

## **CORROSIÓN EN ALEACIONES DE APLICACIÓN AEROSPAZIAL**

**Gabriela Perla Cicileo, Te Yu Chen**

*Div. Corrosión- CINSO/UNIDEF (MINDEF/CONICET)- CITEDEF  
J. B. de La Salle 4397- Villa Martelli  
Email: gicileo@citedef.gob.ar*

### **Introducción**

En los últimos años, se estudió, en el marco de un proyecto institucional, la corrosión de aleaciones de acero y aluminio, que forman parte estructural de cohetes de aplicación civil y militar [1-3]. Las aleaciones de aluminio se emplean para los paneles exteriores y las toberas, con el propósito de alivianarlas para lograr mayor alcance, mientras que los aceros especiales son parte constituyente de mecanismos internos, motores o ejes neumáticos. Durante la etapa de almacenamiento de los cohetes, se desprenden elementos volátiles del combustible sólido, compuesto principalmente por perclorato de amonio, que pueden afectar al aluminio de las toberas, el acero de los motores o mecanismos internos. La presencia de cloruro, la humedad ambiental y el tiempo que el material permanece almacenado crean condiciones favorables para la iniciación de procesos de corrosión, que comienzan en sitios preferenciales, como defectos superficiales y límites de grano [4-7].

Las aleaciones de aluminio estudiadas pertenecen a la serie 6000 (Al-Si-Mg) y se caracterizan por alcanzar, luego de un tratamiento térmico de solubilizado y precipitación, una alta rigidez específica, buen conformado, soldabilidad y resistencia a la corrosión generalizada, como consecuencia de la formación de compuestos intermetálicos de  $Mg_2Si$ , que se presentan como inhomogeneidades en la matriz metálica, debido a su bajo grado de solubilidad [8, 9]. Sin embargo, estas aleaciones pueden sufrir ataque localizado en soluciones concentradas de cloruro, con formación de picaduras [10-12].

En el presente trabajo se presentan los resultados de revelado metalográfico de muestras de acero y aluminio y su observación mediante microscopía óptica y SEM-EDX, analizando las características microestructurales que dan origen a procesos de corrosión localizada.

### **Parte experimental**

Las aleaciones estudiadas fueron un acero comercial, de grano austenítico, y aluminio 6082, sometido al tratamiento térmico T6, consistente en un reforzado en solución a 535°C y enfriamiento rápido (quenching), seguido de un envejecimiento final a 175°C durante 8-10 horas. En la Tabla 1 se presenta la composición química de ambas aleaciones, determinada a través de espectrometría de emisión óptica en plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

**Tabla 1.** Concentración (Wt. %) de acero y aluminio y límite de detección (LD), ICP-OES

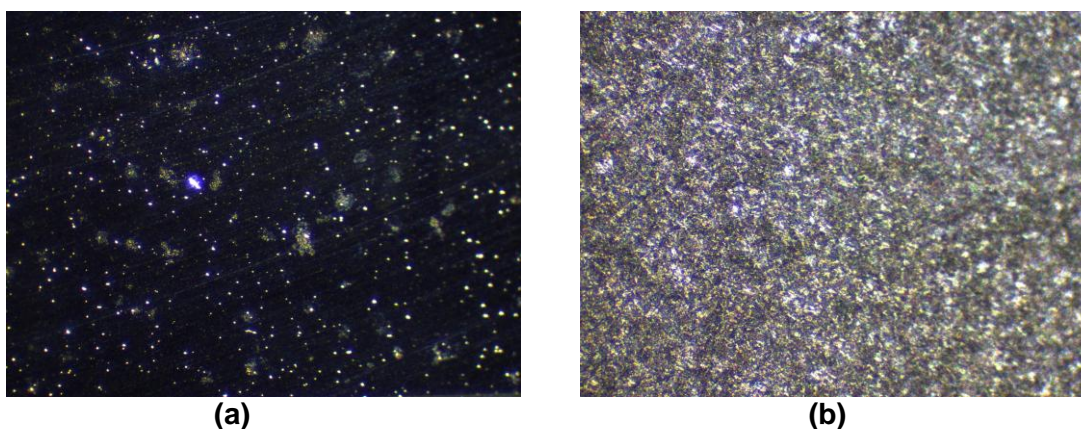
Elemento	Acero (Wt. %)	Aluminio (Wt. %)	LD (Wt. %)
Cr	1.08±0.01	< LD	0.003
Mn	0.74±0.01	0.43 ± 0.01	0.001
Mg	< 0.002	0.79 ± 0.01	0.002
Si	-----	0.76 ± 0.01	0.003
Cu	0.12±0.01	0.03±0.01	0.004
Zn	< 0.02	< 0.02	0.02
Fe	Balance	0.26±0.01	0.008
Al	-----	Balance	-----

