

E.T.S. de Ingeniería Industrial, Informática y de Telecomunicación

Influencia de la adición de Ti en la resistencia a la corrosión de la aleación CuAl10Fe5Ni5.



Máster Universitario en Ingeniería de Materiales y Fabricación

Trabajo Fin de Máster

Autor: Ester Iribarren Bustince

Director: Carlos Berlanga Labari

Codirectores: Pedro Rivero y M^a Victoria Biezma

Pamplona, junio 2018

Resumen/palabras clave

Los bronce al níquel y aluminio, NAB, se desarrollaron específicamente para componentes en contacto con aguas naturales, tanto aguas de río como agua de mar, dadas sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia frente a la corrosión. Existen numerosos estudios en donde se remarcan la influencia de la microestructura en el comportamiento de los NAB, pero con composición química muy definida e indefinición en el proceso de moldeo [1][2][3][4]. En el presente trabajo se ha estudiado el efecto que ejerce la presencia de Ti en los bronce NAB, así como la práctica de desgasificación, tanto en sus propiedades mecánicas, como en su resistencia frente a corrosión en agua de mar simulada con elevada concentración de cloruros. Para ello se han realizado medidas de microdureza de las diferentes fases presentes, ensayos de corrosión electroquímicos y ensayos de inmersión. Los resultados muestran que la adición de Ti tiene un efecto de refinamiento de tamaño de grano mejorando ligeramente la resistencia a la corrosión, hecho que se destaca especialmente en la aleación con Ti y desgasificada.

Bronce NAB, titanio, microestructura, resistencia a la corrosión

Abstract (inglés)/keywords

It is well-known that nickel aluminum bronzes, NAB, have been specifically designed for components in contact with natural water, such as river water or seawater, due to their excellent mechanical properties and corrosion resistance. There exists a strong relationship between NAB microstructure and susceptibility to different types of corrosion [1][2][3][4]. However, not many studies are focused on the relationship between changes of chemical composition, casting process, mechanical and corrosion resistance of NAB. The aim of this work is to evaluate the effect of the addition of small amounts of Ti as well as the degasification practice on the final mechanical and corrosion properties of NAB. Microstructural characterization, hardness tests, microhardness, or scratch resistance, corrosion tests by electrochemical and immersion methods have been performed. The results have shown the grain refinement role of Ti and the way its presence is more effective against corrosion in the degasified Ti rich alloy.

Bronze NAB, titanium, microstructure, corrosion resistance

Índice

Resumen/palabras clave	1
Abstract (inglés)/keywords	2
1. Justificación y objetivos.....	7
2. Estado del arte	11
2.1. Introducción a las aleaciones bronce al aluminio.....	11
2.1.1. Aplicaciones de los bronce al aluminio.....	11
2.1.2. Influencia de los elementos aleantes.....	13
2.1.3. Microestructura.....	14
2.1.4. Resistencia a la corrosión	16
3. Metodología experimental.....	23
3.1. Aleaciones	23
3.1.1. Muestra A.....	23
3.1.2. Muestra B2	23
3.1.3. Muestra B3	24
3.2. Caracterización microestructural	24
3.2.1. Microscopía Óptica (MO)	24
3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	25
3.3. Microdureza	25
3.4. Técnicas para determinar la resistencia a la corrosión.....	26
3.4.1. Técnica de pérdida de peso.....	26
3.4.2. Técnicas electroquímicas	27
4. Resultados y discusión	33
4.1. Caracterización microestructural	33
4.1.1. Microanálisis.....	35
4.2. Microdureza	39
4.3. Resistencia a la corrosión.....	40
4.3.1. Técnica de pérdida de peso.....	40
4.3.2. Técnicas electroquímicas	43
4.4. Análisis global.....	49
5. Conclusiones y líneas futuras de investigación	53
Referencias.....	55

CAPÍTULO 1: JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1. Justificación y objetivos

Tal y cómo se afirma en la página web de Instituto Europeo del Cobre [5], existe un desarrollo constante de nuevas aleaciones de cobre para satisfacer las nuevas y crecientes necesidades. Hay una variedad amplia de aleaciones base cobre, como es el caso de los bronce al aluminio y níquel, conocidos como NAB por sus siglas en inglés, *Nickel Aluminium Bronze*. Los NAB son muy versátiles debido a sus elevadas propiedades mecánicas: buena tenacidad a la fractura a temperaturas extremadamente bajas y elevadas, moderada resistencia a la tracción, bajos coeficientes de fricción y buena resistencia al desgaste, alta capacidad de amortiguación y una buena resistencia a la fatiga. Además de estas elevadas propiedades mecánicas, los NAB poseen una resistencia a la corrosión muy alta, tanto en aguas naturales como marinas [6].

Dado que la variación de la composición química de un NAB, como es la introducción de un nuevo elemento, altera las propiedades mecánicas y el comportamiento frente a los ambientes corrosivos [4][7][8][9], se quiere estudiar cómo repercute añadir 120 ppm de titanio a la aleación CuAl10Fe5Ni5 (UNE-EN 1982) y además se quiere conocer la influencia del proceso de degasificación en el que se elimina H₂. El proyecto que se presenta trata del estudio de esta nueva aleación de cobre que se cuela en la empresa Wartsila, Cantabria, España [10].

En resumen, el objetivo de este trabajo es examinar los efectos de la adición de una pequeña cantidad de titanio a las aleaciones NAB, especialmente a su comportamiento frente a la corrosión, y comprobar si se da una mejora en la resistencia a la corrosión con respecto al NAB inicial, que es la aleación CuAl10Fe5Ni5. También se estudiará la microestructura del nuevo NAB con titanio y se comparará con la microestructura del NAB de referencia, debido a que es muy influyente en el comportamiento frente a la corrosión.

CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE

2. Estado del arte

Los NAB tienen muy buenas propiedades mecánicas combinadas con una alta resistencia a la corrosión, y esto hace que sea utilizado para aplicaciones en ambientes marinos muy agresivos. En este apartado se habla sobre las consideraciones generales de los NAB como es la aleación CuAl10Fe5Ni5, empleada como aleación de referencia. Además, se hablará de algunas mejoras introducidas para incrementar las propiedades frente a la corrosión de estos NAB, como es la introducción de un elemento que no se ha aleado anteriormente.

2.1. Introducción a las aleaciones bronce al aluminio

2.1.1. Aplicaciones de los bronce al aluminio

Los NAB son muy versátiles debido a sus elevadas propiedades mecánicas, como una buena tenacidad a la fractura a temperaturas extremas, buena resistencia a la tracción, bajo coeficiente de fricción, buena resistencia al desgaste, alta capacidad de amortiguación, buena resistencia a la fatiga; y especialmente a su resistencia a la corrosión. Los NAB se emplean en los sectores [6]:

- Aeroespacial.
- Arquitectura.
- Marino.
- Petróleo / gas off-shore y petroquímica.
- Sistemas de desalación y condensador de agua.

Las aplicaciones principales se dan en el sector marino. Son las aleaciones más utilizadas para fabricar las hélices de los barcos, Figura 1, debido a su excelente resistencia a la cavitación, erosión y a la corrosión así como los fenómenos sinérgicos, como es la cavitación-erosión. Además, los NAB se emplean para fabricar otros elementos como las carcasas para las hélices o para mecanismos de engranajes.



Figura 1. Hélice de barco [6].

En la industria petroquímica, gasera u off-shore se emplean los NAB para diferentes elementos como tuberías, rodetes, impulsores de válvulas, ventiladores de circulación de gas y en sistemas de bombeo de agua de mar, como para las secciones de una bomba, mostradas en la Figura 2.



Figura 2. Sección de una bomba [6].

Además, los NAB se usan para fabricar elementos de sistemas de desalación, como para bombas, válvulas (Figuras 3 y 4), impulsores de válvulas (Figura 5), placas de tubo de condensador y carcasas (Figura 6).



Figura 3. Regulador de válvula [6].



Figura 4. Cuerpo de válvula [6].

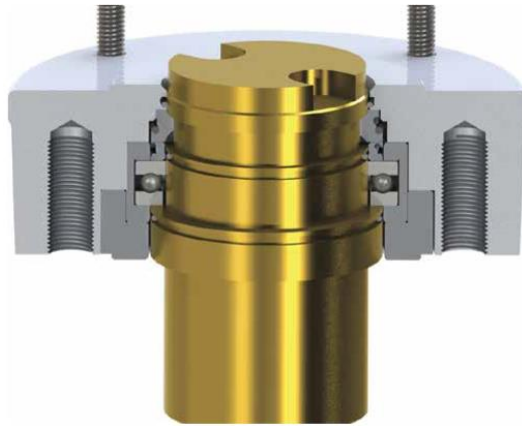


Figura 5. Impulsor de válvula [6].



Figura 6. Cubierta superior del condensador [6].

2.1.2. Influencia de los elementos aleantes

La composición química de los NAB, como la de cualquier bronce, está formada por un contenido igual o superior al 60% de cobre. Los broncees son aleaciones clásicamente formadas por Cu-Sn, aleaciones de gran impacto en la Humanidad puesto que marcaron una etapa en el desarrollo de ésta: la Edad del Bronce, 3.500 a.C. El estaño aporta al cobre dureza, obteniendo una aleación con elevadas propiedades mecánicas y mejor resistencia a la corrosión [5].

El papel del níquel es dotar a la aleación de una mayor durabilidad, resistencia a la tracción, resistencia a la corrosión y erosión del material, tanto el níquel como el manganeso, actúan como estabilizadores de la microestructura cúbica centrada en las caras del cobre [7][9][11][12]. Además, el manganeso tiene un efecto de fortalecimiento por solución sólida [5].

El aluminio es el principal aleante de refuerzo ya que mejora las propiedades mecánicas del material resultante; su contenido en la aleación oscila normalmente entre el 8 y el 13% en peso [5].

El hierro afina el tamaño del grano para dotar de una mayor dureza. Dado que tiene baja solubilidad a temperatura ambiente en los NAB, puede proporcionar precipitados de fases secundarias, denominados kappa, ricos en hierro, níquel y/o aluminio dependiendo de la fase

kappa considerada. Los porcentajes y distribución de dichos precipitados pueden variar mediante tratamiento térmicos controlados y con distintos fines [9].

2.1.3. Microestructura

Estudios previos [2][4][11][12] describen y analizan la microestructura de un bronce NAB, cuya composición química es muy similar a la que se emplea en este trabajo. Estos estudios afirman que, para los bronce NAB con un contenido de aluminio menor al 8%, la microestructura es monofásica simple, α , estructura fcc (parámetro de red $a = 3,57 \text{ \AA}$) rica en Cu. A partir de un 8% de contenido en Al y hasta 8,5% aparece una segunda fase, fase β .

Al enfriarse lentamente estas fases, se experimenta un cambio de fase a una temperatura de 930 °C (9% en peso Al), cuando la fase β se transforma en el agregado $\alpha + \gamma_2$ (estructura eutectoide). Ahora bien, la velocidad de enfriamiento controla la variación microestructural ya que también se podría transformar en fase martensítica β' retenida [1]. Además de depender del enfriamiento, inherente al proceso de solidificación tras el proceso de moldeo, la microestructura depende de si hay aporte de calor, por ejemplo, de soldadura, rectificado u otras fuentes [4]. La fase γ_2 es más rica en Al que las fases α o β , por lo que tiene un potencial de corrosión inferior, y se corroe antes en la microestructura. Además, la presencia de la fase γ_2 reduce la ductilidad de la aleación.

Por todo ello, se deben tomar medidas para evitar la formación de la fase γ_2 . Existen varias alternativas realistas como son, aplicación de tratamientos térmicos y la adición de elementos aleantes, como el níquel, el hierro o el manganeso, que frenen la aparición de la fase γ_2 . El níquel y el hierro se combinan con el aluminio de la fase α para formar unas nuevas fases, denominadas kappa. Los NABs normalmente contienen aproximadamente un 1% de manganeso; en el caso del bronce NAB de este trabajo, el contenido es de 1,2%, con el fin de retardar la aparición de esta fase γ_2 .

Se muestra en la Figura 7 b) el diagrama de las aleaciones de cobre y aluminio con un contenido en peso de 5% de níquel y 5% de hierro, y en la Figura 7 a) el diagrama binario de cobre y aluminio. En los NAB con níquel y hierro, la fase α contiene más níquel pero menos aluminio y hierro, al contrario que β , que contiene más aluminio y hierro pero menos níquel [4]. Además, se observa que en el diagrama del NAB con níquel y hierro desaparece la transformación eutectoide que existe en la aleación binaria ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$), y aparece una nueva fase kappa, κ .

