

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

PROGRAMA DE DOCTORADO DE INGENIERÍA QUÍMICA, DE LA
ENERGÍA Y DE PROCESOS



TESIS DOCTORAL

**Evaluación de los efectos de corrosión en los
bronces de aluminio y níquel, NAB, y los bronce
de aluminio y manganeso, MAB, provocado por
aguas naturales**

Realizada por: IGNACIO COBO OCEJO

DIRECTORES:

MARIA VICTORIA BIEZMA MORALEDA (UNIVERSIDAD DE CANTABRIA)

PAUL LINHARDT (VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY)

Escuela de Doctorado de la Universidad de Cantabria

Santander Julio 2021

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, de una u otra manera, han hecho posible el trabajo desarrollado en esta investigación.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de Tesis, María Victoria Biezma Moraleda y Paul Linhardt, por la oportunidad que me dieron de trabajar en sus grupos de investigación. Gracias por la confianza, paciencia y el apoyo que me han brindado durante estos años. Por todo, gracias María Victoria, gracias Paul.

En segundo lugar, quiero agradecer al personal que ha colaborado en el Laboratorio de Metalotecnia de la Escuela Técnica Superior de Náutica de la Universidad de Cantabria, dirigido por María Victoria Biezma Moraleda, por la ayuda prestada a lo largo de toda la Tesis Doctoral. El interés que han mostrado ha significado un impulso y motivación para mí. Gracias Luciano, Laura y Omar.

De igual manera agradecer a la Universidad de Cantabria por otorgar al Grupo de Investigación de Deterioro y Corrosión de los Materiales, GRUDECORR, dirigido por María Victoria Biezma Moraleda, una ayuda bajo el Programa de Doctorados Industriales 2015, para poder cubrir parte de los gastos derivados de los desarrollos de esta investigación.

Agradecer a la empresa Wärtsilä Ibérica, S.A. por proporcionar la materia prima a utilizar a lo largo de toda la investigación, así como la disponibilidad de personal de su departamento de ingeniería de producción que, siempre que lo he requerido, me han ayudado y asesorado.

Agradecer igualmente a la Universidad Tecnológica de Viena por abrirme sus puertas y poder realizar mi estancia predoctoral, y en especial a Paul Linhardt por la oportunidad que me dio de conocer el laboratorio que dirige y por toda la asistencia recibida.

Finalmente, quisiera agradecer a mi familia: a mis padres, Domingo e Isabel, y mis hermanas, Noelia y Silvia, que siempre me apoyaron y estimularon en todo momento. Por último, quiero agradecer a mi mujer Salomé y al pequeño Guzmán, ya que su cariño, comprensión, paciencia y motivación fueron un pilar que me ha sostenido a lo largo de esta Tesis Doctoral.

Índice general

RESUMEN / ABSTRACT	1
ABREVIATURAS Y GLOSARIO	3
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	14
CAPÍTULO 1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	17
1.1 Introducción.....	19
1.2 Justificación.....	26
1.3 Objetivos y protocolos de trabajo.....	29
1.4 Organización de la Tesis Doctoral.....	35
CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE	37
2.1 Introducción	39
2.2 Corrosión: fundamentos teóricos	40
2.2.1 Definición y clasificación de la corrosión	40
2.2.2 Corrosión electroquímica	43
2.2.3 Técnicas de evaluación de la corrosión electroquímica	50
2.3 Cobre y sus aleaciones más relevantes	55
2.3.1 Introducción	55
2.3.2 Familias y aleaciones base cobre	58
2.3.3 Cuproaluminios	60
2.3.4 Aleaciones binaria y ternarias de Cu-Al	62
2.4 ¿Qué son los bronce NAB?	64
2.4.1 Introducción a los NAB	64
2.4.2 Aleaciones de Cu-Al-Fe-Ni	67
2.4.3 Resistencia a la corrosión de los NAB	70
2.4.4 Propiedades mecánicas de los NAB	74
2.4.5 Influencia de los tratamientos térmicos y procesos de soldadura en los NAB	76
2.5 ¿Qué son los bronce MAB?	79
2.5.1 Introducción a los MAB	79

2.5.2	Aleaciones de Cu-Al-Fe-Mn	80
2.5.3	Resistencia a la corrosión de los MAB	82
2.5.4	Propiedades mecánicas de los MAB	85
2.5.5	Influencia de los tratamientos térmicos y procesos de soldadura en los MAB	86
2.6	Comparativa entre los bronce NAB y los bronce MAB	87
2.6.1	Campos de aplicación y problemas potenciales en servicio	89
2.6.2	Comparativa de precios de aleaciones de uso marino	91
2.7	Hélices navales	93
2.7.1	Introducción	92
2.7.2	Tipos de hélices según el número de palas	97
2.7.3	Tipos de palas según su forma y material de construcción	99
2.7.4	Fabricación de hélices navales	102
2.7.5	Defectología encontrada en hélices navales	105
2.7.6	Inspección, mantenimiento y reparación de hélices navales	110

CAPÍTULO 3. INSTRUMENTAL Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 117

3.1	Introducción	119
3.2.	Materiales ensayados	120
3.2.1	NAB (Nickel Aluminium Bronze)	122
3.2.2	MAB (Manganese Aluminium Bronze)	124
3.3	Tratamientos térmicos aplicados	126
3.3.1	Bruto de colada, AR /AR = as received)	127
3.3.2	Temple, T1	128
3.3.3	Temple y revenido, T2	130
3.4	Proceso de soldadura industrial aplicado	131
3.4.1	Descripción del proceso de soldadura	131
3.4.2	Material de aporte	134
3.5.	Estudio superficial macro y microestructural	135
3.5.1	Observación macroscópica y visual	135
3.5.2	Preparación metalográfica	136
3.5.2	Observación microscópica	140
3.6.	Estudio de dureza	142
3.6.1	Método Vickers	143
3.7.	Ensayos de corrosión empleados tras los tratamientos térmicos aplicados	146
3.7.1	Introducción	146
3.7.2	Condiciones de ensayo. Electrolitos	146
3.7.3	Métodos electroquímicos empleados	147
3.7.4	Descripción de los métodos empleados	149
3.8	Ensayos de corrosión empleados tras el proceso industrial de soldadura	161
3.8.1	Introducción	161
3.8.2	Método electroquímico empleado	161
3.8.3	Descripción del método empleado	163
3.9	Estudio espectroscópico de productos de corrosión	168

3.9.1	Introducción	168
3.9.2	Métodos de caracterización empleados	168
3.9.3	Preparación de productos de corrosión	169
3.9.4	Observación espectroscópica	170

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS **175**

4.1	Introducción	177
4.2	Efecto de los tratamientos térmicos empleados en la microestructura de los bronce NAB y MAB	179
4.2.1	Tratamientos térmicos empleados y preparación metalográfica	179
4.2.2	Análisis microestructural. Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	183
4.2.3	Resumen del estudio microestructural llevado a cabo sobre ambas aleaciones	205
4.3	Efecto del proceso de soldadura industrial empleado en la microestructura de los bronce estudiados	207
4.3.1	Proceso de soldadura empleado y preparación metalográfica	207
4.3.2	Análisis microestructural. Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	210
4.3.3	Resumen del estudio microestructural llevado a cabo sobre las uniones soldadas	238
4.4	Efecto de los tratamientos térmicos empleados en el comportamiento frente a la corrosión	244
4.4.1	Ensayos potenciodinámicos (PD) sobre NAB	246
4.4.2	Ensayos potencioestáticos (PS) sobre NAB	249
4.4.3	Ensayos potenciodinámicos (PD) sobre MAB	257
4.4.4	Ensayos potencioestáticos (PS) sobre MAB	261
4.4.5	Resumen de los ensayos de corrosión llevados a cabo sobre las aleaciones NAB y MAB tras los diferentes tratamientos térmicos	272
4.5	Efecto del proceso de soldadura industrial empleado en el comportamiento frente a la corrosión	281
4.5.1	Ensayos potencioestáticos (PS) sobre uniones soldadas NAB-NAB	283
4.5.2	Ensayos potencioestáticos (PS) sobre uniones soldadas MAB-MAB	289
4.5.3	Ensayos potencioestáticos (PS) sobre uniones soldadas híbridas NAB-MAB	294
4.5.4	Resumen de los ensayos de corrosión llevados a cabo sobre las aleaciones NAB y MAB tras el proceso de soldadura	304
4.6	Análisis de la tipología de corrosión observada y su relación con la microestructura del material	310
4.6.1	Tipología de corrosión observada sobre NAB tras los tratamientos térmicos empleados	310
4.6.2	Tipología de corrosión observada sobre MAB tras los tratamientos térmicos empleados	318
4.6.3	Tipología de corrosión observada sobre uniones soldadas NAB-NAB	328
4.6.4	Tipología de corrosión observada sobre uniones soldadas MAB-MAB	338
4.6.5	Tipología de corrosión observada sobre uniones soldadas híbridas NAB-MAB	346
4.6.6	Resumen de la tipología de corrosión observada	361
4.7	Análisis de los productos de corrosión	365
4.7.1	Identificación y composición química de los productos de corrosión mediante Espectroscopía Raman	366
4.7.2	Identificación y composición química de los productos de corrosión mediante Difracción de Rayos-X	377

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	387
5.1 Conclusiones parciales	389
5.2 Conclusiones globales	398
CAPÍTULO 6. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS	415
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	421
ANEXOS	439
Anexo I: Composición química de los bronce estudiados	
Anexo II: Macrografías de las probetas tras los tratamientos térmicos y ensayos de corrosión	
Anexo III: Macrografías de las probetas tras el proceso de soldadura y ensayos de corrosión	
LISTA DE PUBLICACIONES (REVISTAS Y CONGRESOS)	457

Resumen

Los bronce de aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronze*, NAB) y los bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronze*, MAB), son familias de aleaciones base cobre, en donde predomina la presencia de Ni, Al, Mn y Fe. Poseen una elevada resistencia frente a la corrosión en numerosos ambientes, en particular el marino, y al desgaste superficial, lo que hace que sean aleaciones altamente versátiles, cuyos campos de aplicación están vinculados a la manufactura de válvulas, turbinas y hélices marinas, fundamentalmente.

Este tipo de bronce tienen una elevada complejidad microestructural, consecuencia directa de los posibles tratamientos térmicos que puedan experimentar, tanto en el enfriamiento inherente al propio proceso de solidificación durante la colada, como en aquellos otros que pudieran darse en etapas de manufactura o en servicio, por ejemplo, el asociado a una soldadura.

En primer lugar, a lo largo de esta Tesis Doctoral. se ha procedido a realizar una caracterización microestructural de estas aleaciones complejas, evaluando la resolución y contraste que ofrecen tres reactivos químicos de ataque diferentes que permiten revelar los accidentes microestructurales realizando un minucioso análisis comparativo del grado de ataque selectivo de las fases que presentan. Del mismo modo, se ha dado a conocer el efecto que tienen distintos tratamientos térmicos sobre la microestructura de las aleaciones mencionadas, para ello se seleccionaron exhaustivamente los siguientes tratamientos: temple, temple y revenido, además de considerar también la propia estructura de colada, al ser aleaciones de moldeo. Igualmente, se analizó el efecto que producen los procesos de soldadura de estas aleaciones, estableciéndose una comparativa con los tratamientos térmicos realizados. Se añade, además, un estudio de microdureza que proporciona información complementaria de la resistencia a la deformación plástica de cada una de las fases de los materiales objeto de estudio. Por último, se ha analizado el comportamiento frente a la corrosión de dichas aleaciones, empleando técnicas electroquímicas, con su casuística microestructural asociada a cada tratamiento térmico seleccionado, así como al propio proceso industrial de soldadura llevado a cabo sobre estas aleaciones, en aguas naturales, subclasificadas éstas como agua de mar y agua fresca.

Debido a la escasez de datos existentes en la literatura, y al enfoque comparativo que se otorga al presente estudio, esta Tesis Doctoral pretende contribuir a profundizar en el conocimiento de estas aleaciones base cobre y cuyos campos de aplicación se

podrían extender a otros sectores industriales, como automoción o el sector eólico y, por ende, para otro tipo de componentes, equipos, etc.

Abstract

Nickel Aluminum Bronzes (NAB) and Manganese Aluminum Bronzes (MAB), are families of copper based alloys, with predominant presence of Ni, Al, Mn and Fe. They have high corrosion resistance in many environments, particularly marine, and wear resistance, which makes them highly versatile alloys, whose main fields of application are linked mainly to the manufacture of valves, turbines and marine propellers.

This kind of bronze has a high microstructural complexity, a direct consequence of the potential thermal treatments they may experience, both in the cooling inherent to the current solidification process during casting, and in any others, that could occur in manufacturing stages or in service, for example, relating to welding.

First, throughout this PhD thesis, a microstructural characterization of these complex alloys has been analysed evaluating the resolution from three different chemical agents that reveal microstructural anomalies by carrying out a detailed comparative analysis of the degree of selective attack of the different phases they have. Similarly, the effect of various heat treatments on the microstructure of the alloys mentioned has been highlighted, considering the thorough selection of the following treatments: tempering, quenching and its casting structure. Also, the effect of welding processes of these alloys was analysed, establishing a comparison with the heat treatment carried out. In addition, a study of microhardness that provides complementary information about the resistance to plastic deformation of the material phases is also included. Finally, the corrosion behavior of these alloys, using electrochemical techniques, with the microstructural casuistry associated has been analysed with each heat treatment, and the associated industrial welding process carried out on these alloys, in natural waters, subclassified such as seawater and fresh water.

Due to the lack of data in the literature, and the comparative approach of the present study, this PhD thesis aims to contribute to deeper understanding of these copper-based alloys and whose fields of application could be extended to other industrial sectors, such as automotive or wind energy, and hence to other components, equipment, etc.

Abreviaturas y glosario

AR	<i>As Received</i> (Bruto de Colada)
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i> (Asociación Americana para Pruebas de Materiales)
AWS	<i>American Welding Society</i> (Sociedad Americana de Soldadura)
BEI	<i>Back-scattered Electron Imaging</i> (Imágenes de Electrones de Retrodispersión)
CE	<i>Counter Electrode</i> (Contraelectrodo)
CS	Cordón de Soldadura
E_{CORR}	<i>Corrosion Potential</i> (Potencial de Corrosión)
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray</i> (Energía de Dispersión por Rayos-X)
END	Ensayos No Destructivos
E_{OC}	<i>Open Circuit Potential</i> (Potencial en Circuito Abierto)
E_{PASS}	<i>Passivation Potential</i> (Potencial de Pasivación)
GMAW	<i>Gas Metal Arc Welding</i> (Soldadura por arco bajo gas protector con electrodo)
GTAW	<i>Gas Tungsten Arc Welding</i> (Soldadura por arco con gas protector y electrodo de wolframio)
HV	<i>Hardness Vickers</i> (Dureza Vickers)
I_{CORR}	<i>Corrosion Current</i> (Intensidad de Corrosión)
$I_{MAT\ BASE}$	Intensidad de corrosión del material base
i_{PASS}	<i>Passivation Current Density</i> (Densidad de Corriente Pasiva)
$I_{SOLDADURA}$	Intensidad de corrosión de la zona de soldadura
L	Calor latente de solidificación
MAB	<i>Manganese Aluminium Bronze</i>
MAG	<i>Metal Active Gas</i> (Soldadura por arco bajo gas protector con electrodo)
MB	Material Base
MB	Material Base
MIG	<i>Metal Inert Gas</i> (Soldadura por arco bajo gas protector con electrodo)
MMA	<i>Manual Metal Arc Welding</i> (Soldadura por arco manual con electrodo metálico)
MO	Microscopio Óptico
NAB	<i>Nickel Aluminium Bronze</i>
PAW	<i>Plasma Arc Welding</i> (Soldadura por plasma)
PD	Potenciodinámico
PS	Potenciostático
PWHT	<i>Post Welding Heat Treatment</i> (Tratamiento Térmico Tras Soldadura)
RE	<i>Reference Electrode</i> (Electrodo de Referencia)
SAW	<i>Submerged Arc Welding</i> (Soldadura por arco sumergido)
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> (Electrodo de Calomelanos Saturados)
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (Microscopio Electrónico de Barrido)
SFW	<i>Simulated Fresh Water</i> (Agua Fresca Simulada)
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i> (Electrodo de Hidrógeno Estándar)
SMAW	<i>Shielded Metal Arc Welding</i> (Soldadura por arco con electrodo metálico)
SSW	<i>Simulated Sea Water</i> (Agua de Mar Simulada)
T1	Temple

T2	Temple y Revenido
TIG	<i>Tungsten Inert Gas</i> (Soldadura por arco con gas protector y electrodo de wolframio)
UNS	<i>Unified Numbering System</i> (Sistema de Numeración Unificado)
WE	<i>Working Elctrode</i> (Electrodo de Trabajo)
ZAC	Zona Afectada por el Calor
ZAC	Zona Afectada por el Calor
α	Fase alfa
β	Fase beta
κ	Fase kappa
γ	Fase gamma

Índice de figuras

Figura 1. Localización de los principales astilleros en Asia	21
Figura 2. Localización de los principales astilleros en Europa.....	22
Figura 3. Localización de la principal industria nacional relacionada con el sector naval e hidroeléctrico	23
Figura 4. Palas de helices de barcos producidas por la empresa Wärtsilä Ibérica, S.A. en Maliaño [17]	25
Figura 5. Vista general del modelo que representa un aparato de medida de flujo de fluidos en tubería de placa con orificio (a: cámara por la que se extrae la placa con orificio; b: cámara inferior por la que circula el fluido) (elaboración propia)	27
Figura 6. Protocolo de trabajo seguido en la Tesis Doctoral “Evaluación de los efectos de corrosión producidos en los bronce de aluminio y níquel, NAB, y los bronce de aluminio y manganeso, MAB, provocado por aguas naturales”.....	34
Figura 7. Tipos de corrosión electroquímica (elaboración propia)	42
Figura 8. Los cuatro elementos indispensables de un proceso de corrosión (elaboración propia).....	43
Figura 9. Serie galvánica en agua de mar [37,38].....	46
Figura 10. Diagrama de Pourbaix del Cu en H ₂ O a temperatura 25°C [39]	47
Figura 11. Representación de las curvas de Tafel [40]	48
Figura 12. Curva de polarización anódica [41].....	49
Figura 13. Comportamiento a corrosión de la probeta MAB en estado de colada (AR) en agua de mar simulada (SSW) (a: representación a escala lineal; b: representación a escala semilogarítmica)	52
Figura 14. Voltagrama obtenido de una voltametría cíclica para diferentes sistemas base cobre [44].....	54
Figura 15. Principales usos del cobre (elaboración propia)	58
Figura 16. Árbol de las aleaciones de cobre [56]	59
Figura 17. Diagrama de equilibrio completo cobre-aluminio (a) y región del diagrama 0-15% Al (b) [60,61].....	61
Figura 18. Diagrama de equilibrio aleaciones CuAl10Ni5Fe5-C [70].....	64
Figura 19. Evolución microestructural de las aleaciones de las aleaciones NAB (a: microestructura de moldeo de equilibrio de la aleación NAB; b: secuencia de transformaciones durante el enfriamiento) [70]	65
Figura 20. Porción del diagrama de fase de Cu-Al, sin adición de Fe y Ni (a) y con adición de 5% Fe y 5% Ni (b) [84].....	68
Figura 21. Propiedades mecánicas de diferentes materiales [102]	75
Figura 22. Representación esquemática de la secuencia de desarrollo microestructural de la estructura de colada de los NAB (a: A. Jahanafrooz et al. [109]; b: Rowlands and Brown [110]; c: Culpan and Rose [111])	78
Figura 23. Esquema de soldadura llevada a cabo en una aleación (a: cordón de soldadura (CS); b: zona afectada por el calor (ZAC); c: metal base (MB) (elaboración propia)	79
Figura 24. Diagrama de equilibrio CuAl12Mn2,8FeNi (MAB) [116].....	81
Figura 25. Microestructura de MAB en estado de bruto de colada [121]	82

<i>Figura 26. Coste relativo de las aleaciones de uso marino por unidad de volumen [145]</i>	91
<i>Figura 27. Partes de una hélice naval (elaboración propia)</i>	95
<i>Figura 28. Despiece casco, codaste, timón y hélice. Foto realizada in-situ en el Astillero de Peniche, Portugal (15-11-2013)</i>	97
<i>Figura 29. Tipos de hélices según el número de palas (obtenidas de buscador Google)</i>	99
<i>Figura 30. Principales tipos de hélices según el material del que se compone (obtenidas de buscador Google)</i>	102
<i>Figura 31. Etapas principales del proceso de fundición (elaboración propia)</i>	103
<i>Figura 32. Molde en arena para la fabricación de una hélice naval [156]</i>	104
<i>Figura 33. Vaciado del metal líquido en un molde de arena en la empresa noruega Oshaug Metall AS. [157]</i>	105
<i>Figura 34. Zonas de la hélice naval que sufre daños. Borde de ataque (área rayas azules), borde de salida (área rayas rojas), zona próxima al núcleo (zona 1), zona interior de la hélice (zona 2) y zona externa de la hélice (zona 3) (elaboración propia)</i>	107
<i>Figura 35. Hélice naval sometida al deterioro por cavitación [161]</i>	109
<i>Figura 36. Esquema de soldadura TIG (detalle 1: varilla de soldadura; 2: antorcha TIG; 3: electrodo de wolframio; 4: arco eléctrico; 5: gas de protección; 6: baño de soldadura; 7: material base) [166]</i>	114
<i>Figura 37. Esquema del Capítulo 3 Instrumental y Metodología Experimental (elaboración propia)</i>	119
<i>Figura 38. Lingotes de bronce NAB (a) y probeta cortada (b)</i>	123
<i>Figura 39. Zona rugosa y porosa de los lingotes de bronce NAB</i>	123
<i>Figura 40. Lingotes de bronce MAB (a) y probeta cortada (b)</i>	125
<i>Figura 41. Cortadora de precisión utilizada para la obtención de probetas</i>	126
<i>Figura 42. Probetas del bruto de colada antes de introducirlas al horno de tratamientos térmicos</i>	128
<i>Figura 43. Horno eléctrico de tratamientos térmicos Carbolite Furnaces CSF 1200.</i>	129
<i>Figura 44. Vista interior del horno en el momento que se introducen las muestras al inicio del calentamiento hasta 850 °C</i>	129
<i>Figura 45. Temple de las probetas tras el calentamiento a 850 °C</i>	129
<i>Figura 46. Equipo de soldadura TIG utilizado en las instalaciones de LEADING.</i>	132
<i>Figura 47. Flujograma del proceso de soldadura</i>	133
<i>Figura 48. Lupa estereoscópica de la Universidad de Cantabria</i>	136
<i>Figura 49. Pulidora Strues Dap-7 (a) y Pulidora Buehler Beta (b)</i>	138
<i>Figura 50. Embutidora Buehler Simpliment 1000</i>	139
<i>Figura 51. Probeta encapsulada en resina fenólica y pulida</i>	140
<i>Figura 52. Ataque químico realizado sobre cada una de las probetas. Se muestran cada una de las disoluciones planteadas</i>	140
<i>Figura 53. Equipo de microscopía óptica utilizado para la realización de los análisis microestructurales de cada probeta</i>	141
<i>Figura 54. Equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado en el desarrollo de la Tesis Doctoral utilizado en la Universidad de Cantabria</i>	141
<i>Figura 55. Equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado en el desarrollo de la Tesis Doctoral utilizado en la Universidad de Barcelona</i>	142

Figura 56. Equipo utilizado en los ensayos de medición de microdurezas: vista general (a); vista detallada del cuadro de valores obtenidos (b)	144
Figura 57. Detalle de medición de microdureza. Indentación sobre probeta	144
Figura 58. Montaje de las cuatro probetas conectadas en el electrolito. Imagen obtenida sobre la celda de corrosión montada en la Universidad de Viena. (a: electrodo de referencia; b: contraelectrodo; c: electrodo de trabajo).....	150
Figura 59. Detalle del electrodo de trabajo, probeta de bronce	151
Figura 60. Potenciostato Octopoti de 8 canales [16]	151
Figura 61. Montaje general de la celda de corrosión en la Universidad de Cantabria	152
Figura 62. Comportamiento de la probeta MAB AR tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW). (a: a todos los potenciales; b: a los potenciales más bajos).....	156
Figura 63. Dispositivo de medida ensayos potenciodinámico (PD) desarrollado en la Universidad de Viena: (izda.) vista general; (dcha.) probeta durante el ensayo (a: electrodo de referencia; b: contraelectrodo; c: electrodo de trabajo	158
Figura 64. Comportamiento de la probeta MAB AR tras el ensayo potenciodinámico (PD) en agua de mar simulada (SSW).....	160
Figura 65. Diferentes configuraciones tenidas en cuenta en los procesos de soldadura (a: probeta individual; b: probetas antes de ser soldadas; c: probetas soldadas).....	163
Figura 66. Probetas soldadas por TIG con material de aporte (a: NAB-NAB; b: MAB-MAB)	164
Figura 67. Comportamiento de la probeta NAB-NAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW).....	167
Figura 68. Productos de corrosión (a: probeta corroída durante ensayo y productos de corrosión en el electrolito; b: productos de corrosión recogidos procedentes del electrolito en agua fresca simulada).....	169
Figura 69. Estado de la probeta soldada MAB-MAB tras el ensayo de corrosión potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)	170
Figura 70. Espectrómetro Raman utilizado para la realización de los estudios espectroscópicos de productos de corrosión	173
Figura 71. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X utilizado para la realización de los estudios espectroscópicos de productos de corrosión.....	173
Figura 72. Esquema del Capítulo 4 Resultados y Análisis (elaboración propia).....	178
Figura 73. Diagrama de equilibrio aleaciones CuAl10Ni5Fe5-C [84-192].....	181
Figura 74. (a) Microestructura de moldeo de equilibrio de la aleación NAB (b) secuencia de transformaciones durante el enfriamiento. Evolución microestructural de las aleaciones NAB [192-193].....	182
Figura 75. Diagrama de equilibrio CuMn12Al7Fe4Ni2 (MAB) [194].....	182
Figura 76. Efecto de los reactivos en la definición metalográfica sobre los materiales estudiados en bruto de colada (AR).....	184
Figura 77. Efecto de los reactivos en la definición metalográfica sobre los materiales estudiados tras tratamiento de temple (T1).....	185
Figura 78. Efecto de los reactivos en la definición metalográfica sobre los materiales estudiados tras tratamiento de temple y revenido (T2).....	186
Figura 79. Efecto de los reactivos químicos 1 y 2 en la definición metalográfica sobre los materiales estudiados tras los tratamientos térmicos	188
Figura 80. Identificación de fases en la aleación NAB AR (a) y MAB AR (b) (x 1000)	191

Figura 81. Identificación de fases en la aleación NAB AR (x 2.00 K)	192
Figura 82. Identificación de fases en la aleación NAB T1 (x 2.00 K)	194
Figura 83. Identificación de fases mayoritarias, aleación NAB T2 (x 2.00 K).....	196
Figura 84. Identificación de fases mayoritarias, aleación MAB AR (x 1.00 K).....	197
Figura 85. Identificación de fases mayoritarias, aleación MAB T1 (x 1.00 K)	199
Figura 86. Identificación de fases mayoritarias, aleación MAB T2 (x 1.00 K)	200
Figura 87. Proceso de soldadura (a) y estado de una de la probeta nada más ser soldadura (b).....	209
Figura 88. Vista general de la unión soldada NAB-NAB con aporte ERCuSi-A (x50)	211
Figura 89. Vista general de la unión soldada NAB-NAB con aporte ERCuNiAl (x50)	212
Figura 90. Microestructura en la zona del material base (NAB) x1000	213
Figura 91. Microestructura en la zona afectada por el calor (NAB) x1000.....	214
Figura 92. Microestructura de la zona de soldadura (NAB) x1000	215
Figura 93. Microestructura soldadura NAB-NAB con material de aporte ERCuNiAl, utilizando el reactivo químico 1 (x200 y x500).....	217
Figura 94. Vista general de la unión soldada MAB-MAB con aporte ERCuSi-A (x50)	218
Figura 95. Vista general de la unión soldada MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl (x50)	219
Figura 96. Microestructura en la zona del material base (MAB) (x1000)	220
Figura 97. Microestructura en la zona afectada por el calor (MAB) (x1000)	220
Figura 98. Microestructura de la zona de soldadura (MAB) (x1000).....	221
Figura 99. Microestructura soldadura MAB-MAB con material de aporte ERCuMnNiAl, utilizando el reactivo químico 2 (x200 y x500).....	223
Figura 100. Microestructura soldadura NAB-MAB con material de aporte ERCuNiAl utilizando el reactivo químico 1 (a y b); utilizando el reactivo químico 2 (c y d) (x50)	225
Figura 101. Microestructura soldadura NAB-MAB con material de aporte ERCuMnNiAl utilizando el reactivo químico 1 (a y b); utilizando el reactivo químico 2 (c y d) (x50)	227
Figura 102. Identificación de fases mayoritarias en MB de NAB (x 1.00 K).....	228
Figura 103. Identificación de fases mayoritarias en ZAC de NAB (x 1.50 K).....	230
Figura 104. Identificación de fases mayoritarias en el aporte ERCuNiAl (x 1.50 K)...	231
Figura 105. Identificación de fases mayoritarias en MB de MAB (x 2.50 K)	233
Figura 106. Identificación de fases mayoritarias en ZAC de MAB (x 2.00 K).....	235
Figura 107. Identificación de fases mayoritarias en el aporte ERCuMnNiAl (x 3.50 K)	236
Figura 108. Microestructura de las uniones soldadas identificando zonas MB, ZAC y CS: (a) NAB-NAB; (b) MAB-MAB.....	240
Figura 109. Estado general de probetas tras ensayos de corrosión (a: potencioestático; b: potenciodinámico).....	245
Figura 110. Comportamiento de la probeta NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potenciodinámico en agua fresca simulada (SFW)	246
Figura 111. Comportamiento de la probeta NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potenciodinámico en agua de mar simulada (SSW).....	247
Figura 112. Representación comparativa del comportamiento de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras los ensayos potenciodinámicos de corrosión realizados en agua de mar simulada (SSW).....	248
Figura 113. Estado de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada (SFW)	250

Figura 114. Comportamiento de la probeta NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada (SFW)	251
Figura 115. Comparación del comportamiento de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 polarizadas al potencial nominal +50 mV _{SCE} en agua fresca simulada (SFW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2).....	252
Figura 116. Estado de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua de mar simulada (SSW).....	253
Figura 117. Comportamiento de la probeta NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua de mar simulada (SSW).....	254
Figura 118. Comparación del comportamiento de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 polarizadas al potencial nominal -200 mV _{SCE} en agua de mar simulada (SSW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2).....	255
Figura 119. Comportamiento de la probeta MAB AR, MAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potenciodinámico en agua fresca simulada (SFW)	258
Figura 120. Comportamiento de la probeta MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potenciodinámico en agua de mar simulada (SSW).....	259
Figura 121. Representación comparativa del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras los ensayos potenciodinámicos realizados en agua de mar simulada (SSW).....	260
Figura 122. Estado de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada (SFW)	262
Figura 123. Comportamiento de la probeta MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada (SFW)	263
Figura 124. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 polarizadas al potencial nominal +50 mV _{SCE} en agua fresca simulada (SFW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2).....	264
Figura 125. Estado de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua de mar simulada (SSW).....	266
Figura 126. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua de mar simulada (SSW)	267
Figura 127. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1, MAB T2 y MAB T3 polarizadas nominalmente a -150, -200, -250 mV _{SCE} en agua de mar simulada (SSW).....	268
Figura 128. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 y polarizadas nominalmente a -200 mV _{SCE} en agua de mar simulada (SSW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2).....	269
Figura 129. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 polarizadas nominalmente a -150 mV _{SCE} en agua de mar simulada (SSW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2).....	269
Figura 130. Comportamiento a corrosión de las probetas NAB AR y MAB AR, polarizadas nominalmente a +50 mV _{SCE} en agua fresca simulada (SFW).....	273
Figura 131. Comportamiento a corrosión de las probetas NAB T2 y MAB T1, polarizadas nominalmente a -150 mV _{SCE} , en agua de mar simulada (SSW)	274
Figura 132. Variación de la intensidad de corriente máxima obtenida en función del potencial	275
Figura 133. Comportamiento de la probeta NAB T1 tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada (SFW). Se representan la pendiente de cada curva	276

Figura 134. Variación de la densidad de corriente en función del tipo de probeta y potencial que se considere	277
Figura 135. Comportamiento de la probeta MAB AR tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada (SFW). Se representa la pendiente de cada curva	278
Figura 136. Estado superficial de probeta soldada NAB-NAB (a: antes del ensayo a corrosión; b: después del ensayo a corrosión)	282
Figura 137. Probetas NAB-NAB soldadas con ERCuNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua de mar simulada (SSW).....	283
Figura 138. Probeta NAB-NAB soldadas con ERCuNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de $-100\text{mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada (SSW)	283
Figura 139. Comportamiento de la probeta NAB-NAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW) (a: todos los potenciales, b: potenciales más bajos)	284
Figura 140. Comportamiento, de la probeta NAB-NAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW). Escala logarítmica.....	286
Figura 141. Probetas NAB-NAB soldadas con ERCuNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua fresca simulada (SFW)	287
Figura 142. Probeta NAB-NAB soldadas con ERCuNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de $+350\text{mV}_{\text{SCE}}$ en agua fresca simulada (SFW)	287
Figura 143. Comportamiento de la probeta NAB-NAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)	288
Figura 144. Probetas MAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua de mar simulada (SSW).....	290
Figura 145. Probetas MAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de $-150\text{mV}_{\text{SCE}}$ (izquierda) y $-100\text{mV}_{\text{SCE}}$ (derecha) en agua de mar simulada (SSW).....	290
Figura 146. Comportamiento de la probeta MAB-MAB, soldada mediante el aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW)	291
Figura 147. Probetas MAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua fresca simulada (SFW).....	292
Figura 148. Probeta MAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de $+350\text{mV}_{\text{SCE}}$ en agua fresca simulada (SFW)	292
Figura 149. Comportamiento de la probeta MAB-MAB, soldada mediante el aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)..	293
Figura 150. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua fresca simulada (SFW)	294
Figura 151. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de $+50\text{mV}_{\text{SCE}}$. (a: tras finalizar el ensayo; b: una vez secada la probeta)	295
Figura 152. Comportamiento de la probeta NAB-MAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)	295
Figura 153. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua fresca simulada (SFW)	296
Figura 154. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de $+50\text{mV}_{\text{SCE}}$. (a: tras finalizar el ensayo; b: una vez secada la probeta)	297

Figura 155. Comportamiento de la probeta NAB-MAB, soldada mediante el aporte ERcUMnNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)..	297
Figura 156. Probetas NAB-MAB soldadas con ERcUMnNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua de mar simulada (SSW).....	298
Figura 157. Probetas NAB-MAB soldadas con ERcUMnNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de -150 mV _{SCE} . (a: tras finalizar el ensayo; b: una vez secada la probeta)	299
Figura 158. Comportamiento de la probeta NAB-MAB, soldada mediante el aporte ERcUMnNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW). (a: todos los potenciales, b: potenciales más bajos)	300
Figura 159. Probetas NAB-MAB soldadas con ERcUMnNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua de mar simulada (SSW).....	302
Figura 160. Probetas NAB-MAB soldadas con ERcUMnNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de -150 mV _{SCE} . (a: tras finalizar el ensayo; b: una vez secada la probeta)	302
Figura 161. Comportamiento de la probeta NAB-MAB, soldada mediante el aporte ERcUMnNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW). (a: todos los potenciales, b: potenciales más bajos)	301
Figura 162. Resumen de los resultados de las medidas potencioestáticas tras 72 horas de ensayo sobre las uniones soldadas NAB-NAB y MAB-MAB a diferentes potenciales en SFW y SSW.....	305
Figura 163. Resumen de los resultados de las medidas potencioestáticas tras 72 horas de ensayo sobre las uniones soldadas NAB-MAB a diferentes potenciales en SFW y SSW.	307
Figura 164. Vista del corte realizado (detalle a) y probetas cortada y encapsulada (detalle b).....	310
Figura 165.. Microestructuras del material NAB tras el efecto producido por corrosión sobre la superficie de las probetas: ensayo PS en agua fresca simulada (SFW)(x500)	312
Figura 166. Microestructuras del material NAB tras el efecto producido por corrosión sobre la superficie de las probetas: ensayo PS en agua de mar simulada (SSW) (x500)	313
Figura 167. Microestructuras del material NAB.T1.SFW tras ensayo PS polarizada a +50 mV _{SCE} (detalle a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (detalle b) .	314
Figura 168. Microestructuras del material NAB.T2.SSW tras ensayo PS a -100 mV _{SCE} (detalle a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (detalle b)	315
Figura 169. Microestructuras del material MAB tras el efecto producido por corrosión sobre la superficie de las probetas: ensayo PS en agua fresca simulada (SFW) (x500)	320
Figura 170. Microestructuras del material MAB tras el efecto producido por corrosión sobre la superficie de las probetas: ensayo PS en agua de mar simulada (SSW) (x500)	321
Figura 171. Microestructuras del material MAB.T1.SFW tras ensayo PS a +350 mV _{SCE} . Detalle de desaluminización localizada en solo una parte de la superficie de la probeta (x500)	322
Figura 172. Microestructuras del material MAB.T1.SW tras el efecto producido por la corrosión marina, utilizando el reactivo 1 (x100)	323

Figura 173. Microestructuras del material MAB.T1.SW tras el efecto producido por la corrosión marina, utilizando el reactivo 1 detalle a), utilizando el reactivo 2 detalle b) (x100)	324
Figura 174. Vista del corte realizado (detalle a) y probetas cortada y encapsulada (b)	328
Figura 175. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SFW (x500).....	329
Figura 176. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SSW (x500)	330
Figura 177. Microestructura de la probeta NAB-NAB tras ensayo PS polarizada a +350 mV _{SCE} en SFW (a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (b)	331
Figura 178. Microestructura de la probeta NAB-NAB tras ensayo PS polarizada a -100 mV _{SCE} en SSW (a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (b).....	332
Figura 179. Microestructura de la ZAC de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SFW polarizada al potencial +350 mV _{SCE} (a: x1500; b: x4000).....	333
Figura 180. Microestructura de la ZAC de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SFW polarizada al potencial +350 mV _{SCE} (x1500)	334
Figura 181. Microestructura del CS de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SSW (a: x500; b:x1000).....	336
Figura 182. Microestructura del MB de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SSW (x1.500)	338
Figura 183. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada MAB-MAB tras el ensayo PS en SFW (x500).....	339
Figura 184. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada MAB-MAB tras el ensayo PS en SSW (x100)	340
Figura 185. Microestructuras de la probeta MAB-MAB (ZAC) tras ensayo PS polarizada a +350 mV _{SCE} en SFW (detalle a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (detalle b)	341
Figura 186. Microestructuras de la probeta MAB-MAB tras ensayo PS polarizada a -150 mV _{SCE} en SSW (detalle a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (detalle b).....	342
Figura 187. Microestructura de la ZAC de la unión soldada MAB-MAB tras el ensayo PS en SFW (a: x500; b: x1000).....	343
Figura 188. Microestructuras del MB (MAB) de la unión soldada NAb-MAB tras el ensayo PS en SSW (a: x550; b: x1500).....	345
Figura 189. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuNiAl, tras el ensayo PS en SSW (x100).....	347
Figura 190. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuNiAl, tras el ensayo PS en SSW (x100).....	348
Figura 191. Macrografía de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuNiAl, tras el ensayo PS en SFW (x100) polarizada al potencial +50 mV _{SCE}	349
Figura 192. Macrografía de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuNiAl, tras el ensayo PS en SSW (x100) polarizada al potencial -200 mV _{SCE}	350
Figura 193. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo PS en SFW (x500)	352
Figura 194. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo PS en SSW (x100).....	353

Figura 195. Macrografía de la unión soldada NAB-MAB, aporte ER Cu Mn Ni Al, tras el ensayo PS en SFW (x100) polarizada al potencial +350 mV _{SCE}	354
Figura 196. Macrografía de la unión soldada NAB-MAB, aporte ER Cu Mn Ni Al, tras el ensayo PS en SSW (x100) polarizada al potencial -150 mV _{SCE}	355
Figura 197. Comparativa de micrografías de la ZAC de la unión soldada MAB-MAB tras ensayo PS en SFW al potencial de +350 mV _{SCE} (a: MO; B: SEM)	364
Figura 198. Probeta NAB-NAB tras ensayos de corrosión en agua de mar	367
Figura 199. Microfotografía superficial de la probeta NAB-NAB con objetivo de 50x.	367
Figura 200. Espectro Raman de la probeta NAB-NAB en los 5 puntos de estudio. Posición de los principales picos encontrados	370
Figura 201. Probeta MAB-MAB tras ensayos de corrosión en agua fresca	372
Figura 202. Microfotografía superficial de la probeta MAB-MAB con objetivo de 50x	372
Figura 203. Espectro Raman de la probeta MAB-MAB en los 5 puntos de estudio. Posición de los principales picos encontrados	375
Figura 204. Sedimento procedente del electrolito de agua fresca tras el ensayo a corrosión de la probeta NAB-NAB.....	378
Figura 205. Resultados del refinamiento Rietveld en la muestra NAB-NAB, aporte ER Cu Ni Al, SFW.....	379
Figura 206. Sedimento procedente del electrolito de agua de mar tras el ensayo a corrosión de la probeta NAB-NAB.....	380
Figura 207. Difractograma de la muestra NAB-NAB, aporte ER Cu Ni Al, SSW.....	381
Figura 208. Sedimento procedente del electrolito de agua fresca tras el ensayo a corrosión de la probeta MAB-MAB.....	382
Figura 209. Resultados del refinamiento Rietveld en la muestra MAB-MAB, aporte ER Cu Mn Ni Al, SFW.....	383
Figura 210. Sedimento procedente del electrolito de agua de mar tras el ensayo a corrosión de la probeta MAB-MAB.....	384
Figura 211. Resultados del refinamiento Rietveld en la muestra MAB-MAB, aporte ER Cu Mn Ni Al, SSW.....	385
Figura 212. Líneas de investigación futuras. Continuación al trabajo realizado.....	419

Índice de tablas

Tabla 1. Composiciones químicas aleación NAB (C95500) y MAB (C95400) objeto de estudio de esta Tesis Doctoral (% wt).....	30
Tabla 2. Influencia de los elementos aleantes sobre la aleación NAB (elaboración propia)	70
Tabla 3. Susceptibilidad frente a distintos procesos de corrosión de los NAB y otros materiales [89]	73
Tabla 4. Corrosión a fatiga de aleaciones para hélices marinas [127,128].....	84
Tabla 5. Comparativa entre NAB y MAB (elaboración propia).....	89
Tabla 6. Comparación de hélices según su material (elaboración propia).....	102
Tabla 7. Composición química aleación NAB (%wt, UNS 96500)	122
Tabla 8. Propiedades mecánicas de la aleación NAB.....	122
Tabla 9. Composición química aleación MAB (%wt)	124
Tabla 10. Propiedades mecánicas de la aleación MAB.....	125
Tabla 11. Tratamientos térmicos realizados sobre NAB y MAB	131
Tabla 12. Composición química de las varillas utilizadas como aporte (%wt).....	134
Tabla 13. Nomenclatura utilizada para los ensayos de dureza.....	145
Tabla 14. Sales empleadas para el electrolito de mar, SSW.....	147
Tabla 15. Nomenclatura utilizada para los ensayos de corrosión tras los tratamientos térmicos.....	149
Tabla 16. Nomenclatura utilizada para los ensayos potencioestáticos (PS) en agua fresca simulada (SFW)	152
Tabla 17. Nomenclatura utilizada para los ensayos potencioestáticos (PS) en agua de mar simulada (SSW).....	153
Tabla 18. Valores de los potenciales Eset e incremento de potenciales dE para cada uno de los electrolitos seleccionados.....	155
Tabla 19. Nomenclatura utilizada para los ensayos potenciodinámicos (PD) en agua fresca simulada (SFW)	159
Tabla 20. Nomenclatura utilizada para los ensayos potenciodinámicos (PD) en agua de mar simulada (SSW).....	159
Tabla 21. Nomenclatura utilizada para los ensayos de corrosión y el proceso de soldadura industrial.....	162
Tabla 22. Nomenclatura utilizada para los ensayos potencioestáticos (PS) en ambos electrolitos	166
Tabla 23. Tratamientos térmicos empleados sobre las aleaciones NAB y MAB.....	180
Tabla 24. Microanálisis de las fases presentes en la aleación NAB AR (%wt.)	193
Tabla 25. Microanálisis de las fases presentes en la aleación NAB T1 (%wt.)	194
Tabla 26. Microanálisis de las fases presentes en la aleación NAB T2 (%wt.)	196
Tabla 27. Microanálisis de las fases presentes en la aleación MAB AR (%wt.).....	198
Tabla 28. Microanálisis de las fases presentes en la aleación MAB T1 (%wt.).....	199
Tabla 29. Microanálisis de las fases presentes en la aleación MAB T2 (%wt.).....	201
Tabla 30. Valores de dureza general HV5 obtenidos para las aleaciones NAB y MAB tras los tratamientos térmicos aplicados	203
Tabla 31. Valores de dureza obtenidos para las aleaciones NAB y MAB, por fases y tras los tratamientos térmicos aplicados	203
Tabla 32. Fases encontradas tras el análisis de microscopía óptica (MO).....	206
Tabla 33. Fases encontradas tras el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)	206
Tabla 34. Soldadura industrial: probetas soldadas y material de aporte utilizado.....	208
Tabla 35. Valores de microdureza Vickers para zona seleccionada de NAB-NAB	216
Tabla 36. Valores de microdureza Vickers para zona seleccionada de MAB-MAB ...	222

Tabla 37. Microanálisis de las fases presentes en MB de NAB (%wt.).....	229
Tabla 38. Microanálisis de las fases presentes en ZAC de NAB (%wt.).....	230
Tabla 39. Microanálisis de las fases presentes en el aporte ERCuNiAl (%wt.).....	232
Tabla 40. Microanálisis de las fases presentes en MB de MAB (%wt.)	233
Tabla 41. Microanálisis de las fases presentes en ZAC de MAB (%wt.).....	235
Tabla 42. Microanálisis de las fases presentes en el aporte ERCuMnNiAl (%wt.).....	237
Tabla 43. Fases encontradas tras el análisis de microscopía óptica (MO) en las soldaduras en NAB-NAB y MAB-MAB con aportes ERCuNiAl y ERCuMnNiAl respectivamente	241
Tabla 44. Fases encontradas tras el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) en la soldadura NAB-NAB con aporte ERCuNiAl	242
Tabla 45. Fases encontradas tras el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) en la soldadura MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl	243
Tabla 46. Cuadro comparativo del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones NAB y MAB con los distintos tratamientos térmicos aplicados y dos medios de ensayo.....	272
Tabla 47. Densidades de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtenidos de los ensayos PS sobre NAB y MAB con los distintos tratamientos térmicos aplicados, a diferentes potenciales y, en dos medios de ensayo.....	279
Tabla 48. Nomenclatura utilizada en los ensayos PS sobre las uniones soldadas	282
Tabla 49. Densidades de corriente (mA/cm^2) obtenidos de los ensayos PS sobre las uniones soldadas NAB-NAB y MAB-MAB, a diferentes potenciales y, en dos medios de ensayo.....	306
Tabla 50. Densidades de corriente (mA/cm^2) obtenidos de los ensayos PS sobre las uniones soldadas NAB-MAB, a diferentes potenciales y, en dos medios de ensayo.	308
Tabla 51. Tipología de ataque producida tras el fenómeno de corrosión del NAB estudiado en dos medios de ensayo, SFW y SSW	317
Tabla 52. Tipología de ataque producida tras el fenómeno de corrosión del material MAB estudiado en dos medios de ensayo, SFW y SSW.....	325
Tabla 53. Valores de microdureza general obtenidos para las aleaciones NAB y MAB tras los tratamientos térmicos aplicados y ensayos de corrosión	326
Tabla 54. Valores de microdureza general obtenidos para las aleaciones NAB y MAB tras las soldaduras y ensayos de corrosión realizados	327
Tabla 55. Microanálisis de las fases presentes de la ZAC en la unión soldada NAB-NAB.....	334
Tabla 56. Microanálisis de las fases presentes del CS en la unión soldada NAB-NAB	337
Tabla 57. Microanálisis de las fases presentes de la ZAC en la unión soldada MAB-MAB.....	344
Tabla 58. Microanálisis de las fases presentes de la ZAC en la unión soldada MAB-MAB.....	346
Tabla 59. Tipología de ataque producida tras el fenómeno de corrosión la unión soldada NAB-NAB estudiado en dos medios de ensayo, SFW y SSW	356
Tabla 60. Tipología de ataque producida tras el fenómeno de corrosión la unión soldada NAB-MAB (aportes ERCuNiAl y ERCuMnNiAl) estudiado en dos medios de ensayo, SFW y SSW	357
Tabla 61. Valores de dureza general obtenidos para las aleaciones NAB y MAB tras las soldaduras y ensayos de corrosión realizados	359
Tabla 62. Probetas utilizadas para la identificación de productos de corrosión	366
Tabla 63. Principales productos encontrados en la probeta NAB-NAB	371
Tabla 64. Principales productos encontrados en la probeta MAB-MAB.....	376
Tabla 65. Probetas utilizadas para la identificación de productos de corrosión.....	377
Tabla 66. Principales productos encontrados en los sedimentos de los electrolitos analizados	386

Capítulo 1

Justificación y Objetivos de la Tesis Doctoral

En este capítulo se expone el contexto en el que se enmarca este trabajo de Tesis Doctoral y los principales contenidos divididos en los 6 capítulos siguientes: Capítulo 2: Estado del Arte, Capítulo 3: Instrumental y Metodología Experimental, Capítulo 4: Resultados y Análisis, Capítulo 5: Conclusiones, Capítulo 6: Líneas de Investigación Futuras, Capítulo 7: Referencias Bibliográficas. El trabajo se completa con una serie de anexos finales citados en el texto principal, además de los artículos publicados como resultados derivados de esta Tesis Doctoral.

CAPÍTULO 1

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

1.1. Introducción

Esta Tesis Doctoral se ha realizado gracias al Programa de Doctorados Industriales 2015 [1] en colaboración con la Universidad de Cantabria y la Universidad Tecnológica de Viena. La Tesis Doctoral ha sido codirigida por la Profesora María Victoria Biezma Moraleda (Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales, Universidad de Cantabria) y por el Profesor Paul Linhardt (*Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik, Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Austria*).

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el estudio del efecto de la corrosión provocada por aguas naturales en dos grandes familias de bronce, como son los bronce de aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronzes, NAB*), y los bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronzes, MAB*) utilizados, fundamentalmente, en el sector naval e hidroeléctrico.

El presente trabajo pretende mostrar la capacidad investigadora adquirida, además de la creación de un documento que sirva de base para la formación de futuros investigadores. En la actualidad, la sociedad en general necesita adquirir conocimientos de corrosión, particularizando en la adecuada selección de materiales y su procesado.

Así, este trabajo se puede considerar como una contribución que se inicia con la selección y caracterización microestructural de dos bronce de alta aleación, para evaluar la influencia de aquélla en su comportamiento a corrosión, que se puede dar en condiciones reales, como son aguas naturales, inherentes a actividades industriales, del sector naval y marítimo, o bien de generación de energía. Asimismo, y para pasar de la investigación a la vertiente posible de innovación, se ha evaluado el efecto de la soldadura y su interacción con los cambios microestructurales y de resistencia a la corrosión, considerando uniones híbridas de los bronce objeto de estudio, cuyo impacto directo pudiera ser un abaratamiento de procesos.

Ya lo decía Marcel Pourbaix en 1972 [2]: “Por grande que sea la necesidad de más investigación, especialmente de investigaciones electroquímicas, lo que más importa actualmente para la lucha contra la corrosión no es la investigación sino la enseñanza, la educación y el buen sentido”.

Por otra parte, Mars Fontana comentaba en 1971 [3]: “Debido a que el estudio formal de la corrosión implica la necesidad de poseer profundos conocimientos relativos a los materiales, a la química e ingeniería química, etc., su enseñanza constituye un buen ejemplo de aplicación de diferentes disciplinas”.

Debido a la reciente crisis industrial, y más en concreto a la crisis del transporte marítimo a escala internacional [4], en algunos países se perdió la batalla del diseño y de la construcción naval; no obstante, se mantuvieron labores de mantenimiento y reparación, así como la fabricación de componentes unitarios como, por ejemplo, hélices de propulsión.

En consecuencia, las empresas que precisen hélices con excelentes propiedades fisicoquímico-mecánicas continúan realizándolas en aquellos países que han mantenido su nivel de fabricación pese a la crisis, principalmente España, Francia, Italia, Alemania y Polonia por lo que, directamente y, gracias a la actividad en aquellos países, se aprecia el auge de la construcción naval en el mundo. Son varias las empresas que viven ahora un momento de innovación, desarrollo y producción notable gracias a que se ha disparado la construcción naval en el mundo. Muchas de estas empresas afrontan ambiciosos planes de crecimiento y pretenden duplicar su capacidad de producción [5].

El mundo de la industria pesada ya no es prominente en Europa, incluso los astilleros más grandes que todavía existen en Rumania, Polonia y Alemania son pequeños comparados con los de Asia. En las ligas de astilleros en el mundo, cinco de los diez primeros, incluidos del primero al cuarto, son surcoreanos. Los otros son japoneses y chinos. De todos ellos, el astillero de Hyundai Heavy Industries en Ulsan es el más grande de todos [6]. Allí grúas gigantes (apropiadamente llamadas "Goliats") dominan el horizonte. El astillero ocupa unos cuatro kilómetros y más de 60.000 personas trabajan en él, a un ritmo de producir un barco enorme cada cuatro o cinco días. Barcos que llegan a medir más de 400 metros de largo -el equivalente a ocho piscinas olímpicas- y que se construyen por partes, cada una de las cuales pesa cientos de toneladas. El proceso de ensamblaje tiene lugar las 24 horas del día [6].

En las Figura 1 y Figura 2 se realzan los países dotados con los astilleros de elevada producción, tanto en Asia, como en Europa, respectivamente.

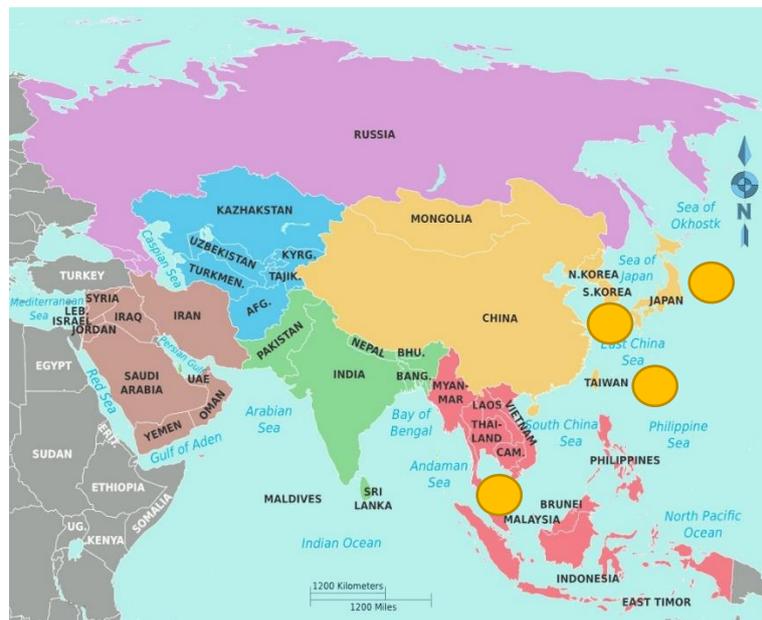


Figura 1. Localización de los principales astilleros en Asia

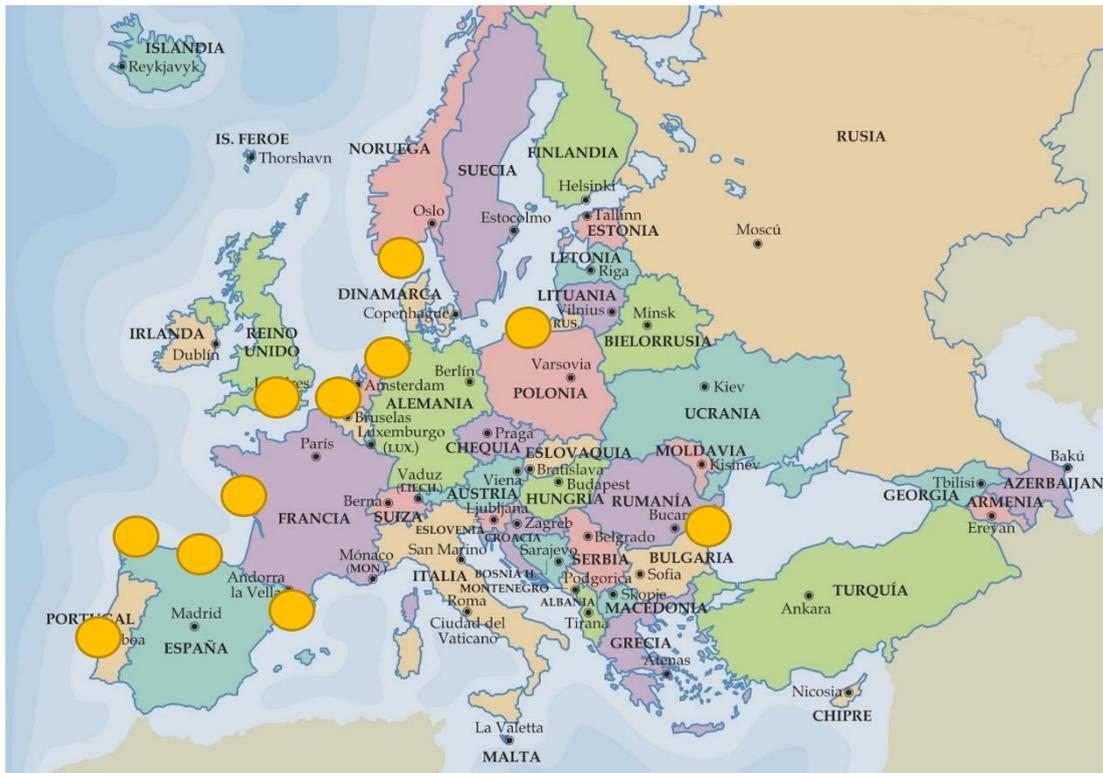


Figura 2. Localización de los principales astilleros en Europa

Entre 2009 y 2011 España estaba entre los líderes europeos en la captación de contratos de buques offshore -dragas, buques de apoyo a plataformas, floteles, etc.-, pero la sanción europea y la devolución de las ayudas desde 2007, pese al rechazo inicial de varios comisarios europeo, dio paso a una caída brusca de este mercado en España. Así, se pasó de tener 27 barcos en desarrollo en 2010 a contratar sólo 9 barcos en 2011 [7]. Desde el verano de 2013, cuando se ilegalizó el antiguo 'tax lease', el nuevo marco jurídico de ayudas fiscales a la construcción naval ha permitido albergar la contratación de 18 buques nuevos en España. Todo un balón de oxígeno que, además de permitir el mantenimiento del empleo asociado a la construcción naval, permitió a los astilleros ganar tiempo para buscar nuevos nichos de mercado sobre los que construir su propio futuro a medio y largo plazo [8].