Para la observación metalográfica, se procedió al desbaste de muestras de ambos materiales utilizando pulidora y papel esmeril de distinta granulometría, hasta grado 1200. Luego, se alcanzó el pulido espejo mediante paños y pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  y 0,25  $\mu\text{m}$ . Con el objetivo de revelar la microestructura, las muestras fueron atacadas con los reactivos correspondientes a cada material y se observaron y registraron fotográficamente mediante lupa estereoscópica digitalizada Leica y un microscopio electrónico de barrido Philips 515, acoplado a una microsonda EDAX Genesis versión 5.21, que permite la detección de elementos a partir del boro, con un límite de detección del 2% en peso.

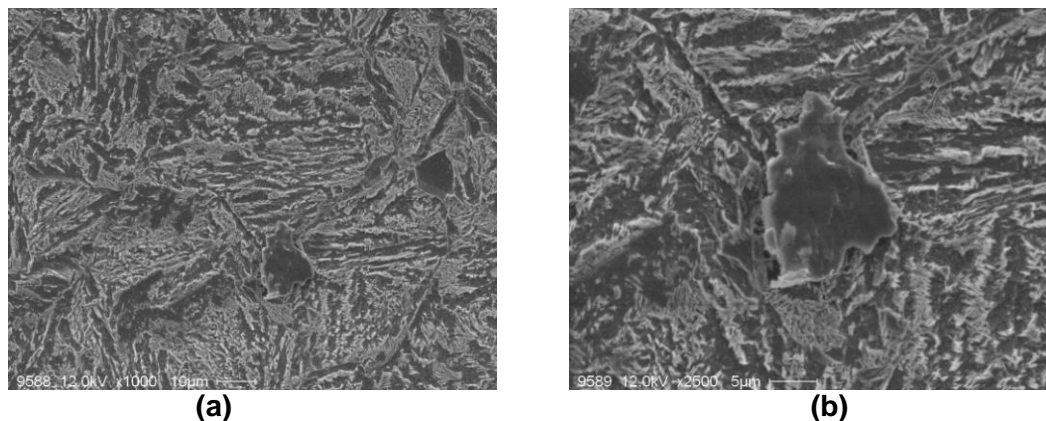
Para el revelado metalográfico se emplearon los reactivos tradicionalmente usados para acero (Nital: 1 a 5 ml  $\text{HNO}_3$ , 100 ml etanol (95%), en concentraciones 3% y 5%) y para aluminio (Keller: 2 ml HF, 3 ml HCl, 5 ml  $\text{HNO}_3$ , 190 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ). Además, se empleó otra técnica de ataque y observación por metalografía a color para aleaciones de aluminio, usando el reactivo desarrollado por Weck (100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, 4 g  $\text{KMnO}_4$ , 1 g NaOH), que tiene la ventaja de permitir diferenciar zonas con diferente grado de ataque y espesor de película formada y observar características microestructurales que las técnicas tradicionales no permiten [13].

## Resultados

En la Fig. 1 se observan las macrografías del acero, tomadas con lupa estereoscópica, luego de 30 s de inmersión en Nital 3% (a) y 5% (b).

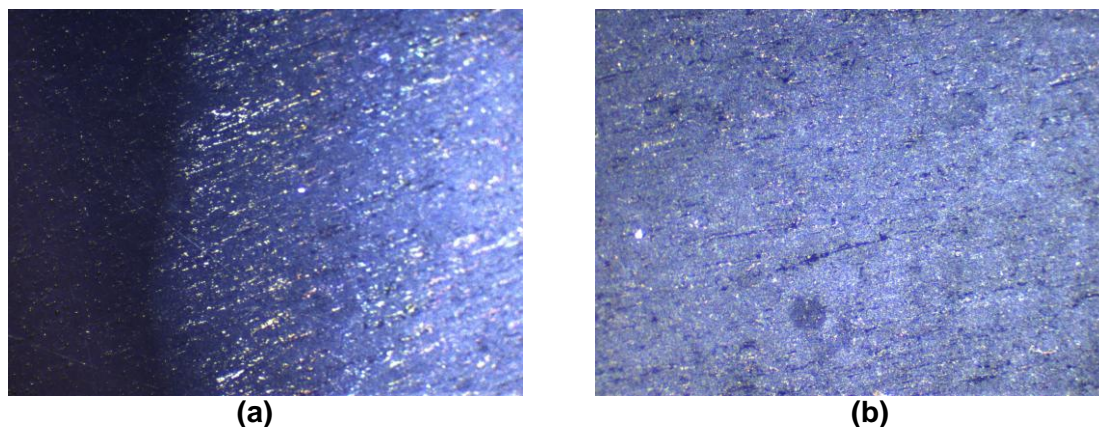
**Fig. 1.** Acero luego de 30 s de inmersión en: (a) Nital 3%, (b) Nital 5%.

