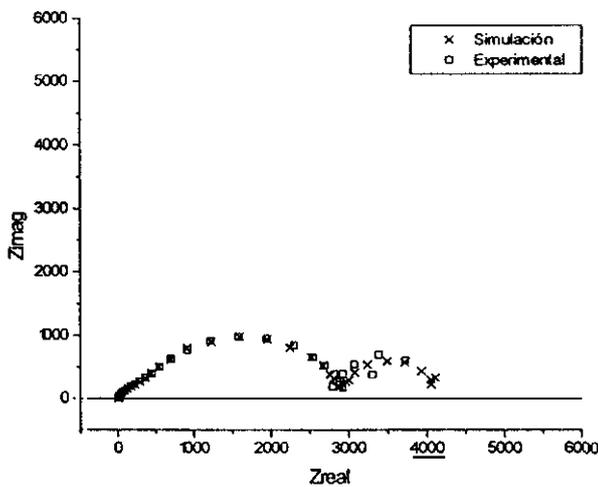


Figura 142: donde:

- C = capacidad de la película de óxido protectora;
- Rpo = resistencia de los poros;
- Cdl = capacidad de la intercara metal/electrolito;
- Rt = resistencia de polarización del metal desnudo.

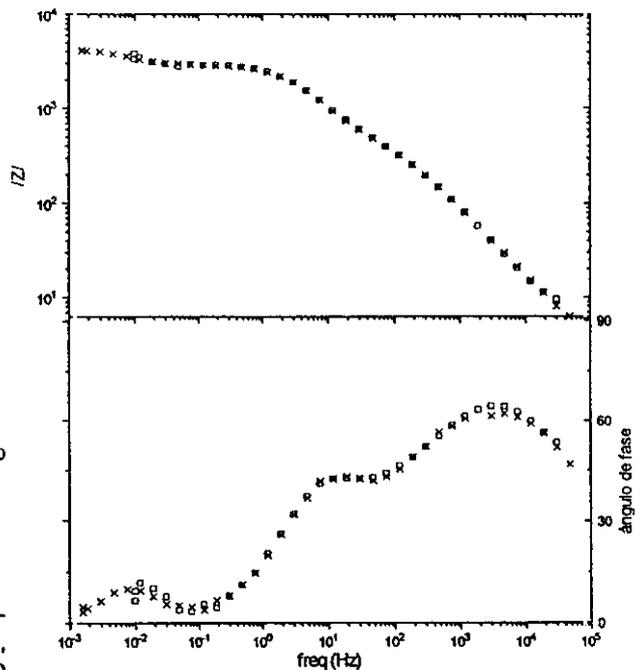
Este tipo de circuito permite describir un proceso con dos constantes de tiempo <sup>142, 163</sup> claramente definidas y ha sido muy utilizado en el estudio de sistemas con recubrimientos defectuosos <sup>109, 150-152, 164, 165</sup>.

Como se ha dicho en varias ocasiones, la película de óxido que recubre al aluminio y sus aleaciones es estable y no se disuelve en un pH neutro. Esto permite suponer que su comportamiento pueda ser simulado mediante el circuito equivalente de la figura anterior. La buena concordancia entre los datos experimentales y los obtenidos mediante la simulación para los períodos de ensayo correspondientes a las primeras horas queda reflejada en las figuras 143.



(a)

Figura 143a y b: Simulación correspondiente a las 4 h. de inmersión, donde  $R_s = 2.4 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C = 13 \cdot 10^{-6} (\text{F})$ ,  $n = 0.76$ ,  $R_{po} = 636 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_{dl} = 27 \cdot 10^{-6} (\text{F})$ ,  $n = 0.82$ ,  $R_t = 2316 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_a = 1.95 \cdot 10^{-2} (\text{F})$ ,  $n = 1$ ,  $R_a = 1184 (\Omega \text{ cm}^2)$ .



(b)

Con el tiempo, el ataque progresa y se extiende por los bordes de grano, aumentando la falta de homogeneidad superficial y creando caminos muy ramificados y tortuosos. En su interior, se depositan productos de corrosión que obstaculizan la salida de los iones  $Al^{3+}$  hacia el exterior y el acceso de oxígeno, originando un proceso bajo control por difusión. Este comportamiento se manifiesta en el espectro de impedancia en el rango de las altas frecuencias. Se describe mediante un circuito equivalente con un elemento de fase constante que posee un valor de  $n$  menor que la unidad y mayor que el asociado a la impedancia de Warburg ( $n = 0.5$ ) propia de los procesos de difusión<sup>166</sup>.

Además, el origen del arco capacitivo de las bajas frecuencias parece estar relacionado con la existencia de iones adsorbidos, que provocan la aparición de una constante de tiempo adicional.

El circuito equivalente que describe el comportamiento total del sistema es básicamente el mismo que el utilizado para simular la respuesta del sistema en las primeras horas de inmersión, al que se añade otro circuito  $RaCa$  en paralelo con el anterior, que nos da cuenta de la contribución de los iones adsorbidos a la impedancia total de la célula de corrosión. Este circuito queda de la forma que se indica en la figura 144.

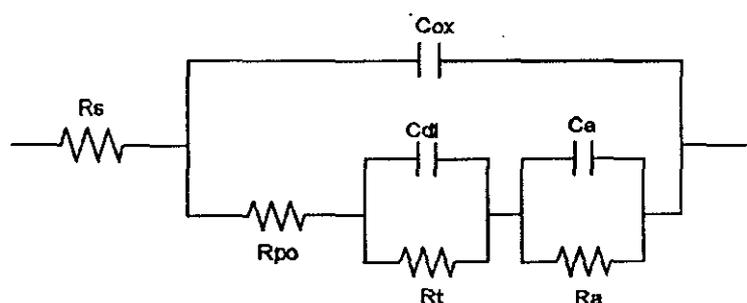
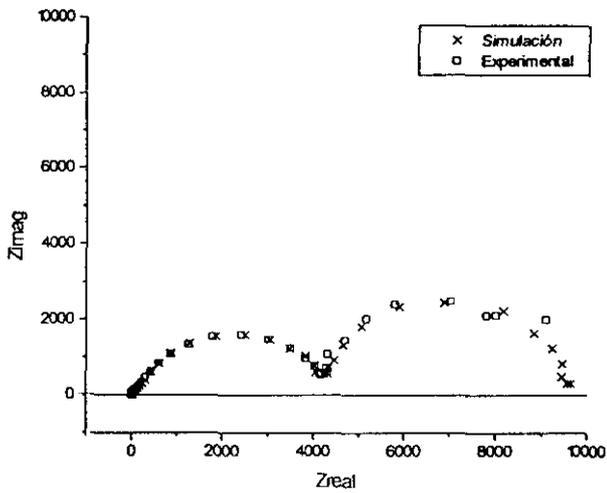


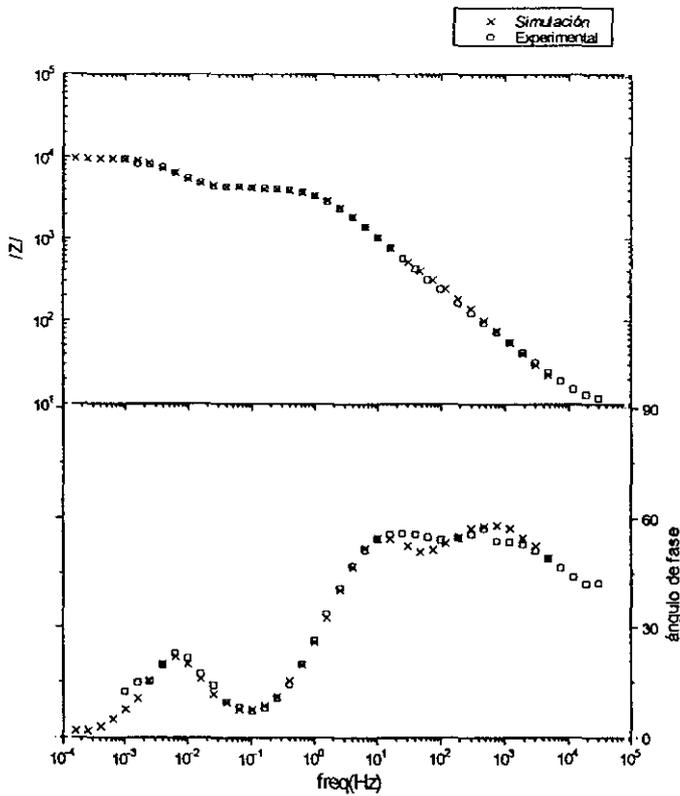
Figura 144: En donde cada uno de los elementos representa:

- $R_s$  = Resistencia del electrolito;
- $C_{ox}$  = capacidad de la película de óxido superficial;
- $R_{po}$  = Resistencia en los poros;
- $C_{dl}$  = Capacidad de la doble capa;
- $R_t$  = Resistencia de transferencia de carga;
- $C_a$  = Capacidad de las especies adsorbidas;
- $R_a$  = Resistencia de las especies adsorbidas.

En las figuras 145, 146 y 147 se aprecia la buena correspondencia que existe entre los resultados experimentales y los simulados para períodos de inmersión de 48, 72, y 96 horas, obtenidos con dicho circuito, junto con los valores de cada uno de los elementos.