Afortunadamente, para el sector naval español, existe una nueva regulación de ayudas fiscales a la construcción de buques, que además de efectiva, ahora sí, cuenta con seguridad jurídica ya que la Comisión Europea la ha respaldado. Fruto de esa solidez legal -que tiene unas enormes implicaciones financieras-y también de una cierta

recuperación en la demanda, los astilleros españoles han conseguido mantenerse a flote e, incluso, comenzar a pensar en un futuro próspero a medio plazo [9].

Un gran salto se produjo en la historia humana, el día en el que el hombre decidió empezar a navegar. Se produjo entonces una clara evolución en la construcción naval, y por consiguiente de los navíos, así como la caracterización para sus distintas labores y el ingenio para llegar a lograr transformar la energía calorífica en energía mecánica con los diversos sistemas de propulsión. La optimización y estudios de las prestaciones de los propulsores, de las hélices y construcción del buque, para así lograr la optimización del consumo y obtener las mejores prestaciones. Hoy en día se igualan las necesidades de consumir lo mínimo posible con la de navegar lo más ecológicamente posible [10]. En concreto, la hélice del buque es uno de los componentes más importantes, debido el propósito de transmitir la energía mecánica en movimiento en intentar conseguir esa reducción en consumo energético.

A nivel nacional, son varias las empresas que se dedican a la manufactura de componentes para el sector naval e hidroeléctrico. La Figura 3 remarca la ubicación de las principales empresas nacionales.

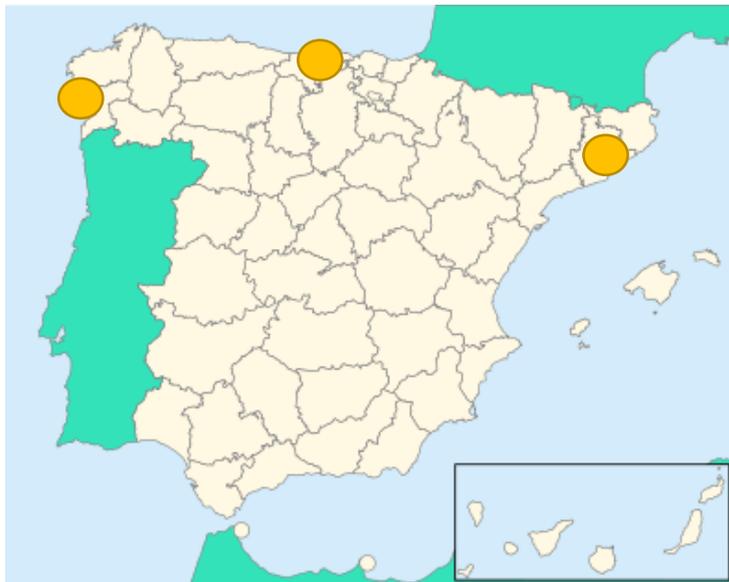


Figura 3. Localización de la principal industria nacional relacionada con el sector naval e hidroeléctrico

Alguna de las principales empresas que focalizan su manufactura hacia la obtención de componentes para el sector naval y/o el hidroeléctrico se citan a continuación:

- WÄRTSILÄ IBERICA S.A., Maliaño, Cantabria [11]
- CASUSO PROPELLERS S.L., Entrambasaguas, Cantabria [12]
- PROPULSION NAVAL, S.L., Guarnizo, Cantabria [13]
- FUNDIVISA, S.A., Pontevedra, Galicia [14]
- BALIÑO, S.A., Vigo, Galicia [15]
- HÉLICES Y SUMINISTROS NAVALES, S.L., L'Hospitalet, Barcelona [16]

Este tipo de empresas fabricantes de hélices navales y de turbinas hidráulicas, englobadas en el sector metalmecánico ponen a disposición de terceros su *know-how* en cuanto a producto y proceso.

España, ha estado siempre vinculada a la construcción naval y, aunque en Cantabria ya sólo se hacen transformaciones y reparaciones de barcos, sigue existiendo una industria auxiliar relevante, como lo demuestra el que los armadores nacionales, que demandan hélices de calidad, pueden tener como referencia empresas cántabras, así como empresas gallegas o asturianas. En Cantabria se moldean hélices de bronce de diferente composición química de hasta 12 toneladas y cuatro metros de diámetro, las de los grandes barcos con más de 400 metros de eslora, generalmente superpetroleros, supergaseros o *Ro-Ro*. De igual manera, algunas empresas de la región producen turbinas hidráulicas destinadas a centrales hidroeléctricas. A modo de ejemplo, la Figura 4 muestra palas que configuran hélices navales.



Figura 4. Palas de helices de barcos producidas por la empresa Wärtsilä Ibérica, S.A. en Maliaño [17]

El objetivo que persiguen las empresas es seguir atendiendo el nivel de calidad más alto a nivel nacional y aprovechar la revitalización del mercado europeo, dado que Asia parece que no puede asumir la construcción de más barcos. El 70% de la producción actual de las plantas nacionales, caso de Wärtsilä Ibérica, S.A. [11] por ejemplo, está destinado a Asia [17]. Como ya se ha mencionado anteriormente, los astilleros localizados en el continente asiático, fundamentalmente Corea, Cina y Japón han acaparado tradicionalmente un gran porcentaje de los contratos a nivel mundial.

En la actualidad, tanto las hélices navales, como las palas empeladas en las turbinas de las centrales hidroeléctricas, están realizadas en bronce, atendiendo a las excelentes propiedades de dicho material, en particular su resistencia a la corrosión marina y su resistencia a desgaste superficial y cavitación, esto es, excelentes propiedades tribológicas. Las aleaciones de bronce que más predominan se conocen en el lenguaje comercial como bronce al níquel (*Nickel Bronze*, NB) o bronce de aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronze*, NAB), además de bronce al manganeso (*Manganese Bronze*, MB) o bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronze*, MAB), debido a la presencia elevada de ciertos elementos químicos como Fe, Ni, Al o Mn.

Con el desarrollo de esta Tesis Doctoral se fija un objetivo claro: capacitarse y adquirir un amplio conocimiento sobre el comportamiento a corrosión de aleaciones de bronce expuestas a aguas naturales, tanto agua de mar como agua fresca, esta última simulando las condiciones de agua de río, englobados dentro de importantes sectores como son el naval y el hidroeléctrico.

Son muchas las variables que pueden afectar el comportamiento frente a la corrosión de los bronce empleados en las helices navales, habiéndose detectado una fuerte influencia de la microestructura [18-20]. Estos bronce poseen sistemas multifásicos con diferente resistencia a la corrosión de algunas de esas fases [21,22], no habiéndose encontrado estudios comparativos entre ambos bronce que se utilizan en la práctica real y en ambientes reales de corrosión. Es por esto, que la Tesis Doctoral que se presenta tiene un especial interés, no solo en el ámbito universitario, sino también en el ámbito industrial.

Esta Tesis Doctoral, al igual que tantas otras, es el resultado de un largo tiempo de trabajo, esfuerzo, dedicación y reflexión. Al mismo tiempo, se ha llevado a cabo un largo recorrido en cuanto a aprendizaje, y fruto de éste, se ha obtenido un amplio conocimiento sobre este tipo de materiales y su exposición a procesos de corrosión en diferentes medios.

1.2. Justificación

El interés personal suscitado en la realización de esta Tesis Doctoral proviene de la realización, con anterioridad, de un proyecto industrial subvencionado por la entidad pública SODERCAN (Sociedad para el Desarrollo de Cantabria) con referencia IDI-XX-023 y con título y acrónimo como sigue, *Investigación industrial aplicada al desarrollo de medidores de flujo en el sector petroquímico, HARDINOX*. Este proyecto, llevado a cabo gracias a un convenio de colaboración con la Universidad de Cantabria, se centró en una investigación industrial aplicada al estudio y desarrollo de nuevos contadores de gas destinados al mercado petroquímico, focalizando su atención a su comportamiento frente a la corrosión en ambientes muy ácidos [23]. Este proyecto a la postre supuso el

primer punto de contacto para iniciar estudios de corrosión con la Universidad de Cantabria.

A lo largo del proyecto HARDINOX se analizaron aparatos de medida de flujo mediante placa con orificio en el sector petroquímico. En concreto, dicho flujo, además de producir desgaste por abrasión en las propias placas con orificio, también producen corrosión dada la naturaleza ácida de los mismos y su composición muy variable, razón por la que las placas deben mostrar un endurecimiento en la zona que más se erosiona para asegurar mayor vida en y fiabilidad en las medidas realizadas [24].

En la Figura 5 se presenta un modelo del conjunto, mostrándose la placa provista de un orificio de sección inferior a la de la tubería de circulación del flujo.

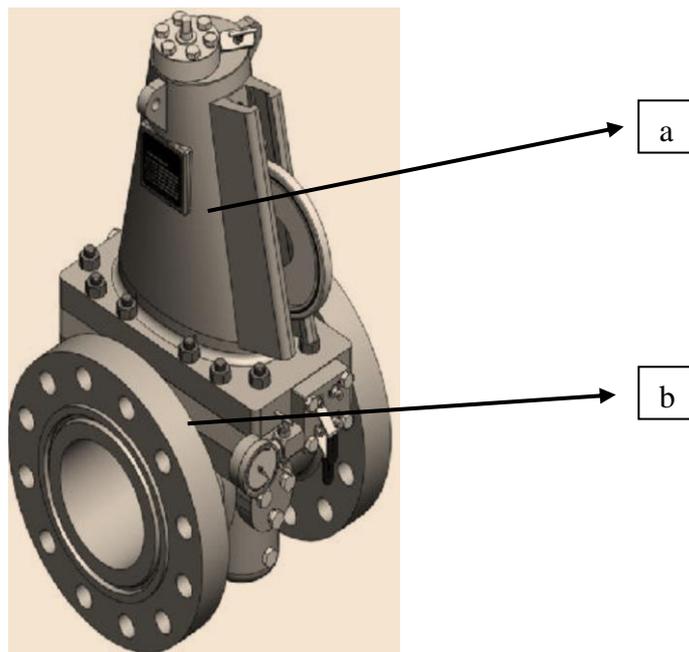


Figura 5. Vista general del modelo que representa un aparato de medida de flujo de fluidos en tubería de placa con orificio (a: cámara por la que se extrae la placa con orificio; b: cámara inferior por la que circula el fluido) (elaboración propia)

Un segundo proyecto que suscitó un interés personal, y que dio pie a la realización de esta Tesis Doctoral, subvencionado por la Consejería de Industria del Gobierno de Cantabria, con referencia 20013-INN-053, fue el que llevaba por título y acrónimo

Evaluación de los efectos de desgaste por erosión y corrosión en los bronce de aluminio y níquel provocado por aguas naturales, ECOBRONCE. Este proyecto, llevado a cabo igualmente gracias a un convenio de colaboración con la Universidad de Cantabria y la Universidad Tecnológica de Viena, se centró en una investigación aplicada a la reducción de problemas de cavitación y cavitación-corrosión sobre bronce de aluminio y níquel (NAB) mejorando sus presentaciones en servicio.

En el proyecto ECOBRONCE se planteó la realización de tres actividades principales, que se detallan a continuación:

- Elaboración de un exhaustivo estudio de la microestructura del material de partida, así como su comportamiento frente a la corrosión en diferentes ambientes.
- Propuesta de un material alternativo que minimizase el riesgo al deterioro.
- Estudio de los diseños y procesos de fabricación asociados a la manufactura de hélices navales, proporcionando así un mayor detalle del funcionamiento de este tipo de componentes en servicio.

Como se ha explicado anteriormente, el desarrollo de los proyectos HARDINOX y ECOBRONCE suscitaron un interés personal por continuar estudiando el deterioro de materiales utilizados en la industria. Fue así cuando surgió la posibilidad de trabajar sobre los bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB) utilizados por la empresa Wärtsilä Ibérica S.A. en la manufactura de hélices de propulsión naval y dar inicio así a esta Tesis Doctoral.

A continuación, se detallan los objetivos diseñados para la realización de la presente Tesis Doctoral, así como el protocolo de trabajo elegido.

1.3. Objetivos y protocolos de trabajo

Las aleaciones bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB), son una familia de aleaciones que se caracterizan por tener en su composición química presencia relevante de elementos de aleación tales como Ni, Al, Mn y Fe, que otorgan, junto al Cu, base de la aleación, una elevada resistencia frente a la corrosión en numerosos ambientes, en particular el marino, y al desgaste superficial, lo que hace que sean aleaciones altamente versátiles, cuyos campos de aplicación fundamentales están vinculados a la manufactura de válvulas, bombas, intercambiadores de calor, turbinas y hélices marinas [25].

Son aleaciones de moldeo de elevada complejidad microestructural, que cambia notablemente con los posibles tratamientos térmicos que puedan experimentar, tanto en el enfriamiento inherente al propio proceso de solidificación durante la colada, como en aquellos que puedan experimentar, por ejemplo, al someter a la aleación NAB, al ciclo térmico de una soldadura.

Las composiciones químicas de las aleaciones de bronce aluminio se mantienen en la industria dentro de márgenes composicionales muy estrechos regulados por normativas [26], en particular en las hélices marinas, por lo que es complicado conocer con detalle estudios previos del efecto de elementos químicos particulares sobre la microestructura y, por lo tanto, en sus propiedades posterior en servicio. Por otro lado, resaltar que, hasta la fecha, existen pocos estudios que relacionen la susceptibilidad a la corrosión con distintos niveles de agresividad con la microestructura de estas aleaciones [21].

La Tabla 1.1 presenta las diferentes composiciones químicas de las dos aleaciones estudiadas en esta Tesis Doctoral.

Tabla 1. Composiciones químicas aleación NAB (C95500) y MAB (C95400) objeto de estudio de esta Tesis Doctoral (% wt)

	Cu	Al	Ni	Fe	Mn	Zn	Sn	Pb	Si
NAB	79.80	9.31	4.57	4.92	1.23	0.0492	0.0058	0.0056	0.0393
MAB	71.90	7.03	2.21	3.82	12.50	2.1300	0.0104	0.0241	0.0767

Observando la tabla anterior, puede apreciarse la diferencia en porcentaje de Ni (1:2) y la presencia de aumento de porcentaje de Mn (1:12) en base a la relación entre ambas aleaciones (NAB:MAB). Se destaca también la abundante presencia de Al en ambas aleaciones.

En síntesis, el objetivo general de esta Tesis Doctoral es conocer la relación entre la microestructura de las aleaciones NAB y MAB y su resistencia a la corrosión, en dos tipos de medios agresivos que se pueden dar en condiciones reales de servicio: aguas naturales, subclasificadas como agua de mar simulada (*Simulated Sea Water*, SSW), en donde predominan los aniones cloruros, y agua fresca simulada (*Simulated Fresh Water*, SFW), con composición ajustada rica en bicarbonatos y sulfatos de sodio. Las composiciones químicas de ambos electrolitos se detallarán en el Capítulo 3.

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral es altamente novedoso tal y como se expone en el protocolo seguido que se detalla a continuación:

1. Selección de dos aleaciones comerciales proporcionadas por la empresa Wärttilä Ibérica, S.A.: las aleaciones NAB y MAB, con composiciones químicas muy diferentes atendiendo, en particular, al contenido en Ni y Mn. Las denominaciones y especificaciones de ambas aleaciones aparecen en el Anexo I.

2. Aplicación de distintos tratamientos térmicos, con el fin de provocar cambios microestructurales:
 - T1 (temple): calentamiento a 850 °C durante 1 hora y enfriamiento brusco en agua fría.
 - T2 (temple y revenido): tras el proceso de temple, revenido a 600 °C durante 2 horas y enfriamiento en horno durante 6 horas.

Los procesos de temple y revenido simulan, a escala laboratorio, condiciones de soldadura, ya sea en la producción de estas helices navales, como en la reparación de las mimas.

También se considera la estructura de colada (AR, *As Received*), estado en el que se recibieron los materiales.

3. Realización de procesos de soldadura, desglosándolos en uniones bimetálicas similares y uniones bimetálicas disimilares o híbridas, empleando las dos aleaciones objeto de estudio, NAB y MAB. Cuando se realizan procesos de soldadura, este tipo de bronce experimentan cambios microestructurales, tanto en el cordón de soldadura (CS), como en la zona afectada por el calor (ZAC), zonas que varían en cierta medida del material base original (MB). Esta variación en la estructura puede tener un efecto potencialmente perjudicial sobre la resistencia a la corrosión del material. Por este motivo, se han seleccionado uniones bimetálicas mediante el uso de ambas aleaciones para ver el efecto que producen en su microestructura, antes y después de ensayos de corrosión.

Se llevo a cabo por tanto la aplicación de procesos de soldadura industrial TIG (*Tungsten Inert Gas*) sobre los dos tipos de aleaciones en el estado en el que se recibieron los materiales (AR), con las uniones bimetálicas similares NAB-NAB y MAB-MAB, y las uniones bimetálicas disimilares NAB-MAB. Como dato adicional, se emplearon como material de aporte, diferentes varillas de bronce referenciadas como ERCuSi-A, ER CuNiAl y ERCuMnNiAl, elegidas según la normativa AWS A5.

4. Caracterización microestructural de las aleaciones, tanto con Lupa Estereoscópica, como con Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido, SEM.
5. Caracterización química de las fases presentes, empleando la Técnica de Energía Dispersiva por Rayos X, EDX.
6. Caracterización mecánica de las aleaciones estudiadas tras cada uno de los tratamientos térmicos realizados mediante ensayos de microdureza Vickers.
7. Selección y empleo de dos electrolitos para los ensayos de resistencia a la corrosión de cada grupo de material. Dichos medios corrosivos son inherentes a la actividad industrial en donde pueden estar en servicio, esto es, aguas naturales, tanto agua de mar como agua fresca de río, denominadas en esta Tesis Doctoral como SSW (*Simulated Sea Water*) y SFW (*Simulated Fresh Water*), respectivamente.
8. Ensayos de corrosión con técnicas electroquímicas potencioestáticas y potenciodinámicas. Las macrográficas de las probetas tras los ensayos de corrosión aparecen en los Anexo II y III.
9. Evaluación de los tipos de ataque de corrosión. Todo ello viene justificado por la composición química de estas aleaciones de base cobre, que tienen una capa pasiva, fundamentalmente óxidos y carbonatos de gran poder protector. En determinadas circunstancias, estas capas protectoras, o bien puede romperse localmente o, al tener microestructuras complejas, pueden experimentar corrosión alguna de sus fases [21,22]. Estos cambios provocarían en servicio una disminución notable de vida útil, o al menos, algún problema puntual que obligaría a labores de inspección en periodos de tiempo inferiores a los comúnmente empleados.
10. Evaluación de los productos de corrosión, encontrados tanto en ambos electrolitos, como en la superficie de las probetas, mediante dos técnicas, espectroscopía Raman y difracción de Rayos-X. Justificado por la presencia

elevada de cloruros en agua de mar simulada, como por la presencia de sulfatos y carbonatos en agua fresca.

En la Figura 6, se incluye un flujograma que indica, de izquierda a derecha, el inicio y fin del protocolo de trabajo seguido en la realización de esta Tesis Doctoral.

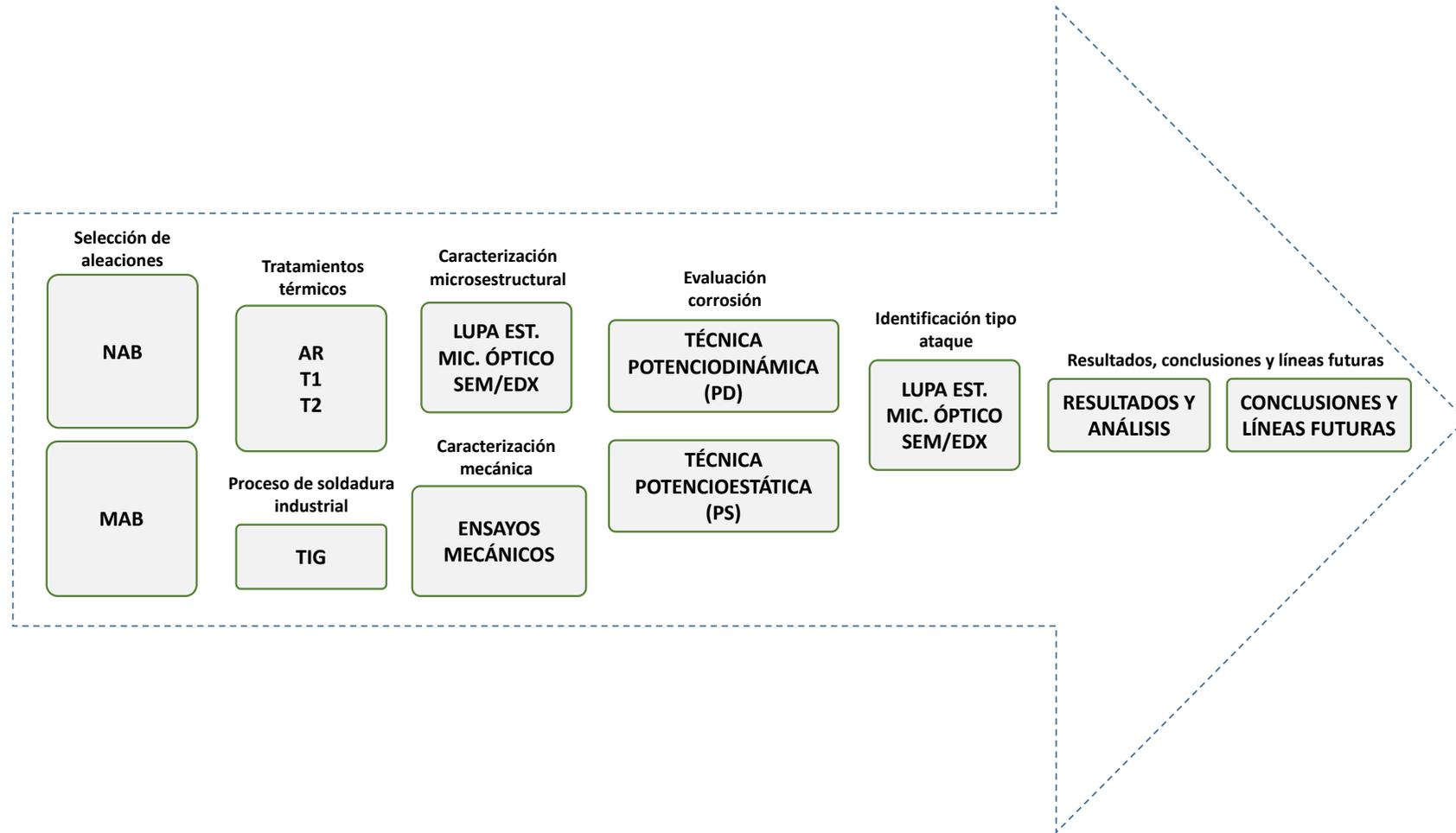


Figura 6. Protocolo de trabajo seguido en la Tesis Doctoral “Evaluación de los efectos de corrosión producidos en los bronzes de aluminio y níquel, NAB, y los bronzes de aluminio y manganeso, MAB, provocado por aguas naturales”

A continuación, se citará brevemente la distribución de los capítulos seguidos en la redacción de esta Tesis Doctoral.

1.4. Organización de la Tesis Doctoral

En el **Capítulo 1** de esta Memoria de Tesis se detallan los objetivos del trabajo realizado, así como el interés suscitado en la realización de la Tesis Doctoral.

En el **Capítulo 2**, que constituye el Estado del Arte, se presenta una amplia reseña sobre las aleaciones de cobre y de los bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB) remarcando sus propiedades ante la corrosión, prestando especial hincapié a ésta como un problema que debe enfocarse con dimensión científica, tecnológica y social. Además, y tras una búsqueda profunda en las bases de datos, se detallan las variables y técnicas de estudio para caracterizar dichos materiales, tanto desde el punto de vista microestructural, mecánico y de resistencia frente a la corrosión.

En el **Capítulo 3** se incluyen los materiales, métodos y detalles operativos e instrumentales para la aplicación de las técnicas electroquímicas empleadas, con un objetivo claro de determinar los parámetros que caracterizan el comportamiento ante la corrosión de los dos bronce ensayados.

El **Capítulo 4** incluye los resultados y discusión de los efectos producidos por el tratamiento térmico y proceso de soldadura industrial en la microestructura, en la dureza y en el comportamiento frente a la corrosión de los bronce estudiados, realizando un análisis comparativo.

El **Capítulo 5** expone las conclusiones más relevantes obtenidas en el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

El **Capítulo 6** engloba las futuras líneas de trabajo e investigación propuestas por el autor, y consecuencia de la experiencia obtenida.

El **Capítulo 7** recopila las referencias bibliográficas de la Tesis Doctoral obtenidas tras una exhaustiva revisión actualizada cada tres meses.

Se incluye además una serie de anexos convenientemente citados a lo largo de la memoria, que completan la documentación de esta Tesis Doctoral, siendo éstos los siguientes:

- **Anexo I:** Composición química de los bronce estudiados (documentos facilitados por la empresa Wärtsilä Ibérica, S.A.).
- **Anexo II:** Macrografías de las probetas tratadas térmicamente tras los ensayos de corrosión.
- **Anexo III:** Macrografías de las probetas soldadas tras los ensayos de corrosión

El trabajo a su término recoge los principales artículos publicados por el autor que revelan los resultados más relevantes de la investigación llevada a cabo en esta Tesis Doctoral.

Capítulo 2

Estado del Arte

En este capítulo se da una visión científica y tecnológica del fenómeno de la corrosión electroquímica, se analizan las aleaciones de cobre en general, y de los bronce de aluminio y níquel y bronce de aluminio y manganeso en particular, además de incluir información relevante en cuanto a hélices navales, componentes que se obtienen mayoritariamente empleando este tipo de aleaciones, así como información de su proceso de fabricación, mantenimiento y reparación.

Capítulo 2

ESTADO DEL ARTE

2.1. Introducción

En este capítulo se ofrece una visión científica y práctica del fenómeno de la corrosión, en particular la corrosión en fase acuosa o corrosión electroquímica. Se analizan también las aleaciones de cobre en general, y de los broncees al aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronze, NAB*) y broncees al aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronze, MAB*) en particular, prestando especial atención a su microestructura y cómo ésta puede afectar al comportamiento frente a corrosión, así como a sus propiedades tribológicas. Además, se incluye información relevante de las hélices navales, discretizando en función del tipo y material que se emplea.

Los broncees al aluminio son una familia de aleaciones conocidas por su excepcional resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica, tenacidad, resistencia al desgaste y buenas propiedades para el moldeo y la soldadura. Entre ellos, hay grados que van desde aleaciones muy dúctiles, hasta a algunas aleaciones de base cobre de mayor resistencia mecánica [27,28].

Los broncees al aluminio han reemplazado a otras aleaciones de cobre en aplicaciones tradicionales como componentes para bombas y válvulas, cojinetes y anillos antidesgaste, y, en muchos otros casos, han resultado ser una alternativa técnicamente viable y con buena relación coste/beneficio en comparación con los aceros inoxidables

y aleaciones de base níquel. Puesto que tienen muy buena resistencia a incrustación biológica debido a sus propiedades biocidas (*biofouling*) son ampliamente empleados en equipos marinos tales como tuberías marinas, válvulas, propulsores y cubas para propulsores [29-32].

En este capítulo se estudia el estado del arte de la resistencia a la corrosión en fase acuosa, corrosión electroquímica, de este tipo de bronce al aluminio, además de mostrar información detallada sobre la microestructura, las propiedades y las aplicaciones de estos materiales, en especial de las aleaciones de moldeo, proceso habitual de manufactura, haciendo énfasis en los NAB y MAB, materiales empleados en la fabricación de componentes de ámbito naval.

A continuación, en el apartado 2.2, se detallan aspectos a tener en cuenta sobre la corrosión, su definición, clasificación, además de un profundo análisis sobre corrosión en medio acuoso, o corrosión electroquímica.

2.2 Corrosión: fundamentos teóricos

2.2.1 Definición y clasificación de la corrosión

La corrosión es un fenómeno espontáneo que se presenta prácticamente en todos los materiales al tener interacción con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas.

Es preciso diferenciar entre la corrosión que requiere de la presencia de un electrolito líquido, como es la corrosión electroquímica, de aquella que no la requieren, como es la corrosión a altas temperaturas u oxidación directa. En la mayor parte de los ambientes industriales se dan ambos fenómenos, la oxidación a menudo participa en las reacciones de corrosión a alta temperatura. Los materiales dependen de la reacción de oxidación para desarrollar una capa protectora que resista la acción de los agentes agresivos, a estos materiales en cuestión se los denominan sistemas pasivables.

Si bien existen varias definiciones, es común describir la corrosión como una reacción de oxidación continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras. No existe una clasificación única de los tipos de corrosión electroquímica, debida a la existencia de numerosas formas de corrosión según los estudios, por ejemplo, llevados a cabo por Fontana y Green [33]. Estas formas, se denominan de acuerdo con la morfología, causa o al efecto que produce el ataque corrosivo, tal y como se detallan a continuación:

1. Corrosión uniforme o general
2. Corrosión galvánica o bimetálica
3. Corrosión localizada: por picadura o por resquicios
4. Corrosión intergranular
5. Corrosión selectiva
6. Corrosión por impacto (erosión y cavitación)
7. Corrosión fatiga
8. Corrosión bajo tensión
9. Corrosión por fricción

La Figura 7 recoge a modo de esquema los principales tipos de corrosión más frecuentes.

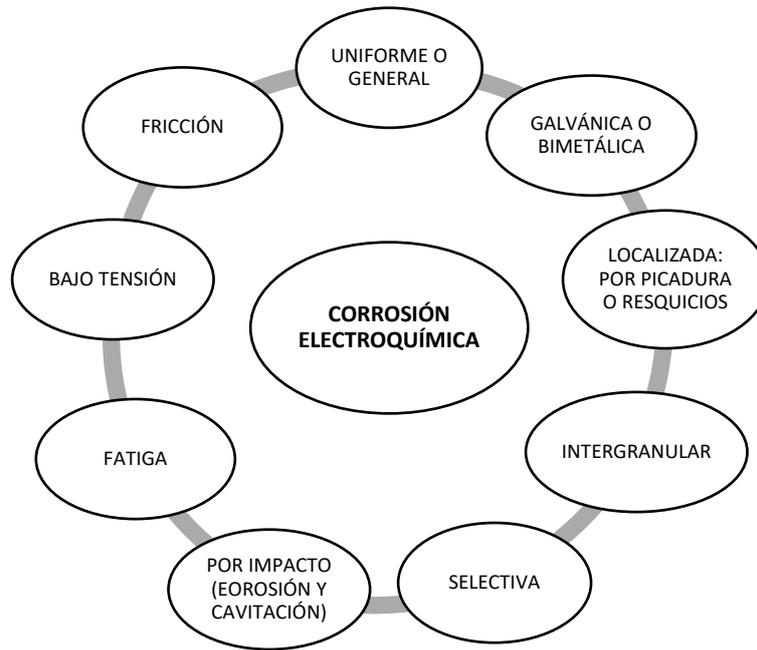


Figura 7. Tipos de corrosión electroquímica (elaboración propia)

Estos nueve tipos de corrosión se podrían agrupar en dos únicos grandes bloques:

En primer lugar, la corrosión uniforme o general, tiene lugar sobre la superficie completa del sistema metálico. Por ser de carácter regular y, con una velocidad definida, la predicción de la vida en servicio puede hacerse con buenos márgenes de exactitud. Este tipo de corrosión es el más común y extendido [33,34].

En segundo lugar, la corrosión localizada incluye todos los otros casos de ataques referenciados y vienen como resultado de la presencia de situaciones mucho menos predecibles o controlables, lo que conduce a daños inesperados con desastrosas consecuencias [35,38].

A continuación, en el siguiente apartado se detalla el significado de corrosión electroquímica.

2.2.2 Corrosión electroquímica

El mecanismo de corrosión que tiene lugar en fase acuosa es de naturaleza electroquímica. Las características fundamente de este fenómeno, es que sólo ocurre en presencia de un electrolito, genera regiones plenamente identificadas sobre la superficie metálica o en su interior, llamadas regiones o zonas anódicas y regiones o zonas catódicas. La corrosión electroquímica tiene cuatro elementos indispensables: el ánodo, el cátodo, el metal conductor y el electrolito. Es necesaria una reacción simultánea entre ellos para que la corrosión se produzca. De forma simplificada el proceso consiste en una reacción anódica, debido a la cual los iones metálicos dejan la superficie del metal; posteriormente estos iones son transportados desde el ánodo hasta el cátodo por el electrolito. El sistema se comporta como un circuito eléctrico sin acumulación de carga, ya que los electrones liberados en la reacción anódica son conducidos a través del metal hacia el cátodo, donde son consumidos, quedando de esta manera el circuito cerrado.

La Figura 8 muestra de forma esquemática el comportamiento de un circuito de corrosión electroquímica.

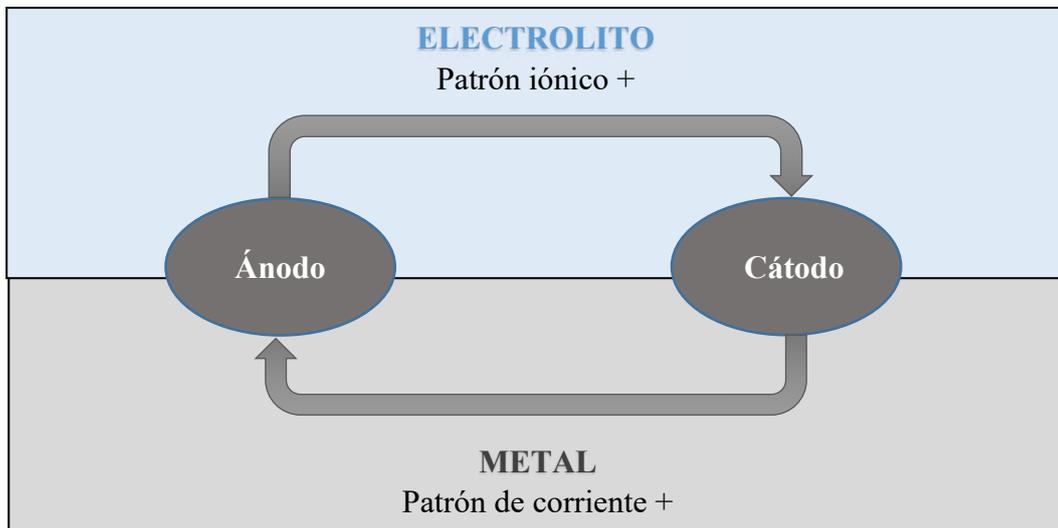
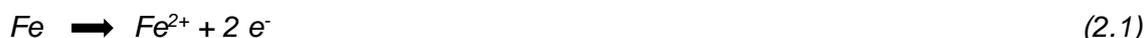


Figura 8. Los cuatro elementos indispensables de un proceso de corrosión (elaboración propia)

Para el caso particular de una aleación férrea, la reacción anódica de corrosión puede expresarse utilizando la siguiente ecuación:



Por consiguiente, las reacciones catódicas son las correspondientes a la reducción del hidrógeno y la reducción del oxígeno, según las respectivas ecuaciones:



Para que la corrosión electroquímica tenga lugar deben ocurrir simultáneamente los anteriores procesos. La ausencia de uno de estos procesos evitaría que la corrosión tuviese lugar. En presencia de los cuatro elementos se establece un equilibrio, de manera que la rapidez de la reacción anódica (oxidación) sea igual a la rapidez de la reacción catódica (reducción). En resumen, el agente reductor, sistema metálico, se oxida y el agente oxidante, captador de electrones, se reduce.

La fuerza conductora para el proceso electroquímico de corrosión es el potencial de celda: la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. Se emplean fundamentalmente técnicas de voltametría, implicando polarizaciones electroquímicas para medir la rapidez de las reacciones anódicas y catódicas.

A continuación, se realizará una enumeración de los parámetros básicos de dichos ensayos de corrosión electroquímica en donde se asientan los principios básicos de este fenómeno. Además, se incluye información sobre los diagramas de Pourbaix donde se traza un equilibrio estable en las fases de un sistema electroquímico acuoso considerando la relación entre el potencial del sistema metálico y el pH del electrolito.

- Potencial de electrodo

Un metal es un conjunto de innumerables átomos unidos por fuerzas de atracción mutuas. Cuando se sumerge en un electrolito, algunos de los átomos con mayor energía logran ionizarse, pasan a la solución como cationes, permaneciendo en el metal los electrones cedidos, por lo que se forma una diferencia de potencial en la interfase, que, al ir aumentando, se opone con más fuerzas al paso de nuevos iones. Al conseguirse

un valor propio de potencial para cada combinación metal/electrolito, se alcanza un equilibrio, de forma que, el intercambio entre metal y solución se realiza a igual velocidad en ambos sentidos.

- Potenciales estándar

Resulta imposible la medición directa de la diferencia de potencial entre el metal y el propio electrolito. Se resuelve el problema construyendo una pila y midiendo la diferencia de potencial entre ambos. Por ello es primordial contar con un electrodo patrón con excelente reproductibilidad. En principio se fijó como base de comparación el electrodo de hidrógeno estándar (*Standard Hydrogen Electrode, SHE*), pero, en la práctica, no es útil debido a su fragilidad y facilidad de contaminación. En investigación suele ser más habitual utilizar electrodos de calomelanos saturados (*Saturated Calomel Electrode, SCE*), los cuales están basados en la reacción entre mercurio y cloruro de mercurio (Hg/HgCl). Este electrodo está ya prácticamente en desuso por su toxicidad y contaminación que produce [36]. Por este motivo, en la práctica se sustituye por otros que han demostrado ser buenos electrodos de referencia porque son capaces de mantener un potencial muy constante como es el electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). El electrodo está normalmente conectado por medio de una porcelana porosa a la disolución en la que está inmerso el otro electrodo. Este material poroso actúa como un puente salino.

- Potenciales reales

Salvo en el caso de los metales nobles, con potenciales estándar más positivos que los correspondientes a la reducción del oxígeno o de los protones, la superficie metálica se convierte en sede de dos o más reacciones de electrodo, que se desarrollan a un potencial común o mixto, E_{corr} . Cuando se someten diferentes metales a las mismas condiciones adoptan valores específicos de E_{corr} , que pueden ordenarse en series similares a las electroquímicas, denominándose estas series galvánicas.

La diferencia entre las series electroquímicas y las galvánicas es que los potenciales de electrodo estándar corresponden a una situación ideal de equilibrio de una semirreacción, mientras que las galvánicas relacionan los potenciales del proceso global, de la pila completa de corrosión y son estos E_{corr} los que se miden directamente por comparación con los electrodos de referencia. Son series que informan del peligro

real del sistema metálico más activo en pares galvánicos formados por acoplamiento de materiales metálicos diferentes.

Algunos autores, en vez de asignar un valor concreto al potencial, marca un intervalo de valores en los que podría estar; es el caso de la serie galvánica en agua de mar representada en la Figura 9. Entre otros materiales, se puede observar la posición de las distintas aleaciones de cobre.

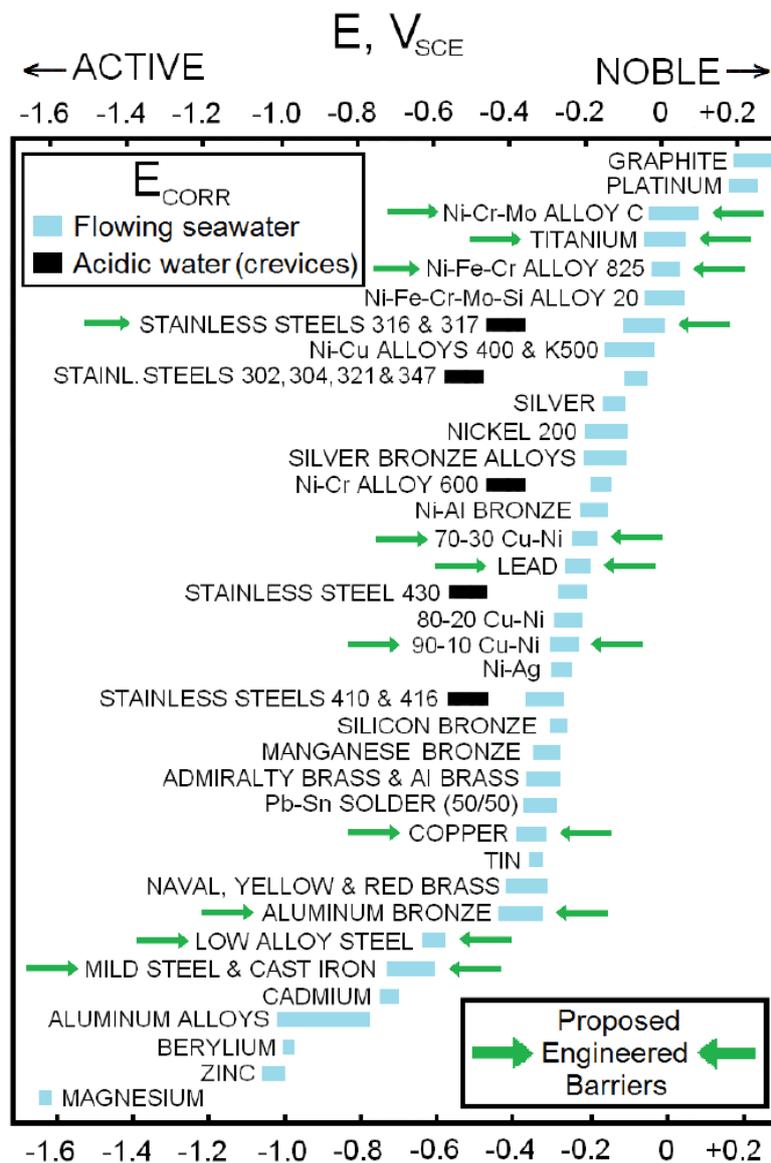


Figura 9. Serie galvánica en agua de mar [37,38]

- Diagramas de Pourbaix

Se pueden construir diagramas de potencial en función del pH, los cuales informan de la dirección espontánea de las reacciones y se emplean para estimar los estados de equilibrio hacia los que tiende un sistema, esto es, la naturaleza de los productos de corrosión si los hubiera. Además, se relacionan con el fenómeno de pasividad en el que los primeros productos de corrosión confieren una protección al metal, haciendo que descienda de manera drástica la velocidad de corrosión.

A modo de ejemplo, se incluye en la Figura 10 el Diagrama de Pourbaix del Cu en presencia de agua pura. El principal producto de corrosión corresponde al óxido de cobre (I), Cu_2O , de coloración rojiza-naranja [39, 58].

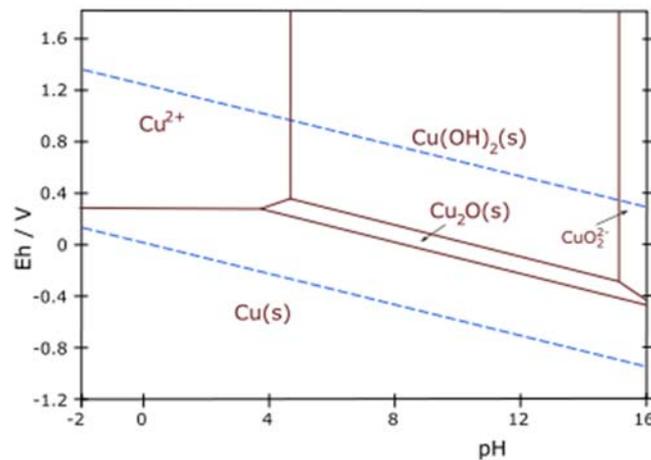


Figura 10. Diagrama de Pourbaix del Cu en H_2O a temperatura 25°C [39]

El diagrama de la figura anterior indica la estabilidad del cobre en medio acuoso en función del potencial de electrodo y pH que se consideren. Se puede ver que el cobre es estable cuando no comparte área con el agua (no está dentro de la zona punteada de color azul). Si se dispone Cu en pH básico, tendremos como producto de corrosión hidróxido de cobre (II) y, en pH ácido, obtendremos el catión cobre (II) e incluso disolución de éstos dando lugar a cationes cuprita como indicio de que en ese margen de potenciales y pH está en forma iónica sin posibilidad de formar ningún producto protector. En ambos casos, la estabilidad del cobre en agua pura depende de la estabilidad del propio óxido de cobre el cual se encuentra entre las líneas marcadas en azul que establecen el punto de equilibrio $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

- Curvas de polarización y Ley de Tafel

Tafel fue quien estableció la relación existente entre la corriente y el potencial de electrodo; realizó una deducción teórica que se expresa en las siguientes ecuaciones:

$$\mu_a = a + b \log i, \text{ para } i > 0 \text{ y } b > 0 \quad (2.4)$$

$$\mu_c = a + b \log |i|, \text{ para } i < 0 \text{ y } b > 0 \quad (2.5)$$

siendo:

μ : el potencial [V]; i : la intensidad en [A]; a , b : parámetros de la recta

En coordenadas semi-logarítmicas, estas relaciones se representan por dos rectas, como muestra la Figura 11. Si las reacciones anódicas y catódicas consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema casi reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente i_0 , denominada densidad de corriente de intercambio. Con las mismas coordenadas semilogarítmicas, la curva de polarización real está constituida de dos ramas, una anódica y otra catódica, siendo cada una asintótica de la recta de Tafel correspondiente.

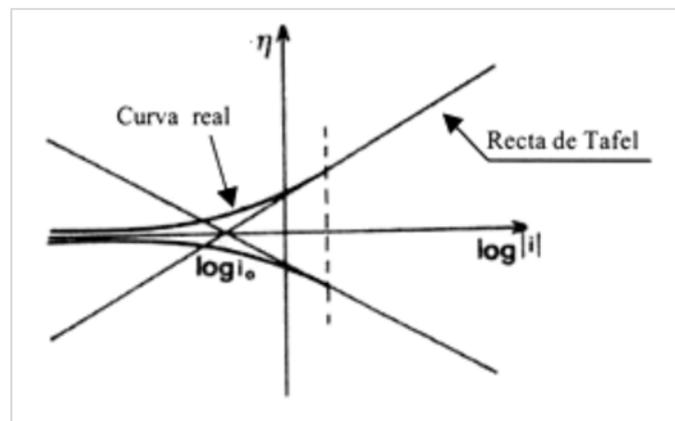


Figura 11. Representación de las curvas de Tafel [40]

- Pasivación

Una superficie metálica se considera pasiva cuando está expuesta a condiciones ambientales en las que la disolución del metal pudiera preverse, permaneciendo esencialmente invariable en el tiempo debido a la creación de una capa de productos de corrosión que impida el deterioro superficial. El fenómeno de pasividad y el de rotura

de la pasividad puede ilustrarse mediante la interpretación de una curva de polarización anódica de los metales en un medio acuoso, todo ello mostrado en la Figura 12.

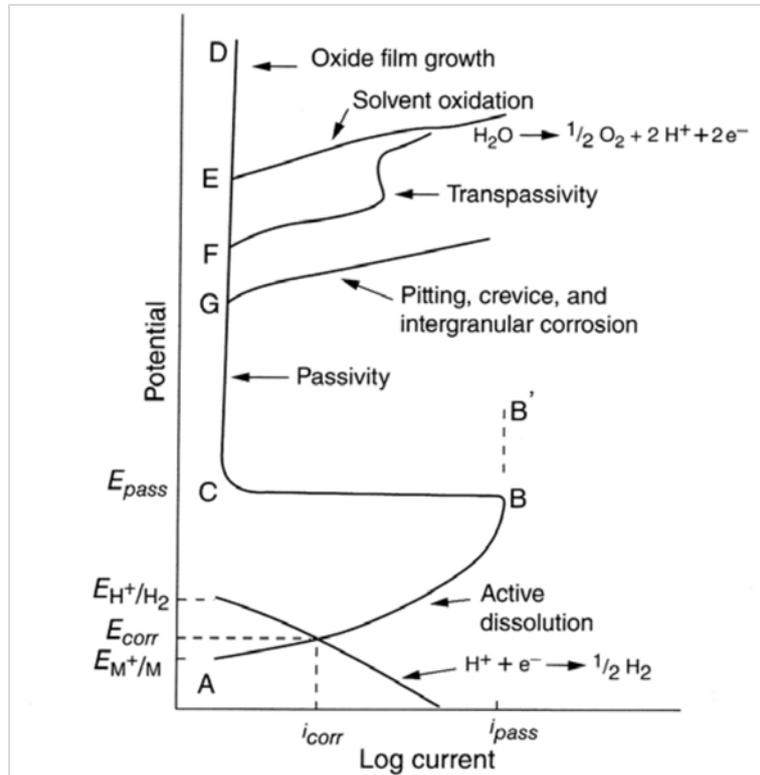


Figura 12. Curva de polarización anódica [41]

Si el potencial se incrementa en el sentido positivo desde el potencial de corrosión, E_{corr} , la corriente aumentará inicialmente siguiendo una relación lineal entre el logaritmo de la corriente y el potencial (Región de Tafel) hasta llegar a un valor de corriente aproximadamente constante debido a las limitaciones en la difusión o a la formación de una capa superficial de productos de corrosión. En la Figura 12 la curva de A hasta B (en el segmento a partir de E_{corr} .) es característica de la disolución activa de un metal. Si el potencial se incrementa más allá la corriente puede permanecer constante y alta (B a B') o disminuir significativamente varios órdenes de magnitud (B a C), debido a la formación de una capa pasiva, usualmente una película de óxido muy delgada, adherente, continua y protectora, cuyo espesor puede ser de pocas micras ($<10 \mu m$). El potencial al cual ocurre esto se denomina potencial de pasivación, E_{pass} y la corriente en B, corriente de pasivación, i_{pass} . Mediante el aumento del potencial a valores aún

mayores el espesor de la capa de óxido puede crecer, pero la corriente en el intervalo pasivo, la corriente pasiva i_{pass} , permanecerá esencialmente constante. Si la película es un conductor electrónico pobre (por ejemplo, óxidos de Al, Zr y Ta) pueden lograrse potenciales realmente altos, como en la porción de la curva entre C y D. Si la película de óxido es un buen conductor electrónico (por ejemplo, los de Fe y Ni), puede ocurrir un aumento significativo de corriente a un cierto potencial, curva F y se da la transpasivación o rotura de la capa pasiva [41].

- Rotura de la película pasiva

Dependiendo de los factores involucrados en la rotura de la pasividad y de la morfología de los ataques, la corrosión localizada puede clasificarse como picadura o grieta si desarrolla una micro o macro heterogeneidad en la interfase metal disolución.

En la curva de polarización, mostrada en la anterior figura, un aumento súbito de la corriente, representado por la curva G, puede conducir a varias formas de corrosión localizada, como pueden ser las picaduras. Se caracteriza por ser un ataque sobre pequeñas regiones en la superficie. Las picaduras son difíciles de detectar debido: a su pequeño tamaño, a estar cubiertas por productos de corrosión, a sus periodos inciertos de iniciación e incubación y, a que la distribución superficial puede ser muy pequeña [42].

A continuación, en el siguiente apartado se detallan las principales técnicas de evaluación de la corrosión electroquímica.

2.2.3 Técnicas de evaluación de la corrosión electroquímica

Para determinar los distintos parámetros que caracterizan la corrosión electroquímica de los sistemas metálicos se utilizan diferentes técnicas de medición, tales como, la resistencia de la polarización, las voltametrías y ciclovoltametrías, el potencial en circuito abierto, la espectroscopia de impedancia electroquímica y pulso galvanostático entre otras [43-47].

A continuación, se describen brevemente cada una de los procedimientos y parámetros más importantes que se obtienen, así como sus aplicaciones prácticas.

- Curvas de polarización

Las curvas de polarización se consideran como una de las técnicas más extendidas en los estudios de corrosión electroquímica. Esta técnica consiste en sumergir en el electrolito los tres electrodos: electrodo de trabajo (*Working Electrode*, WE), electrodo de referencia (*Reference Electrode*, RE) y contraelectrodo o auxiliar (*Counter Electrode*, CE). A continuación, y con la ayuda de un potenciostato, se realiza un barrido de potencial registrando la corriente que circula por el sistema.

Se prestará atención a parámetros tales como la velocidad de barrido y los valores iniciales y finales del potencial. Los datos se representan en curvas a dos escalas diferentes: a escala lineal o en escala semilogarítmica. En el paso por el potencial libre, la corriente cambia de dirección, y, por tanto, de signo. En la representación semilogarítmica, la intensidad es la que está en esa escala, por lo que se deben emplear sus valores absolutos. Normalmente, la intensidad “*I*” se representa como densidad de corriente “*i*”, dividiéndola por el área expuesta del electrodo del trabajo.

La Figura 13, a modo de ejemplo, muestra una representación a escala lineal y semilogarítmica de la probeta MAB en estado de colada (AR) ensayada a corrosión en agua de mar simulada (SSW) bajo la técnica potenciodinámica (PD).

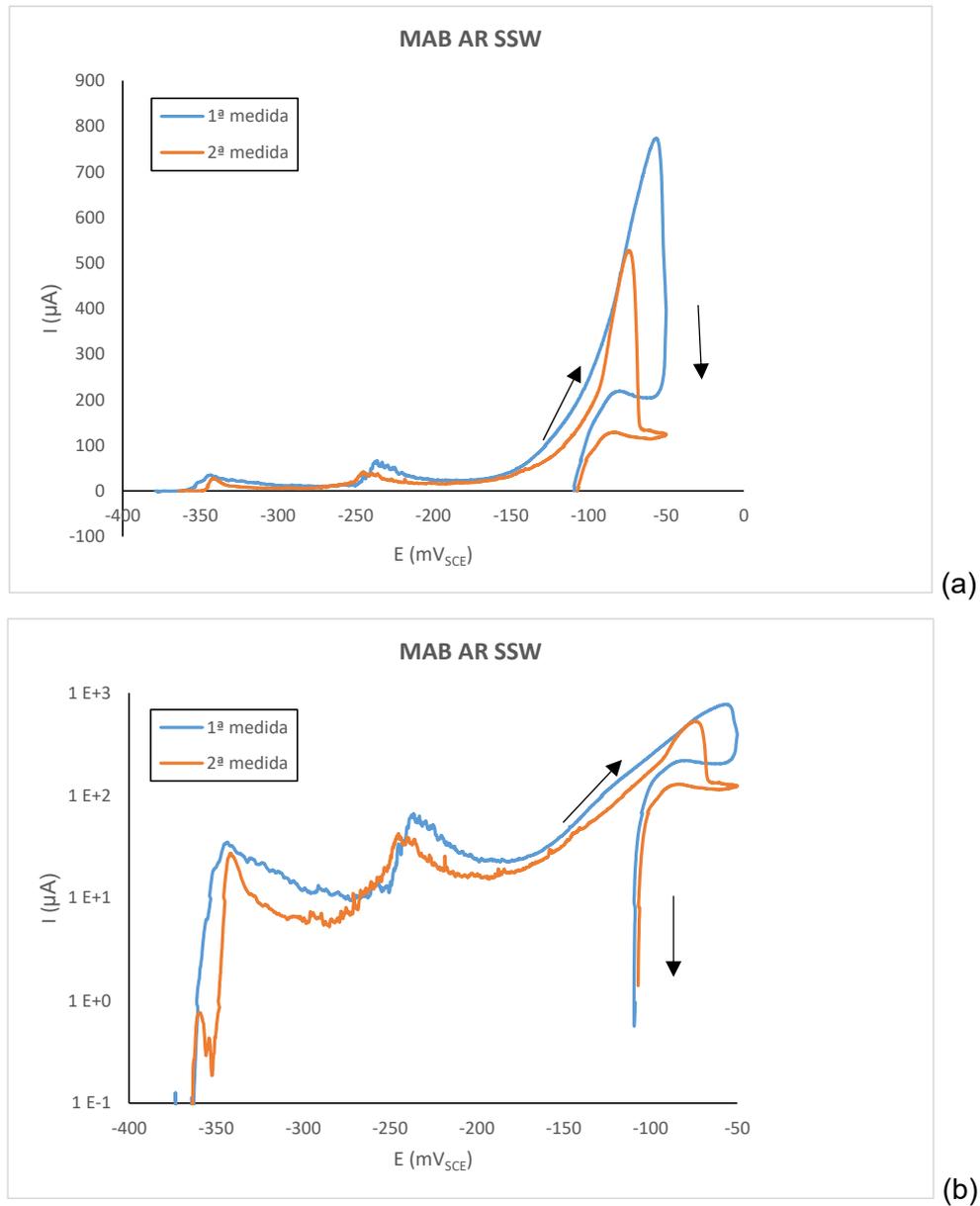


Figura 13. Comportamiento a corrosión de la probeta MAB en estado de colada (AR) en agua de mar simulada (SSW) (a: representación a escala lineal; b: representación a escala semilogarítmica)

Observando la figura anterior, se aprecian dos curvas de polarización, referenciados como primera y segunda medida, que muestran la estabilidad en el comportamiento a corrosión de esta probeta en el electrolito agua de mar tras dos ensayos realizados, uno tras otro. Igualmente, puede apreciarse con mayor claridad a escala semilogarítmica, los márgenes de valores.

