

**INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LA RESISTENCIA A LA
CORROSIÓN Y LA MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO
AA2050-T8 MODIFICADA SUPERFICIALMENTE POR LÁSER**

JULIO ANDRÉS GÓMEZ BARRERA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

**INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LA RESISTENCIA A LA
CORROSIÓN Y LA MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO
AA2050-T8 MODIFICADA SUPERFICIALMENTE POR LÁSER**

JULIO ANDRÉS GÓMEZ BARRERA

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Directora

Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRIA

Co-Director

Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

Dedicado a:

*A Dios,
Por estar presente en cada momento para guiarme y llenarme de
fortaleza.*

*A mis abuelos Verónica, Manuel y Beatriz,
Por su amor y apoyo incondicional, este logro también es de ustedes.*

*A mis padres Gladys Barrera y Julio Gómez,
Por su amor, ayuda y paciencia en todo momento.*

*A mi hermano y familiares,
Por sus consejos, apoyo y colaboración en este proceso.*

*Finalmente, a todas y cada una de las personas que hicieron parte
de mi formación como persona e Ingeniero Metalúrgico.*

Julio Andrés Gómez Barrera

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

A la Doctora *Ana Emílse Coy Echeverría* y el Doctor *Fernando Viejo Abrante*, por sus enseñanzas, apoyo, colaboración, confianza y paciencia, en la realización de nuestro trabajo de investigación.

Al Ingeniero *Diego Hernández*, por toda su ayuda en el proceso de investigación.

A todos mis amigos y compañeros de universidad, gracias por todos los momentos compartidos.

Al Grupo de Investigación en desarrollo y tecnología de nuevos Materiales (*GIMAT*).

Al *Grupo de Investigación en Corrosión (GIC)*, por su colaboración en las pruebas electroquímicas.

A todas y cada una de las personas que hacen parte de los laboratorios de caracterización de *Difracción de Rayos X* y *Microscopía Electrónica de Barrido*, sede UIS - Guatiguará, por la gran colaboración en las pruebas realizadas.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCCIÓN..... | 14 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 16 |
| 1.1. ALEACIONES DE ALUMINIO DE LA INDUSTRIA AERONÁUTICA..... | 16 |
| 1.1.1. Aleaciones de aluminio de la serie AA7XXX | 16 |
| 1.1.2. Aleaciones de aluminio de la serie AA2XXX | 16 |
| 1.2. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES Al-Cu-Li | 18 |
| 1.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR LÁSER | 19 |
| 2. OBJETIVOS..... | 23 |
| 2.1. OBJETIVO GENERAL..... | 23 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 23 |
| 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 24 |
| 3.1. ALEACIÓN OBJETO DE ESTUDIO | 24 |
| 3.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON LÁSER | 25 |
| 3.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS | 25 |
| 3.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN..... | 25 |
| 3.4.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica | 25 |
| 3.4.2. Ensayo de inmersión | 26 |
| 3.5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL | 26 |
| 4. RESULTADOS | 28 |
| 4.1. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN..... | 28 |
| 4.1.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica..... | 28 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.1.1. Materiales de referencia | 28 |
| 4.1.1.2. Muestras modificadas por LSM y tratadas térmicamente vs. materiales de referencia..... | 30 |
| 4.2. CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA | 35 |
| 4.2.1. Material base..... | 35 |
| 4.2.2. Material modificado superficialmente con láser..... | 38 |
| 4.3. RELACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN/CAMBIOS MICROESTRUCTURALES DEL MATERIAL LSM, DESPUÉS DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS..... | 41 |
| 4.3.1. Estudio morfológico del estado superficial de los materiales después del ensayo de inmersión | 46 |
| 4.3.1.1. Materiales de referencia..... | 46 |
| 4.3.1.2. Muestras modificadas por LSM y tratadas térmicamente | 47 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 50 |
| 6. RECOMENDACIONES | 51 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 52 |

LISTA DE TABLAS

Pág.

| | |
|---|-----------|
| Tabla 1. Comparación de las diferentes aleaciones de aluminio, en forma de lámina con espesores entre el rango de 25 – 38 mm, aplicadas en la industria aeronáutica comercial..... | 17 |
| Tabla 2. Composición nominal, en porcentaje en peso, de la aleación objeto de estudio..... | 24 |
| Tabla 3. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica presentadas en la Figura 3 | 29 |
| Tabla 4. Variación de E_{corr} mV vs. E_{cal} , con respecto a las condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento térmico..... | 31 |
| Tabla 5. Variación de i_{corr} A/cm ² , con respecto a las condiciones de tratamiento térmico..... | 32 |
| Tabla 6. Variación del rango de pasivación mV vs. E_{cal} , con respecto a las condiciones de tratamiento térmico. | 34 |

LISTA DE FIGURAS

Pág.

| | |
|--|-----------|
| Figura 1. Micrografías obtenidas por SEM de las secciones transversales de la aleación tratada mediante LSM: a) 10 pulsos y b) 50 pulsos | 21 |
| Figura 2. Diagrama esquemático del procedimiento experimental | 24 |
| Figura 3. Curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base (MB) y modificado superficialmente con láser (LSM) | 28 |
| Figura 4. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de las muestras tratadas térmicamente por diferentes tiempos de exposición y temperaturas de: a) 125°C, b) 150°C, c) 175°C y d) 200°C, con respecto a los materiales MB y LSM | 30 |
| Figura 5. Variación del E_{corr} mV vs. E_{cal} , en función del tiempo y temperatura de tratamiento térmico, comparado con los valores presentados por los materiales MB y LSM..... | 32 |
| Figura 6. Variación de i_{corr} A/cm ² en función del tiempo y temperatura de tratamiento térmico, comparado con los valores presentados por los materiales MB y LSM..... | 33 |
| Figura 7. Variación del rango de pasivación mV vs. E_{cal} , con el tiempo de tratamiento térmico para todas las temperaturas ensayadas | 35 |
| Figura 8. Micrografía de la sección longitudinal del material MB atacada con Keller, obtenida mediante MO: (a) vista general y (b) detalle..... | 36 |
| Figura 9. Micrografías electrónicas BSE de la aleación AA2050-T8..... | 36 |
| Figura 10. Análisis EDX de diferentes fases presentes en las partículas del material MB: a) fase clara y b) fase oscura..... | 37 |
| Figura 11. Micrografía del material MB, donde se muestra las fases intermetálicas: a) $T_1(Al_2CuLi)$ y b) $Al_3(Ti, Zr)$ | 38 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 12. Superficie del material LSM: a) Vista general de la muestra tomada mediante MO y b) Vista en detalle obtenida por MEB..... | 39 |
| Figura 13. Micrografía electrónica de la sección transversal del material LSM.... | 40 |
| Figura 14. Difractograma de comparación entre el material MB y LSM..... | 40 |
| Figura 15. Curvas de flujo de calor vs. temperatura de la película superficial fundida mediante LSM..... | 41 |
| Figura 16. Difractograma de rayos X de los materiales MB y LSM..... | 43 |
| Figura 17. Detalle de los difractogramas de rayos X de las muestras LSM y LSM con tratamiento térmico a 200°C y diferentes tiempos de exposición | 43 |
| Figura 18. Micrografía BSE de la sección transversal del material LSM, tratados a 200°C durante: a) 1 h, b) 24 h y c) detalle a 24 h..... | 45 |
| Figura 19. Morfología de la superficie después del ensayo de inmersión realizado en las muestras: a) MB y b) LSM..... | 46 |
| Figura 20. Morfología de la superficie de los materiales LSM tratados térmicamente durante 24 h a temperaturas de: a) 125, b) 150, c) 175 y d) 200 °C, después del ensayo de inmersión..... | 47 |
| Figura 21. Morfología de la superficie de los materiales LSM tratados térmicamente a 200°C durante: a) 1, b) 4, c) 8 y d) 24 h, después del ensayo de inmersión..... | 49 |

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y LA MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA2050-T8 MODIFICADA SUPERFICIALMENTE POR LÁSER.¹

AUTOR: GÓMEZ BARRERA JULIO ANDRÉS**

PALABRAS CLAVES: Modificación superficial mediante láser, resistencia a la corrosión, curado de pinturas y ensayo de polarización anódica potenciodinámica.

CONTENIDO: La modificación superficial por láser excímero es un método para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio. Esto se asocia a la formación de películas superficiales cuya microestructura presenta alto grado de homogeneización y libre de precipitados de naturaleza corrosiva. Además, la rugosidad superficial dejada por el proceso es una excelente base para la aplicación de pinturas. Sin embargo, durante el curado de las pinturas podría ocurrir la re-precipitación de estas fases en las películas obtenidas. En el presente trabajo se estudió la influencia de los tratamientos térmicos en la resistencia a la corrosión y la microestructura de la aleación AA2250-T8 modificada superficialmente por láser. Para ello, se seleccionaron tratamientos térmicos con temperaturas de 125-200°C y tiempos de mantenimiento de 1-24 horas. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante los ensayos de polarización anódica potenciodinámica e inmersión. Además, se realizó caracterización microestructural por medio de Microscopía Óptica, Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X y Calorimetría Diferencial de Barrido. Los resultados mostraron que la aplicación de tratamientos térmicos a muestras modificadas mediante láser, disminuyeron su resistencia a la corrosión, ejerciendo mayor influencia el aumento de la temperatura; a 125°C y tiempos cortos, las muestras LSM mantienen sus características protectoras, que disminuyen al incrementar la temperatura, experimentando a 200°C la pérdida total de la resistencia a la corrosión otorgada por el tratamiento láser.

¹ Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directora: Dra. Ana E. Coy. Codirector: Dr. Fernando Viejo A.

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF THERMIC TREATMENTS IN CORROSION RESISTANCE AND THE AA2250-T8 ALLOY MICROSTRUCTURE MODIFICATED SUPERFICIALLY BY LASER.²

AUTHOR: GÓMEZ BARRERA JULIO ANDRÉS**

KEYWORDS: Laser surface modification, corrosion resistance, paintings' cure, anodic polarization test.

CONTENT: The laser surface modification done by Excimer is an efficient method to improve the corrosion resistance of aluminium alloys. This fact is associated with superficial layers formation, which microstructure has a high homogenization grade and it's free of corrosive precipitates. In addition, the superficial roughness left after the process is an excellent base to apply painting. Nevertheless, during the paintings' cure it's possible to generate intermetallic phases' re-precipitation in the layers. In this investigation was studied the influence of thermic treatments in corrosion resistance and the AA2250-T8 alloy microstructure modificado superficially by laser. For this, temperature conditions were selected between 125-200°C and time ranges were selected between 1-24 hours. The corrosion resistance was evaluated by anodic potentiodynamic polarization test and immersion into 0,1 M NaCl' solution. In addition, microstructural characterization was made by Optical Microscope (OM), Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results showed that thermic treatments' application on samples modified by laser decrease the corrosion resistance of them, doing a major influence the temperature increasing than the treatment time; at 125°C and short times, LSM samples keep their protective characteristics, which decrease by increasing temperature, experimenting at 200°C a total loss of their corrosion resistance given by laser treatment.

² Research work.

** Physical-chemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering Department.
Directora: Dra. Ana E. Coy. Codirector: Dr. Fernando V. Abrante.

INTRODUCCIÓN

Durante muchos años la industria aeronáutica comercial ha centrado sus investigaciones en desarrollar y producir materiales metálicos que tengan excelentes relaciones de resistencia mecánica - peso, así como buena tolerancia al daño, enfocándose específicamente en el estudio del aluminio y sus aleaciones, por su ajuste perfecto a estos requerimientos [1].

Las principales aleaciones de aluminio utilizadas en la industria aeronáutica son las aleaciones AA2XXX y AA7XXX. Las aleaciones de la serie AA2XXX (Al-Cu), poseen buena tenacidad y tolerancia al daño; sin embargo, su resistencia mecánica es moderada, por lo que suelen emplearse para la fabricación de piezas de responsabilidad media. Caso contrario es el de las aleaciones de la serie AA7XXX (Al-Zn-Mg) que tienen los valores más altos de resistencia mecánica de todas las aleaciones de aluminio; sin embargo, su limitante es su baja tolerancia al daño.

En los últimos años han recibido especial atención las aleaciones Al-Cu-Li, conocidas como "*aleaciones de aluminio de tercera generación*", dado que presentan una resistencia mecánica comparable a las aleaciones de la serie AA7XXX, combinada con la excelente tolerancia al daño de las aleaciones de la serie AA2XXX, además de poseer, gracias a la presencia de litio, una reducción de su peso cercana al 4% comparada con las aleaciones de aluminio convencionales [2-4]. Las propiedades mecánicas que presentan estas aleaciones son debidas a la precipitación fina y homogénea de la fase intermetálica $T_1(Al_2CuLi)$ previa deformación en frío de la aleación (tratamiento térmico T8), que da lugar a un excelente endurecimiento de la matriz. Una de estas aleaciones es la aleación AA2050-T8 de aplicación en la industria militar por sus excelentes prestaciones mecánicas en la fabricación de piezas de responsabilidad media-alta, y que ha encontrado una potencial aplicación en la industria aeronáutica comercial [5, 6].

Sin embargo, al igual que el resto de las aleaciones Al-Cu, la presencia de fases intermetálicas de distinta naturaleza galvánica hace a estas aleaciones altamente susceptibles de sufrir corrosión, específicamente en ambientes clorurados [5, 6], por lo que se hace necesario la búsqueda de métodos de protección que reduzcan su efecto perjudicial.