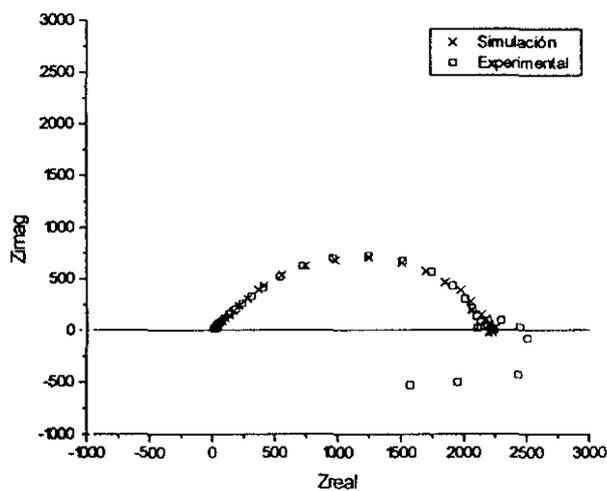


(a)

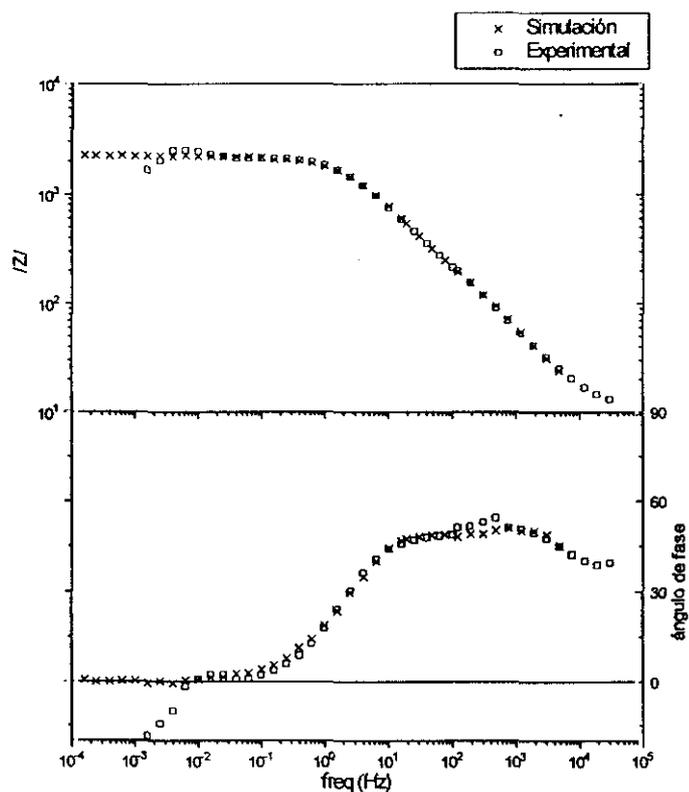


(b)

Figura 145a y b: Simulación correspondiente a las 48 h., donde  $R_s = 7.32 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_{ox} = 2.39 \cdot 10^{-5} (F)$ ,  $n = 0.75$ ,  $R_{po} = 8.12 \cdot 10^2 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_{dl} = 1.09 \cdot 10^{-5} (F)$ ,  $n = 0.94$ ,  $R_t = 3.5 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_a = 7.61 \cdot 10^{-3} (F)$ ,  $n = 1$ ,  $R_a = 5.11 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ .

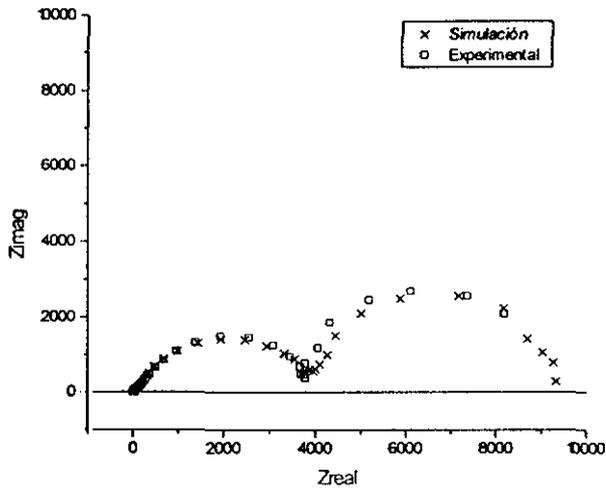


(a)

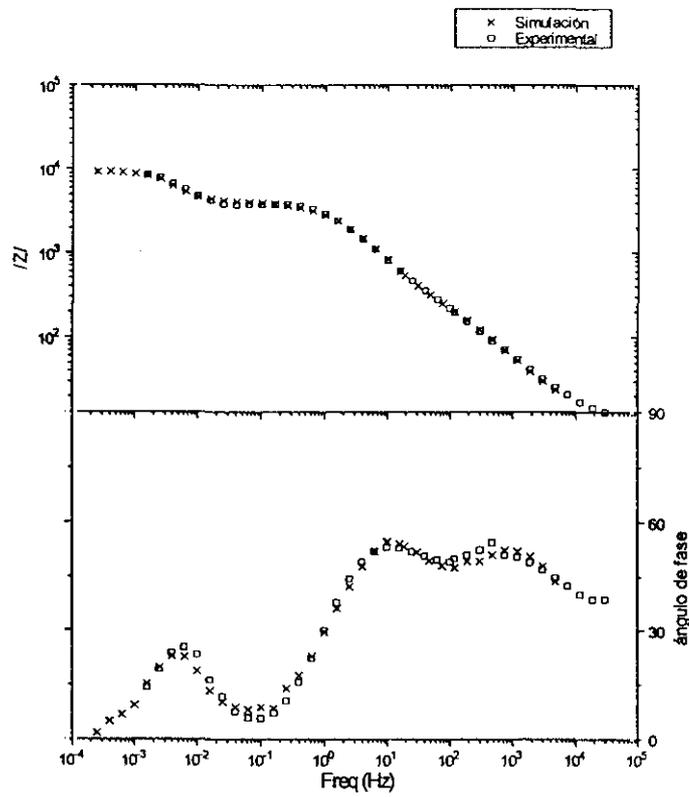


(b)

Figura 146 a y b: Simulación correspondiente a las 72 h., donde  $R_s = 8.32 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_{ox} = 2.61 \cdot 10^{-5} (\text{F})$ ,  $n = 0.73$ ,  $R_{po} = 3.04 \cdot 10^2 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_{dl} = 3.33 \cdot 10^{-5} (\text{F})$ ,  $n = 0.74$ ,  $R_t = 1.911 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$



(a)



(b)  
 Figuras 147 a y b: Simulación correspondiente a las 96 h., donde  $R_s = 8.46 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_{ox} = 3.25 \cdot 10^{-5} (\text{F})$ ,  $n = 0.71$ ,  $R_{po} = 4.96 \cdot 10^2 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_{dl} = 1.65 \cdot 10^{-5} (\text{F})$ ,  $n = 0.88$ ,  $R_t = 3.6 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_a = 1.005 \cdot 10^{-2} (\text{F})$ ,  $n = 1$ ,  $R_a = 5.19 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ .

De todo lo anterior, parece confirmarse que el proceso de corrosión ocurre de la forma siguiente: en las primeras horas, la respuesta del sistema es consecuencia de la ruptura de la película de óxido, que origina la aparición de los dos arcos solapados en las frecuencias altas-medias. Dado que el ataque se produce como consecuencia de la adsorción de iones  $\text{Cl}^-$  en la película de óxido y en sus zonas defectuosas, impidiendo la reparación de la misma, esta adsorción queda reflejada por la aparición de un arco inductivo en frecuencias bajas. Por tanto, al principio, el proceso de corrosión se encuentra controlado por un mecanismo de transferencia de carga que tiene lugar a través de los defectos de la película de óxido. Una vez que el ataque ha comenzado, éste se extiende de forma intergranular penetrando cada vez más en el interior del metal, creando caminos de morfología muy tortuosa que obstaculizan el libre acceso de las especies hasta el fondo de la picadura, puesto que los productos de corrosión acumulados en el interior de las mismas bloquean su paso provocando una respuesta típica de un proceso bajo control por difusión.

#### 4.4.- ENSAYOS EN SOLUCIÓN NaCl 0.06 M

Se trata de una solución bastante menos agresiva que las utilizadas hasta ahora, con una concentración de iones Cl<sup>-</sup> menor y con pH neutro, lo que provoca un proceso de corrosión más lento.

En la micrografía de la figura 148 se aprecia la sección transversal de la probeta tras 100 h. de inmersión en NaCl, en la que sólo se aprecia un ataque intergranular muy ligero que alcanza una profundidad aproximada de 10 µm.

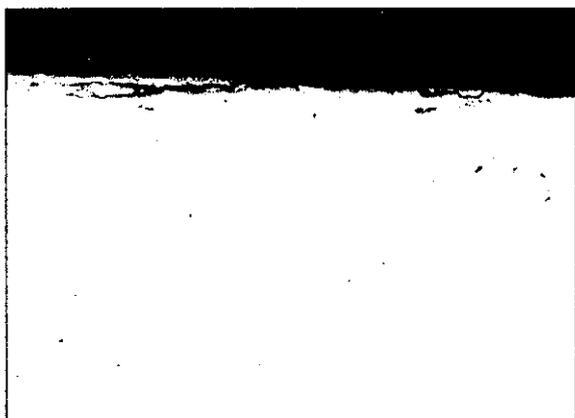


Figura 148: x 350. Aspecto tras 100 h. de inmersión. Se observa un ligero ataque intergranular.

Como se observaba en el diagrama de Pourbaix, la capa de óxido es estable en agua en este valor de pH, y aunque la presencia de cloruros en el medio altera su estabilidad, la menor concentración de éstos proporciona una mayor protección de la capa de óxido en comparación con las soluciones anteriores<sup>158</sup>.

La curva de polarización en este medio presenta un tramo de pasividad que, aunque no es completamente vertical, tiene un valor medio de densidad de corriente del orden de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, confirmando que el proceso de corrosión está teniendo lugar muy lentamente —figura 149—.