- Voltametría cíclica y potencial de circuito abierto

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica que consiste en aplicar un potencial linealmente creciente o decreciente al electrodo de trabajo desde un potencial E1 hasta otro potencial E2, a una determinada velocidad de barrido. Tras alcanzar ese potencial, la dirección de la señal se revierte y se hace regresar al sistema al potencial inicial E1. El comienzo puede hacerse desde donde se desee, pero el ciclo del potencial debe volver donde comenzó. En el caso de realizarlo en condiciones de corrosión del electrodo de trabajo, el potencial de corrosión o de circuito abierto del electrodo de trabajo está normalmente, entre esos dos valores extremos, pero pueden elegirse barridos de potencial en otras zonas de las curvas de polarización que no comprendan dicho potencial de corrosión.

A la vez que se realiza el barrido del potencial, se va registrando la corriente. El barrido suele ser rápido, y puede hacerse repetidas veces variando la velocidad de barrido. Los valores extremos de los potenciales se escogen según lo que se desee estudiar. Con estos ensayos se puede determinar reacciones de oxidación y de reducción que se producen en el seno del propio electrolito, y que no pueden ser observadas en las cuevas de polarización habituales con el material de estudio como electrodo de trabajo, ya que se producen de forma simultánea con las reacciones de oxidación-reducción en éste.

En un voltagrama cíclico, tanto en la dirección de ida como en la de vuelta, se produce uno o varios picos de corriente a unos determinados potenciales, que se corresponden a reacciones concretas de oxidación, y a sus correspondientes reacciones de reducción, respectivamente. Para una correcta interpretación, es preciso un conocimiento previo de las posibles reacciones involucradas. La Figura 14 muestra las curvas obtenidas en un ensayo de voltametría cíclica estudiadas sobre cobre y otros sistemas metálicos base cobre para evaluar el efecto comparativo entre los valores de densidades de corriente. Se observan dos reacciones anódicas (a1) y una catódica (c), partiendo de un potencial de $-500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hasta los $1500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ [44].

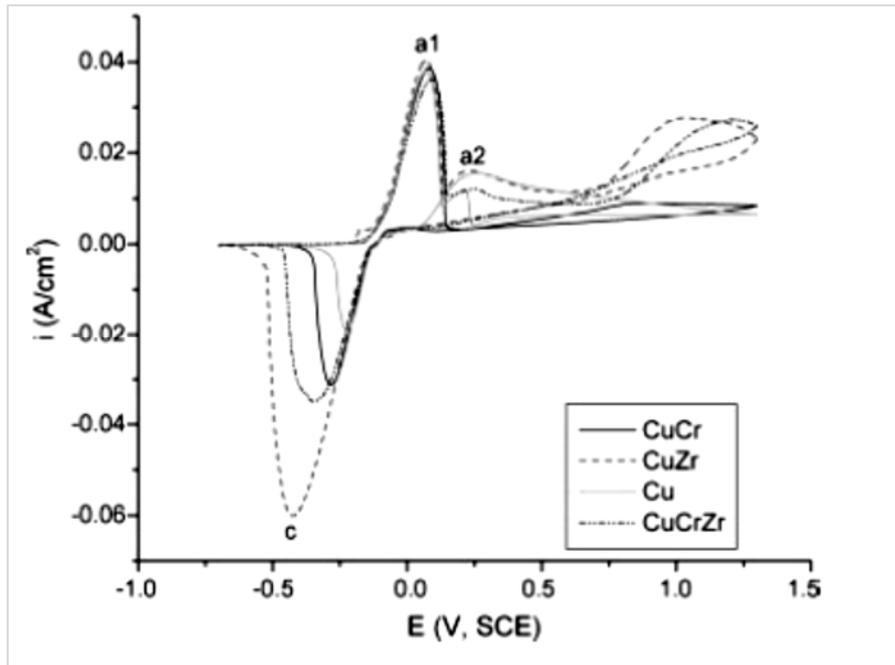


Figura 14. Voltagrama obtenido de una voltametría cíclica para diferentes sistemas base cobre [44]

Por otro lado, la medida del potencial de corrosión o de circuito abierto (*Open Circuit Potential, Eoc*) indica la evolución en el tiempo del potencial de un electrodo con relación a uno de referencia, ambos en un determinado electrolito, sin que le aplique al sistema ningún potencial o corriente. Desde el punto de vista electroquímico, el E_{oc} , tiene interés para determinar los cambios composicionales en la interfase entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

Las variaciones en el E_{oc} deben ser debidas exclusivamente a variaciones en la intercara electrolito-metal, por lo que el electrodo de referencia debe tener alta estabilidad. Tras un cierto periodo de tiempo, el potencial tiende a estabilizarse. Normalmente un incremento de E_{oc} indica que se está formando una capa de pasivación sobre el metal en contacto con el medio, mientras que, si decrece con el tiempo, se está disminuyendo la concentración de las especies oxidadas y aumentando las reducidas [45,46].

- Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancias electroquímicas es una técnica que consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida de la salida [47].

- Pulso galvanostático

La técnica de pulso galvanostático consiste en la impresión de un pulso de corriente eléctrica, del orden de los microamperios (μA) cuya duración es de 10 segundos, entre el electrodo de trabajo (WE) y el contraelectrodo (CE). Posteriormente se registra el valor del potencial al que se polariza el WE respecto a un electrodo de referencia (RE) [48].

A continuación, en el apartado 2.3, se detalla las principales características del material base de las aleaciones objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, el cobre, además de sus aleaciones más relevantes.

2.3. El cobre y sus aleaciones más relevantes

2.3.1. Introducción

El cobre es un metal transcendental en ingeniería y fabricación y se usa ampliamente sin aleación alguna y también combinada con otros metales dando lugar a diversas aleaciones. Sin alear, tiene una extraordinaria combinación de propiedades para aplicación industriales, como son elevados valores de conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia a corrosión. Se pueden obtener resistencias superiores agregando elementos de aleación como, estaño, zinc, aluminio, y níquel entre otros, que son indispensables para muchas aplicaciones en ingeniería [49].

El cobre fue probablemente el primer material en trabajarse descubriendo que se podía martillar fácilmente en láminas, moldeándose con formas complejas. Los primeros

objetos hechos con este metal (3500 aC) – como puntas de flecha, cabezas de hacha, sierras, raspadores y herramientas de corte – eran mucho más resistentes que los de piedra y sílex, lo que supuso un gran avance. Con la introducción del bronce, se desarrolló el arte de la fundición para separar sulfuros y óxidos del mineral de cobre [50,51].

Aunque el hierro se convirtió en un metal básico para todas las civilizaciones occidentales, fue el cobre y sus aleaciones las que se utilizaban cuando era necesario combinar resistencia y durabilidad. Su resistencia a la corrosión permitió que el cobre, el bronce y el latón siguieran usándose como materiales funcionales y decorativos durante la Edad Media y en siglos sucesivos, pasando por la Revolución Industrial y llegando hasta la actualidad [52].

La máquina de vapor de Watt, que marca el comienzo del mundo moderno y el inicio de la Revolución Industrial, dependía en gran medida del hierro y el carbón, con una menor contribución del cobre y sus aleaciones, pero con el desarrollo de la energía eléctrica, el cobre resultó ser el metal por excelencia. Durante las primeras décadas del siglo XIX se sentaron las bases de la energía eléctrica y, a partir de entonces, la demanda de cobre aumentó en gran medida [53].

Gran Bretaña fue el principal productor durante gran parte del siglo XIX, aunque se fueron abriendo nuevas minas en EE.UU., Chile (y África posteriormente), hasta que en 1911 la producción anual de cobre a nivel mundial superó por primera vez el millón de toneladas. Con la llegada de la Revolución Industrial, y los adelantos logrados en la metalurgia del cobre, surgieron nuevos usos para el cobre y comenzaron a utilizarse nuevas aleaciones de cobre.

En España, cabe destacar el yacimiento de cobre más importante del mundo a cielo abierto, como es el de Costa Atalaya, situado en Huelva. Actualmente se ha proyectado su reapertura para el año 2021 [54].

Hoy en día, el cobre y sus aleaciones juegan un papel cada vez más importante en todo tipo de aplicaciones gracias a sus excelentes propiedades. Así, por ejemplo, la ductilidad del cobre, que condujo a su uso en tuberías de agua durante el antiguo Egipto, queda

reflejada en los incontables kilómetros de tubos de cobre que se usan en los sistemas de agua y calefacción de los edificios modernos. La resistencia a la corrosión del cobre, que impulsó a los romanos a usarlo para revestir la cubierta del Panteón, se confirma con el uso cada vez más extendido de las cubiertas y fachadas de cobre en la arquitectura contemporánea. La conductividad eléctrica del cobre, que fue utilizada por Michael Faraday en sus experimentos que marcaron una época, sigue siendo clave en la generación de energía. Estos son sólo tres ejemplos que muestran la conexión de las aplicaciones actuales con el pasado de la humanidad [53].

El cobre, además, es un material esencial para una gran variedad de innovaciones tecnológicas, como el vehículo eléctrico y las energías renovables. La mejora continua en el reciclaje de cobre junto con las reservas conocidas de mineral permitirá satisfacer el incremento en la demanda de cobre previsto para las próximas décadas. La investigación metalúrgica proporcionará nuevas aleaciones de cobre con propiedades adaptadas a los exigentes requisitos de las nuevas tecnologías del siglo XXI, atendiendo a las principales formas de extracción del cobre son la pirometalurgia, la hidrometalurgia y la lixiviación bacteriana [55].

Hoy en día el precio del cobre ha aumentado susceptiblemente en gran parte debido a la dependencia de China, a la emergencia de nuevos mercados, y a la pandemia proporcionada por el Covid-19. Además, muchos fabricantes están tratando de acumular la mayor cantidad posible de cobre o productos semiacabados que utilicen cobre para la producción actual y futura. A fecha de junio 2021, el cobre se cotiza aproximadamente a 8.200 €/Tn.

Los principales usos del cobre y sus aleaciones más importantes pueden desglosarse en los siguientes ámbitos:

- Construcción de edificios (50%): cables eléctricos, fontanería y calefacción, aire acondicionado y refrigeración, terminación y usos arquitectónicos
- Maquinaria industrial y equipos (20%): equipos de planta, válvulas y racores, instrumentos no eléctricos e intercambiadores de calor.
- Productos eléctricos y electrónicos (20%): electrodomésticos, electrónica de consumo, monedas, cubiertos, adornos.

- Nuevas aplicaciones (10%): Otros mercados de alto impacto en la actualidad como pueden ser las energías renovables y el uso del coche eléctrico.

La Figura 15 representa los principales usos del cobre en porcentaje.

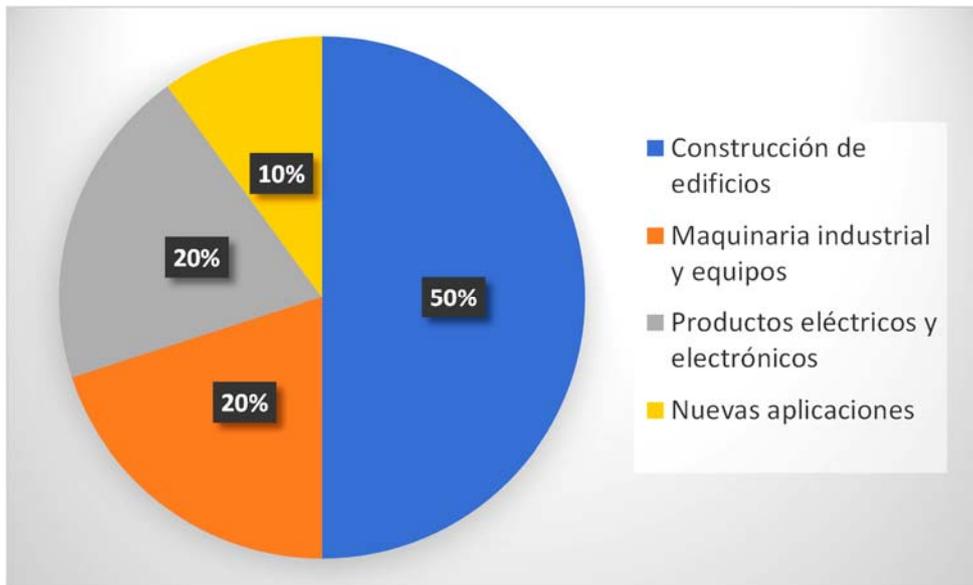


Figura 15. Principales usos del cobre (elaboración propia)

A continuación, en apartado siguiente se detallan las principales familias y aleaciones base cobre.

2.3.2. Familias y aleaciones base cobre

Con un consumo anual en torno a 20 millones de toneladas (2020), el cobre y sus aleaciones se encuentran entre los materiales más utilizados en la industria, a pesar de su alto coste, aunque a gran distancia de los sistemas más empleados como son el acero y las aleaciones de aluminio.

Existen más de 400 aleaciones de cobre, cada una con una combinación única de propiedades, que se adaptan a un gran número de aplicaciones, procesos de fabricación y entornos. La Figura 16 muestra el árbol de las aleaciones de cobre [56].

(aleaciones localizadas en la región en amarillo en la figura anterior) y el bronce, aleación Cu-Sn (aleaciones localizadas en la región gris oscuro en la figura anterior). Ambos solutos son sustitucionales y con densidades inferiores al cobre (densidad del Cu: 8,96 g/cm³; densidad del Zn: 7,13 g/cm³; densidad del Sn: 7,31 g/cm³).

La industria del cobre continúa desarrollando aleaciones innovadoras para su uso en nuevas aplicaciones. Hoy en día, el cobre se alea con una gran variedad de metales, incluidos el aluminio, el níquel, el silicio, el manganeso, la plata, el berilio y el telurio que puedan satisfacer las crecientes necesidades que se dan en el campo de la electrónica, los superconductores, el transporte, la sanidad e incluso aplicaciones nucleares. Las aleaciones donde el cobre se alea con aluminio y manganeso se representan en la figura anterior, en color naranja y color azul oscuro, respectivamente.

En particular, el aluminio destaca por ser el elemento de aleación que más aumenta la resistencia mecánica del cobre, debido al endurecimiento por solución sólida que se da gracias a que ambos elementos son metales de idéntico sistema de cristalización, FCC, y radios atómicos similares, siendo de 1.35 Å y 1.25 Å para Cu y Al respectivamente [57].

Las aleaciones de cobre con aluminio originan los llamados bronce al aluminio o cuproaluminios. En el siguiente apartado se incluye información concreta de los cuproaluminios ya que son la génesis, en gran medida, de los materiales objeto de estudio en esta Tesis Doctoral.

2.3.3. Cuproaluminios

Los cuproaluminios son una familia de aleaciones conocidas por su excepcional resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica, tenacidad, resistencia al desgaste y buenas características para el moldeo y la soldadura [58].

Los bronce al aluminio son un tipo de cuproaluminio en el cual el aluminio es el metal de aleación principal y que se agrega al cobre. En general, los bronce al aluminio funden fácilmente, aunque algunas aleaciones presentan dificultades en la colada, por una fuerte contracción en el enfriamiento [59].

La Figura 17, muestra el diagrama de equilibrio completo de cobre y aluminio [60] y una porción entre el 0 y el 15% [61].

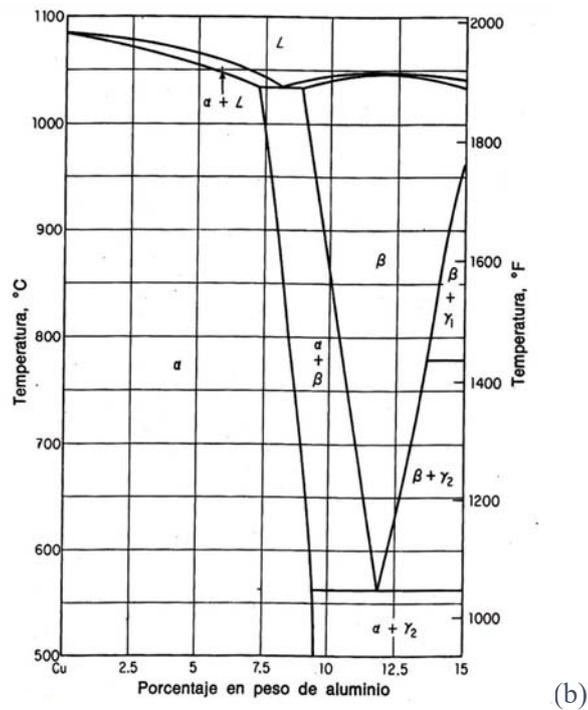
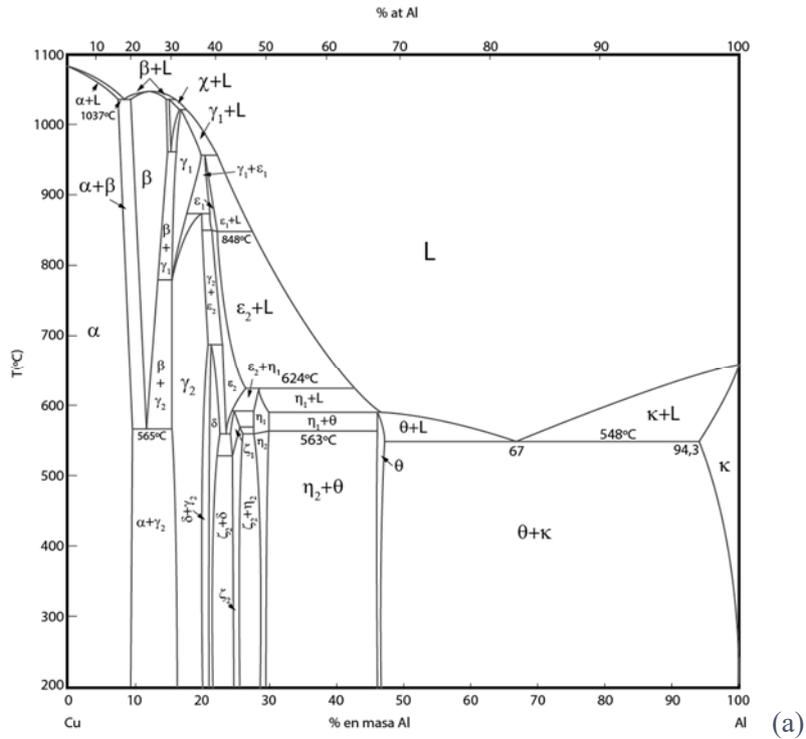


Figura 17. Diagrama de equilibrio completo cobre-aluminio (a) y región del diagrama 0-15% Al (b) [60,61]

El diagrama de Cu-Al, muestra numerosas fases intermetálicas, por lo que representa una gran complejidad asociada al sistema de tratamiento térmico, especialmente para concentraciones de cobre elevadas. De la porción del diagrama de equilibrio, definido para concentraciones de aluminio de entre 0-15%, se deduce que la máxima solubilidad del aluminio (L) es aproximadamente del 9,5% a 1050 °C. A esta temperatura se forma un equilibrio eutectoide por el cual se descompone en $\alpha + \beta$ ($L > \alpha + \beta$). Igualmente se observa un amplio campo de solución sólida α del aluminio en el cobre, y un segundo campo de una solución sólida β , mucho más reducido, puesto que a 565 °C, se forma otro equilibrio eutectoide, por debajo del cual se descompone en $\alpha + \gamma_2$ ($\beta > \alpha + \gamma_2$).

Una variedad de bronce de aluminio, extendiéndose las proporciones de aluminio, según el porcentaje de peso, desde 5% hasta el 12%, ha encontrado un importante uso industrial [62]. Otros elementos de aleación tales como hierro, níquel, manganeso y silicio también se agregan a veces a los bronce de aluminio, estableciéndose aún mayor su uso en múltiples aplicaciones [56-59].

En el siguiente apartado se incluye información de la aleación binaria y ternarias de los sistemas Cu-Al.

2.3.4. Aleación binaria y ternarias de Cu-Al

Desde el punto de vista industrial, la mayoría de las aleaciones binarias Cu-Al contienen entre el 1 y el 11% de aluminio [62]. De éstas, hay tres subgrupos que concentran la gran mayoría de ellas, que son las aleaciones entre 4 y 5%, entre 7 y 8% y entre 10 y 11% de aluminio. Atendiendo esta distribución puede deducirse que:

Las aleaciones con menos del 4% de aluminio son muy susceptibles a experimentar fenómenos de corrosión, por lo que se deterioran rápidamente y no tienen un particular interés.

Las aleaciones con 7 y 8% de aluminio tienden a evitarse por su tendencia a la formación de poros que, no obstante, pueden minimizarse de manera significativa con controles durante la solidificación.

Con altos contenidos de aluminio, entre 10 y 11%, las aleaciones pueden contener mezclas de numerosas fases en estado de bruto de colada. La naturaleza y ocurrencia de estas fases se controla por naturaleza y proporción de los elementos aleantes y microaleantes, velocidades de enfriamiento en procesos de colada, tipos de colada y tratamientos térmicos [63]. El principal uso de estas aleaciones con altos contenidos de aluminio está orientado a aplicaciones marinas, debido, principalmente, a su alta resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas; no obstante, también son adecuadas para la fabricación de piezas de maquinaria que exigen una gran precisión y conservación de éstas a fenómenos de oxidación.

En general, las aleaciones binarias Cu-Al funden fácilmente, aunque algunas aleaciones presentan dificultades en la colada, por su fuerte contracción al enfriamiento. En estado líquido, llenan moldes penetrando fácilmente en las cavidades más finas, siendo comparables con los bronce, sistemas Cu-Sn, utilizados para la elaboración de estatuas [64]. Por lo que respecta a propiedades mecánicas, la resistencia a la tracción de estas aleaciones depende del porcentaje de aluminio, aunque el temple aumenta los valores de resistencia mecánica y deformación [65,66].

Las aleaciones binarias Cu-Al tienen tendencia a presentar crecimiento de grano y experimentan la reacción eutéctica, por lo que es común el introducir elementos de aleación, que van desde pequeñas adiciones de hierro y níquel, dando lugar a aleaciones ternarias Cu-Al-Fe y Cu-Al-Ni, respectivamente. La adición de hierro al sistema cobre aluminio, da lugar a la aleación Cu-Al-Fe. La suma de hierro se da con suma frecuencia dado que aumenta la resistencia mecánica, refina el grano, disminuye la tendencia a un autotemplado y mejora la calidad de la forja. Por su parte, la aleación de Cu-Al-Ni no es frecuente encontrarla a no ser que también se encuentre hierro presente, lo que configuran las dos aleaciones Cu-Al-Fe-Ni que se detallan a continuación.

El apartado 2.4 incluye las principales características de la primera de las aleaciones de bronce objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, el bronce al aluminio y níquel, denominado NAB.

2.4. ¿Qué son los bronce NAB?

2.4.1 Introducción a los NAB

Los bronce al níquel y al aluminio, NAB, acrónimo de *Nickel Aluminium Bronze*, son aleaciones extensamente empleadas, en particular en ámbitos marinos, en la fabricación de hélices navales, debido a su excelente tenacidad y a la resistencia a la corrosión elevada [67-69].

Estas aleaciones tienen una elevada complejidad microestructural, tal y cómo se pueden apreciar en una porción del Diagrama parcial de Equilibrio para el sistema CuAl10Ni5Fe5-C, siendo ésta la aleación más empleada [70]. La Figura 18 muestra una porción del Diagrama de Equilibrio de Cu-Al para porcentajes de entre el 4 y el 16% de aluminio en peso, y en el rango de temperaturas desde 400 °C hasta 1200 °C.

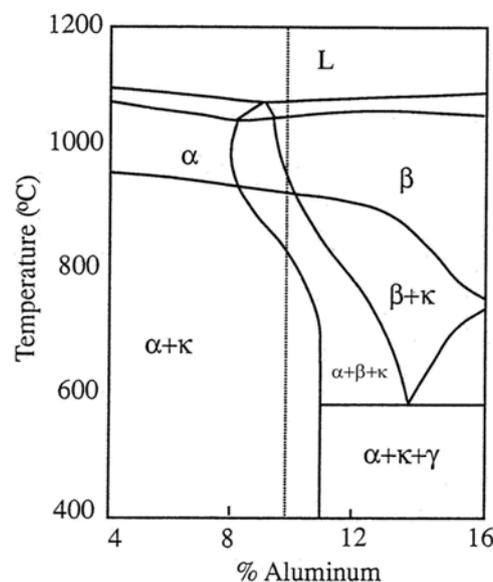


Figura 18. Diagrama de equilibrio aleaciones CuAl10Ni5Fe5-C [70]

De acuerdo con el diagrama anterior, su microestructura está formada por varias fases: α , β , κ y γ . La máxima solubilidad del aluminio en la fase α sólida es aproximadamente del 9,5% a 565 °C, a esta misma temperatura la fase β experimenta una reacción

eutectoide que produce α y γ . La fase γ tiene unas características que no la hacen deseada con respecto a las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [71], se produce al enfriarse lentamente estas aleaciones y debido a su falta de plasticidad, debe evitarse por medio de enfriamientos acelerados cuando la temperatura se aproxima a la de formación del eutectoide, o mediante la adición de elementos aleantes que estabilicen la fase α .

Tal y como se muestra en la siguiente Figura 19a, la microestructura de la aleación de colada del NAB es multifásica y consiste en una fase sólida α y una fase β martensítica, rodeadas ambas por una fase eutectoide fibrilar y unas fases intermetálicas κ . La fase κ_I tiene forma globular y es rica en hierro. La fase κ_{II} , similar a la κ_I , pero más pequeña en tamaño, forma precipitados esféricos que se distribuyen por los límites entre las fases α y β , además de tener un mayor contenido de níquel. La fase κ_{III} es fibrilar, rica en níquel, y se forma en el perímetro de la fase κ_I . En ocasiones, se generan también ciertos precipitados ricos en hierro en la fase alfa, que conforman la fase κ_{IV} [70].

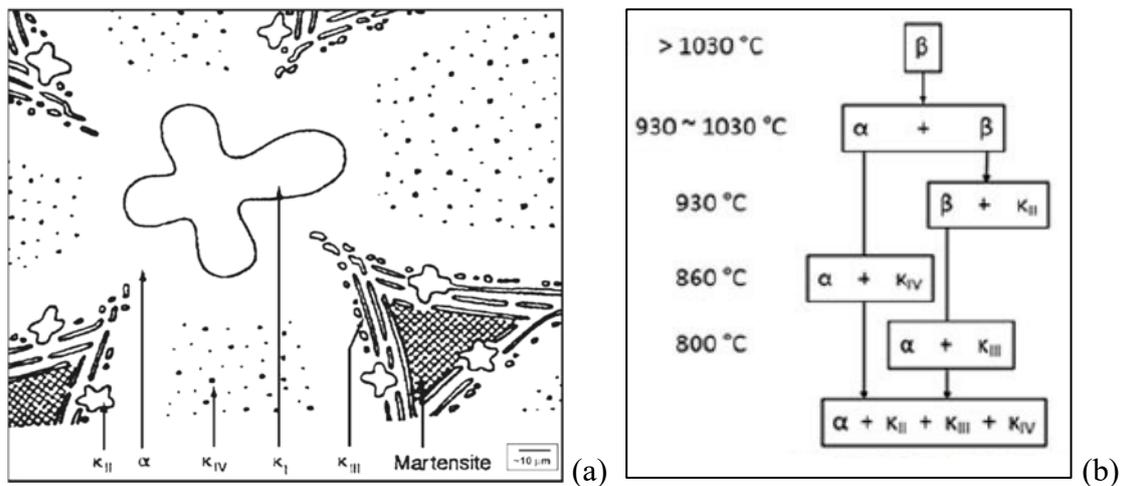


Figura 19. Evolución microestructural de las aleaciones de las aleaciones NAB (a: microestructura de moldeo de equilibrio de la aleación NAB; b: secuencia de transformaciones durante el enfriamiento) [70]

De la Figura 19b, se deduce que a temperaturas por encima de $1030 \text{ }^\circ\text{C}$, destaca la presencia de fase β de estructura lajada similar a martensítica y, se empiezan a formar granos de fase α en su interior cuando la temperatura decae. A temperaturas inferiores

a 930 °C, se forman nuevos compuestos intermetálicos κ que inicialmente precipitan en los límites de grano de la fase β , y que a temperaturas inferiores a 860 °C, lo hacen también en la fase α . Al enfriar por debajo de los 800 °C, la fase β retenida (β') se descompone en un eutectoide, dando lugar a las fases α y κ . Por lo tanto, la microestructura de los NAB fundidos en bruto de colada puede resultar muy heterogénea, pues depende del 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 [72,73].

Las aleaciones más empleadas, hasta la fecha, son las que tienen idénticos porcentajes de Fe y Ni, aproximadamente 5% en peso, proporción de Ni/Fe (1/1). No obstante, existen estudios experimentales que han demostrado la posible viabilidad industrial de otras aleaciones y/o tratamientos para mejorar aún más el rendimiento de las aleaciones NAB. Una de estas aleaciones es la CuAl10Ni8Fe4, que duplica la relación Ni/Fe (2/1). Este hecho actúa, en primer lugar, en la microestructura del material, que potencia algunos de los fenómenos observados en la aleación clásicamente empleada y, podría ofrecer un mejor comportamiento cuando se producen los fenómenos de erosión, cavitación, corrosión, así como la acción conjunta de ellos, pues el níquel aumenta la resistencia a la corrosión [74,75].

Desde el punto de vista estrictamente composicional, con fuerte impacto económico, se podría plantear el estudio de unos nuevos bronce al aluminio libres de Ni, con presencia de Cr, Si, Fe y Zr. El papel de este último elemento es evitar el fuerte engrosamiento de tamaño de grano que pudiera llegar a alcanzar en el moldeo. Las aleaciones están en proceso de estudio, y se han designado como CuAl8Cr1.2Zr, CuAl10Cr1.7Zr y CuAl9Si4Zr. Además, se ha desarrollado otro bronce al aluminio sin Ni, con nomenclatura CuAl8Fe4Si, cuya principal ventaja observada es la ausencia de problemas de desaluminización, pérdida selectiva de aluminio en distintas fases de la aleación, que experimentan los bronce NAB comerciales en distintos medios, tanto agua de mar, como medios ricos en H₂SO₄, y microestructuras obtenidas en tratamientos térmicos y/o colada [76]. Otro tipo de aleaciones, con modificaciones en algunos elementos químicos como el propio Ti, han demostrado aportar una ventaja desde el punto de vista de propiedades mecánicas, pero no así de influencia en el comportamiento a corrosión [88].

Por último, otra alternativa de interés sería aplicar un revestimiento de bronce NAB mediante espray térmico sobre el propio sustrato, sobre todo cuando pudieran existir problemas asociados de corrosión fatiga inherentes a todas las aplicaciones marinas [77,78].

Atendiendo a los tratamientos térmicos, hay un efecto beneficioso del tratamiento de bonificado, en distintas condiciones, puesto que los procesos de corrosión en las aleaciones comerciales promueven la disolución selectiva de las fases ricas en Fe en estructura de bruto de colada, así como los fenómenos de desaluminización [79]. Se ha demostrado que la desaluminización está directamente relacionada con una corrosión selectiva, principalmente de la fase β , y con el estado de oxidación del cobre Cu formando Cu_2O . La adición de níquel puede eliminar la desaluminización, pero es preciso que la relación de aluminio a níquel esté balanceada. Adicionalmente, tanto mantener tratamientos térmicos a temperatura no demasiado elevadas, como enfriamientos lentos, previene el engrosamiento de la fase β por lo que se reduciría la aparición de desaluminización [80-82].

A continuación, en el siguiente apartado, se incluye información de las aleaciones de Cu-Al-Fe-Ni.

2.4.2. Aleaciones de Cu-Al-Fe-Ni

Como se ha explicado, las aleaciones del sistema cobre-aluminio-hierro-níquel, suelen denominarse bronce de aluminio al níquel (a veces también denominados bronce de níquel y aluminio). A nivel comercial estas aleaciones contienen entre 9% y 12% de aluminio con adiciones de hasta 6% de hierro o de níquel, pero, con frecuencia, el contenido de cada uno de estos elementos se encuentra entre el 3% y el 6%. Son aleaciones en las que su resistencia mecánica aumenta mediante el uso de tratamientos térmicos como el temple y el revenido [83,84]. El diagrama de equilibrio Cu-Al se modifica ligeramente y aparecen precipitados de hierro tanto en la fase α como en la fase β . La adición de hierro a los bronce de aluminio provoca un aumento de la resistencia mecánica, afina el grano, disminuye la tendencia a un autotemplado y mejora la calidad de la forja [81]. La adición de níquel desplaza hacia la derecha el campo $\alpha +$

γ_2 del diagrama de equilibrio Cu-Al, mostrado en la Figura 11. Estas aleaciones se emplean para fabricación de piezas de moldeo a presión y de alta resistencia al desgaste [85].

Para entender mejor cómo afecta la difusión del soluto en la solidificación de las aleaciones NAB, y poder determinar con mayor determinación su microestructura, es necesario considerar el cambio que experimenta las curvas del diagrama de equilibrio Cu-Al cuando se adicionan nuevos elementos químicos a la aleación base.

La Figura 20 muestra una porción del diagrama de fases Cu-Al entre el 8% y el 12% de aluminio, sin adición de níquel y hierro y, con adición de 5% de hierro y 5% de níquel. La adición de níquel a la aleación favorece la formación de nuevas fases intermetálicas denominadas kappa. Si ampliamos el diagrama de fases en la zona de interés para esta Tesis Doctoral, es decir, a temperaturas en torno a los 850°C y porcentajes de aluminio en torno al 10%, se observa el punto eutectoide de los cuproaluminios, en el que se forma la mezcla de solución sólida α y fase intermetálica γ_2 (ver Figura 20a). No obstante, al añadir 5 % níquel y 5 % hierro al diagrama, éste se desplazará en cierta medida hacia la derecha, y aparecerá una nueva fase κ (ver Figura 20b). Esta nueva fase κ está relacionada con la fase rica en hierro de los sistemas cobre-aluminio-hierro y con la fase NiAl de los sistemas de cobre-aluminio-níquel.

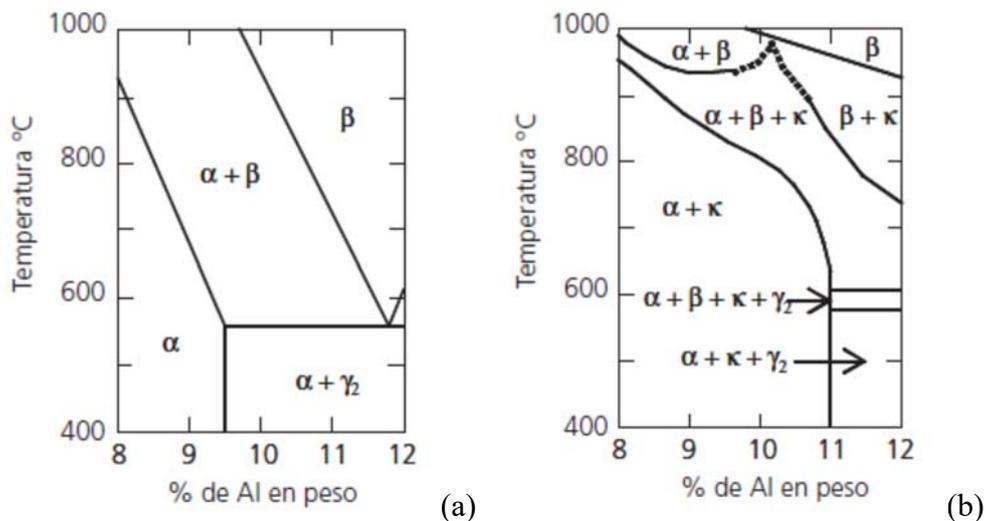


Figura 20. Porción del diagrama de fase de Cu-Al, sin adición de Fe y Ni (a) y con adición de 5% Fe y 5% Ni (b) [84]

Sobre la influencia de cada aleante a los NAB se tiene que:

- El níquel (Ni) se emplea en muchas aleaciones con la intención de aumentar la resistencia a la corrosión. Por esa misma razón se emplea en los bronce de aluminio, especialmente en los que contienen hierro. Por sí solo, el níquel es un afinador de grano, ayuda a aumentar la solubilidad del hierro. De igual manera, mejora las propiedades mecánicas. No obstante, el Ni encarece el precio de la aleación y causa ciertos problemas en el proceso de colada y posterior mecanizado [85].
- El aluminio (Al) tiende a incrementar los valores de resistencia a la tracción y límite elástico en perjuicio de la ductilidad [86].
- El hierro (Fe) afina el grano con lo que contribuye a mejorar las propiedades mecánicas, considerando la Regla de Hall-Petch [87].
- El manganeso (Mn) confiere a las aleaciones un mayor grado de colabilidad y una mejora de las propiedades mecánicas, aportando resistencia y dureza, además, cabe destacar que, actúa como desoxidante. Elevadas concentraciones de manganeso (por encima del 8%) extienden el rango de solidificación de la fusión, facilitando la nucleación y fundición de muchas aleaciones. Algunas de estas aleaciones son los bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronze*, MAB). Los MAB son aleaciones de base cobre de alta aleación, en donde predomina la presencia de Ni, Al, Fe y Mn. Tienen suficiente fluidez y colabilidad, que son características muy deseables para los fabricantes de hélices de barco. A lo largo de esta Tesis Doctoral se han estudiado los MAB como una alternativa a los NAB en lo que a la fabricación de hélices marinas se refiere.
- El titanio (Ti), en mínimas cantidades, del orden de ppm, ofrece mayor resistencia mecánica, facilita la afinidad de grano y actúa como desoxidante [88].
- El plomo (Pb) mejora las características ante la fricción, pero produce una disminución drástica de la resistencia mecánica, por lo que la adición de este elemento no es de interés a nivel industrial.
- Otros elementos aleantes que pueden estar presentes, en muy pequeñas cantidades, pueden ser el zinc (Zn), el estaño (Sn), el circonio (Zr) y el silicio (Si), proporcionando beneficios desde el punto de vista de mecanizado y pulido,

además de mejorar las propiedades mecánicas de la aleación, así como mejorar la resistencia a corrosión.

La Tabla 2 muestra, a modo de resumen, la influencia de cada aleante sobre la aleación en general.

Tabla 2. Influencia de los elementos aleantes sobre la aleación NAB (elaboración propia)

ELEMENTO	INFLUENCIA	RESULTADO
Hierro	Afina el tamaño de grano	Aumenta propiedades mecánicas
Níquel	Aumenta solubilidad del hierro	Mejora propiedades mecánicas
Aluminio	Mejora valores de resistencia a tracción y límite elástico	Aumenta resistencia a la corrosión
Manganeso	Mejora la colabilidad de la aleación. Desoxidante del cobre	Mejora propiedades mecánicas
Plomo	Aumenta la resistencia a fricción	Disminuye la resistencia mecánica
Titanio	Desoxidante del cobre	Mejora las propiedades mecánicas
Zinc	> 0,75% no produce efecto en las propiedades mecánicas	Afecta a la resistencia a la corrosión

Puesto que la microestructura tiene gran impacto en la respuesta químico-física del material, a continuación, se detalla la resistencia a la corrosión de los bronce NAB y que aparece descrita en la biografía existente.

2.4.3. Resistencia a la corrosión de los NAB

Los bronce de aluminio y níquel, NAB, tal y como se ha comentado anteriormente, poseen en general una excelente resistencia a la corrosión. La razón de la aleación con

aluminio es la formación de una capa tenaz de óxido protector sobre la superficie del bronce, principalmente de óxido de aluminio [85,86].

En contraste con las propiedades físicas o químicas que se definen en detalle, mucho de los datos de corrosión reportados en la literatura se ha generado bajo un abanico de condiciones distintas, por lo que las comparaciones entre las aleaciones no siempre son sencillas. La mayoría de los trabajos de investigación que se realizan en la actualidad sobre la corrosión en bronce de aluminio al níquel están orientados a una futura vida en servicio en agua de mar o ambiente marino [86]. Cabe mencionar que, las mejoras que se producen en las aleaciones desde este punto de vista son patentadas y consideradas secretos industriales.

A continuación, se incluye un resumen de las principales formas de corrosión de los NAB en agua de mar:

1. Corrosión uniforme o generalizada: pese a ser una de las principales formas de corrosión, no es considerada un problema en los NAB en agua de mar relativamente en reposo, debido a una pronta regeneración de su película de óxido protector [89].
2. Corrosión en agua de mar contaminada por sulfuros: La presencia de sulfuros en el agua de mar, que puede generarse por la descomposición de materia orgánica, produce una marcada bajada en la resistencia a la corrosión de los NAB [90].
3. Corrosión por picaduras: los NAB no son tan susceptibles a la corrosión por picaduras como los aceros inoxidable, aunque no son inmunes a ella [42].
4. Corrosión por cavitación: los NAB son muy resistentes a la cavitación, motivo este por el cual tienen mucha cabida en la fabricación de propulsores marinos e impulsores de bombeo de larga duración [91,92].
5. Corrosión bajo tensión: los NAB no se ven afectados significativamente cuando están afectados por corrosión bajo tensión, pero su susceptibilidad a este tipo de corrosión incrementa cuando altas tensiones en servicio son inevitables [93].
6. Corrosión-erosión: se considera que en general los NAB tienen buena resistencia a los flujos de agua de mar debido a una pronta regeneración de su película de óxido protectora [90].

7. Corrosión selectiva: los NAB son proclives a una corrosión selectiva llamada desaluminización. Este fenómeno viene caracterizado por la reducción de aluminio y hierro y a la precipitación de cobre que parcialmente se transforma en óxido de cobre. La propia adición de níquel puede eliminar esa desaluminización [79,94].
8. Corrosión galvánica: Por lo general los NAB son más anódicos que otros materiales (excepto aceros al carbono o de baja aleación, fundiciones férricas y bronce), por lo que se corroen en contacto con otros materiales [95].

Por lo general y como conclusión al análisis anterior, cabe destacar que, generalmente, los NAB forman capas protectoras en agua de mar que reducen la velocidad de corrosión. Esta protección se atribuye tanto a una disminución de la reacción de disolución anódica que dificulta el transporte iónico a través de la capa de óxido, así como a una disminución en la velocidad de la reacción catódica en la capa de óxido [96,97].

Los mecanismos de corrosión en presencia de sulfuros (agente contaminante) en el agua de mar ocasiona un aumento en la velocidad de corrosión por un cambio en la estructura de la capa pasivante en la que se introducen productos de corrosión altamente porosos. El principal producto de corrosión es el sulfuro de cobre (CuS) que disminuye la presencia del óxido cuproso (CuO) y de la alúmina (Al_2O_3), constituyentes esenciales de la capa pasivante.

Hay otros factores que intervienen en la velocidad de corrosión de los NAB en agua de mar tales como la propia composición del electrolito, la composición metalúrgica, historia y rugosidad superficial de la aleación, la geometría de la distribución electrodo/electrolito, la magnitud y tipo del flujo del electrolito y el tiempo de inmersión [97].

La Tabla 3 representa las propiedades de los NAB y otros materiales resistentes a la corrosión en agua de mar con intención de compararlos entre sí. Pretende identificar las potencialidades y debilidades de los materiales considerados ante las varias formas y tipologías del ataque corrosivo, otorgando el valor 10, al mejor comportamiento a corrosión, y el valor 1, al peor [89].

Tabla 3. Susceptibilidad frente a distintos procesos de corrosión de los NAB y otros materiales [89]

	Nickel Aluminium Bronze	Duplex Stainless Steel	Superduplex Stainless Steel	316 Stainless Steel	Supersustenitic Stainless Steel	Ni- Alloys
General Corrosion	9	10	10	10	10	8
Pitting Corrosion	10	5	9	4	9	10
Crevice Corrosion	8	4	8	3	8	10
Erosion Corrosion	8	10	10	10	10	6
Cavitation	8	8	8	8	8	5
Stress Corrosion	10	9	9	8	8	5
Polluted Sea Water	4	5	9	4	9	7
Corrosion Fatigue	9	9	9	6	6	6
TOTAL SCORE	66	60	72	53	68	57

La tabla anterior muestra las variaciones que probablemente se encontrarán cada uno de los materiales que se incluyen en diferentes condiciones de servicio. En particular, el NAB muestra unos valores totales intermedios, pero, por ejemplo, si se eliminase la consideración del uso en agua de mar contaminada (*polluted sea water*), el bronce de aluminio y níquel se clasificaría en segundo lugar, sólo por debajo del acero inoxidable superdúplex.

Por último, si se consideran electrolitos no marinos, también pueden presentarse problemas cuando coexisten los procesos de corrosión-erosión, corrosión-cavitación o simplemente corrosión, en aquellos componentes empleados, por ejemplo, en centrales hidroeléctricas que emplean agua de mar como agua de río, tanto limpia, como estancada [98]. Este último hecho está muy poco estudiado, pero la realidad es que tanto el agua de mar como el agua dulce, de estuario o río, no marina, ambos electrolitos naturales frecuentemente están contaminados, fundamentalmente por la descomposición de materia orgánica. Esto origina un descenso importante en la resistencia a la corrosión de los bronce NAB, provocando rápidos procesos de corrosión por picadura u otro tipo de corrosión localizada debido a la acción de Bacterias Reductoras de Sulfatos (SRB) y de Oxidantes de Manganeso (MOS) [99-101].

A continuación, el siguiente apartado recoge las principales propiedades mecánicas de los NAB.

2.4.4. Propiedades mecánicas de los NAB

Por lo general los NAB son muy versátiles debido a sus elevadas propiedades mecánicas. Presentan buena tenacidad a la fractura a temperaturas 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 fatiga.

Las propiedades mecánicas de los NAB pueden variar en función del porcentaje de aluminio que contengan, así los valores de la resistencia a la tracción y el límite elástico son altamente dependientes del porcentaje de aluminio, aunque los tratamientos térmicos como el temple, tal y como se ha incluido anteriormente, aumenta los valores de resistencia mecánica y deformación [66].

La resistencia a la tracción y el límite elástico de los NAB se muestran gráficamente en la Figura 21 [102]. Esta gráfica ilustra varios puntos claramente que se comentan a continuación. En primer lugar, la diferencia entre el bronce y NAB es significativo, el límite de elasticidad de NAB es más del doble que el de bronce. En segundo lugar, las propiedades mecánicas del NAB son mejores que los de aleación de Ni-Cu. En tercer

lugar, los aceros inoxidable dúplex y súper dúplex son los únicos que superan las propiedades mecánicas del NAB, en particular el límite elástico. Pese a ello, el NAB puede considerarse como un material con muy buenas propiedades mecánicas en estado de colada.

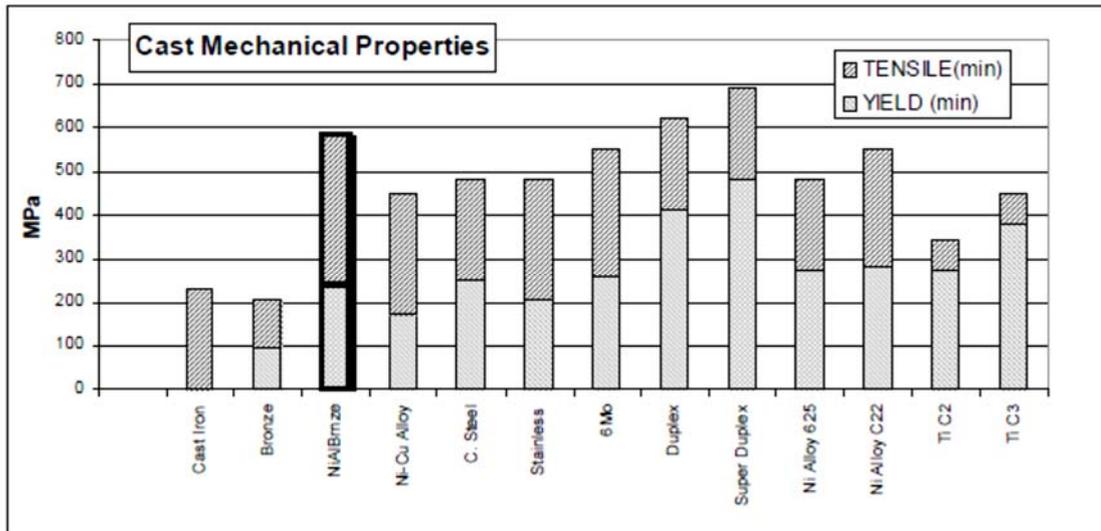


Figura 21. Propiedades mecánicas de diferentes materiales [102]

Es importante destacar igualmente que las propiedades mecánicas de la aleación NAB, y en general de cualquier aleación, dependen mucho del propio proceso de fabricación, de la composición química del material que se considere, de la velocidad de enfriamiento en el molde, del grosor de la pieza a fabricar, etc. Algunos autores han reportado de la importancia de estas variables, mostrando los fallos que se originan las hélices navales producto de una microestructura susceptible a los efectos de corrosión en donde ciertas fases provocan daños superficiales tales como perforaciones, picaduras, etc. Además, incluyen una serie de recomendaciones a tener en cuenta a la hora de evitar este tipo de problemas que van desde el propio análisis del proceso de colada, pasando por el análisis de tratamientos térmicos que minimicen la aparición de fases susceptibles de experimentar corrosión, hasta la necesidad de realizar inspecciones periódicas y analizar el medio en el que se expone el componente [103,104].

A continuación, en el apartado siguiente se incluye información acerca de la influencia de los tratamientos térmicos y procesos de soldadura en los NAB.

2.4.5. Influencia de los tratamientos térmicos y procesos de soldadura en los NAB

Los tratamientos térmicos de los NAB responden en forma similar a todos los sistemas metálicos que tengan un equilibrio eutectoide [105]. Una aleación Cu-Al con un 10% de aluminio, tal y como se muestra en la Figura 17, a una temperatura superior a 565 °C, forma una solución sólida secundaria llamada beta (β). Si la enfriamos lentamente por debajo de 565 °C, la fase β se transforma en un agregado bifásico, formado por una solución sólida de aluminio en cobre, denominada fase α , y una fase intermedia, denominada fase gamma secundaria, γ_2 . Lo mismo sucede con los NAB: si calentamos la aleación a una temperatura que alcanza la fase β y la enfriamos bruscamente evitando la transformación β en $\alpha + \gamma$, lográndose además un incremento en la dureza [106,107].

Estas temperaturas en las que se da lugar a las transformaciones de fase son aproximadas, dado que la velocidad de enfriamiento juega un papel muy importante en las transiciones de fase y en las composiciones de cada una de ellas. Cuando la velocidad de enfriamiento no es lo suficientemente lenta, como cuando se aplica un temple, la fase β queda retenida con una estructura martensítica, lo cual tiene un efecto negativo en la resistencia a corrosión del material [108].

El orden de los tratamientos térmicos que influyen en la resistencia a la corrosión de los NAB, de mayor a menor trascendencia, son el temple y, el temple seguido de revenido. [85]. A continuación, se incluye una breve descripción de cada uno de ellos.

- Temple

El temple es un proceso de calentamiento y un posterior enfriamiento brusco. Durante el temple, lo que sucede es que, dada la alta velocidad de enfriamiento, la estructura cristalina β , no tiene tiempo de transformarse mediante la reacción eutectoide en las fases α y γ_2 , más estables termodinámicamente, pero que tienen baja resistencia a la corrosión y cavitación. Las temperaturas para el temple están en el rango de los 800 °C y 1000 °C. Por otro lado, el tratamiento de temple tiene el efecto de maximizar la dureza del material [64,65].

- Revenido

El revenido se aplica a las aleaciones que previamente han sido templadas, proporcionando un cambio notable en la microestructura. Los cambios que haya podido experimentar la microestructura, dependen de la temperatura de revenido, del tiempo que permanece la aleación a esa temperatura, y de la velocidad de enfriamiento, así como de las adiciones de otros elementos químicos. Sin embargo, con temperaturas de revenido demasiado bajas, la velocidad de precipitación es pequeña y, por tanto, apenas se ve afectada la microestructura de la aleación. El tratamiento térmico de temple más revenido, además de reducir las tensiones residuales procedentes del temple y aumentar la tenacidad del material, mejora notablemente la resistencia a corrosión de los cuproaluminios, en especial por su resistencia a la desaluminización que se puede producir en contacto con el agua de mar [64]. Las temperaturas recomendadas para el revenido de los bronce al aluminio son entre los 600 °C y 650 °C [65].

Es importante destacar que en función del tratamiento térmico que se aplique, la microestructura del material variará notablemente. La información relativa a estos cambios microestructurales difiere debido principalmente a que es difícil determinar con mucha exactitud las fases que se encuentran bajo unas determinadas condiciones. Por esta razón es importante polarizar la atención en el diagrama de fases correspondiente, y contrastar esta información con las imágenes obtenidas experimentalmente mediante microscopía. Varios autores han tratado de concretar las transformaciones de fases en particular de los NAB, con una variedad de opiniones [109-111], tal y como se muestra en la Figura 22.

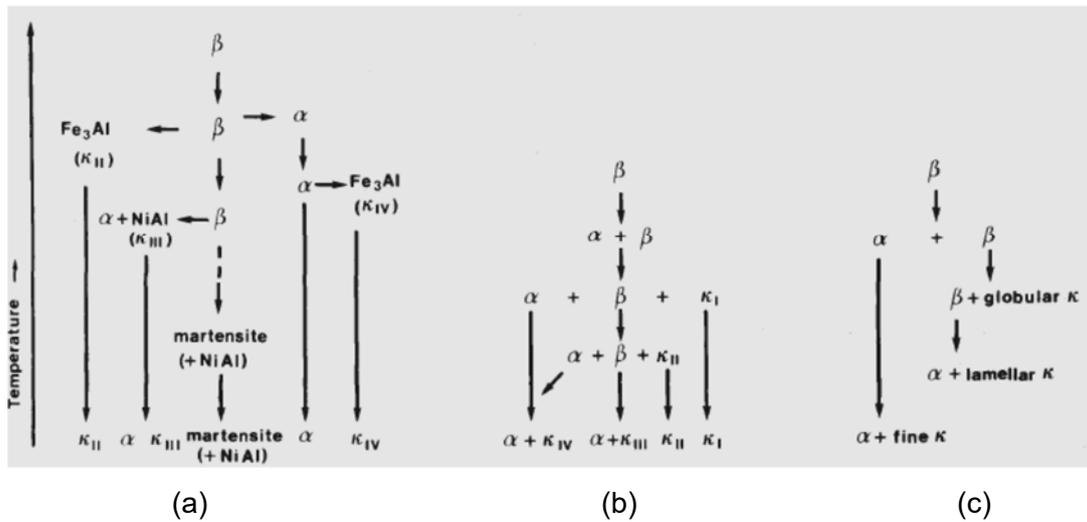


Figura 22. Representación esquemática de la secuencia de desarrollo microestructural de la estructura de colada de los NAB (a: A. Jahanafrooz et al. [109]; b: Rowlands and Brown [110]; c: Culpan and Rose [111])

De la observación de la figura anterior, puede deducirse la diferente transformación y clasificación de fases en función de los tratamientos térmicos que se apliquen. Una clara diferencia proviene de la precipitación de la fase κ_{IV} , mientras en b) y c) ésta se encuentra dentro de la fase α , tras la reacción eutectoide de la fase β , en a) esta fase aparece antes de esta reacción. Otra diferencia proviene de la fase κ_{II} , mientras que en b) y c) esta fase aparece en las fases α y β , en a) aparece únicamente en la fase β .