Una de las líneas de investigación más estudiadas dentro de este área es la modificación superficial por láser (LSM, por sus siglas en inglés), método que permite generar películas por fusión superficial de la aleación, con un alto grado de homogeneización y refinamiento de la microestructura, y disolución y redistribución de las fases intermetálicas presentes [7-12], que finalmente se traduce en un aumento de la resistencia a la corrosión de dichas aleaciones.

Además, una característica adicional interesante de este tipo de películas es su elevada rugosidad, que permite servir de anclaje para la posterior aplicación de pinturas orgánicas. Sin embargo, durante este último proceso, los componentes son sometidos a diferentes procesos de acabado para favorecer el curado de las pinturas, donde son expuestos a temperaturas en el rango de los 120°C a 200°C y posteriormente enfriados a temperatura ambiente [13-15]. Este incremento de temperatura puede ocasionar, en las capas superficiales obtenidas mediante láser, la reprecipitación de las fases intermetálicas, presentándose así un posible deterioro de sus propiedades frente a la corrosión.

Por lo tanto, la presente investigación planteó como objetivo estudiar las posibles modificaciones en la resistencia a la corrosión y la microestructura de la aleación de aluminio AA2050-T8 modificada superficialmente con láser, al ser sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. ALEACIONES DE ALUMINIO EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

1.1.1. Aleaciones de aluminio de la serie AA7XXX

Las aleaciones de la serie AA7XXX (Al-Zn-Mg) ofrecen el más alto potencial de endurecimiento entre todas las aleaciones de aluminio, obteniéndose materiales con medio-alto grado de endurecimiento por envejecimiento, lo que se traduce en una elevada resistencia mecánica; esto se da gracias a la combinación Zn-Mg que favorecen la precipitación de la fase $MgZn_2$. Además, adiciones de Cu, Cr y Zr, en cantidades específicas, propician un refuerzo agregado de la matriz de la aleación. Dentro de este grupo de materiales, las aleaciones AA7075 y AA7150 se destacan por sus buenas propiedades mecánicas y aplicaciones en la industria del transporte, especialmente en el campo aeronáutico militar y comercial [4, 16, 17].

1.1.2. Aleaciones de aluminio de la serie AA2XXX

Las aleaciones de la serie AA2XXX (Al-Cu), ofrecen las mejores propiedades relacionadas con la tolerancia al daño entre todas las aleaciones de aluminio, generando un alto grado de confiabilidad en la fabricación de componentes aeroespaciales. Las aleaciones AA2024 y AA2124 (Al-Cu-Mg) son representativas dentro de este grupo debido a sus propiedades y por su apropiado ajuste a los requerimientos de la industria aeronáutica comercial [4, 18, 19].

Dentro de este grupo se encuentran también las aleaciones Al-Cu-Li, que ofrecen una reducción de peso de 4% y un incremento en módulo elástico de 10% con respecto a las aleaciones de aluminio convencionales. Adicionalmente, estas aleaciones poseen un aumento de las propiedades mecánicas relacionadas con la resistencia a la tensión y tolerancia al daño [20, 21]. Dentro del grupo de las aleaciones Al-Cu-Li se destaca la aleación AA2050. Esta aleación, desarrollada inicialmente para aplicaciones militares y espaciales, es actualmente estudiada por

su gran potencial de aplicación en la aviación comercial [2, 3, 22]. La aleación AA2050 presenta una interesante combinación de elevada resistencia mecánica y excelente tolerancia al daño. Adicionalmente, con relación a propiedades de tenacidad, módulo elástico y baja densidad, supera las aleaciones de aluminio convencionales [2, 22, 23] (ver Tabla 1).

Tabla 1. Comparación de las diferentes aleaciones de aluminio, en forma de lámina con espesores entre el rango de 25 – 38 mm, aplicadas en la industria aeronáutica comercial.

| PROPIEDADES | AA2024-T351 | AA7050-T451 | AA2050-T84 |
|--------------------------------------|-------------|-------------|------------|
| Densidad[g/cm ³] | 2,78 | 2,83 | 2,70 |
| Tenacidad (K _{Ic}) [MPA/m] | 30 | 29 | 36 |
| Modulo elástico (E) [GPA] | 69 | 69 | 76,5 |

Para obtener unas propiedades mecánicas óptimas, las aleaciones Al-Cu-Li necesitan un tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación o envejecimiento para favorecer la formación de centros de precipitación de las fases intermetálicas responsables de promover el refuerzo de la microestructura de la aleación [3, 8, 9].

Las fases que se pueden encontrar después del tratamiento térmico de endurecimiento dependen del contenido en litio en la aleación. En este sentido, se pueden encontrar tres tipos de precipitados para un contenido en cobre en el rango de 2 a 5% en peso [2]:

- Para bajos contenidos en litio (< 0,6%) la fase predominante es θ' (Al₂Cu).

- Para contenidos medios de litio (<1,4-1,5%), la principal fase presente es $T_1(Al_2CuLi)$ [24]. El efecto de endurecimiento de esta fase es muy alto y se promueve mediante la adición de Cu. Sin embargo, presenta gran dificultad en la nucleación dentro de la microestructura del material. Dicha nucleación es favorecida mediante la adición combinada de Mg y Ag [25], y la aplicación de una deformación en frío (en torno al 10%) previa al tratamiento de envejecimiento, que promueve una distribución homogénea por toda la matriz (tratamiento térmico T8).
- Para contenidos de litio superiores (>1,5%) la fase δ' (Al_3Li) también precipita durante el envejecimiento artificial y contribuye al endurecimiento de la aleación, aunque en menor grado que la fase T_1 . Sin embargo, su presencia puede ser perjudicial para la tenacidad y la estabilidad térmica de la aleación.

Normalmente las empresas fabricantes de estas aleaciones establecen un rango de composición con un contenido máximo de litio 1,3% de peso para evitar la formación de la fase δ' . Por otro lado, el contenido de cobre se ajusta lo suficientemente alto para asegurar el nivel de resistencia requerido y optimizar el balance resistencia-tenacidad [2]. Así mismo, la adición de zirconio en cantidades nominales menores de 0,12% en peso, promueve la formación de dispersoides de Al_3Zr que controlan la recristalización de la microestructura y su tamaño de grano, por lo que se retiene las propiedades mecánicas de la aleación a elevada temperatura [3].

1.2. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES Al-Cu-Li

Al igual que sucede con todas las aleaciones de la serie AA2XXX, las fases intermetálicas reforzadoras de la matriz proporcionan la fuerza impulsora causante del proceso de corrosión de estas aleaciones. Estudios recientes [26, 27] han demostrado que las fases ricas en litio promueven la aparición de corrosión intergranular y por la exfoliación. Esta última está directamente relacionada con la

direccionalidad de los granos en la microestructura, especialmente en donde estos son muy alargados y estrechos. Así, el daño se produce a través de los límites de grano y de forma paralela a la superficie del metal, produciendo un efecto de delaminación o exfoliación. En particular, ha sido reportado que la fase $T_1(Al_2CuLi)$ tiene una fuerte naturaleza anódica, lo que favorece la disolución severa de áreas de la aleación que contienen tales precipitados (subgranos y límites de granos).

Por otro lado, la presencia de Cu y Fe (principalmente) da lugar a la formación de fases del tipo $Al(Cu,Fe,Mn)$ que, debido a su naturaleza catódica, originan corrosión localizada tanto por picadura como microgalvánica disolviendo de forma acusada la matriz adyacente de aluminio y generando gran cantidad de productos de corrosión [28-30].

1.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR LÁSER

En la actualidad, los tratamientos de modificación superficial por láser han sido reconocidos como una herramienta potencial para incrementar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio, como resultado de la homogeneización y refinamiento de la microestructura, disolución y redistribución de precipitados intermetálicos o inclusiones [5-12, 31].

Esta técnica emplea radiación láser para fundir una película superficial de material del orden de unos pocos micrómetros, mientras que las propiedades del material restante no sufren modificaciones. La sección del material sin modificación se comporta como un gran disipador de calor, favoreciendo el rápido enfriamiento de la superficie fundida, alcanzando velocidades en la región tratada entre el rango de 10^4 - 10^{11} [K/s], dependiendo del tipo de láser utilizado [5, 6]. Los rápidos ciclos de calentamiento y enfriamiento pueden modificar la microestructura y composición química en la superficie fundida, promoviendo cambios en propiedades tales como dureza, resistencia a la corrosión, desgaste e incluso resistencia a la fatiga [31].

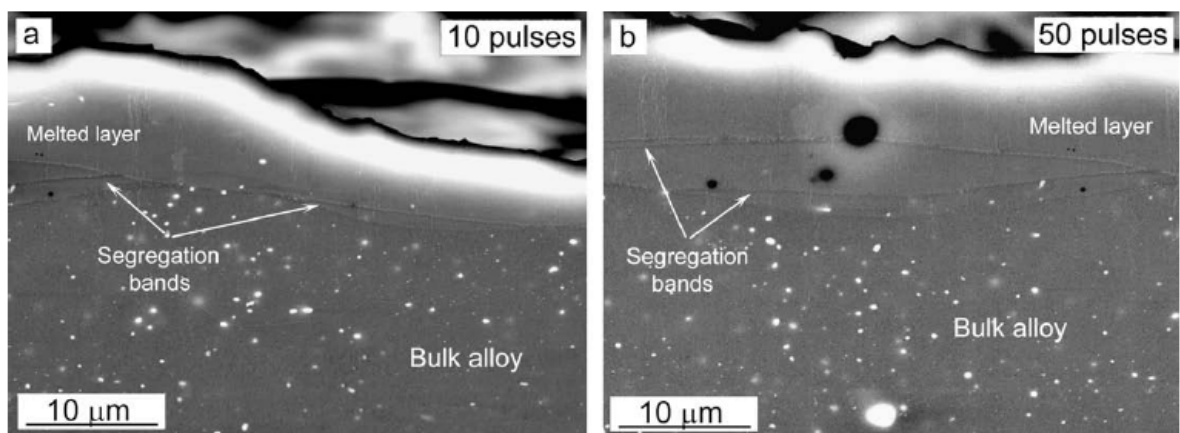
El proceso de fusión mediante láser conduce a elevadas velocidades de enfriamiento y solidificación, debido a las grandes diferencias en los rangos de temperatura del proceso y grandes sub-enfriamientos alcanzados. A velocidades de solidificación bajas (menores que la velocidad de difusión), puede establecerse un equilibrio local y los cristales de la interfase pueden alcanzar la misma composición que el fundido. Sin embargo, a velocidades de solidificación elevadas (mayores que la velocidad de difusión local), no se llega a establecer un equilibrio en la interfase y los átomos de soluto son congelados en el sólido a la misma composición que ellos llegaron a la interfase. Así, un rápido enfriamiento permite obtener el refinamiento de la microestructura, la ampliación de la solubilidad del sólido y disolución/redistribución de los precipitados. En otras palabras, se forma una estructura fuera del equilibrio o solución sólida sobresaturada (SSSS).

Diferentes estudios han mostrado que el refinamiento de la estructura depende de las características del tipo de láser utilizado. En este sentido, un estudio realizado sobre la aleación AA2024-T351, empleando láseres de onda continua (CO₂ y Nd:YAG) produjeron una microestructura dendrítica celular con refinamiento de las fases secundarias a lo largo de los espacios interdendríticos [32]. Aunque se obtuvo una estructura más fina y una ampliación de la solubilidad en la matriz α -Al, no se obtuvo una mejora sustancial de la resistencia a la corrosión.

En contraste a los láseres de onda continua, las fuentes de láser excímero pulsado en el rango de la longitud de onda del ultravioleta generan una estructura superficial más uniforme debido a la corta duración del pulso, del orden de los nanosegundos. Esto resulta en velocidades de enfriamiento de hasta 10^{11} K/s, mucho más altas que las obtenidas con láseres de CO₂ o Nd:YAG (10^5 - 10^8 K/s); esto favorece la formación de microestructuras SSSS, virtualmente libres de segregaciones y precipitados intermetálicos [5, 6], lo que favorece un incremento en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio.

Recientes investigaciones realizadas sobre la aleación de aluminio AA2050-T8, modificada superficialmente con láser excímero de KrF [5] en función del número de pulsos láser aplicados por unidad de área (10 – 50 pulsos) corroboraron que, dependiendo de las condiciones de tratamiento, las películas obtenidas presentaban un alto grado de homogenización y virtualmente libres de precipitados intermetálicos (ver Figura 1). No obstante, también se evidenció la presencia de bandas de segregación ricas en elementos aleantes (Cu, Fe y Mn) que se forman de manera característica por el empleo de láseres de tipo pulsado [5].

Figura 1. Micrografías obtenidas por SEM de las secciones transversales de la aleación tratada mediante LSM: a) 10 pulsos y b) 50 pulsos.



Fuente: VIEJO, F., et al. Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. En: Corrosion Science. March, 2010. vol. 52, p. 2179 – 2187.

Por otro lado, se encontró otras características de las capas fundidas, relacionadas con alteraciones en la superficie en términos de rugosidad. Luego del tratamiento, la superficie presentó una morfología ondulada con perfiles de rugosidad superficial que variaron en el rango de 2,5 – 5,5 µm y espesores entre 5 y 10 µm, dependiendo del número de pulsos láser aplicados. Este carácter rugoso se atribuye normalmente a la forma con la cual el láser pulsado impacta sobre la

superficie del metal, que provoca además de su fusión, el desplazamiento de la masa del material fundido desde el centro del impacto hacia el exterior en todas las direcciones [5, 6].