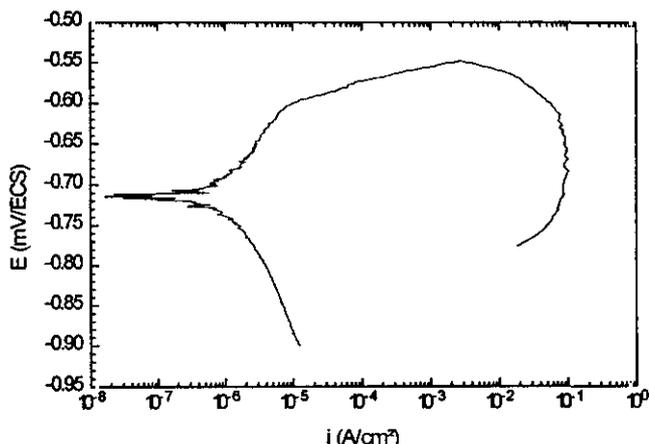
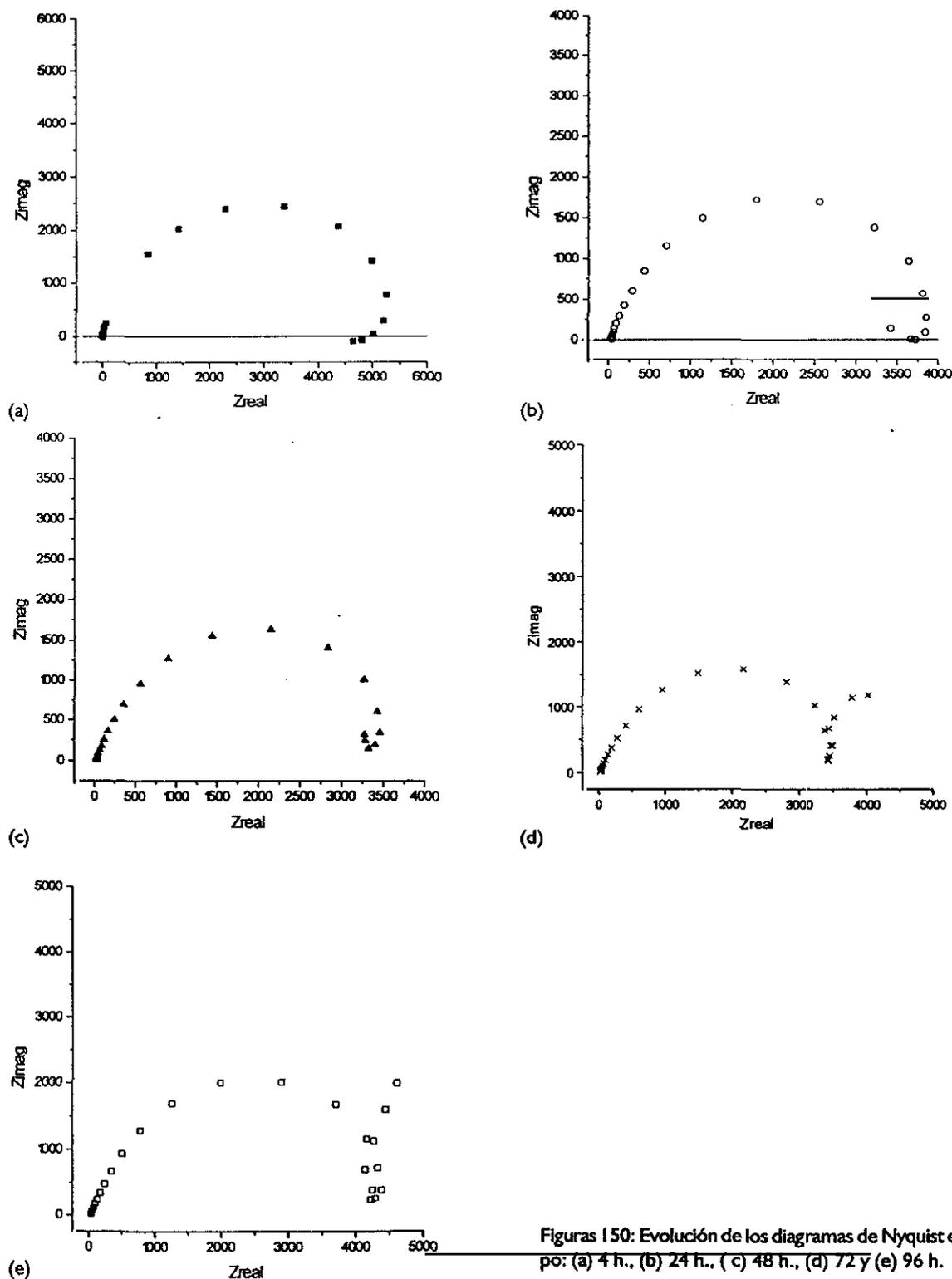


Figura 149: Curva de polarización en NaCl 0.06M, velocidad 12 mV/min.

El estudio realizado mediante la técnica de impedancia muestra pocas variaciones en los diagramas para las medidas realizadas durante el período de 96 horas. Esto es una consecuencia directa de la menor velocidad a la que el proceso de corrosión está teniendo lugar. En las figuras 150 y 151 se aprecia la evolución de los diagramas de Nyquist y de los de Bode.



Figuras 150: Evolución de los diagramas de Nyquist en el tiempo: (a) 4 h., (b) 24 h., (c) 48 h., (d) 72 y (e) 96 h.

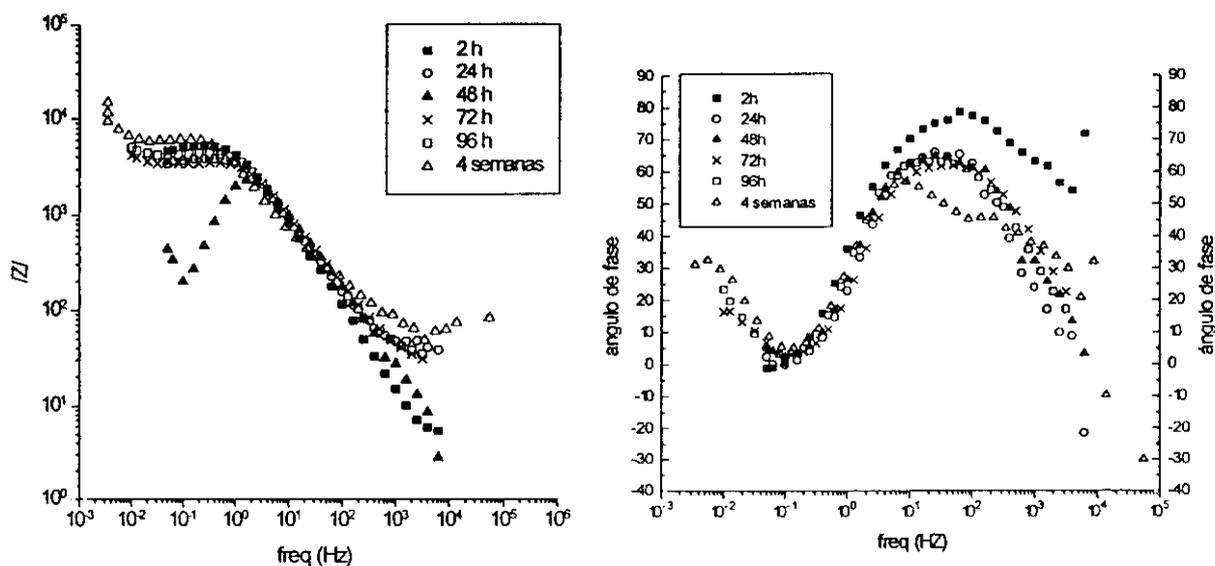


Figura 151: Evolución del espectro de impedancia con el tiempo en la representación de Bode.

En dichas figuras se observa que el Nyquist está constituido por un primer semicírculo capacitivo que se encuentra ligeramente deprimido, seguido a frecuencias intermedias-bajas de un arco inductivo, que con el transcurso del tiempo se convierte en un rizo, que da paso a un último semicírculo capacitivo en períodos de inmersión más largos.

La depresión del arco capacitivo de las altas frecuencias se mantiene constante durante las 96 horas del ensayo. Dado que la baja agresividad de este medio no provoca la aparición de grandes picaduras que puedan aumentar la falta de homogeneidad superficial, parece lógico pensar que dicha depresión sea consecuencia de la propia irregularidad superficial producida por su microestructura. Cabot y col.<sup>167, 168</sup> observaron que en una aleación de Al-Zn-Mg la influencia que el tratamiento térmico de una aleación de Al-Zn-Mg tiene en la respuesta de la impedancia. Observando que la depresión de los semicírculos capacitivos de altas frecuencias está relacionada con el tamaño del precipitado  $MgZn_{2,y}$  que cuanto menor es su tamaño, menor es la depresión del mismo, dependiendo del tratamiento aplicado al material. También afirmaron que, en las aleaciones fabricadas mediante un temple y envejecimiento, la depresión del arco capacitivo del diagrama de Nyquist podría ser considerada como dos semicírculos solapados. El primero correspondería a la película de la matriz de aluminio y, el segundo, a compuestos producidos por la oxidación de los precipitados. Un resultado similar ha sido descrito por De Witt<sup>161</sup>, quien asocia ambas constantes de tiempo a la película de óxido y a las reacciones de transferencia de carga en la intercara óxido/solución.

La respuesta inductiva de las frecuencias intermedias es atribuida a la existencia de especies adsorbidas. Cuanto más pronunciado es este comportamiento, más fuertemente adsorbida está la especie. Sin embargo, dicho arco se convierte muy rápidamente en un rizo de transición hacia el semicírculo capacitivo de las más bajas frecuencias, lo que probablemente sea debido a que los cloruros adsorbidos intervienen en la reacción de disolución del aluminio, como indican Bessone y col. <sup>169</sup> y Brett y col. <sup>160</sup> para el caso del aluminio puro. En estos trabajos se relaciona el estado de actividad del sistema con la forma del diagrama de impedancia, concluyendo que el diagrama de Nyquist descrito por dos semicírculos capacitivos unidos por un rizo inductivo, está asociado a la existencia de tramos de pasividad en la curva de polarización. Brett trató de explicar el mecanismo de corrosión que estaba teniendo lugar, indicando que el ataque al metal no sólo tiene lugar a través de los defectos presentes en la película de óxido, sino también a través de ella por un proceso de transferencia de carga, resultado de la migración iónica <sup>170</sup>. En la intercara metal/óxido la concentración de vacantes de oxígeno es mayor que en la intercara óxido/solución, donde la concentración de vacantes de iones metálicos es mayor que en la intercara más interna — figura 152—. Ésto crea un gradiente de concentración de vacantes que promueve el crecimiento de la película de óxido en la intercara metal/óxido y la disolución del metal en la intercara óxido/solución de naturaleza más porosa.