Con lo que respecta a los procesos de soldadura sobre este tipo de aleaciones, en ocasiones, es necesario implementarlos, como, por ejemplo, para eliminar una porción de hélice marina que presenta defectos. En estos casos, si el porcentaje de daños excede lo permitido por la normativa reguladora que aplique la empresa productora de la aleación, se corta la zona correspondiente y se suelda nuevo material de la misma aleación.

La propia soldadura induce la formación de tres zonas específicas a su alrededor: la zona del cordón de soldadura (CS), donde la temperatura decrece bruscamente según aumenta la distancia al mismo, produciéndose la solidificación del metal y disipando el calor latente de solidificación, L, adentrándose en la zona afectada térmicamente (ZAT) o zona afectada por el calor (ZAC), hasta finalmente llegar a la zona del material base (MB). La Figura 23 representa, a modo de esquema, la soldadura llevada a cabo.

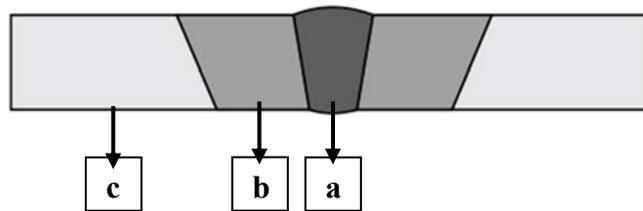


Figura 23. Esquema de soldadura llevada a cabo en una aleación (a: cordón de soldadura (CS); b: zona afectada por el calor (ZAC); c: metal base (MB) (elaboración propia)

La presencia de ciclos térmicos a temperaturas cada vez menores, según aumenta la distancia al cordón de soldadura (CS) provoca cambios microestructurales relevantes en las aleaciones NAB que induce a que disminuya su resistencia a corrosión, provocando incluso desaluminización de la fase β . Algunos autores han considerado, además la importancia de optimizar los parámetros de soldadura, aplicar tratamientos térmicos posteriores a la soldadura para intentar conseguir un refinamiento de grano de la zona CS y la zona ZAC, consiguiendo al mismo tiempo una reducción de la proporción de la fase β y por tanto un mejor comportamiento a corrosión [112-114].

A continuación, en el apartado 2.5, se analiza en detalle la segunda de las aleaciones de bronce objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, el bronce al aluminio y manganeso, denominado MAB.

2.5 ¿Qué son los bronce MAB?

2.5.1 Introducción a los MAB

Los bronce al aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronze*, MAB), conocidos también como latones de alta resistencia, se usan ampliamente en la fabricación de hélices marinas al igual que los NAB [115].

Los MAB están compuestos por cinco elementos químicos principales como son, Cu, Al, Mn, Ni y Fe, además de otros elementos en porcentaje muy pequeños, tales como Sn, Pb y Si. El elevado contenido en manganeso aumenta la solubilidad del hierro

mejorando las propiedades mecánicas, y junto con el níquel, su resistencia a la corrosión. La presencia del aluminio y el hierro permiten ser tratados térmicamente. El interés por la manufactura y producción de los MAB viene desde los años 50 con el propósito de modificar las hélices de latón y NAB [115].

Así puede considerarse el MAB como un bronce resistente a la corrosión, ideal para soportar estados tensionales elevados y, que, además, requieren una combinación de características de desgaste y resistencia. Son aleaciones extensamente empleadas para fabricar piezas fundidas que trabajan en aguas marinas. Tienen suficiente fluidez y colabilidad, que son características muy deseables para fabricantes de hélices navales y, además, poseen una alta resistencia mecánica, moderada ductilidad y razonable resistencia a la corrosión cuando se tienen en la correcta condición microestructural. A continuación, en el siguiente apartado se incluye información de las mismas

2.5.2. Aleaciones de Cu-Al-Fe-Mn

A nivel comercial, las aleaciones MAB contienen entre 7% y 10% de aluminio con adiciones de hasta 3% ó 4% de hierro o de níquel. La adición de manganeso contribuye a la resistencia mecánica, pero su función principal en la aleación está vinculada con la facilidad de fundición. La Figura 24 muestra el diagrama parcial de equilibrio Cu-Al-Mn para la aleación $\text{CuAl}_{12}\text{Mn}_{2,8}\text{FeNi}$ [116].

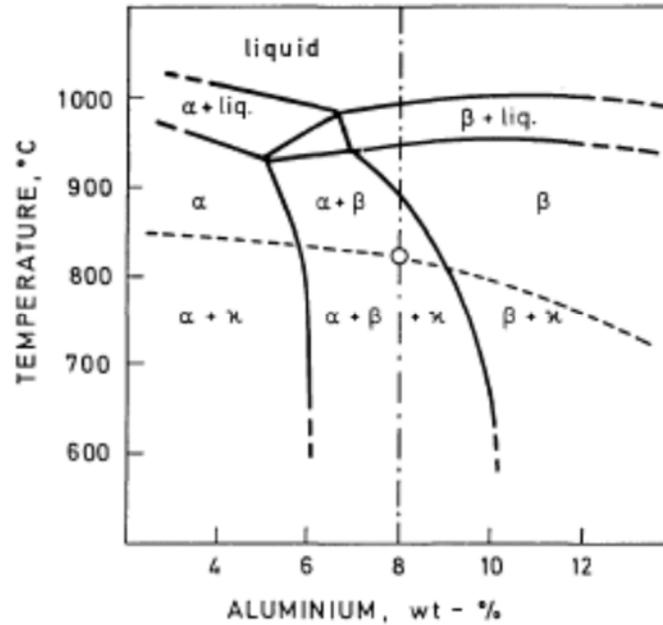


Figura 24. Diagrama de equilibrio CuAl12Mn2,8FeNi (MAB) [116]

De la figura anterior se deduce que la microestructura está dominada principalmente por la fase α , rica en hierro, y la fase β con campo más extenso respecto a los NAB debido al alto contenido en Mn, además de precipitados intermetálicos correspondientes a las fases kappa, κ , que quedarán dentro de la matriz α , que se identifican claramente cuando el material tiene cantidades elevadas de Mn y Fe [115,117-120]. A diferencia con los NAB, ahora la fase β no se transforma o desaparece completamente a medida que la temperatura desciende, principalmente en aquellas aleaciones con un contenido de Al superior al 6% en peso. La presencia de pequeñas concentraciones de Fe y Ni tiene una influencia limitada para provocar la precipitación de fases intermetálicas κ , en ambas fases α y β , en el rango de temperaturas entre 750-850 °C.

La Figura 25 muestra la microestructura del MAB en bruto de colada y mediante microscopía óptica.

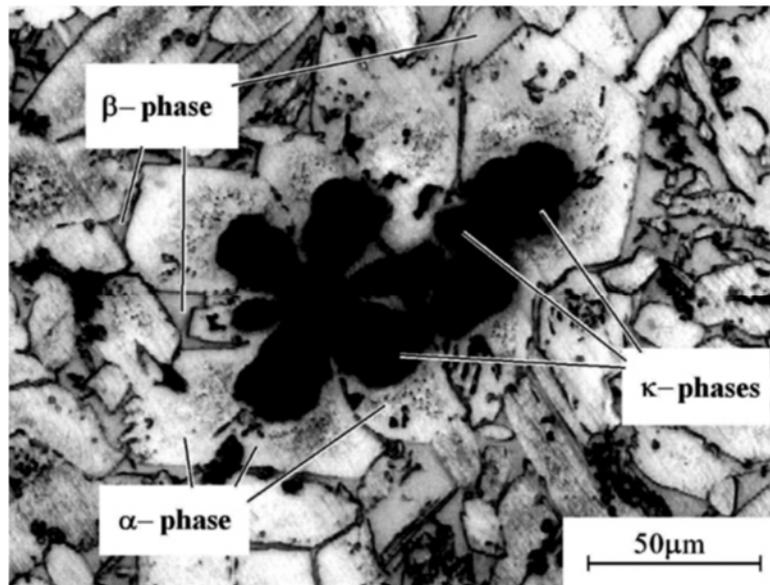


Figura 25. Microestructura de MAB en estado de bruto de colada [121]

Como se puede observar en la figura anterior, la microestructura está dominada por las fases α , β y κ . La fase α , rica en cobre, aparece en color claro, mientras la fase β , igualmente rica en cobre y con un mayor contenido de aluminio que la fase α , aparece en una tonalidad más grisácea. Las fases κ , ricas en hierro y manganeso, tienen una forma globular en forma de roseta y se encuentran localizadas dentro de la fase α , mostrando una tonalidad oscura. En esta misma fase α , pueden apreciarse pequeños precipitados intermetálicos, en diferentes formas dendríticas, tanto alargados como globulares, que pudieran resolverse con claridad únicamente con el uso de un microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope, TEM*) [111,122].

A continuación, se incluye información sobre la resistencia a la corrosión de los MAB.

2.5.3. Resistencia a la corrosión de los MAB

Los materiales utilizados para la fabricación de hélices navales deben cumplir una serie de requisitos: elevada resistencia a la corrosión por fatiga, una alta resistencia a la corrosión, y la interacción de ésta con factores mecánicos, como son corrosión-erosión y corrosión-cavitación, una elevada relación resistencia-peso, buena capacidad de

moldeo y presentar una susceptible tolerancia de la soldadura para la reparación de los daños sufridos en servicio. De esta manera, la elección de aleaciones para la fabricación de grandes hélices se reduce esencialmente a bronce de aluminio y níquel (NAB), bronce de aluminio y manganeso (MAB) y el propio latón de alta resistencia a la tracción.

La presencia del manganeso en los MAB hace que, además de mejorar las propiedades mecánicas, resistan mejor a procesos de corrosión, ya que el manganeso actúa como desoxidante del cobre. Concentraciones de manganeso elevadas (por encima de 8%) extienden el rango de solidificación de la fusión, facilitando la nucleación y fundición de muchas aleaciones. Además, el manganeso, junto con el níquel, mejora la resistencia a la corrosión del bronce.

Los bronce Cu-Al con importante presencia de manganeso, como en este caso concreto los MAB, se pueden encontrar en los materiales más resistentes a la corrosión debido a sus buenas propiedades químicas y electroquímicas. Bajo condiciones oxidantes se pasiva la superficie, lo que aporta una protección adicional contra la corrosión en medio acuoso, sobre todo en corrientes de agua salada [123].

Al igual que los NAB, los MAB, como se ha demostrado, también tienen una microestructura multifásica en la que potencialmente pudieran desarrollarse fácilmente signos de corrosión por las diferentes composiciones químicas de las fases que los conforman. La fase κ , rica en manganeso y hierro, es catódica con respecto a la fase α y β ricas en cobre [119]. La alta resistencia a la corrosión del MAB en agua de mar se debe a la formación una capa protectora en su superficie compuesta por Cu_2O , Al_2O_3 y NiO_2 . Resaltar que el NiO_2 es muy resistente a fuerzas de cizalla y, por lo tanto, aumenta la resistencia a la corrosión por erosión [124].

Hay pocos estudios que relacionen el fenómeno de corrosión/erosión y erosión por cavitación de los MAB, pero, aun así, constatan que la formación de productos de corrosión como los anteriores mencionados, sobre la superficie del material, pudiera reducir, además de la propia corrosión, el impacto bajo de erosión y cavitación [115, 121,126].

La alta resistencia a corrosión por fatiga es, como se ha comentado, esencial para las hélices marinas y es principalmente por esa razón por la que se emplea bronce al aluminio en la fabricación de hélices grandes. El bronce de aluminio y manganeso, MAB, que también se utiliza para este tipo de tamaños, tiene una alta resistencia a la fatiga por corrosión, aunque algo inferior al bronce de aluminio níquel, NAB. La Tabla 4 presenta las propiedades frente a corrosión fatiga de las aleaciones utilizadas en hélices navales [127,128].

Tabla 4. Corrosión a fatiga de aleaciones para hélices marinas [127,128]

Material	Time (days)	Seawater or 3% NaCl	Corrosion Fatigue Strength (10^8 cycles) N/mm²	Source
NiAlbronce – AB2	50	Seawater	± 87	[127]
MnAlbronce – CMA1	50	Seawater	± 62	[127]
HTbrass – HBT1	50	Seawater	± 42	[127]
NiAlbronce – AB2 – Type	23	3% NaCl	± 108	[127]
MnAlbronce – CMA1	23	3% NaCl	± 91	[128]
HTbrass – HTB1	23	3% NaCl	± 62	[128]
NiAlbronce – AB2- Type	35	3% NaCl	± 122	[128]
MNAIbronce – CMA1	35	3% NaCl	± 89	[128]
HTbrass – HTB1	35	3% NaCl	± 74	[128]

Si se toman en consideración procesos de soldadura, que implican consecuente tratamiento térmicos, puede introducirse un riesgo extra de corrosión a fatiga en agua de mar, y por lo tanto susceptibles de sufrir daño en el cordón de soldadura (CS) y en

la zona afectada por el calor (ZAC), donde se mantienen las tensiones residuales, al menos que se introduzca un tratamiento de alivio de tensiones posterior a la soldadura (*Post-Weld Heat Treatment, PWHT*). En el caso de los MAB, se ha demostrado que éste pudiera reducir la corrosión que pueda producirse sobre ellos cuando se encuentren en contacto con agua de mar [129,130].

A continuación, en el siguiente apartado, se incluyen las principales propiedades mecánicas de los MAB.

2.5.3 Propiedades mecánicas de los MAB

El manganeso no se utiliza como base de aleaciones, pero es un constituyente común que proporciona una mejora de las propiedades físicas y mecánicas. Está presente en todos los aceros y en fundiciones de moldeo. Su concentración se aumenta para calidades específicas de material. También se añade a algunas calidades de latón y bronce, así como a aleaciones de níquel y aluminio, así como resaltar que está presente en todos los tipos de aceros, siendo su presencia muy significativa en los aceros Hadfield [131]. El manganeso, además de actuar como desoxidante, neutraliza los efectos nocivos del azufre, facilitando la laminación, moldeo y otras operaciones de trabajo en caliente. Aumenta también la penetración de temple y contribuye a su resistencia y dureza [132].

En el caso concreto de los bronce al aluminio y manganeso, MAB, la resistencia mecánica de los fundidos en arena alcanzan fácilmente valores de 800 MPa y deformaciones de 15 a 20%, valores ligeramente más altos son posibles en fundiciones centrífugas, donde la fundición líquida se vierte en un molde de revolución girando a gran velocidad para que posteriormente solidifique rápidamente el metal mediante un enfriamiento continuo del molde [133].

Los MAB en general poseen un módulo de elasticidad elevado con valores próximo a los 105 GPa, haciéndolos la mitad de resistente a deformación que la mayoría de los aceros. Mientras que los MAB son difíciles de soldar, puede ser fácilmente moldeable

y manipulable hasta conseguir formas específicas con las que poder reducir e incluso evitar procesos de unión y mecanizados.

Los MAB por lo tanto son aleaciones resistentes al desgaste, con lo que su perfil de dureza permanece intacto en largos periodos de tiempo, gracias a la resistencia a fatiga que ofrecen, con valores próximos a los 170 MPa.

A diferencia con el NAB, no existe demasiada información acerca de las propiedades físico-químico-mecánicas que muestran los MAB cuando son utilizados en ambientes marinos, atendiendo a los pocos estudios bibliográficos existentes. Como información general, se encuentra que este material proporciona una buena resistencia a la corrosión, además de poseer, como ya se ha comentado, una facilidad de colabilidad y una alta resistencia mecánica [134-136].

A continuación, en el apartado siguiente, se incluye la influencia de los tratamientos térmicos y procesos de soldadura en los MAB.

2.5.5 Influencia de los tratamientos térmicos y procesos de soldadura en los MAB

La característica más importante de los tratamientos térmicos aplicados a los MAB es que se encuentran notables diferencias en microestructura ya sea antes de los tratamientos térmicos que se apliquen, como después de los mismos. La variación de la microestructura con la composición de los bronce de aluminio en general, como consecuencia de la descomposición de la fase beta, β , a alta temperatura, produce la fase kappa, κ , cuya forma y composición varía con los contenidos de Fe, Ni y Mn.

En el caso del MAB, rico en Mn, se pueden apreciar en su microestructura tres fases principales como ya se ha comentado con anterioridad. Es por lo tanto un material extraordinariamente sensible a los tratamientos térmicos considerados en esta Tesis Doctoral como son temple y temple más revenido [18].

El análisis pormenorizado permite deducir que, sobre el MAB, en estado de colada, las dendritas son grandes, identificándose claramente las fases α y β configuran un gran porcentaje de la estructura del material. Por su lado, tras el tratamiento de temple, aparece un crecimiento notable en tamaño de los precipitados en forma de roseta que configuran la fase κ_I . Por último, tras el proceso de temple y revenido, se permite identificar un crecimiento de las rosetas de segundas fases que configuran la fase κ_{II} [18,119].

En ocasiones es necesario soldar piezas de MAB, como, por ejemplo, para eliminar una porción de hélice marina dañada, por lo que la influencia de los procesos de soldadura influye notablemente sobre la microestructura y el comportamiento a corrosión de las tres zonas identificadas en la región soldada como son: el cordón de soldadura (CS), la zona afectada por el calor (ZAC) y el material base (MB), al igual que ocurre al NAB.

La presencia de ciclos térmicos a temperaturas cada vez menores inducen a que estas aleaciones MAB estén igualmente sujetas a un ataque selectivo de la fase β , denominado desaluminización, especialmente en la zona afectada por el calor (ZAC), que pudiera verse reducido tras implementar tratamientos térmicos de alivio de tensiones tras la soldadura [137].

A continuación, en el apartado 2.6, se detallan las principales diferencias entre los bronce NAB y los bronce MAB.

2.6 Comparativa entre los bronce NAB y los bronce MAB

Entre los dos materiales, fue el NAB el que se ideó primero en Inglaterra en el año 1945. Además de las mejores propiedades arriba mencionadas, tiene una densidad más baja, $7,65 \text{ g/cm}^3$, frente a la del MAB que tiene una densidad superior, $8,25 \text{ g/cm}^3$. Esto significa que el espesor y peso de las hélices podrían mantenerse bajos, pero con la tendencia actual existe la necesidad de dimensionar las hélices grandes para mayor propulsión.

Más tarde en la década de 1950, el MAB fue patentado también en Inglaterra. El uso del manganeso tiene cuatro propósitos principales, su capacidad de expulsar el oxígeno durante la colada y prevenir así la oxidación de la aleación en los primeros estadios de la fabricación, reducir el contenido del cobre con la consecuente reducción de su densidad; estabilizar la fase β transformándose en la fase $\alpha + \gamma$, en donde γ es una red frágil dentro de la fase α . Como resultado el MAB se hace más dúctil y presenta una mejor resistencia a la rotura.

Dependiendo de la aplicación de cada material, tal y como se ha explicado con anterioridad, se establece un rango de comparaciones que aseguran la correcta selección de uno u otro, incluyéndose diferencias entre ambos atendiendo a sus propiedades mecánicas, el potencial ahorro en peso y la resistencia a la corrosión. Así, este tipo de aleaciones se utilizan cuando otros materiales pudieran fallar prematuramente o cuando resulte muy costoso comprar o fabricar el material de partida. Este tipo de aleaciones se encuentran en plantas petroquímicas, plantas de desalación, en equipamiento de barcos, aviones, coches, etc.

El MAB es una aleación, que al igual que NAB, se utiliza para la fabricación de hélices navales. Ambos materiales se componen de los mismos elementos químicos, pero con una diferencia notable: el contenido en manganeso es superior en el MAB que en el NAB. La relación de Al/Mn para cada uno de los materiales es de 9/1 y 7/12 para NAB y MAB, respectivamente. El MAB tiene una mejor soldabilidad, trabaja mejor en caliente, tiene una mejor propiedad de colabilidad, como se ha explicado con anterioridad, pero su resistencia a ciertos tipos de corrosión y erosión es inferior a la que proporcionan los NAB.

De acuerdo con una revisión exhaustiva realizada por Couture [138], ambos bronce, el NAB y el MAB, son similares en muchos aspectos, pero existen diferencias importantes que pueden resumirse de la siguiente manera:

- Las propiedades mecánicas de los bronce MAB son superiores que las de los NAB cuando se funde en secciones delgadas.

- La densidad de los MAB es menor que los NAB, lo que conlleva a un importante ahorro en peso.
- Debido al bajo punto de fusión, el MAB tiene mejores propiedades de colabilidad y soldabilidad.
- A diferencia con el NAB, el MAB no tiene rango de temperaturas de fragilización entre 250 °C y 450 °C, lo que lo convierte en un material fácil de trabajar en caliente y que permite una fácil reparación.
- El MAB presenta una menor resistencia a la corrosión. Esto hace que pueda requerir un tratamiento adicional de calor después de la soldadura de reparación sobre zonas que estén expuestas al mar o sometidas a fatiga.

La Tabla 5 refleja, a modo de resumen, las principales diferencias encontradas entre ambos materiales.

Tabla 5. Comparativa entre NAB y MAB (elaboración propia)

	NAB	MAB
Propiedades mecánicas	Peor	Mejor
Ahorro en peso	Peor	Mejor
Colabilidad y soldabilidad	Peor	Mejor
Resistencia a corrosión	Mejor	Peor

A continuación, en el siguiente apartado, se detallan los principales campos de aplicación y los problemas potenciales en servicio de las aleaciones objeto de estudio en esta Tesis Doctoral.

2.6.1 Campos de aplicación y problemas potenciales en servicio

Los campos de aplicación más importantes de los bronce NAB y MAB se encuentran en la fabricación de hélices navales (objetivo de estudio en esta Tesis Doctoral), turbinas de centrales hidroeléctricas (turbinas Pelton, turbinas Francis y turbinas Kaplan), y otros

particulares en la industria química, en donde hay una exigencia intrínseca de elevada resistencia a la corrosión, bien marina o en aguas naturales, y resistencia a la cavitación y erosión.

En particular, y gracias al material proporcionado por la empresa Wärtsilä Ibérica S.A. [139], se puede afirmar que ambos materiales, NAB y MAB, son utilizados para la fabricación, tanto de hélices navales como de conjuntos de unión de éstas al propio casco del barco, bajo unos estrictos controles de calidad.

En situaciones y ambiente determinados, como pueden ser centrales hidroeléctricas, se debe recurrir a aceros inoxidable especiales u otras familias de materiales como fundiciones dúctiles [140]. En estas situaciones los NAB pueden ser una alternativa muy interesante por su compendio de propiedades químico-mecánicas, debido a la elevada resistencia a corrosión-erosión y corrosión-cavitación. En el caso de las centrales hidroeléctricas de nueva creación, en los últimos años se han detectado ataques virulentos de corrosión sobre las palas, poco documentada [141], a consecuencia de dichos daños, los trabajos de reparación parcial o total resultaron muy costosos.

Recientemente, se ha comprobado una influencia de la temperatura y el tiempo del fluido con el que está en contacto en su comportamiento [142]. Existe gran discrepancia entre cómo se comportan los bronce NAB en fenómenos de corrosión-erosión [143], describiéndose flujos de velocidades máximas intermitentes entre 10 m/s y 23 m/s en una guía de velocidades periféricas de bombas y propulsores. Cabe destacar también el fuerte efecto que pueden tener los tratamientos térmicos, extensibles para interpretar lo que puede ocurrir en la unión soldada.

Dado que los fallos más frecuentes de estos componentes son debidos a cavitación y erosión, de forma aislada o, con interacción con problemas de corrosión, derivados de un ajuste incorrecto de la composición química, que conlleva una estructura propensa a experimentar dichos fallos, tanto a nivel macroestructural como microestructural. De esta forma podrían plantearse nuevos bronce para dichas aplicaciones que minimice el riesgo de deterioro, evaluando con detalle la composición química y el papel de cada elemento [144].

A continuación, el siguiente apartado incluye detalle de la comparativa de precios de las principales aleaciones de uso marino.

2.6.2 Comparativa de precios de aleaciones de uso marino

Aunque el costo de fabricación de las aleaciones depende de las condiciones de los metales en bruto, Strang presenta en la Figura 26 los costes relativos [145]. En esta figura se toma como base 100 el coste de las aleaciones NAB.

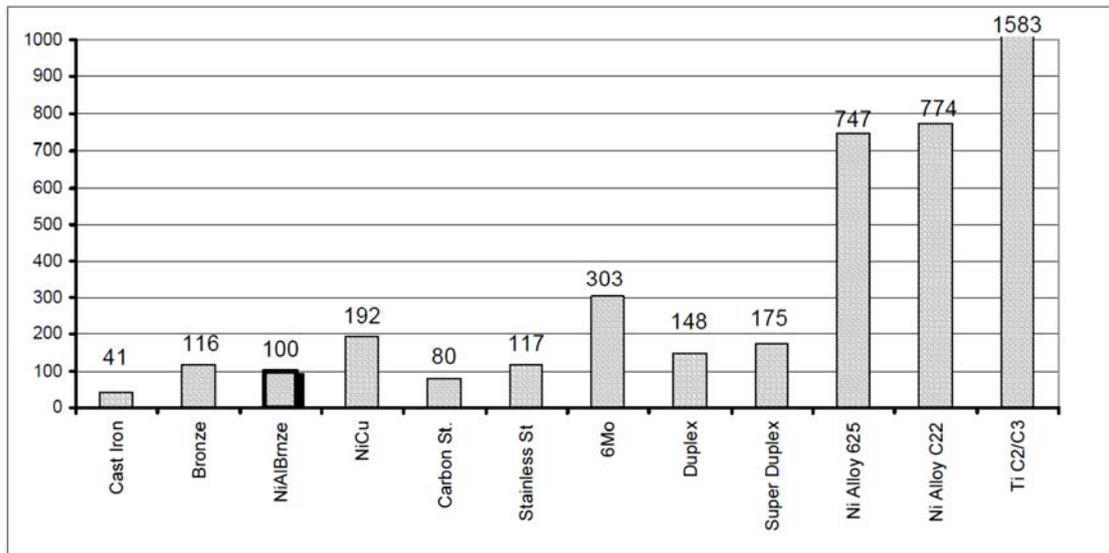


Figura 26. Coste relativo de las aleaciones de uso marino por unidad de volumen [145]

En el estudio de Strang [145], los precios por kilogramo se ajustan por la relevancia de la densidad del material para asegurar que se emplea el mismo volumen en cada caso. El autor advierte que por dedicarse al sector de las válvulas de empleo en medio marino y que las válvulas se emplean como patrones con secciones de paredes mínimas, su tabla es útil en los contextos que se ajustan a este tipo de realidad, pero podría no serlo en diseños con detalles diferentes. De igual manera los datos no toman en cuenta las economías de escala, que se corresponden con grandes cantidades en los materiales de mayor empleo.

En estos casos, la densidad de los bronce ordinarios es mayor que la de los NAB, eso los hacen más costosos, aunque los precios por kilogramo del material sean similares. No se han tomado en consideración los costos de las operaciones de mecanizado, los cuales aumentarían los costos de las aleaciones 6Mo, dúplex, superdúplex y diversas aleaciones de níquel en relación con los NAB. Los NAB son claramente competitivos en costes, particularmente si se tiene en consideración el coste del aseguramiento de la calidad. De igual manera, los MAB son competitivos en precio básicamente por su menor porcentaje de níquel, reduciendo su coste de fabricación, pero además por tener una fácil soldabilidad, lo que lo hace ser un material para tener en cuenta a la hora de fabricar hélices navales.

A continuación, en el apartado 2.7, dado el impacto que tienen el NAB y MAB en su aplicación de hélices navales mediante moldeo, se incluye información relevante en cuanto al fundamento ingenieril y manufactura de hélices utilizadas en la industria naval y comercio marítimo.

2.7. Hélices navales

2.7.1 Introducción

A principios del siglo XIX, el ingeniero checo Josef Ressel inventó lo que hoy se conoce como hélice [146] Su objetivo era el de transmitir, por medio de las palas, la energía cinética que esas generan. La primera vez que utilizó la hélice como medio de propulsión fue en el curso del río Krka en Carniola. Años más tarde, en 1821, introdujo su invento en la ruta que comunicaba el puerto de Trieste con Venecia, servido por un vapor de ruedas, que era ineficiente. Pero no fue hasta el 28 de noviembre de 1826 que Josef pidió la patente austríaca. En 1829 modificó el Civetta, un barco a vapor, el cual zarpó este mismo año. Llevaba una hélice montada movida por una máquina de vapor. El buque llegó hasta los seis nudos, pero la prueba se truncó, ya que la máquina de vapor se rompió.

Las autoridades prohibieron futuros experimentos, y, tras muchos intentos, en el año 1843, Marc I. Brunel diseñó el buque Great Britain, el primer barco basado en el nuevo invento que revolucionó la época náutica de ese momento: la hélice [147]. La hélice usada en este buque se debe al ingeniero sueco John Ericcson. Esta hélice naval (patentada en 1836), basada en el concepto de J. Ressel, pero perfeccionada, pretendía reemplazar la rueda de paletas que se utilizaba entonces. Ericcson hizo que la armada británica se interesara en este nuevo invento [148]. Al cabo de poco tiempo se trasladó a los Estados Unidos de América, cuya marina de guerra aplicó la hélice a la mayoría de sus nuevos barcos. De esta forma, todas las embarcaciones mercantes del mundo empezaron a usarla y se empezó a avanzar en el desarrollo de la técnica náutica y de la navegación.

A lo largo del siglo XIX, la hélice fue evolucionando de forma progresiva, incorporando desarrollos realizados en el campo aeronáutico. En esos últimos años, se incorporaron los ordenadores en las tareas de diseño, cosa que permitió utilizar modelos matemáticos cada vez más complejos para realizar el diseño de las hélices navales.

A mediados del siglo XX se realizaron extensos trabajos de investigación, cuya finalidad era poder explicar de forma más precisa los fenómenos de interacción entre la hélice y el flujo que se desarrolla en la popa del buque. Este conocimiento ha permitido conseguir mejoras significativas en el comportamiento de la hélice en cavitación y, en consecuencia, en la reducción de los niveles de ruidos y vibraciones a bordo.

La hélice puede recibir muchas definiciones, sirva de ejemplo las que a continuación se incluyen en la R.A.E. [149]:

- “Elemento formado por una serie de dispositivos que se denominan palas o álabes, dispuestos de forma concéntrica sobre un eje y que giran alrededor de éste en un mismo plano. Gracias a sus álabes pueden transmitir su energía cinética, creada al girar los álabes, a un fluido de manera que se crea una fuerza de tracción”.
- “Propulsor que accionado mecánicamente produce una fuerza o empuje a lo largo del eje de rotación cuando gira en un fluido líquido o de gas”.

- “Conjunto de aletas helicoidales que giran alrededor de un eje y empujan el fluido ambiente produciendo en él una fuerza de reacción que se utiliza para la propulsión de buques”.
- “Elemento que transforma la energía mecánica que se genera en el motor en fuerza impulsora”.
- “Elemento físico que se instala o se conecta en el eje del motor. El motor se encargará de hacer girar el elemento a las revoluciones necesarias por minuto para ejercer la fuerza de presión del agua. Estas revoluciones dependerán del modelo y de la capacidad del motor”.

Las hélices y todos sus dispositivos se usan para muchas aplicaciones, pasando por un simple sistema de refrigeración, hasta la generación de electricidad o la propulsión de medios de transporte, como el propio buque.

La utilización de la hélice es muy amplia y su denominación y aplicación es muy variada, como sus palas, que han adquirido diferentes formas según el propósito que tengan. Ha quedado demostrado que mientras más grande sean, mejor trabajará, pero la mayoría de las veces el problema reside en encontrar un equilibrio entre el tamaño de la hélice y la capacidad del motor para hacerla girar. El tamaño de la hélice está condicionado por dos factores: su diámetro total y el peso de las palas (inclinación de las palas y capacidad de impulsar agua). Un diámetro pequeño está asociado a un motor de pequeña potencia.

La hélice perfecta debería pesar lo mínimo, ser lo más rígida posible, no verse alterada por el entorno marino y que se pueda reparar con facilidad. Por todo esto, un buen material de construcción sería el titano, ya que se pasiva con gran facilidad manteniendo dicha capa protectora incluso en ambiente marino, liviano y muy tenaz. Pero como desventajas encontramos su elevado precio y su dificultad para trabajarlo y repararlo.

A pesar de las muchas hélices que existen, las dos más importantes son las que tienen entre dos y cuatro palas, utilizadas principalmente por motores intraborda con ejes. Los motores fueraborda utilizan hélices entre tres y seis palas.

El funcionamiento de la hélice se debe al diferente flujo que se produce entre las caras activa y pasiva, debido a la forma de las secciones de la pala y a su ángulo de ataque (paso de la hélice). Este diferente flujo provoca un empuje, por las diferencias de presión que aparecen, de manera similar a como ocurre en las alas de un avión. El resultado es que cada pala produce un empuje en la dirección del avance del barco, gracias al movimiento rotatorio del conjunto.

La Figura 27 muestra las partes principales de una hélice naval.

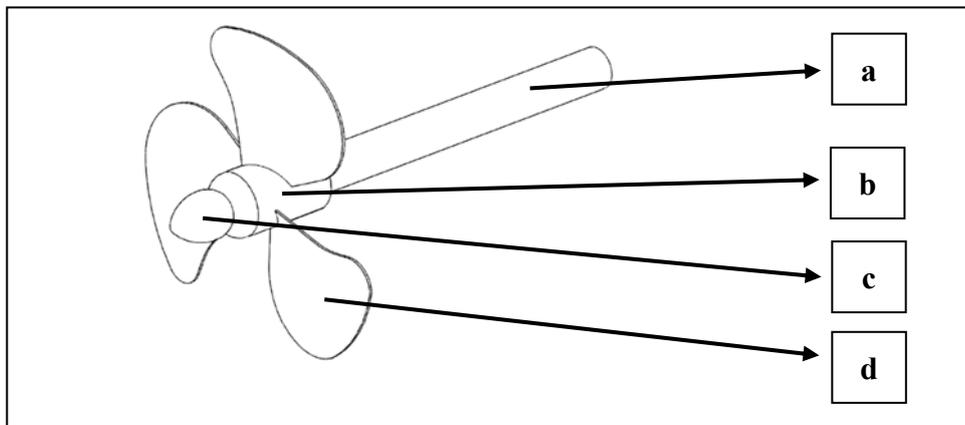


Figura 27. Partes de una hélice naval (elaboración propia)

Las partes de la hélice son las que se enumeran a continuación:

- Eje (detalle a): barra donde se monta la hélice y que la hace girar.
- Núcleo (detalle b): cuerpo central donde se afirman el eje a las palas.
- Capacete (detalle c): pieza en forma de capuchón que protege el agujero para que no entre agua.
- Pala (detalle d): piezas que salen del núcleo. Produce empuje de la embarcación mediante el giro.

Las principales características de la hélice se enumeran a continuación:

- Paso: avance cuando da una vuelta completa.
- Retroceso: diferencia entre el avance hipotético y el avance real.

- Diámetro: circunferencia circunscrita a los extremos de las palas.
- Sentido de giro: dextrógiras (paso a la derecha mirando desde proa) o levógiras (paso a la izquierda).

Cada barco lleva una hélice diseñada exclusivamente acorde a sus características [150]. El diseño de la hélice más adecuada para cada buque implica, como todos los aspectos de la hidrodinámica relacionados con el proyecto, una solución de compromiso para hacer frente a las diversas necesidades, muchas de ellas contrapuestas. Sin embargo, existen unos objetivos claros que deben ser cubiertos:

- a) La hélice debe proporcionar un empuje suficiente para propulsar al buque a la velocidad deseada, con un rendimiento lo mayor posible, es decir que la potencia absorbida por ella sea la mínima que pueda alcanzarse. Esto conduce a una menor potencia instalada y, por tanto, un menor consumo de combustible.
- b) No deben presentarse fenómenos de cavitación, o, al menos, han de estar reducidos a límites admisibles.
- c) La resistencia mecánica o estructural de la hélice ha de ser la adecuada para permitirle funcionar sujeta a los esfuerzos desarrollados en sus palas sin riesgo de roturas o deformaciones.
- d) No deben presentarse vibraciones inducidas por la hélice, debido a una inadecuada posición de la hélice en el codaste con respecto al casco y al timón.

La Figura 28 muestra el despiece de casco (detalle a), codaste (detalle b), timón (detalle c) y hélice (detalle d).



Figura 28. Despiece casco, codaste, timón y hélice. Foto realizada in-situ en el Astillero de Peniche, Portugal (15-11-2013)

A continuación, se incluye una clasificación del tipo de hélices existentes en función del número de palas que las configuran.

2.7.2 Tipos de hélices según el número de palas

Una hélice de una pala sería lo más deseable si pudiera tolerar la vibración. De esta forma, para obtener un nivel aceptable de equilibrio con mucha menos vibración, lo mejor es utilizar una hélice de dos palas. Al añadirse palas, el rendimiento disminuye, pero también el nivel de vibraciones. La mayoría de las hélices están compuestas por tres palas formando un compromiso entre vibración, tamaño adecuado, rendimiento y coste. La diferencia de rendimiento entre una hélice de dos o tres palas se considera menos significativa que la diferencia de vibraciones.

El argumento tradicional se basa en que las hélices de cuatro o más palas son para barcos más lentos, y las de tres o menos palas son las más adecuadas para barcos más rápidos. A pesar de esto, hay otros factores, como el consumo de carburante, el rendimiento y la aceleración en la arrancada que se deben tener en cuenta a la hora de

escoger una hélice. Generalmente, en náutica de recreo y motores pequeños de hasta pocos cientos de caballos de fuerza, se utilizan hélices de tres palas. Los grandes buques mercantes suelen utilizar hélices de cuatro palas, llegando a grandes velocidades de crucero variando el paso de hélice [151].

Pasar de tres a cuatro palas significa aumentar la superficie de palas en contacto con el agua y, por lo tanto, aumentar la capacidad de desplazamiento de agua y el empuje del motor. Para que el motor trabaje de forma más eficiente con más palas, éstas deberán tener menor ángulo de ataque (paso de la hélice). Es decir, para un mismo motor, una hélice de cuatro palas debería tener un paso menor para permitir que el motor pueda trabajar a las mismas revoluciones que con una hélice de tres palas. Las mejoras al utilizar una hélice de cuatro palas darán:

- Mayor aceleración.
- Mejor tiempo de planeo.
- Mejor control del buque en bajas y medias velocidades.
- Ganancia en la eficiencia del combustible (en muchas ocasiones).
- Mejor capacidad de arrastre para grandes cargas.
- Capacidad para navegar en mala mar y disminuir los fenómenos de ventilación y de cavitación.

Todo esto ocurre a pesar de que en teoría se disminuye el rendimiento de la hélice al aumentar el número de palas. A continuación, se incluye una clasificación de hélices en función del número de palas:

- Hélices monopalas

Hélices de una pala. Para compensar el efecto de la ausencia de la masa que le falta a la pala, se suele fabricar con una masa pequeña colocada en la raíz de la pala. Tiene su mejor aplicación en modelos de velocidad pura.

- Hélices bipalas

Hélices de dos palas. Suelen ser las de uso más extendido en veleros por su sencillez de uso y fabricación. No presenta notable resistencia al avance.

- Hélices tripalas

Hélices de tres palas colocadas a 120° entre sí. Confieren a los modelos un sonido y aspecto realísticos, por lo que son muy utilizadas en el mundo de las maquetas.

- Hélices de más de tres palas

Existen hélices de cuatro, cinco y más palas, pero su uso no está muy extendido en las embarcaciones de recreo debido a la poca variedad que tienen de tamaño y aplicaciones. Su uso queda reducido prácticamente al uso de las maquetas o en grandes buques mercantes.

La Figura 29 se muestran los diferentes tipos de hélice en función del número de palas que la constituya.



Figura 29. Tipos de hélices según el número de palas (obtenidas de buscador Google)

A continuación, en el siguiente apartado, se incluyen los tipos de hélices según su forma y material de construcción.

2.7.3 Tipos de hélices según su forma y material de construcción

Las formas y el material que se usan en la construcción de las hélices son tan variables como tipos de embarcación en las cuales se las va a utilizar. Pero se pueden distinguir dos tipos de hélices en función de su construcción: modulares y moldeadas.

A continuación, se incluye una clasificación del tipo de hélices existentes en función de su forma y material del que están fabricadas:

- Modulares

Hélices utilizadas en barcos de gran porte. Su construcción se basa en el ensamblado de grandes piezas de material, normalmente acero y que, en conjunto, forman la propela totalmente armada.

- Moldeadas

Hélices utilizadas en barcos de eslora máxima no superior a 200 pies (60 metros aproximadamente). Son de una sola pieza de fundición montada sobre un mango elástico sobre el eje de la misma. Por norma general es de goma o de material similar y sirve para amortiguar los golpes que pueda recibir la hélice estando en funcionamiento.

Actualmente se construyen hélices íntegramente de materiales poliméricos basados en la estructura del nylon, ofreciendo varias ventajas, como poco peso, gran resistencia y bajo precio, especialmente para el sector aeronáutico [152].

Los materiales de las hélices para el sector naval pueden ser: aluminio, bronce, acero inoxidable, y otras de menor uso fabricadas en acero al carbono y materiales compuestos [153,154]. A continuación, se establece un breve detalle de cada una de estas hélices:

- Aluminio

Las hélices de aluminio son las más utilizadas por los motores de uso general. Como ventajas encontramos su bajo coste y su facilidad en romperse en caso de colisión con algún elemento duro sumergido. De esta forma protege los dispositivos más delicados del motor. Por el contrario, el aluminio es un material muy quebradizo y con el tiempo su superficie se vuelve porosa y frágil perdiendo ductilidad.

- Bronce

Las hélices de bronce tienen una gran resistencia al deterioro que causa el agua en los materiales metálicos que componen los dispositivos de propulsión, sobre todo aquellos

que actúan en medios con una salinidad muy alta, como el agua marina. De cierta manera absorben los golpes, ya que permiten algún grado de deformación.

- Acero inoxidable

Las hélices de acero inoxidable son las preferidas por los navegantes, pero no las más recomendadas. Su extrema dureza le preserva de roturas y deformaciones a la hora de colisiones, pero el esfuerzo que no es absorbido es transmitido de forma peligrosa a los elementos de transmisión.

- Acero al carbono

Este tipo de hélices están construidas íntegramente con acero al carbono de baja dureza. Esta aleación permite absorber más y mejor los golpes, ya que presentan un cierto grado de ductilidad que permite a las palas que se deformen sin romperse. Como ventaja también encontramos su nula resistencia a la corrosión y su bajo peso. Por lo que refiere el precio, se encontraría por encima de las hélices de aluminio, pero por debajo de las hélices de acero inoxidable.

- Materiales compuestos

Las hélices de varios materiales tienen un coste y un peso bajo, pero en caso de que tenga algún defecto, ésta no se podrá reparar. Dado que los materiales compuestos usados en la construcción naval combinan resinas con fibras de refuerzo, las propiedades del material resultante combinarán de alguna manera las propiedades de cada uno de estos dos componentes. Las hélices de fibra de carbono son utilizadas en equipos de alto rendimiento. Reúnen las mejores ventajas de cada tipo de material usado en la construcción de las hélices. Su única desventaja es su elevado precio.

La Figura 30 muestra los principales tipos de hélice en función de su material base de fabricación.

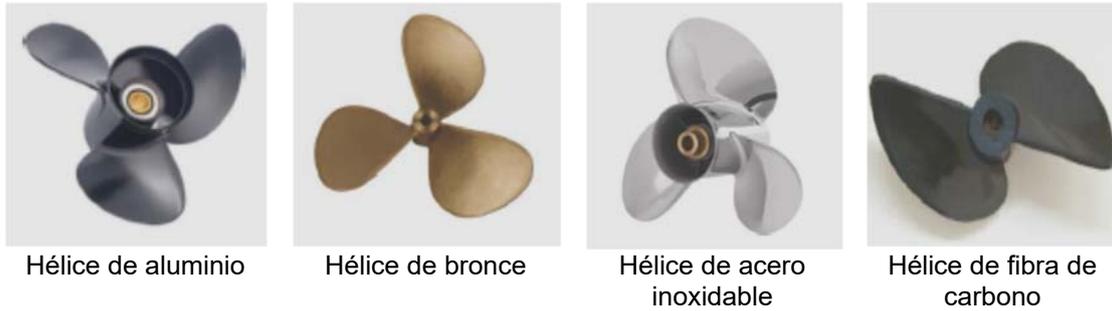


Figura 30. Principales tipos de hélices según el material del que se compone (obtenidas de buscador Google)

A continuación, en la Tabla 6, se compara cada hélice en función de su peso, flexibilidad, reparabilidad y coste.

Tabla 6. Comparación de hélices según su material (elaboración propia)

Material	Peso	Flexibilidad	Reparabilidad	Coste relativo
Aluminio	Medio	Pequeña	Fácil	Medio
Bronce	Alto	Baja	Fácil	Alto
Acero inoxidable	Alto	Baja	Difícil	Alto
Materiales compuestos	Bajo	Media	No es posible	Bajo

A continuación, se incluye información acerca del proceso de fabricación de hélices navales.

2.7.4 Fabricación de hélices navales

La gran mayoría de las hélices navales son fabricadas mediante procesos de fundición. En este proceso, el metal fundido fluye por gravedad u otra fuerza dentro de un molde donde se solidifica y toma la forma de la cavidad del molde. El término fundición se aplica también a la parte resultante de este proceso. Es uno de los más antiguos

procesos de fabricación que se remonta a hace más de seis mil años. El principio de la fundición es simple: se funde el propio metal o aleación, se vacía en un molde y se deja enfriar. Por lo que para llevar a cabo un proceso de fundición se requiere del metal líquido y el molde en que se depositará el metal. Hay muchos tipos de fundición y la más empleada en la obtención de hélices en la fundición en verde.

La Figura 31 incluye las principales etapas de proceso de fundición en verde.

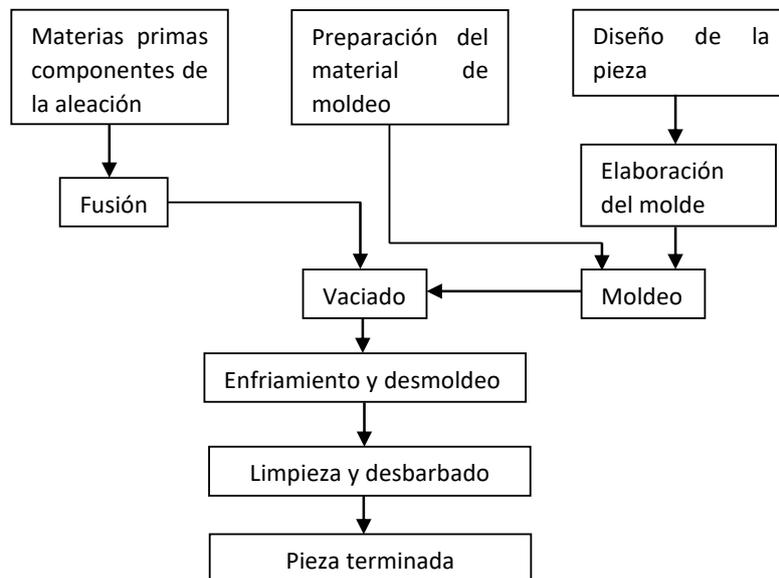


Figura 31. Etapas principales del proceso de fundición (elaboración propia)

El método tradicional de fabricación de hélices navales es el moldeo en arena. La fundición en arena es el proceso de fundición más importante y es el método más empleado y económico; puede ser utilizado para casi cualquier metal o aleación sin importar mayormente las dimensiones de las piezas. No se emplea en el caso de piezas muy grandes o de geometrías complejas, ni cuando se requiera de buenos acabados superficiales o tolerancias reducidas.

Para describir las características básicas del molde, se usará el proceso de moldeo en verde utilizando un molde de fundición en arena de sílice (SiO_2) mezclada con otros materiales. Esta arena debe tener buenas propiedades refractarias, expresadas como la capacidad de resistir altas temperaturas sin fundirse o degradarse. Otras

características importantes son el: tamaño de grano, la distribución de tamaños de grano en la mezcla y la forma de los granos. Los granos pequeños proporcionan mejor acabado superficial en la fundición [155].

Las arenas de fundición suponen una importante fuente de valor material por su alto contenido en sílice y sus propiedades físicas uniformes, cualidades que las hacen susceptibles de ser empleadas como materia prima secundaria en diversos sectores, tras la aplicación de un tratamiento avanzado de limpieza. Las arenas pueden someterse a un pretratamiento mecánico capaz de eliminar las impurezas y asegurar la calidad de acuerdo a los requisitos exigibles para cada aplicación en concreto pudiendo reutilizarse así para la confección de nuevos moldes y machos de fundición, así como poder reutilizarlos para sectores como, por ejemplo, el de la construcción.

La Figura 32 muestra un molde típico de una fundición en arena de una hélice naval. El molde consiste en dos partes: la semicajas superior e inferior; las dos mitades están separadas por el plano de separación.

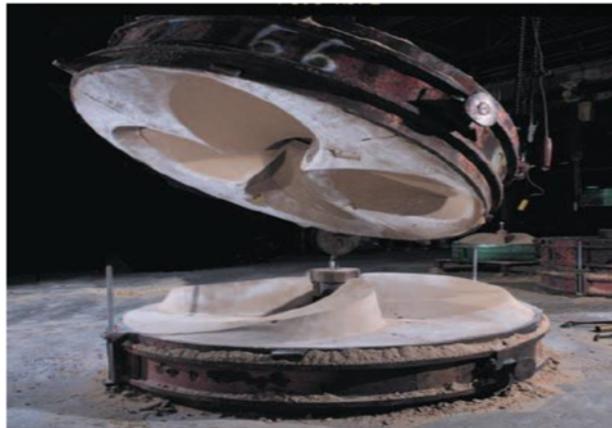


Figura 32. Molde en arena para la fabricación de una hélice naval [156]

Como ya ha sido mencionado, en el proceso de fundición se calienta primero el metal o aleación a una temperatura lo suficientemente alta para transformarlo completamente al estado líquido, después se vierte directamente en la cavidad del molde. La Figura 33 muestra, a modo de ejemplo, el vaciado del material fundido en el molde.



Figura 33. Vaciado del metal líquido en un molde de arena en la empresa noruega Oshaug Metall AS. [157]

En un molde abierto, el metal líquido se vacía simplemente hasta llenar la cavidad, mientras que, en un molde cerrado, una vía de paso llamada sistema de vaciado o colada permite el flujo del material fundido desde fuera del molde hasta la cavidad.

Tan pronto como el material fundido en el molde empieza a enfriarse, y conforme desciende la temperatura lo suficiente, empieza la solidificación que involucra un cambio de fase del metal. Se requiere tiempo para completar este cambio de fase, porque es necesario disipar una considerable cantidad de calor. Durante este proceso, el metal adopta la forma de la cavidad del molde y se establecen muchas de las propiedades y características de la fundición.

La etapa de enfriamiento y solidificación es crítica en todo el proceso de fabricación de hélices navales, ya que un enfriamiento excesivamente rápido puede provocar tensiones mecánicas en la pieza, e incluso la aparición de grietas mientras que, si es demasiado lento, disminuye la productividad. El desmoldeo implica la destrucción del molde y la extracción de la pieza final. Una vez se obtenga la pieza final fuera del molde, en este caso la hélice naval, puede ser maquinada o experimentar algún tipo de tratamiento térmico que garantice las propiedades requeridas por el fabricante y/o usuario final.

Por último, la necesidad de en ocasiones de obtener hélices navales de geometría compleja involucra la producción de componentes que solo serán modificados, en su geometría y dimensiones, mediante procesos con arranque de viruta.

A continuación, en el siguiente apartado, se hace mención a los principales defectos que sufren en general las hélices navales en operación.

2.7.5 Defectología encontrada en hélices navales

Es importante destacar que un mal estado de las palas por causa de averías, contaminación, corrosión o erosión reduce la eficiencia de la hélice. El grado en el cual se encuentre el estado de la superficie de las palas influye en la velocidad y la carga de la hélice; una hélice muy cargada es más sensible al estado de la superficie.

La eficiencia de una hélice depende mucho de la rugosidad de la superficie y de los posibles daños de las partes exteriores de las palas, en particular en el borde de ataque, donde la rugosidad provoca cavitación precoz. La cavitación erosiona el material de las palas y aumenta la rugosidad de su superficie [158]. En las hélices más grandes, la rugosidad puede dar lugar a un aumento del consumo de combustible al cabo de un año de servicio [159].

La Figura 34 muestra la zona de la hélice naval que más daño sufre.

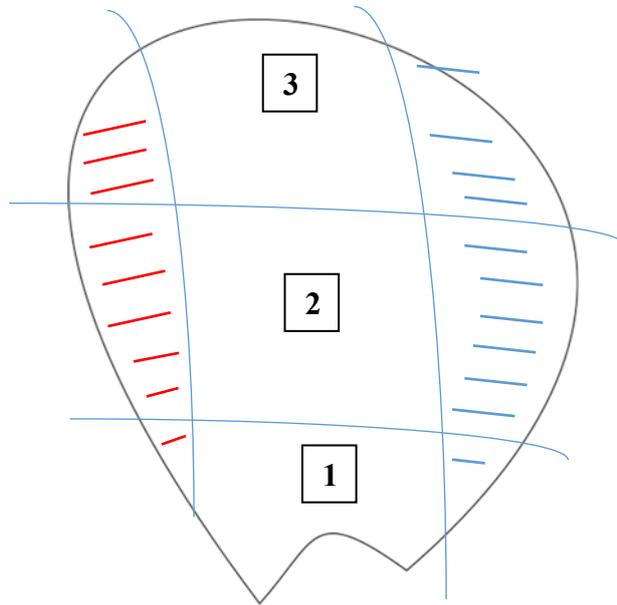


Figura 34. Zonas de la hélice naval que sufre daños. Borde de ataque (área rayas azules), borde de salida (área rayas rojas), zona próxima al núcleo (zona 1), zona interior de la hélice (zona 2) y zona externa de la hélice (zona 3) (elaboración propia)

La hélice naval, a la vista de la figura anterior, puede dividirse en varias zonas y áreas. La zona 1 próxima al núcleo, la zona 2 como la zona interna de la hélice y, la zona 3 como la zona exterior de la hélice. El borde de ataque, que se engloba en la zona 2 y zona 3 (zona rallada en color azul), es la que más daño sufre debido a que es la parte de la hélice que más expuesta se encuentra al contacto con el agua a gran velocidad. Por su lado, el borde de salida englobado en las mismas zonas 2 y 3 (zona rallada en color rojo), sufre menor daño a consecuencia del contacto con el agua. La zona interior de la pala alejada de ambos bordes apenas sufre daño superficial, por lo que es una parte de la hélice que no requiere reparación o mantenimiento, tan solo tener en cuenta la menos golpes o hendiduras provocadas por solidos que se encuentren en al agua. Estos daños que pueden encontrarse en las palas pueden suponer, en ocasiones, tener la necesidad de realizar operaciones de soldadura y mecanizado posteriores enmarcadas en la fase de reparación y mantenimiento.

Los efectos de la incrustación de malezas y moluscos sobre la eficiencia de la hélice son mucho más importantes que la rugosidad. Su magnitud depende de que los restos de vegetación permanezcan incrustados en la hélice durante el funcionamiento; si hay cavitación, generalmente se expulsan las incrustaciones de las partes exteriores más importantes [160].

En ocasiones, es necesario soldar piezas del propio material aleado sobre la propia hélice, por ejemplo, para eliminar una porción de hélice marina, dado que, si no se desoxida adecuadamente la estructura de colada, ésta presenta muchos defectos. En estos casos, si el porcentaje de defectos excede lo permitido por la normativa reguladora que aplique la empresa productora de la aleación, se corta la zona correspondiente y se suelda nuevo material metálico, o incluso se deshecha al completo y se vuelve a fundir una nueva hélice, lo que supone un incremento de coste alto.

La cavitación es el principal fenómeno que afecta a las hélices. El daño por cavitación es una forma especial de corrosión-erosión debido a la formación y al colapso de burbujas de vapor en un líquido cerca de una superficie metálica. La cavitación, puede estropear una hélice mellando sus bordes de ataque, doblando las palas o atacando por picadura su superficie. Un daño por cavitación tiene un aspecto semejante a picaduras por corrosión, pero las zonas dañadas son más compactas y la superficie es más irregular en el caso de la cavitación [161].

El daño por cavitación se atribuye parcialmente a efectos de desgaste mecánico. La corrosión interviene cuando el colapso de la burbuja destruye la película protectora con los pasos siguientes:

1. Se forma una burbuja de cavitación sobre la película protectora.
2. El colapso de la burbuja causa la destrucción local de la película.
3. La superficie no protegida del metal está expuesta al medio corrosivo y se forma una nueva película por medio de una reacción de corrosión.
4. Se forma una nueva burbuja en el mismo lugar, debido al aumento de poder nucleante de la superficie irregular.
5. El colapso de la nueva burbuja destruye otra vez la película.

6. La película se forma de nuevo y el proceso se repite indefinidamente hasta formar huecos bastante profundos.

La Figura 35 muestra una hélice naval sometida al deterioro por cavitación.