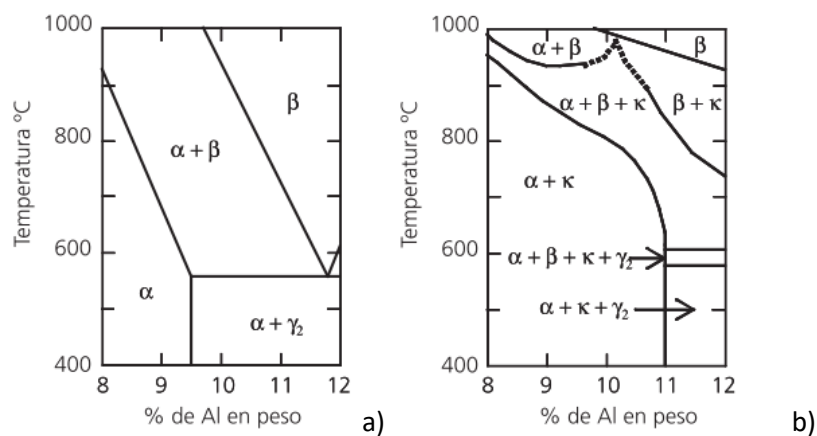


Figura 7. Diagrama de fase de equilibrio para Cu-Al a) y con 5% Fe y 5% Ni como aleantes b).

La microestructura de los NAB fundidos en bruto de colada puede resultar muy heterogénea, pues depende de tamaño de las piezas, tipo de moldeo, cantidad de gases retenidos, etc. En general, está formada por una fase α , una β , y cuatro fases kappa intermetálicas que se distinguen por su morfología y su composición. En la Tabla 1 se presenta las composiciones de cada fase en una aleación CuAl9Ni4Fe4Mn1 (ASTM B150 C63200) obtenidas de la Guía para Ingenieros sobre NAB [6], aunque se analizará para las aleaciones estudiadas en este trabajo.

Las partículas grandes más oscuras, de forma globular o de roseta, denominadas κ_I , son ricas en hierro, como se puede ver en la Tabla 1 [6], y se basan en la estructura Fe_3Al , que se muestra en la Figura 8, que es una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

Tabla 1. Análisis de espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía de las fases presentes en la aleación CuAl9Ni4Fe4Mn1 (ASTM B150 C63200).

Fase	Aleantes (Wt%)				
	Al	Mn	Fe	Ni	Cu
α	7,90	0,20	2,58	2,91	86,41
β	8,51	0,52	2,20	2,58	86,19
κ_I	17,35	1,25	35,69	18,07	27,64
κ_{II}	19,09	0,93	26,60	26,04	27,34
κ_{III}	18,87	0,45	12,86	26,80	41,03
κ_{VI}	8,12	0,84	42,70	35,32	13,01

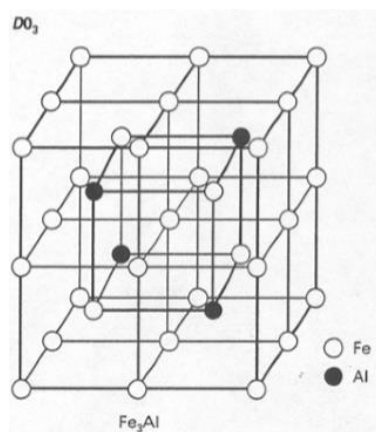


Figura 8. Estructura cristalina Fe_3Al .

La fase κ_{II} tiene la misma forma que la fase κ_I (globular o de roseta) y la misma estructura cristalina de la Figura 8 y también son ricas en Fe. La fase κ_I y la fase κ_{II} únicamente se diferencian en el tamaño (κ_I es más gruesa debida a su formación a temperaturas más elevadas). Las fases κ_I y κ_{II} se forma en los límites de la fase α . Según la secuencia del desarrollo de las fases de Culpan y Rose [11] mostrado en la Figura 10, las fases κ_{II} y κ_{III} se forman a la misma temperatura.

La forma de la fase proeutectoide κ_{III} es fibrilar pero también puede aparecer de forma globular. Al igual que la fase anterior, crece en el límite de los granos α . Esta fase es más rica en níquel (NiAl) que en Fe, y su estructura cristalina se representa en la Figura 9. Se precipitan en la matriz a igual temperatura que la fase κ_{II} .

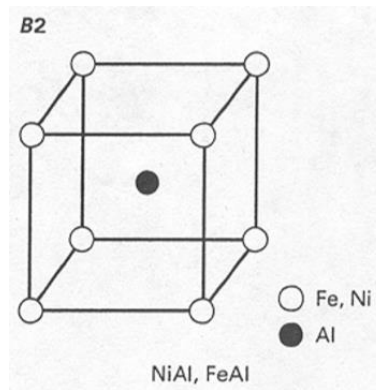


Figura 9. Estructura cristalina NiAl.

En el enfriamiento de la disolución se produce una precipitación fina de la fase κ_{TV} (globular) dentro de los granos α . La fase κ_{TV} es rica en Fe_3Al , como se observa en la Tabla 1.

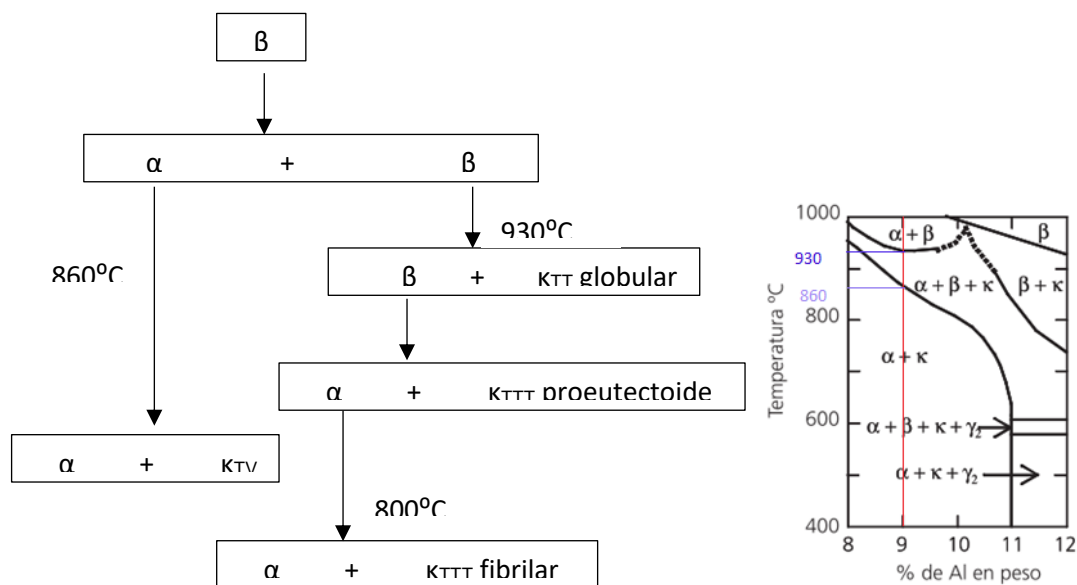


Figura 10. Transformación de fases de NAB con 5% de Ni y 5% de Fe según Culpan [11] a) y diagrama de fases para la aleación CuAl10Fe5Ni5 b).

2.1.4. Resistencia a la corrosión

2.1.4.1. Fundamentos de la resistencia a la corrosión

Los NAB tienen una alta resistencia a la corrosión porque forman una capa protectora de óxidos de cobre y aluminio (Cu_2O y Al_2O_3) sobre la superficie, que en el caso de llegar al potencial de ruptura de esta, la capa se autorrepara. Esta capa también contiene óxidos de hierro y níquel si son exposiciones más prolongadas. En las puestas en marcha de los equipos con componentes de NAB se provoca la formación de la capa protectora sobre este purgando los sistemas con agua de mar aireada durante varias horas.

Las principales características de esta capa protectora son:

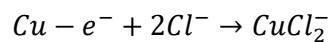
- Firme adhesión al sustrato.
- Su espesor inicial es aproximadamente de $1 \mu m$.
- Se autorrepara en condiciones no desairadas.

- Es resistente a la velocidad del flujo del líquido hasta 4,3 m/s.
- Es resistente a la erosión y abrasión gracias a la dureza de la película de alúmina (Al₂O₃).
- Resistente a la bioincrustación.

2.1.4.2. Tipos de corrosión

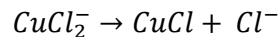
H. N. Krogstad y R. Johnsen [13] resumen adecuadamente las propiedades de corrosión de un NAB en un medio marino. El comportamiento de corrosión de los NAB es similar al del cobre no aleado, y la disolución procede de acuerdo con la Ecuación 1.

1



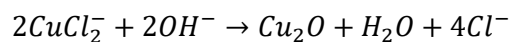
También se forman otros complejos como CuCl₃ y CuCl₄, aunque en agua de mar, el producto principal es el CuCl₂. Cuando la concentración de complejos como CuCl₂ alcanza el límite de saturación, una película de CuCl precipita en la superficie de NAB de acuerdo con la Ecuación 2.

2



La película de CuCl puede reaccionar para formar óxido cuproso, o puede que el óxido cuproso precipite directamente de complejos de cloruro de cobre como se muestra en la Ecuación 3.

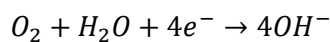
3



A medida que los átomos de cobre se disuelven preferentemente en la fase α (alrededor de la fase κ_{III}), la fracción molar de aluminio aumenta, y cuando se alcanza la fracción molar límite para la formación de óxido de aluminio, N_{Al₂O₃}, se forma óxido de aluminio sobre la superficie de la aleación, de manera que la capa de óxido sobre el NAB está formada por una subcapa interna rica en aluminio y otra externa rica en cobre. La fracción molar limitante para la formación de alúmina (N_{Al₂O₃}) influye en las características de pasivación del NAB, ya que los óxidos de cobre y de aluminio en la superficie del NAB reduce la densidad de la corriente de corrosión en un factor de 20-30, debido a una disminución en las velocidades de reacción anódica y catódica

La reacción catódica que ocurre en el NAB sumergido en agua de mar saturada con oxígeno es la reducción de la Ecuación 4.

4

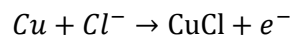


En NAB recién inmerso en el medio marino, la reacción catódica se produce mayormente en las fases kappa, ya que son más nobles que la matriz alfa. Conforme se crea la capa de óxido protectora en la superficie NAB, la reacción catódica se produce en la superficie más externa del óxido, que es rica en cobre. En cuanto a estos óxidos, el Cu₂O cataliza tanto la reducción de oxígeno como del peróxido de hidrógeno (un intermedio en la reducción de oxígeno) en relación con una superficie de cobre metálico, mientras que el CuO inhibe ambas reacciones de reducción.

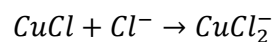
2.1.4.2.1. Corrosión por picadura

Los NAB son resistentes a la corrosión por picaduras debido a que, como explican H. N. Krogstad y R. Johnsen [13], si se forma una picadura en la superficie del NAB debido a la descomposición de la capa protectora, esta se autorrepara. Esto es consecuencia de que se forma Cu_2O en la boca de la picadura que funciona como membrana conductora que difunde la picadura lateralmente ya que el Cu_2O funciona como ánodo dentro de la picadura y como un cátodo en el exterior (por encima de la picadura). Este provoca que se formen iones cuprosos dentro de la picadura y los aniones Cl^- migran hacia la picadura, de manera que se crea una capa blanca de CuCl dentro de la picadura (Ecuación 5). A continuación, comienza el mecanismo de oxidación del CuCl y se producen iones cúpricos (Ecuación 6) que reaccionan con el cobre para producir iones cuprosos (Ecuación 7). Estos iones y electrones cuprosos que se encuentran en el interior de la picadura se difunden a través de la membrana y participan en la reducción de oxígeno que se da en la superficie de esta.

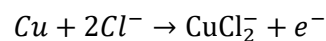
5



6



7



Algunos de los iones cúpricos no reaccionan para formar iones cuprosos, sino que se pierden en la solución o se depositan como atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), que es verde, dando a la sección transversal del pozo su característica estructura estratificada de blanco (CuCl), rojo (Cu_2O) y verde ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$).

Tras exposiciones del NAB más duraderas al agua de mar, se forman óxidos de níquel y hierro, junto con pequeñas cantidades de sales de cobre e hidroxiclорuros de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$) [9].

2.1.4.2.2. Corrosión selectiva de fases

La fase más propensa a la corrosión para las aleaciones NAB es la γ_2 y se evita mediante un control adecuado de la composición y la velocidad de enfriamiento o se corrige mediante tratamiento térmico. Con el níquel, el hierro y el manganeso se forma una fase eutéctica $\alpha + \kappa_{\text{III}}$ que es menos susceptible a la corrosión que γ_2 .