Esta particular morfología superficial obtenida por láser pulsado excímero podría favorecer el agarre y anclaje en la posterior aplicación de pinturas. Sin embargo, durante este último proceso, los componentes son sometidos a diferentes procesos de acabado para favorecer el curado de las pinturas, donde son expuestos a temperaturas en el rango de los 120°C a 200°C y posteriormente enfriados a temperatura ambiente [13-15]. El problema fundamental que tendría la modificación superficial por láser es que las rápidas velocidades de enfriamiento generan estructuras fuera del equilibrio, lo que conlleva a la posibilidad de que bajo ciertas condiciones de temperatura y tiempo reprecipiten fases intermetálicas, que podrían perjudicar su resistencia a la corrosión. En este sentido, un estudio realizado sobre la aleación AA2024-T351 tratada superficialmente con láser, y en el que se aplicó una serie de tratamientos térmicos, demostró que bajo ciertas condiciones de tiempo y temperatura, existe la reprecipitación de fases intermetálicas del tipo $Al(Cu,Fe,Mn)$ y Al_2CuMg en las capas obtenidas mediante láser excímero, produciendo la disminución de la resistencia a la corrosión, presentándose delaminación de la película fundida y deterioro por corrosión de tipo intergranular y picadura [31].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la influencia de los tratamientos térmicos en la resistencia a la corrosión y la microestructura de la aleación de aluminio AA2050-T8 modificada superficialmente por láser.

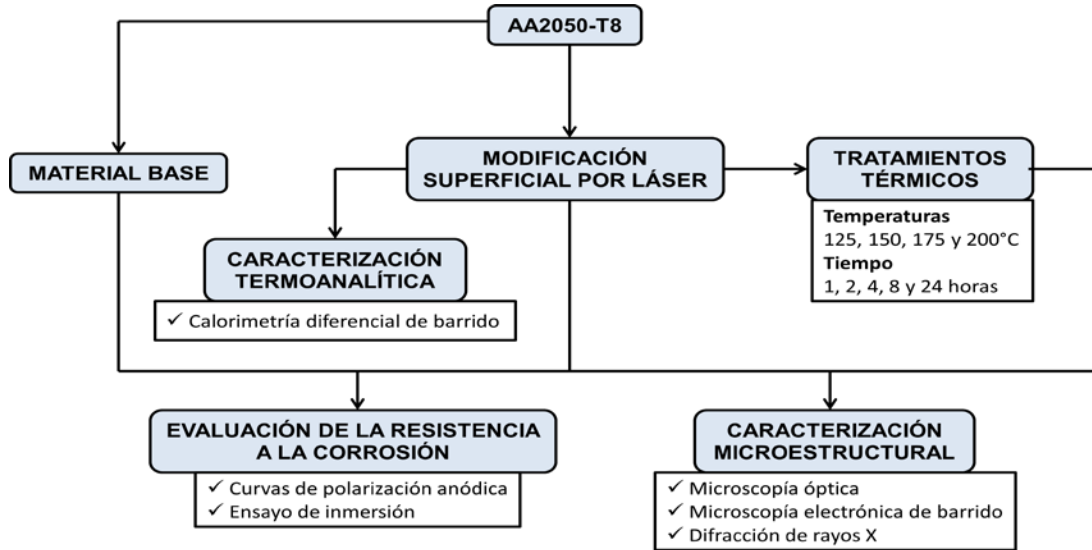
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la resistencia a la corrosión de la aleación modificada superficialmente por láser, como consecuencia de su exposición a diferentes condiciones de tratamiento térmico.
- Caracterizar microestructuralmente la aleación de aluminio AA2050- T8 base y modificada superficialmente por láser.
- Establecer la relación entre la resistencia a la corrosión y los posibles cambios microestructurales como consecuencia de los tratamientos térmicos aplicados.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la Figura 2 se muestra un diagrama del procedimiento experimental donde se resume la metodología seguida y que se describirá a continuación.

Figura 2. Diagrama esquemático del procedimiento experimental.



3.1. ALEACIÓN OBJETO DE ESTUDIO

El material utilizado para el estudio fue la aleación de aluminio AA2050-T8 (Al-Cu-Li), proporcionada por la compañía Alcan Aerospace (Reino Unido). Las muestras fueron suministradas con un tratamiento térmico T8 (TT de solución a 520°C durante 1 hora, temple, deformación en frío y posterior envejecimiento artificial a 160°C durante 14 horas). La composición nominal de la aleación que se muestra en la Tabla 2 [2].

Tabla 2. Composición nominal, en porcentaje en peso, de la aleación objeto de estudio.

| % Peso | Cu | Li | Mg | Mn | Ag | Zr | Fe | Ti | Si | Otros | Al |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-------|---------|
| Min. | 3,2 | 0,7 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,06 | - | - | - | - | Balance |
| Max. | 3,9 | 1,3 | 0,6 | 0,5 | 0,8 | 0,14 | 0,1 | 0,1 | 0,08 | 0,2 | |

3.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON LÁSER

A las muestras de la aleación objeto de estudio, desbastadas superficialmente con papel de SiC de granulometría 600, se les aplicó un tratamiento de modificación superficial usando un láser excímero de KrF, marca Lumonics, de potencia 80W, con una longitud de onda de 248 nm, velocidad de barrido de 0,7 mm/cm², frecuencia de 10 Hz y una duración del pulso de 13ns. El tamaño del foco del haz de láser incidente en la superficie de la muestra fue de 4,0 mm x 1,75 mm y la fluencia del láser se fijó en 6,0 J/cm². El número de pulsos por unidad de área sobre la muestra fue de 25. Este procedimiento fue realizado por el Centro de Corrosión y Protección de la Universidad de Manchester (Inglaterra), en colaboración a la presente investigación.

3.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Las muestras modificadas superficialmente con láser excímero fueron tratadas térmicamente a diferentes condiciones de temperatura y tiempo. El rango de temperatura utilizado, fue seleccionado con base en las condiciones más drásticas de curado de pinturas (125 - 200°C) [13-15]. Dentro de este rango se escogieron 4 isoterms de 125, 150, 175 y 200°C, durante tiempos prolongados de 2, 4, 8 y 24h.

3.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Con el fin de determinar el comportamiento frente a la corrosión del material base (MB), modificado superficialmente por láser (LSM) y luego de la aplicación de los tratamientos térmicos, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica y ensayos de inmersión.

3.4.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica. Para ello se utilizó un potencióstato Gamry 600, facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión

(GIC) de la UIS. Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, donde el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia utilizados fueron platino y calomel saturado, respectivamente, mientras que el electrodo de trabajo fue la muestra objeto a analizar. La solución usada como medio electrolítico fue una solución de 0,1M de NaCl. Para cada ensayo, el área de exposición de las muestras de material base fue aproximadamente de 1 cm² y para las muestras con tratamiento LSM con láser excímero fue de 0,7 cm². Realizado el montaje, cada muestra se dejó sumergida por 30 minutos para estabilizar el sistema. Posteriormente, se realizó el ensayo de polarización anódica, en el cual se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm². A través del estudio de las curvas obtenidas por esta técnica se pudo determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión localizada: potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de picadura o ruptura (E_{pic}) y rango de pasivación.

3.4.2. Ensayo de inmersión. Estos ensayos se llevaron a cabo en una solución aireada con 0,1 M de NaCl, por un tiempo de hasta 8 días, a temperatura ambiente (25°C).

3.5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Se tomaron muestras representativas de la aleación AA2050-T8 base y modificadas superficialmente por láser, con el fin de realizar la caracterización metalográfica. Las muestras del material base fueron preparadas superficialmente mediante un proceso de desbaste con papel abrasivo de SiC, hasta una granulometría P1200, seguido de un pulido con pasta de diamante de 3, 1 y ¼ µm con el fin de obtener un acabado superficial tipo especular. Para revelar la microestructura general de la aleación base, la superficie pulida fue atacada con

solución Keller (2,5% HNO₃ – 1,5% HCl – 0,5% HF (v/v)). Adicionalmente, se realizó la caracterización microestructural de las muestras modificadas superficialmente por láser tratadas térmicamente, esto se realizó para conocer la relación entre este comportamiento y los posibles cambios microestructurales del material objeto de estudio debido a los tratamientos térmicos aplicados. La caracterización microestructural se realizó en el microscopio óptico Olympus GX71 y el microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) FEI Quanta 650 FEG, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará (UIS). Este equipo dispone de un detector de dispersión de energía de Rayos X (EDX) y de electrones retrodispersados (BSE) que permite el análisis químico semicuantitativo y cualitativo de la mayoría de las muestras y materiales.

Para obtener información complementaria acerca de los posibles cambios microestructurales relacionados con la solubilización o precipitación de fases intermetálicas en la película láser por efecto de la variación en la temperatura, se realizó un ensayo termoanalítico, mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), utilizando el Calorímetro DSC Q10, facilitado por la Escuela de Ingeniería Química (UIS).

Con el fin de determinar la naturaleza de las fases presentes en el material base y en las muestras modificadas superficialmente con láser; además de identificar la posible reprecipitación de las fases intermetálicas por efecto de los tratamientos térmicos aplicados, se realizó una caracterización estructural por medio de difracción de rayos X (DRX) empleando el Difractómetro BRUKER, modelo D8 ADVANCE, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará (UIS).

Finalmente, se realizó el estudio morfológico del estado superficial de los materiales utilizando la técnica de caracterización SEM después del ensayo de inmersión.

4. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio realizado, donde se relaciona la influencia de los tratamientos térmicos, a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de exposición, en la resistencia a la corrosión y la microestructura de las muestras de la aleación de aluminio AA2050-T8 modificadas superficialmente con láser.

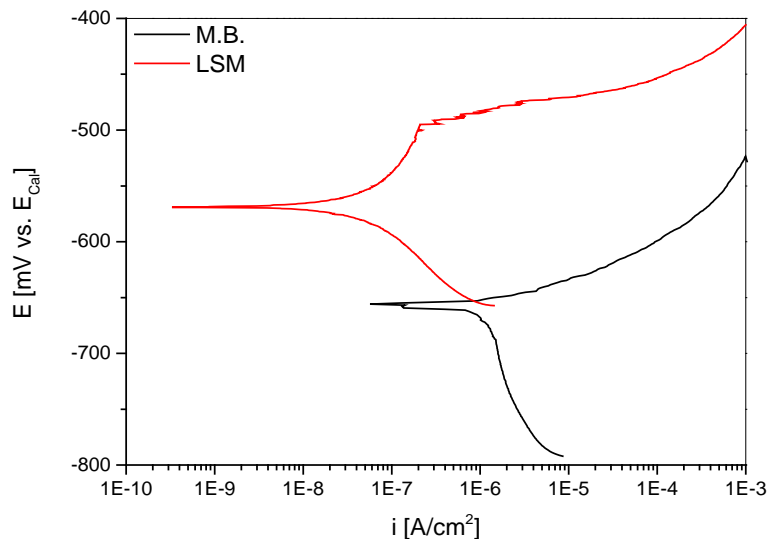
4.1. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

4.1.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica

4.1.1.1. Materiales de referencia

En la Figura 3 se muestran las curvas de polarización anódica potenciodinámica de las muestras de material base (MB) y modificado superficialmente con láser (LSM).

Figura 3. Curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base (MB) y modificado superficialmente con láser (LSM).



Se observa que para el material MB, el potencial de picadura es igual al potencial de corrosión (ausencia de una zona de pasivación), lo que se indica que el material sufre, de forma espontánea, corrosión por picadura en la solución clorurada. Por otro lado, para el material LSM, el potencial de corrosión aumenta, y el potencial de picadura es mayor que el potencial de corrosión, lo que permite la aparición de una región de pasivación. Además, se observa una reducción de la densidad de corriente de corrosión de más de un orden de magnitud.

En la Tabla 3 se presentan los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica presentadas en la Figura 3.