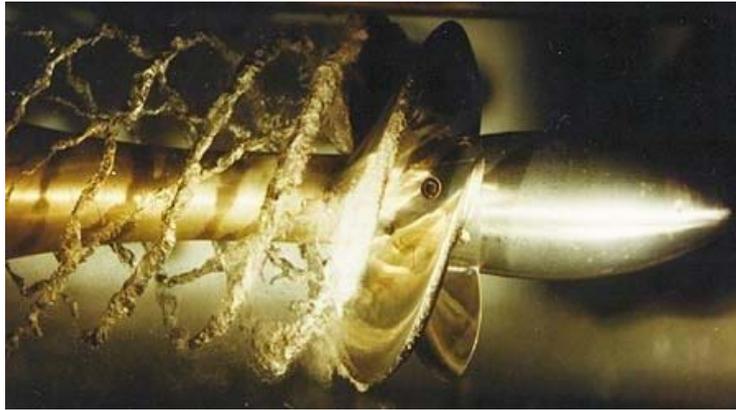


Figura 35. Hélice naval sometida al deterioro por cavitación [161]

El mecanismo anterior también funciona sin la presencia de una película protectora, ya que la implosión de la burbuja ya es suficiente para deformar el metal plásticamente y arrancarle pedazos de material.

Es posible prevenir el daño por cavitación con los siguientes métodos de prevención [162]:

- Modificar el diseño para minimizar las diferencias de presión hidráulica en el flujo de medio corrosivo.
- Seleccionar materiales con mayor resistencia a la cavitación y corrosión.
- Dar un acabado de pulido a la superficie sujeta a efectos de cavitación, ya que es más difícil nucleares burbujas sobre una superficie muy plana.
- Recubrimiento con polímeros que absorben las energías de choque.

En muchas ocasiones, es muy difícil eliminar completamente el efecto de cavitación, pero es necesario reducirlo tanto como sea posible. La única fase en la vida de un buque en donde se puede minimizar el efecto de la cavitación-corrosión es en el diseño de la hélice, por lo que el número de palas con el que cuentan las hélices es sumamente

importante. Como anécdota reseñable, durante la Batalla del Atlántico [163], los submarinos alemanes fueron una pesadilla para los convoyes americanos por sus ataques sorpresa, imposibles de predecir, principalmente al principio de la batalla. Sin embargo, el bajo número de palas de los submarinos alemanes forzaban al propulsor a trabajar a una mayor velocidad de giro y, por tanto, a sobre cargar las palas y producir cavitación. Cuando esas burbujas reventaban bajo el agua, producían un ligero sonido que podía ser detectado por los buques y localizar al submarino. Gracias a eso, los aliados pudieron devolver el golpe y destruir algunos de esos submarinos. Cuando el ejército alemán se dio cuenta de que la razón por la que los aliados podían encontrar sus submarinos era la cavitación, desarrollaron nuevos propulsores con un mayor número de palas para poder disminuir la carga de cada pala.

A continuación, en el apartado siguiente, se incluye información del tipo de inspección, mantenimiento y reparación de hélices navales.

2.7.6 Inspección, mantenimiento y reparación de hélices navales

La hélice, como cualquier otra parte del barco, bajo el agua se ve sometida a todos los ataques, oxidaciones y adherencias del mar. Es la pieza “clave” en la propulsión de los barcos, al menos en los barcos a motor, y por ello merece una especial atención desde el punto de vista de inspección y mantenimiento.

En desplazamientos a motor, la hélice representa el elemento que permite transformar la energía mecánica del motor en propulsión, que es lo que finalmente interesa. Tener una hélice en mal estado es un desastre. Si está desequilibrada producirá vibraciones y acabará por estropear el eje de transmisión. Si está doblada o golpeada peor aún, ya que además de quedar desequilibrada, producirá enormes rozamientos hidrodinámicos que se traducirán en bajos rendimientos.

Por ello, la inspección visual sirve para analizar defectología sobre la superficie de las hélices y determinar el grado de reparación que necesiten. En su caso, para poder analizar si la estructura interna ha sufrido daños, es necesario llevar a cabo ensayos no

destructivos sobre la aleación (termografía, ultrasonidos, partículas magnéticas, etc.) [164], con el objetivo de prevenir daños en operación que supongan una parada del movimiento de la propia hélice, y, por consiguiente, la parada de los motores de propulsión de los que disponga el barco.

El mantenimiento y la limpieza de las palas de la hélice pueden aportar beneficios importantes con relativamente poco esfuerzo. La superficie de la hélice es muy pequeña en comparación con el casco, y se consiguen ahorros proporcionalmente mayores (mejor dicho, se pueden evitar más pérdidas) por persona-hora de esfuerzo con un buen mantenimiento de las palas de la hélice.

Las hélices más grandes requieren un acondicionamiento y pulido periódicos de la superficie, en particular si la cavitación, la corrosión o las averías son considerables. Este trabajo se debe hacer con cuidado y se debe confiar a un personal capacitado, para evitar mayores daños.

Por lo que respecta a los procesos de reparación de hélices navales, tal y como se ha comentado con anterioridad, los procesos térmicos llevados a cabo sobre los materiales objeto de estudio de esta Tesis Doctoral, intentan simular los procesos de soldaduras que pudieran realizarse sobre las propias hélices tanto para operaciones de reparación como de mantenimiento.

Si se observa visualmente la superficie de un lingote de colada de una aleación metálica, se ven diversas regiones formadas por los distintos ciclos térmicos que han experimentado cada una de ellas. La estructura más externa es la que más rápidamente se enfría, formando una fina capa granular homogénea. La estructura más interna estará formada también por granos homogéneos, pero de un tamaño mayor, puesto que, al solidificar más lento, éstos disponen de más tiempo para crecer. En la zona intermedia del tocho, los granos crecen de manera columnar, formando dendritas que separan los granos homogéneos más grandes del interior, de los más pequeños de la capa exterior. Por lo tanto, el temple aplicado en el laboratorio simularía el enfriamiento brusco de la región externa de la aleación, que se encuentra en contacto con las paredes del molde. Por su lado, los revenidos reproducirían los efectos que se dan en las zonas más intermedias de la superficie de la aleación, así como los procesos de soldadura propios

necesarios que puedan llevarse a cabo posteriormente sobre la pieza ya fundida y el efecto del calentamiento o recocido de alivio de tensiones [165].

En cuanto a la simulación del proceso de soldadura, sabiendo que la velocidad de disipación del calor en las aleaciones de bronce es muy elevada, se estima que la variación de temperaturas entre dos puntos cercanos no es muy acusada; por esta razón en esta Tesis Doctoral se escogieron temperaturas de temple y revenido diferentes, 850°C y 600°C respectivamente, procurando simular diversas microestructuras dadas en la zona afectada por el calor (ZAC), a distintas distancias del cordón de soldadura (CS). Mayor detalle del tipo y proceso de soldadura aplicado sobre las aleaciones NAB y MAB objeto de estudio en esta Tesis Doctoral se explica en el Capítulo 3.

Es importante señalar que la presencia de óxidos ricos en Cu y Al en la superficie de la aleación son vitales para la sobresaliente resistencia a la corrosión, pero pueden impedir la correcta soldadura, tanto en el metal sólido como cuando se están formando en el baño del metal fundido. Si estos óxidos quedan atrapados en la soldadura, la pieza queda inevitablemente afectada. Una limpieza previa al metal base, a la propia zona de soldadura, así como la selección correcta del proceso de soldadura ayudan a evitar este inconveniente.

Al igual que como todos los metales que son soldados, los bronce al aluminio sufren cambios metalúrgicos, por lo tanto, la zona soldada (CS) como la zona afectada por el calor (ZAC) varían con respecto a la zona del metal base (MB). Esta variación en estructura y propiedades puede tener un efecto potencialmente perjudicial sobre la resistencia a la corrosión. Dependiendo de la severidad de las condiciones de servicio, puede ser recomendable hacer un postratamiento de alivio de tensiones o un tratamiento térmico completo para restaurar las propiedades y homogenizar la estructura, asegurando a su vez el alivio de eventuales tensiones residuales internas retenidas después de la soldadura que, al no removerlas, podrían ocasionar el inicio de corrosión por fatiga. El tratamiento térmico necesario para desarrollar una óptima resistencia a la corrosión dependerá de la aleación, la sección, el espesor y las propiedades requeridas y, por consiguiente, se determina generalmente por la experiencia.

Existen una gran variedad de procesos de soldadura, donde la base de la fuente de calor es el arco eléctrico, considerándose cinco grandes grupos de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 4063:2011 y que se enumeran a continuación:

1. Soldadura por arco con protección gaseosa con electrodo de aporte (conocida como MIG, *Metal Inert Gas*, MAG, *Metal Active Gas* ó GMAW, *Gas Metal Arc Welding*).
2. Soldadura por arco sin protección gaseosa con electrodo de aporte (conocida como SMAW, *Shielded Metal Arc Welding*, o MMA, *Manual Metal Arc Welding*).
3. Soldeo por arco con protección gaseosa con electrodo no consumible de tungsteno (conocida como GTAW, *Gas Tungsten Arc Welding* o TIG, *Tungsten Inert Gas*).
4. Soldadura por arco sumergido (conocida como SAW, *Submerged Arc Welding*).
5. Soldadura por arco plasma (conocida como PAW, *Plasma Arc Welding*).

La soldadura por arco con y sin protección gaseosa se usan ocasionalmente para actividades de mantenimiento y reparación. En ambas se requiere flujos altos de calor que atrapen residuos que puedan impedir la producción de una soldadura satisfactoria. Por estas razones se recomienda que, para obtener los mejores resultados, debe emplearse la soldadura por arco con protección de gas, donde el área de soldadura es protegida contra una oxidación significativa mediante una atmósfera de gas inerte, y donde la acción del arco dispersa eficazmente todo óxido que pueda estar presente.

La soldadura por arco sin protección gaseosa con electrodo de aporte, SMAW, conlleva una corriente eléctrica (continua o alterna) mediante la cual se forma un arco eléctrico entre el metal a soldar y el electrodo utilizado, produciendo la fusión de éste y su depósito sobre la unión soldada.

La soldadura por arco con protección gaseosa con electrodo no consumible de wolframio, GTAW, es un proceso de soldadura donde se utiliza un arco entre el electrodo y el baño de fusión y un gas de protección. El electrodo no consumible de tungsteno

crea un arco y transfiere el calor al material base. habitualmente a esta soldadura también se la denomina soldadura TIG.

La soldadura por arco sumergido, SAW, es un proceso de soldadura con arco eléctrico en el cual este arco y el baño de fusión están encubiertos, o sumergidos, por un polvo granulado. En este tipo de soldadura no se ve quemarse el arco de soldadura entre el electrodo y la pieza.

La soldadura por arco plasma, PAW, es un proceso de soldadura similar al GTWA o soldadura TIG. Sin embargo, tanto la densidad energética como las temperaturas son en este proceso mucho más elevadas. La mayor ventaja del proceso PAW es que su zona de impacto es dos o tres veces inferior en comparación a la soldadura GTWA o TIG.

En el presente trabajo de Tesis Doctoral, para la unión de las probetas de ambas aleaciones, se ha utilizado el proceso de soldadura con protección gaseosa, y más en concreto el proceso TIG manual, debido principalmente a las dimensiones de dichas probetas, descartando una semi-automatización o automatización del proceso. El proceso TIG se caracteriza por el empleo de un electrodo de wolframio. El gas protector impide el contacto entre el oxígeno de la atmósfera y el baño de fusión, permitiendo así soldaduras limpias y uniformes debido a la escasez de humos y proyecciones. La Figura 36 muestra un esquema de la soldadura TIG.

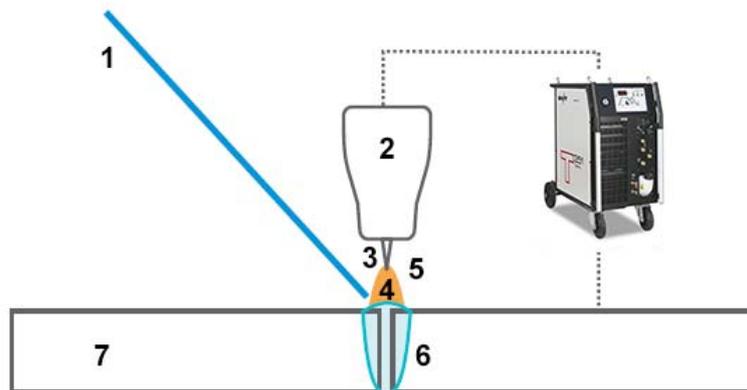


Figura 36. Esquema de soldadura TIG (detalle 1: varilla de soldadura; 2: antorcha TIG; 3: electrodo de wolframio; 4: arco eléctrico; 5: gas de protección; 6: baño de soldadura; 7: material base) [166]

Con protección gaseosa, no solo está presente el proceso TIG, sino también el proceso MIG. La selección entre el proceso de soldadura por arco con protección de gas TIG o MIG, queda sujeta al criterio individual basándose en el diseño original y la experiencia.

A continuación, se incluyen las principales diferencias entre ambos procesos:

- La soldadura TIG utiliza un electrodo de wolframio que no se consume durante el proceso de soldadura, mientras que la soldadura MIG utiliza un electrodo de metal que sirve como material de relleno para la soldadura y se consume durante la misma.
- La soldadura TIG requiere un material de relleno por separado en forma de varilla o alambre porque el electrodo no se consume. En cambio, la soldadura MIG, entrega el material de relleno a través del electrodo.
- La soldadura TIG se considera más difícil que la soldadura MIG debido a que las tolerancias tienen que ser más rigurosas entre el electrodo, la varilla de relleno y la pieza de trabajo.
- La soldadura TIG se puede aplicar a casi cualquier metal, desde acero hasta aluminio y aleaciones exóticas. Se utiliza cuando hay que realizar las piezas de lado y luego rematar el trabajo con alguna soldadura. También sirve para soldar metales de espesor delgado y tiene un acabado más fuerte y resistente a la corrosión. Además, el sistema se puede automatizar, controlando mecánicamente la pistola y el metal. También se puede realizar la soldadura TIG de forma manual o semiautomática.
- La soldadura MIG fue desarrollada para soldar metales no féreos, pero se puede aplicar en estructuras de acero y aluminio. Por otro lado, hay diferentes formas de realizar el proceso de soldadura MIG, de forma manual, automática o semiautomática. Se puede usar para espesores pequeños y medios, y es posible soldar en cualquier posición.

En muchos casos, no es necesario un tratamiento posterior a este tipo de soldaduras. Pero cuando se requiere que el material tenga la máxima confiabilidad bajo condiciones de severa corrosión, es aconsejable un tratamiento térmico para asegurar que la zona o cordón de soldadura (CS) y la zona afectada por el calor (ZAC) sean restauradas plenamente hasta una estructura de óptima resistencia a la corrosión, esto asegura a la

vez el alivio de eventuales tensiones residuales internas retenidas después de la soldadura que, al no removerlas, podrían ocasionar el inicio de corrosión por fatiga.

Es importante destacar que el efecto de la soldadura puede conducir a la eliminación de las porosidades existentes en aleaciones en estado de bruto de colada como las que se estudian en esta Tesis Doctoral, además del refinamiento del grano en la región de soldadura, que a su vez puede mejorar las propiedades mecánicas, como la resistencia a la corrosión [167].

Una de las técnicas de soldadura que recientemente se está estudiando y que resulta en una mejora sustancial de las propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión es la soldadura por fricción (*Friction Welding, FW*). Aunque no hay mucha literatura acerca de los efectos que produce esta técnica de soldadura sobre las aleaciones NAB y MAB, se han encontrado indicios que aseguran esta teoría [168,169].

Sin embargo, en primer lugar, no todas las empresas disponen de la tecnología de soldadura por fricción en sus talleres, y, en segundo lugar, tampoco es posible aplicarla en cada una de las piezas que se fabriquen por su morfología y tamaño, por lo que técnicas como TIG o MIG son las hasta la fecha las más usadas y las más aconsejadas para llevar a cabo tareas de mantenimiento y reparación.

Capítulo 3

Instrumental y Metodología Experimental

En este capítulo se explican con detalle los materiales objeto de estudio, así como las técnicas experimentales aplicadas a las muestras preparadas según los procedimientos descritos. Se detallan los equipos utilizados, los montajes experimentales y las designaciones de las probetas de ensayo.

Capítulo 3

INSTRUMENTAL Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

En este capítulo se explican con detalle los materiales objeto de estudio, así como las técnicas experimentales aplicadas a las probetas preparadas según los procedimientos descritos. Además, se detallan los equipos utilizados, los montajes experimentales y las designaciones de todas las probetas de ensayo. La Figura 37 muestra un esquema de este tercer capítulo.

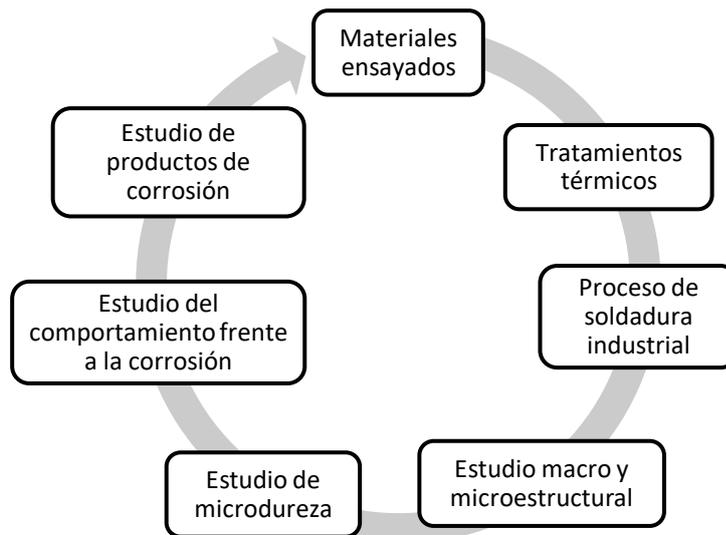


Figura 37. Esquema del Capítulo 3 Instrumental y Metodología Experimental (elaboración propia)

A continuación, en el apartado siguiente, se detallan los materiales ensayados en esta Tesis Doctoral.

3.2 Materiales ensayados

Se han seleccionado dos aleaciones para el presente estudio, ambas proporcionadas por la empresa Wärtsilä Ibérica S.A. [11], una denominada NAB (*Nickel Aluminium Bronze*), y otra conforme iban avanzando los resultados de ésta, y denominada en la descriptiva del proyecto como MAB (*Manganese Aluminium Bronze*). La hoja de especificaciones técnicas para cada aleación se incluye en el Anexo I.

Cabe destacar que se barajó emplear otra aleación, el bronce que duplicaba la relación Ni:Fe, ya que podría ofrecer un mejor comportamiento cuando se producen los fenómenos de erosión, cavitación, corrosión, así como la acción conjunta de ellos, pues el níquel aumenta la resistencia a la corrosión, pero no se pudo materializar por dos motivos fundamentales: el primero por el aumento de precio debido al incremento del Ni, y segundo, por la elevada cantidad de colada que producen los hornos de dicha empresa (varias toneladas), por lo que ambas aleaciones siguieron el protocolo normativo de la misma.

La justificación de trabajar con dos materiales es realizar una comparativa de comportamiento frente a la corrosión en los electrolitos que se indicarán posteriormente, y con microestructuras variables relacionadas con diferentes procesos, tales como, tratamientos térmicos y soldadura industrial, para evaluar el empleo alternativo de una u otra aleación por motivos tecnológicos, de servicio e incluso económicos. El esquema de trabajo seguido a lo largo de esta Tesis Doctoral se incluye en el Capítulo 1 anterior.

Cumpliendo con el objetivo marcado para este trabajo de Tesis Doctoral, se van a realizar una serie de ensayos de comportamiento frente a la corrosión. Estos ensayos se pueden dividir en varias etapas. Una primera etapa se desarrolló en la Universidad de Cantabria, concretamente con el Grupo de Corrosión y Deterioro de Materiales. Durante la misma, los ensayos estuvieron centrados en:

- a) Selección del material para la obtención de probetas, bronce al aluminio y níquel (NAB), y los bronce al aluminio y manganeso (MAB)
- b) Corte y preparación de probetas
- c) Diseño y aplicación de los tratamientos térmicos y procesos de soldadura industrial.
- d) Caracterización microestructural de cada una de las probetas tras los tratamientos térmicos y soldadura realizados.
- e) Ensayos de corrosión de cada probeta y su posterior caracterización macro y microestructural.
- f) Estudio de productos de corrosión.

Posteriormente, en una segunda etapa, desarrollada en colaboración continua entre la Universidad de Cantabria y la Universidad de Viena, concretamente con el Instituto de Tecnología Química y Analítica (*Institut für Chemische Technologien und Analytik*), se llevaron a cabo estudios de corrosión con el empleo de técnicas electroquímicas, en particular bajo la tutoría del codirector de esta Tesis Doctoral el Profesor Paul Linhardt, llevando a cabo las siguientes tareas:

- a) Selección y empleo de electrolitos.
- b) Ensayos de corrosión con el uso de diferentes técnicas electroquímicas.
- c) Evaluación de los ataques de corrosión sobre cada una de las probetas seleccionadas.
- d) Identificación y caracterización de los productos de corrosión obtenidos tras los ensayos realizados.

Es importante destacar el enriquecimiento que supone realizar una Tesis Doctoral codirigida por dos instituciones en colaboración gracias inicialmente, al Programa Erasmus de Intercambio de Profesores 2014-2015 aprobado por el Parlamento Europeo [170], así como al Programa de Doctorandos Industriales 2015 aprobado por la Universidad de Cantabria [171].

A continuación, se detallarán las principales propiedades de los bronce estudiados.

3.2.1 NAB (*Nickel Aluminium Bronze*)

La aleación NAB, según EN 1982:1988, proporcionada por Wärttilä Ibérica, S.A., se emplea fundamentalmente en la manufactura de hélices marinas. Es un bronce al Ni-Al, con una presencia balanceada de Fe respecto al Ni lo que otorga excelentes propiedades mecánicas, así, como de resistencia a la corrosión, no habiéndose datado casos previos de corrosión dignos de mención, al trabajar en agua de mar. La composición química queda reflejada en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición química aleación NAB (%wt, UNS 96500)

	Cu	Al	Ni	Fe	Mn	Zn	Sn	Pb	Si
NAB	79.80	9.31	4.57	4.92	1.23	0.0492	0.0058	0.0056	0.0393

Cabe destacar la relación de Fe/Ni próxima a la unidad, y la elevada cantidad de Al. Asimismo, la presencia de Mn otorga esa elevada resistencia mecánica, junto al papel reforzante del Ni. En la Tabla 8 se representan las propiedades mecánicas más relevantes de dicha aleación.

Tabla 8. Propiedades mecánicas de la aleación NAB

Resistencia mecánica (MPa)	650 MPa
Límite elástico (MPa)	250 MPa
Elongación longitudinal (%)	>19%

Esta aleación se ha proporcionado para el estudio en bruto de colada y en lingotes de formas estrechas y alargadas con dimensiones aproximadas de 50 mm de ancho y 1000 mm de largo, cuyo aspecto y espesor irregular queda reflejada en la Figura 38a.

Se cortaron probetas de dimensiones 20mm x 10mm x 3mm (ver Figura 38b) para realizar los estudios metalográficos tras los tratamientos térmicos y procesos de soldadura, siempre con el objetivo de encontrar la relación efecto de la microestructura

en la resistencia a la corrosión. Dado la axialidad de los tochos recibidos, se seleccionaron porciones centrales de los mismos en donde sólo había estructura dendrítica en las piezas objeto de estudio. Por este motivo, se tuvieron que elegir a su vez minuciosamente los lingotes válidos para el estudio, bien por la diferencia de sección, espesor o por la propia rugosidad, porosidad o irregularidad superficial.

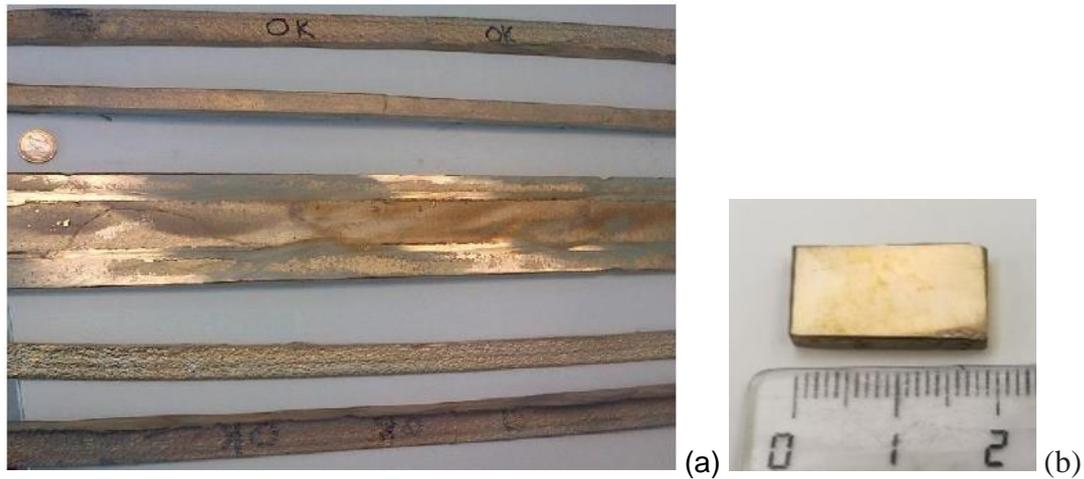


Figura 38. Lingotes de bronce NAB (a) y probeta cortada (b)

La Figura 39 muestra la rugosidad superficial de alguno de los lingotes que se recibieron para el desarrollo de esta Tesis Doctoral.



Figura 39. Zona rugosa y porosa de los lingotes de bronce NAB

3.2.2 MAB (*Manganese Aluminium Bronze*)

Dada la dificultad para obtener material de otra colada, inicialmente propuesta atendiendo a los pocos estudios bibliográficos existentes, se utilizó una aleación que se ha empleado en casos muy puntuales por la misma empresa para la manufactura de hélices, y que ha utilizado con los mismos objetivos que el NAB. Esta aleación se denomina MAB, donde su composición química viene recogida en la Tabla 9. Asimismo, la Tabla 10 recoge sus principales propiedades mecánicas.

Analizando la composición química del MAB, cabe destacar su contenido del 7% en aluminio, 12% en manganeso, 2% en níquel y 3% en hierro. La gran presencia del manganeso añade pros y contras en el rendimiento de la propia aleación. El manganeso es usado parcialmente en este caso como sustituto del aluminio, el 6% de manganeso es equivalente básicamente al 1% de aluminio. La presencia del manganeso tiene aquí por tanto varios propósitos: previene la oxidación durante el proceso de fundido; reduce el contenido del cobre por lo que la densidad también decrece, estabiliza alguna de las fases haciendo más dúctil a la aleación exhibiendo mayor resistencia de rotura en la fabricación de hélices.

Las diferencias fundamentales entre ambas aleaciones se manifiestan en que el MAB tiene unos contenidos inferiores de todos los elementos químicos detallados, destacando la reducción de Ni, en un factor de 2, y un aumento notabilísimo en Mn, un orden de magnitud, (de 1.23 a 12.50 %) respecto al NAB.

Tabla 9. Composición química aleación MAB (%wt)

	Cu	Al	Ni	Fe	Mn	Zn	Sn	Pb	Si
MAB	71.90	7.03	2.21	3.82	12.50	2.1300	0.0104	0.0241	0.0767

Tabla 10. Propiedades mecánicas de la aleación MAB

Resistencia mecánica (MPa)	656 MPa
Límite elástico (MPa)	300 MPa
Elongación longitudinal (%)	28.60%

En la Figura 40 aparecen las piezas de moldeo de MAB que se recibieron, con la misma geometría irregular y dimensiones que el material anterior y que posteriormente se cortaron para obtener probetas de idénticas dimensiones a las remarcadas para el NAB.



Figura 40. Lingotes de bronce MAB (a) y probeta cortada (b)

La Figura 41, se muestra la sierra metalográfica Marca Buehler Delta Abrasive Cutter con la que se obtuvieron probetas de dimensiones 20mm x 10mm x 3mm para realizar los ensayos metalográficos y de resistencia a la corrosión de ambas aleaciones.



Figura 41. Cortadora de precisión utilizada para la obtención de probetas

A continuación, en el apartado siguiente, se detallan los tratamientos térmicos llevados a cabo en esta Tesis Doctoral.

3.3. Tratamientos térmicos aplicados

Los tratamientos térmicos, en general, son operaciones de calentamiento y enfriamiento de los metales o aleaciones, a temperaturas y velocidades variables, mediante los cuales se persigue fundamentalmente, conseguir cambios en la estructura cristalina, cambio de fases, bien en su número o proporción, o distribución, permaneciendo su naturaleza, pero en donde pueden aparecer fuertes gradientes composicionales.

Con el fin de estudiar la relación existente entre la microestructura y el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones base Cu, se han diseñado dos grandes grupos de tratamientos térmicos considerando, también como tal, el suministrado por la empresa, bruto de colada, al ser estas aleaciones típicas de moldeo. El diagrama de equilibrio aleaciones Cu-Al presenta la evolución microestructural desde elevadas temperaturas para las aleaciones de uso comercial, con campo monofásico, rico en Cu, hasta temperatura ambiente, formado por cuatro fases, en enfriamiento lento. Dicha evolución microestructural puede cambiar conforme se aplica tratamientos térmicos a la aleación, y es altamente sensible a la composición química de la misma. Por este motivo, se ha decidido la temperatura de 850 °C como temperatura máxima en el

tratamiento térmico de temple que según la composición química de las aleaciones NAB y MAB (entre 7% y 9% de Al) corresponde a una fase $\alpha + \kappa$. El diagrama de equilibrio Cu-Al se detalla en el Capítulo 2, Figura 17.

Las cinéticas de enfriamiento son muy diferentes según sea el tonelaje de la colada, tipo de molde empleado, dimensiones, geometría, etc., pudiendo estar influenciados por ciclos térmicos de soldadura, en el caso de experimentar algún componente este método de unión, además de considerar la soldadura como mejor técnica de reparación de ciertas zonas de las hélices en caso de necesidad.

Es importante destacar que en la manufactura de hélices navales, y según los defectos detectados, generalmente por líquidos penetrantes, se estima eliminar parte de material defectuoso soldando otra porción (recargue), lo que simula un ciclo térmico [172]. Por todo ello, se han definido los tratamientos, que darán lugar a distintas microestructuras en cada uno de los bronce estudiados, y que se identifican a continuación:

3.3.1 Bruto de colada, AR (*AR = as received*)

Esta estructura se obtuvo directamente de los lingotes proporcionados por la empresa Wärtsila Ibérica, S.A. y de la que se obtuvieron las probetas correspondientes. La microestructura se presentará pormenorizadamente en el capítulo de Resultados y Análisis. La Figura 42 muestra las probetas de bruto de colada antes de ser introducidas en el horno de tratamiento térmico. Tal y como se observa, las probetas fueron amarradas individualmente, y sin contacto entre ellas, a un alambre de acero.



Figura 42. Probetas del bruto de colada antes de introducirlas al horno de tratamientos térmicos

3.3.2 Temple, T1

El tratamiento de temple tiene un efecto de maximizar la dureza del material [84], pero produce un efecto negativo en cuanto al comportamiento a corrosión dado que la fase β aumenta en proporción con respecto al estado de colada, siendo esta fase muy susceptible a ser atacada tal y como se ha reportado en anteriores trabajos [21,173]. Se aplicaron tratamientos térmicos de temple, empleando un horno Carbolite, calentado a 850 °C, manteniendo 1 h, tras lo cual se sometió a un enfriamiento brusco en agua de grifo sin agitación.

El horno de tratamiento térmico, de la marca Carbolite Furnaces CSF 1200, se muestra en la Figura 43. Las Figuras 44 y 45 muestran las probetas en el momento de ser introducidas en el horno y en el momento de enfriarlas bruscamente en agua tras el proceso de temple, respectivamente.



Figura 43. Horno eléctrico de tratamientos térmicos Carbolite Furnaces CSF 1200



Figura 44. Vista interior del horno en el momento que se introducen las muestras al inicio del calentamiento hasta 850 °C



Figura 45. Temple de las probetas tras el calentamiento a 850 °C

3.3.3 Temple y revenido, T2

El objetivo del revenido es conseguir un alivio de tensiones y mejorar la tenacidad de los materiales templados. En el revenido se consigue también eliminar, o por lo menos disminuir, las tensiones internas del material producidas a consecuencia del temple [84]. Además, el tratamiento de revenido es recomendable ya que se consigue descomponer la fase β en fases α y κ , lo que resuelta en una mejora en el comportamiento a corrosión [21,173]. Se aplicaron un tratamiento térmico de temple a 850 °C mantenido durante 1 hora, seguido de un revenido a 600 °C, durante 2 horas, y enfriamiento lento en el horno, durante 6 horas.

En la Tabla 5 se incluye un desglose de los tratamientos de temple y revenido (T2) empleados en este trabajo.

Es importante destacar que los procesos de temple y revenido simulan condiciones de soldadura, ya sea en producción de componentes o en reparación de los mismos. Por otro lado, se ha decidido seleccionar la temperatura de 600 °C como temperatura de revenido, como se ha explicado, con el propósito de eliminar las tensiones internas de ambos materiales producidas a consecuencia del proceso de temple. Se elige esta temperatura de revenido, por estar en el rango de las temperaturas más utilizada por algunos investigadores [84].

En la Tabla 11 se detallan de forma pormenorizada los tratamientos térmicos realizados sobre cada uno de los materiales de estudio.

Tabla 11. Tratamientos térmicos realizados sobre NAB y MAB

MUESTRAS	ENSAYO	CALENTAMIENTO	ENFRIAMIENTO
NAB / MAB	AR	-	-
	T1	850 °C 1 hora	En agua de grifo sin agitación
	T2	600 °C 2 horas	En horno (6 horas)

A continuación, en el apartado siguiente, se detalla el proceso de soldadura utilizado en esta Tesis Doctoral.

3.4. Proceso de soldadura industrial aplicado

A lo largo de este apartado se incluye una descripción del método de soldadura empleado, así como un detalle de los materiales de aporte utilizados.

3.4.1 Descripción del proceso de soldadura

El proceso industrial de soldadura utilizado es TIG (*Tungsten Inert Gas*) con protección gaseosa de Argón, con material de aporte. La soldadura TIG se caracteriza por el empleo de un electrodo permanente de wolframio, aleado a veces con torio o circonio en porcentajes no superiores a un 2%. El empleo del torio en la actualidad está prohibido, ya que es altamente perjudicial para la salud. La capacidad refractaria del wolframio, acompañada de la protección del gas, hacen que la punta del electrodo apenas se desgasta tras un uso prolongado. Los gases más utilizados para la protección del arco en esta soldadura son el argón y el helio, o mezclas de ambos.

La gran ventaja de este método de soldadura es, básicamente, la obtención de cordones más resistentes, más dúctiles y menos sensibles a la corrosión que el resto de los procedimientos de soldeo, ya que el gas protector impide el contacto entre el oxígeno de la atmósfera y el baño de fusión. La Figura 46 muestra el equipo de soldadura utilizado. Los valores de intensidad de corriente continua y voltaje utilizados fueron 50 A y 12 V. la velocidad de soldeo fue de 100 mm/min.



*Figura 46. Equipo de soldadura TIG utilizado en las instalaciones de LEADING.
Modelo INVERTER TIG V 50 de la marca LORCH*

Como se ha explicado anteriormente, los procesos de temple y revenido simulan condiciones de soldadura a escala laboratorio, ya sea en producción de componentes o en reparación de los mismos. Es por este motivo el que se incluye en esta Tesis Doctoral el haber realizado soldaduras similares, con la utilización del mismo material, por un lado, NAB y por otro MAB, como soldaduras disimilares o híbridas, utilizando ambos materiales en la misma unión soldada y, todas ellas, con la utilización de diferentes materiales de aporte. La principal razón de seleccionar este tipo de uniones soldadas se debe a que la empresa Wärtisilä Ibérica, S.A. utiliza habitualmente estas uniones en sus procesos internos de soldadura, ya sea recargue por soldadura usando el mismo material, como realizado uniones soldadas usando materiales como el NAB que mayoritariamente se utiliza en las palas de las hélices navales, y el MAB que, además de utilizarlo en hélices, en ocasiones, se usa como núcleo al que se unen esas palas.

Por lo tanto, el desarrollo de esta actividad de soldadura se ha realizado considerando las probetas NAB y MAB en estado de recepción (AR), obteniendo los siguientes pares de probetas: NAB-NAB, NAB-MAB, MAB-MAB. Los materiales de aporte utilizados se describen en el apartado siguiente 3.4.1.

El proceso de soldadura llevado a cabo contó con los siguientes pasos:

- 1- Preparación de la pieza
- 2- Limpieza superficial
- 3- Colocación relativa de las piezas
- 4- Proceso de soldadura (preparación de máquina y selección de parámetro óptimos)
- 5- Selección del material de aporte
- 6- Ejecución de los cordones de soldadura
- 7- Inspección visual de las soldaduras.

La Figura 47 muestra un flujograma indicativo del proceso de soldadura llevado a cabo.



Figura 47. Flujograma del proceso de soldadura

Todas las operaciones previas a la propia soldadura, como son: la preparación de la pieza, la limpieza superficial, la colocación de las piezas y la preparación de máquina

se llevó a cabo bajo un procedimiento interno de la empresa Leading Metal-Mechanic Solutions, S.L. [174] donde se llevaron a cabo todas las soldaduras planteadas.

3.4.2 Material de aporte

Como material de aporte se utilizaron las siguientes varillas de bronce: ERCuSi-A, ERCuNiAl y ERCuMnNiAl, elegidas según la normativa AWS A5.7. Todas ellas de 1,6 mm de diámetro y 1000 mm de longitud.

El aporte de bronce de silicio (ERCuSi-A) es un metal de relleno a base de cobre que contiene alrededor del 3% de silicio y aluminio, y puede tener pequeños porcentajes de manganeso, estaño y zinc. Se utiliza generalmente para la soldadura por arco gas-wolframio y soldadura por arco gas-metal de cobre, latón, bronce, acero, acero galvanizado y también hierro fundido. Además, presenta una buena resistencia a la corrosión y tiene una buena soldabilidad [175]. Por lo que respecta a los otros dos materiales de aporte, el bronce al aluminio y níquel (ERCuNiAl), y el bronce al aluminio y manganeso (ERCuMnNiAl), ambos tienen la misma, o muy similar, composición química que los materiales de partida, el NAB y el MAB respectivamente, por lo que han sido seleccionados para la obtención de las soldaduras similares y disimilares o híbridas. En estudios previos realizados, estos dos últimos materiales de aporte han sido utilizados [131]. La Tabla 12 incluye la composición química de todas las varillas utilizadas como material de aporte.

Tabla 12. Composición química de las varillas utilizadas como aporte (%wt)

	Cu	Si	Zn	Sn	Mn	Fe	Pb	Al	Otros
ERCuSi-A	Bal	2.8-4.0	1.00	1.00	0.50	0.50	0.02	0.01	0.50
ERCuNiAl	Bal	0.10	0.10	-	0.6-3.5	3.5-5.0	0.02	8.5-9.5	0.50
ERCuMnNiAl	Bal	0.10	0.15	-	11.0-14.0	2.0-4.0	0.02	7.0-8.5	0.50

A continuación, en el apartado siguiente, se detalla el estudio superficial macro y microestructural llevado a cabo en esta Tesis Doctoral.

3.5. Estudio superficial macro y microestructural

A lo largo de este apartado se incluye una descripción de las etapas que se han llevado a cabo para poder caracterizar macro y microestructuralmente cada uno de los materiales ensayados.

3.5.1 Observación macroscópica y visual

La observación macroscópica se llevó a cabo principalmente sobre las probetas soldadas y sometidas a ensayos de corrosión. Al inicio se realizó una inspección visual para ver aspectos relevantes sobre cada una de las probetas como acabado superficial, coloración, etc. Seguido se realizó un estudio macroscópico con mayor detalle, empleando para ello una lupa estereoscópica de la marca Leica, modelo EZ4W.

La Figura 48 muestra la lupa utilizada para la realización de análisis macroestructurales.

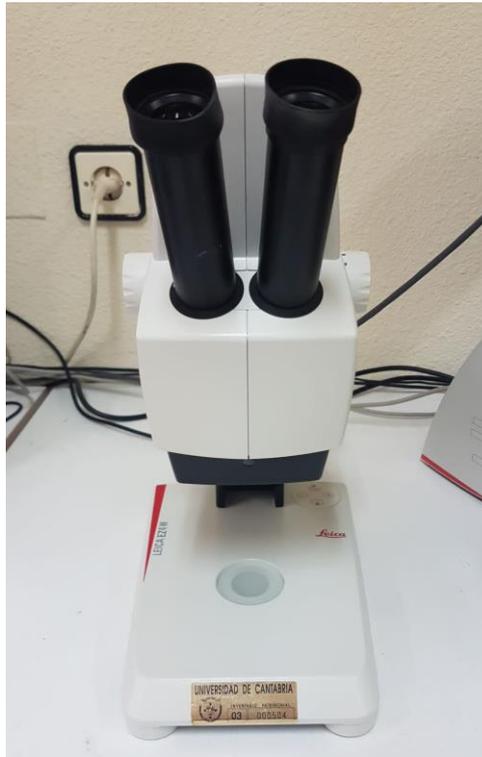


Figura 48. Lupa estereoscópica de la Universidad de Cantabria

A continuación, se detalla la preparación metalográfica que se realiza sobre cada una de las probetas previo a la realización del estudio microestructural.

3.5.2 Preparación metalográfica

Una vez llevados a cabo los tratamientos térmicos y los procesos de soldadura industrial, todas las probetas se desbastaron empleando discos de carburo de silicio de granulometrías que van desde 1200 hasta 180 granos por micra de disco, siempre pasando las probetas por los discos en orden de tamaño de grano decreciente. Las probetas se colocaron siempre en la misma posición o girándola 180°, para que las rayas se orientasen uniformemente. Al cambiar a la lija siguiente, las probetas se posaron en la pulidora de manera que las nuevas rayas que apareciesen lo hicieran también de manera homogénea, pero formando 90° con las rayas del paso anterior. Como norma, cuando solamente aparecieran las marcas en la nueva dirección, se podría cambiar a la siguiente lija. No obstante, fue recomendable continuar un poco más

con el desbaste antes de cambiar de disco por si quedara alguna deformación plástica que aún no se hubiese eliminado pero que no se detectase a simple vista. Tras el desbaste, se procedió al pulido con soluciones de pasta de alúmina de diferentes tamaños de grano, siempre en orden decreciente, al igual que en el proceso de desbaste.

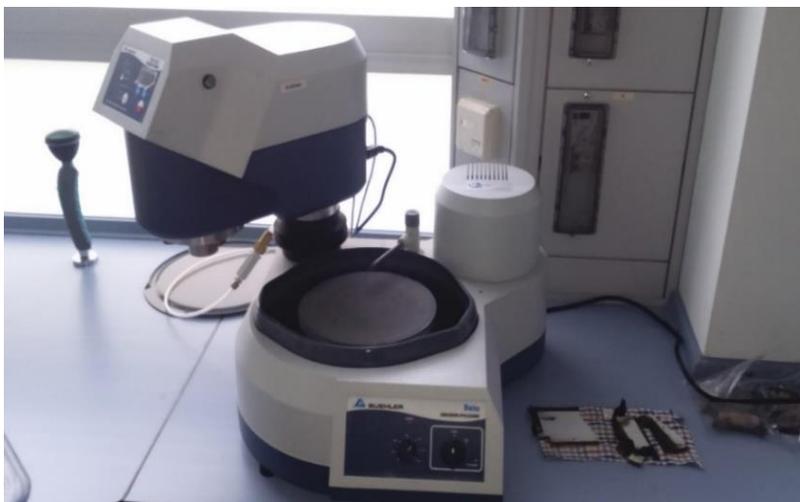
De forma detallada, a continuación, se incluye información de la preparación metalográfica llevada a cabo:

- a) Encapsulado de cada probeta con resina fenólica a 150 °C y 290 bares durante 1 minuto. Posteriormente enfriado durante 3 minutos con agua corriente.
- b) Desbaste con lijas de SiC de 320, 600 y 1200.
- c) Pulido con:
 1. Paño Ultrapad + suspensión de polvo de diamante de 9 µm.
 2. Paño Verdutex + suspensión de polvo de diamante de 3 µm.
 3. Chemomet + suspensión de pasta de alúmina de 0.05 µm.

La Figura 49 muestra las pulidoras de las marcas Struers y Buehler utilizadas para la preparación metalográfica.



(a)



(b)

Figura 49. Pulidora Strues Dap-7 (a) y Pulidora Buehler Beta (b)

A continuación, se prepararon cuatro probetas de cada material (NAB y MAB) y tratamiento térmico (AR, T1 y T2). Para llevar a cabo la caracterización metalográfica se llevó a cabo el correspondiente ataque químico. Para esta etapa se emplearon tres reactivos químicos de forma independiente, con el fin de observar la capacidad de resolución de fases y contraste de los detalles microestructurales:

1. Reactivo 1: Solución acuosa con 5 g FeCl_3 , 20 ml HCl y 80 ml de agua destilada durante 10 segundos [176].

2. Reactivo 2: solución acuosa con 25 ml NH_4OH , 25 ml H_2O_2 y 25 ml agua destilada durante un tiempo aproximado 13 segundos [177].
3. Reactivo 3: solución acuosa con 50 ml HNO_3 y 50 ml H_2O durante 5 segundos [115].

Los reactivos químicos arriba indicados, son usados con éxito en cobres, latones y bronces. Sin embargo, al contrastar las micrografías obtenidas, se observa un mejor resultado el producido por la solución cloruro férrico-ácido clorhídrico. De hecho, las micrografías obtenidas en los MAB con el segundo reactivo, incluidas en el Capítulo 4 de Resultados y Análisis, no muestran claramente una diferenciación de fases. Por esta razón, en los MAB se empleó un tercer reactivo químico formado por 50 ml HNO_3 y 50 ml H_2O a base de prueba para comparar con las micrografías empleadas con el primer reactivo químico.

El estudio metalográfico completo y los detalles comparativos entre las dos aleaciones y sus distintas microestructuras se incluirá en el Capítulo 4 de Resultados y Análisis.

La Figura 50 muestra en concreto la embudidora de la marca Buehler.

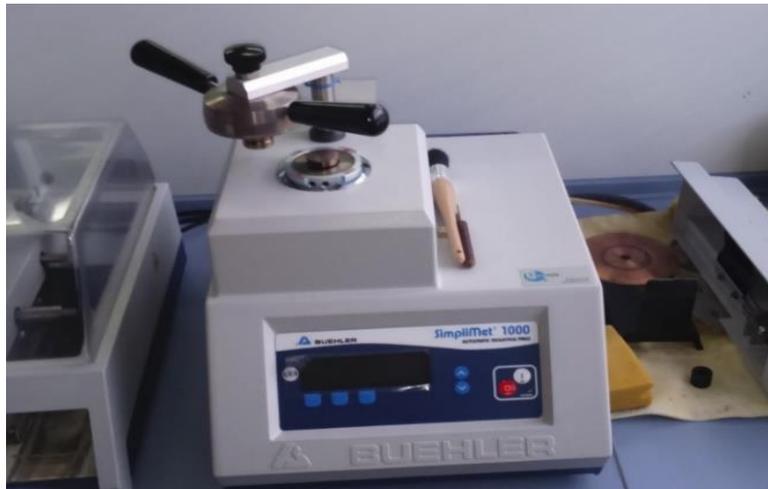


Figura 50. Embudidora Buehler Simpliment 1000

Las Figuras 51 y 52 muestran la probeta encapsulada en resina fenólica, así como el ataque químico realizado.

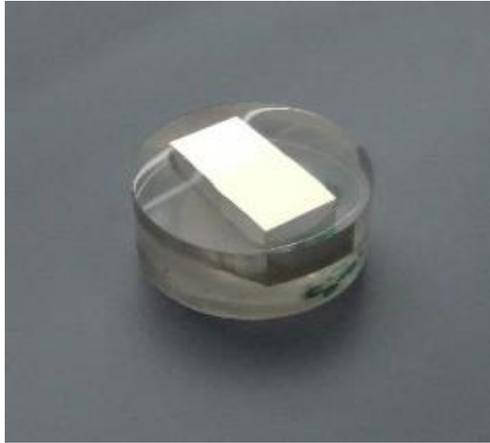


Figura 51. Probeta encapsulada en resina fenólica y pulida

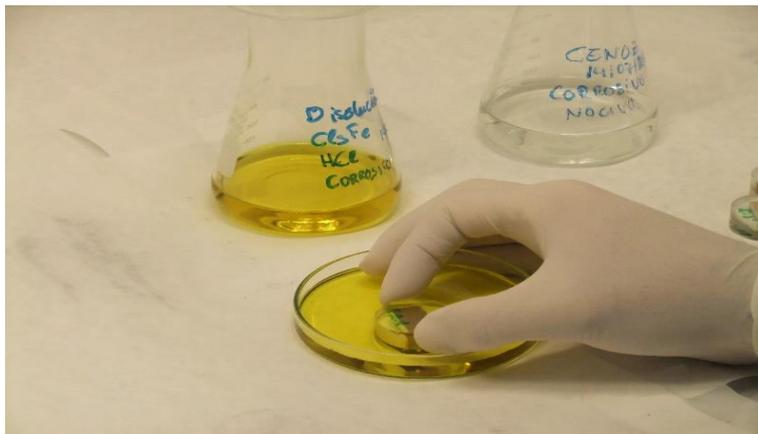


Figura 52. Ataque químico realizado sobre cada una de las probetas. Se muestran cada una de las disoluciones planteadas

3.5.3 Observación microscópica

A continuación, se pasó a la etapa de observación microscópica, para ello, se emplearon técnicas, tanto de Microscopía Óptica, con un microscopio de la Marca Leyca 100, x50-x1000, como Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, con un microscopio de la Marca Carl Zeiss, modelo EVO MA15, con resolución entre x200-x2000, ambos microscopios utilizados en la Universidad de Cantabria. Además, se pudo contar con el Microscopio

Electrónica de Barrido JEOL JSM-7001-F, con alta resolución de 1.2 nm a 30 kV, utilizado en la Universidad de Barcelona. Para completar el estudio, y permitir la identificación de la composición química de las fases presentes en la microestructura, se empleó la técnica de Microanálisis por Energía Dispersivas, EDX.

Las Figuras 53, 54 y 55 muestran los microscopios utilizados para la realización de análisis microestructurales.

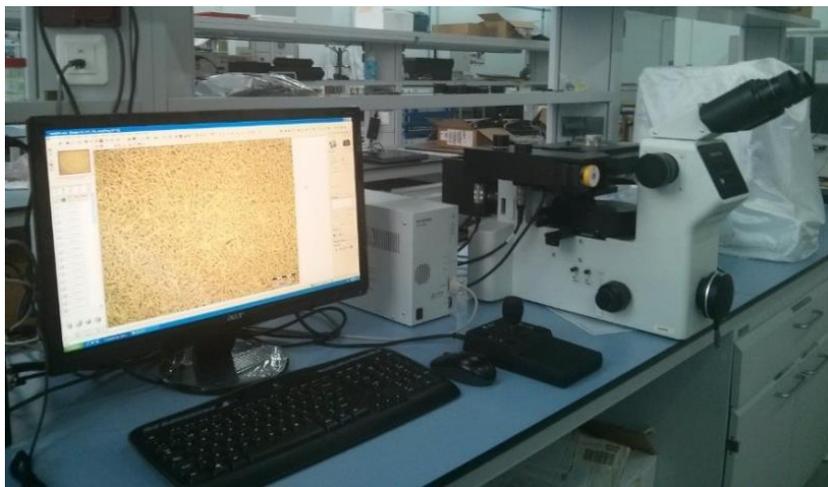


Figura 53. Equipo de microscopía óptica utilizado para la realización de los análisis microestructurales de cada probeta



Figura 54. Equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado en el desarrollo de la Tesis Doctoral utilizado en la Universidad de Cantabria



Figura 55. Equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado en el desarrollo de la Tesis Doctoral utilizado en la Universidad de Barcelona

A continuación, en el apartado siguiente, se detalla el estudio de dureza llevado a cabo en esta Tesis Doctoral.

3.6. Estudio de dureza

El principal objetivo de realizar este estudio es evaluar la dureza de los materiales en función de los diferentes tratamientos térmicos que tienen un impacto en la microestructura del material, así como su comportamiento a corrosión.

Diferentes escalas de dureza son utilizadas, algunas de ellas son: dureza Brinell, dureza Rockwell y dureza Vickers. El método empleado en esta Tesis Doctoral es el método Vickers, utilizado en otros trabajos con estas mismas aleaciones [178,179].

Para el estudio de dureza, se utilizaron probetas de cada uno de los dos materiales que previamente habían sido embutidas en resina fenólica y perfectamente pulidas. Se obtuvieron muestras de cada aleación, en estado de bruto de colada y luego de cada uno de los tratamientos térmicos.

3.6.1 Método Vickers

El procedimiento de ensayo y las características del penetrador y la carga están reguladas por la norma UNE-EN-ISO 14271:2018, que van a definir el método de ensayo, así como la forma de dar el resultado. Este se indicará con el valor de dureza obtenido, seguido de las letras HV (*Hardness Vickers*) y el valor de la carga aplicada en el ensayo.

Para materiales muy delgados, como las probetas con las que se trabajan en esta Tesis Doctoral, o en aquellos donde se quieren estudiar variaciones de dureza en zonas muy pequeñas, se puede utilizar este método, pero con cargas muy pequeñas, que van desde 1 g hasta 1000 g, determinando así los valores de microdureza.

Las huellas que dejan estos indentadores son muy pequeñas, del orden de micras, por lo que el equipo utilizado debe ser distinto, en concreto un microdurómetro y actúa por un lado como durómetro para la aplicación de la carga y realización de la huella y, por otro lado, como microscopio metalográfico, para poder ver la huella y calcular la longitud de las diagonales.

El microdurómetro utilizado ha sido el IndentaMet Serie 1100 de la marca Buehler, mostrado en la Figura 56a. Para la toma de imágenes se empleó el microscopio metalográfico invertido de la marca Olympus, modelo GX71.

Para la obtención de los valores de dureza, el equipo utilizado se configuró de manera que se aplicaron dos rangos de carga distintos, micro (desde 10 g hasta 500 g) y macro (desde 500 gr hasta 1000 gr), para cubrir todos los requisitos de prueba durante un tiempo de 15 segundos en cada punto de medición, obteniéndose el valor de la dureza Vickers del material en ese punto, como puede apreciarse en la Figura 56b.

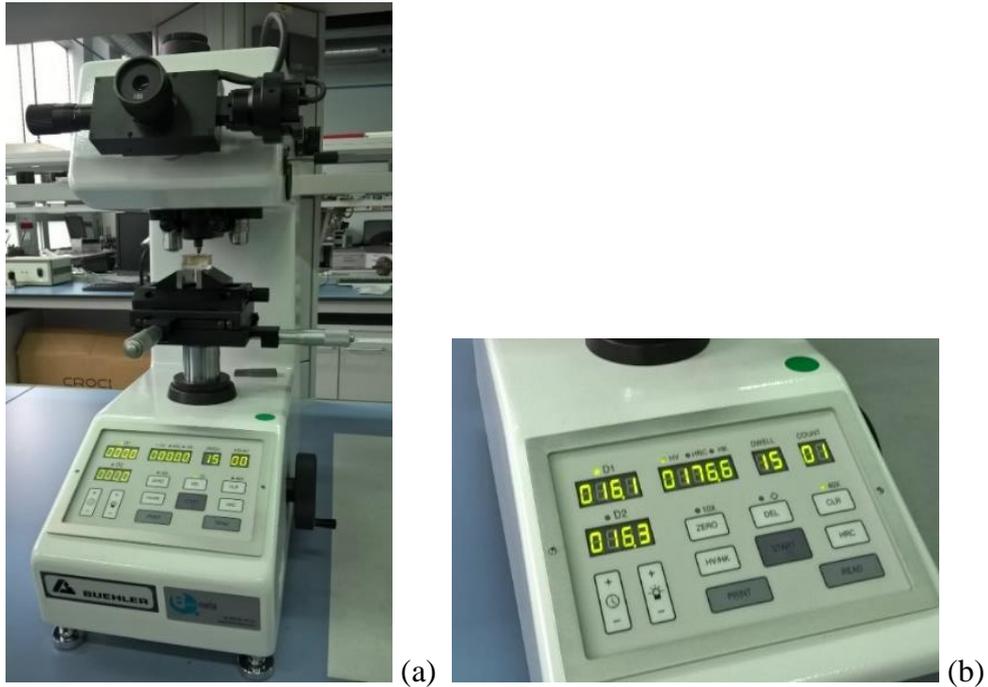


Figura 56. Equipo utilizado en los ensayos de medición de microdurezas: vista general (a); vista detallada del cuadro de valores obtenidos (b)

En la Figura 57 se muestra el proceso de medición de la dureza sobre una probeta de NAB.