Sin embargo, aún puede aparecer corrosión selectiva bajo condiciones de corrosión por resquicios, ya que las fases pueden cambiar de polaridad con el tiempo, de manera que la fase α rica en cobre es inicialmente anódica a la fase κ_{III} rica en aluminio-hierro-níquel y se corroe de manera preferente durante un tiempo a una velocidad de corrosión baja. En los NAB esta corrosión aparece con pHs igual o menor a 4 [14]. Un tratamiento térmico puede cambiar la morfología de la κ_{III} en una forma más globular para solucionar este problema.

2.1.4.3. Mejoras del NAB en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la corrosión

Las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de los NAB son muy elevada, pero también son muy dependientes de un buen control de la composición química, por lo que existen estudios en los que se compara estas características de los NAB con ciertas variaciones en sus composiciones químicas. Por ejemplo, I. Cenoz y J. Fernández [1] estudian el efecto que la relación Ni:Fe ocasiona en las propiedades mecánicas (comparan las aleaciones nominales Cu-Al10-Fe3, Cu-Al10-Fe5-Ni5 y Cu- Al10-Fe4-Ni8). Gavrilova y Petkov [15] estudiaron el efecto de la aleación de molibdeno en un NAB. Además de depender de la composición química, las propiedades de los NAB dependen de la realización de un tratamiento térmico posterior, por lo que existen numerosos estudios sobre el efecto de diferentes tratamientos térmicos en los NAB [4][8].

Existen mejoras introducidas en los NAB que implican un recubrimiento, como una implantación de iones cromo en la superficie [7] o una soldadura TIG con una posterior aleación de titanio en la superficie [16].

Es habitual realizar soldaduras de wolframio para la reparación de componentes de NAB en los cuales se ha localizado defectos producidos por cavitación, por picaduras, por fracturas debido a la erosión-corrosión, o por una larga exposición frente a ambiente marinos, por lo que se ha estudiado el efecto que produce en la resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas (EIS) en una solución de 3,5% NaCl [17].

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

3. Metodología experimental

En este capítulo se describen tanto los materiales utilizados para realizar el estudio, como los procesos empleados en el laboratorio. Se hace hincapié en el estudio de la microestructura y de la microdureza, los ensayos de corrosión elegidos para comparar la resistencia a la corrosión entre la aleación de referencia y la nueva aleación, que contiene una pequeña cantidad de titanio, 120 ppm suficiente para poder evaluar su papel como aleante de este sistema.

3.1. Aleaciones

3.1.1. Muestra A

La muestra A se emplea como muestra de referencia y es la aleación normalizada CuAl10Fe5Ni5 cuya composición se muestra en la Tabla 2. La muestra A se obtuvo del lingote de fundición de la aleación CuAl10Fe5Ni5 presentado en la Figura 11, cortando con sierra mecánica sin lubricación ni refrigeración. Así, esta probeta es la de bruto de colada con composición química de referencia.

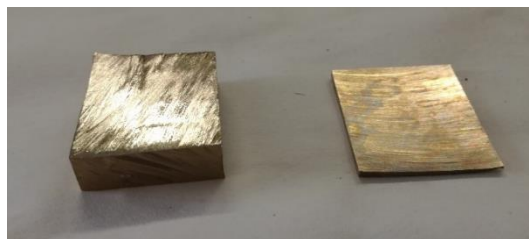


Figura 11. Lingote y probeta de NAB de referencia.

Tabla 2. Composición NAB de referencia.

Designación	Composición/wt%							Propiedades mecánicas	
	ISO/CEN	British	ASTM	Cu	Al	Ni	Fe	Mn	Dureza Vickers
Cast CuAl10Fe5Ni5-C	BS1400 AB2	C95800	Bal.	8,5-10,5	4,0-6,0	4,5-5,5	3,0 max	150-160	600-650

3.1.2. Muestra B2

La muestra B2 es una aleación nueva, expresamente diseñada para este estudio por la empresa Wartsila [10], cuya composición química se presenta en la Tabla 3. Como elemento diferenciador a la aleación CuAl10Fe5Ni5 de referencia se destaca la presencia de titanio, en una cantidad de 120 ppm. La muestra B2 (Figura 13) se obtiene de cupones de fundición que se han tenido en el horno durante 2 horas a 1250 °C, y que se han cortado con sierra sin lubricantes ni refrigeración.

Tabla 3. Composición química del botón 2 o muestra B2, con 120ppm de Ti y sin desgasificar.

elemento	Cu	Al	Ni	Fe	Mn	Ti
%	80,5%	8,8%	4,5%	4,8%	1,2%	120ppm

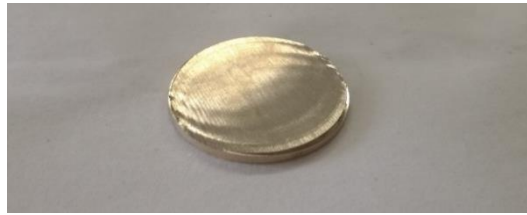


Figura 12. Muestra B2.

3.1.3. Muestra B3

La muestra B3 es una aleación cuya composición química (presentada en la Tabla 4) es casi igual a la anterior, ya que se trata de un NAB con los mismos elementos y en cantidades casi idénticas, incluidos los 120 ppm de Ti, pero tiene la diferencia del proceso de desgasificación para controlar la porosidad. Esta colada y tras el moldeo en un horno a 1280°C durante 3 horas, se sometió a un proceso de desgasificado con N₂ (g) con el fin de reducir al máximo el hidrógeno.

Tabla 4. Composición química del botón 3 o muestra B3, con 120 ppm de Ti y desgasificado <0,9ppm H₂.

elemento	Cu	Al	Ni	Fe	Mn	Ti
%	80,5%	9,1%	4,4%	4,8%	1,2%	120ppm

3.2. Caracterización microestructural

3.2.1. Microscopía Óptica (MO)

Para observar y estudiar la micrografía de las tres muestras mediante Microscopía Óptica (MO) se realiza una preparación de las probetas de la Figura 13.

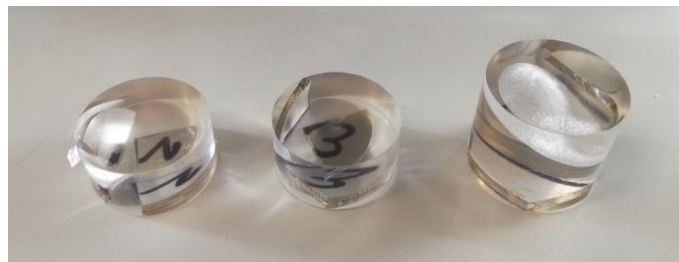


Figura 13. Probetas con las tres muestras metalográficas.

Se efectúa el proceso de pulido [18] con los siguientes pasos:

- Desbaste con lijas de P320 a P1200 y empleando como lubricante agua.
- Pulido con abrasivo de diamante de diámetros 9 μm, 3μm y 1μm, con lubricantes especiales para utilizar con estos abrasivos.
- Ataque con una disolución de FeCl₃ durante 10 segundos. Se trata de una solución acuosa compuesta por 90 ml de agua destilada, 10 ml de ácido clorhídrico 37% (M=36,46), y 5,4 gramos de Hierro (III) Cloruro 6-hidrato (FeCl₃·6H₂O) (M=270,30g/mol).

Se obtienen las micrografías de las muestras con el microscopio óptico de la Figura 14 a X100 y X500, y se realizan los microanálisis con el programa Olympus Stream Essentials, con el que se

calculan los porcentajes que ocupan cada fase y donde se determinan los tamaños de grano (según el método ASTM E 112-12).



Figura 14. Microscopio óptico Olympus BX60M

3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se ha observado la microestructura de las tres muestras mediante Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, (*Scanning Electron Microscopy*) en la Asociación de la Industria Navarra, Navarra, España [19]. Para ello se embute en resina conductora y se realiza un pulido a pulido espejo con abrasivos de diamante de diámetros 9 μm , 3 μm y 1 μm pero sin hacer un ataque químico.

Se obtienen la micrografía mediante SEM a X1000 y X5000 tanto con la señal de electrones secundarios (*Secondary Electrons-SE-contraste topográfico*) como con la señal de retrodispersados (*Backscattered Electrons-BSE-contraste químico*).

Se toman imágenes con la señal de retrodispersados a X1000 y X5000 para realizar mapeos, en el caso de X1000 de toda la superficie y en el de X5000 en puntos concretos de la superficie, para obtener las distribuciones de cada elemento seleccionado dentro de la superficie total o de los puntos concretos.

3.3. Microdureza

La medición de la microdureza de las tres aleaciones se obtiene de los ensayos Vickers hechos con el equipo MicroWizhard (Figura 15), el cual tiene un indentador piramidal con el que se aplica una carga de 30 g.



Figura 15. Equipo MicroWizhard para medición de las microdurezas.

3.4. Técnicas para determinar la resistencia a la corrosión

Para comprobar la resistencia a la corrosión de los NAB, en los estudios realizados hasta la fecha, se emplean fundamentalmente métodos electroquímicos: en este Trabajo Fin de Máster, se ha estimado la conveniencia de realizar ensayo de corrosión por método de pérdida de peso del que se hablará a continuación.

3.4.1. Técnica de pérdida de peso

El método de pérdida de peso consiste en medir el comportamiento del NAB frente a la corrosión por la pérdida de peso en la muestra. El ensayo de inmersión que utiliza el método de pérdida de peso se basa en la exposición de las muestras en un medio corrosivo; en este caso, cada muestra está inmersa en vaso de precipitados cubierto con una pegatina durante 1 mes (720 horas) en una disolución de 0,5 M NaCl (pH≈6).

Antes de realizar el ensayo de inmersión, se toman tres medidas del peso de cada una de las muestras con la balanza detallada en la Figura 16 que, además, permite medir al mismo tiempo la densidad. También se toman medidas de la rugosidad superficial, ya que es un parámetro que influye en el comportamiento frente a la corrosión.

El protocolo de ensayo es el siguiente:

- Se preparan las muestras, que son dos por cada aleación, de manera que se realiza el ensayo por duplicado.
- Se pulen las muestras con una lija P120 lubricando con agua para redondear las esquinas y aristas vivas y así no falsear los resultados.
- Se miden las rugosidades superficiales, ya que es un parámetro que influye en el comportamiento frente a la corrosión.
- Inicio del ensayo de inmersión.



Figura 16. Balanza analítica XPE Mettler Toledo (Repetibilidad 0,015 mg (5g)).

Después de realiza el ensayo de inmersión, se limpia la muestra de los óxidos que se han depositado en la superficie. Para ello, se mezcla 1 litro de agua destilada con 50 gramos de ácido sulfámico ($M_{H_3NSO_3}$ 0,52), tal y como se indica en la norma UNE-EN ISO 8407. Se vierte en un vaso de precipitados, y se dejan las muestras durante 10 minutos. De esta manera, se eliminan los productos de corrosión de la superficie.

Se calcula la velocidad de corrosión mediante la ecuación 5.

8

$$Velocidad\ de\ corrosión\ (mm/año) = \frac{Peso\ inicial\ (mg) - Peso\ final\ (mg)}{\rho\ \left(\frac{mg}{mm^3}\right) \cdot A(mm^2) \cdot t(año)}$$

Siendo ρ la densidad del material, A el área de exposición (calculada con la densidad y el peso medidos y con un espesor de las muestras A de 3 mm y un espesor de todas las muestras B2 y B3 de 2 mm) y t el tiempo de exposición.

3.4.2. Técnicas electroquímicas

3.4.2.1. Técnica de Voltametría de Barrido Lineal Escalonado, LSV (Linear Sweep Voltametry)

Para realizar el ensayo, se monta una celda electroquímica, que consiste en un sistema de tres electrodos, y se conecta a un potenciostato (Figura 17). Los electrodos de trabajo, WE, son las muestras A, B2 y B3, y para prepararlas, se limpian con acetona y mediante una pegatina, se limita la superficie que se va a corroer a un círculo de 8 mm de diámetro. Se pega un tubo de metacrilato sobre la pegatina con una mezcla de dos polímeros termoestables de curado rápido, con proporciones de 50% en peso cada uno. El electrodo de referencias, RE, es un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) con 3M KCl como electrolito de referencia. El electrodo auxiliar, CE, es un hilo de platino de diámetro 0,50 mm que se enrolla alrededor del electrodo de referencia.

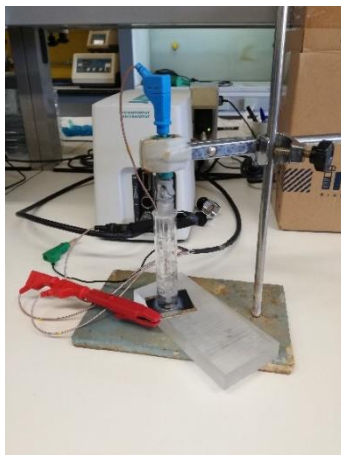


Figura 17. Celda electroquímica ensayo de Tafel.