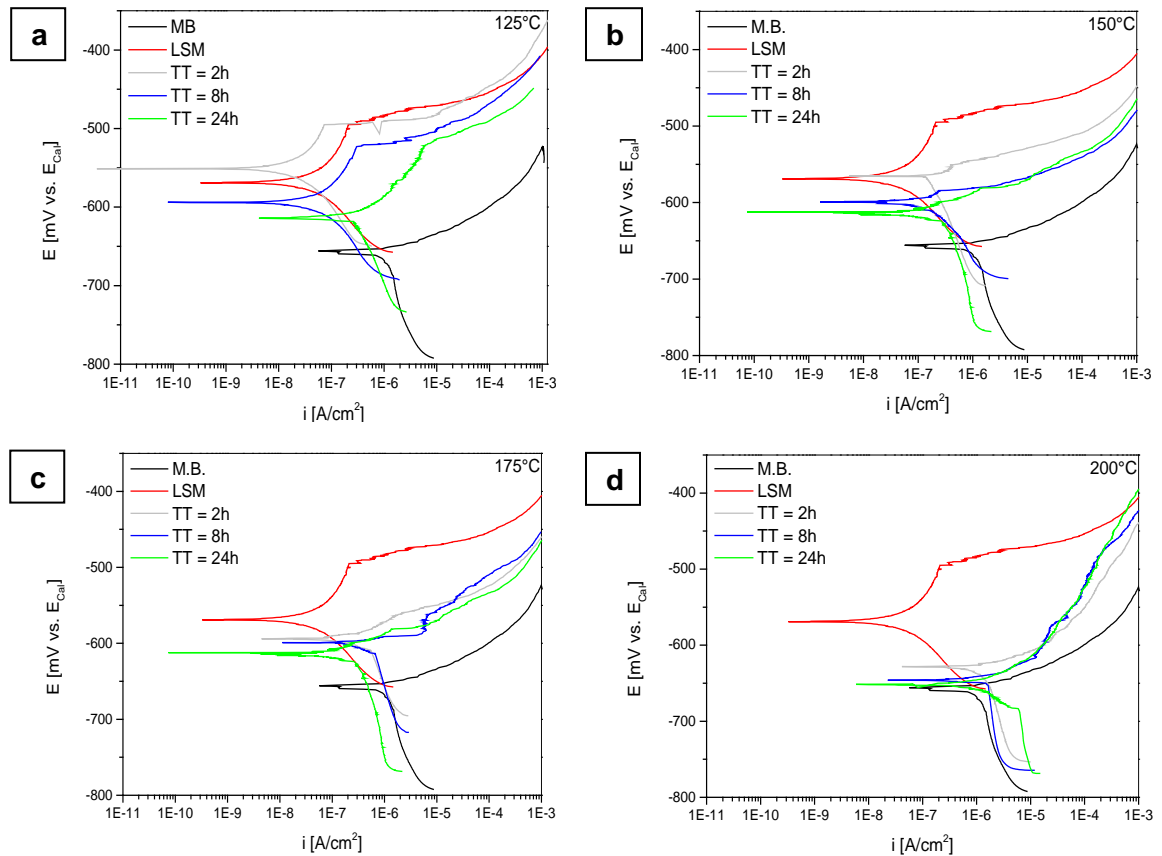
| Muestra | E_{corr} [mV vs. E_{cal}] | i_{corr} [A/cm ²] | Rango de pasivación [mV] |
|---------|---|---|-----------------------------|
| MB | -655 | $4,9 \times 10^{-7}$ | - |
| LSM | -569 | $3,2 \times 10^{-8}$ | 73 |

Por medio de estos valores, se observa que el potencial de corrosión del material modificado con láser aumentó en 86 mV; esto se relaciona con la reducción del comportamiento espontáneo de la superficie a las reacciones electroquímicas de naturaleza corrosiva. Adicionalmente, la reducción significativa de la densidad de corriente de corrosión, desde $4,9 \times 10^{-7}$ hasta $3,2 \times 10^{-8}$ A/cm², se relaciona con la reducción de la velocidad del proceso de corrosión sobre la superficie de la muestra tratada por LSM. Finalmente, la presencia de un rango de pasivación en la curva potenciodinámica del material tratado por LSM, indica que la superficie presenta un carácter protector. Estas variaciones obtenidas son evidencia del aumento en las propiedades de resistencia a la corrosión que presenta el material modificado superficialmente con láser, LSM.

4.1.1.2. Muestras modificadas por LSM y tratadas térmicamente vs. materiales de referencia

En la Figura 4 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para las muestras modificadas superficialmente con láser y tratadas térmicamente a diferentes condiciones de tiempo y temperatura, comparadas con los materiales MB y LSM.

Figura 4. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de las muestras tratadas térmicamente por diferentes tiempos de exposición y temperaturas de: a) 125°C, b) 150°C, c) 175°C y d) 200°C, con respecto a los materiales MB y LSM.



Se observa, de manera general, que el aumento del tiempo y la temperatura de tratamiento térmico influye de forma gradual en la variación de los parámetros

electroquímicos. Con el incremento de tiempo de tratamiento hay una disminución clara del potencial de corrosión y un aumento de la densidad de corriente de corrosión; mientras que, el incremento de temperatura genera la disminución del potencial de picadura, reduciendo de esta forma la característica pasiva de la superficie hasta presentar, a la mayor temperatura de tratamiento evaluada (200°C) a diferentes tiempos, un comportamiento frente a la corrosión similar al obtenido en el material MB. Esto se traduce en una pérdida total de los niveles de protección frente a la corrosión adquiridos por la modificación superficial LSM.

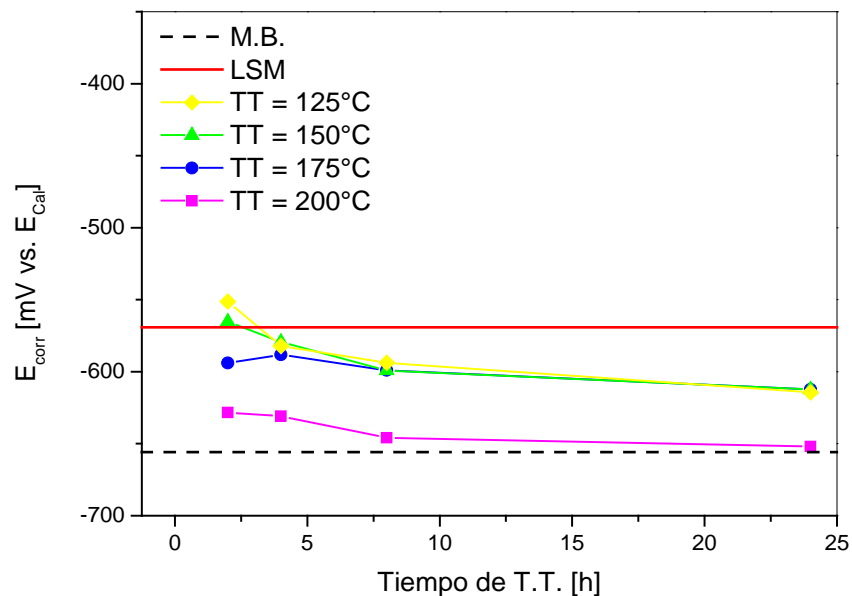
A continuación se analiza de manera individual cada parámetro electroquímico, con respecto a las condiciones de tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos aplicados. En la Tabla 4 se muestran los valores del E_{corr} obtenidos en las curvas de polarización anódica de las muestras ensayadas.

Tabla 4. Variación de E_{corr} mV vs. E_{cal} , con respecto a las condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

| Tiempo [h] | Temperatura (°C) | | | |
|------------|------------------|------|------|------|
| | 125 | 150 | 175 | 200 |
| 2 | -551 | -565 | -593 | -628 |
| 4 | -582 | -579 | -588 | -631 |
| 8 | -593 | -599 | -599 | -646 |
| 24 | -614 | -612 | -612 | -651 |

Los anteriores datos son representados en la Figura 5, donde se puede observar que al aumentar el tiempo de tratamiento térmico se reduce ligeramente los valores de E_{corr} , en la misma proporción para las diferentes temperaturas. Por otro lado, el aumento de la temperatura disminuye este parámetro electroquímico de manera similar para las temperaturas dentro del rango de 125-175°C, mientras que para 200°C la reducción se hace de forma drástica, alcanzando valores cercanos al material MB.

Figura 5. Variación del E_{corr} mV vs. E_{cal} , en función del tiempo y temperatura de tratamiento térmico, comparado con los valores presentados por los materiales MB y LSM.



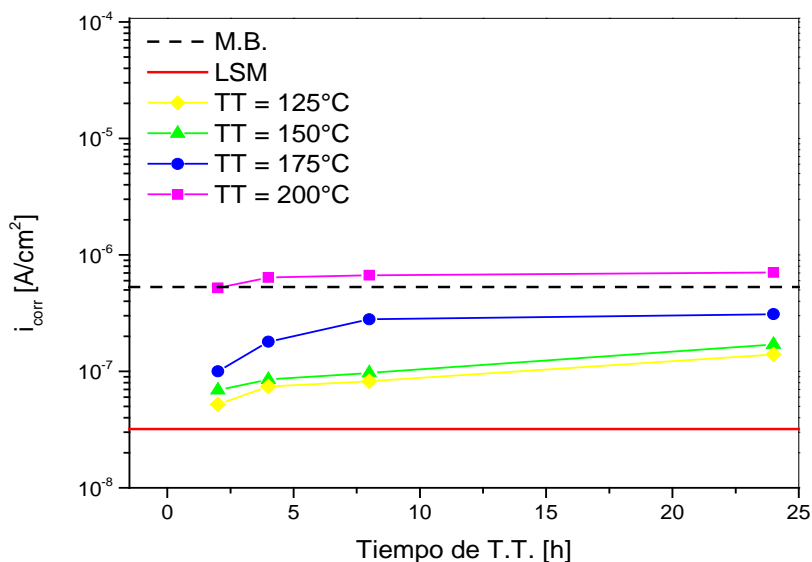
Por otro lado, en la Tabla 5 se resumen los valores relacionados con la i_{corr} , donde se observan de la misma manera, variaciones con la aplicación de los tratamientos térmicos a diferentes condiciones.

Tabla 5. Variación de i_{corr} A/cm², con respecto a las condiciones de tratamiento térmico.

| Tiempo [h] | Temperatura (°C) | | | |
|------------|------------------|--------|--------|---------|
| | 125 | 150 | 175 | 200 |
| 2 | 5,2E-8 | 6,9E-8 | 1,0E-7 | 5,2E-7 |
| 4 | 7,4E-8 | 8,5E-8 | 1,8E-7 | 6,4E-7 |
| 8 | 8,2E-8 | 9,7E-8 | 2,8E-7 | 6,7E-7 |
| 24 | 1,4E-7 | 1,7E-7 | 3,1E-7 | 7,07E-7 |

En la Figura 6, se muestra de manera gráfica el aumento de los valores relacionados con la i_{corr} presentados en la tabla anterior.

Figura 6. Variación de i_{corr} A/cm² en función del tiempo y temperatura de tratamiento térmico, comparado con los valores presentados por los materiales MB y LSM.



Se puede observar que la variación de la densidad de corriente de corrosión se da de forma gradual y proporcional con el aumento de las condiciones de tratamiento térmico, desde valores cercanos a los que presenta el material LSM, hasta valores obtenidos en el material MB.

Específicamente se observa que, en todos los casos, al aumentar el tiempo y la temperatura de tratamiento aumenta i_{corr} , ejerciendo mayor influencia el aumento de la temperatura, especialmente a temperaturas mayores a los 175°C. Es así como, para 200°C y 2 horas de tratamiento el material LSM presenta el mismo valor de i_{corr} que el material MB, y para mayores tiempos sus valores llegan a ser ligeramente mayores. Este comportamiento pone de manifiesto la influencia de los tratamientos térmicos en la reducción de la resistencia a la corrosión de las muestras modificadas superficialmente con láser, donde el aumento de la temperatura y el mantenimiento a un tiempo determinado son factores que incrementan gradualmente los valores del i_{corr} , lo que se traduce en un incremento de la velocidad de las reacciones químicas corrosivas en la superficie de las

muestras, al entrar en contacto con soluciones cloruradas. Sin embargo, es importante destacar que a pesar de presentar este comportamiento, los materiales LSM tratadas térmicamente hasta una temperatura de 175°C no llegan a comportarse como el material MB. Es sólo a partir de la temperatura de tratamiento de 200°C donde el material pierde totalmente las propiedades de resistencia otorgadas por la modificación superficial, y llega a comportarse como incluso peor que la aleación sin modificación.

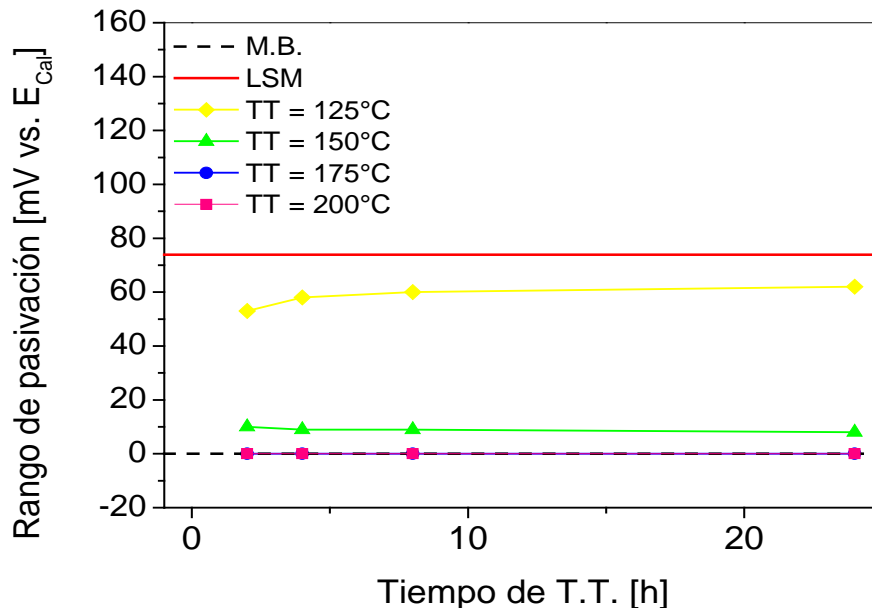
Finalmente, en la Tabla 6 se presentan los valores relacionados con el rango de pasivación del material tratado térmicamente a diferentes condiciones, los cuales se representan en la Figura 7.

Tabla 6. Variación del rango de pasivación mV vs. Ecal, con respecto a las condiciones de tratamiento térmico.

| Tiempo [h] | Temperatura (°C) | | | |
|------------|------------------|-----|-----|-----|
| | 125 | 150 | 175 | 200 |
| 2 | 53 | 10 | 0 | 0 |
| 4 | 58 | 9 | 0 | 0 |
| 8 | 60 | 9 | 0 | 0 |
| 24 | 62 | 8 | 0 | 0 |

Se puede observar que, en general, un incremento de la temperatura disminuye drásticamente el rango de pasivación, mientras que el tiempo no ejerce influencia significativa sobre este parámetro electroquímico. Es así como a 125°C, para cualquier tiempo, el rango de pasivación se mantiene cerca de los valores mostrados por el material LSM, mientras que las muestras tratadas térmicamente a temperaturas mayores a 175°C, pierden totalmente cualquier característica pasiva que pudieran haber tenido y se comportan como el material base.