En (a) se puede apreciar que, por acción del Nital 3%, la superficie comienza a corroerse en sitios localizados, en los cuales se forma óxido de color marrón, sin llegar a cubrir toda la superficie. Como fondo, se observa la estructura de la zona pulida, con partículas micrométricas uniformemente distribuidas. Luego de 30 s en contacto con Nital 5% (b), toda la superficie se cubre con una película de óxido de color azul verdoso, sobre fondo gris. En las Figs. 2 (a) y (b) se presentan las micrografías de esta película observada al microscopio electrónico de barrido, apreciándose su morfología compacta.



**Fig. 2.** Aspecto SEM del acero luego de 30 s de inmersión en Nital 5%: (a) x 1000, (b) x 2500.

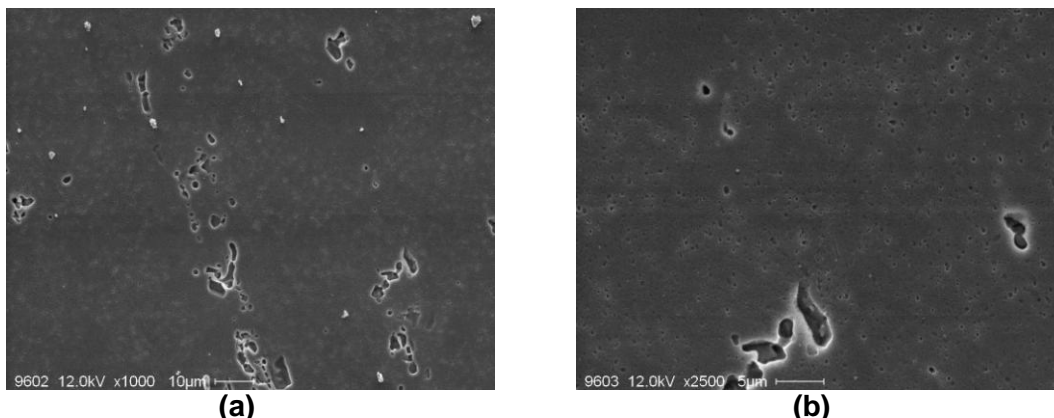
En las Figs. 3 (a) y (b) se observa la muestra de aluminio atacada con una gota de reactivo de Keller durante 30 s.



**Fig. 3.** Aluminio luego de 30 s con reactivo de Keller: (a) zonas con y sin ataque, (b) zona atacada.

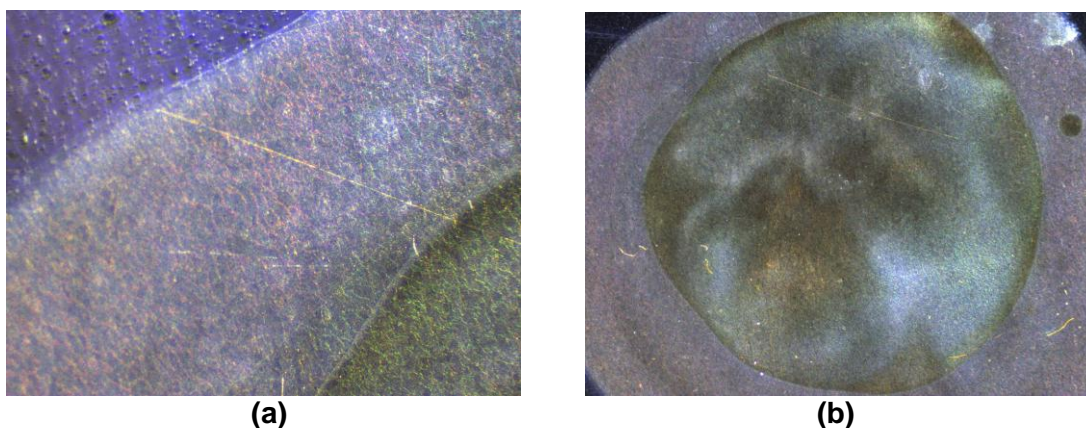
En (a) se aprecia, en tono azul oscuro, la zona pulida y en el resto de la foto la zona atacada, en más detalle en (b). En la parte de la muestra sin atacar (a) se observan puntos brillantes sobre el fondo azul, que corresponderían a precipitados de tamaño submicrométrico. En (b) se observan zonas más oscuras, en sentido longitudinal, que revelarían un ataque localizado, lo cual pudo comprobarse mediante la observación al microscopio electrónico de barrido (Fig. 4), determinando que las zonas oscuras en sentido longitudinal corresponden a áreas más deprimidas (a). Además, hay impurezas más brillantes, en relieve. Al tomar una imagen con mayor