El electrolito o medio corrosivo que se emplea para realizar los ensayos es una disolución 0,5M NaCl (pH≈6).

Estos ensayos electroquímicos se basan en procesos de polarización en el que se controla la tensión y se mide la corriente. Se emplea el programa Nova 2.1, en donde se introducen los parámetros en los comandos para controlar el proceso. El método para estos ensayos es el LPSV, con una velocidad de barrido de 0,15 mV/s y con un paso de corriente de 0,5 mV, explorando el potencial desde -0,2 V a + 0,6 V frente al potencial en circuito abierto del sistema, *Open Circuit Potential*, OCP [20].

Antes de empezar a aplicar el potencial en el electrodo de trabajo se realiza una medición del potencial de circuito abierto, OCP, que indica la evolución en el tiempo del potencial de un electrodo con respecto al de referencia sin aplicar ningún potencial ni corriente. La medición se realiza durante aproximadamente 15 minutos.

Este programa permite calcular la velocidad de corrosión mediante el método de análisis de Tafel y mediante la Resistencia de Polarización. Se requiere un único proceso electroquímico y parten de una curva de polarización experimental y de los datos que se introducen en el comando, que son la densidad, de 7,6 g/cm³; el peso equivalente, de 32 g/mol; y el área de la superficie del metal, que es de 2 cm².

3.4.2.2. *Técnica de Voltametría Cíclica*

Para este ensayo, al igual que para el anterior, se monta una celda electroquímica (Figura 19) en el que los electrodos de trabajo son las muestras que se quieren estudiar (A, B2 y B3), el electrodo de referencia es un electrodo de Ag/AgCl con 3M KCl como electrolito de referencia, y el electrodo auxiliar es un filo hilo de platino de 0,05 mm de diámetro. La superficie de trabajo es un círculo de 8 mm de diámetro (área de trabajo≈2 cm²) y el medio con el que está en contacto es una disolución de 0,5 M NaCl. Se deja reposar entre 2 y 4 días el medio para que se genere sobre la superficie del NAB la capa de pasivación (2 días para la muestra A, 3 días para la B2 y 4 días para la B3).



Figura 18. Celda electroquímica para el ensayo de picaduras.

El ensayo para evaluar la resistencia a la corrosión por picadura es un ensayo potenciodinámico que se aplica en aleaciones pasivables para obtener curvas de voltametría que permiten determinar el potencial de picaduras o de ruptura y el potencial de pasivación.

Se emplea el programa VoltaMaster 4 y se introduce los parámetros en el comando de "*Pitting corrosión*". El ensayo consiste en aplicar diferentes voltajes alrededor del potencial de circuito abierto, EOC, con una velocidad de barrido de 0,16 mV/s [21].

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización microestructural

La Figura 19 muestra las microestructuras de las tres muestras de NAB, A, B2 y B3, a X100 obtenidas mediante Microscopía Óptica (MO). Se detalla la microestructura en bruto de colada en probetas, donde se aprecia sobretodo la fase α , que adquiere una morfología típica con dendritas muy pronunciadas, aunque también se aprecian zonas de granos cuasi-globulares. Se distingue visualmente que los granos de las microestructuras de las muestras B2 y B3 (Figura 19 b) y c)) tienen menor tamaño que la de la muestra del NAB de referencia (Figura 19 a)). Por ello, para observar la microestructura de las muestras B2 y B3 se necesitan más aumentos, cosa que con el MO del laboratorio no se ha conseguido ya que las imágenes no se enfocaban correctamente por cuestiones de planitud.

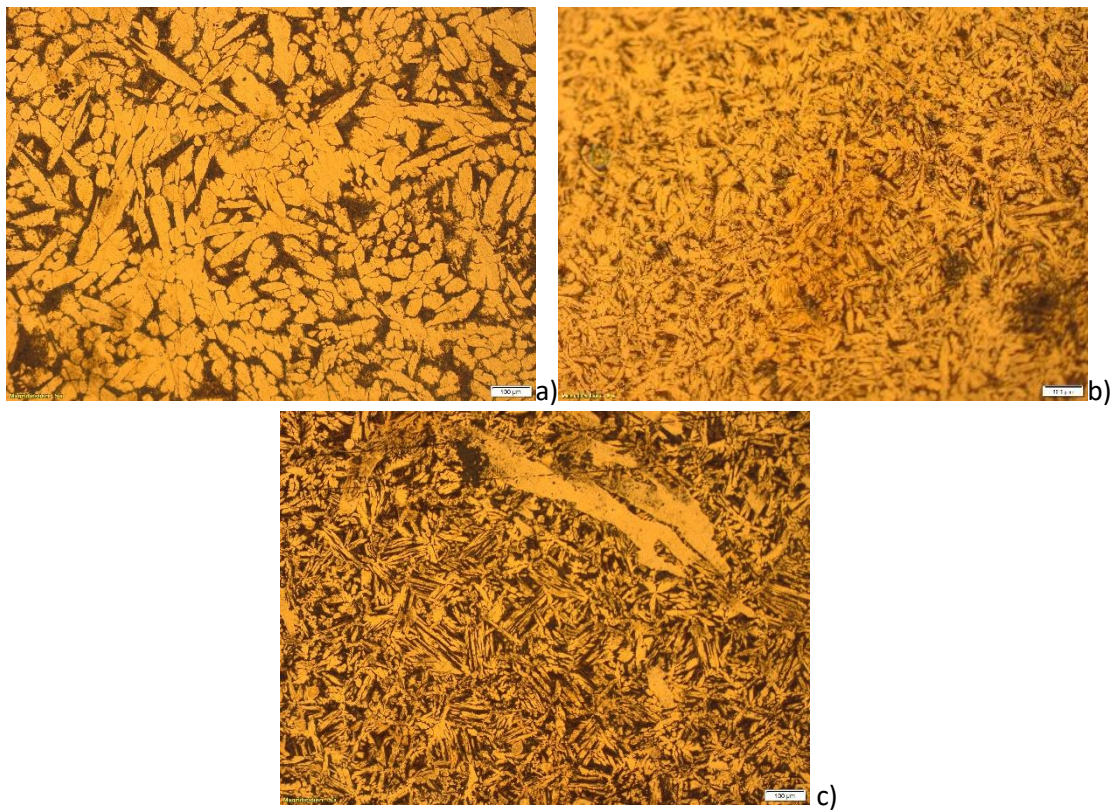


Figura 19. Microestructura de NAB de referencia, a); de B2, b); y B3, c) a X100.

La Figura 20 presenta la microestructura del NAB de referencia, en la que se distinguen las fases descritas en el apartado 2.1.3, especialmente la fase α , que son los granos más claros; y la fase β , fase más oscura que separa estos granos de la matriz. Las fases κ_I y κ_{II} se forman al superar la cantidad de hierro límite que puede disolver el cobre, dando unos precipitados con forma de rosetas más grandes o precipitados más pequeños con forma globular. La fase κ_{VI} aparece en los límites de los granos α y tienen forma fibrilar. Por último, la fase κ_{III} es el precipitado muy fino rico en hierro que se forma dentro de la fase α .

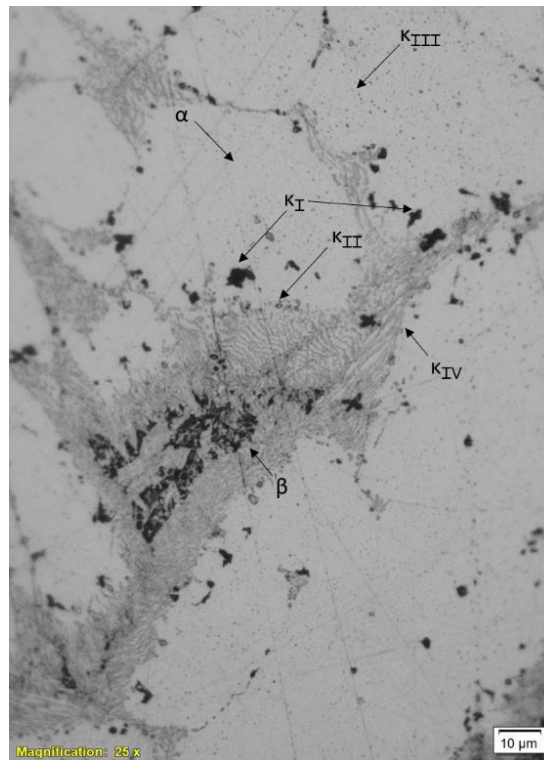


Figura 20. Microestructura NAB de referencia a X500 obtenida mediante MO.

Las Figuras 21 y 22 se han obtenido mediante SEM con la señal de retrodispersados (YAGBSE-contraste químico). La Figura 21 está tomada a X1000 y muestra la microestructura de la muestra B2, mientras que las Figuras 22 a) y b), que corresponden a la microestructura de la muestra B3, está tomada a un número mayor de aumentos, X5000, ya que la microestructura es aún más fina. En la Figura 21 se distinguen los granos α , rodeados de la fase β ; la fase κ_I , con forma de roseta; y la fase κ_{II} , que son precipitados más pequeños y de forma globular. En la Figura 22, se observa también las fases κ_I y κ_{II} , con forma de roseta y globular respectivamente. Las fase κ_I de la microestructura de la muestra B3 tienen forma diferente y más globular que la fase κ_I de la microestructura de B2, además de tener un menor tamaño.

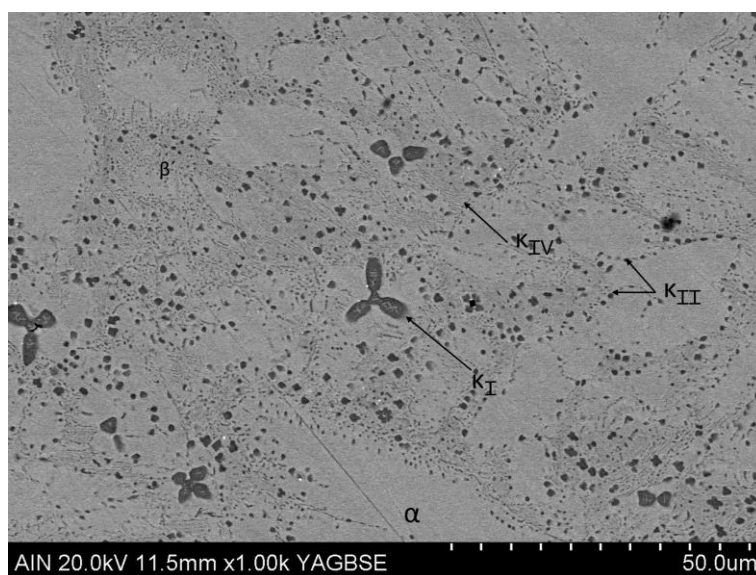


Figura 21. Microestructura NAB B2 (obtenida mediante SEM a X1000).

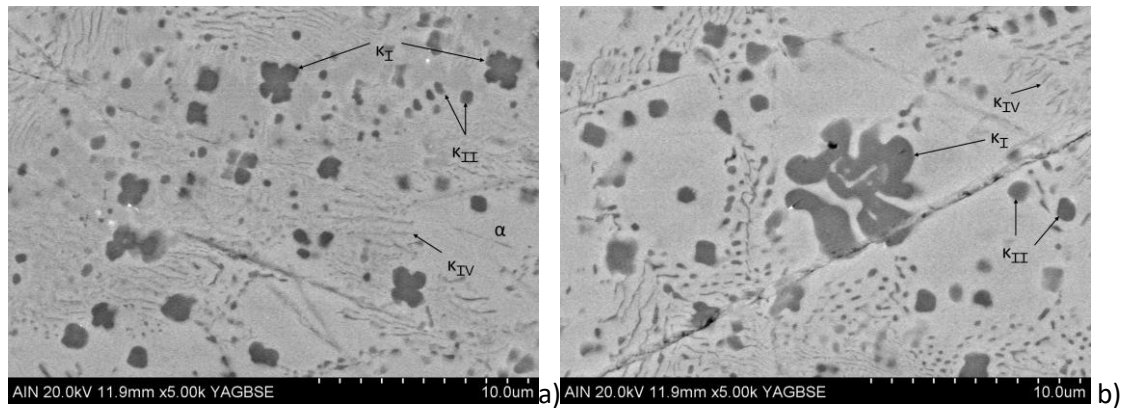


Figura 22. Microestructura NAB B3 (obtenida mediante SEM a X5000).