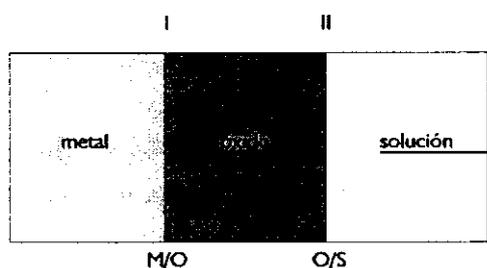
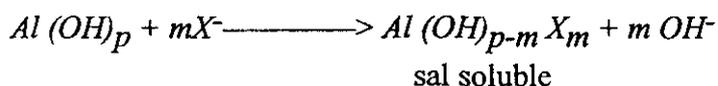


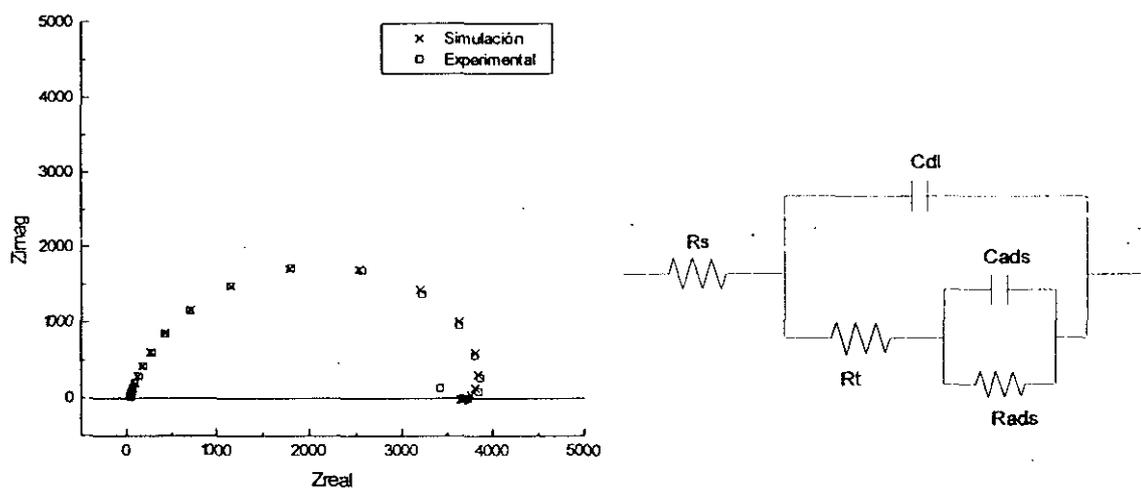
Figura 152

Una vez que los iones metálicos alcanzan la intercara más externa reaccionan con el medio y con los iones agresivos  $Cl^-$ , formando sales solubles que favorecen la disolución del aluminio según la reacción:

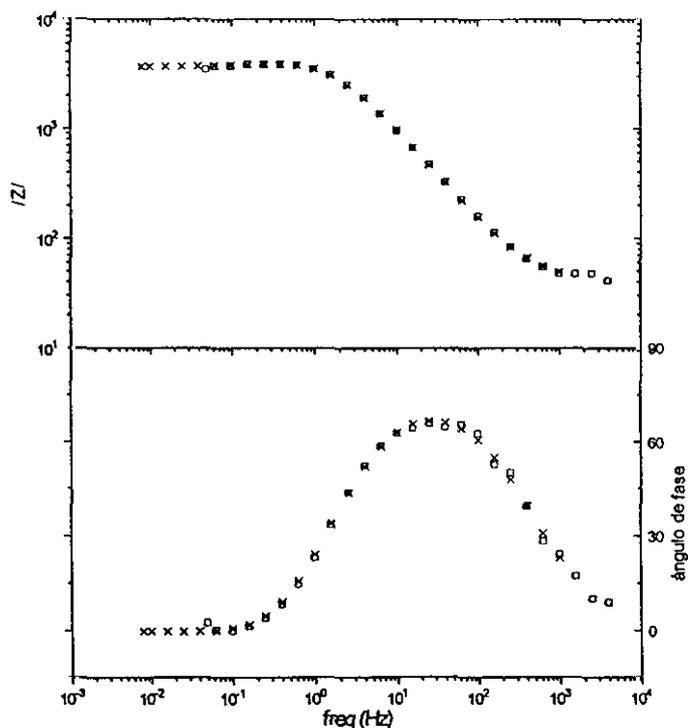


En un principio, se pensó en la posibilidad de que los iones  $Cl^-$  se difundieran a través de la capa de óxido y alcanzaran la intercara metal/óxido, atacando al metal. Estudios más recientes han mostrado que el cloruro no penetra en la película de óxido, sino que se quimiadsorbe sobre la superficie, e interviene ayudando a la disolución mediante la formación de estos compuestos

intermedios<sup>171</sup>. Esto se denomina «proceso de disolución multiescalonada» por la formación de un complejo intermedio muy soluble —hidroxocloruro de aluminio—, que facilita el paso de los iones aluminio a la solución. El proceso de migración iónica se manifiesta en el espectro de impedancia mediante un semicírculo capacitivo en las frecuencias altas, que puede ser simulado mediante un circuito *RC* sencillo. Mientras, el arco inductivo asociado a los procesos de relajación superficial ocasionados por la presencia de la especie intermedia se modela mediante un circuito *RaCa* en paralelo con el anterior, que adquiere valores de capacidad y resistencia negativos y proporciona una buena correlación entre los resultados experimentales y los simulados —como se aprecia en las figuras: a153, a154 y a 155 para los diferentes períodos—.



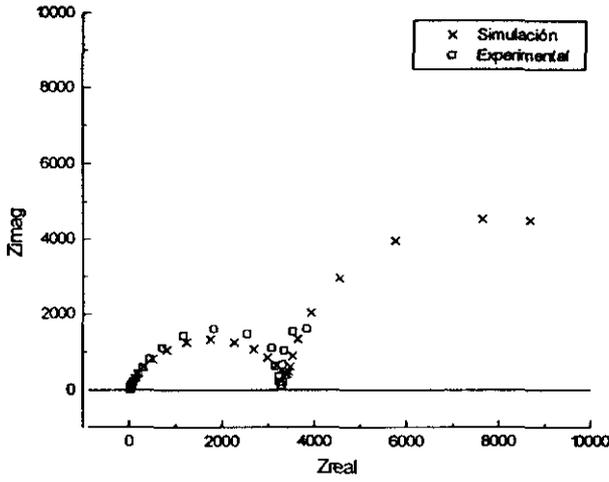
(a)



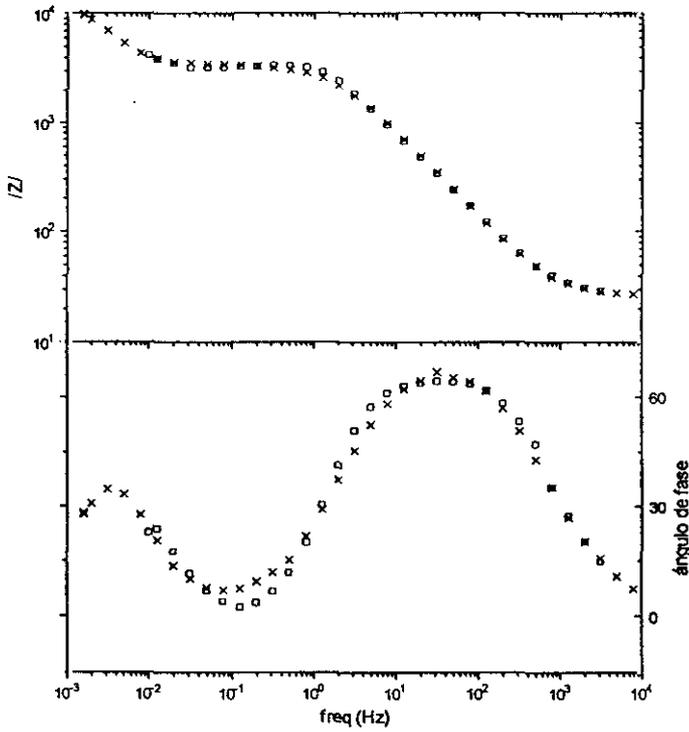
(b)

Figura 153 a y b: Simulación correspondiente a las 24 h. de inmersión, donde:

- $R_s = 4.08 \cdot 10^1 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,
- $C_{dl} = 2.86 \cdot 10^{-5} (F)$ ,  $n = 0.85$ ,
- $R_t = 4.60 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,
- $C_a = -4.69 \cdot 10^{-4} (F)$ ,  $n = 0.75$ ,
- $R_a = -1.065 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ .

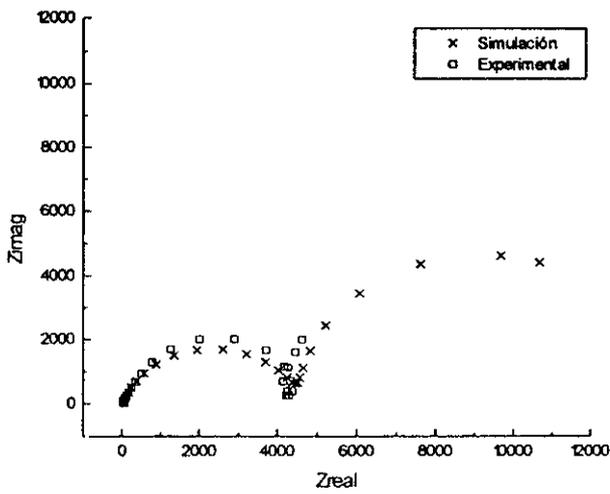


(a)

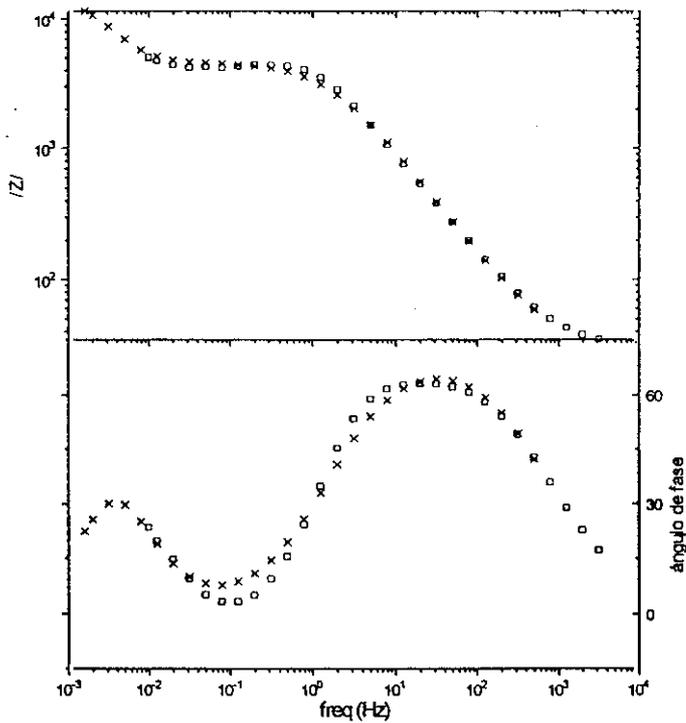


(b)

Figura 154a y b: Simulación correspondiente a las 48 h. de inmersión, donde  $R_s = 2.60 \cdot 10^1 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $Cdl = 3.49 \cdot 10^{-5} (F)$ ,  $n = 0.83$ ,  $R_t = 3.48 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $Ca = 9.44 \cdot 10^{-3} (F)$ ,  $n = 1$ ,  $Ra = 9.07 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ .



(a)



(b)

Figura 155 a y b: Simulación correspondiente a las 96 h. de inmersión, donde  $R_s = 3.14 \cdot 10^1 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_{dl} = 3.46 \cdot 10^{-5} (\text{F})$ ,  $n = 0.81$ ,  $R_t = 4.61 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ ,  $C_a = 7.72 \cdot 10^{-3} (\text{F})$ ,  $n = 1$ ,  $R_a = 9.23 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm}^2)$ .

Durante los momentos iniciales (de 2h y 24 horas) el proceso de corrosión está bajo control de activación, como indican los bajos valores de resistencia obtenidos (del orden de  $5000 \Omega \text{ cm}^2$ ) y una capacidad cuyo valor es el de la doble capa electroquímica ( $20 \mu\text{F}$ ). A partir de las 48 horas de inmersión, el diagrama de Nyquist muestra la aparición del rizo que da paso a un segundo semicírculo de naturaleza capacitiva. Con tiempos de inmersión aún mayores, se resuelve con mayor claridad y no se cierra sobre el eje real de la impedancia, determinando unos valores de capacidad altos ( $300 \mu\text{F}$ ), o incluso mayores, y valores de  $Rt$  del orden de  $14000 \Omega \text{ cm}^2$  —figura 156—.

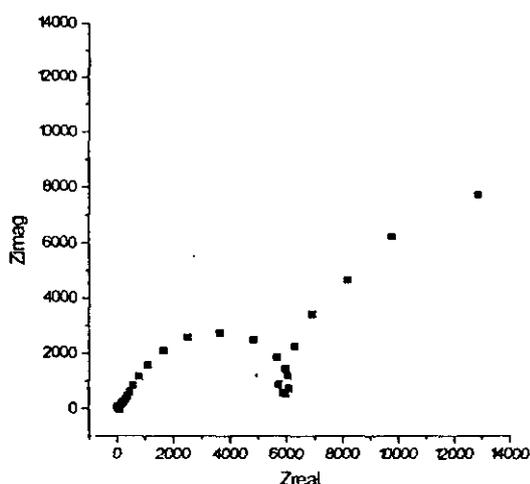


Figura 156: El diagrama de Nyquist después de 4 semanas de inmersión resuelve con mayor claridad el semicírculo de las bajas frecuencias.

El origen de este último semicírculo no está claro. Si el aluminio estuviera realmente pasivo, este segundo arco capacitivo tendría un radio infinito con una resistencia de polarización muy grande. Sin embargo, como indica la curva de polarización, la aleación no está realmente pasiva en medios que contienen cloruros, y aunque su velocidad de corrosión no sea muy grande, ésta se corroe de forma continua. No parece lógico pensar que dicho arco esté asociado a un estado de pasividad real. Varios procesos pueden ser los causantes de la aparición de una constante de tiempo adicional <sup>161</sup>, como una pequeña caída de potencial en la intercara metal/óxido que produce la aparición de un semicírculo de diámetro muy grande, o la adsorción de aniones procedentes del electrolito. Por último, la aparición de valores tan altos para la capacidad también podría explicarse contemplándola como una pseudocapacidad, que aparece provocada por una intercara óxido/electrolito de naturaleza reflectiva, que puede actuar como un electrolito sólido en el que la difusión ocurre en un tiempo finito, y que se pone de manifiesto cuando se produce un cambio de estequiometría inducida por la señal de corriente alterna <sup>172</sup>.



**CAPÍTULO V**  
**CONCLUSIONES**



1.— La técnica de SSR es apropiada para caracterizar el comportamiento frente a la CBT de una aleación de Aluminio-Litio 8090 fabricada en forma de planchas, en una solución de  $\text{NaCl} + 0.3\% \text{H}_2\text{O}_2$ . La velocidad de deformación en la que se manifiesta la CBT es de  $10^{-7} \text{s}^{-1}$ .

2.— Un aumento de  $20^\circ \text{C}$  de la temperatura de ensayo produce un ligero aumento de la susceptibilidad a la CBT y conduce a pérdidas mayores de la ductilidad que a temperatura ambiente.

3.— Se trata de un proceso de CBT de naturaleza intergranular, y se confirma el mecanismo de disolución anódica como el responsable del proceso de CBT en la aleación 8090.

4.— El mecanismo de movilidad superficial descrito por Galvele no permite predecir el comportamiento frente a la CBT de una aleación de Al-Li 8090 en la que la tensión se aplica en la dirección transversal larga (*LT*), en la que se promueve el crecimiento de la grieta según la dirección transversal corta (*ST*).

5.— La técnica de la impedancia permite detectar la aparición del ataque localizado de la aleación 8090 en medios muy agresivos —EXCO, INCO— a través de las variaciones de aspecto de los diagramas de Nyquist y las representaciones de Bode. Estas desviaciones del comportamiento ideal descrito por Randles son características del tipo de ataque sufrido por la aleación en cada uno de los medios.

6.— En la solución EXCO, los espectros de impedancia correspondientes a las primeras 48 horas de inmersión están constituido por una única constante de tiempo, que indica que el proceso de corrosión está bajo control de activación. En este intervalo de tiempo, el ataque se extiende por debajo de la superficie abarcando grandes extensiones, y apenas existe delaminación. La respuesta de la impedancia proviene principalmente de la parte plana del electrodo de trabajo. Únicamente la depresión del arco capacitivo y el estrechamiento del máximo del ángulo de fase indican que el material está siendo atacado.

En períodos de tiempo más largos, el diagrama de impedancia revela la existencia de dos constantes de tiempo. Esta respuesta es consecuencia de la gran cantidad de granos superficiales desprendidos, que hace que la parte plana del electrodo de trabajo sea muy pequeña comparada con la parte atacada. De ésta manera, la respuesta total de la impedancia esta constituida por la contribución de la superficie plana y de la procedente de las picaduras.

7.— En la solución INCO, el ataque progresa de forma diferente, y las variaciones manifestadas en el espectro de impedancia son también distintas.

Hasta las 48 horas de inmersión, en las diferentes representaciones de la impedancia, se aprecia la existencia de dos constantes de tiempo en el rango de las altas frecuencias, que se solapan. Éstas revelan con mayor dificultad cuando el período de inmersión aumenta. Esta respuesta del sistema es debida a la ruptura de la película de óxido que protege al aluminio y al ataque del metal.

En tiempos mayores, la constante de tiempo de las altas frecuencias, se desdibuja para dar paso a un tramo de aspecto rectilíneo, propio de electrodos porosos bajo control de activación. Indica que, una vez que el ataque se ha iniciado, avanza por las fronteras de grano, creando caminos muy tortuosos que impiden el acceso de las especies hacia el fondo de la picadura y obstaculizando la salida de los iones  $Al^{3+}$  al exterior.

La aparición de un rizo en las frecuencias intermedias-bajas y su posterior transformación a un último arco capacitivo está relacionada con la presencia de especies adsorbidas  $—Cl^-$ , principalmente— que participan en el proceso de corrosión del aluminio, formando un complejo intermedio que facilita el acceso de los iones  $Al^{3+}$  a la solución.

8.— En la solución NaCl, las variaciones del espectro de impedancia no son tan acusadas como en las soluciones anteriores. La velocidad de corrosión tan lenta a la que tiene lugar el ataque es consecuencia de la baja concentración de iones cloruro del medio. Ésto indica que se trata de un medio de menor agresividad respecto de los anteriores. Durante el período total de inmersión 96 horas, el diagrama de Nyquist está constituido por único arco capacitivo que a bajas frecuencias da paso a otro inductivo y que, sólo en períodos de inmersión mucho mayores —4 semanas— deja ver una constante de tiempo adicional.

Esta respuesta del electrodo de trabajo está asociada a un proceso de corrosión bajo control de activación, que tiene lugar no sólo a través de los defectos de la capa de alúmina sino también a través de la película de óxido, acompañado de la adsorción de los iones de la solución como indica el semicírculo inductivo.