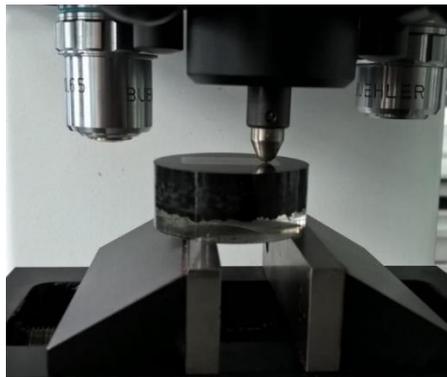


Figura 57. Detalle de medición de microdureza. Indentación sobre probeta

Con el fin de estudiar la dureza y microdureza de los materiales a ensayar, se tomarán medidas promedio, así como la identificación de las fases mayoritarias para su correcta evaluación de durezas. a continuación, se detallan cada uno de los ensayos llevados a cabo sobre los dos materiales de estudio.

La Tabla 13 recoge la nomenclatura utilizada para los ensayos de dureza llevados a cabo.

Tabla 13. Nomenclatura utilizada para los ensayos de dureza

ENSAYO	MATERIAL	TRATAMIENTO TÉRMICO
Análisis de dureza	NAB MAB	AR (<i>As Received</i>)
		T1
		T2
	MATERIAL	PROCESO DE SOLDADURA
	NAB-NAB NAB-MAB MAB-MAB	TIG

Como se incluye en el capítulo de resultados y conclusiones, se han realizado estudios de dureza y microdureza en cada uno de los materiales ensayados, pasando de un estudio macro a micro, identificando cada una de las fases obtenidas tras los análisis microestructurales.

Es importante destacar que dado el tamaño de las fases kappa, no se han podido obtener el valor de la dureza de estas fases. Sólo de la fase alfa y, en algunas ocasiones, la fase beta se han podido identificar los valores de dureza por medio del microdurómetro. Para identificar la dureza de alguna fase kappa habría que realizar análisis de nanodureza con punta Berkovich [88].

A continuación, en el apartado siguiente, se detallan los ensayos de corrosión tras los tratamientos térmicos realizados y llevados a cabo en esta Tesis Doctoral.

3.7. Ensayos de corrosión empleados tras los tratamientos térmicos aplicados

3.7.1 Introducción

Tanto las aleaciones NAB como las aleaciones MAB presentan una buena resistencia a corrosión, principalmente atribuidas a la microestructura de estructura de colada. Los tratamientos térmicos aplicados llevados a cabo, o los propios procedimientos de soldadura relacionados con los procesos de reparación y mantenimiento, introducen importantes transformaciones microestructurales posibilitando cambios en sus comportamientos frente a la corrosión [21,173]. Para evaluar estos posibles cambios, se han seleccionado diferentes tratamientos termicos, así como procesos de soldadura, que permitan conocer la relación entre los cambios microestructurales que se producen y los efectos producidos por la corrosión.

Los ensayos que a continuación se presentan, aportan un carácter ciertamente novedoso, contribuyendo a conocer aún mejor el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones tras someterlas a diferentes tratamientos térmicos.

3.7.2 Condiciones de ensayo. Electrolitos

Para ambas aleaciones, NAB y MAB, se han estudiado su comportamiento frente a la corrosión con los tratamientos térmicos aplicados, esto es, bruto de colada, AR, tratamiento térmico de temple, T1 y tratamiento térmico de temple y revenido, T2. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, con dos agentes corrosivos, o electrolitos, aguas naturales, cuya denominación se indica a continuación:

1. Agua fresca simulada (SFW, *Simulated Fresh Water*), cuya composición está formada por, NaHCO_3 (1 mmol/L) + Na_2SO_4 (0,5 mmol/L).
2. Agua de mar simulada, (SSW, *Simulated Sea Water*) siguiendo la normativa alemana, DIN 50905-4_2018, Anexo A.1 [180].

La elección de los electrolitos se hace en base a los usos que tradicionalmente se da a las aleaciones investigadas o a los componentes que pudiesen encontrarse en el ambiente en que dicha aleación trabaja, fundamentalmente en agua de mar o agua fresca, para hélices navales o turbinas hidroeléctricas [181,182].

La influencia de factores como el pH, la concentración de cloruros, sulfatos, carbonatos, etc. ha sido estudiada con anterioridad [183]. Estos estudios se han basado en un amplio número de diferentes aguas, desarrollándose diagramas que permitían predecir la propensión al ataque por corrosión.

En la Tabla 14, se presenta la composición química de la solución empleada para los ensayos en agua de mar (SSW), en donde se aprecian dos tipos de sales A y B. Para preparar la solución, las sales A, se disuelven en 885 ml, y las sales B en 100 ml de agua desionizada, considerando las proporciones detalladas. La solución B se vierte lentamente en la solución A y, tras un día de mezcla, se filtra para ajustar el pH a los valores de 7-8 añadiendo una solución de hidróxido sódico.

Tabla 14. Sales empleadas para el electrolito de mar, SSW

28g NaCl	(A)
5g MgCl ₂ . 6 H ₂ O	(A)
2,4 g CaCl ₂ . 6 H ₂ O	(A)
7 g MgSO ₄ . 7 H ₂ O	(B)
0,20 g NaHCO ₃	(B)

3.7.3 Métodos electroquímicos empleados

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato que se conoce con el nombre de potencióstato, un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia.

Los métodos electroquímicos empleados para determinar el comportamiento frente a la corrosión de las dos aleaciones objeto de estudio se han dividido en dos grandes grupos:

- a) Ensayos potencioestáticos, **PS** (*PS = potentiostatic*)
- b) Ensayos potenciodinámicos, **PD** (*PD = potentiodynamic*)

Estos métodos electroquímicos permitirán caracterizar de una manera general el comportamiento electroquímico de los materiales, así como la relación con los tratamientos térmicos empleados sobre los mismos.

Los ensayos potencioestáticos consisten en obtener la medida de la intensidad que circula a través del electrodo de trabajo cuando se aplica al sistema un potencial constante. Los ensayos potenciodinámicos consisten en obtener el registro de la variación de intensidad o de potencial cuando se aplica, respectivamente, un potencial o intensidad creciente al electrodo. El empleo de estos dos tipos de ensayos supone una herramienta útil para la comprensión de la disolución de un metal en medio acuoso y conductor. Al mismo tiempo se obtienen valores del potencial en circuito abierto y la densidad de corriente que se origina lo que va a permitir comparar ambos materiales analizando la zona de pasivación de cada uno de ellos. Se llevarán a cabo interpretaciones de ambos ensayos analizando la posible correlación entre ambos.

La Tabla 15 detalla de forma pormenorizada la secuencia de trabajo empleada en cada uno de ellos, considerando que el criterio de nomenclatura que se presenta para los ensayos de corrosión será el siguiente:

Tabla 15. Nomenclatura utilizada para los ensayos de corrosión tras los tratamientos térmicos

CONCEPTO	REFERENCIA	DENOMINACIÓN
Materiales	Nickel Aluminium Bronze	NAB
	Manganese Aluminium Bronze	MAB
Tratamientos térmicos	Bruto de colada	AR (<i>As Received</i>)
	Temple	T1
	Temple y Revenido	T2
Electrolitos	Agua fresca	SFW (<i>Simulated Fresh Water</i>)
	Agua de mar	SSW (<i>Simulated Sea Water</i>)
Ensayos electroquímicos de corrosión	Ensayo potencio estático	PS
	Ensayo potencio dinámico	PD

A continuación, en el siguiente apartado, se incluye una breve explicación de los métodos empleados en los ensayos de corrosión.

3.7.4 Descripción de los métodos empleados

A continuación, se incluye una descripción de cada uno de los métodos empleados en los ensayos de corrosión que se han llevado a cabo en esta Tesis Doctoral.

a) Ensayo o método potencioestático (PS)

Se ensayaron 4 probetas por cada secuencia de ensayo, cuyas dimensiones fueron aproximadamente 20mm x 10mm x 3mm. Tanto las caras más grandes, como las más estrechas de las probetas, se desbastaron con lija de 320.

En las pruebas y ensayos realizados se construyó una celda electroquímica artesanal, manteniendo los principios exigidos por la norma ASTM G102 (*Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from electrochemical Measurements*), adaptándose a las dimensiones concretas de las probetas a ensayar.

La celda de corrosión en donde se ubican los tres electrodos, trabajo (WE), contraelectrodo (CE) y referencia (RE), y está formado por un recipiente con 6 L de electrolito, tal y cómo se presenta en la Figura 58 y Figura 60. En ésta última, se puede apreciar el potencióstato empleado, denomina Octopoti, desarrollado recientemente en el laboratorio de corrosión de la Universidad Tecnológica de Viena [20,184]. Este instrumento se utiliza para controlar el voltaje entre un electrodo de trabajo y uno de referencia para realizar el análisis electroquímico, y su diseño es fácilmente escalable con respecto al número de canales.

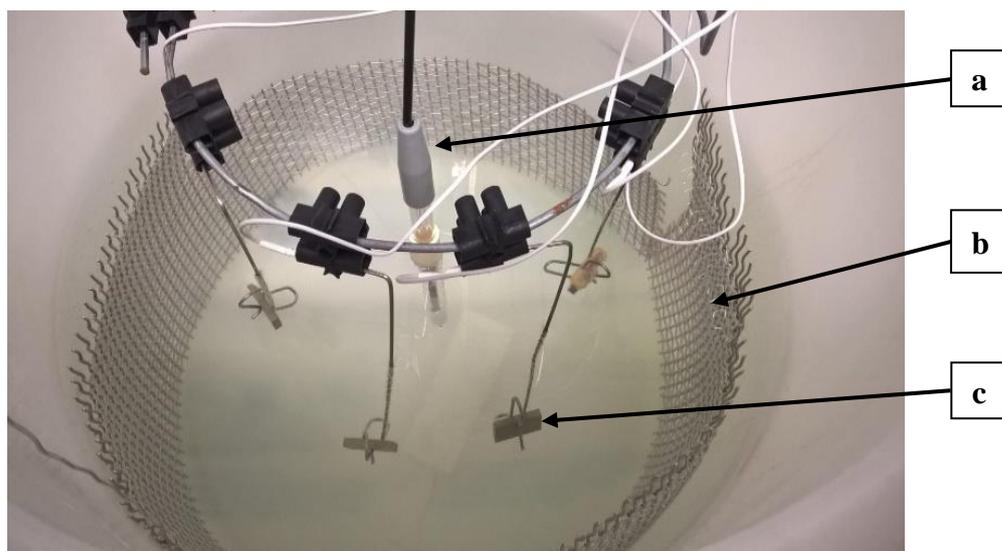


Figura 58. Montaje de las cuatro probetas conectadas en el electrolito. Imagen obtenida sobre la celda de corrosión montada en la Universidad de Viena. (a: electrodo de referencia; b: contraelectrodo; c: electrodo de trabajo)

De esta forma, los electrodos de trabajo están formados por las probetas de los bronce, que se conectan con unas pinzas de acero inoxidable dentro del electrolito, tal y como se aprecia con detalle en las Figuras 58. En esta misma figura se puede apreciar la malla de acero inoxidable que actúa de contraelectrodo (detalle b), el electrodo de referencia de calomelanos saturados (*Saturated Electrode*, SCE, $E_{SCE} = +242 \text{ mV}_H$),

(detalle a), así como los electrodos de trabajo (detalle c). En la Figura 59 se muestra el detalle del electrodo de trabajo, probeta de bronce inmersa en el electrolito durante el ensayo de corrosión, rodeada por una capa de productos de corrosión verdosa.



Figura 59. Detalle del electrodo de trabajo, probeta de bronce

La Figura 60 muestra el esquema básico del potenciostato empleado para los ensayos de corrosión.

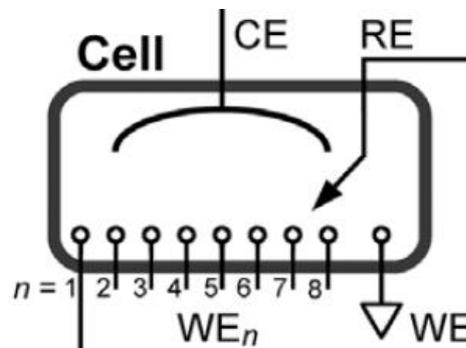


Figura 60. Potenciostato Octopoti de 8 canales [20]

Este potenciostato permite la polarización de 8 muestras en un electrolito común a diferentes potenciales igualmente espaciados. El Octopoti está conectado a una unidad de adquisición de datos, modelo Keysight 34972A [185], que registra las corrientes individuales de las 8 probetas y también genera las señales que controlan el potencial base y el incremento de potencial. La capacidad que tiene esta unidad para grabar datos en una memoria USB, sustituye la necesidad de un ordenador dedicado por completo al experimento.

En lo que se refiere al método potencioestático utilizado, todos los ensayos se realizaron de forma continuada durante 3 días (72 h), y con idénticos potenciales para ambos materiales.

La Figura 61 muestra el montaje general de la celda de corrosión utilizada.



Figura 61. Montaje general de la celda de corrosión en la Universidad de Cantabria

La nomenclatura empleada en estos ensayos potencioestáticos PS empleados queda relegado en la Tabla 16.

Tabla 16. Nomenclatura utilizada para los ensayos potencioestáticos (PS) en agua fresca simulada (SFW)

ENSAYOS EN AGUA FRESCA SIMULADA (SFW)	
PS_NAB_AR_SFW	PS_MAB_AR_SFW
PS_NAB_T1_SFW	PS_MAB_T1_SFW
PS_NAB_T2_SFW	PS_MAB_T2_SFW

En agua fresca simulada (SFW), las cuatro probetas de cada grupo de aleaciones, NAB y MAB, se polarizaron hasta los potenciales nominales de +50, +150, +250, +350 mV_{SCE}, siendo los potenciales exactos obtenidos de +52, +156, +263, +368 mV_{SCE}.

De la misma forma se realizaron ensayos en agua de mar simulada. La nomenclatura utilizada se incluye a continuación en la Tabla 17.

Tabla 17. Nomenclatura utilizada para los ensayos potencioestáticos (PS) en agua de mar simulada (SSW)

ENSAYOS EN AGUA DE MAR SIMULADA (SSW)	
PS_NAB_AR_SSW	PS_MAB_AR_SSW
PS_NAB_T1_SSW	PS_MAB_T1_SSW
PS_NAB_T2_SSW	PS_MAB_T2_SSW

En agua de mar simulada (SSW), las cuatro probetas de cada material se polarizaron hasta los potenciales nominales de -250, -200, -150, -100 mV_{SCE}, siendo los potenciales exactos obtenidos de -262, -211, -156, -104 mV_{SCE}.

La selección de estos potenciales, en especial en agua de mar, se ha reportado con anterioridad en trabajos en los que se incluyen valores referenciados a la serie galvánica en este medio en sentido correlativo desde los materiales más activos a los más nobles, en el sentido de la oxidación [186]. En agua fresca, no existen referencias en cuanto a la selección de potenciales de oxidación, principalmente debido a que a este medio se le considera “inofensivo”, si se compara con el agua de mar [187].

Las gráficas correspondientes a corriente (A) vs tiempo (h) bajo ensayos potencioestáticos utilizando ambas aleaciones, NAB y MAB, se presentarán en el apartado correspondiente de resultados de esta Tesis Doctoral.

Como se ha explicado con anterioridad, en todo proceso de corrosión electroquímica existen, necesariamente, dos tipos de reacciones electroquímicas, anódica y catódica.

Cuando ambas reacciones están en equilibrio, se alcanza un valor de potencial, denominado potencial de circuito abierto E_{OC} (*open circuit potential = equilibrium*). Es importante destacar que resulta imposible la medición directa de la diferencia de potencial entre el metal y la solución. Se resuelve el problema construyendo una pila y midiendo la diferencia de potencial entre electrodos. Por ello es primordial contar con un electrodo patrón con excelente reproductibilidad. En principio se fijó como base de comparación el electrodo de hidrogeno (SHE, Standard Hydrogen Electrode). Los potenciales de cualquier otro electrodo se comparan con el estándar a la misma temperatura. En esta Tesis Doctoral se ha seleccionado como electrodo de referencia, el electrodo de calomelanos saturados (*Saturated Electrode*, SCE, $E_{SCE} = +242 \text{ mV}_H$).

De acuerdo a estudios previos realizados [20,22], cuando el bronce de elevada aleación, como son los casos de las aleaciones objeto de estudio, NAB y MAB, se sumerge en un medio acuoso, los valores de estos potenciales de circuito abierto se sitúan a diferentes niveles, de la forma:

- a) En agua fresca, los sulfatos y carbonatos actúan sobre el material, y los valores de este potencial se sitúan a niveles altos (positivos).
- b) En agua de mar, los cloruros actúan sobre el material, y de forma muy diferente dado su pequeño radio iónico y gran poder penetrador y destructor local de la capa pasiva, los valores de este potencial se sitúan a niveles bajos (negativos).

Por esta razón, las muestras analizadas en esta Tesis Doctoral en agua fresca quedan polarizadas a valores +50, +150, +250, +350 mV_{SCE} . Así, se resalta que, en agua fresca, el incremento entre potenciales (dE) puede llegar a establecerse en valores de 100 mV para las cuatro probetas ensayadas en cada serie. De la misma forma, las muestras ensayadas en agua de mar quedarán polarizadas a potenciales -250, -200, -150, -100 mV_{SCE} , cuyos incrementos de potenciales no exceden los 50 mV para las cuatro probetas ensayadas en cada serie de ensayos de corrosión potencioestáticos.

De todo ello resultan los siguientes valores, recogidos en la Tabla 18 que se han aplicado para realizar los ensayos en los dos electrolitos:

Tabla 18. Valores de los potenciales E_{set} e incremento de potenciales dE para cada uno de los electrolitos seleccionados

Electrolito	E set	dE	Comentarios
Agua fresca simulada (SFW)	+50 mV _{SCE}	100 mV _{SCE}	Con respecto al electrodo de referencia SCE (Saturated calomel Eelectrode)
Agua de mar simulada (SSW)	-250 mV _{SCE} / -300 mV _{SCE}	50 mV _{SCE}	Con respecto al electrodo de referencia SCE (Saturated Calomel Electrode)

A modo de ejemplo, la Figura 62 muestra el ensayo potencioestático (PS) llevado a cabo sobre la probeta NAB (AR) en agua de mar simulada (SSW) relacionando la densidad de corriente (mA/cm²) en función del tiempo (h). Se incluyen cuatro barridos de potencial desde -100 mV_{SCE} hasta -250 mV_{SCE}.

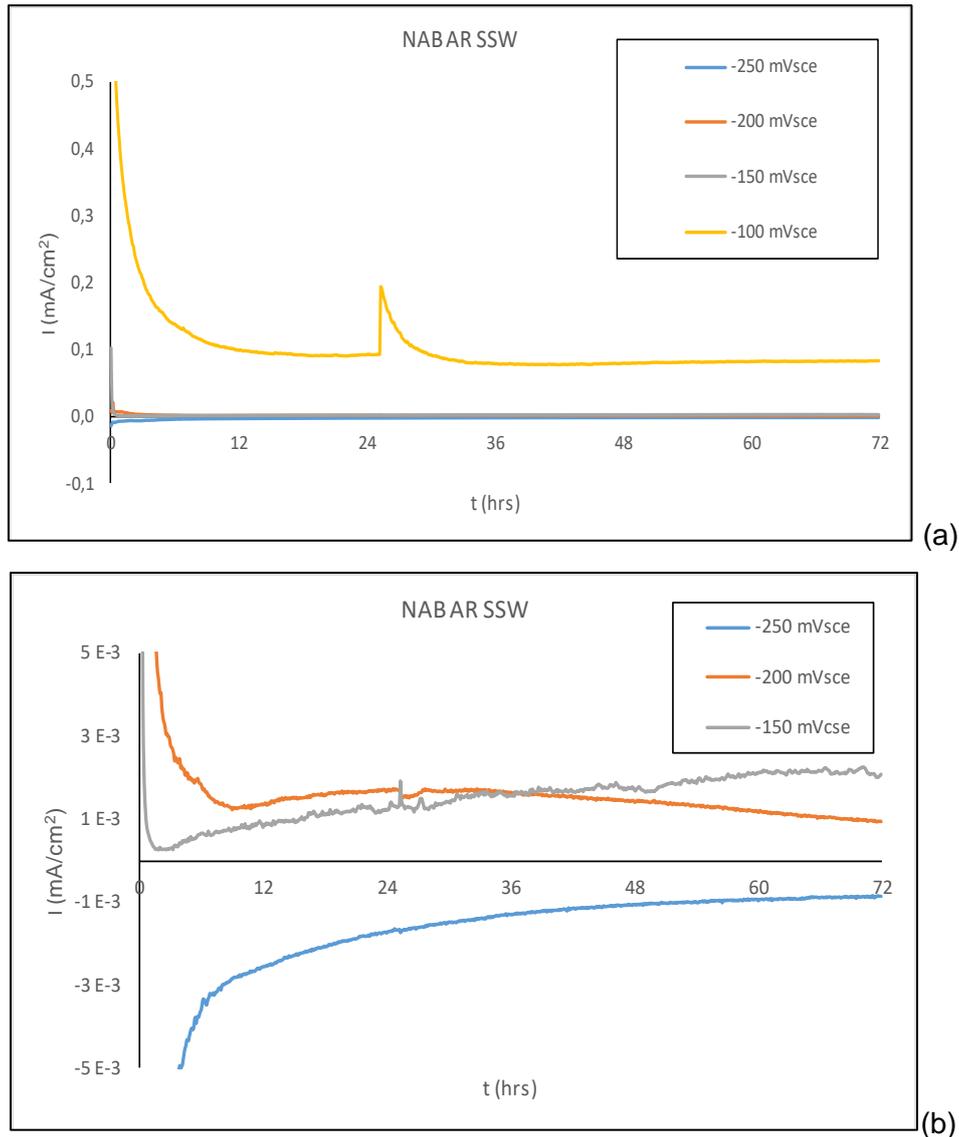


Figura 62. Comportamiento de la probeta MAB AR tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW). (a: a todos los potenciales; b: a los potenciales más bajos)

De la observación de la figura anterior, puede deducirse que para el potencial más bajo seleccionado (-250 mV_{SCE}) la probeta permanece catódicamente protegida, esto es, no presenta ningún indicio de corrosión. Para potenciales superiores (-200 mV_{SCE} y -150 mV_{SCE}), la probeta presenta valores de densidad de corriente similares. Para el potencial más bajo (-100) la probeta presenta una densidad de corriente superior lo que da pie a indicar que a este potencial la probeta sufre corrosión. Además, puede apreciarse claramente la existencia de un cambio de comportamiento pasivo a activo en el intervalo

de potenciales entre $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ para todas las muestras. Los análisis pormenorizados de cada resultado se presentarán en el Capítulo 4.

b) Ensayo o método potenciodinámicos (PD)

En este método se empleó una probeta para todas las medidas, y el protocolo de preparación de probetas fue idéntico al método descrito anteriormente (desbaste de las caras expuestas hasta lija de 320).

Para constituir la celda de corrosión, por un lado, se empleó la superficie acotada de la probeta con un tubo de plexi glass, de 6 mm de diámetro interno, y 15 mm de longitud, pegado con adhesivo de silicona sin ácidos, lo que deja la parte interna como electrodo de trabajo (WE, *Working Electrode*). El electrodo de referencia (RE, *Reference Electrode*) fue también de calomelanos saturado (SCE, *Saturated Calomel Electrode*) acoplado a la celda mediante un tubo Luggin que facilita la capilaridad relleno con electrolito. El contraelectrodo (CE, *Counter Electrode*) empleado fue un alambre de platino de 0,3 mm de diámetro y 10 mm de longitud.

El equipo empleado fue un potencióstato Minipoti, desarrollado también en el laboratorio de corrosión de la Universidad Tecnológica de Viena [184]. Estos ensayos potenciodinámicos se llevaron a cabo dentro del contexto del Proyecto ECOBRONCE referenciado en el Capítulo 1 de Justificación y Objetivos, a la vez que dentro de los trabajos llevados a cabo por Julia Böhn que dieron paso a la elaboración de su Tesis de Máster [188]. La Figura 63 presenta tanto el dispositivo de medida como la probeta durante el ensayo.

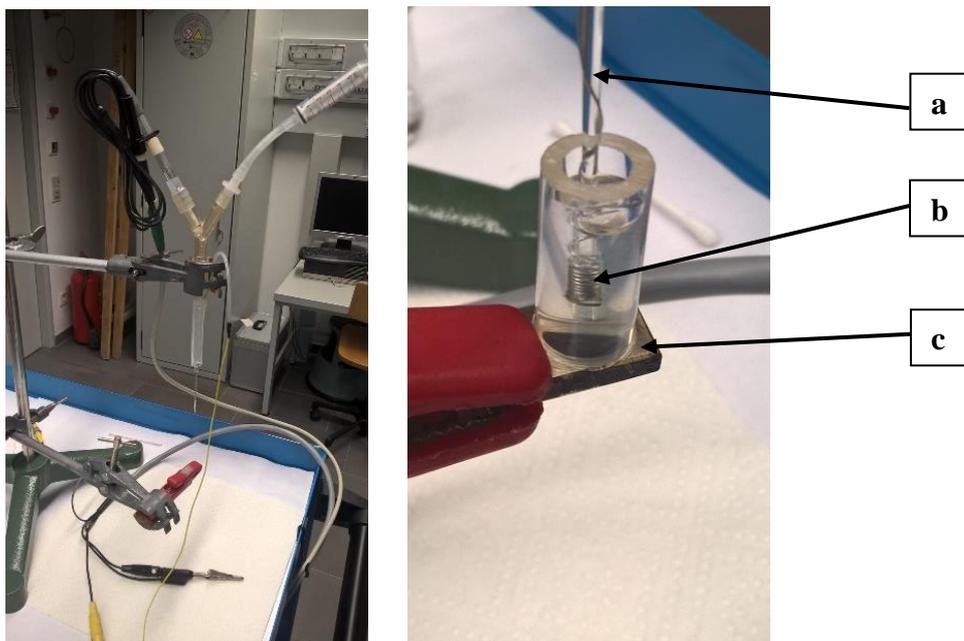


Figura 63. Dispositivo de medida ensayos potenciodinámico (PD) desarrollado en la Universidad de Viena: (izda.) vista general; (dcha.) probeta durante el ensayo (a: electrodo de referencia; b: contraelectrodo; c: electrodo de trabajo)

En lo que se refiere al método potenciodinámico utilizado, todos los ensayos se realizaron a velocidades de barrido de $10 \mu\text{V/s}$ (*scan rate*). Todas las medidas graficadas están dadas en corriente, I (μA), y no en densidad de corriente, i (A/cm^2). La superficie de ensayo de la probeta fue aproximadamente de $0,28 \text{ cm}^2$.

Por lo general, en agua fresca simulada (SFW), se realizaron 2 medidas, cuya velocidad de barrido fue desde el potencial en circuito abierto, E_{oc} , *Open Circuit Potential*, hasta $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ regresando hasta alcanzar comportamiento catódico.

La Tabla 19 detalla la nomenclatura de referencia utilizada en este grupo de ensayos potenciodinámicos.

Tabla 19. Nomenclatura utilizada para los ensayos potenciodinámicos (PD) en agua fresca simulada (SFW)

ENSAYOS EN AGUA FRESCA SIMULADA (SFW)	
PD_NAB_AR_SFW	PD_MAB_AR_SFW
PD_NAB_T1_SFW	PD_MAB_T1_SFW
PD_NAB_T2_SFW	PD_MAB_T2_SFW

Por otro lado, en agua de mar simulada (SSW), se realizaron 2 medidas, cuya velocidad de barrido fue desde el potencial en circuito abierto, E_{oc} , *Open Circuit Potential*, hasta $-50 \text{ mV}_{SCE} / 0 \text{ mV}_{SCE}$ regresando hasta alcanzar comportamiento catódico.

La nomenclatura utilizada en los ensayos potenciodinámicos en agua de mar simulada (SSW), de ambos materiales y tras los tratamientos térmicos empleados, se incluye en la Tabla 20.

Tabla 20. Nomenclatura utilizada para los ensayos potenciodinámicos (PD) en agua de mar simulada (SSW)

ENSAYOS EN AGUA DE MAR SIMULADA (SSW)	
PD_NAB_AR_SSW	PD_MAB_AR_SSW
PD_NAB_T1_SSW	PD_MAB_T1_SSW
PD_NAB_T2_SSW	PD_MAB_T2_SSW

Las gráficas de I (A) vs E (mV_{SCE}) de las probetas de ambas aleaciones, NAB y MAB, se presentarán en el apartado correspondiente de resultados de esta Tesis Doctoral.

La Figura 64 muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos del ensayo potenciodinámico (PD) llevado a cabo sobre la probeta NAB (AR) en agua de mar simulada (SSW) relacionando la intensidad de corriente (μA) en función del potencial suministrado (mV_{SCE}). Se incluyen dos barridos de potencial desde $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hasta $0 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

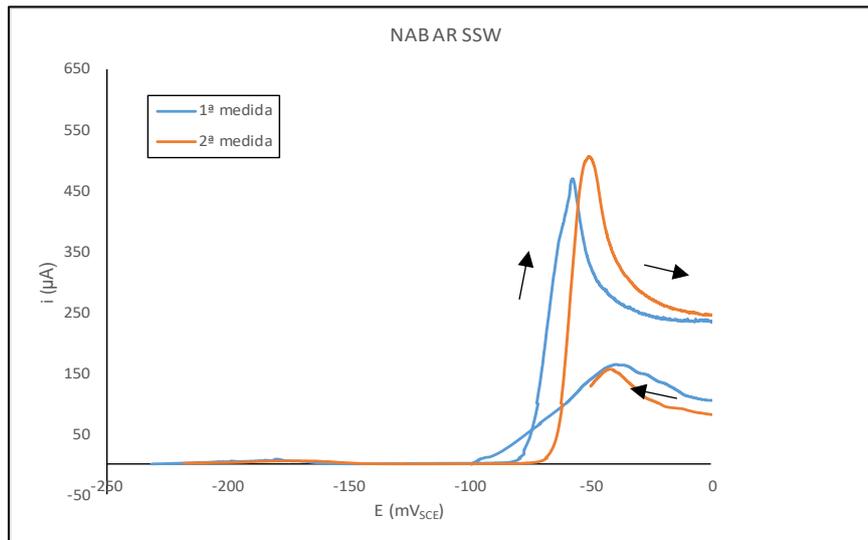


Figura 64. Comportamiento de la probeta MAB AR tras el ensayo potenciodinámico (PD) en agua de mar simulada (SSW)

De la figura anterior, se desprende que a potenciales inferiores a $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ la probeta no muestra susceptibilidad frente a la corrosión en ese medio. Es a partir de este potencial cuando la corriente de corrosión aumenta de forma proporcional conforme lo hace el potencial hasta un cierto valor, aproximadamente a $-75 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. A partir de este valor, la corriente disminuye drásticamente, sinónimo de la aparición de la capa de protección o capa pasiva formada por productos de corrosión, con lo que el proceso de corrosión tiende a decrecer. Las flechas incluidas en la figura indican la dirección de barrido, desde el potencial de circuito abierto (E_{oc}) hasta $0 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y regresando hasta alcanzar comportamiento catódico. Los análisis pormenorizados de cada resultado se presentarán en el Capítulo 4.

A continuación, en el apartado siguiente, se detallan los ensayos de corrosión tras el proceso de soldadura industrial realizados en esta Tesis Doctoral.

3.8. Ensayos de corrosión empleados tras el proceso industrial de soldadura

3.8.1 Introducción

En la actualidad hay muy pocos trabajos llevados a cabo sobre la evaluación del comportamiento frente a corrosión de este tipo de aleaciones de bronce, que previamente han sido sometidas a procesos de soldadura industrial. Estos trabajos de soldadura están principalmente orientados a operaciones de reparación o mantenimiento [138,189].

Otro de los objetivos fijados en esta Tesis Doctoral es el de profundizar en el comportamiento frente a procesos de corrosión de probetas de NAB y MAB a las que se ha realizado procesos de soldadura.

Cada uno de los cambios microestructurales que ocurren durante el proceso de soldadura industrial, han sido analizados antes y después de someter a estas probetas a ensayos de corrosión. Se han identificado tres zonas principales de cada probeta: material de soldadura o cordón de soldadura (CS), zona afectada por el calor (ZAC) y, material base (MB).

Se utilizarán los mismos electrolitos utilizados en el capítulo anterior 3.7.2, resultando ser agua fresca simulada (SFW) y agua de mar simulada (SSW).

3.8.2 Método electroquímico empleado

Se llevará a cabo únicamente ensayos de corrosión potencioestáticos, denominados PS. Las medidas potenciodinámicas ofrecen una pobre reproducibilidad y consecuentemente no permiten una interpretación real de los fenómenos de corrosión que pueden experimentar estos materiales. Sin embargo, las medidas potencioestáticas proporcionan una visión más clara sobre el comportamiento frente a la corrosión de los materiales ensayadas en los dos electrolitos seleccionados, ya que proporcionan

información sobre el deterioro producido sobre la superficie de la probeta a lo largo del tiempo.

La Tabla 21 detalla de forma pormenorizada la secuencia de trabajo empleada en cada uno de ellos, considerando que el criterio de nomenclatura que se presenta para los ensayos de corrosión será el siguiente:

Tabla 21. Nomenclatura utilizada para los ensayos de corrosión y el proceso de soldadura industrial

CONCEPTO	REFERENCIA	DENOMINACIÓN
Materiales	<i>Nickel Aluminium Bronze</i>	NAB
	<i>Manganese Aluminium Bronze</i>	MAB
Proceso de soldadura industrial (TIG)	Uniones similares	NAB-NAB MAB-MAB
	Uniones disimilares o híbridas	NAB-MAB
Electrolitos	Agua fresca simulada	SFW (<i>Simulated Fresh Water</i>)
	Agua de mar simulada	SSW (<i>Simulated Sea Water</i>)
Ensayos electroquímicos de corrosión	Ensayo potencioestático	PS

A continuación, se incluye una breve explicación de los métodos empleados en los ensayos de corrosión.

3.8.3 Descripción del método empleado

El desarrollo de esta actividad de soldadura se ha realizado considerando las probetas NAB y MAB en estado de recepción (AR). Se procedió a soldar, mediante soldadura TIG con los materiales de aporte seleccionados, los siguientes pares de probetas: NAB-NAB, NAB-MAB, MAB-MAB.

La Figura 65 muestra varias ilustraciones esquemáticas del resultado de la unión de dos probetas soldadas por TIG usando material de aporte.

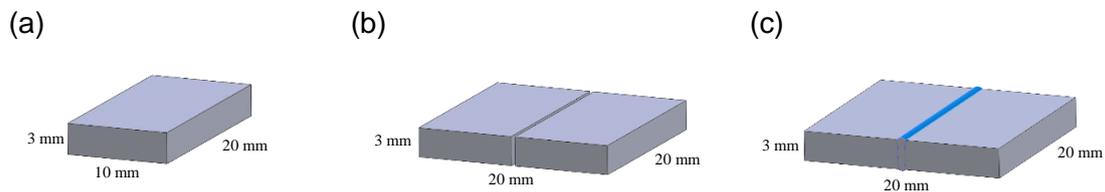


Figura 65. Diferentes configuraciones tenidas en cuenta en los procesos de soldadura (a: probeta individual; b: probetas antes de ser soldadas; c: probetas soldadas)

La Figura 65 (a) muestra una probeta individual. La colocación de dos probetas antes de ser unidas por soldadura se muestra en la Figura 65 (b). La Figura 65 (c) muestra las dos probetas ya unidas por medio de material de aporte y realizando una única pasada de TIG. Puede apreciarse que la penetración es completa dado el pequeño espesor de las probetas utilizadas. Estas últimas se destinaron a análisis metalográfico y a ensayos de corrosión potencioestáticos (PS).

A modo de ejemplo, la Figura 66 muestra dos probetas soldadas por TIG con material de aporte, detalle (a). Puede observarse que con una sola pasada se consigue penetración completa en la soldadura, detalle (b).

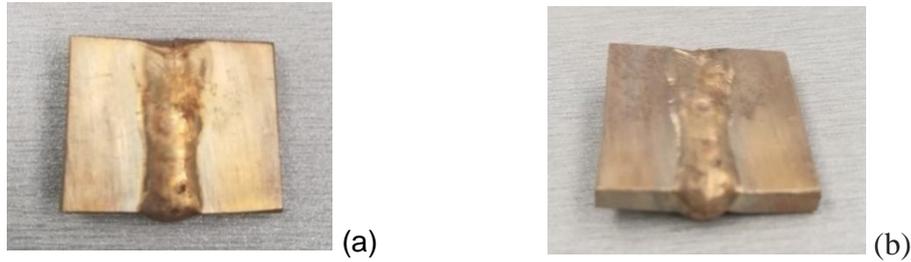


Figura 66. Probetas soldadas por TIG con material de aporte (a: NAB-NAB; b: MAB-MAB)

Una vez realizadas todas las soldaduras propuestas, se llevó a cabo el estudio microestructural de cada una de las zonas específicas indicadas en el apartado anterior 3.8.1, utilizando, tanto microscopía óptica (MO), como microscopía electrónica de barrido (SEM). En concreto la interfase entre el material base y el de soldadura se estudió utilizando un microscopio óptico y analizador de imágenes.

En cuanto a la homogeneidad de la probeta a analizar en toda su superficie bajo ensayos de corrosión, cabe destacar lo siguiente:

- Cuando el material ensayado tenga una estructura homogénea y las capas posiblemente formadas de productos de corrosión también se distribuyan homogéneamente sobre la superficie, la interpretación tras el ensayo de corrosión es sencilla: la corriente total se distribuye uniformemente sobre toda la superficie, es decir, cada elemento de superficie tiene la misma densidad de corriente, o lo que es lo mismo, misma tasa de corrosión.
- Cuando el material bajo prueba tenga una estructura microscópicamente no homogénea (es decir, aleación multifásica, como el caso del NAB), vemos nuevamente la tasa de corrosión integral reflejada en la corriente medida, pero se necesitarían realizar investigaciones posteriores a la prueba (metalografía, microscopía óptica y electrónica) para poder así observar si el ataque afecta a todas las fases de la misma manera, o si el ataque es selectivo sobre fases específicas, o lo que es lo mismo, disponer de una distribución de corriente microscópicamente no homogénea.

Lo mismo se aplica a las muestras macroscópicamente no homogéneas (por ejemplo, las probetas soldadas donde se encuentran: zona o cordón de soldadura (CS), zona afectada por el calor (ZAC), y material base (MB). En este caso, si se crean probetas de cada zona, se obtendrían los resultados para cada zona por separado y, la corriente medida (evaluada como densidad de corriente) se podría utilizar para fines comparativos entre cada zona. La evaluación microscópica proporcionaría qué fases han sufrido mayor o menor corrosión para cada zona.

Por otro lado, si se crean probetas que muestren todas estas zonas en una sola pieza, como los casos que se presentan en esta Tesis Doctoral, la corriente medida tras en ensayo de corrosión será nuevamente la global. La intensidad de corrosión total (I_{CORR}) vendrá dada por la suma de las intensidades de cada material base ($I_{MAT\ BASE}$) junto con la intensidad de la zona de soldadura ($I_{SOLDADURA}$), resultando:

$$I_{CORR} = I_{MAT\ BASE} + I_{SOLDADURA} + I_{MAT\ BASE} \quad (3.1)$$

En consecuencia, la corriente no proporciona información sobre el comportamiento diferente de las zonas individuales. Sin embargo: si el ensayo se ejecuta con una duración larga en el tiempo (por ejemplo 72 h, en el caso de ensayos potencioestáticos (PS), se obtendría suficiente pérdida de material para poderse observar. Por lo que, después de tal prueba, puede hacerse una sección transversal sobre las zonas y ver en el microscopio a bajos aumentos, qué zona fue más o menos atacada en comparación con otra. A mayor aumento, puede observarse cómo las fases individuales han contribuido al rendimiento de una zona.

Para concluir, la prueba individual de cada zona podría considerarse el mejor método desde el punto de vista científico, proporcionando la mayor cantidad de información. Sin embargo, los esfuerzos en la preparación de las probetas son significativos. Por lo tanto, el estudio de manera general de probetas soldadas es una opción válida y aporta datos científicos interesantes, siendo esta opción la que se ha tenido en cuenta en esta Tesis Doctoral. Sin embargo, se deben tener en cuenta dos aspectos importantes:

1. La superficie de todos los lados, tras el proceso de soldadura, debe prepararse con minuciosidad (debe ser lo más plana posible). Para ello se realiza un desbaste con lijas de 320 y 600, principalmente sobre el cordón de soldadura.
2. El ensayo de corrosión debe tener una duración lo suficientemente larga para poder determinar la cantidad de pérdida de material en superficie y poder hacer un posterior análisis microscópico.

La Tabla 22 detalla la nomenclatura de referencia utilizada en este grupo de ensayos:

Tabla 22. Nomenclatura utilizada para los ensayos potencioestáticos (PS) en ambos electrolitos

ENSAYOS EN AGUA FRESCA SIMULADA (SFW)	ENSAYOS EN AGUA FRESCA SIMULADA (SFW)
PS_NAB-NAB_SFW	PS_NAB-NAB_SFW
PS_NAB-MAB_SFW	PS_NAB-MAB_SFW
PS_MAB-MAB_SFW	PS_MAB-MAB_SFW

El conjunto de las diferentes configuraciones anteriores tratará de mostrar la semejanza de las uniones TIG realizadas a los procesos de soldadura industrial reales sobre hélices navales. Esta semejanza proporcionada por un lado por las propias uniones de trozos que se han podido desprender de una pala, siendo necesarios volverlos a unir, representados en los detalles (a), (b) y (c) de la Figura 29. Por otro lado, estas soldaduras pueden representar igualmente recargas que puedan realizarse sobre una zona en concreto de una hélice que haya sufrido un daño superficial y se necesita de un proceso de soldadura por recargue.

En lo que se refiere al método potencioestático (PS) utilizado, todos los ensayos se realizaron de forma continuada durante 3 días (72 h), y con los potenciales específicos anteriormente descritos, tanto para agua fresca simulada (SFW), como para agua de mar simulada (SSW).

A continuación, la Figura 67 muestra, a modo de ejemplo, muestra el ensayo potencioestático (PS) llevado a cabo sobre la probeta soldada, NAB-NAB (AR), utilizando ERCuNiAl como material de aporte, en agua de mar simulada (SSW) relacionando la densidad de corriente (mA/cm^2) en función del tiempo (h). Se incluyen cuatro barridos de potencial desde $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hasta $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

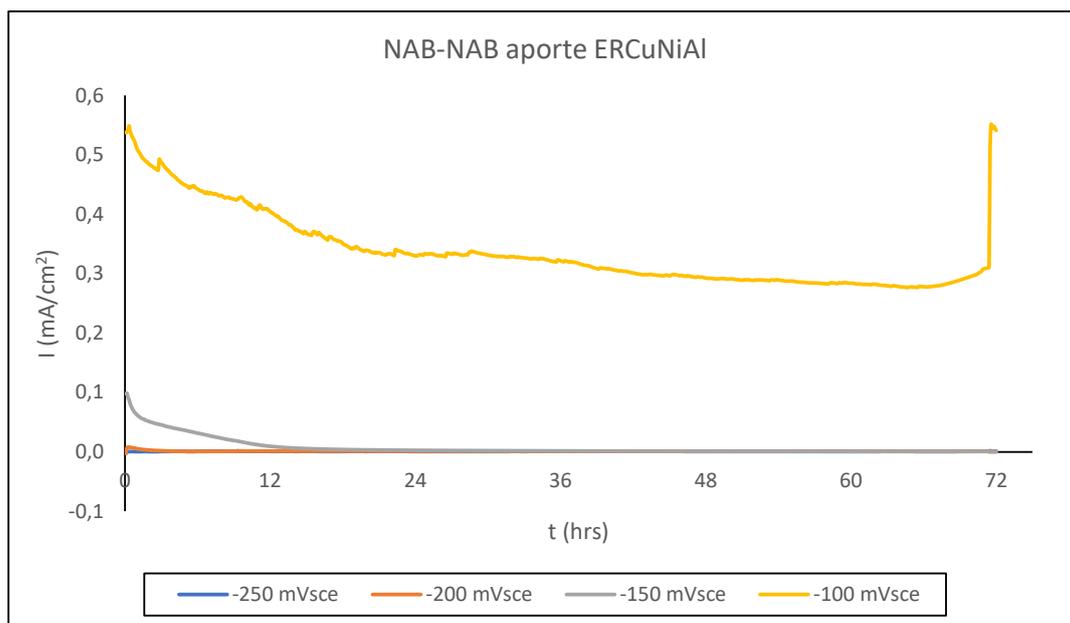


Figura 67. Comportamiento de la probeta NAB-NAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW)

Del análisis de la figura anterior, puede deducirse que para los potenciales más bajos ($-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$) las probetas se encuentran catódicamente protegidas sin experimentar una corrosión muy notable. Para el potencial más alto ($-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$), la probeta soldada muestra unos valores de densidad de corriente superficial similar a los valores encontrados en las probetas tratadas térmicamente. El salto que se muestra al final del ensayo fue debido a que los productos de corrosión que se fueron formando alrededor de la probeta se desprendieron dejándola desnuda y con su superficie activa lo cual implicó que ese incremento en los valores de la densidad de corriente superficial. Los análisis pormenorizados de cada resultado se presentarán en el Capítulo 4 de esta Tesis Doctoral.

A continuación, en el siguiente apartado, se detalla el estudio espectroscópico llevado a cabo en esta Tesis Doctoral.

3.9. Estudio espectroscópico de productos de corrosión

3.9.1 Introducción

El objetivo fundamental de realizar este estudio de caracterización es el establecer a escala de laboratorio la composición química y morfológica de los productos de corrosión que se formaron durante los ensayos de corrosión potencioestáticos a los que fueron sometidas las aleaciones utilizadas en esta Tesis Doctoral. En particular se utilizaron aquellos productos de corrosión encontrados, tanto en la superficie de las probetas analizadas, como en el electrolito utilizado.

Igual que en el caso anterior, en la actualidad, hay muy pocos trabajos llevados a cabo sobre el estudio y caracterización de los productos de corrosión de este tipo de aleaciones, tanto de NAB como de MAB, encontrados en la superficie de las probetas como en los sedimentos procedentes de los dos electrolitos [190].

3.9.2 Métodos de caracterización empleados

Las técnicas que se han empleado han sido, por un lado, la técnica de espectroscopía Raman, la cual permitió estudiar la composición química de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de las probetas corroídas. Por otro lado, la técnica de espectroscopia de Difracción por Rayos X, la cual permitió la obtención de la composición elemental de los compuestos químicos y mediante la difracción de rayos X se detectó la presencia de los principales residuos encontrados en los electrolitos utilizados.

3.9.3 Preparación de productos de corrosión

El desarrollo de esta actividad de caracterización se ha realizado considerando los productos de corrosión encontrados en los ensayos realizados a las probetas que fueron soldadas. En concreto se utilizaron los sedimentos encontrados tras los ensayos potencioestáticos realizados a las uniones similares NAB-NAB y MAB-MAB, en ambos electrolitos, agua fresca simulada, SFW, y agua de mar simulada, SSW. De igual manera, se analizaron los productos de corrosión encontrados en las superficies de alguna de las probetas soldadas.

La Figura 68 muestra, a modo de ejemplo, los depósitos recogidos del electrolito de agua fresca simulada, SFW, tras el ensayo potencioestático de las probetas soldadas MAB-MAB.

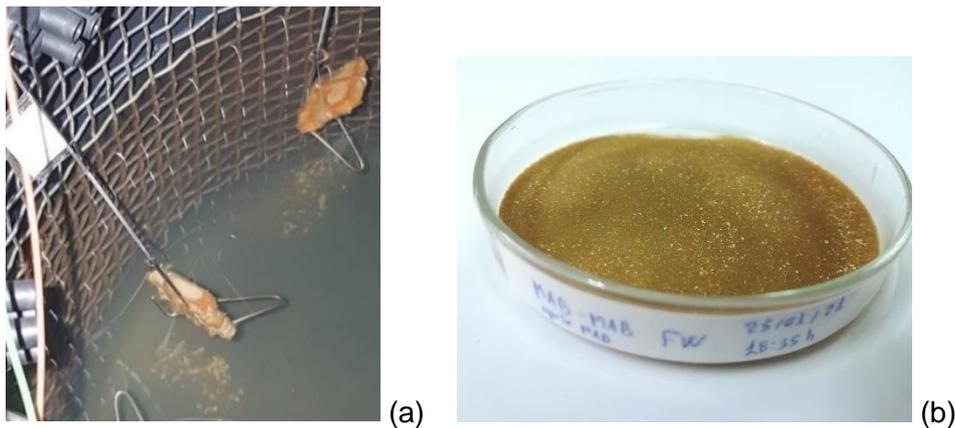


Figura 68. Productos de corrosión (a: probeta corroída durante ensayo y productos de corrosión en el electrolito; b: productos de corrosión recogidos procedentes del electrolito en agua fresca simulada)

A su vez, la Figura 69 muestra, a modo de ejemplo, una de las probetas soldadas sometida a ensayo de corrosión, en concreto MAB-MAB en agua fresca simulada.



Figura 69. Estado de la probeta soldada MAB-MAB tras el ensayo de corrosión potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)

A continuación, en el siguiente apartado, se incluye una breve descripción de los equipos de espectroscopia utilizados.

3.9.4 Observación espectroscópica

A continuación, se pasó a la etapa de observación espectroscópica, para ello, en primer lugar, se utilizó el equipo de espectroscopia Raman, Triple Monocromador HORIBA T64000 de la casa JOBIN YVON, para el análisis mediante dispersión de luz se obtiene el análisis químico cuantitativo y semicuantitativo de cualquier material en estado sólido, líquido o en polvo. En segundo lugar, se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X, ARL-ADVANT-XP de la casa THERMO SCIENTIFIC, que mediante la absorción de luz se obtienen análisis químicos cuantitativos y semicuantitativos de cualquier material en estado sólido, líquido o en polvo.

La Espectroscopía Raman, es la técnica que se ha empleado para identificar los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de las probetas seleccionadas. Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de

preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es una técnica no-destructiva.

El análisis mediante espectroscopia Raman, como se ha mencionado, se basa en incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Las medidas de alta resolución ($< 0.6 \text{ cm}^{-1}$) se realizaron en un triple espectrómetro Raman (T 64000) en modo substractivo, equipado con un microscopio Raman confocal. El objetivo del microscopio utilizado es de 50X, lo que nos permite focalizar sobre un área de muestra de $2\mu\text{m}$. Para la excitación se utilizó un láser de Kriptón-Argón con la línea de longitud de onda $\lambda = 514 \text{ nm}$. La potencia efectiva del láser sobre la muestra es de 2mW para evitar efectos espurio debido al calentamiento. Este espectrómetro está equipado con un detector CCD enfriado a Nitrógeno líquido. Los ajustes de las líneas espectrales se hicieron con funciones lorentzianas utilizando el programa Origin.

El estudio de la morfología superficial se realizó utilizando el microscopio confocal de espectrómetro Raman con un objetivo de 50X y equipado con una cámara CCD.

La Difracción de Rayos X es la técnica que se ha empleado para identificar los productos de corrosión encontrados en los sedimentos de los electrolitos referenciados y tras los ensayos de corrosión potencioestáticos.

La difracción de Rayos-X es el método más común para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. La geometría más empleada en un equipo de difracción convencional es la geometría Bragg– Brentano en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos-X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra.

La medición del difractograma se realiza manteniendo constante el haz de incidencia mientras que el detector se mueve alrededor de la muestra, a diferencia de una configuración simétrica en la que el ángulo de entrada Θ cambia constantemente. Al graficar la intensidad en función de 2Θ se encuentra que las posiciones de las reflexiones de Bragg se encuentran en posiciones angulares similares a las obtenidas en un patrón medido en configuración simétrica.

La caracterización de las muestras seleccionadas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo, sobre cantidades suficientes de polvo de grano fino. Se exploró el rango habitual $10-90^\circ$ (2Θ) con las condiciones estándar para el difractómetro trabajando en la configuración mencionada Bragg-Brentano con tubo de cobre y filtrado de la radiación K_β ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Como sistema de detección se utilizó un detector SDD 1D Brunker Lynxeye.

El refinamiento de estructuras cristalinas es una técnica que permite realizar análisis de tipos cualitativos y cuantitativos a partir de patrones de difracción de rayos-x por el método de polvos, además de permitir determinar parámetros cristalográficos y microestructurales. Para refinar una muestra cristalina, es necesario obtener el difractograma de rayos X de la muestra, identificar todas las fases presentes, recabar la información cristalográfica de cada fase (parámetros de red, coordenadas atómicas, grupo espacial), un modelo para el arreglo experimental (generado a partir de la información cristalográfica), y comparar el patrón de difracción teórico, con el experimental. El refinamiento por el método de Rietveld, es el método más utilizado, emplea la técnica de los mínimos cuadrados, con el cual se modifican los parámetros involucrados en el modelo hasta que la diferencia entre el patrón de difracción teórico y el experimental es mínima.

Las Figuras 70 y 71 muestran los equipos utilizados para la realización de análisis espectroscópicos.

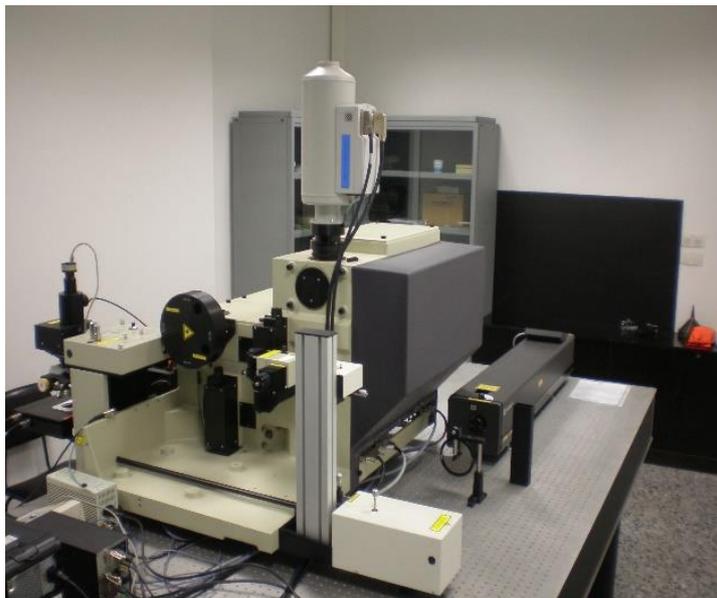


Figura 70. Espectrómetro Raman utilizado para la realización de los estudios espectroscópicos de productos de corrosión



Figura 71. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X utilizado para la realización de los estudios espectroscópicos de productos de corrosión

Capítulo 4

Resultados y Análisis

En este capítulo se incluyen los resultados y discusión de los efectos producidos por los tratamientos térmicos y soldaduras realizadas sobre la microestructura de cada bronce estudiado. Igualmente, se incluye el comportamiento a corrosión de ambas aleaciones, llevando a cabo un análisis comparativo mostrando la diferente tipología de corrosión observada.

Capítulo 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Introducción

A lo largo del Capítulo 4 se recogen los principales resultados y análisis de los trabajos llevados a cabo a lo largo de la presente Tesis Doctoral.

El presente capítulo está estructurado en seis partes.

- En la primera se exponen los resultados obtenidos sobre el efecto que produce cada tratamiento térmico sobre la microestructura de los dos broncees objeto de estudio, y la idoneidad del empleo de diferentes reactivos químicos que facilite una correcta interpretación de la microestructura.
- La segunda parte del capítulo expone la influencia del proceso de soldadura empleado sobre la microestructura de los dos broncees, tanto en uniones similares como disimilares o híbridas con el uso de diferentes materiales de aporte.
- La tercera parte se centra en mostrar la influencia de los tratamientos térmicos empleados frente a la resistencia a la corrosión de cada uno de los broncees, en tanto en cuanto aquellos influyen en la microestructura del material.
- La cuarta parte se centra en mostrar la influencia del proceso de soldadura empleado frente a la resistencia a la corrosión de cada uno de los broncees estudiados.

- La quinta parte del capítulo incluye el análisis de la tipología de corrosión observada en la superficie e interior de los broncees empleados, así como su relación con la microestructura, gracias al estudio del ataque en la sección transversal de cada una de las probetas seleccionadas.
- La última parte del capítulo incluye el estudio de los principales productos de corrosión encontrados tanto en la superficie de los broncees, así como en los electrolitos utilizados durante los ensayos de corrosión, agua fresca y, agua de mar simulada.

A continuación, la Figura 72 incluye un esquema de los hitos estudiados en este cuarto capítulo.