Figura 7. Variación del rango de pasivación mV vs. E_{Cal}, con el tiempo de tratamiento térmico para todas las temperaturas ensayadas.

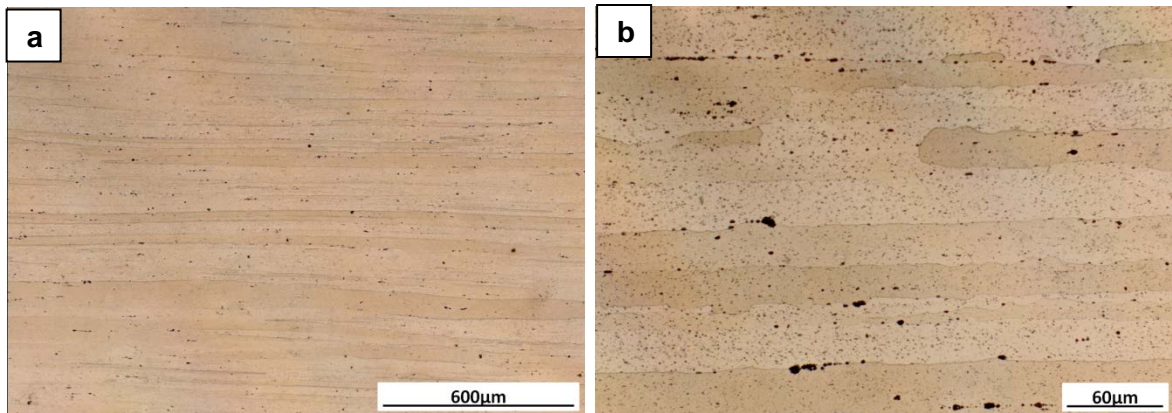


4.2. CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA

4.2.1. Material base

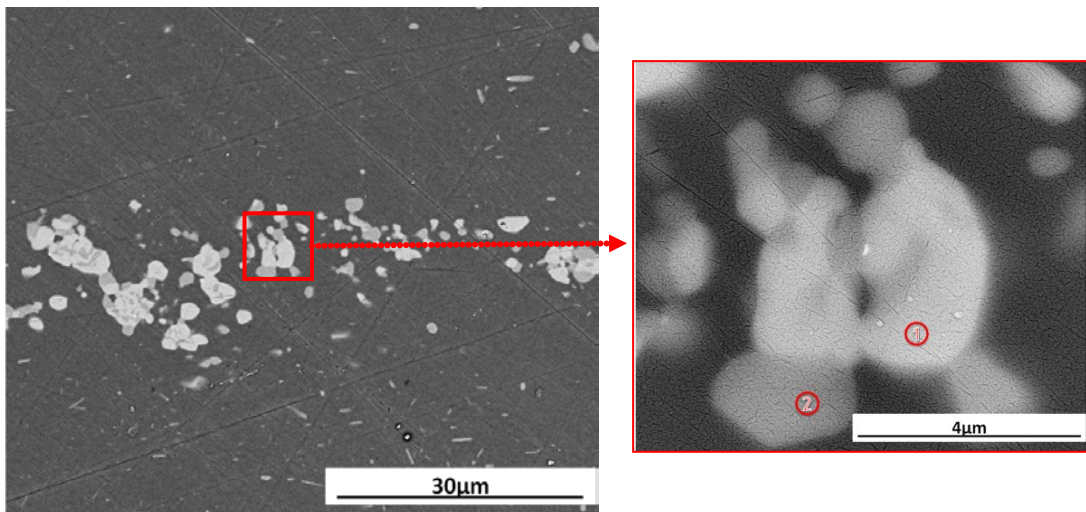
En la Figura 8 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía óptica de la sección longitudinal de la aleación de aluminio AA2050-T8, vista general y detalle. En ella, se identifica una microestructura típica de forja, con granos alargados en dirección del laminado y que evidencia el alto grado de deformación en frío sufrida por el material (Figura 8a). A mayores aumentos (Figura 8b) se observa la presencia de diferentes precipitados con tamaños variables, ubicados en los límites de grano y de manera homogénea dentro de toda la microestructura del material. Los precipitados que poseen el mayor tamaño, forman bandas relativamente alargadas y paralelas a la dirección de laminación.

Figura 8. Micrografía de la sección longitudinal del material MB atacada con Keller, obtenida mediante MO: (a) vista general y (b) detalle.



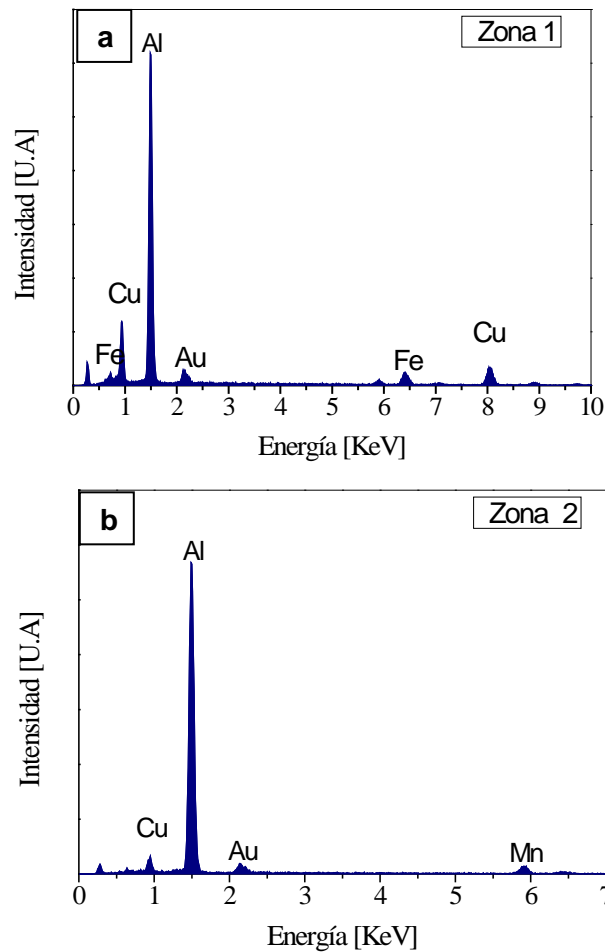
El análisis detallado de los precipitados presentes, por microscopía electrónica de barrido mediante electrones retrodispersados (BSE), evidencia una diferencia de contraste que se relaciona con la variación de su composición (Figura 9).

Figura 9. Micrografías electrónicas BSE de la aleación AA2050-T8.



Un análisis EDX realizado sobre los precipitados, permitió determinar que la fase clara (zona 1) corresponde al precipitado Al-Cu rico en Fe (Figura 10a), mientras que la fase oscura (zona 2) corresponde al precipitado Al-Cu rico en Mn (Figura 10b), lo cual indica que los precipitados presentes sobre el material base son de tipo Al(Cu,Fe,Mn).

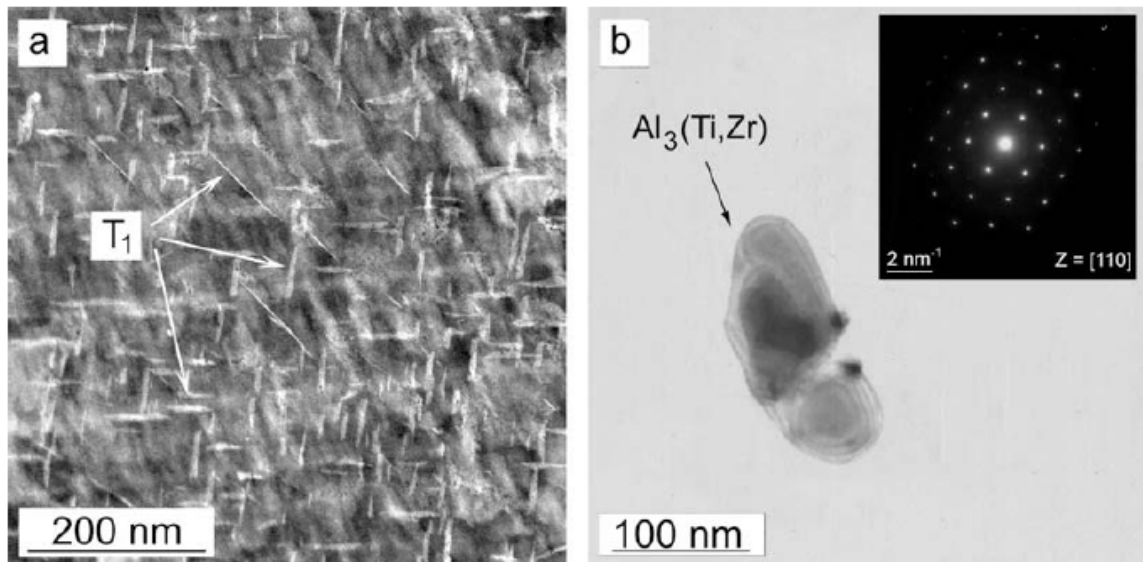
Figura 10. Análisis EDX de diferentes fases presentes en las partículas del material MB: a) fase clara y b) fase oscura.



Además de este tipo de precipitados, investigaciones realizadas con esta aleación [5, 6] han reportado la presencia de otros dos tipos de partículas intermetálicas: i) la fase $T_1(Al_2CuLi)$, conocida también como fase de endurecimiento, que tiene como característica principal su morfología de placas alargadas y tamaños dentro del rango de 50-100 [nm] (Figura 11a). La distribución de la fase T_1 , se realiza de manera uniforme dentro de la microestructura, acentuándose en sitios de alta energía como las dislocaciones y otro tipo de defectos; ii) los precipitados intermetálicos $Al_3(Ti,Zr)$ que se encuentran distribuidos de manera fina y

homogénea dentro de los granos alargados de la microestructura, alcanzando tamaños cercanos a 100 nm (Figura 11b)

Figura 11. Micrografía del material MB, donde se muestra las fases intermetálicas: a) $T_1(Al_2CuLi)$ y b) $Al_3(Ti, Zr)$.

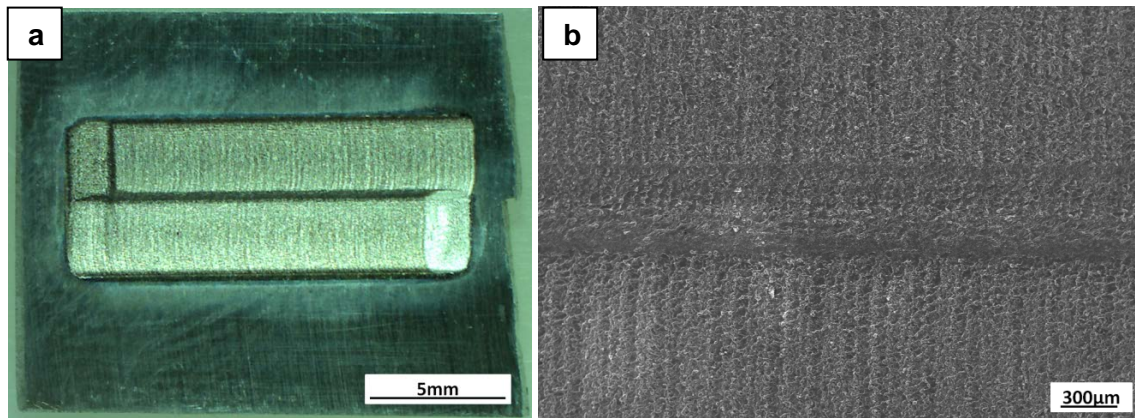


Fuente: VIEJO, F., et al. Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. En: Corrosion Science. March, 2010. vol. 52, p. 2179 – 2187.

4.2.2. Material modificado superficialmente con láser

En la Figura 12(a) se muestra de manera general el aspecto superficial de la muestra modificada mediante LSM, donde se observa el doble barrido realizado con el láser sobre la superficie del material. Un detalle de la zona láser tomado mediante microscopía electrónica, Figura 12(b), muestra una superficie rugosa, que evidencia de las alteraciones topográficas producidas por la radiación láser, creando una morfología ondulada a lo largo de la dirección de barrido.

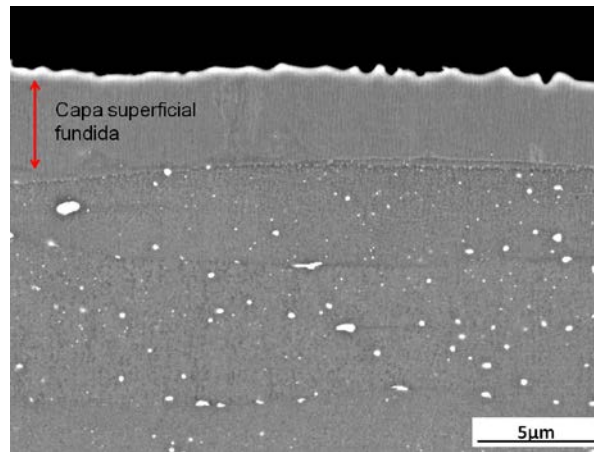
Figura 12. Superficie del material LSM: a) Vista general de la muestra tomada mediante MO y b) Vista en detalle obtenida por MEB.