magnificación (b), se aprecia que la muestra ha sido atacada extensivamente, en toda su superficie.



**Fig. 4.** Aspecto SEM del aluminio luego de 30 s con reactivo de Keller: (a) x 1000, (b) x 2500.

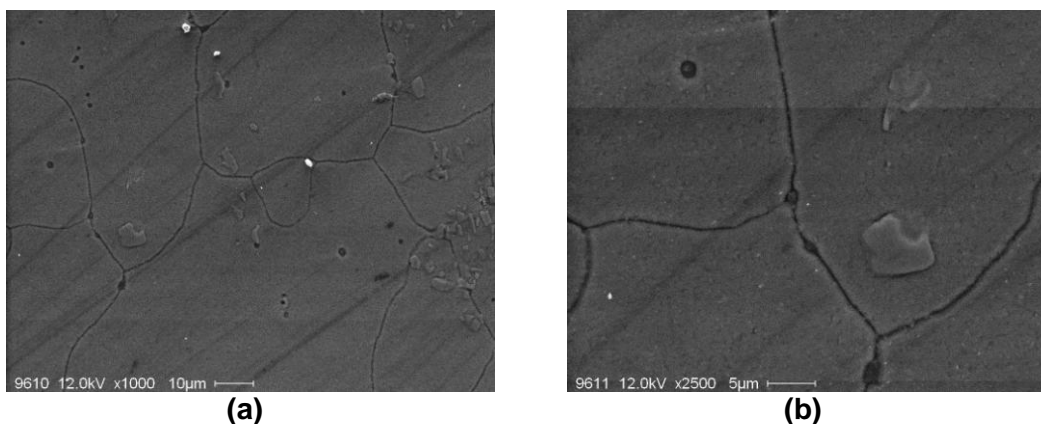
En las Figs. 5 (a) y (b) se presentan dos macrografías, tomadas con lupa estereoscópica, de la muestra de aluminio atacada con una gota de reactivo de Weck durante 30 s.



**Fig. 5.** Aluminio luego de 30 s con reactivo de Weck: (a) detalle del borde, (b) zona atacada.

Se pueden diferenciar las áreas más atacadas, según el color que adquieren, que depende del espesor de película formada. En las áreas anódicas la velocidad de ataque es mayor, y a medida que la película se va engrosando, se producen colores visibles a través del microscopio óptico, siguiendo una secuencia que va del rojo al violeta, al azul y finalmente al verde. Se puede apreciar en (a) la diferencia entre la superficie de la muestra sin reaccionar, un área del borde con menor espesor de película (azul-violácea) y una zona con mayor grosor de película formada (verde). En (b) se observa un contraste de áreas de distintas tonalidades dentro de la zona atacada, que permiten diferenciar áreas anódicas y catódicas. A los 60 s de ataque no se observó contraste de color, sino que toda la superficie de la muestra adquirió una coloración verdosa.

En la Fig. 6 se presentan las micrografías de la muestra anterior, tomadas con el microscopio electrónico de barrido, lo que permitió revelar la estructura intergranular.



**Fig. 6.** Aspecto SEM del aluminio luego de 30 s de ataque con reactivo de Weck: (a) x 1000, (b) x 2500.

Se puede apreciar, en la Fig. 6, que la muestra está más intacta, en comparación con el ataque observado con el reactivo de Keller (Fig. 4) y se revelan los bordes de grano, en los que se observa corrosión localizada. También hay depósitos sobre la superficie y algunas impurezas brillantes.