**BIBLIOGRAFÍA**

**CAPÍTULO VI**



- 1.— V. BELLO, E. DI RUSSO, «Proceedings of Materials Development in Rail, Tire, Wing, Hull transportation». Genova, Italia, 22-24 Septiembre de (1992), p.p. 1.11- 1.29.
- 2.— U. RIECK, J. BOLZ AND D. MÜLLER-WIESNER. *Int. J. of Materials and Product Technology*, Vol. 10, n°. 3-6 (1995) pp. 303-315.
- 3.— Proceedings 3rd International Aluminium-Lithium Conference. C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris, C. J. Peel. The Institute of Metals of London (1986), pp. 15-21.
- 4.— J. T. STALEY, D. J. LEDGE, *Journal de Physique IV. Coloquio C7, suplemento del Journal de Physique III*, Vol. 3 (Nov. 1993), pp. 179-196.
- 5.— J. J. DELUCCIA. 12<sup>th</sup> International Corrosion Congress. Vol. 5A, NACE (1993), pp. 3099-3108.
- 6.— C. J. E. SMITH, D. L. BARLETT, J. A. GRAY. 79<sup>th</sup> Meeting of the AGARD Structures and Materials Panel. AGARD CP-565 (Enero 1995) pp. 1-1 a 1-9.
- 7.— C. E. J. SMITH, J. A. GRAY, L. SCHRA, J. A. BOOGERS, R. BRAUN, H. BUHL, G. VAESSEN. 67<sup>th</sup>. Meeting of the Structures and Materials Panel. AGARD CP-444 (Octubre 1988), pp. 7-1 a 7-19.
- 8.— *Metals Handbook*. 10<sup>th</sup> Edition ASM International, Vol. 2, «Properties and Selection: Non-ferrous alloys and Special-Purpose Materials» (1990), pp. 15-28.
- 9.— Z. SKLARSKA, SMIALOUSKA. «Pitting Corrosion of Metals». Nace (1986).
- 10.— «The Corrosion of Light Metals». H. P. Godard, W. B. Jepson, H. R. Bothwell & R. L. Kane. John Wiley & Sons Inc N.Y. (1967).
- 11.— E. DELTOMBE, C. VANLEUGENHAGHE AND M. POURBAIX. Aluminium (1) pp. 168-176, en «Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions», Aut: M. Pourbaix. Ed. Pergamon-Press (1966).
- 12.— A. CONDE, J. DE DAMBORENEA. Corrosion Science. En prensa.
- 13.— W. A. BELL, H. S. CAMPBELL. *J. Inst. Met.*, 89, 464, (1960-61) citado en «The Corrosion of Light Metals». H. P. Godard, W. B. Jepson, H. R. Bothwell & R. L. Kane. John Wiley & Sons Inc N.Y. (1967), pp. 70-73.
- 14.— T. S. SRIVATSAN, E. J. LAVERNIA. *Journal of Materials Science letters*, 9 (1990), pp. 888-891.
- 15.— S. FOX, H. M. FLOWER, D. S. MC DARMAID. Proceedings 3rd International Aluminium-Lithium Conference. Ed. C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris, C. J. Peel. The Institute of Metals of London (1986), pp. 263-272.
- 16.— A. CONDE, J. DE DAMBORENEA. *Journal of Materials Science*. En prensa.
- 17.— U. RAMAMURTY, A. BANDYOPADHYAY, E. S. DWARAKADASA. *Journal of Materials Science*, 28, (1993), pp. 6340-6346.
- 18.— J. M. PAPAIZIAN, R. L. SCHULTE, P. N. ADLER. *Metallurgical Transactions A*, Vol. 17A (Abril 1986), pp. 635-643.
- 19.— M. S. UYAVAR, E. S. DWARAKADASA. *Journal of Materials Science Letters*, 11 (1992), pp. 490-492.

- 20.— S. FOX, H. M. FLOWER, D. S. MC DARMAID. *Scripta Metallurgica*, Vol. 20 (1986), pp. 71-74.
- 21.— M. AHMAD. *Metallurgical Transactions A*, vol. 18A (1987), pp. 681-689.
- 22.— J. A. WERT, A. B. WARD. *Scripta Metallurgica*. Vol. 19 (1985), pp. 367-370.
- 23.— I. NOBIKOV. «Theory of heat treatment of metals». Editorial Mir (1978).
- 24.— P. STAINFORT, B. DUBOST. *Proceedings 4th International aluminium-lithium Conference*. Ed. G. Champier, B. Dubost, D. Miannay, L. Sabetay. Les editions de physique, Paris (1987), pp. C3-407-C3-414.
- 25.— W. A. CASSADA, G. J. SHIFLET, E. A. STARKE. Jr. *Proceedings 4th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed. G. Champier, B. Dubost, D. Miannay, L. Sabetay. Les editions de physique, Paris (1987), pp. C3-397-C3-406.
- 26.— Norma UNE 38-002-91. «Definición y designación del estado de tratamiento de las aleaciones ligeras».
- 27.— P. MEYER, B. DUBOST. *Proceedings 3rd Aluminium-Lithium Conference*. Ed. C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris, C. J. Peel. The Institute of Metals of London (1986), pp. 37-46.
- 28.— E. J. LAVERNIA, N. J. GRANT. *Journal Materials Science*, Vol. 22, (1987), pp. 1, 521.
- 29.— XIA XIAOXIN, J.W. MARTIN. *Proceedings 4th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed. G. Champier, B. Dubost, D. Miannay, L. Sabetay, Les editions de physique, Paris, (1987), pp. C3-433-C3-437.
- 30.— B. L. OU, G. ITOH, M. KANNO. *Proceedings 5th Aluminium-Lithium Conference*. Ed. T. H. Sanders Jr., E. A. Starke Jr. (1989), pp. 721-730.
- 31.— M. H. HOSTEN, VASUDEVAN, P. R. HOWELL. *Pub. Inst. of Metals of London* (1986), pp. 483.
- 32.— W. S. MILLER, J. WHITE, D. J. LLOYD. In *Aluminum alloys. Their Physical and Mechanical properties* Pro. Int. Conf. At Charltsville VA. Ed. E. A. Starke and T. H. Sanders, Vol. 3, pp. 1799.
- 33.— F. W. GAYLE. *Proceedings 4th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed. G. Champier, B. Dubost, D. Miannay, L. Sabetay. Les editions de physique, Paris (1987), pp. C3.481-C3.488.
- 34.— W. A. CASSADA, G. J. SHIFLET, E. A. STARKE. *Scripta Metallurgia*, Vol. 20 (1986), pp. 751-756.
- 35.— G. LAPASSET, A. LOISEAU. *Proceedings 4th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed. G. Champier, B. Dubost, D. Miannay, L. Sabetay. Les editions de physique, Paris (1987), pp. C3-489-C3-496.
- 36.— J. WHITE, W. S. MILLER. *Proceedings 4th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed. G. Champier, B. Dubost, D. Miannay, L. Sabetay. Les editions de physique, Paris (1987), pp. C3-425-C3-432.
- 37.— J. P. MORAN, E. A. STARKE, JR., G. E. STONER, G. L. CAHEN, JR. *Corrosion*, 43 (1987), pp. 374-382.

- 
- 38.— R. G. BUCHHEIT, G. E. STONER. *Proceedings 5th Aluminium-Lithium Conference*. Ed. T. H. Sanders Jr., E. A. Starke Jr. (1989), pp. 1347-1358.
- 39.— D. WIESER, W. HUPPETZ. *Proceedings 6th Aluminium-Lithium Conference*. Ed. M. Peters, P. J. Winkler (1991), pp. 685-689.
- 40.— S. J. HARRIS, B. NOBLE, K. DINSDALE. *Proceedings 4th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed. G. Champier, B. Dubost, D. Miannay, L. Sabetay. Les editions de physique, Paris (1987), pp. C3-415-C3-423.
- 41.— *Metals Handbook*, 10th Edition, ASM International, vol. 4, «Heat treating», (1990), pp. 841-879.
- 42.— A. GRAY, N. J. H. HOLROYD, J. WHITE. *Proceedings 5th Aluminium-Lithium Conference*. Ed. T. H. Sanders Jr., E. A. Starke Jr. (1989), pp. 1175-1186.
- 43.— BYRON A. DAVIS. 67th Meeting of the Structures and Materials Panel. AGARD-444 (October, 1988), pp. 20-1 a 20-5.
- 44.— A. K. HARDY, J.W. SILCOCK. *J. Inst. Met*, 1955-1956, Vol. 84. pp. 423.-439.
- 45.— Y. L. Liu, Z. Q. Hu, Y. Zhang, C. X. Shi. *Metallurgical Transactions B*, Vol 24B» (October, 1993), pp. 857-865.
- 46.— J. J. HREN, G. THOMAS. *Trans. TMS-AIME* 227 (1963), pp. 308.
- 47.— J. WHITE, W. S. MILLER, I. G. PALMER, R. DAVIS, T. S. SAINI. *Proceedings 3rd Aluminium-Lithium Conference*. Editores: C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris, C. J. Peel. The Institute of Metals (1986), pp. 530-538.
- 48.— R. F. ASHTON, D. S. THOMPSON, E. A. STARKE JR F. S. LIN. *Proceedings 3rd Aluminium-Lithium Conference*. Editores: C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris, C. J. Peel. The Institute of Metals (1986), pp. 66-77.
- 49.— I. G. PALMER, W. S. MILLER, D. J. LLOYD, M. J. BULL. *Proceedings 3rd Aluminium-Lithium Conference*. Editores: C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris, C. J. Peel. The Institute of Metals (1986), pp. 565-574.
- 50.— T. H. SANDERS, JR., P. W. NISKANEN. *Res. Mechanica letters* 1, (1981), pp. 363.
- 51.— R. G. Buchheit Jr., J. P. Moran, G. E. Stoner. *Corrosion* 46 (1990), pp. 610-617.
- 52.— C. KUMAI, J. KUSINSKI, G. THOMAS, T. M. DEVINE. *Corrosion* 45, (1989) pp. 294-302.
- 53.— K. T. VENKATESWARA RAO, R. O. RITCHIE. *MATER. Sci. Technol.* 5 (1989), pp. 882-897.
- 54.— P. NISKANEN, T. H. SANDERS, JR., J. G. RINKER M. MAREK. *Corrosión Science*, 22 (4) (1982) pp. 283-304.
- 55.— W. S. MILLER, A. J. CORNISH, A. P. TICHENER, D. A. BENNETT. *Proceedings 2nd Aluminium-Lithium Conference*. Editores: T. H. Sanders, Jr., E. A. Starke Jr. 1984. The Metallurgical Society of AIME. pp. 335.
- 56.— M. P. CHOWDAIAH, P. MARTIN JEBARAJ, S. C. SHARMA. *Seminar Proceedings: «Science of*
-