Este efecto se genera por la acción de la onda de choque provocada por el impacto del pulso incidente que al fundir desplaza de manera rápida el material líquido, apartándolo hacia las zonas adyacentes. Adicionalmente, las altas velocidades de enfriamiento alcanzadas durante el procedimiento ocasionan la solidificación del material líquido desplazado y, en consecuencia, la formación de dicha morfología. Las características superficiales onduladas, son visibles a lo largo de la dirección de barrido y han sido reportadas en investigaciones previas como una típica evidencia de la modificación LSM con láser [6-12, 31].

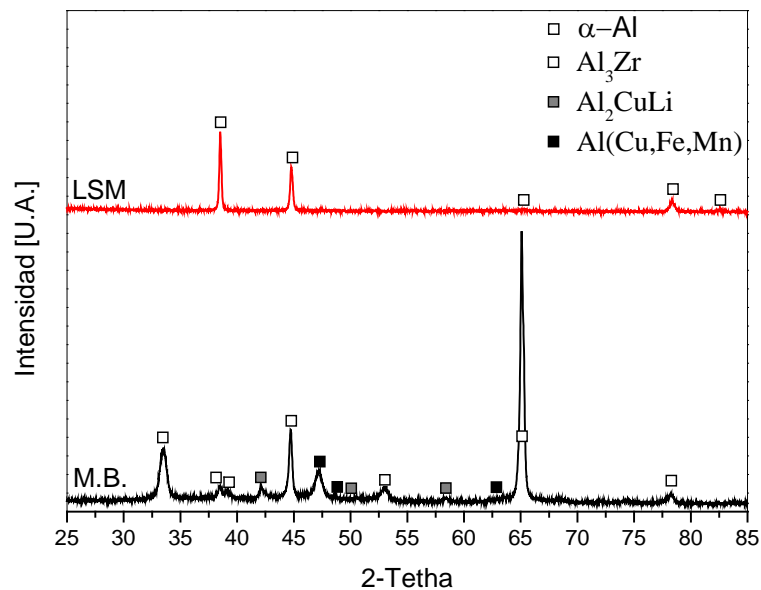
Por otra parte, análisis realizados mediante MEB en la sección transversal de las muestras de aleación modificadas mediante LSM confirmaron la presencia de una película superficial con espesores alrededor de 5 μm (Figura 13). La microestructura obtenida en esta capa, se presenta con alto grado de homogenización y virtualmente libre de precipitados intermetálicos, identificados previamente en la matriz de la aleación base.

Figura 13. Micrografía electrónica de la sección transversal del material LSM.



Un análisis realizado mediante DRX, corroboran los resultados obtenidos. Así, en la Figura 14, donde se representan los difractogramas del material base y del modificado superficialmente por láser, se puede apreciar la ausencia de los máximos de difracción correspondientes a las fases intermetálicas $\text{Al}(\text{Cu,Fe,Mn})$, $\text{Al}_3(\text{Ti,Zr})$ y $\text{T}_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ en la muestra LSM, siendo esta una evidencia clara de la disolución de estas fases después del tratamiento de modificación.

Figura 14. Difractograma de comparación entre el material MB y LSM.



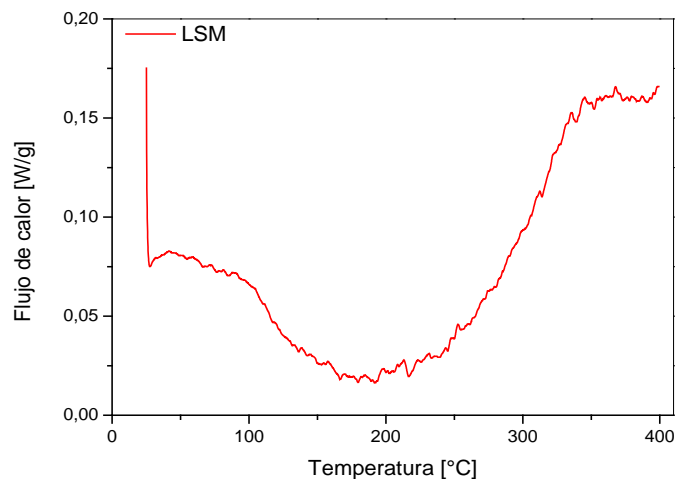
Estos resultados se correlacionan con los obtenidos al evaluar su resistencia a la corrosión, donde el alto grado de protección que adquiere el material es una indicación de la ausencia en la superficie de fases de naturaleza catódica y anódica.

4.3. RELACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN/CAMBIOS MICROESTRUCTURALES DEL MATERIAL LSM, DESPUÉS DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Con el fin de establecer una relación entre el comportamiento frente a la corrosión y los posibles cambios microestructurales que pueda haber sufrido la muestra como resultado del tratamiento térmico aplicado, se realizó una caracterización microestructural mediante ensayos de CDB, DRX y MEB.

La Figura 15 muestra el análisis termoanalítico realizado en una muestra LSM por medio de calorimetría diferencial de barrido; se observa que en el rango de temperaturas a las cuales se realizaron los tratamientos térmicos, 125-200 °C, hay una variación del flujo de calor exotérmico en la muestra.

Figura 15. Curvas de flujo de calor vs. temperatura de la película superficial fundida mediante LSM.

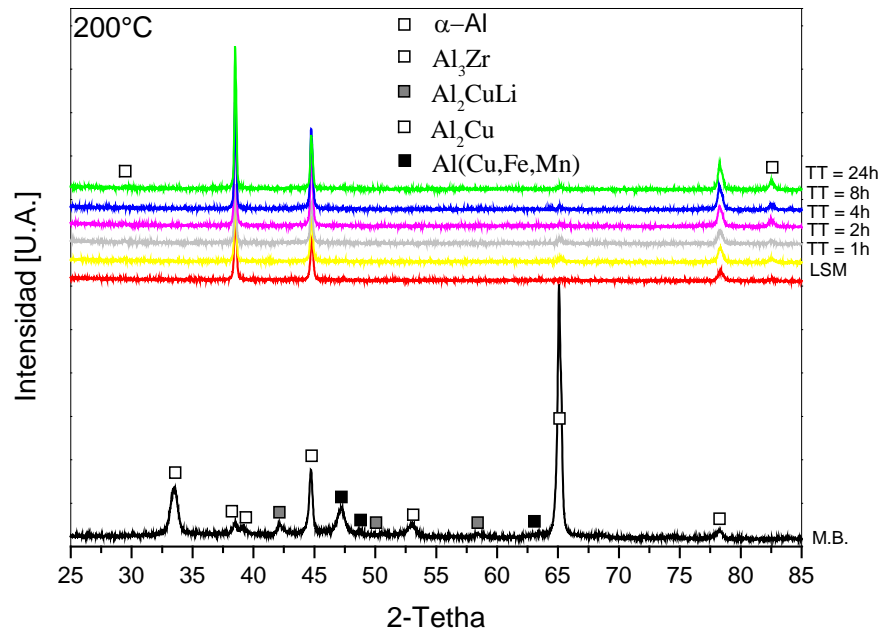


Este efecto se manifiesta en una depresión o valle, cuyo mínimo se encuentra alrededor de los 200°C, y corresponde con la liberación de energía relacionada directamente con la precipitación de fases intermetálicas [33-35]. Según estudios realizados por la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) [22], en una aleación de aluminio AA2050, las fases identificadas por medio de esta prueba, fueron $\delta'(Al_3Li)$, $T_1(Al_2CuLi)$ y $\theta'(Al_2Cu)$, las cuales presentan procesos de disolución y precipitación de manera individual a temperaturas dentro del rango de 90-350°C. En el presente estudio, se presenta re-precipitación de intermetálicos en la microestructura homogénea de la capa superficial fundida por LSM, a temperaturas dentro del rango de 90-300°C, acentuándose en temperatura de 200 °C. La identificación de las fases intermetálicas se dificulta, debido a que los procesos de re-precipitación se desarrollan de manera gradual y consecutiva a medida que se aumenta la temperatura de la prueba.

Estos resultados se correlacionan con los obtenidos en la evaluación de la resistencia a la corrosión, donde la pérdida del nivel de protección en las muestras LSM fue más crítica a temperaturas de tratamiento térmico cercanas a 200°C, lo que se puede relacionar con la precipitación de fases intermetálicas dentro de la capa fundida láser.

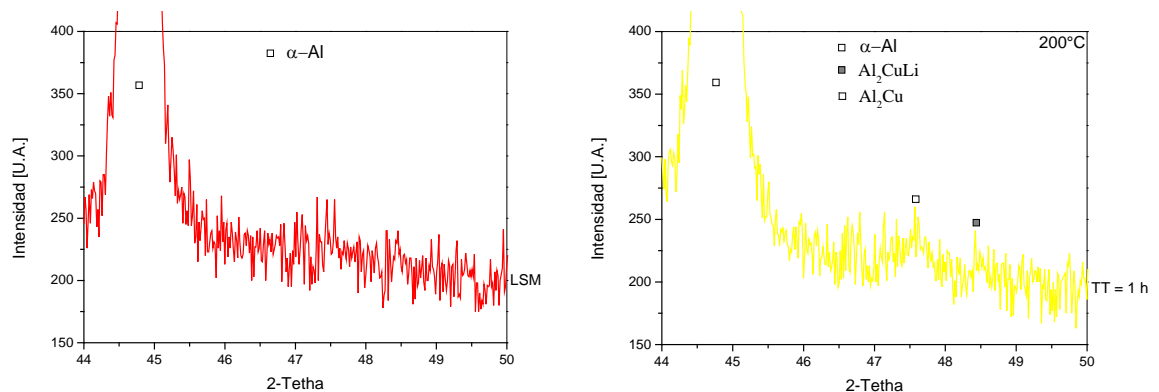
Con el fin de evaluar e identificar la naturaleza química de las fases intermetálicas que se re-precipitaron en la capa fundida y homogeneizada del material LSM se efectuaron análisis de DRX a las muestras con tratamiento térmico a 200°C (temperatura más crítica) con tiempos de mantenimiento variables. Los resultados obtenidos luego del análisis de las muestras ensayadas, se muestran en el difractograma de la Figura 16.

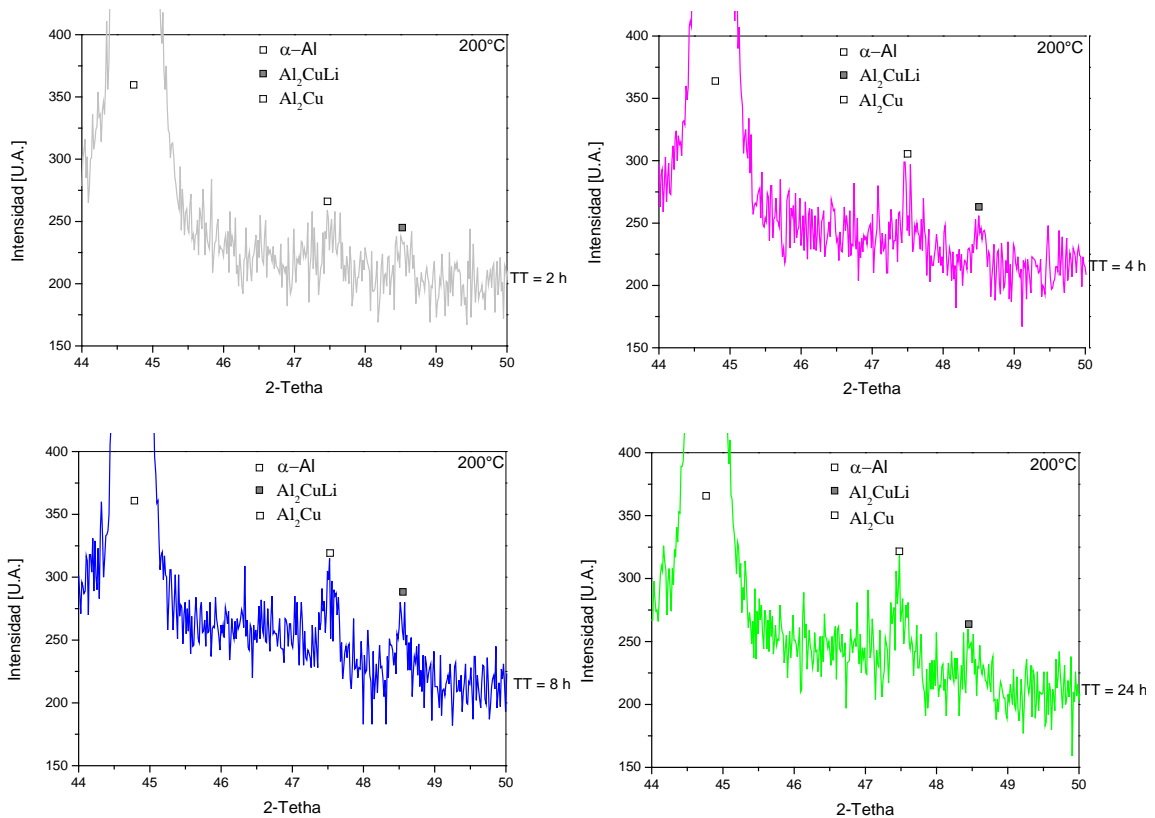
Figura 16. Difractograma de rayos X de los materiales MB y LSM.



Se puede apreciar que para todos los tiempos de tratamiento estudiados hay una aparente ausencia de los máximos de difracción de las fases intermetálicas propias del material base. Sin embargo, con el fin de identificar la presencia posibles máximos de difracción de pequeñas intensidades en el difractograma de cada muestra, se hizo un estudio detallado y para esto se escogió un intervalo 2 theta entre 45 y 50°; los resultados obtenidos se muestran en la Figura 17.