4.1.1. Microanálisis

4.1.1.1. MO

4.1.1.1.1. Tamaño de grano

En la Figura 19 se observa un cambio en el tamaño de grano de la microestructura del NAB de referencia a los NAB que contienen Ti, por lo que se puede afirmar que este nuevo aleante actúa como afinador de grano en la microestructura. Incluso se aprecia que se reduce todavía más el tamaño de grano al realizar el proceso de desgasificación en el NAB con Ti. Para calcular la diferencia exacta entre los tamaños de los granos de la microestructura del NAB de referencia y del NAB que contiene Ti y se ha desgasificado, se emplea el programa Olympus Stream Essentials con el que hemos obtenido las fotografías. Se determina el tamaño de grano según el método ASTM E 112-12 en el que se utiliza el término de tamaño de grano “G”.

Los resultados del microanálisis se presentan en la Tabla 5, donde se observa que el tamaño de grano medio en la muestra A es de $750 \mu\text{m}^2$, bastante superior al tamaño de grano medio de la muestra B3 de $285 \mu\text{m}^2$. También se obtiene que en una misma área analizada de $1,53 \text{ mm}^2$, en la microestructura del NAB de referencia se encuentra un número de granos de 1764, mientras que en el NAB B3 hay 4736.

Tabla 5. Tamaño de grano NAB A y B3.

	Muestra A	Muestra B3
Método estándar	ASTM E 112-12	ASTM E 112-12
ASTM Tamaño de grano Número G	7,43	8,82
Área media de grano (μm^2)	750,09	285,64
Número total de granos	1764	4736
Área de grano total (mm^2)	1,32	1,35
Área analizada (mm^2)	1,53	1,53

4.1.1.1.2. Porcentaje de fases

La fase α ocupa un porcentaje mayor en la microestructura con respecto al resto de fases. Con el programa Olympus Stream Essentials se analizan las micrografías y se obtienen los porcentajes de la fase β , que se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Porcentajes de la fase beta en cada una de las aleaciones de NAB.

Muestra	% Fase β (Figura 23)	% Fase α
A	27,72	72,28
B2	36,44	63,56
B3	35,08	64,92

Existe un porcentaje mayor de fase α en la muestra A debido a que los granos son de un mayor tamaño tal y como se analiza en el apartado 4.2.1.

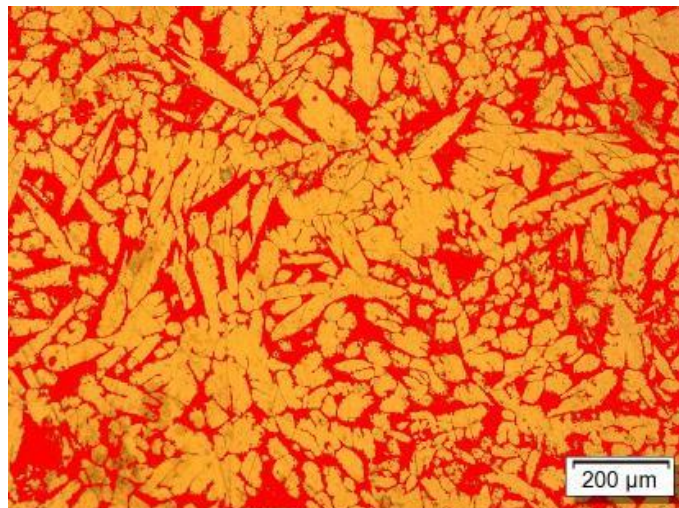


Figura 23. Microestructura del NAB REF y con la fase beta marcada en rojo.

4.1.1.2. SEM y EDS

Se presentan fotografías realizadas a X5000 con SEM (Figuras 24, 25 y 26) y mediante EDS se obtiene el contenido de cada elemento mostrado en las Tablas 7, 8 y 9 en diferentes puntos indicados en las fotografías correspondientes a diferentes fases presentes en la microestructura encontradas en el apartado 4.2.

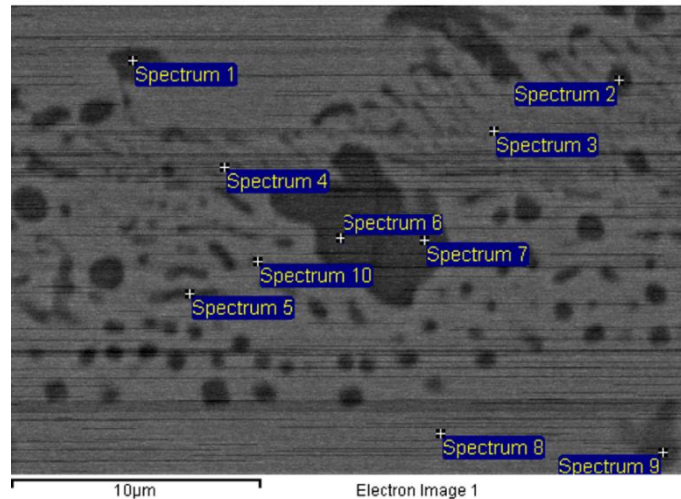


Figura 24. Micrografía muestra A tomada en SEM a X5000.

Tabla 7. Elementos del espectro de la micrografía de la muestra A.

Elemento	Al (% wt)	Si (% wt)	Mn (% wt)	Fe (% wt)	Ni (% wt)	Cu (% wt)	Fases
Espectro 1	13,19	0	1,35	56,25	16,61	12,6	κ_{II}
Espectro 2	20,54	0	1,19	12,5	31,36	34,42	κ_{III}
Espectro 3	13,69	0	0,82	2,02	13,93	69,53	α
Espectro 4	13,04	0	1,1	1,71	8,33	75,83	α
Espectro 5	18,12	0	1,11	11,74	30,52	38,52	κ_{III}
Espectro 6	13,02	2,36	1,28	63,81	13,95	5,58	κ_I
Espectro 7	15,38	1,99	1,17	46,96	20,11	14,4	κ_I
Espectro 8	11,21	0,13	0,75	5,52	8,04	74,36	α
Espectro 9	14,76	1,69	0,88	43,33	12,15	27,18	κ_{II}
Espectro 10	15,35	0	0,72	5,52	11,53	62,22	α

Los puntos 2 y 5 tienen un contenido en níquel de aproximadamente 30% en peso, y un contenido en cobre poco más elevado; por su morfología fibrilar de las partículas, se reconoce la fase κ_{III} . En los puntos 1, 6, 7 y 9 el contenido en hierro está entre el 40 y el 60% en peso, y tienen cierta cantidad de níquel y cobre, que varía conforme al contenido en hierro (incrementa el contenido en níquel y cobre si baja el contenido de hierro); corresponden a las fases κ_I y κ_{II} . Los puntos 3, 4, 8 y 10 son muy ricos en Cu, y tienen cierta cantidad de níquel y aluminio, pero sin hierro (fase α).

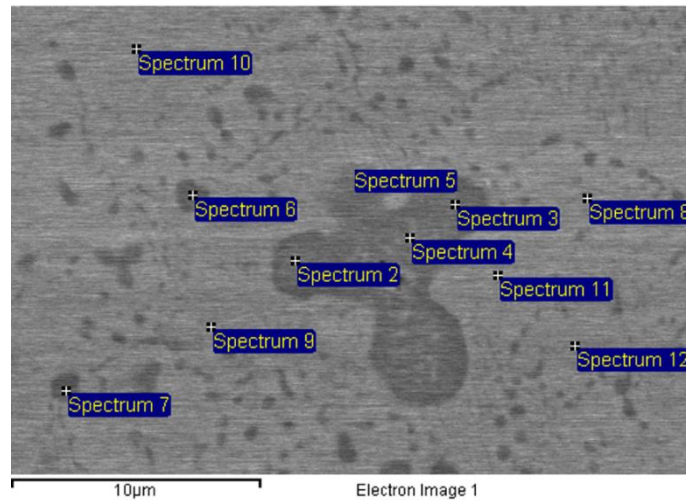


Figura 25. Micrografía muestra B2 tomada en SEM a X5000.

Tabla 8. Elementos del espectro de la micrografía de la muestra B2.

Elemento	Al (% wt)	Si (% wt)	Mn (% wt)	Fe (% wt)	Ni (% wt)	Cu (% wt)	Fases
Espectro 2	11,23	1,05	1,05	70,38	7,23	9,06	κ_I
Espectro 3	11,01	1,45	0,83	66,70	7,23	12,78	κ_I
Espectro 4	11,23	1,37	0,73	58,01	7,77	20,89	κ_I
Espectro 5	14,25	1,18	1,40	46,18	12,93	24,05	κ_I
Espectro 6	16,41	0,81	1,52	36,00	21,23	24,04	κ_{II}
Espectro 7	16,41	0,40	1,20	30,14	19,78	32,08	κ_{II}
Espectro 8	11,89	0,20	1,03	7,31	7,03	72,53	α
Espectro 9	14,54	0,17	1,09	3,80	9,21	71,18	α
Espectro 10	12,41	0,05	1,07	6,03	8,11	72,34	α
Espectro 11	12,25	0,00	0,97	5,49	6,79	74,50	α
Espectro 12	12,14	0,31	1,12	6,80	7,22	72,41	α

Los puntos del 2 al 7 tienen un contenido parecido de Cu, Ni y Al, siendo más ricos en Fe (fases kappa κ_I y κ_{II}) que en los puntos del 8 al 12, que son más ricos en cobre y menos en hierro (fase α).

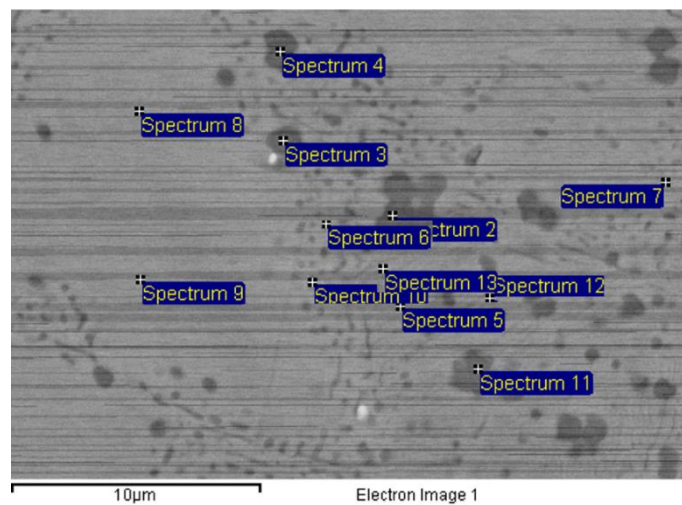


Figura 26. Micrografía muestra 3 tomada en SEM a X5000.

Tabla 9. Elementos del espectro de la micrografía de la muestra B3.

Elemento	Al (% wt)	Si (% wt)	Mn (% wt)	Fe (% wt)	Ni (% wt)	Cu (% wt)	Fases
Espectro 2	14,72	0,45	1,31	51,16	14,25	18,11	κ_I
Espectro 3	14,74	1,47	1,14	49,60	12,61	20,44	κ_{II}
Espectro 4	14,75	1,33	1,26	53,26	14,37	15,03	κ_{II}
Espectro 5	15,69	0,27	0,84	5,04	8,89	69,27	α
Espectro 6	16,13	0,50	1,15	11,76	14,44	56,02	κ_{IV}
Espectro 7	13,18	0,06	1,26	5,33	8,36	71,80	α
Espectro 8	12,17	0,32	0,94	5,24	6,91	74,42	α
Espectro 9	13,11	0,71	0,76	5,44	8,02	71,96	α
Espectro 10	15,08	0,29	1,07	11,10	16,36	56,11	κ_{IV}
Espectro 11	14,77	1,15	1,12	53,50	13,86	15,59	κ_{II}
Espectro 12	15,64	0,20	1,00	2,94	8,68	71,55	α
Espectro 13	14,66	0,00	1,13	3,31	9,70	71,20	α

Los puntos 5, 7, 8, 9, 12 y 13 son muy ricos en Cu (70% en peso), y corresponden a la fase α . Los puntos 2, 3, 4 y 11 tienen un contenido de aproximadamente 50 % en peso de hierro, seguidos de un contenido de 15-20% en peso en Cu, y corresponden a las fases κ_I y κ_{II} . Los precipitados de la fase κ_{IV} (puntos 6 y 10), son ricos en cobre (56 % en peso).

El equipo no está calibrado con muestras de verificación, por lo que no se sabe exactamente si los valores obtenidos de presencia en cada uno de los puntos son los correctos, no obstante, la composición química en cada fase corresponde con la descripción del apartado 2.1.3 y es muy parecida a los datos de la Tabla 1, por lo que se consideran perfectamente admisibles para el estudio y sirven de base para apoyar los resultados obtenidos y su análisis.

No se ha obtenido información de la composición química en las κ_{III} de las muestras B2 y B3 ya que no se ha encontrado.