- Al-Li Alloys», 4-5 March 1989, Bangalore, pp. 213-216.
- 57.— W. N. GARRARD. *Corrosion*, 46 (1990), pp. 215-225.
- 58.— R. G. BUCHHEIT, J. P. MORAN, G. E. STONER. *Corrosion* Vol. 50, N° 2 (Feb. 1994), pp 120-130.
- 59.— J. G. RINKER, M. MAREK, T. H. SANDERS JR. *Proceedings 2nd Aluminium-Lithium Conference*. Ed. T. H. Sanders, Jr., E. A. Starke Jr. (1984). The Metallurgical Society of AIME, pp. 527.
- 60.— M. A. TOSTEN, A. K. VASUDEVAN, P. R. POWELL. *Metallurgical Transactions A*, 19, 1988, pp. 51-66.
- 61.— Z. Q. HU, Y. ZHANG, Y. L. LIU, Z. Y. ZHU. *Corrosion*, vol. 49, n° 6 (June 1993), pp. 491-498.
- 62.— M. AHMAD. *Material Science and Engineering* 125A (1990), pp. 1-14.
- 63.— J. D. JACKSON W. K. BOYD. «Stress corrosion Cracking of Aluminium Alloys». Defense Metals Information Center. Batelle Memorial Institute. Columbus, Ohio, 43201 (Febrero, 1965). DMIC Memorandum 202. Contract n°. AF33(615)-1121. Project, n°. 8975.
- 64.— R. W. STAEHLE. «The Theory of the Stress Corrosion Cracking». Ed. J. C. Scully, NATO (1971), pp. 223-288.
- 65.— T. D. BURLEIGH. *Corrosion*, Vol. 47, n°. 2, pp. 203-221.
- 66.— J. G. RINKER, M. MAREK, T. H. SANDERS. *Materials Science and Engineering*, 64, 2 (1984), pp. 203-221.
- 67.— J. B. LUMSDEN A. T. ALLEN. *Corrosion*, 44, 8 (1988), pp. 527-532.
- 68.— W. GRUHL. *Aluminium* 54 (1978), pp. 323-325.
- 69.— G. M. SCAMANS. *Metallurgical Transactions A*, 11A, 5 (1980), pp. 846-850.
- 70.— J. ALBRECHT, A. W. THOMPSON, I. M. BERSTEIN. *Metallurgical Transactions A*, 13A, 5 (1982), pp. 811-820.
- 71.— J. C. SCULLY. «The Theory of the Stress Corrosion Cracking». North Atlantic Treaty Organization (1971).
- 72.— J. R. GALVELE. *Corrosion Science*, Vol. 27, n° 1 (1987), pp. 1-33.
- 73.— J. R. GALVELE. «Nuevas tendencias. Corrosion en Metales», vol. I, CSIC (1991), pp. 139-153.
- 74.— T. HACK, U. KOCH. *Proceedings 6th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed. M. Peters, P.J. Winkler (1991), pp. 761-765.
- 75.— T. MAGNIN, R. CHIERAGATTI, M. REBIERE. *Proceedings 6th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed.: M. Peters, P.J. Winkler (1991), pp. 731-736.
- 76.— ASTM G-44, «Standard Recommended Practice for Alternate Immersion Stress Corrosion Testing in 3.5 % Sodium Chloride Solution» ASTM, Philadelphia, PA (1980).
- 77.— ASTM B-117, «Standard Method of Salt Sprayed (fog) Testing» ASTM Philadelphia, PA (1979).
- 78.— N. J. H. Holroyd, G. M. Scamans. «Environment-Sensitive Fracture: Evaluation and

- Comparison of Test methods» ASTM STP821, S. W. Dean, E. N. Pugh and G.M. Ugiansky. Ed. American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1984), pp. 202.
- 79.— R. Braun, *Werkstoffe und Korrosion* 44 (1993), pp. 73-82.
- 80.— «Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation». Editor: Robert Barboian. ASTM Manual Series: MNL 20 (1995).
- 81.— S. Feliu, M. Morcillo. «Corrosion y Protección de los metales en la atmosfera». Ed. Bellaterra S.A. (1982).
- 82.— M. Morcillo, S. Feliu. «Mapas de España de Corrosividad Atmosferica» (1993).
- 83.— S. B. Lyon, G. E. Thompson, J. B. Johnson. «New Methods for Corrosion Testing of aluminum Alloys». Ed. Agarwala, Ugiansky. ASTM, STP 1134 (1992), pp. 20-31.
- 84.— C. J. E. Smith, J.A. Gray, M.A.H. Hewins. *Corrosion Review*, Vol. 12, nº. 1 (1994), pp. 129-140.
- 85.— J. J. Thompson. «New Methods for Corrosion Testing of Aluminum Alloys». Ed. Agarwala, Ugiansky. ASTM, STP 1134 (1992), pp. 70-81.
- 86.— J. De Damborenea, A. Conde. *British Corrosion Journal*, Vol. 30, nº. 4 (1995), pp. 292-296.
- 87.— S. Lee, B. W. Lifka. «New Methods for Corrosion Testing of aluminum Alloys». Edit. Agarwala, Ugiansky. ASTM, STP 1134 (1992), pp. 1-19.
- 88.— «Test Method for Determining the susceptibility of Intergranular Corrosion of 5xxx Series Aluminum Alloys by Immersion in Sodium Chloride + Hydrogen Peroxide Solution». ASTM G-67.
- 89.— J. E. B. Randles: *Dis Faraday Soc.* 1 (1947), pp. 11-19.
- 90.— D. D. McDonald, M. C. H. McKubre en «*Electrochemical Corrosion Testing*». Ed. Mansfeld, Bertocci, ASTM. STP727 (1983), pp. 110-149.
- 91.— S. Feliu, V. Feliu. «Modelado e Identificación de los Procesos de Corrosión. Análisis de la Respuesta a Señales Eléctricas». Monografía nº. 380. Instituto Eduardo Torroja, C.S.I.C.
- 92.— D. C. Grahame. *J. Electrochim. Soc.* 99 (12) (1952) pp. 370C-385C.
- 93.— E. Warburg. *Ann. Physik.* 67 (3), 1899, pp. 493-499.
- 94.— A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemicals Methods. Fundamentals and Applications*. Ed. Wiley, N.Y. (1980), pp. 316-369.
- 95.— J. H. Sluyters. *Rec. Trav. Chim.* 79 (1960), pp. 1092-1100.
- 96.— M. Sluyters-Rehbach y J. H. Sluyters. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Ed. E. Yeager, J. O'M Bockris, B. E. Conway y S. Sarangapan, Plenum Press. Nueva York, Vol. 9 (1984), pp. 177-289.
- 97.— M. SLUYTERS-REHBACH, J. H. SLUYTERS. *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A. J. Bard, M. Dekker, N.Y., Vol. 4 (1978), pp. 1-128.
- 98.— R. DE LEVIE. *Electrochim. Acta.* 10(4) (1965), pp. 395-402.

- 99.— J. E. B. RANGLES. *Dis Faraday Soc*, 1 (1947), pp. 11-19.
- 100.— J. M. BASTIDAS, S.FELIU, M. MORCILLO. *Rev. Metal. Madrid*, 22 (2) (1986), pp. 120-130.
- 101.— J. M. BASTIDAS, S.FELIU, M. MORCILLO. *Rev. Metal. Madrid*, 22,(3) (1986), pp. 178-184.
- 102.— R. D. ARMSTRONG, M. F. BELL, R. E. FIRMAN. *J. Electroanal. Chem.* 48 (1973), pp. 150-154.
- 103.— R. D. ARMSTRONG, M. HENDERSON. *J. Electroanal. Chem.* 39 (1973), pp. 395-402.
- 104.— I. EPELBOIN, M. KEDDAM. *Electrochim. Acta*, 17 (1972), pp. 177-182.
- 105.— I. EPELBOIN, M. KEDDAM, J. C. LESTRADE: *Fraday Discuss. Chem. Soc.* 80 (1973), pp.256-275.
- 106.— I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI. «*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*». Ed. J. O'M, Bockris, B. E. Conway, E. Yeager y R. L. White. Plenum Press, N.Y., Vol. 4. (1981), pp. 151-192.
- 107.— C. GABRIELLI. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. Technical Report n° 004/83. Schlumberger (1984).
- 108.— I. THOMPSON, D. CAMPBELL. *Corrosion Science*, Vol. 36, n°. 1 (1994), pp. 187-188.
- 109.— F. DEFLORIAN, L. FEDRIZZI, P. L. BONORA. *Corrosion*, vol. 50, n°. 2 (1994), pp. 113-119.
- 110.— H. P. HACK, J. R. SCULLY. *Journal Electrochemical Society*, Vol. 138, n°. 1 (1991), pp. 33-40.
- 111.— F. MANSFELD. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995), pp. 187-202.
- 112.— J. R. MACDONALD, J. A. GABER. *Journal of electrochemical Soc: Electrochemical Science and Technology*, Vol. 124, n° 7 (1971), pp. 1022-1030.
- 113.— S.KUMAR, H.B. McSHANE. *Materials Science and Technology*, Vol. 9 (1993), pp. 981-986.
- 114.— A. GRAY, N. J. H.HOLROY, J. White. *Proceedings 5th International Congress of Aluminium-Lithium Conference*. Ed. T. H. Sanders Jr. , E. A. Starke Jr. (1989), pp. 1175-1186.
- 115.— ASTM Standard G34-86. «Standard Test Method for Exfoliation Corrosion susceptibility in 2xxx and 7xxx series aluminium alloys (EXCO TEST)»
- 116.— MIL-H-6088G. «Military Specification Heat Treatment of Aluminum alloys», pp. 16.
- 117.— B. A. BOUKAMP. *Proceedings of 9th European Congress of Corrosion*. Utrecht, 2-6 Octobre (1989), Conferencia FU-252.
- 118.— D. D. MACDONALD. *Corrosion*, Vol. 46, n°. 3 (1990), pp. 229-242.
- 119.— I. D. Raistrick, C.Ho, R. A. Huggins. *Journal Electrochem.Soc.* 123 (1976), pp.1469
- 120.— A. J. SEDRIKS, B.C.SYRETT. «Stress Corrosion Cracking test methods». NACE, (1990).
- 121.— *Metals Handbook*. 9th Edition, ASM International, (1985), Vol.8 «Mechanical Testing», pp. 20-37
- 122.— N. J. H. HOLROYD, G. M. SCAMANS. «*Environment-Sensitive Fracture: Evaluation and Comparison of Test Methods*». ASTM STP821, S. W. Dean, E. N. Pugh, and G. M. Ugiansky. Ed. American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1984), pp. 202.
- 123.— G. DISSON, M. REBOUL, G. FIAUD. *Proceedings 5th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed. T. H. Sanders Jr., E. A. Starke Jr. (1989), pp. 1261-1270.