Figura 17. Detalle de los difractogramas de rayos X de las muestras LSM y LSM con tratamiento térmico a 200°C y diferentes tiempos de exposición.

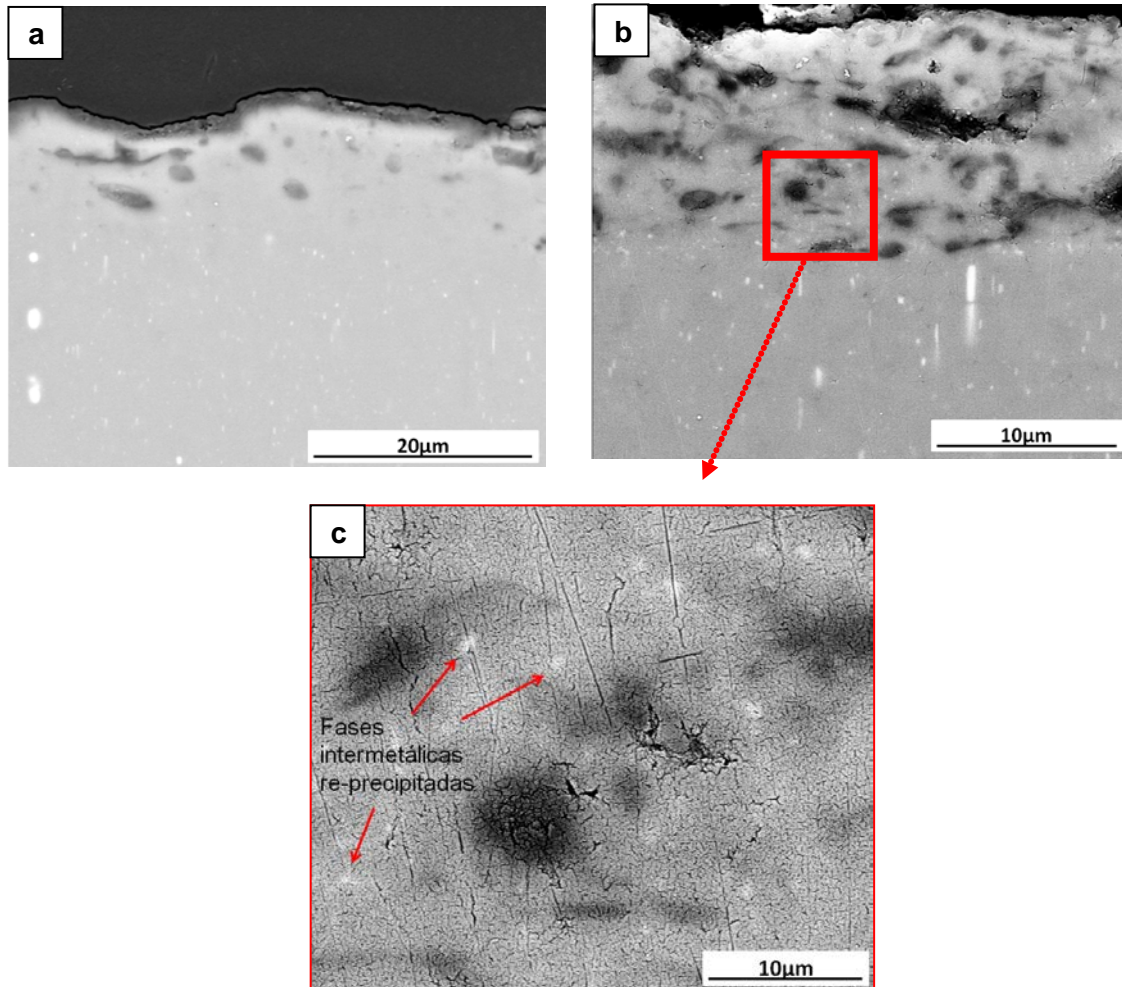




Se puede observar que para la muestra LSM hay ausencia total de máximos corroborando la homogeneidad de la capa láser. Sin embargo, en el caso de las muestras tratadas a 200°C, se identificó el crecimiento gradual de dos máximos de difracción con el aumento del tiempo de tratamiento térmico, los cuales están ubicados en ángulos 2-Theta de 47,5 y 48,5 y corresponden a las fases intermetálicas $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ y $\text{Al}(\text{Cu, Fe, Mn})$, respectivamente. De esta manera, se corrobora que el tratamiento térmico de 200°C a diferentes tiempos, aplicado a las muestras LSM, genera la re-precipitación de fases intermetálicas de naturaleza anódica y catódica en la capa fundida y trae como consecuencia el deterioro de su resistencia a la corrosión.

Finalmente, se realizó un análisis metalográfico mediante MEB de la sección transversal de las muestras tratadas térmicamente a 200 °C, a 1h y 24 h (Figura 18).

Figura 18. Micrografía BSE de la sección transversal del material LSM, tratados a 200°C durante: a) 1 h, b) 24 h y c) detalle a 24 h.



A una hora de tratamiento, y con la técnica utilizada, no se alcanza a apreciar de manera significativa algún tipo de precipitado en la capa fundida (Figura 21a). Por el contrario, a 24 horas se observa en la capa la presencia de pequeños puntos blancos, asociados con precipitados ricos en elementos con número atómico mayor que el Al.

Con base en todos los resultados obtenidos, es posible relacionar la reducción en la resistencia a la corrosión de las muestras modificadas mediante LSM, después

de aplicarles tratamientos térmicos. Esto se debe a la reprecipitación de fases intermetálicas, posiblemente Cu, Fe y Mn (Figura 18b), de naturaleza anódica y catódica.

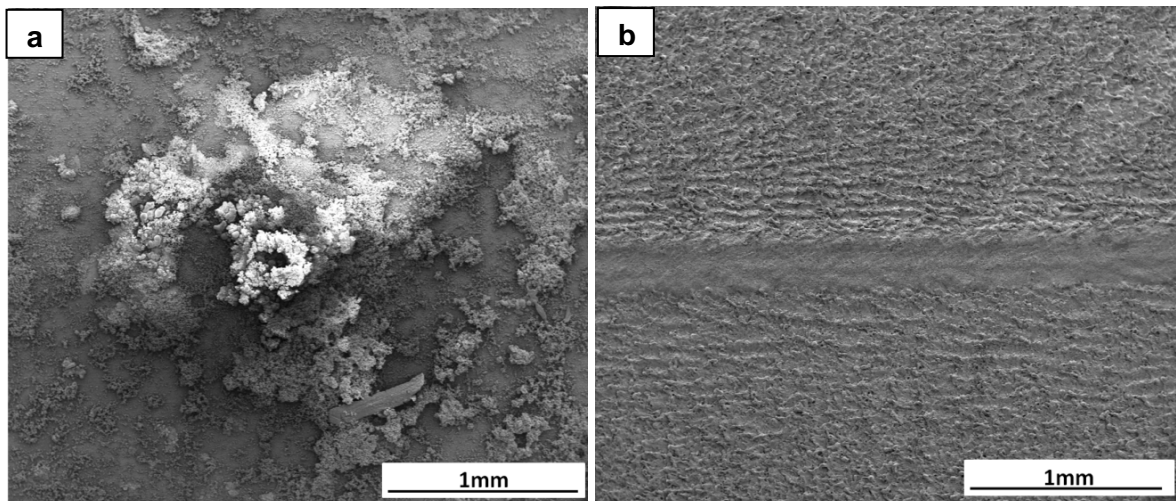
Finalmente, se muestra en el siguiente apartado el estudio morfológico mediante MEB del estado superficial de los materiales de referencia y LSM tratados térmicamente a 200°C durante 1 - 24h después del ensayo del ensayo de inmersión, para ver la influencia del tiempo y a diferentes temperaturas, durante 24 h para ver la influencia de la temperatura.

4.3.1. Estudio morfológico del estado superficial de los materiales después del ensayo de inmersión

4.3.1.1. Materiales de referencia

En la Figura 19a se muestra el material base después del ensayo de inmersión de 24h en solución 0,1 M de NaCl.

Figura 19. Morfología de la superficie después del ensayo de inmersión realizado en las muestras: a) MB y b) LSM.

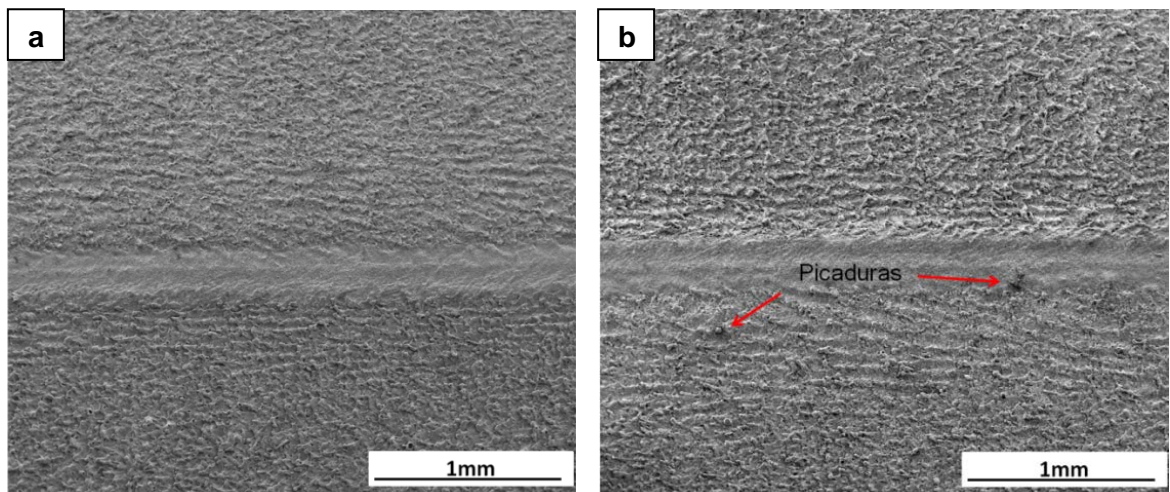


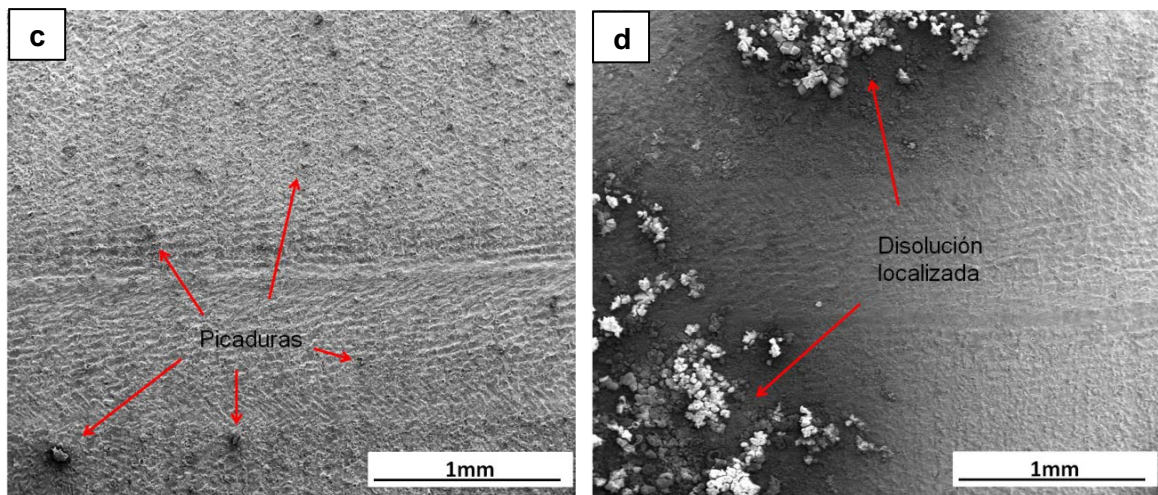
En ella se puede observar el alto grado de deterioro de su superficie; la gran cantidad de productos de corrosión en sitios específicos es evidencia de la disolución localizada que experimenta el material en la solución clorurada. En contraste, la Figura 8b muestra el estado superficial del material modificado por láser en el que no se evidenció deterioro por corrosión, mostrando de esta forma el alto grado de protección que da al material este tratamiento.

4.3.1.2. Muestras modificadas por LSM y tratadas térmicamente

En la Figura 20 se muestra la morfología de corrosión de las muestras LSM tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, durante 24 h.