4.2. Microdureza

Se hacen tres ensayos Vickers por cada muestra, exceptuando la muestra A, que se realizan el doble de mediciones debido a que tienen los granos más grandes y se puede medir diferenciando las fases α y β , al ser la huella es mayor que el grano. Se miden las huellas hasta tres veces por cada ensayo y se calculan las medias de las durezas Vickers (Tabla 10).

Tabla 10. Datos ensayo durezas de los bronce NAB.

Muestra	Huella	Media HV	Desviación
A fase α	1	158,97	4,82
	2	162,37	1,29
	3	167,07	0,78
A fase β	1	136,30	1,73
	2	215,57	5,89
	3	194,47	0,58
B2	1	194,27	2,62
	2	184,03	0,76
	3	177,17	2,58
B3	1	214,07	2,96
	2	204,63	3,02
	3	201,97	0,56

Se calculan las medias entre los datos sacados de las tres huellas (Tabla 11) y se observa una mayor dureza en los bronce NAB con Ti.

Tabla 11. Durezas Vickers.

Muestras	HV	Desviación
A	172,46	21,71
B2	185,16	6,08
B3	206,89	4,79

La aleación B3 presenta una dureza mayor, tal y como se esperaba ya que el tamaño de grano de su microestructura (apartado 4.2) es 38% menor al tamaño de grano del NAB de referencia. La dureza de la aleación B2 supone un 7,36 % más que la de la aleación de referencia y la dureza de la aleación B3 un 19,96 %. Este aumento de dureza se corresponde con la Ley de Hall y Petch, en donde claramente se marca la relación entre el tamaño de grano y la tensión de fluencia.

Hay una diferencia de la desviación, con respecto a la media en los valores de la muestra de referencia son significativamente mayores a las otras dos desviaciones, debido a que se ha calculado con los valores de las fases α y β .

4.3. Resistencia a la corrosión

4.3.1. Técnica de pérdida de peso

Los resultados obtenidos del ensayo de inmersión son los valores del peso finales de las seis muestras y que se presentan en la Tabla 12. Los valores de los pesos finales se toman tras limpiar los productos de corrosión de las superficies de las muestras y son menores a los valores de peso inicial (a excepción de la muestra B2 1) pues se pierde material por corrosión.

Como se ha dicho en el apartado de Metodología, al medir los pesos iniciales de las muestras se toman al mismo tiempo los valores de densidad. Los valores promedio de la densidad se

presentan en la Tabla 13. Las densidades de las tres aleaciones son muy similares y se acercan al valor de 7,6 g/cm³ que marca en la Guía sobre los NAB [6].

Tabla 12. Pesos medios de las muestras de NAB tras el ensayo de inmersión.

Muestra NAB	Peso medio inicial (g)	Peso medio final (g)
A 1	8,1186	8,1165
A 2	7,8635	7,8602
B2 1	3,2502	3,2509
B2 2	2,3905	2,3891
B3 1	2,8988	2,8985
B3 2	3,4716	3,4706

Tabla 13. Valores de las medidas de densidad de cada muestra, valores medios y desviación.

Muestra NAB	Densidad media (g/cm ³)
REF	7,62
B2	7,59
B3	7,58

En la Tabla 14 se muestran las medias de los valores recogidos de Ra. Las rugosidades superficiales de las muestras del bronce NAB de referencia son menores con respecto a las otras dos debido probablemente a que esa rodaja la han cortado en diferente taller.

Tabla 14. Rugosidades superficiales medias de las muestras para el ensayo de inmersión.

Muestras	Ra (µm)
REF 1	1,16
REF 2	1,11
B2 1	2,53
B2 2	3,67
B3 1	2,42
B3 2	2,23

Los valores de porcentaje de pérdida de peso calculados con la ecuación 5 se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Pérdida de peso de las muestras de NAB por corrosión.

Muestras NAB	% Pérdida de peso	Velocidad de corrosión (mm/año)
A	0,034	0,0137
B2	0,019	0,0116
B3	0,020	0,0123

La resistencia a la corrosión de la aleación de referencia corresponde con los valores que se indica en la Guía para Ingenieros sobre los NAB [6], es decir, una resistencia a la corrosión general de los NAB en agua de mar menor que 0,025-0,05 mm/año, por lo que se afirma que el ensayo se ha realizado correctamente. Además, se aprecia que el NAB de referencia ha sido el más afectado de los tres, siendo su pérdida de peso de 0,034%, seguido por los valores de pérdida de peso de las muestras B3 y B2, que son prácticamente idénticos. Por ello, se concluye que existe ligera mejora en la resistencia a la corrosión por un medio concentrado en cloruros tras añadir una pequeña cantidad de Ti al NAB.

Una alta concentración de cloruros en el medio o electrolito promueve la corrosión general [3], sin embargo, los NAB tienen un comportamiento muy bueno frente a la corrosión generalizada en el agua de mar, estando el componente en reposo, debido a que se genera una capa protectora de óxido que se adhiere al metal base. La capa de óxidos disminuye la reacción de disolución anódica pues dificulta el transporte iónico, y disminuye la velocidad de la reacción catódica en la capa de óxido. Se fotografían todas las muestras que se han ensayado donde se distingue la capa de óxido sobre la superficie (Figura 27, 28 y 29).

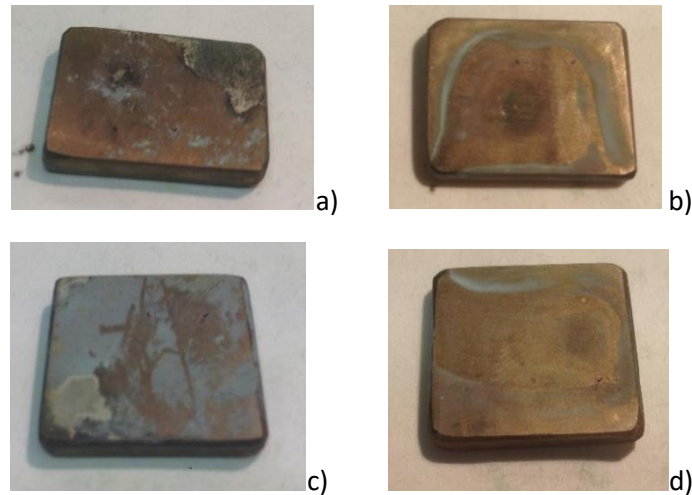


Figura 27. Muestras del NAB de referencia antes de realizar la limpieza de los óxidos de la superficie. A) primera muestra REF1, b)), la muestra REF2, c) y d), las caras superiores de ambas muestras corresponden a a) y c).

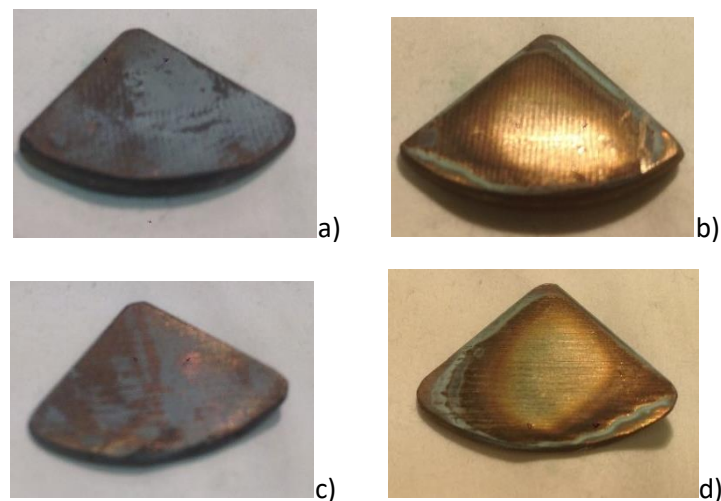


Figura 28. Muestras del NAB B2 antes de realizar la limpieza de los óxidos de la superficie. A) primera muestra B21, b)), la muestra B22, c) y d), las caras superiores de ambas muestras corresponden a a) y c).

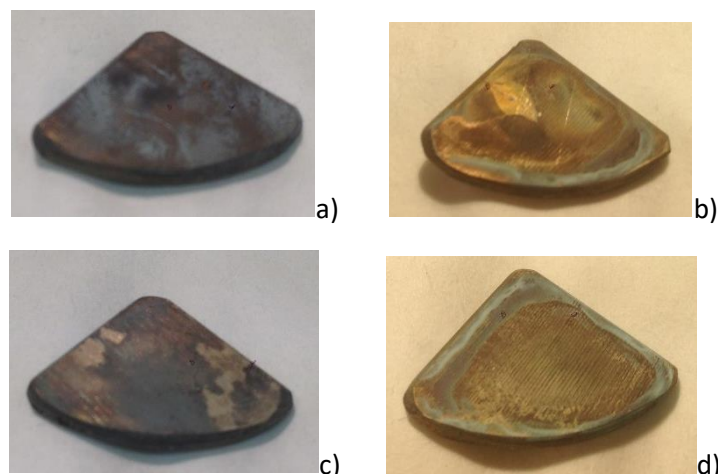


Figura 29. Muestras del NAB B3 antes de realizar la limpieza de los óxidos de la superficie. A) primera muestra B31, b)), la muestra B32, c) y d), las caras superiores de ambas muestras corresponden a a) y c).

4.3.2. Técnicas electroquímicas

4.3.2.1. Técnica LSV

Al comenzar el ensayo se realiza una medición del OCP en el que no se aplica ningún potencial externo al sistema de la celda. Los potenciales calculados del OCP son de -130,01 mV para la muestra A, de -155,5 mV para la muestra B2, y de -170,65 mV para la muestra B3.

Se presentan las gráficas del potencial aplicado frente a la densidad de corriente medida (Figura 30).

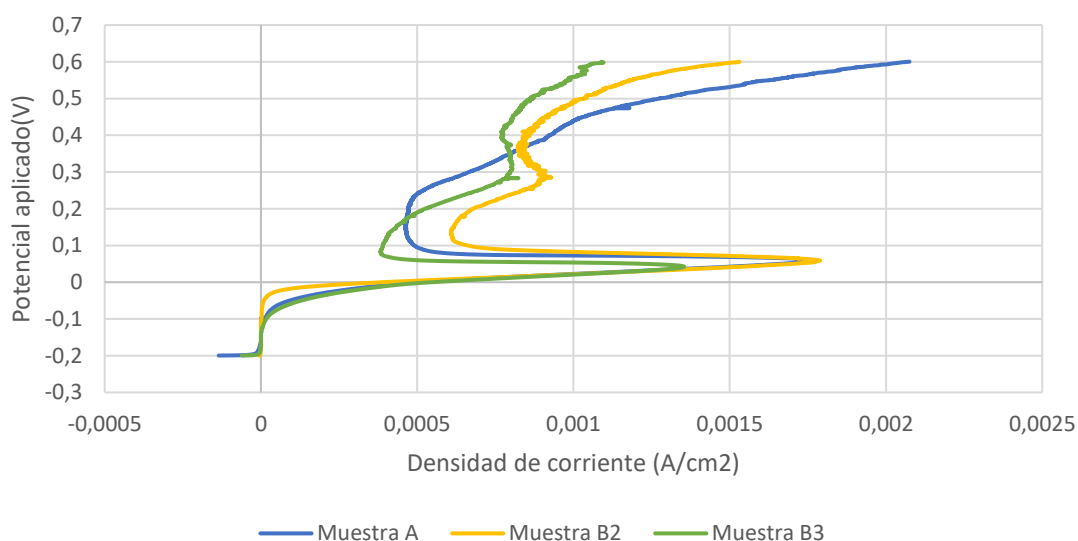


Figura 30. Potencial aplicado frente a densidad de corriente de los ensayos LSV de las muestras A, B2 y B3.

Las curvas de polarización anódica típicas se pueden dividir en tres regiones principales: un rango potencial cerca del OCP de transferencia de carga transporte de masa, un rango potencial de formación de película y disminución de la densidad de corriente, y un rango potencial de mayor densidad de corriente debido a la inestabilidad de la película y la formación de especies de Cu(II) [14]. En el caso de este trabajo, se distinguen estos tres rangos de potencial, muy parecidos entre los tres ensayos de las muestras A, B2 y B3. Existe un incremento exponencial

de la densidad de corriente que llega a un valor de $1,76 \cdot 10^{-3}$ A/cm² en la muestra A, de $1,79 \cdot 10^{-3}$ A/cm² en la muestra B2 y de $1,35 \cdot 10^{-3}$ A/cm² en la muestra B3. Al pasar del potencial 0,06 V en las muestras A y B2 y 0,04 V en la muestra B3, hay una disminución de la densidad de corriente, pero no se llega a dar en ninguno de los tres ensayos una correcta pasivación en las superficies. Empieza a crecer la densidad de corriente y al llegar al potencial 0,6 V, alcanza un valor de $2,07 \cdot 10^{-3}$ A/cm² en el ensayo de la muestra A, un valor de $1,53 \cdot 10^{-3}$ A/cm² en el ensayo de la muestra B2, y un valor de $1,09 \cdot 10^{-3}$ A/cm² en el ensayo de la muestra B3. Por ello, se espera que exista una mejora en la resistencia a la corrosión al alear al NAB 120 ppm de titanio y al realizar el proceso de desgasificado.