Mediante EDX se analizó la composición elemental de la superficie de las muestras de aluminio atacadas con los reactivos de Keller y Weck. En ambos casos, la superficie sin atacar presentó un porcentaje de Mg menor al 4% y de Si menor al 1%. En las áreas más deprimidas observadas en Fig. 4, en cambio, se encontró un mayor contenido de Si y poco Mg, en comparación con el resto de la superficie. Para la muestra observada en Fig. 6 se analizaron los depósitos superficiales y las zonas atacadas en el borde de grano, que en ambos casos presentaron altos porcentajes de Si, en algunos casos cercanos al 18%, y bajos de Mg. Esto se debería a la corrosión preferencial que ocurre en las partículas  $Mg_2Si$ , sitios anódicos en los cuales el Mg se disuelve activamente, dando lugar a una zona deprimida, rica en Si [8, 10]. El análisis EDX de las impurezas brillantes muestra, en ambos casos, un alto contenido de Fe (cercano al 16%) y correspondería a intermetálicos de Fe, como lo señalan otros autores [8].

En trabajos previos se determinó que la aleación de aluminio 6082 T6 es resistente a la corrosión generalizada en las concentraciones de NaCl hasta 0,1 M, debido a la formación de una película de óxido de aluminio, que pasiva al material y lo protege de procesos de corrosión localizada, al transcurrir el tiempo de inmersión [2]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que soluciones con mayor concentración de cloruro pueden romper esta pasivación, dando origen a procesos de corrosión por picado e intergranular, como se pudo observar en las Figs. 3 a 6, en concordancia a lo informado por otros autores [7,11].

## Conclusiones

- El ataque metalográfico mediante reactivos tradicionales permitió observar que la corrosión, tanto para acero como para aluminio, comienza en sitios específicos y luego se extiende a toda la superficie. En el aluminio, el análisis EDX permitió detectar partículas intermetálicas de Fe y demostró que en las zonas atacadas el Mg se disuelve selectivamente, aumentando localmente la concentración de Si.

- El empleo de la solución alcalina de permanganato de potasio, desarrollada por Weck para el ataque metalográfico de aleaciones de aluminio, permitió estimar cuáles áreas se atacan en mayor grado según el color que adquieren, así como revelar la microestructura, observando con claridad los bordes de grano en el microscopio electrónico de barrido.
- Por los resultados expuestos es recomendable controlar y reforzar la capacidad de pasivación de las aleaciones de aluminio, por ejemplo, haciendo crecer estas capas superficiales artificialmente por anodizado y en el caso del acero emplear recubrimientos que produzcan un buen efecto barrera.

## Referencias Bibliográficas

- [1] G.P. Cicileo, F.E. Pérez Pontoriero, S.E. Chichizola, L.M. Gassa, *The Journal of the Argentine Chemical Society* **2012**, 99, 1-2.
- [2] G.P. Cicileo, L.M. Gassa, F.E. Pérez Pontoriero y S.E. Chichizola, *Actas Congreso SAM/CONAMET* **2013**.
- [3] C.A. Herme, G.P. Cicileo, P.G. Bercoff, S.E. Jacobo, *Procedia Materials Science* **2015**, 9, 150-155.
- [4] M.B. Valcarce, M. Vázquez, *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 5007-5015.
- [5] S. Paul, I. Biswas, *Innovations in Corrosion and Materials Science* **2015**, 5, 10-16.
- [6] W.J. Liang, P.A. Rometsch, L.F. Cao, N. Birbilis, *Corrosion Science* **2013**, 76, 119-128.
- [7] A.E. Ares, L.M. Gassa, C.M. Méndez, C.E. Schvezov, *Actas Congreso SAM/CONAMET* **2011**.
- [8] Z.H. Ismail, *Scripta Metallurgica et Materialia* **1995**, 32, 457-462.
- [9] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, *Progress in Materials Science* **2004**, 49, 389-410.
- [10] F. Eckermann, T. Suter, P. Uggowitzer, A. Afseth, P. Schmutz, *Electrochimica Acta*, **2008**, 54, 844–855.
- [11] L.M. Gassa, M.L. Castro, M.R. Barbosa, *Actas Congreso SAM/CONAMET* **2011**.
- [12] R.A. Rodríguez-Díaz, J. Uruchurtu-Chavarín, A.M. Coto-Villegas, S. Valdez, J.A. Juárez-Islas, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 10, 1792-1808.
- [13] B. Suárez Peña, J. Asensio Lozano, G.F. Vander Voort, *Revista Metalurgia* **2010**, 46 (5), 469-476.