Figura 20. Morfología de la superficie de los materiales LSM tratados térmicamente durante 24 h a temperaturas de: a) 125, b) 150, c) 175 y d) 200 °C, después del ensayo de inmersión

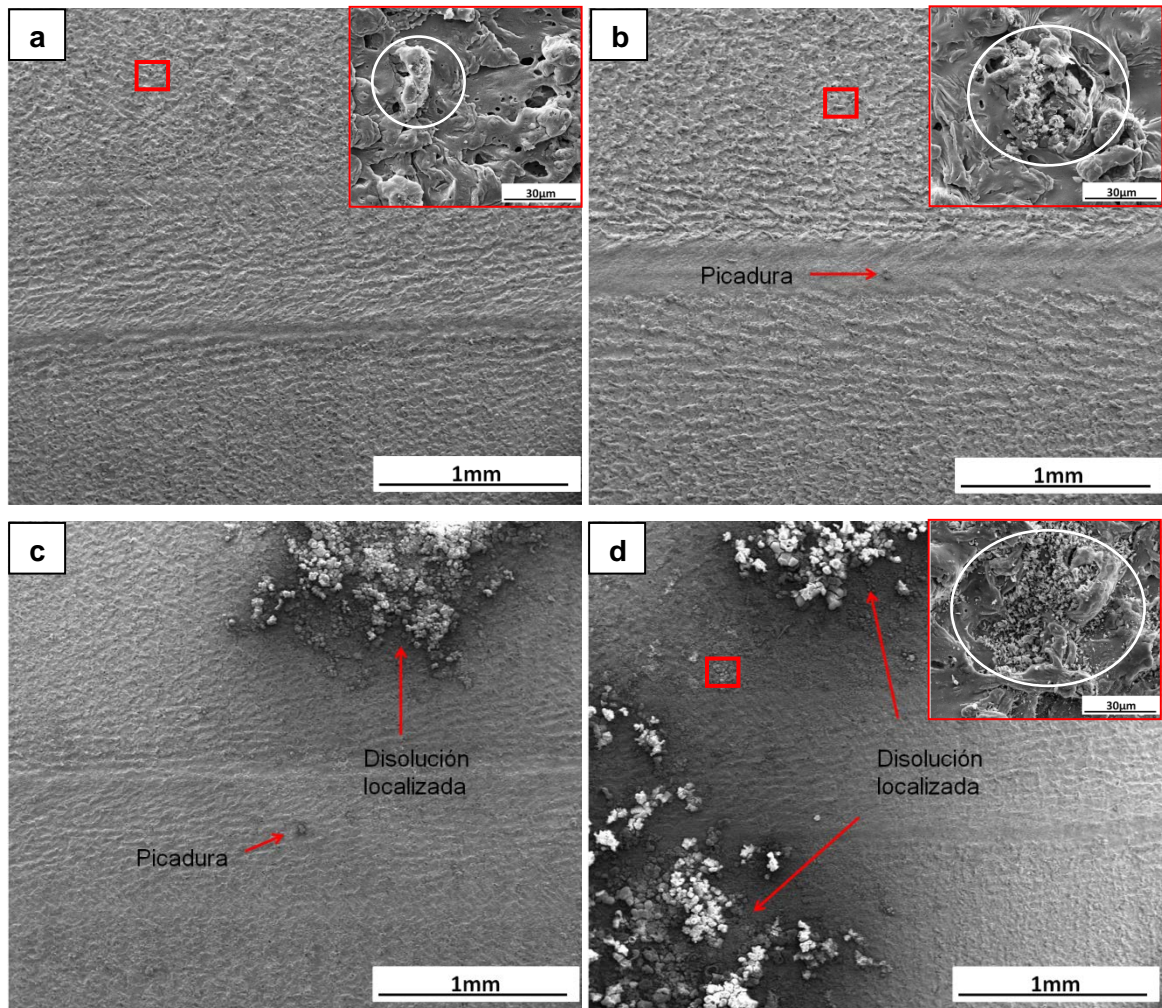




Se puede observar que, a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico, aumenta el grado de deterioro de la superficie. Es así como la muestra tratada a 125°C no mostró signos de ataque (Figura 20a), mientras que a 150°C se alcanza a apreciar indicios de picadura en la superficie (Figura 20b), los cuales se hacen más evidentes para las muestras tratadas a 175°C (Figura 20c); el mayor grado de ataque lo presentó la muestra tratada a 200°C, en la que se observa una gran cantidad de productos de corrosión en zonas localizadas de la superficie (Figura 20d).

Por otro lado, para ver la influencia del tiempo de tratamiento térmico sobre las muestras LSM, la Figura 21 muestra el aspecto superficial después del ensayo de inmersión de las muestras tratadas térmicamente a 200 °C (condición más crítica) durante 1, 4, 8 y 24 h. Se puede observar, que para tiempos de 1h, apenas existe algún indicio de ataque localizado, como se puede apreciar en el detalle de la Figura 21a, que se hace más evidente con el tiempo de tratamiento, hasta llegar a las 24 h donde se aprecia gran cantidad de productos de corrosión y un detalle de la zona adyacente muestra también ataque corrosivo localizado.

Figura 21. Morfología de la superficie de los materiales LSM tratados térmicamente a 200°C durante: a) 1, b) 4, c) 8 y d) 24 h, después del ensayo de inmersión.



Finalmente, se ha comprobó por medio de los análisis realizados, la influencia de la temperatura y el tiempo de los tratamiento térmicos, en la reprecipitación de las fases intermetálicas de naturaleza anódica y catódica propias del material MB, presentándose de manera drástica a temperatura de 200°C con tiempos de tratamiento de 1-24h. Como evidencia, se observó en el estudio morfológico del estado superficial de los materiales después del ensayo de inmersión, el deterioro drástico a éstas condiciones críticas de temperaturas.

5. CONCLUSIONES

- ❖ La aplicación de tratamientos térmicos a muestras modificadas mediante láser disminuye la resistencia a la corrosión de las mismas, ejerciendo mayor influencia el aumento de la temperatura que el tiempo de exposición; a 125°C y tiempos cortos, las muestras LSM mantienen sus características protectoras, que disminuyen al incrementar la temperatura, experimentando a 200°C la pérdida total de la resistencia a la corrosión otorgada por el tratamiento láser.
- ❖ Los estudios de caracterización microestructural realizados mediante CDB revelaron que la re-precipitación de las fases intermetálicas en las capas fundidas de las muestras LSM se hace más crítica a una temperatura de 200°C; los estudios realizados por DRX identificaron que estas fases corresponden a los intermetálicos $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mn})$ y $\text{T}_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$, presentándose un incremento mínimo pero gradual en sus máximos de difracción al aumentar el tiempo de tratamiento.
- ❖ La reducción de las propiedades de resistencia a la corrosión de las muestras modificadas superficialmente con láser, luego de aplicarles tratamientos térmicos a diferentes condiciones, se puede relacionar con la re-precipitación de las fases intermetálicas $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mn})$ $\text{T}_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ de carácter catódico y anódico, respectivamente, en la solución sólida sobresaturada de la capa fundida con el tratamiento de modificación por láser.

6. RECOMENDACIONES

Se sugiere para trabajos futuros, el mejoramiento de los procedimientos de preparación superficial (ultramicrotomo), con el fin de generar superficies especulares, libres de defectos y rugosidades que permita aprovechar al máximo las funciones que ofrece la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución. Adicionalmente, se podría utilizar la Microscopía Electrónica de Transmisión, para identificar de forma más precisa los precipitados en la capa fundida, derivados de la aplicación de tratamientos térmicos; esto sería un gran aporte al análisis microestructural de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] CONDE DEL CAMPO, A. Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio-litio de interés aeroespacial. Memoria para optar al grado de doctor. Madrid: Centro nacional de investigaciones metalúrgicas (CENIM/CSIC), Departamento de corrosión y protección, 1996. p. 200.

[2] LEQUEU, K., et al. Aluminum-Copper-Lithium Alloy 2050 Developed for Medium to Thick Plate. En: Journal of Materials Engineering and Performance. September, 2010. vol. 19, p. 841 – 847.

[3] LOPEZ, M., et al. 3D Digital Image Correlation (DIC) analysis in relation to damage development in third generation AA2050-T851 aluminium alloys. En: Modern Practice in Stress and Vibration Analysis 2012 (MPSVA 2012) (4: 28–31, August 2012: University of Glasgow, Scotland). Journal of Physics: Conference Series 382 - 2012. Scotland: IOP Publishing, 2012. p. 2 – 5.

[4] POLMEAR, I. Light alloys. From Traditional Alloys to Nanocrystals. Fourth Edition. Reino Unido: Butterworth-Heinemann, 2006. p. 421.

[5] VIEJO, F., et al. Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. En: Corrosion Science. March, 2010. vol. 52, p. 2179 – 2187.

[6] VIEJO, Fernando, et al. Enhanced performance of the AA2050-T8 aluminium alloy following excimer laser surface melting and anodizing processes. En: Thin Solid Films. October, 2010. vol. 518, p. 2722 – 2731.

- [7] CHONG, P., et al. Large area laser surface treatment of aluminium alloys for pitting corrosion protection. En: Applied Surface Science, March, 2003. vol. 208 - 209, p. 399 – 404.
- [8] LIU, Z., et al. Corrosion mechanism of laser-melted AA2014 and AA2024 alloys. En: Applied Surface Science, February, 2005. vol. 247, p. 294 – 299.
- [9] YUE, T.M., et al. Excimer laser surface treatment of aluminium alloy AA7075 to improve corrosion resistance. En: Surface and Coatings Technology, February, 2004. vol. 179, p. 158 - 164.
- [10] BONELLI, M., et al. Morphological changes induced on aluminium surfaces by excimer laser irradiation. En: Applied Surface Science, January, 2002. vol. 186, p. 211 - 215.
- [11] YUE, T.M., et al. The effect of laser surface treatment on stress corrosion cracking behavior of 7075 aluminium alloy. En: Materials Letters, February, 2004. vol. 58, p. 630 – 635.
- [12] MOSANER, P., et al. Hydrodynamic effects on the molten surface of a laser-irradiated aluminium sample. En: Applied Surface Science, March, 2003. vol. 208 - 209, p. 263 – 266.
- [13] MALDONADO, C., et al. Evaluation of the effects of powder coating cure temperatures on the mechanical properties of aluminium alloys substrates. En: Journal of Materials Engineering and Performance, May, 2009. vol. 18, p. 70 – 78.
- [14] BELDER, E., et al. Cure characterization of powder coatings. En: Progress in Organic Coatings, September, 2001. vol. 42, p. 142 – 149.

- [15] MERFELD, G., et al. 120°C Cure, Durable, Corrosion Protection Powder Coatings for Temperature Sensitive Substrates. En: SERDP PP-1268, General Electric Global Research, January, 2005. vol. 3, p. 108.
- [16] KHALID, H., et al. Microstructure and tensile properties of friction welded aluminium alloy AA7075-T6. En: Materials and Design, May, 2010. vol. 31, p. 2375 – 2380.
- [17] Li, J., et al. Influence of retrogression temperature and time on the mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of aluminium alloy AA7051. En: Materials Characterization, June, 2009. vol. 60, p. 1334 – 1341.
- [18] CAVALIERE, P., et al. Mechanical and microstructural behaviour of 2024-7075 aluminium alloy sheets joined by friction stir welding. En: International Journal of Machine Tools & Manufacture, September, 2006. vol. 46, p. 588 – 594.
- [19] THOMAS, M., et al. Improvement of the mechanical properties of 2124 Al/SiC_p MMC plate by optimization of the solution treatment. En: Composites Science and Technology, May, 1996. vol. 56, p. 1141 – 1149.
- [20] NAYAN, N., et al. Studies on Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr alloy processed through vacuum induction melting (VIM) technique. En: Materials Science and Engineering, November, 2006. vol. 454 – 455, p. 500 – 507.
- [21] WANG, S., et al. Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloys. En: International Materials Reviews, April, 2005. vol. 50, p. 193 – 215.
- [22] HAFLEY, Robert, et al. National. Evaluation of aluminium alloy 2050-T84 Microstructure and mechanical properties at ambient and cryogenic

temperatures. En: Aeronautics and Space Administration (NASA), July, 2011. p. 1 – 81.

[23] HUFNAGEL, W., et al. Manual del aluminio. Segunda edición. Alemania: Editorial Reverté S.A., 1992.p. 994.

[24] HUANG, P., et al. Independent and combined roles of trace Mg and Ag additions in properties precipitation process and precipitation kinetics of Al-Cu-Li-(Mg)-(Ag)-Zr-Ti alloys. En: Scripta Materialia, February, 1998. vol. 46, p. 4381 – 4393.

[25] SHUKLA, A., et al. Study of microstructural evolution in friction-stir welded thin-sheet Al-Cu-Li alloy using transmission-electron microscopy. En: Scripta Materialia, January, 2007. vol. 56, p. 513 – 516.

[26] CONNOLLY, B., et al. Corrosion cracking susceptibility in Al-Li-Cu alloys 2090 and 2096 as a function of isothermal aging time. En: Scripta Materialia, January, 2000. vol. 42, p. 1039 – 1045.

[27] HONG-YING, L., et al. Exfoliation corrosion of T6- and T8-aged $Al_xCu_yLi_z$ alloy. En: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, December, 2008. vol. 18, p. 778 – 783.

[28] BOAG, A., et al. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localized corrosion of isolated IM particles. En: Corrosion Science, September, 2010. vol. 53, p. 17 – 26.

[29] HUGHES, A., et al. Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. En: Corrosion Science, October, 2010. vol. 53, p. 27 – 39.

[30] GLENN, A., et al. Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation. En: Corrosion Science, September, 2010. vol. 53, p. 40 – 50.

[31] EMBUKA, D. Effects of the heat treatments on the microstructure and corrosion performance of laser-melted AA2024-T351 aluminium alloy. Memoria para optar al grado de Master. Manchester: Corrosion and Protection Centre School of Materials, 2009. p. 73.

[32] LI, R., et al. Localized corrosion of laser surface melted 2024-T351 aluminium alloy. En: Surface and Coatings Technology, May, 1995. vol. 81, p. 290 – 296.

[33] MILKEREIT, B., et al. Recording of continuous cooling precipitation diagrams of aluminium alloys. En: Thermochemica Acta, February, 2009. vol. 492, p. 73 – 78.

[34] ZHRABYAN, D., et al. Precipitation enthalpy during cooling of aluminum alloys obtained from calorimetric reheating experiments. En: Thermochemica Acta, December, 2011. vol. 529, p. 51 – 58.

[35] LAROCHE, D., et al. Analysis of differential scanning calorimetric measurements performed on a binary aluminium alloy. En: Acta Materialia, December, 2002. vol. 51, p. 2161 – 2170.