A partir de las gráficas del potencial frente a la densidad de corriente (representación logarítmica) de la Figura 31 se calculan las velocidades de corrosión mediante los métodos de análisis de Tafel y de resistencia a la Polarización.

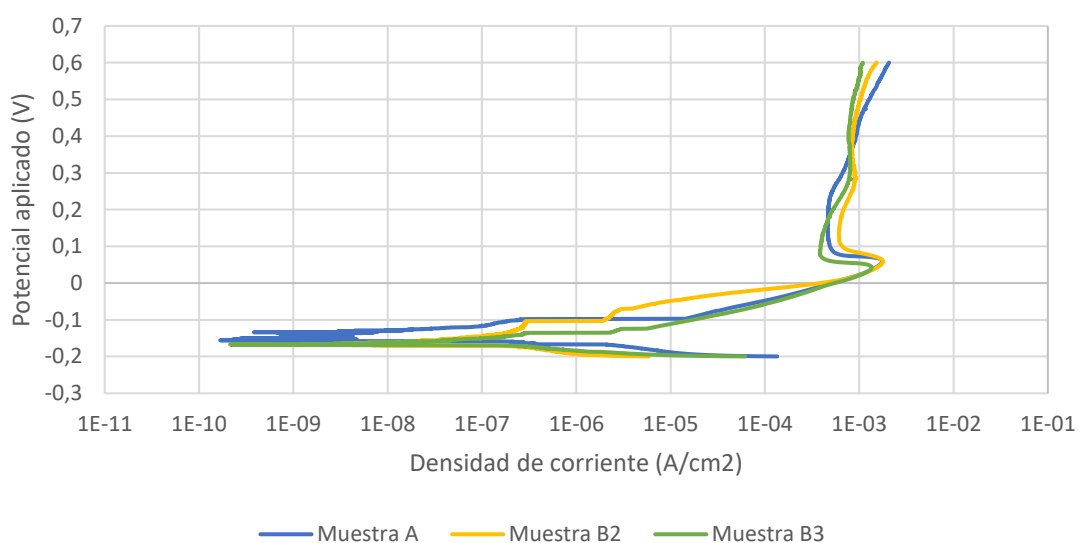


Figura 31. Potencial aplicado frente a densidad de corriente en escala logarítmica del ensayo LSV de las muestras A, B2 y B3.

Con dos puntos de la curva anódica y otros dos de la curva catódica se describen dos rectas que se cruzan en un punto que determina el potencial de corrosión, la corriente de intercambio, la densidad de corriente, la resistencia de polarización y la velocidad de corrosión, y se obtienen las constantes “|ba|” y “|bc|” que tienen unos valores aproximados de 0,06 y 0,03 respectivamente. Con estas constantes se calcula la velocidad de corrosión con el método de Resistencia de Polarización, eligiendo un rango de 30 mV.

Las velocidades de corrosión finales se presentan en la Tabla 16. Las velocidades de corrosión de las tres aleaciones son muy bajas y son muy similares a las velocidades de corrosión obtenidas del ensayo de inmersión (Tabla 15) a excepción de la velocidad de corrosión en la muestra B2, que es considerablemente más pequeña, por lo que se cree que no se ha conseguido realizar bien los cálculos mediante los métodos de análisis de Tafel ni de la resistencia de Polarización.

Tabla 16. Velocidades de corrosión por Resistencia de Polarización

Muestra	Velocidad corrosión (mm/año)
NAB A	0,021223
NAB B2	0,004778
NAB B3	0,022988

4.3.2.2. Técnica de voltametría cíclica

Se obtienen las gráficas que presentan la densidad de corriente frente al potencial aplicado (Figura 32). En la parte anódica de las curvas se aprecia el potencial de picadura, que se localiza en el punto donde la curva cambia de pendiente, donde la densidad de corrosión crece. El potencial de ruptura se marca con una flecha en las gráficas; a partir de este punto, se encuentra la región en donde se forman las picaduras en el material.

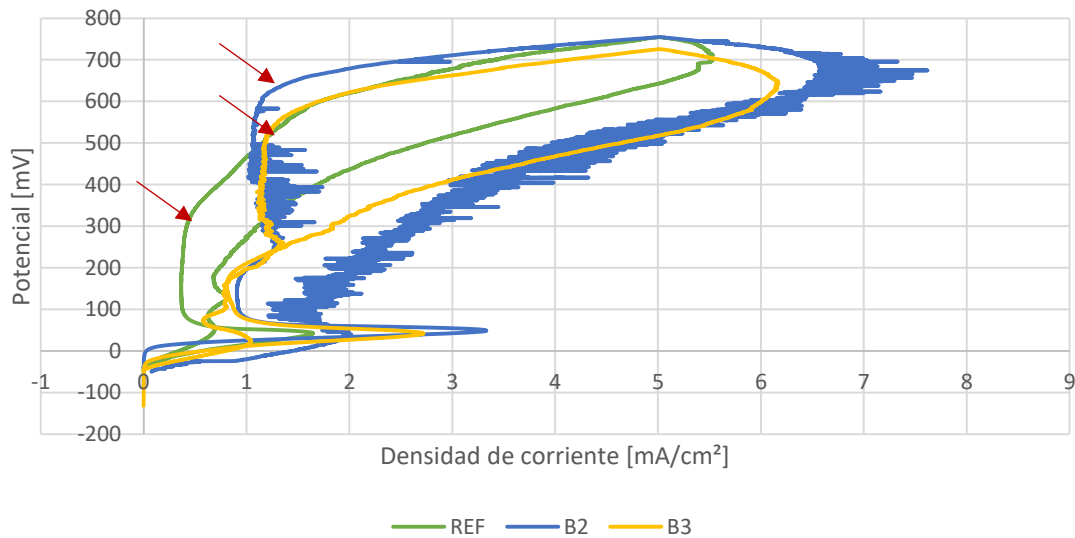


Figura 32. Potencial aplicado frente a densidad de corriente de los ensayos de voltametría cíclica de las muestras A, B2 y B3.

Existe una clara susceptibilidad a la corrosión por picaduras en las tres aleaciones, como además se aprecia en las Figuras 33, 34 y 35.

En las tres curvas primero se dibuja un pico, en el que la densidad de corriente crece rápidamente al crecer el potencial y luego disminuye hasta $0,36 \text{ mA/cm}^2$ en la muestra de referencia, hasta $0,90 \text{ mA/cm}^2$ en la muestra B2 y hasta $0,85 \text{ mA/cm}^2$ en la muestra B3; cuando comienza a formarse la capa de óxidos en la superficie de los NAB. Aunque baja el valor de la densidad de corriente, no se da en ninguno de los tres ensayos una correcta pasivación de la superficie de las muestras, aunque se observa una formación de óxidos de cobre y atacamida en el área corroída, que se forman a partir de los potenciales $0,1 \text{ V}$ aproximadamente.

Se observan ciclos de histéresis durante el barrido de retorno en los tres ensayos, lo que significa que la capacidad de la capa de óxidos de proteger el material disminuye en los potenciales aplicados más positivos.

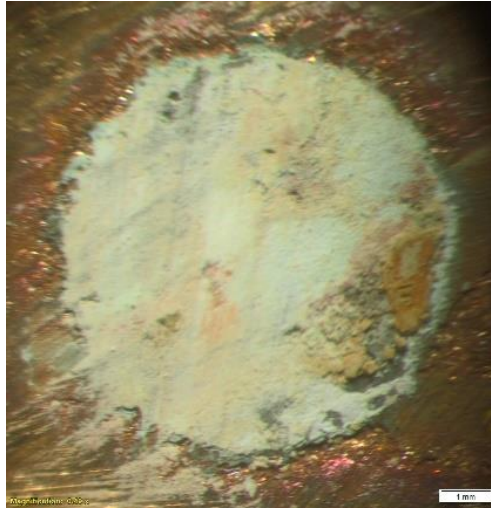


Figura 33. Fotografía de la muestra REF tras ensayo de picadura recogidas por microscopio óptico.

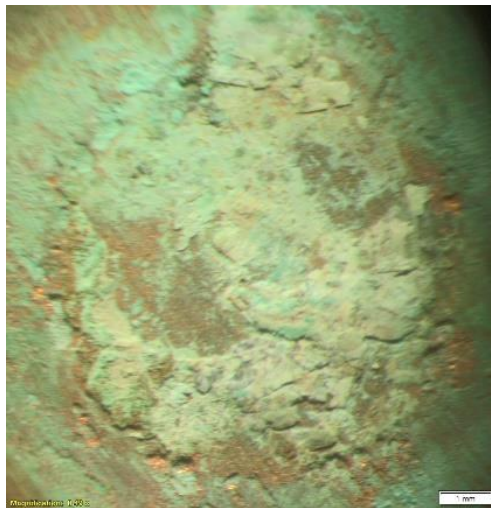


Figura 34. Fotografía de la muestra B2 tras ensayo de picadura recogidas por microscopio óptico.



Figura 35. Fotografía de la muestra B3 tras ensayo de picadura recogidas por microscopio óptico.

Se han realizado un mapeo de señales de EDX de toda la superficie de las imágenes (a X1000) tanto en el centro de la marca de corrosión como en la corona, aunque no varían en gran medida en una zona y otra; las primeras se presentan en las Figuras 36, 37 y 38.

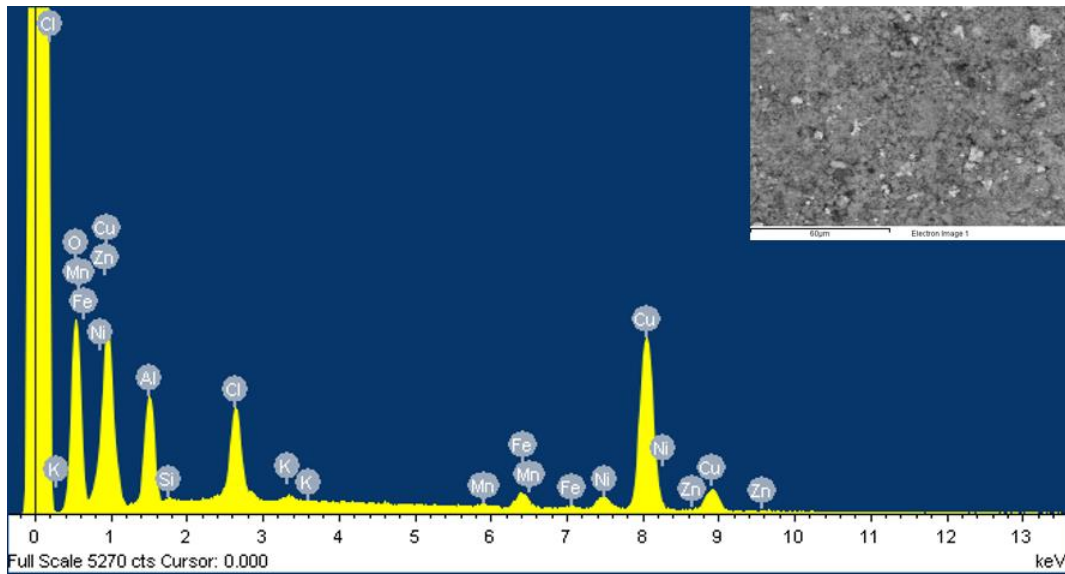


Figura 36. Mapa de señal EDX para el centro del área corroída de la muestra A.