- 124.— G. E. DIETER. «Metalurgia Mecánica». Aguilar (1967), pp. 143-146.
- 125.— J. M. ROBINSON. *Internationals Materials Reviews*, Vol. 39, n° 6 (1994), pp. 217-227.
- 126.— J. A. WERT, P. A. WYCLIFFE. *Scripta Metall. Mater*, 19 (1985), pp. 463-466.
- 127.— S. KUMAR, H. B. McSHANE. *Scrip.Metall.Mate.*, 28 (1993), pp. 1149-1154.
- 128.— J. M. PINTADO FE. «Fallos en servicio de los materiales metálicos». INTA (1992).
- 129.— *Metals Handbook 9th Edition*, ASM (1985), Vol. 12, «Fractography», pp. 12-71, 166-178.
- 130.— J. GARCÍA, P. PONTIAUX, M. HABASHI, J. GALLANI. *Proceedings 4th International Aluminium-Lithium Conference*. Les editions de physique, Paris (1987), pp. C3.861-C3.870.
- 131.— R. BRAUN. *Materials Science and Engineering A*, 190 (1995), pp. 143-145.
- 132.— R. AMBAT, E. S. DWARAKADASA. *J. Applied. Electrochem.* 24, (1994), pp. 911.
- 133.— L. GARRIGUES, N. PEBERE F.DABOSI. *Electrochimica Acta*, n°. 7/8 (1996), pp. 1209-1215.
- 134.— X. P. QIN, C. MA, J. YUAN. *Proceedings 6th International Aluminium-Lithium Conference*. Ed. M.Peters, P.J.Winkler (1991), pp. 789-794.
- 135.— R. BRAUN. *Werkstoffe und Korrosion* 45 (1994), pp. 369-377.
- 136.— R. BRAUN. *Werkstoffe und Korrosion* 45 (1994), pp. 255-263.
- 137.— J. R. GALVELE. «Modern Aspects of Electrochemistry» n° 27, Ed. Ralph E. White. Plenum Press, NY (1995), pp. 233-358.
- 138.— M.O. SPEIDEL en «The theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys». Ed. J. C. Scully, North Atlantic Treaty Organization, Bruselas (1971), pp. 289-354.
- 139.— N. J. H. HOLROYD, A. GRAY, G. M. SCAMANS, R. HERMAN. *Proceedings 3rd Aluminium-Lithium Conference*. Ed. C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris, C. J. Peel. The Institute of Metals of London (1986), pp. 310-320.
- 140.— C. F. Baes. «The hydrolysis of cations». John Wiley & Son. New York (1976), pp. 112-123
- 141.— D. C. SILVERMAN. *Corrosion*, Vol. 45, n°.10 (1989), pp. 824-831.
- 142.— D. C. SILVERMAN. *Corrosion*, Vol. 46, No. 7 (1990), pp. 589-598.
- 143.— P. R. ROBERGE, E. HALLIOP, D. R. LENARD, J. G. MOORES. *Corrosion Science*, Vol. 35 (1993), n°. 1-4, pp. 213-221.
- 144.— D. R. LENARD, G. L. MOORES, P. R. ROBERGE, E. HALLIOP. 79th Meeting of the Agard Structures and Materials Panels (1995), pp. 8-1 a 8-12.
- 145.— F. MANSFELD, H. SHIH. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology* (Mayo 1988), pp. 1171-1172.
- 146.— H. SHIH, F. MANSFELD. *Corrosion*. Vol. 45, n° 8 (1989), pp. 610-614.
- 147.— F. MANSFELD, S. LIN, S.KIM, H. SHIH. *Corrosion*, Vol. 45, N°. 8 (1989), pp. 615-630.
- 148.— R. DE LEVIE. *Electrochimica Acta*, 9 (1964), pp. 1231-1245.
- 149.— S. FELIU, V. FELIU J. M. BASTIDAS. *Rev. Ib. de Corrosión y Protección*. (1983), pp. 359-366.

- 150.— I. THOMPSON, D. CAMPBELL. *Corrosion Science*, Vol. 36 (1994), n° 1, pp. 187-198, .
- 151.— F. MANSFELD. *Journal of Applied electrochemistry*, 25 (1995), pp. 187-202.
- 152.— F. S. BOVARD, T. D. BURLEIGH, T. SMITH. *Electrochemical Acta*, Vol. 40, n° 2 (1995), pp. 201-207.
- 153.— D.H.VAN DER WEIJDE, E. P. M. VAN WESTING, J. H. DE WIT. *Corrosion Science*, Vol. 36, n° 4, (1994), pp. 643-652.
- 154.— G. R. T. SCHUELLER, S. R. TAYLOR. «*Electrochemical Impedance. Analysis and Interpretation*». Ed: Scully, Silverman, Kending. ASTM publications. STP 1188 (1993), pp. 328-343.
- 155.— N. LAMPEAS, P. G. KOUTSOUKOS. *Corrosion Science*, Vol. 36, n° 6 (1994), pp. 1013-1025.
- 156.— R. D. ARMSTRONG, M. HENDERSON. *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 39 (1972), pp.81, citado por D.C. Silverman. *Corrosion*, Vol. 45, n° 10, (1989), pp. 824-830.
- 157.— I. EPELBOIN, KEDDAM. *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970), pp. 1052, citado por D. C. Silverman. *Corrosion*, Vol. 45, n° 10 (1989), pp. 824-830.
- 158.— R. AMBAT, E. S. DWARAKADASA. *Journal of applied electrochemistry*, 24 (1994), pp. 911-916.
- 159.— C. M. A. BRETT. *Corrosion Science*, Vol. 33, N° 2 (1992), pp. 203-210.
- 160.— C. M. A. BRETT. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20 (1990), pp. 1000-1003.
- 161.— J. H. W. DE WITT, H. W. LENDERINK. *Electrochimica Acta*, Vol. 41, n° 7/8 (1996), pp. 1111-1119.
- 162.— A. J. GRIFFIN JR. F. R. BROZEN, C. F. DUNN. *Journal Electrochem. Society*, Vol. 141, n° 12 (dec 1994), pp. 3473-3479.
- 163.— D. C. SILVERMAN. *Corrosión*, Vol. 47, n° 2 (1991), pp. 87-89.
- 164.— H. HARVEY P. HACK, J. R. SCULLY. *Journal Electrochemical Society*, Vol. 138, n° 1 (1991), pp. 33-40.
- 165.— «*Electrochemical Impedance. Analysis and Interpretation*». Ed. Scully, Silverman, Kending. Edited, ASTM STP1188.
- 166.— S. R. TAYLOR, E. GILEADI. *Corrosion*. (Septiembre, 1995), pp. 664-670.
- 167.— P. L. CABOT, F. CENTELLAS, J. A. GARRIDO, R. M. RODRIGUEZ, E. BRILLAS, A. V. BENEDETTI, P. T. A. SUMODJO. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22 (1992), pp. 541-552.
- 168.— P. L. CABOT, F. CENTELLAS, J. A. GARRIDO, E. PÉREZ, A. H. MOREIRA, P. T. A. SUMODJO, W. PROUD. *Electrochimica Acta*, Vol. 40, n° 4 (1995), pp. 447-454.
- 169.— J. B. BESSONE, D. R. SALINAS, C. E. MAYER, M. EBERT, W. J. LORENTZ. *Electrochimica Acta*. Vol, n° 12 (1992), pp. 2283-2290.
- 170.— C. M. A. BRETT, I. A. R. GOMES, J. P. S. MARTINS. *Journal of applied electrochemistry*, 24 (1994), pp. 1158-1163.

- 171.— L. TOMCSANYI, K. VARGA, I. BARTIK, G. HORANYI AND E. MALECZKI. *Electrochimica Acta*, Vol. 34 (1989), pp. 855.
- 172.— S. FELIU, J. C. GALVÁN, S. FELIU JR. J. M. BASTIDAS, J. SIMANCAS, M. MORCILLO, E. M. ALMEIDA. *Corrosion Science*, Vol. 35, nº. 5-8 (1993), pp. 1351-1358.