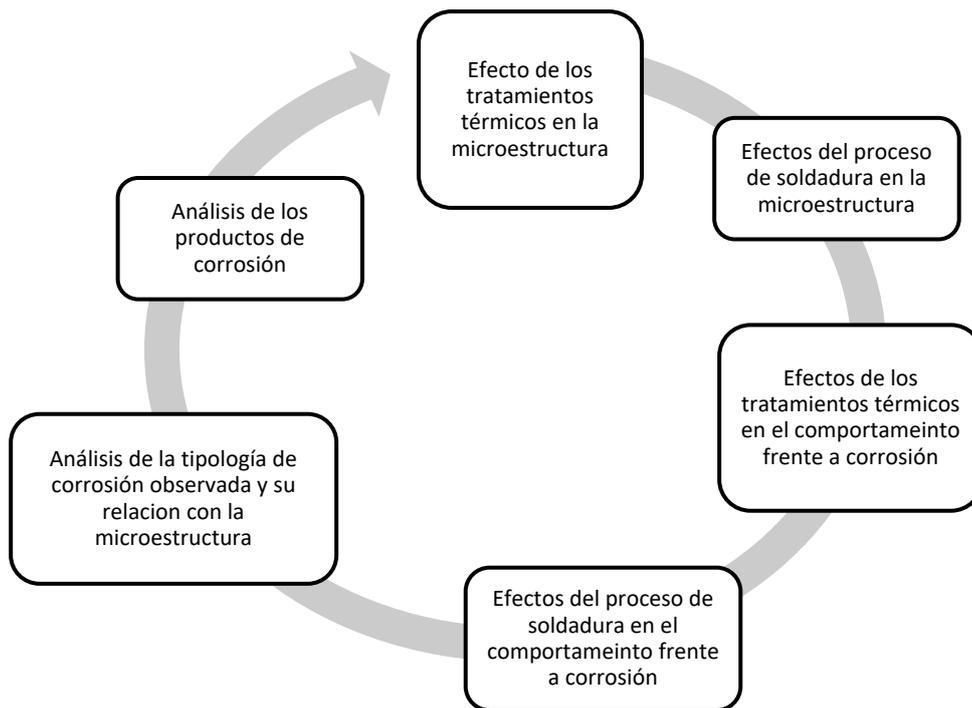


Figura 72. Esquema del Capítulo 4 Resultados y Análisis (elaboración propia)

4.2 Efecto de los tratamientos térmicos empleados en la microestructura de los bronce NAB y MAB

Como se indicó en el anterior Capítulo 3, la selección de las probetas, tras el corte a partir de lingotes de fundición, planteó problemas por la porosidad encontrada en alguno de ellos. No obstante, se consiguieron probetas uniformes y de las dimensiones requeridas para la realización de todos los estudios.

Con el fin de estudiar el efecto de los tratamientos térmicos sobre la microestructura de estas aleaciones base cobre, se han diseñado tres tipos de tratamientos considerando, también como tal, el suministrado en bruto de colada, al ser estas aleaciones típicas de moldeo. A continuación, se describen los tratamientos térmicos empleados, así como la preparación metalográfica llevada a cabo.

4.2.1 Tratamientos térmicos empleados y preparación metalográfica

Los tratamientos térmicos a aplicar en las probetas se diseñaron con el objetivo de conocer el efecto sobre la microestructura del material, analizando la diferente distribución, morfología y presencia de las diversas fases encontradas.

Las cinéticas de enfriamiento son muy diferentes según sea el tonelaje de la colada, tipo de molde empleado, dimensiones, geometrías, etc. y, además, pueden estar influenciados por ciclos térmicos de soldadura, en el caso de experimentar algún componente este método de unión, bien en servicio o durante la manufactura, tras inspección mediante ensayos no destructivos y detectar algún defecto tanto superficial como estructural, al tener que cortar parte de las piezas y soldar con el mismo material [189,191]. Por todo ello, se han definido los tratamientos que se identifican en la Tabla 23.

Los ciclos aplicados a cada tratamiento térmico fueron seleccionados con el objetivo de simular, a escala laboratorio, condiciones que puedan aparecer en procesos de soldadura y/o tratamientos postsoldadura.

Tabla 23. Tratamientos térmicos empleados sobre las aleaciones NAB y MAB

Denominación	Tratamiento	Descripción
AR	Bruto de colada	Estado de recepción
T1	Temple	850°C 1 hora + enfriamiento en agua sin agitación
T2	Bonificado (Temple y Revenido)	850°C 1 hora + enfriamiento en agua sin agitación y revenido a 600°C 2 horas + enfriamiento en horno 6 horas

El temple aplicado en el laboratorio simularía el enfriamiento brusco de la región externa de la aleación, que se encuentra en contacto con las paredes del molde. Por su lado, los revenidos reproducirían los efectos que se dan en las zonas más intermedias de la superficie de la aleación, así como los ciclos térmicos durante los procesos de soldadura propios necesarios que puedan llevarse a cabo, posteriormente, sobre la pieza ya fundida.

Se realizó una preparación superficial de las probetas seleccionadas de cada tratamiento térmico para su posterior caracterización metalográfica mediante el procedimiento incluido en el Capítulo 3. A continuación, se llevó a cabo el ataque químico, empleándose tres reactivos de forma independiente con el fin de observar la capacidad de resolución de fases y contraste de los detalles microestructurales con lo que se obtiene un detalle metalográfico amplio de cada material a estudiar. Los reactivos químicos empleados igualmente se incluyen en el Capítulo 3.

El análisis microestructural se llevó a cabo tanto por Microscopía Óptica (MO) como por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Particularizando a la primera de las aleaciones analizada, el NAB, tal y como se ha incluido en el Capítulo 2 de Estado del Arte, esta aleación tiene una elevada complejidad microestructural, tal y como se puede apreciar en el diagrama de equilibrio parcial para el sistema CuAl10Ni4Fe5-C.

La Figura 73 muestra una porción de fases Cu-Al entre el 4% y el 16% de aluminio, en el rango de temperaturas desde 400 °C hasta 1200 °C.

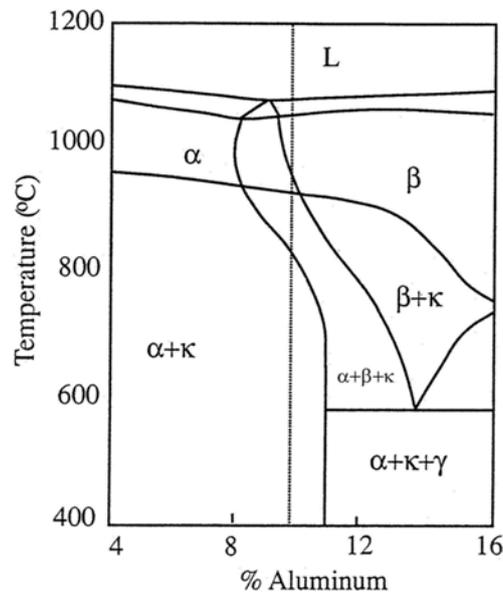


Figura 73. Diagrama de equilibrio aleaciones CuAl10Ni5Fe5-C [84,192]

De acuerdo con el diagrama anterior y, tal y como se ha explicado en el Capítulo 2 de Estado del Arte, la microestructura está formada por varias fases, α , β , κ y γ . Para porcentajes de aluminio en torno al 10% y elevadas temperaturas, se aprecia que a temperaturas próximas a 1000°C, destaca la presencia de fase β y, se empiezan a formar granos de fase α en su interior cuando la temperatura disminuye. A temperaturas inferiores a 930°C, se forman nuevas fases intermetálicas κ que inicialmente precipitan en los límites de grano de la fase β , y a temperaturas inferiores de 860°C, lo hacen también en la fase α . Al enfriar por debajo de los 800°C, la fase β retenida (β') se descompone en un eutectoide, dando lugar a las fases α y κ . De igual manera, aproximadamente a 565 °C, la fase β experimenta de nuevo una reacción eutectoide que produce α y γ .

La Figura 74 muestra la evolución microestructural de las aleaciones NAB.

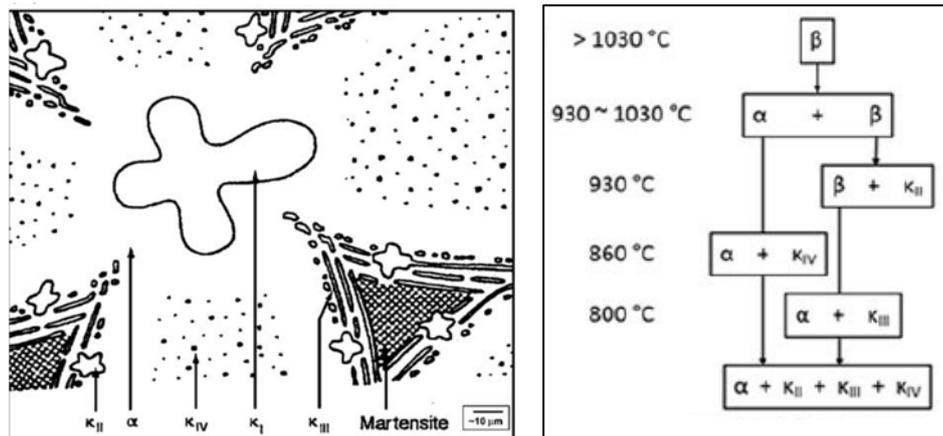


Figura 74. (a) Microestructura de moldeo de equilibrio de la aleación NAB (b) secuencia de transformaciones durante el enfriamiento. Evolución microestructural de las aleaciones NAB [192-193]

La figura anterior muestra la microestructura de moldeo de equilibrio de la aleación NAB [192], así como la evolución microestructural de cada una de las fases encontradas durante el enfriamiento [193]. Se identifican las principales fases α y β , al igual que cada una de las cuatro fases κ , así como la transformación de fases a medida que la temperatura decae.

Por su parte, la segunda de las aleaciones estudiadas, el bronce MAB, al igual que el NAB, tiene una elevada complejidad microestructural. La Figura 75 muestra el diagrama de equilibrio para la aleación CuMn12Al7Fe4Ni2.

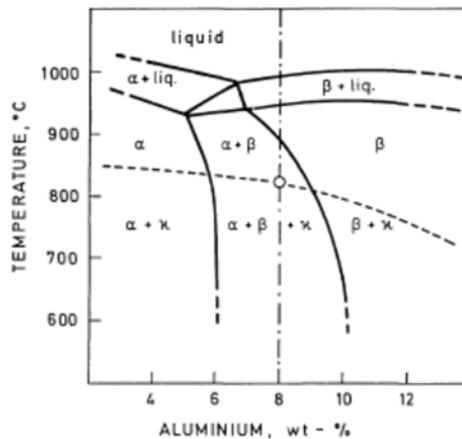


Figura 75. Diagrama de equilibrio CuMn12Al7Fe4Ni2 (MAB) [194]

El diagrama de fases del MAB es similar al del NAB, pero a diferencia de este, en el MAB la fase β está presente en todo el rango de temperatura de enfriamiento.

Como se ha explicado en el Capítulo 2 de Estado del Arte, en los MAB el contenido de Al oscila entre el 7% y el 9% siendo éste el principal elemento de aleación junto al aluminio. El Mn, con un contenido del 12%, mejora la capacidad de fundición y soldabilidad junto con la mejora de la resistencia. El 6% de Mn proporciona un refuerzo equivalente al 1% de presencia de Al. El Ni hasta el 3%, junto con el Fe, mejora la resistencia a la corrosión y la resistencia mecánica. Los aleantes Fe y Ni introducen fases intermetálicas denominadas fases kappa κ . Al igual que el NAB, el MAB es utilizado para fabrica hélices debido a su resistencia a la corrosión en el medio marino. Sin embargo, la importante presencia continua de fase β en su microestructura lo hace susceptible a la corrosión.

Se ha podido apreciar cambios microestructurales notables en los bronce estudiados, NAB y MAB, como consecuencia directa de los ciclos térmicos aplicados, tanto en el número de fases presentes, así como en su morfología y lugares de precipitación y tamaño. A continuación, se presentan de forma detallada dichas microestructuras destacando los aspectos más relevantes.

4.2.2 Análisis microestructural. Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido

Las Figura 76, 77 y 78 incluyen las microestructuras obtenidas al microscopio óptico (x500) de cada aleación en función de los tratamientos térmicos empleados, T1 y T2, considerando también el estado de bruto de colada AR.

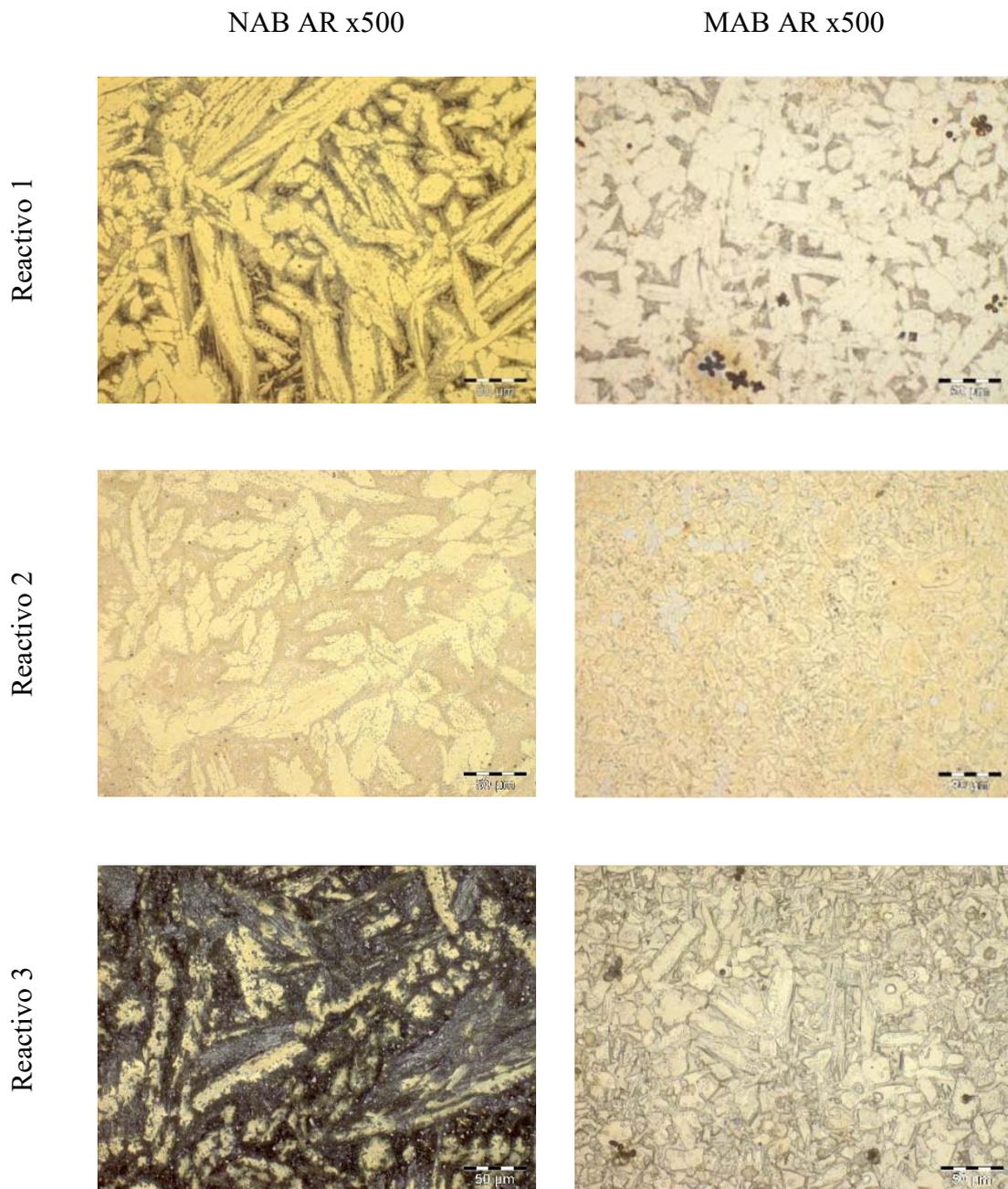


Figura 76. Efecto de los reactivos en la definición metalográfica sobre los materiales estudiados en bruto de colada (AR)

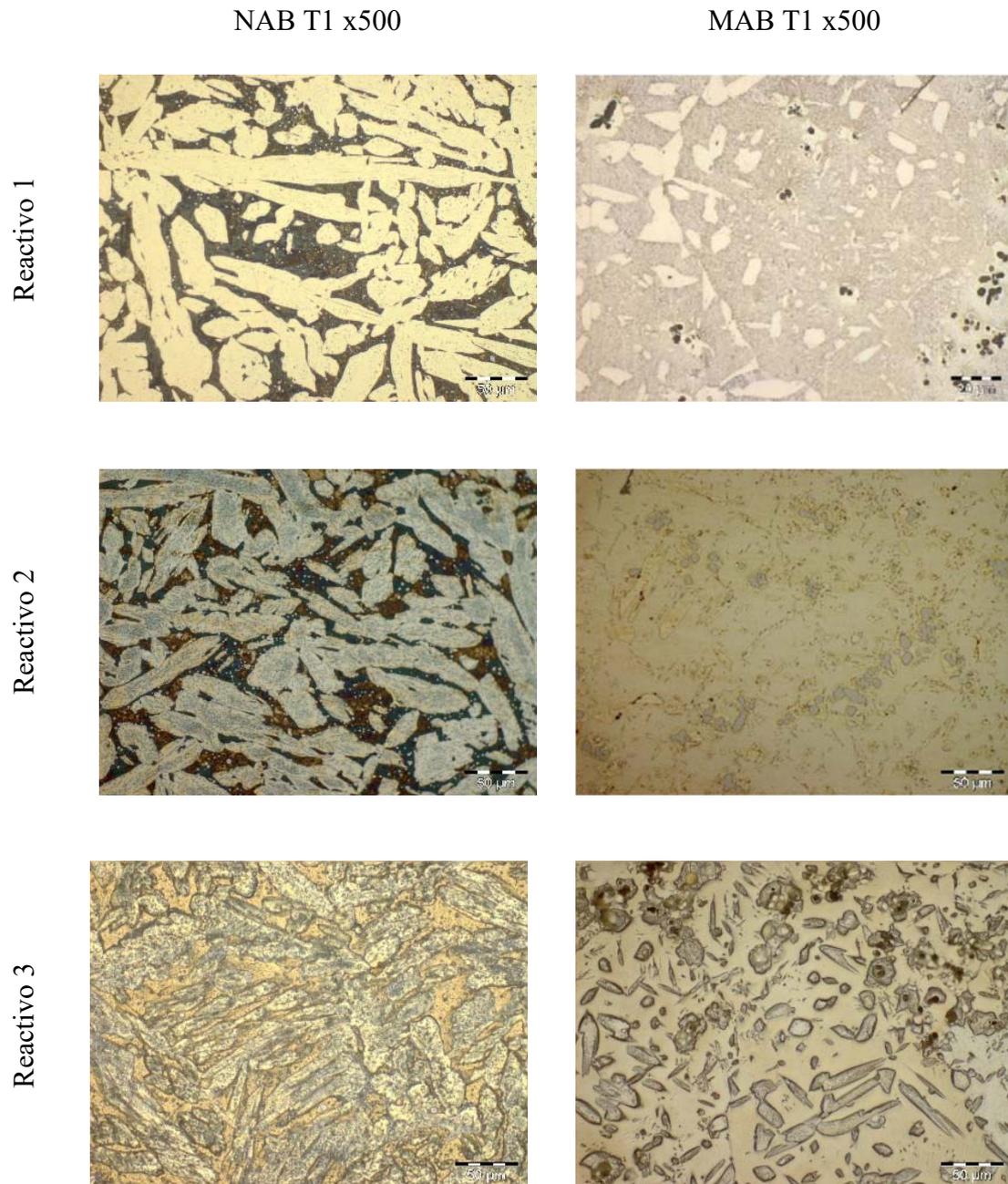


Figura 77. Efecto de los reactivos en la definición metalográfica sobre los materiales estudiados tras tratamiento de temple (T1)

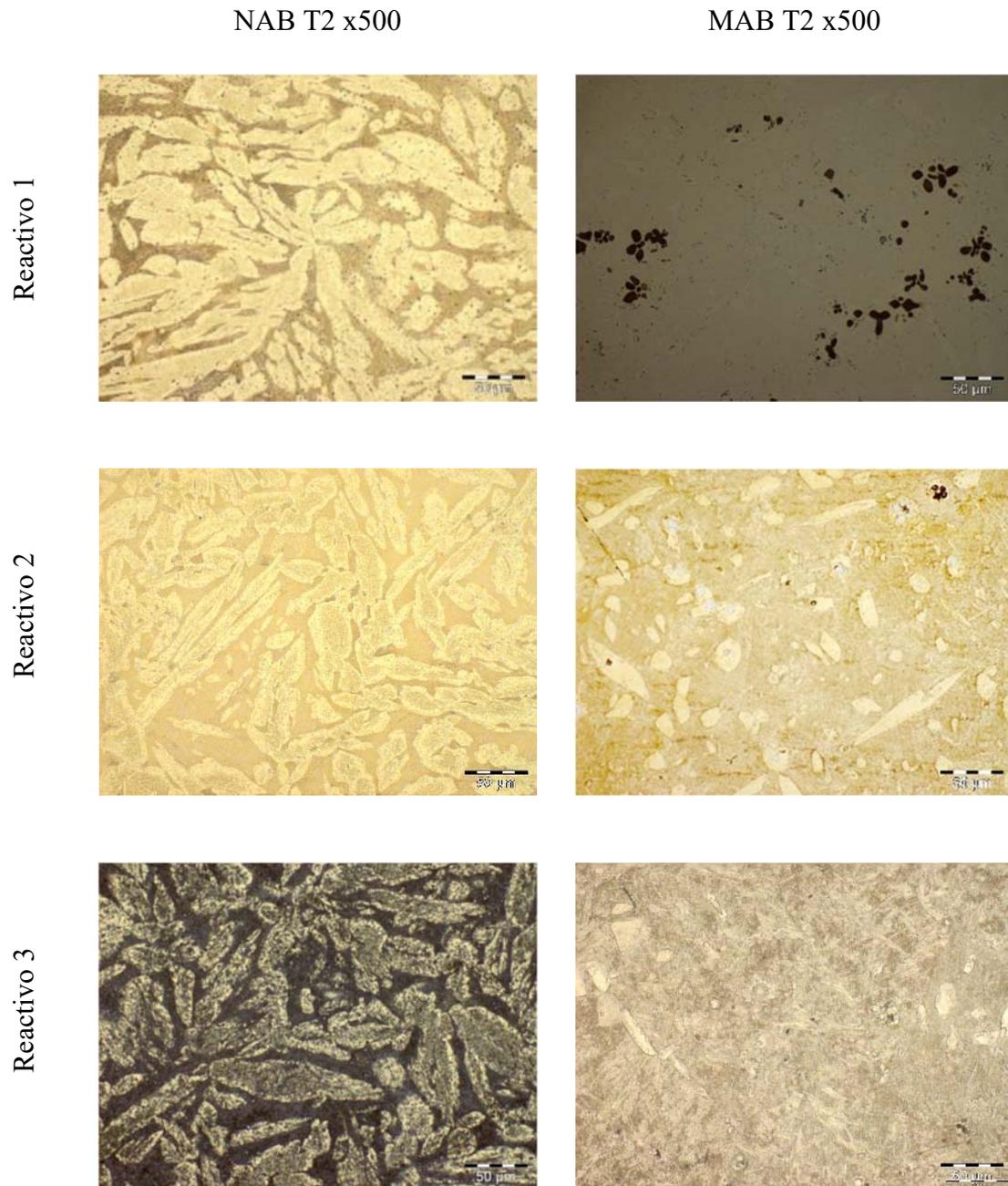


Figura 78. Efecto de los reactivos en la definición metalográfica sobre los materiales estudiados tras tratamiento de temple y revenido (T2)

Se observa una gran diferencia de contraste entre las fases mayoritarias, pues el reactivo químico 1 revela mejor la microestructura sobre la aleación NAB, mientras que el reactivo químico 2 revela mejor la microestructura sobre la aleación MAB. De hecho, en el caso del MAB y, utilizando el reactivo químico 2, se revelan segundas fases y microprecipitados sobre la zona no dendrítica.

Los reactivos químicos 1 y 2 colorean de color claro la fase mayoritaria α , rica en Cu, que constituye la mayoría de la probeta, dejando el resto de la superficie de color negro o naranja oscuro, que constituye la fase β . Tanto en la matriz fase α , como en la otra fase β , así como en las juntas interdendríticas aparecen pequeños precipitados que se resuelven con gran nitidez a mayores aumentos.

En el caso del reactivo químico 3, en ambas aleaciones se observan muy oscuras las fases mayoritarias α , pese a ello, se aprecia una mayor claridad en la aleación MAB donde pueden observarse los pequeños precipitados nítidamente, al igual que utilizando el reactivo 2.

El análisis pormenorizado de las diferentes microestructuras que proporcionan los diferentes tratamientos térmicos empleados se incluye a continuación:

La estructura del material NAB en el estado bruto de colada (AR) muestra una microestructura muy compleja, con un elevado porcentaje de dendritas de forma columnar, en la que predomina la fase α (color claro en las micrografías) y una zona oscura no muy bien definida que corresponde a la fase β retenida, que corrobora resultados previos [195]. La estructura del material en los estados T1 y T2 muestra también la fase α en color claro, y una fase β mejor definida y más uniforme. Se observan además una serie de microprecipitados que configuran las fases κ .

Por su lado, la estructura del material MAB en el estado AR presenta gran diferencia en cuanto a que las dendritas se muestran en forma globular, referenciada por la fase α y, una zona oscura, referenciada como fase β . Por su parte, la microestructura de este material en los estados T1 y T2 muestra una disminución de la fase α y por consiguiente un aumento de la fase β , sin perder la forma globular de la primera. Se observan

también, tanto en el estado AR, como en T1 y T2, precipitados en forma de roseta que configuran las diferentes fases κ .

La Figura 79 muestra, a mayores aumentos, la microestructura de los materiales NAB y MAB tras los tratamientos térmicos aplicados, usando los reactivos químicos 1 y 2.

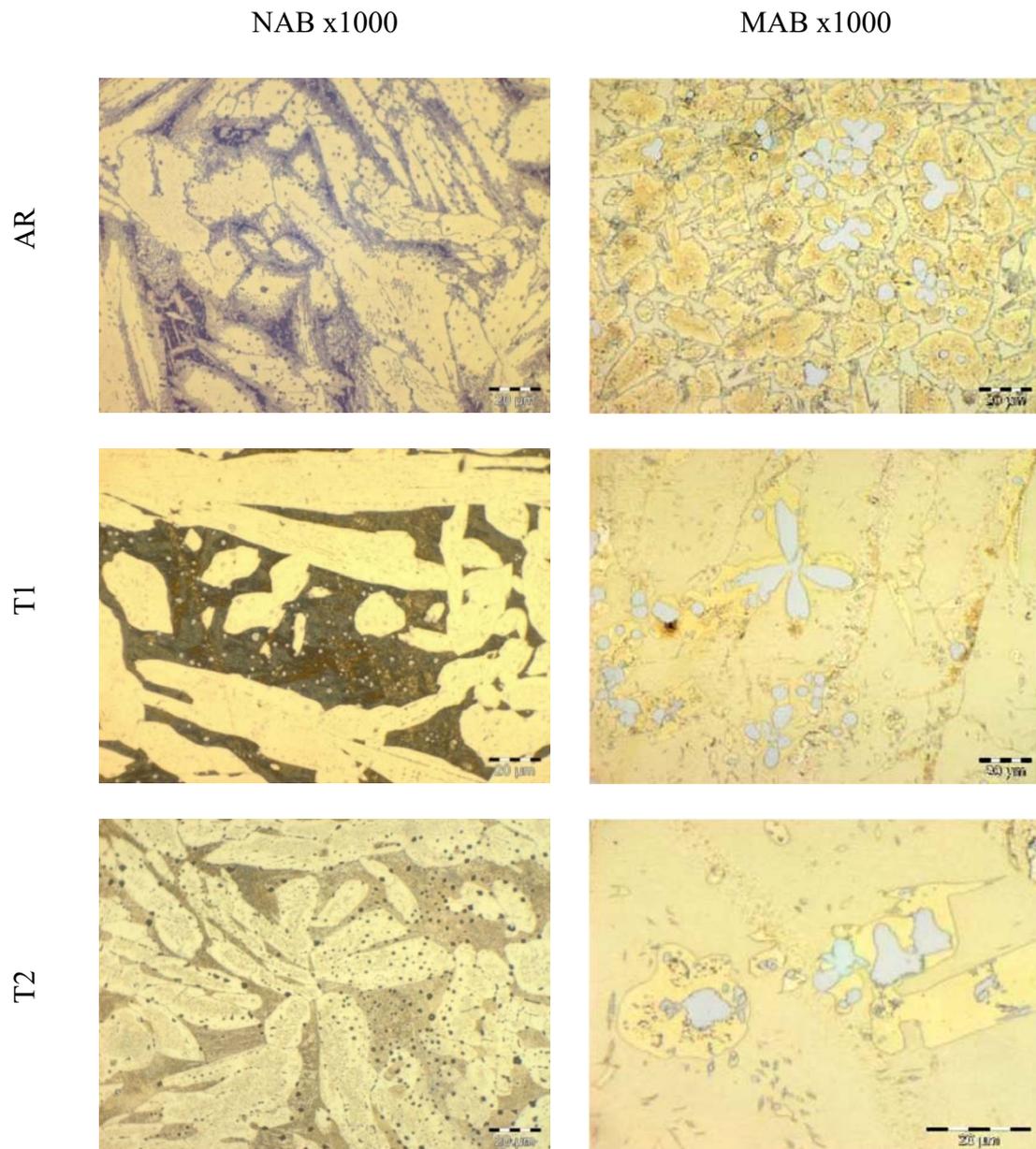


Figura 79. Efecto de los reactivos químicos 1 y 2 en la definición metalográfica sobre los materiales estudiados tras los tratamientos térmicos

Por lo que respecta al uso de los diferentes reactivos químicos, cabe destacar lo siguiente:

- Analizando la microestructura del NAB:
 1. El reactivo químico 1 revela perfectamente su microestructura, mostrando claramente la coloración de las fases principales α y β , en amarillo y negro respectivamente, así como las fases κ que se incluyen dentro de la fase α y en la interfase entre α y β , todas ellas con apariencia grisácea oscura.
 2. El reactivo químico 2 no revela tan nítidamente las fases principales, pues se muestra una tonalidad demasiado clara en general que perjudica la identificación de las mismas.
 3. El reactivo químico 3 igualmente no revela nítidamente la microestructura del material, mostrando una tonalidad muy oscura.
- Analizando la microestructura del MAB:
 1. El reactivo químico 1, pese a que revela claramente la microestructura, no permite identificar claramente los límites de grano entre las fases principales.
 2. El reactivo químico 2 revela claramente su microestructura, permitiendo identificar cada una de las fases, así como el límite de grano entre ambas. Se identifican claramente diferentes coloraciones para las 3 fases principales, α , β y κ . Las fases α y β aparecen en diferentes tonalidades anaranjadas. Puede apreciarse con nitidez igualmente que la fase κ se encuentra dentro de la fase α , destacando su coloración azulada grisácea.
 3. El reactivo químico 3 igualmente no revela nítidamente la microestructura del material, mostrando una tonalidad muy oscura.

El análisis pormenorizado de las Figuras 76, 77, 78 y 79 permite deducir lo siguiente:

- **Microestructura AR:** El material NAB en el estado AR muestra una microestructura columnar compleja, con un elevado porcentaje de dendritas con un ancho promedio de 10-20 μm , en la que predomina la zona clara, fase α , y una zona oscura no muy bien definida que corresponde a la fase β retenida, así como la aparición de microprecipitados de diámetro inferiores a 1 μm que configuran la fase κ . La estructura del material MAB en el estado AR muestra un elevado contraste de diferentes fases y zona notablemente globular, típica de

la parte externa de la estructura de moldeo. Aparece igualmente una serie de microprecipitados en forma de roseta de diferentes tamaños, desde 5 μm hasta 10 μm , que configuran las fases κ

- **Microestructura T1:** A consecuencia del proceso de temple, en el material NAB se produce un crecimiento de la zona oscura fase β , y un engrosamiento de las dendritas de la fase α con una longitud promedio de 100 μm y una anchura de 25 μm , así como zonas aisladas globulares de diámetro promedio 10 μm respecto a la microestructura AR, sin afectar al tamaño de los microprecipitados. Para el material MAB, el proceso de temple provoca la presencia de lajas de difícil resolución y la aparición de precipitados en forma de roseta de diferentes tamaños, desde 5 μm hasta 20 μm , que configuran las fases κ .
- **Microestructura T2:** tras el proceso de revenido, las dendritas que configuran la fase α son de menor tamaño, con una longitud promedio de 30 μm , y anchura de 15 μm , junto con una distribución aleatoria de microprecipitados, que se detectan en ambas fases, de diámetro promedio de 3 μm . Para el material MAB, existe un elevado contraste de fases y aparición de precipitados con forma de roseta, con un tamaño promedio de 10 μm , que configuran las fases κ .

A modo de ejemplo, la siguiente Figura 80, identifica las principales fases encontradas en cada uno de los dos materiales objeto de estudio tomando como referencia la estructura de colada (AR).

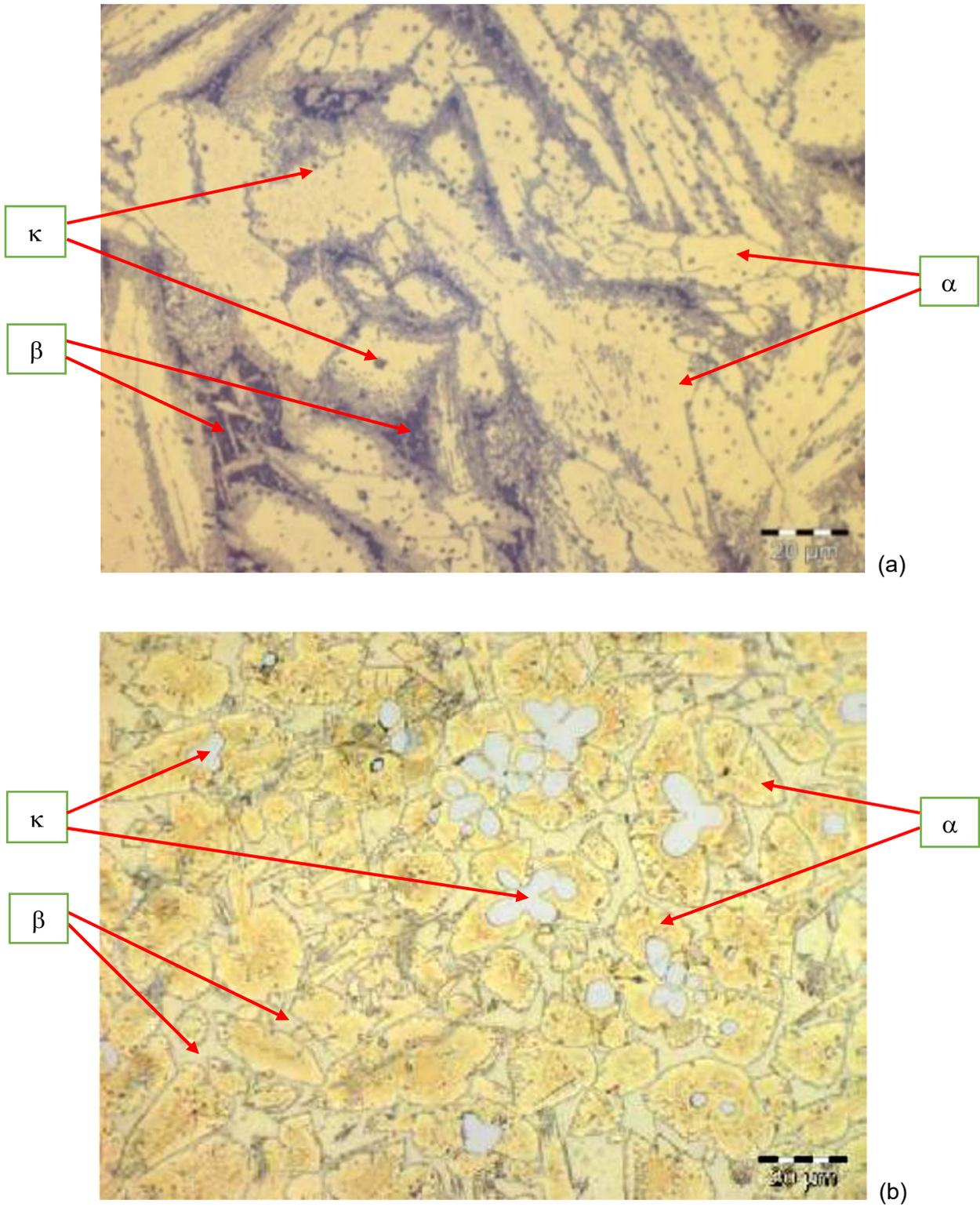


Figura 80. Identificación de fases en la aleación NAB AR (a) y MAB AR (b) (x 1000)

Las Figuras 81, 82 y 83 presentan los resultados obtenidos tras la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del material NAB en los estados AR, T1 y T2, aportando un análisis aún más detallado de cada una de las fases observadas previamente al microscopio óptico (MO).

Microestructura AR

En la Figura 81 se presentan identificados los detalles microestructurales para el NAB en estado de recepción, AR. El microanálisis EDX ha permitido identificar las fases presentes, incluidas en la Tabla 24.

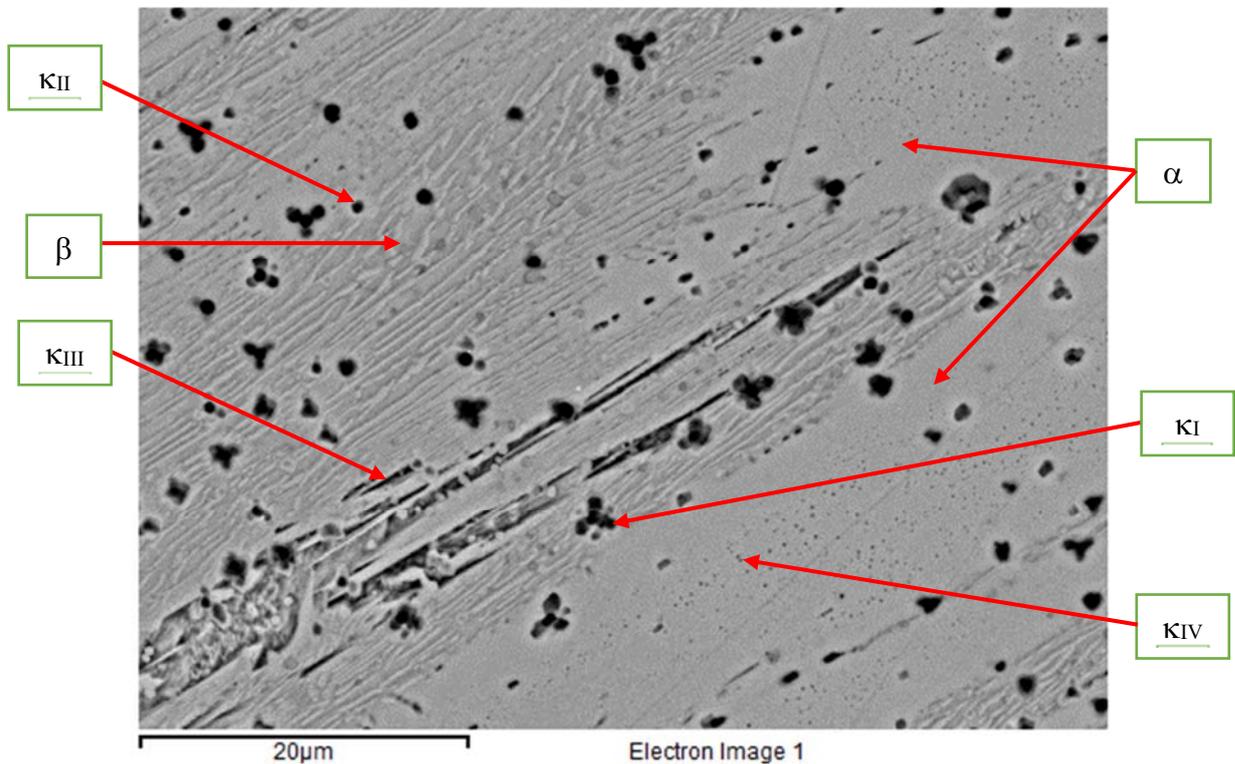


Figura 81. Identificación de fases en la aleación NAB AR (x 2.00 K)

Tabla 24. Microanálisis de las fases presentes en la aleación NAB AR (%wt.)

Fase/elemento químico	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
NAB	79.80	4.57	9.31	4.92	1.23
α	84.35	2.94	7.37	3.29	1.19
β	75.67	5.73	11.83	3.36	1.37
κ_I/κ_{II} (Fe₃Al)	12.94	9.10	11.62	63.94	1.58
κ_{III} (NiAl)	51.07	19.19	17.24	8.46	1.60
κ_{IV} [196]	13.0 ± 1.0	4.0 ± 1.0	20.0 ± 3.0	62.0 ± 4.0	1.5 ± 0.3

Tomando como referencia el NAB, se observa una estructura columnar dendrítica con la aparición de fases en forma de roseta. A grandes aumentos, permite identificar una gran complejidad microestructural, con aparición de microprecipitados globulares, rosetas, lajas, dendritas y fases con extremos aserrados. Se identifican claramente hasta seis fases, fases α y β , además de cuatro fases κ . En el caso de las fases κ_I y κ_{II} , enriquecidas en Fe, en alguna ocasión es fácil confundirlas, pudiendo aparecer en forma globular o roseta. Estas dos fases se encuentran principalmente sobre la fase α y sobre la interfase α/β . La fase κ_{II} corresponde a los precipitados en donde nuclea la fase κ_I . Por otro lado, dentro de la fase β retenida, se forman unos precipitados de NiAl en forma laminar que configuran la fase κ_{III} . Por último, los finos precipitados de fase κ_{IV} , con un contenido aún mayor en Fe que las fases kappa anteriores y, que se encuentran en el interior de la fase α , lo que concuerda con estudios previos [196], no se han podido analizar con EDX debido a su tamaño casi nanométrico en esta microestructura.

Microestructura T1

En la Figura 82 se presentan identificados los detalles microestructurales del NAB tras el proceso de temple, T1. El microanálisis EDX ha permitido identificar algunas de las fases presentes, incluidas en la Tabla 25.

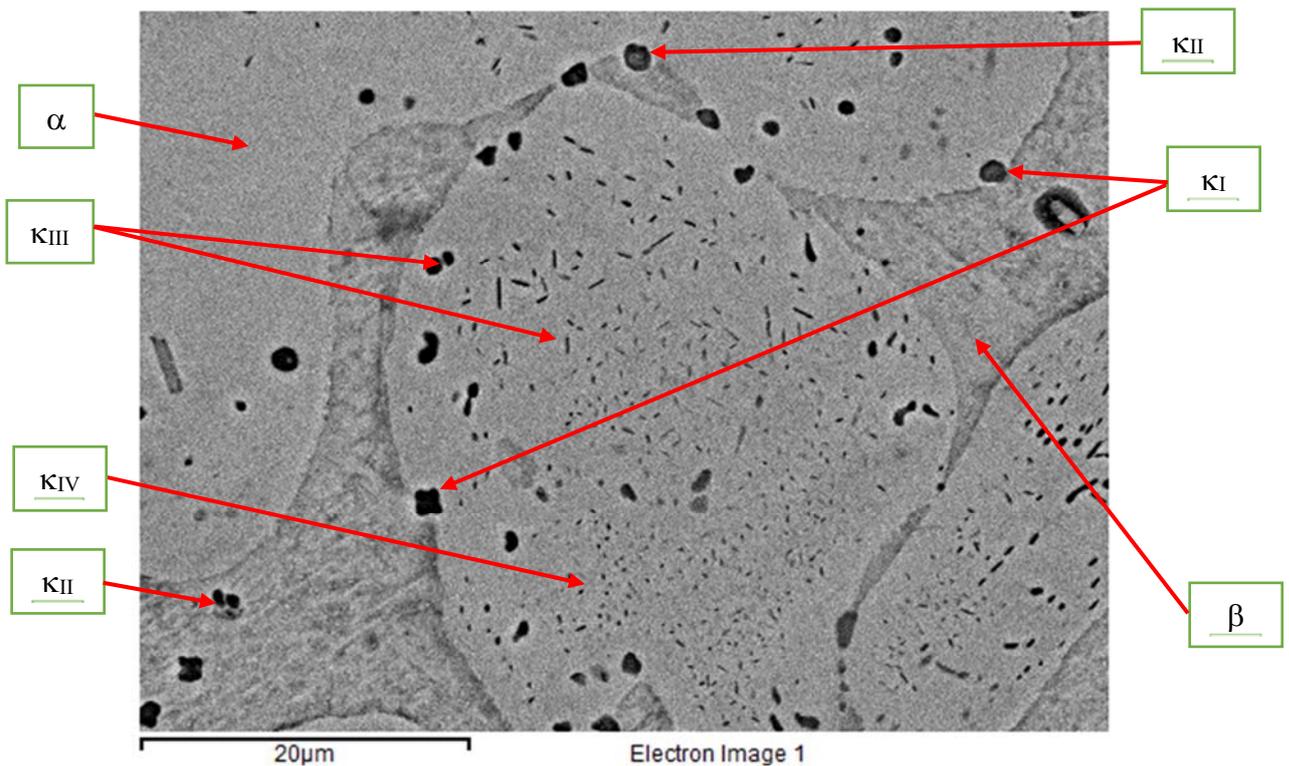


Figura 82. Identificación de fases en la aleación NAB T1 (x 2.00 K)

Tabla 25. Microanálisis de las fases presentes en la aleación NAB T1 (%wt.)

Fase/elemento químico	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
NAB	79.80	4.57	9.31	4.92	1.23
α	84.03	2.69	8.32	2.56	1.18
β	78.74	5.32	11.62	2.98	1.33
κI/κII (Fe ₃ Al)	24.23	16.80	15.77	40.58	1.94
κIII (NiAl)	42.20	12.60	14.01	28.91	1.76
κIV [196]	13.0 ± 1.0	4.0 ± 1.0	20.0 ± 3.0	62.0 ± 4.0	1.5 ± 0.3

La microestructura T1 cambia notablemente, pasando la fase α de columnar a globular, aumentando el tamaño de las rosetas de fase κ_{II} . Al igual que para el caso de las probetas AR, se identifican también las seis fases anteriores. En el caso de las fases κ_I y κ_{II} , enriquecidas en Fe, en alguna ocasión también es fácil confundirlas debido a su similar composición y forma. Dentro de la fase α se forman unos precipitados de Fe_3Al que configuran la fase κ_I . La fase κ_{II} , de menor tamaño que la fase κ_I , se encuentra en la interfase α/β y dentro de la fase β (o β' retenida). Por otro lado, la fase κ_{III} , formada por precipitados de $NiAl$, se encuentra en este caso dentro de la fase α en forma laminar y globular. La fase β experimenta una transformación notable con respecto a la misma fase en la microestructura AR, ya que aparece de forma aglutinada, referenciada en otros estudios como β' retenida [197]. Los precipitados de fase κ_{IV} , que se encuentran en el interior de la fase α , tampoco se han podido analizar con EDX debido a su pequeño tamaño [91, 192].

Microestructura T2

En la Figura 83 se presentan identificados los detalles microestructurales de NAB tras el proceso de revenido, T2. El microanálisis EDX ha permitido identificar las fases presentes, incluidas en la Tabla 26.

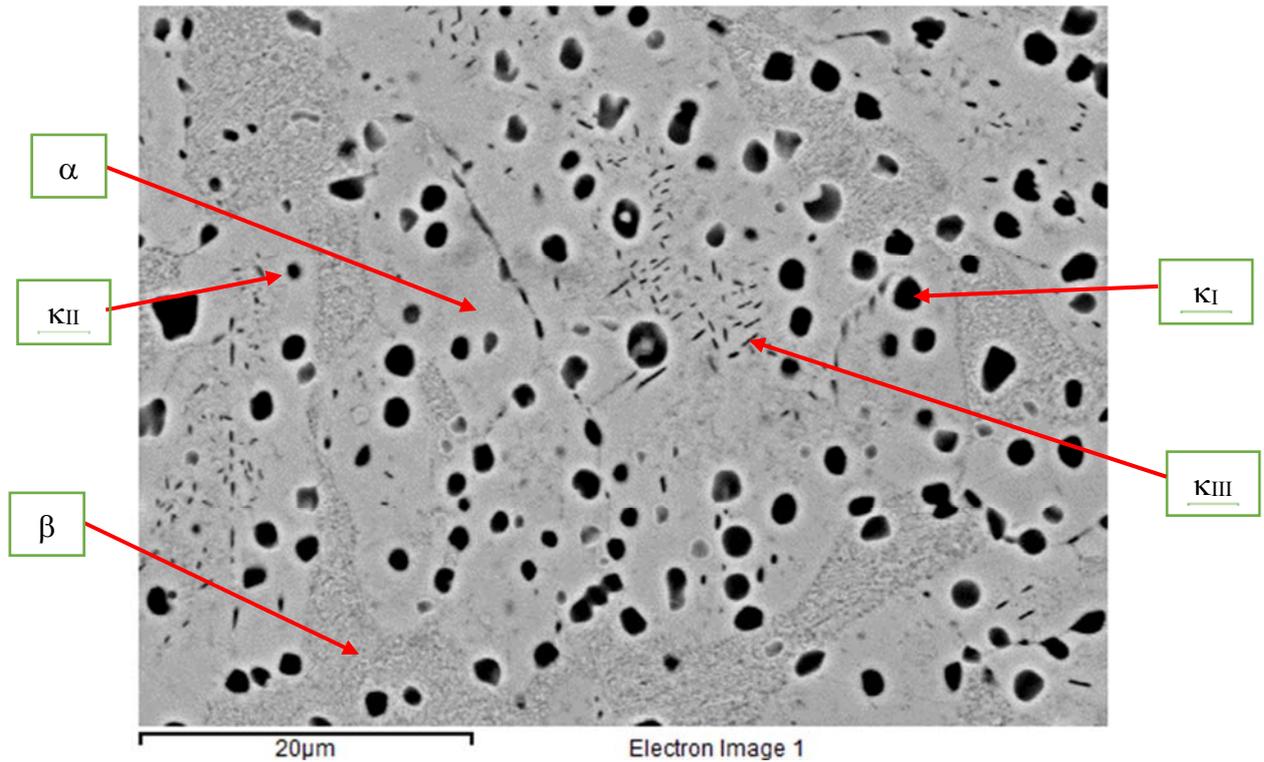


Figura 83. Identificación de fases mayoritarias, aleación NAB T2 (x 2.00 K)

Tabla 26. Microanálisis de las fases presentes en la aleación NAB T2 (%wt.)

Fase/elemento químico	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
NAB	79.80	4.57	9.31	4.92	1.23
α	83.74	2.98	8.05	2.76	1.25
β	76.65	6.55	10.62	3.49	1.07
κ_I/κ_{II} (Fe ₃ Al)	30.77	16.55	16.92	33.60	1.16
κ_{III} (NiAl)	58.36	13.84	11.51	3.93	1.17

La característica más notable es la desaparición de los límites de las dendritas respecto a la matriz, que aparecen perfectamente definidos en la microestructura T1, así como la globalización de la fase κ_I . En este caso T2, las fases κ_I y κ_{II} tienen forma globular, y la fase κ_{III} mantiene su forma laminar. No obstante, la fase κ_I se encuentra inmersa dentro de la fase α , al igual que la fase κ_{II} , en su lugar, la fase κ_{III} se encuentra dentro de la fase β . La fase β' retenida obtenida en la microestructura T1, tras el proceso del temple

y revenido T2, en parte se transforma en fase β y, otra parte, pasa a redistribuirse en fase α y microprecipitados relativos a las distintas fases κ , que aumentan en cantidad y tamaño, lo que concuerda con estudios previos realizados [197], proporcionando al mismo tiempo una mayor resistencia frente a corrosión [21]. Por último, y de igual manera que en los anteriores tratamientos, los precipitados de fase κ_{IV} , que se encuentran en el interior de la fase α , tampoco se han podido analizar con EDX debido a su pequeño tamaño.

Las Figuras 84, 85 y 86 presentan los resultados obtenidos tras la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del material MAB estados AR, T1 y T2.

Microestructura AR

En la Figura 84 se presentan identificados los detalles microestructurales para el MAB en estado de recepción, AR. El microanálisis EDX ha permitido identificar las fases presentes, identificadas en la Tabla 27.

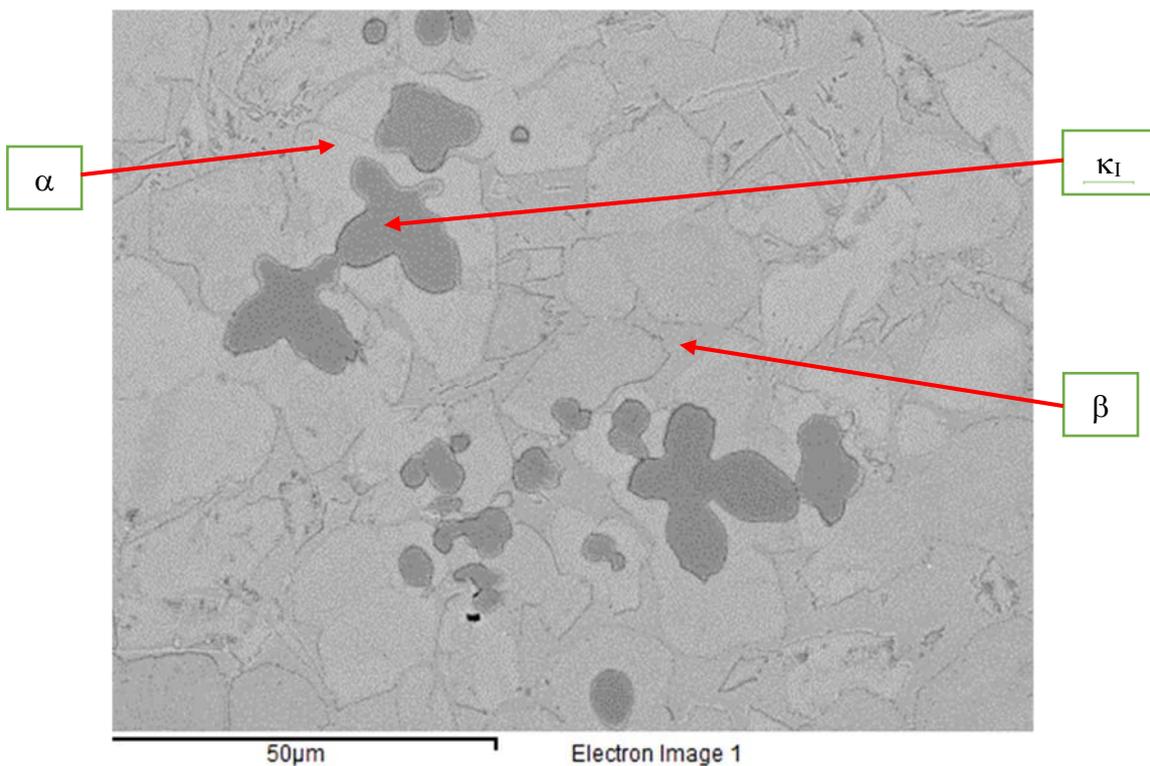


Figura 84. Identificación de fases mayoritarias, aleación MAB AR (x 1.00 K)

Tabla 27. Microanálisis de las fases presentes en la aleación MAB AR (%wt.)

	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
MAB	73.86	2.29	7.33	2.23	12.13
α	83.74	2.98	8.05	2.76	1.25
β	76.65	6.55	10.62	3.49	1.07
κ_I (FeMn)	10.57	2.21	6.32	62.66	18.24

En el caso del MAB, se identifican claramente tres fases. La fase α en color claro, la fase β en un color más grisáceo y, la fase κ en un color oscuro, identificadas igualmente en estudios previos [116]. La microestructura difiere notablemente con respecto al NAB, pues en el MAB se observa una estructura globular de las fases α y β , encontrándose la fase κ_I , rica en Mn, en forma de roseta, con un tamaño promedio de 20 μm e inmersa en la fase α . Así, en el caso de la microestructura AR, las dendritas son más grandes que las encontradas en el NAB. Se identifican claramente las fases α y β que configuran un gran porcentaje de la estructura del material. Se aprecia de forma clara igual la fase κ_I .

Microestructura T1

En la Figura 85 se presentan identificados los detalles microestructurales para el MAB en estado de temple, T1. El microanálisis EDX ha permitido identificar las fases presentes, identificadas en la Tabla 28.