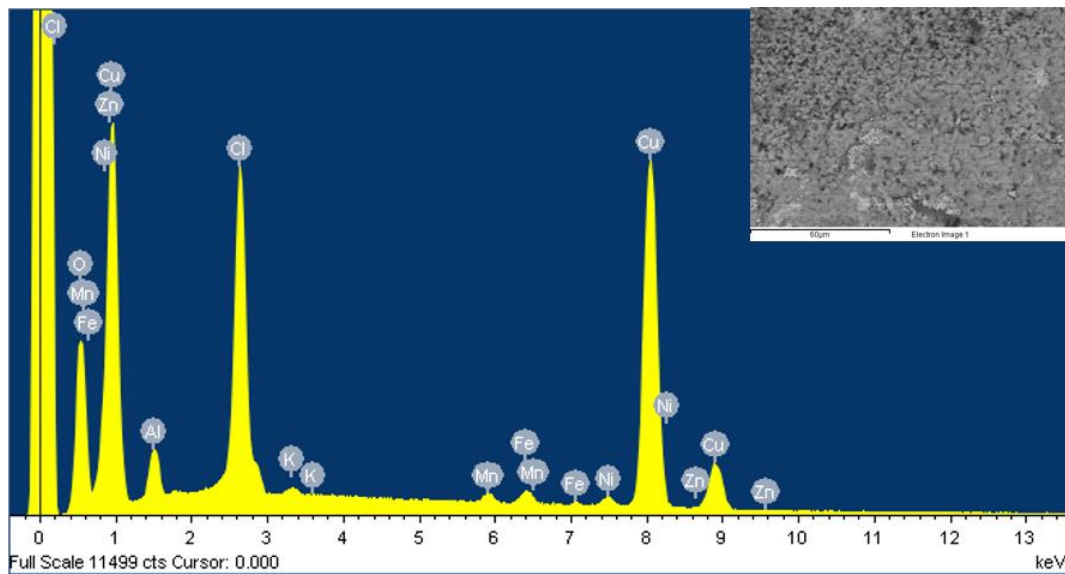


Figura 37. Mapa de señal EDX para el centro del área corroída de la muestra B2.

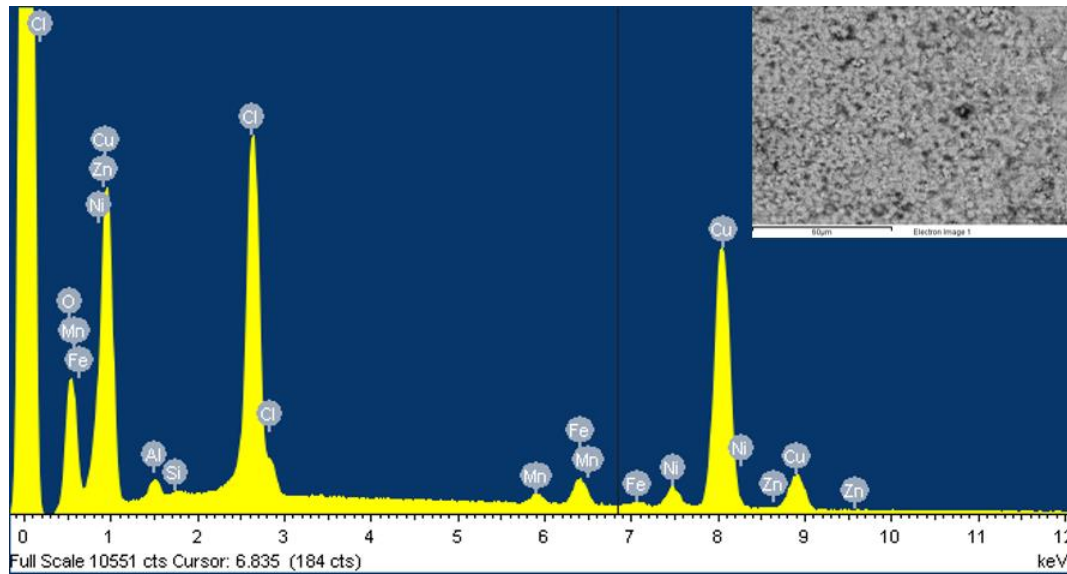


Figura 38. Mapa de señal EDX para el centro del área corroída de la muestra B3.

El espectro resultante revelan que Cu y Cl son los principales elementos presentes, y por el color del óxido que se observa en las Figuras 33 a la 35, se concluye que existe CuCl (color blanco) y atacamida ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), de color verde.

4.4. Análisis global

Se muestran en la Figura 39 las durezas Vickers de las muestras A de referencia y B3, y los tamaños de grano medio en la microestructura de las muestras A y B3.

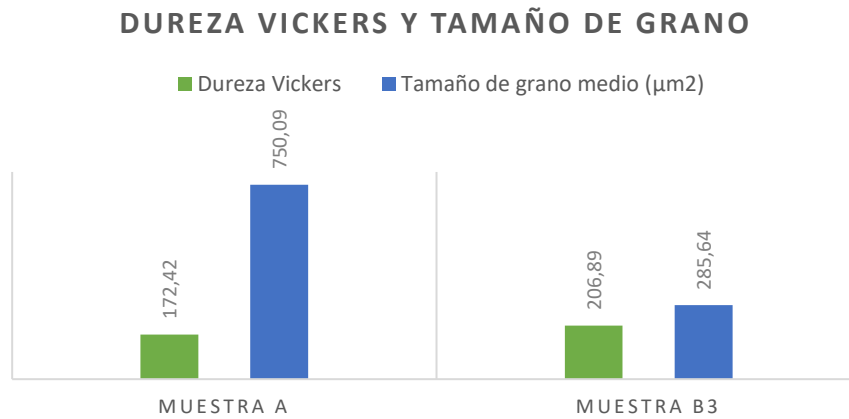


Figura 39. Dureza Vickers de la muestra de referencia y de la muestra B3 y tamaño de grano en μm².

En la Figura 40 se presentan las velocidades de corrosión de las tres muestras obtenidas según el ensayo realizado, de inmersión o electroquímico.

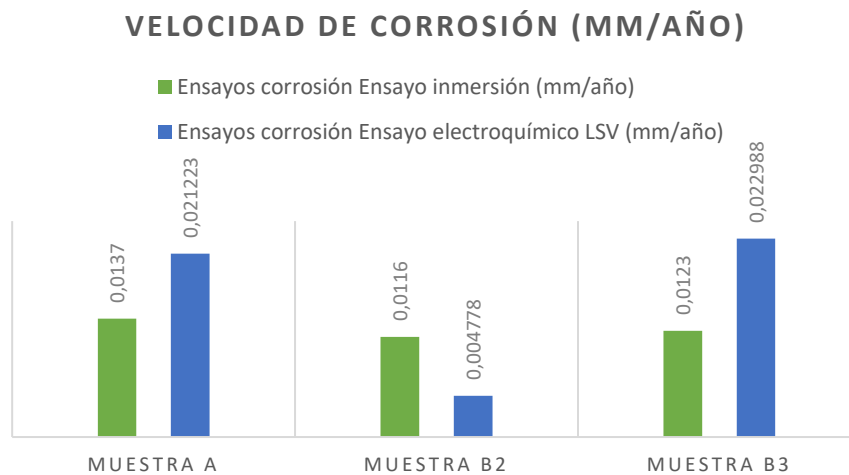


Figura 40. Velocidades de corrosión obtenidas del ensayo de inmersión y del ensayo electroquímico LSV.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

5. Conclusiones y líneas futuras de investigación

El titanio es un potente afinador del grano ya que con añadir una muy pequeña cantidad (120 ppm) y realizando la desgasificación, el grano disminuye hasta un 38 % con respecto al tamaño del grano de la aleación CuAl10Fe5Ni5 de referencia. Como consecuencia de este afinamiento del grano al añadir titanio, se da un aumento de dureza del 7,4 %, y si además se realiza el proceso de desgasificación tras la colada, aumenta un 20% la dureza con respecto a la aleación de referencia.

En la Guía sobre los NAB [6] se afirma que tienen un buen comportamiento en condiciones de inmersión en aguas de mar ya que la velocidad de corrosión genera es menor a 0,025 mm/año, siendo en el caso de este trabajo de 0,0137 mm/año la aleación CuAl10Fe5Ni5 inicial. Al añadir titanio a este NAB la velocidad de corrosión en un medio concentrado en cloruros baja aproximadamente un 15%, y si se realiza un posterior desgasificado un 10% con respecto a la aleación de referencia.

Las tres aleaciones que se han ensayado han sido susceptibles a la corrosión por picadura y no se ha dado una buena pasivación en las superficies de ninguno de los tres NAB.

La técnica LSV es la técnica adecuada para obtener un valor determinado de velocidad de corrosión y realizar comparaciones cuando las aleaciones son susceptibles a cambios de los parámetros que engloban las condiciones en los que se encuentran (por ejemplo, pH). El ensayo electroquímico de voltametría cíclica es apropiado para observar el comportamiento de aleaciones pasivables como son los NAB de este trabajo (para obtener el potencial de ruptura de la capa protectora de óxidos). No obstante, no se ha conseguido una buena pasivación de las superficies de las tres muestras.

Como líneas de trabajo futuro se apuntan:

- Realizar cortes transversales a las superficies corroídas para evaluar posibles ataques selectivos.
- Estudiar, mediante Difracción de Rayos X, los contenidos de diferentes elementos en puntos que pertenecen a las diferentes fases encontradas en la microestructura de las tres aleaciones para ahondar en el efecto que pueda tener el titanio en la composición química de las fases implicadas.

Referencias

- [1] I. Cenoz-Echeverría and J. Fernández-Carrasquilla, "Influence of the composition and heat treatments in the mechanical properties of aluminium bronze alloys," *Rev. Metal.*, vol. 43, no. 4, pp. 272–283, 2007.
- [2] J. A. Wharton and K. R. Stokes, "The influence of nickel-aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2463–2473, 2008.
- [3] P. Linhardt, S. Kühner, G. Ball, and M. V. Biezma, "Design of a multichannel potentiostat and its application to corrosion testing of a nickel-aluminum bronze," *Mater. Corros.*, no. August, pp. 1–7, 2017.
- [4] J. Bohm, P. Linhardt, S. Strobl, R. Haubner, and M. V Biezma, "Microstructure of a heat treated nickel-aluminum bronze and its corrosion behavior in simulated fresh and sea water," *Mater. Perform. Charact.*, vol. 5, no. 5, pp. 689–700, 2016.
- [5] "Instituto Europeo del Cobre." [Online]. Available: <http://www.copperalliance.es/>. [Accessed: 28-May-2018].
- [6] I. Richardson, "Guide to Nickel Aluminium Bronze for Engineers," p. 100, 2016.
- [7] Z. Qin *et al.*, "Surface & Coatings Technology Improving corrosion resistance of nickel-aluminum bronzes by surface modification with chromium ion implantation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 334, no. August 2017, pp. 402–409, 2018.
- [8] Z. Wu, Y. F. Cheng, L. Liu, W. Lv, and W. Hu, "Effect of heat treatment on microstructure evolution and erosion-corrosion behavior of a nickel-aluminum bronze alloy in chloride solution," *Corros. Sci.*, vol. 98, 2015.
- [9] J. A. Wharton, R. C. Barik, G. Kear, R. J. K. Wood, K. R. Stokes, and F. C. Walsh, "The corrosion of nickel-aluminium bronze in seawater," *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 3336–3367, 2005.
- [10] "Inicio - Wärtsilä en España." [Online]. Available: <https://www.wartsila.com/esp>. [Accessed: 08-Jun-2018].
- [11] E. A. Culpan and G. Rose, "Microstructural characterization of cast nickel aluminium bronze," *J. Mater. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1647–1657, 1978.
- [12] E. A. Culpan and A. G. Foley, "The detection of selective phase corrosion in cast nickel aluminium bronze by acoustic emission techniques," *J. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 953–964, 1982.
- [13] H. N. Krogstad and R. Johnsen, "Corrosion properties of nickel-aluminium bronze in natural seawater—Effect of galvanic coupling to UNS S31603," *Corros. Sci.*, vol. 121, pp. 43–56, 2017.
- [14] S. Neodo, D. Carugo, J. A. Wharton, and K. R. Stokes, "Electrochemical behaviour of nickel-aluminium bronze in chloride media: Influence of pH and benzotriazole," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 695, pp. 38–46, 2013.
- [15] R. V. Gavrilova and R. I. Petkov, "Researches on the structure and properties of heat treated , nickel alloyed , molybdenum modified aluminum bronze," vol. 45, no. 4, pp. 644–648, 2013.

- [16] M. Heydarzadeh Sohi, S. M. H. Hojjatzadeh, A. Khodayar, and A. Amadeh, "Liquid phase surface alloying of a nickel aluminum bronze alloy with titanium," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 325, pp. 617–626, 2017.
- [17] B. Sabbaghzadeh, R. Parvizi, A. Davoodi, and M. H. Moayed, "Corrosion evaluation of multi-pass welded nickel-aluminum bronze alloy in 3.5% sodium chloride solution: A restorative application of gas tungsten arc welding process," *Mater. Des.*, vol. 58, pp. 346–356, 2014.
- [18] I. Cobo, M. V. Biezma, L. Sánchez, "Estudio microestructural de bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB): efecto de dos reactivos químicos," vol. 1, no. 3, pp. 43-62, 2017.
- [19] "Asociación Industria Navarra." [Online]. Available: <http://www.ain.es/consulting/>. [Accessed: 09-Jun-2018].
- [20] D. R. Lenard, C. J. Bayley, and B. A. Noren, "Electrochemical Monitoring of Selective Phase Corrosion of Nickel Aluminum Bronze in Seawater," no. October, pp. 764–772, 2008.