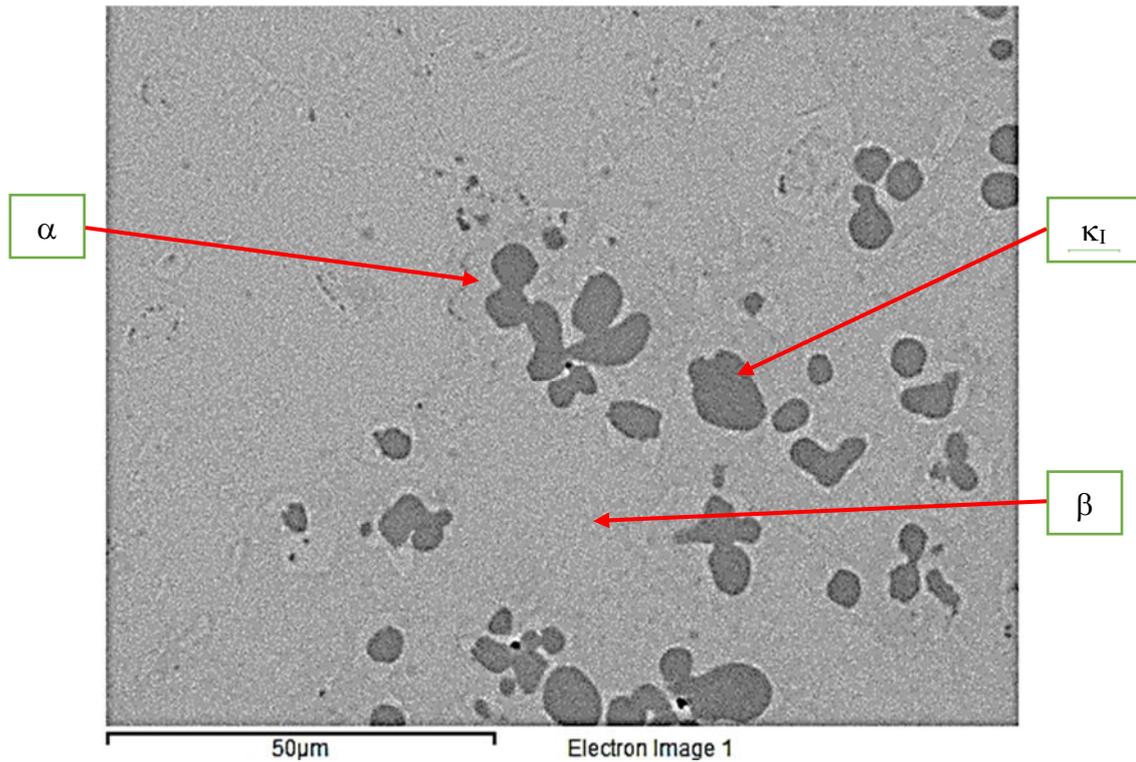


Figura 85. Identificación de fases mayoritarias, aleación MAB T1 (x 1.00 K)

Tabla 28. Microanálisis de las fases presentes en la aleación MAB T1 (%wt.)

	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
MAB	73.86	2.29	7.33	2.23	12.13
α	75.54	1.94	5.37	3.74	11.15
β	72.73	2.24	7.32	2.85	12.81
κ_I (FeMn)	10.47	2.10	6.39	61.86	19.18

La microestructura T1 difiere notablemente con respecto a la microestructura anterior AR, pues ahora la fase β aparece de forma menos clara. Dentro de la fase α se encuentra las fases κ_I, al igual que en la microestructura AR, en este caso aparece un crecimiento notable en tamaño de los precipitados en forma de roseta, y en ocasiones

con parte de esta aparentemente rota quedando sus restos dispersados en la propia fase α . Cabe resaltar la alta presencia de Fe en esta fase κ_I .

Microestructura T2

En la Figura 86 se presentan identificados los detalles microestructurales para el MAB en estado de temple y revenido, T2. El microanálisis EDX ha permitido identificar las fases presentes, identificadas en la Tabla 29.

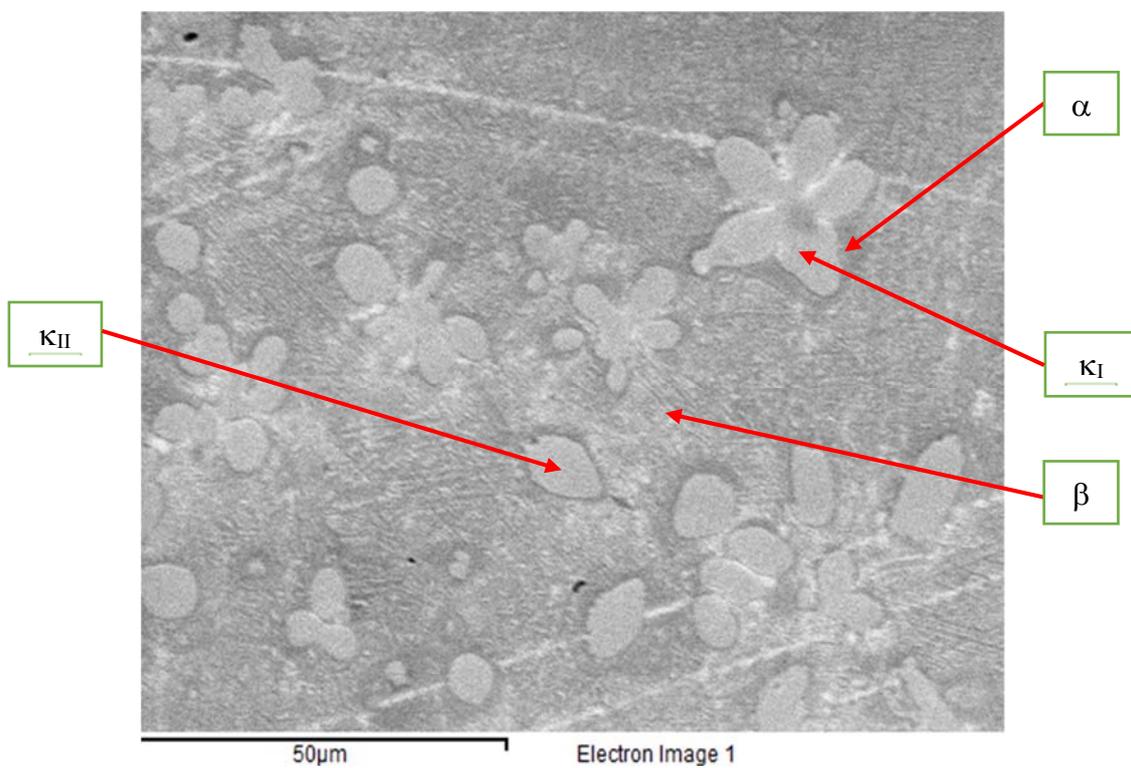


Figura 86. Identificación de fases mayoritarias, aleación MAB T2 (x 1.00 K)

Tabla 29. Microanálisis de las fases presentes en la aleación MAB T2 (%wt.)

	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
MAB	73.86	2.29	7.33	2.23	12.13
α	74.36	1.62	7.01	3.82	10.48
β	72.06	2.82	7.75	3.08	11.92
κ_I (FeMn)	10.32	2.15	6.29	62.80	18.96
κ_{II} (FeMn)	11.35	1.60	6.05	61.30	19.70

En la microestructura T2 del MAB, se permite identificar un crecimiento de las rosetas de segundas fases que configuran la fase κ_{II} con un tamaño promedio en torno a 10 μm . De igual manera que en la microestructura T1, la fase β aparece de forma menos clara. Puede intuirse que las fases κ_I se encuentran dentro de la fase α , para ello se utilizó la técnica de adquisición de imágenes mediante electrones retrodispersados (BEI).

Estudio comparativo de ambas aleaciones

El análisis pormenorizado de la aleación NAB, tras los análisis al SEM, permite deducir que, en el estado AR, se identifica una gran complejidad microestructural, con aparición de microprecipitado globulares, rosetas, lajas, dentritas y fases con extremos aserrados. En el estado T1 la microestructura cambia notablemente, pasando la fase principal α de columnar a globular donde las rosetas mantienen su tamaño. Finalmente, en el estado T2, es característico la desaparición de los límites de las dentritas respecto a la matriz, que perfectamente aparecen marcadas en el estado T1. Se identifican claramente hasta seis fases, las fases α y β configuran un gran porcentaje de la estructura del material, las fases κ_I y κ_{II} en alguna ocasión es fácil confundirlas. Estas dos fases se encuentran principalmente sobre la fase α y sobre la interfase α/β . Por otro lado, la fase κ_{III} se encuentra dentro de la fase β . Por último, los microprecipitados que configuran la fase κ_{IV} se encuentran en el interior de la fase α .

En general, sobre la aleación NAB, las fases κ se enriquecen en Fe, en donde aumenta notablemente la relación inicial Fe/Ni, pasando de 1 a 2,3 y se produce un aumento de

un factor 4 en la relación de Fe/Al. Esto indica que el Fe inicial en estado de bruto de colada se ha redistribuido en el material, según diferentes gradientes de concentración, localizándose en distintas fases que pudieran tener influencia en el comportamiento a corrosión.

En el caso del MAB, se diferencian de nuevo claramente tres fases, la fase α , la fase β y la fase κ en forma de roseta. La microestructura no difiere notablemente tras los tratamientos térmicos aplicados. Cabe destacar que dentro de la fase α se encuentra la fase κ . El análisis pormenorizado permite deducir que, sobre el MAB, en el estado AR, las dendritas son más grandes. Se identifican claramente las fases α y β que configuran un gran porcentaje de la estructura del material. Por su lado, en el estado T1 aparece un crecimiento notable en tamaño de los precipitados en forma de roseta que definen la fase κ_I . Por último, en el estado T2 se permite identificar un crecimiento de las rosetas de segundas fases que configuran la fase κ_{II} .

Por otro lado, en la aleación MAB, las fases κ se enriquecen en Fe y Mn. Las relaciones de Fe/Ni aumentan en un factor aproximado de 17, la relación de Fe/Mn en un orden de magnitud, y la relación Fe/Al en un factor de 18. Así, las tendencias de relaciones Fe respecto a Ni y Al son idénticas. También se ha observado una disminución del contenido de Cu, evidentemente, al enriquecerse en los otros solutos sustitucionales.

La Tabla 30 recoge un resumen de los valores globales de dureza obtenidos en función del tratamiento térmico aplicado. Por su parte, la tabla 31 recoge los valores de dureza distribuido por fases.

Tabla 30. Valores de dureza general HV5 obtenidos para las aleaciones NAB y MAB tras los tratamientos térmicos aplicados

	AR	T1	T2
NAB	190	249	225
MAB	187	243	212

Tabla 31. Valores de dureza obtenidos para las aleaciones NAB y MAB, por fases y tras los tratamientos térmicos aplicados

AR			
	α	β	κ
NAB	194	245	-
MAB	162	195	203
T1			
	α	β	κ
NAB	217	286	-
MAB	248	216	135
T2			
	α	β	κ
NAB	220	272	-
MAB	221	205	172

En cuanto a microdurezas obtenidas y mostradas en la Tabla 30, el material NAB en estado de recepción AR presenta una dureza promedio de 190 HV5, mientras que en los estados T1 y T2 presenta unos valores promedios de 249 HV5 y 225 HV5, respectivamente. Por otro lado, el material MAB en estado de recepción presenta un valor de dureza promedio de 187 HV5, mientras que en los estados T1 y T2 presenta valores promedio de 243 HV5 y 212 HV5, respectivamente. Cabe destacar la influencia del Ni en el NAB, que aporta más resistencia mecánica que el propio Mn en el MAB, atendiendo a los valores obtenidos. No obstante, la influencia no es muy notoria, dado el elevado contenido de Al en ambas aleaciones. Los tratamientos térmicos de temple y temple seguido de revenido provocan cambios en los valores de la dureza de los

cuproaluminios [21]. Por un lado, el tratamiento de temple produce un aumento de la fase β' retenida, lo que explicaría el aumento de la dureza del material y, por otro, el tratamiento de temple, seguido de revenido, hace desaparecer esta fase β' , apareciendo un crecimiento de la fase α y precipitados que configuran las fases κ , que aportan cambios a los valores de dureza por su porcentaje más elevado y geometría diferente. Cabe destacar también que el aumento de la dureza tras el temple es favorecido por el contenido de aluminio en bruto de colada, así mismo los aleantes contribuyen a ese aumento, especialmente el níquel.

Por lo que respecta a la discretización de las durezas por fases, los valores obtenidos recogen un incremento desde la más blanda, la fase α , hasta la más dura, la fase κ , con valores intermedio en la fase β . Con respecto a la relación entre los valores de dureza y los tratamientos térmicos aplicados, ambas aleaciones no guardan correlación. En el caso de NAB, los valores de dureza de las fases α , β y κ se incrementan desde AR, T1, hasta T2. Sin embargo, para el MAB, los valores de dureza de la fase κ disminuyen notablemente tras los tratamientos térmicos, en especial en el temple T1, lo cual tendrá un impacto directo en el comportamiento a corrosión [198].

A la vista de los valores mostrados en la Tabla 31, es importante destacar la imposibilidad de realizar indentaciones, incluso a mínima cargas (10g) y mínimo tiempo (5s), sobre las fases κ de la aleación NAB con el microdurómetro utilizado, principalmente debido al tamaño de estas fases, que en algunos casos tienen un tamaño de muy pocas micras. Para la aleación MAB se han podido obtener valores de dureza de esta fase κ dado que el tamaño es superior y está muy localizada dentro de la fase α .

A continuación, se recogen las principales diferencias microestructurales entre ambos materiales, NAB y MAB.

4.2.3 Resumen del estudio microestructural llevado a cabo sobre ambas aleaciones

Las principales conclusiones que se recogen del presente estudio se detallan a continuación:

1. Las aleaciones NAB y MAB son extraordinariamente sensibles a los tratamientos térmicos aplicados, pues pueden tener en su microestructura hasta seis fases, perfectamente identificadas en el estudio realizado.
2. La identificación de la microestructura varía en cuanto al material utilizado y el reactivo químico empleado. Para la aleación NAB, el reactivo químico que mejor revela su microestructura es el reactivo 1 (solución acuosa de cloruro férrico), al contrario que en la aleación MAB, que revela mejor su microestructura el reactivo 2 (solución acuosa de hidróxido de amonio).
3. Se han identificado las fases ricas en Cu, como son las fases α y β . Por otro lado, la ubicación de las fases intermetálicas κ es muy variada, e incluso aleatoria, tanto para el material NAB, como para el material MAB, por su dependencia con el tratamiento térmico, en particular la fase κ del MAB, que adquiere diferentes morfologías y tamaños.

A modo de resumen, las Tablas 32 y 33 describen la forma y tamaño de las principales fases de cada material y para cada tratamiento térmico empleado, en el MO y SEM, respectivamente.

Tabla 32. Fases encontradas tras el análisis de microscopía óptica (MO)

Material	Fases	Forma / tamaño		
		AR	T1	T2
NAB	α	Dendritas / 10-20 μm	Dendritas / 25 μm	Dendritas de 15 μm
	β	Agregado eutectoide		
	κ	Microprecipitados / 5-10 μm		
MAB	α	Globular / 25 μm	Globular-Lajas / variable	Globular-Lajas / variable
	β	Agregado eutectoide		
	κ	Rosetas / 10-25 μm		

Tabla 33. Fases encontradas tras el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Material	Fases	Forma / tamaño		
		AR	T1	T2
NAB	α	Dendritas / 10-20 μm	Dendritas / 25 μm	Dendritas de 15 μm
	β	Agregado eutectoide		
	κI	Roseta / 1-2 μm	Globular / 1-2 μm	Globular / 2-5 μm
	κII	Globular / 1-2 μm	Globular / 1-2 μm	Globular / 2-5 μm
	κIII	Laminar / 5-10 μm	Lam-Glob. / 2-5 μm	Lam.-Glob. / 2-5 μm
	κIV	Globular / < 1 μm	Globular / < 1 μm	Globular / < 1 μm
MAB	α	Globular / 5 μm		
	β	Agregado eutectoide		
	κI	Roseta / 20 μm	Roseta-Globular / 15 μm	Roseta-Globular / 25 μm
	κII	Globular / 5 μm	Globular / 5 μm	Globular / 5 μm

4.3 Efecto del proceso de soldadura industrial empleado en la microestructura de los bronce estudiados

Tal y como se menciona en el Capítulo 2 de Estado del Arte, el proceso de soldadura se emplea habitualmente en la industria de hélices navales para la manufactura y reparación de éstas [189], más si cabe, cuando el reemplazamiento de componentes completos supone unos costes muy altos. Sin embargo, el proceso de soldadura puede inducir a una importante corrosión debida a la aparición potencial de pares galvánicos entre la zona de soldadura y el material base, además de las tensiones residuales inherentes al proceso. En los últimos años han aparecido estudios de corrosión de aleaciones de bronce al aluminio sobre las que se han introducido procesos de soldadura [91,195].

Como se indicó en el anterior Capítulo 3, la selección de las probetas tras el corte a partir de lingotes de fundición planteó problemas por la porosidad encontrada en alguno de ellos. No obstante, se volvieron a conseguir probetas uniformes y de las dimensiones requeridas para la realización de todos los estudios, y, en el caso del presente capítulo, para poder llevar a cabo las uniones soldadas de las probetas cortadas.

A continuación, se incluye una descripción del proceso de soldadura empleado, así como la preparación metalográfica llevada a cabo para observar la microestructura de las uniones soldadas que se plantean en este capítulo.

4.3.1 Proceso de soldadura empleado y preparación metalográfica

El proceso TIG es empleado en la reparación de procesos de soldadura mayoritariamente en los procesos de recargue [199]. Otro de los procesos que se han estudiado es el proceso de soldadura por fricción (*Friction Welding*), el cual se caracteriza por calentar por fricción una zona del componente para poder ser reparada [200-207]. Recientemente, la aparición de procesos de fabricación aditiva tratan de

aportar un proceso complementario al del proceso tradicional de fundición. Este tipo de procesos proporcionan una fina microestructura y unas propiedades mecánicas similares a la que proporciona la fundición [208-211].

Con el fin de estudiar el efecto de la soldadura industrial sobre la microestructura de las aleaciones NAB y MAB, se plantearon diferentes configuraciones de probetas soldadas usando como proceso de soldadura el proceso TIG. La Tabla 34 muestra las diferentes probetas soldadas y los diferentes materiales de aporte utilizados. El proceso de soldadura industrial empleado consistió en un proceso TIG con el uso de material de aporte, tal y como se detalla en el Capítulo 3, donde se incluyen las composiciones químicas de los aportes. Igualmente se tuvieron en cuenta ciertos parámetros de soldadura analizados en estudios previos [212].

Tabla 34. Soldadura industrial: probetas soldadas y material de aporte utilizado

Probetas soldadas		Material de aporte
Uniones similares	NAB-NAB	ERCuSi-A ERCuNiAl
	MAB-MAB	ERCuSi-A ERCuMnNiAl
Uniones disimilares o híbridas	NAB-MAB	ERCuNiAl
		ERCuMnNiAl

La Figura 87 muestra, a modo de ejemplo, el proceso de soldadura llevado a cabo, así como el estado de una de las probetas en el instante de haber sido soldada, en concreto la probeta MAB-MAB, usando el aporte ERCuMnNiAl. Se puede apreciar el efecto tan notorio del ciclo térmico en las probetas tras el proceso de soldadura principalmente debido al tamaño de las mismas.

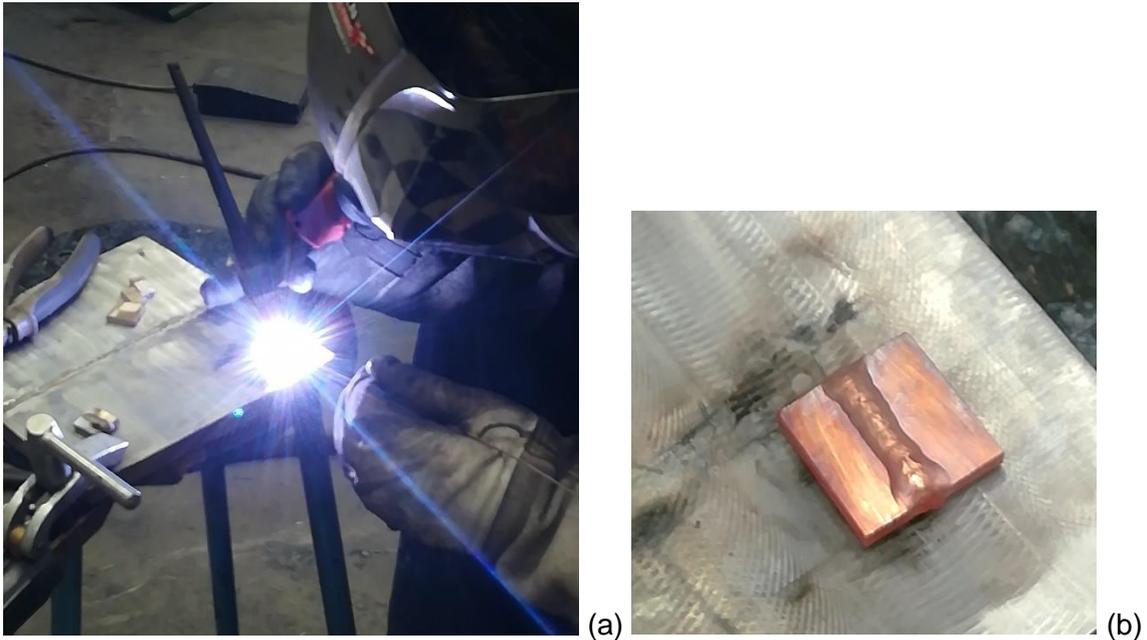


Figura 87. Proceso de soldadura (a) y estado de una de la probeta nada más ser soldadura (b)

Tal y como se explica en el Capítulo 3, se prepararon probetas soldadas con la utilización de diferente material de aporte para su posterior caracterización metalográfica mediante encapsulado con resina fenólica, desbaste con lijas de 300, 500 y 1200 y pulido final con suspensiones de polvo de diamante de 9 μm y 3 μm y pasta de alúmina de 0,05 μm . A continuación, se llevó a cabo la etapa de ataque químico empleándose los dos reactivos que mejor resolución microestructural ofrecieron detallados en el apartado 4.2 de forma independiente con el fin de observar la capacidad de resolución de fases y contraste de los detalles microestructurales. La composición química de los dos reactivos se incluye en el Capítulo 3, referenciados como reactivos químicos 1 y 2.

A continuación, en el apartado siguiente, se detalla el análisis microestructural llevado a cabo sobre las probetas soldadas.

4.3.2 Análisis microestructural. Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido

Par la etapa de análisis microestructural, se emplearon técnicas, tanto de Microscopía Óptica, Microscopio Leyca 100, x50-x1000, como Microscopía Electrónica de Barrido, JEOL JSM-7001-F, con alta resolución de 1.2 nm a 30 kV. Para completar el estudio, y permitir la identificación de la composición química de las fases presentes en la microestructura, se empleó la técnica de Microanálisis de Rayos-X por Energía Dispersiva, EDX.

Unión soldada NAB-NAB con aporte ERCuNiAl

La Figura 88 muestra una vista general de la localización de las zonas más representativas de la unión soldada NAB-NAB. Para ello, se empleó, como prueba, el material de aporte ERCuSi-A y dos probetas de NAB de dimensiones 20mm x 10mm x 3mm que se unieron entre sí para formar una única probeta de dimensiones 20mm x 20mm x 3mm. El reactivo químico utilizado fue el reactivo 1.

Puede apreciarse con claridad la microestructura del material base (MB), la de la zona afectada por el calor (ZAC) y la estructura del cordón de soldadura o zona de soldadura (CS). A grandes rasgos, el MB presenta una microestructura columnar compleja con un elevado porcentaje de dendritas. La ZAC, con una anchura promedio de 500 μm , presenta una estructura parcialmente reorganizada. Por último, del CS cabe destacar su distinta coloración, presentando un color más claro que las otras dos zonas, mostrando a su vez una microestructura formada por dendritas de gran tamaño. A su vez en el CS puede apreciarse que hay dos subzonas diferenciadas y con distinta coloración, una central y otra más próxima a la ZAC de estructura columnar muy orientada y paralela a la misma.

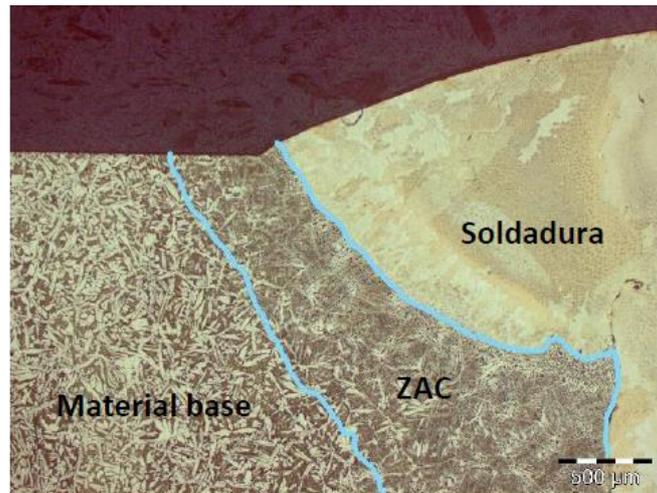


Figura 88. Vista general de la unión soldada NAB-NAB con aporte ERCuSi-A (x50)

Las soldaduras llevadas a cabo con aporte ERCuSi-A sirvieron, en primer lugar, para familiarizarse con el proceso de soldeo, al igual que evaluar la idoneidad del tamaño de las probetas para ser soldadas, así como la determinación de los parámetros correctos de máquina para la obtención de un cordón de soldadura lo más homogéneo posible evitando discontinuidades y porosidades en su superficie. Este aporte en concreto fue utilizado únicamente como pruebas de soldadura preliminares.

La metodología de observación de las probetas soldadas vendrá regida por el análisis en primer lugar del material base (MB), pasando por el análisis de la zona afectada por el calor (ZAC) y, por último, el análisis del cordón de soldadura (CS)

Analizando la soldadura NAB-NAB con aporte ERCuNiAl de la Figura 89, se diferencian igualmente tres zonas principales, el MB, la ZAC y el CS. El MB se puede observar en el lado izquierdo de la figura y, en el lado derecho, el CS con un tamaño de grano más pequeño claramente evidente. Este refinamiento debido a procesos de soldadura ya fue destacado en estudios previos [202]. De igual manera, entre ambas, se observa una zona de transición estrecha de aproximadamente 1mm de ancho correspondiente a la ZAC. Cabe destacar las diferencias microestructurales de la fase mayoritaria, fase α , en cada una de las zonas.

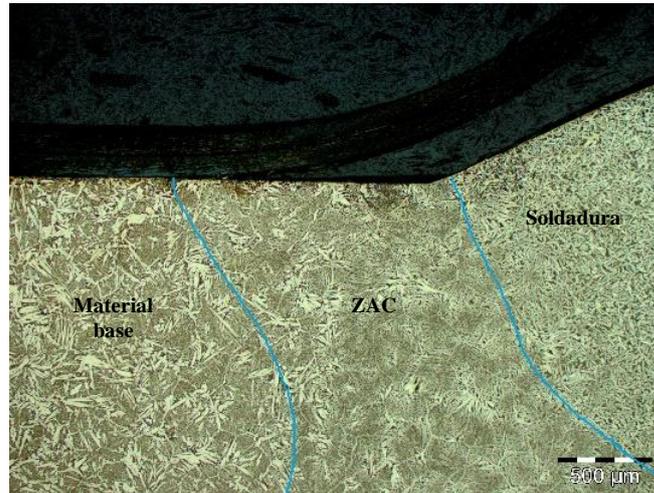


Figura 89. Vista general de la unión soldada NAB-NAB con aporte ERCuNiAl (x50)

Es importante recalcar, en base a estudios previos realizados, que, en general, la zona de soldadura o cordón de soldadura experimenta una corrosión más rápida y severa que la propia zona afectada por el calor y la zona que corresponde al material base [213,214]. Estas afirmaciones se contrastarán en el capítulo 4.5, atendiendo a las soldaduras realizadas sobre las aleaciones de estudio, NAB y MAB, analizando el impacto que tiene el propio cordón de soldadura en la tasa de corrosión de cada probeta soldada, por lo que estas observaciones microestructurales ya asientan base para el análisis posterior.

En esta Tesis Doctoral, cada imagen obtenida de cada zona específica: material base (MB), la zona afectada por el calor (ZAC) y cordón de soldadura (CS), fue tomada a una distancia suficiente una de otra, evitando así que en una misma imagen apareciesen dos zonas de las tres descritas, identificándolas por tanto de manera independiente.

La microestructura de la aleación NAB se muestra en la región material base la cual contiene seis fases diferentes, como ya se detalló en el apartado 4.2 de esta Tesis Doctoral, y como se muestra ahora en la Figura 90.

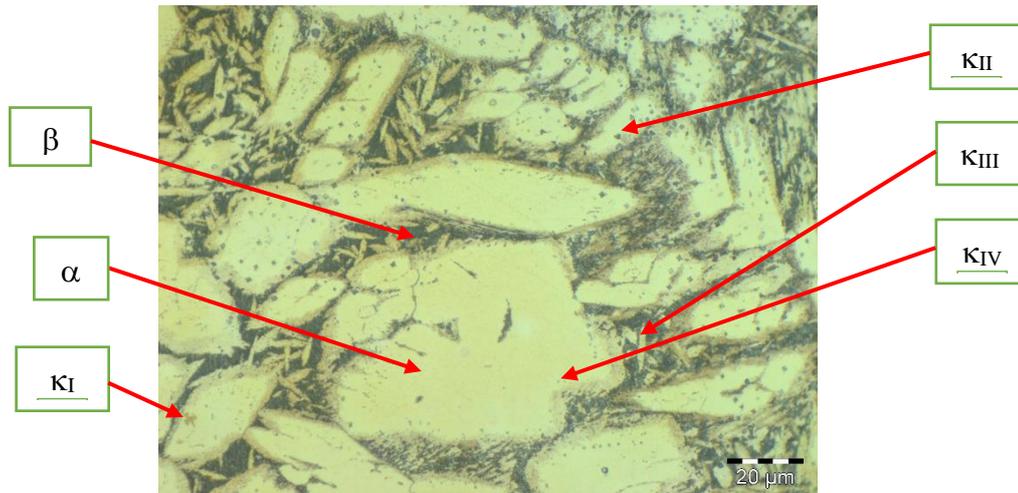


Figura 90. Microestructura en la zona del material base (NAB) $\times 1000$

Puede diferenciarse una fase α predominante (color claro) y con una β retenida (color oscuro) con una serie de fases intermetálicas referenciadas como κ_I , κ_{II} , κ_{III} y κ_{IV} (color grisáceo oscuro). La fase κ_I , aparece en forma de roseta al margen inferior izquierdo. La fase κ_{II} , rica en hierro, al igual que la fase κ_I , aparecen como estructuras globulares adyacentes a la fase α con un tamaño notablemente inferior que la fase κ_I . La fase κ_{III} , rica en níquel, aparece como una estructura laminar coexistiendo en los bordes de grano de la fase α . Finalmente, la fase κ_{IV} , fase rica en hierro, aparece como partículas finas redondeadas embebidas en toda la matriz de la aleación, predominando sobre la fase α .

La Figura 91 detalla la microestructura de la zona afectada por el calor (ZAC).

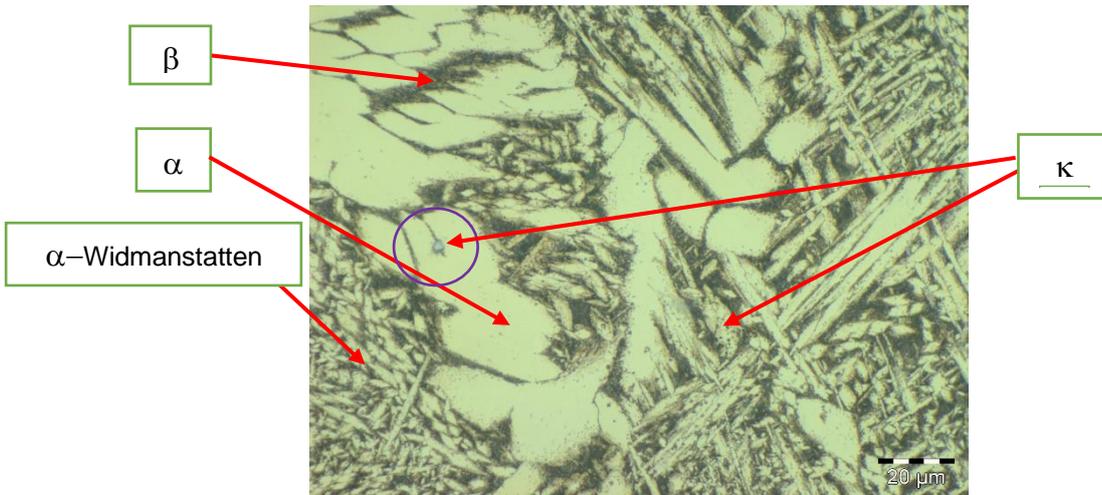


Figura 91. Microestructura en la zona afectada por el calor (NAB) x1000

De la figura anterior puede verse que aparece un detalle diferenciador que consiste en la formación de una nueva fase denominada α -Widmanstätten, fase que se forma a partir de la fase β dando lugar a multitud de estructuras laminares o planas [215, 216]. En esta zona, se considera que la velocidad de enfriamiento es mayor que la del metal base y, al mismo tiempo, es menor que la velocidad de enfriamiento que la zona de soldadura, por lo que la fase β no puede descomponerse en fase α . En esta zona se observan otras fases como las fases α y β y en mucha menor presencia las fases κ con morfologías similares a las del material base, apreciándose un precipitado de mayor tamaño en torno a 5 μm con forma globular (ver detalle). La fase α -Widmanstätten pudiera ser la responsable del aumento de la dureza en esta zona tal y como se mostrará en la Tabla 3.

La Figura 92 detalla la microestructura de del cordón de soldadura (CS).

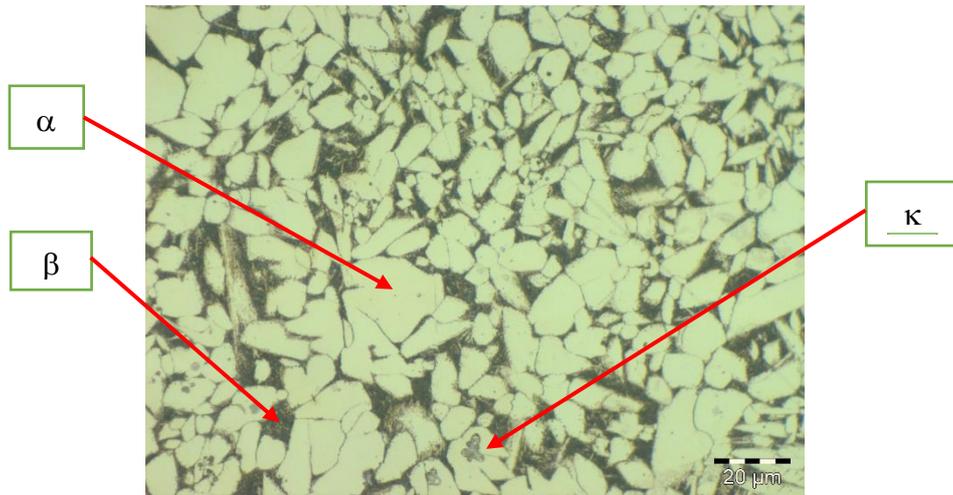


Figura 92. Microestructura de la zona de soldadura (NAB) x1000

La figura anterior representa la microestructura del cordón de soldadura (CS), en la que, debido a la rápida solidificación durante la operación de soldadura, ocurren cambios microestructurales que concluyen en un refinamiento de grano significativo de la fase α y, por tanto, una modificación de la fracción de fase β en la región de soldadura. De hecho, el porcentaje de fase β aumenta en torno a un 15%-20% aproximadamente en la zona de soldadura con respecto al material base. Por consiguiente, el porcentaje de fase α disminuye en un porcentaje muy similar desde el material base a la zona de soldadura. Puede apreciarse igualmente la forma equiaxial de la fase α , con un refinamiento de grano lo que refleja una recristalización dinámica [217]. Las fases κ no sufren modificación ni en porcentaje ni tampoco en forma y geometría dado que permanecen estables a altas temperaturas.

Esto indica que la velocidad de enfriamiento en la operación de soldadura es alta y no hay suficiente tiempo para lograr una descomposición de la fase β en fase α , tal y como se podría apreciar tras el tratamiento térmico de temple estudiado en el capítulo 4.2 anterior.

Los valores de microdureza promedio establecidos y presentados en la Tabla 35 se obtienen tras realizar varias medidas en cada zona seleccionada. Se optó por un ensayo bajo carga reducida (500 g, durante 15 s) para la zona afectada por el calor (ZAC) y cordón de soldadura, y por un ensayo a mayor carga (1 kg, durante 15 s) para el material

base (MB). Cabe destacar la disminución en los valores de dureza de la zona de soldadura (CS). Por su parte el valor de la dureza en la zona afectada por el calor (ZAC), aumenta con respecto al del material base (MB), de la misma manera que aumenta la dureza tras aplicar un proceso de temple. Es importante destacar que en el proceso de temple llevado a cabo en el apartado 4.2 se aplica un enfriamiento rápido en agua, lo que hace que el valor de la dureza sea apreciablemente superior (249 HV).

Tabla 35. Valores de microdureza Vickers para zona seleccionada de NAB-NAB

Probeta	Zona	Dureza promedio (HV)
NAB-NAB	Material Base (MB)	204,7
	Zona Afectada por el Calor (ZAC)	216,2
	Cordón de Soldadura (CS)	192.4

La Figura 93, incluyen las microestructuras obtenidas al microscopio óptico (x200, x500) de la unión soldada NAB-NAB utilizando el reactivo químico 1.

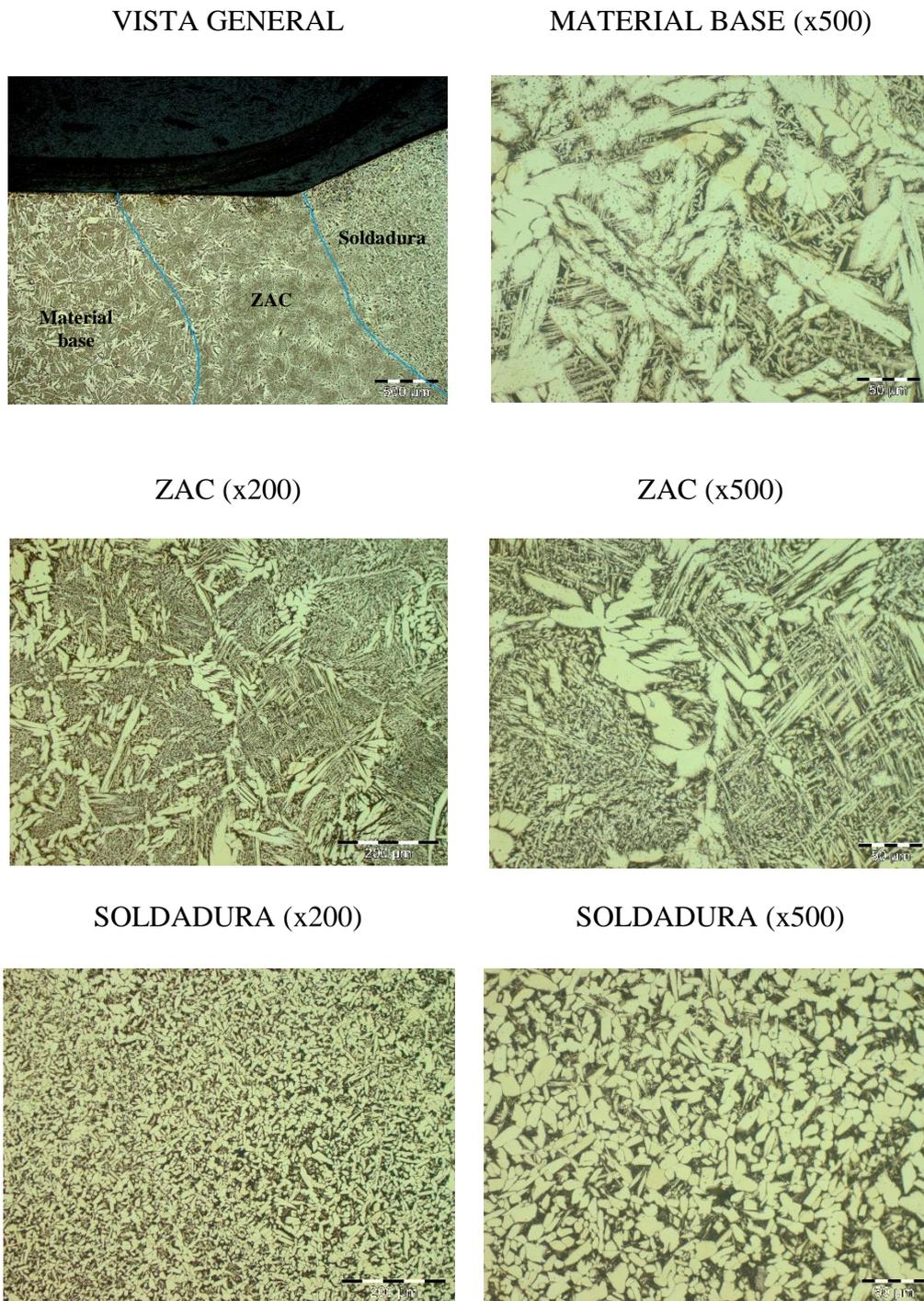


Figura 93. Microestructura soldadura NAB-NAB con material de aporte ERCuNiAl, utilizando el reactivo químico 1 (x200 y x500)

Unión soldada MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl

La Figura 94 muestra una vista general de la localización de las zonas más representativas de la soldadura. Para ello, se empleó igualmente, como prueba, el material de aporte ERCuSi-A y dos probetas de MAB de dimensiones 20mm x 10mm x 3mm que se unieron entre sí para formar una única probeta de dimensiones 20mm x 20mm x 3mm. Puede apreciarse con claridad la microestructura del material base (MB), la de la zona afectada por el calor (ZAC) y la estructura de la zona de soldadura o cordón de soldadura (CS).

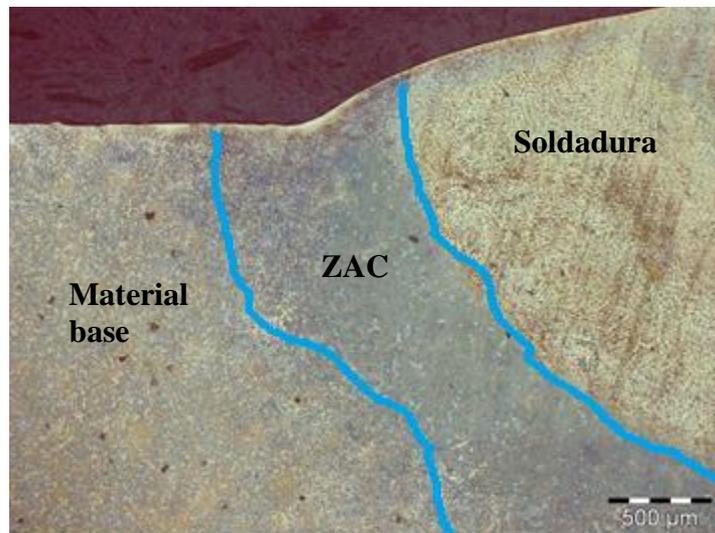


Figura 94. Vista general de la unión soldada MAB-MAB con aporte ERCuSi-A (x50)

El metal base (MB), en el lado izquierdo de la figura muestra una estructura globular típica del material MAB en estado de colada y, en el lado derecho, la zona de soldadura (CS) con una coloración clara evidente. De igual manera, entre ambas, se observa una zona de transición estrecha de aproximadamente 500 μm de ancho que delimita la zona afectada por el calor (ZAC).

Las soldaduras llevadas a cabo con aporte ERCuSi-A sirvieron igualmente para familiarizarse con el tamaño de probetas para ser soldadas y con los parámetros correctos de máquina. Es importante destacar que el punto de fusión del material MAB

es 400°C inferior a la del material NAB. De ahí, necesario hacer pruebas previas preliminares para conocer cómo funde y suelda esta aleación.

Cada micrografía obtenida de cada zona específica fue igualmente tomada a una distancia suficiente del límite entre cada zona, con el objetivo de realizar un análisis microestructural de cada zona de forma independiente.

Analizando la soldadura MAB-MB con aporte ERCuMnNiAl, de la Figura 95 se diferencian igualmente tres zonas principales, el material base (MB), la zona afectada por el calor (ZAC) y el cordón de soldadura (CS). El MB se puede observar en el lado izquierdo de la figura y, en el lado derecho, el CS con una estructura que se asemeja a la zona ZAC estrecha de aproximadamente 500 µm.

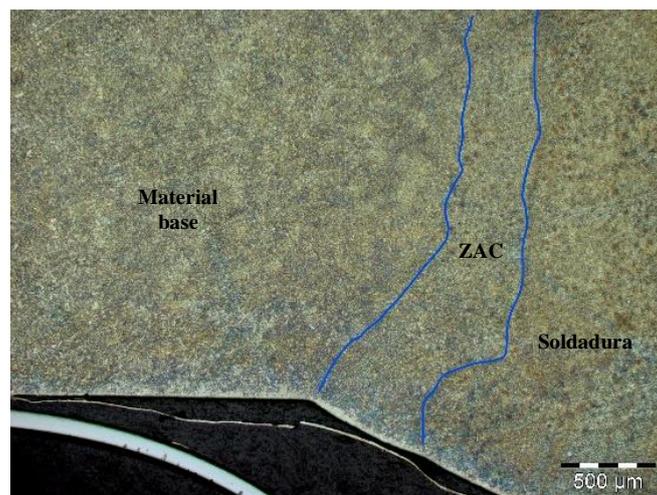


Figura 95. Vista general de la unión soldada MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl (x50)

La Figura 96 detalla la microestructura del material base (MB).

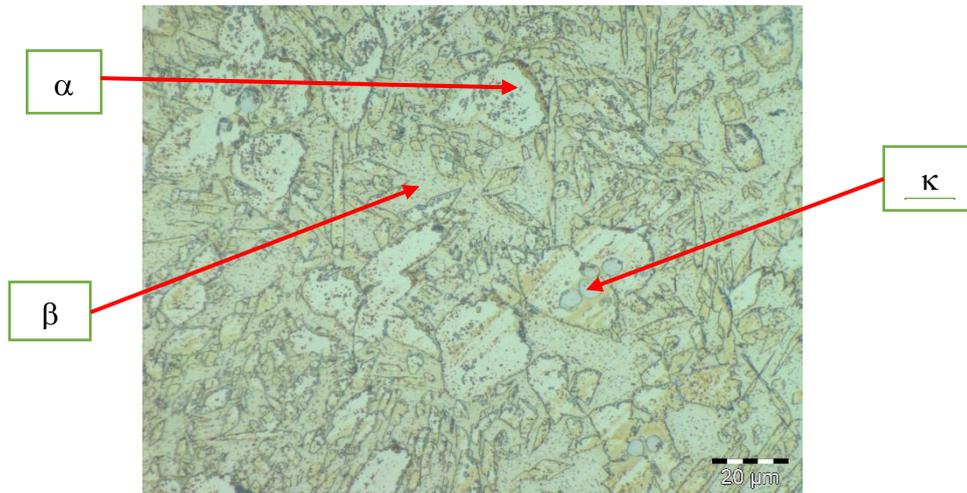


Figura 96. Microestructura en la zona del material base (MAB) (x1000)

Tal y como se muestra en la figura anterior, la microestructura en la región material base (MB) contiene tres fases bien diferenciadas, como ya se detalló en el apartado 4.2 de esta Tesis Doctoral, siendo éstas: la fase α , la fase β y la fase κ . Se aprecia una estructura mayoritariamente globular de las fases α de color claro y una fase β de color oscuro. La fase κ en forma de roseta muestra un color grisáceo y se encuentran inmersas dentro de la fase α .

La Figura 97 detalla la microestructura de la zona afectada por el calor (ZAC).

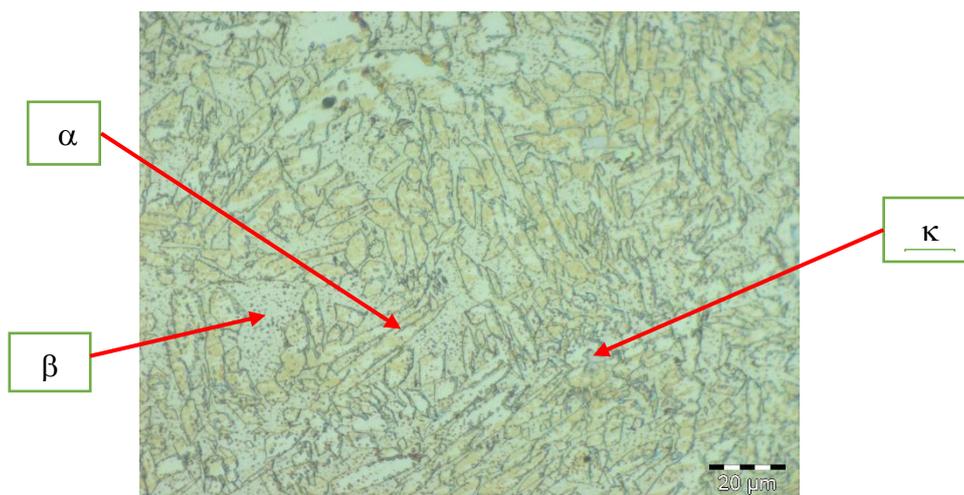


Figura 97. Microestructura en la zona afectada por el calor (MAB) (x1000)

Por otro lado, observando la zona afectada por el calor (ZAC) en la figura anterior, se aprecia una clara reorganización de la fase principal α con formas más alargadas en forma de aguja, y de menor tamaño que las fases globulares del material base. De igual manera, la fase α aparece en un porcentaje menor, aumentando la presencia de fase β . Por otro lado, la fase κ se encuentra, al igual que en la zona de material base, sobre la fase α [130].

La Figura 98 detalla la microestructura del cordón de soldadura (CS).

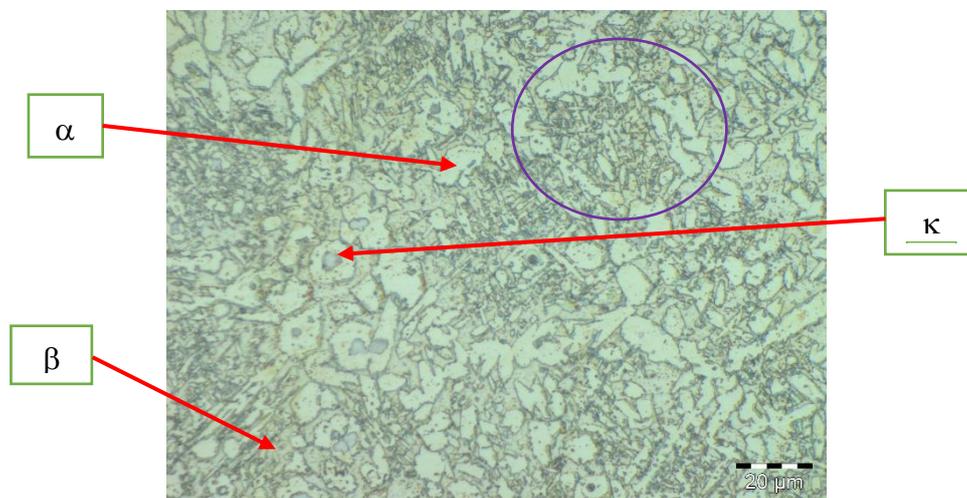


Figura 98. Microestructura de la zona de soldadura (MAB) (x1000)

Finalmente, como puede verse atendiendo al cordón de soldadura (CS) en la figura anterior, y debido a la rápida solidificación durante el proceso de soldadura, la fase principal α adopta una estructura cuasiglobular y restos dendríticos, como redes que atrapan restos de fase α y β y que se alternan lajadas (ver detalle). Por su lado la fase β cambia con respecto a la estructura en el material base, encontrándose ahora en un mayor porcentaje y con una forma de malla o de red. Por su parte, las fases κ , sin una variación dimensional aparente dado que permanecen estables a altas temperaturas, quedan atrapadas entre en los granos equiaxiales definidos como fase α .

No obstante, no se aprecia un cambio sustancial en la microestructura del cordón de soldadura (CS) y la zona afectada por el calor (ZAC), resultado en una microestructura homogénea, debido principalmente a la similitud en la composición química del material

base (MB) y del material de aporte ERCuMnNiAl, corroborando estudios previos realizados [130].

Los valores de microdureza promedio establecidos, y presentados en la Tabla 36, se obtienen tras realizar varias medidas en cada zona seleccionada. Los ensayos de dureza se llevaron a cabo igualmente bajo el mismo protocolo anterior.

Tabla 36. Valores de microdureza Vickers para zona seleccionada de MAB-MAB

Probeta	Zona	Dureza promedio (HV)
MAB-MAB	Material Base (MB)	207.3
	Zona Afectada por el Calor (ZAC)	213.3
	Cordón de Soldadura (CS)	209.2

Los valores resultan ser similares con poca variación. Únicamente el valor de la dureza en la zona afectada por el calor (ZAC) aumenta con respecto al del material base (MB), de la misma manera que aumenta la dureza tras aplicar un proceso de temple. Es importante destacar que el proceso de temple descrito en el apartado 4.2 conlleva un enfriamiento rápido en agua, lo que hace que el valor de la dureza se superior (243 HV).

La Figura 99, incluyen las microestructuras obtenidas al microscopio óptico (x200, x500) de la unión soldada MAB-MAB utilizando el reactivo químico 2. Se observan las tres zonas identificativas como material base (MB), zona afectada por el calor (ZAC) y la zona de soldadura o cordón de soldadura (CS). Los cambios más apreciables se dan entre el MB y el resto.

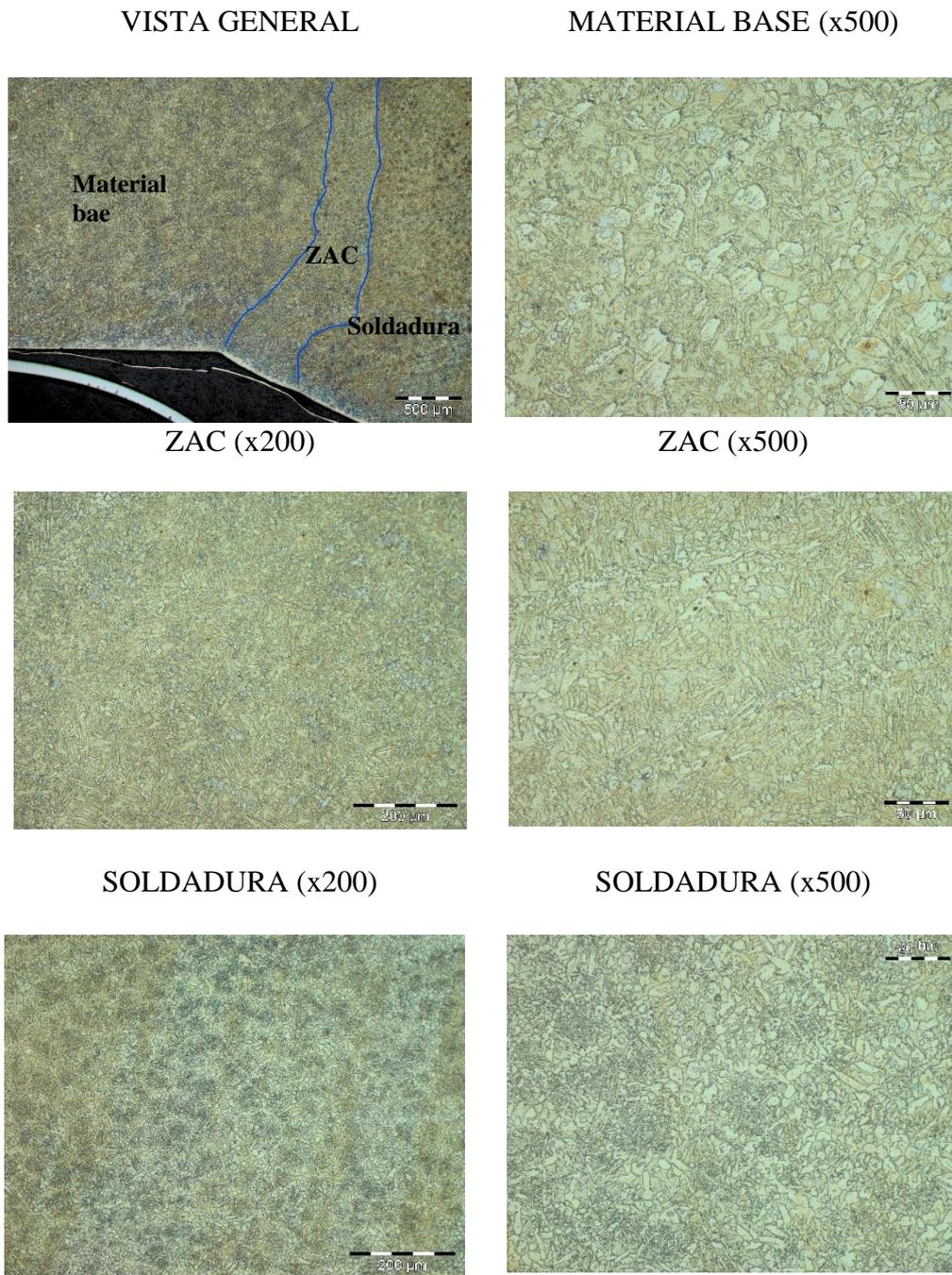


Figura 99. Microestructura soldadura MAB-MAB con material de aporte ERCuMnNiAl, utilizando el reactivo químico 2 (x200 y x500)

Unión soldada NAB-MAB con aporte ERCuNiAl

El estudio microestructural llevado a cabo se realizó utilizando los dos reactivos químicos, reactivo 1 y reactivo 2, pese a que el material mayoritario en esta soldadura es el NAB debido a que el aporte tenga una composición similar al material base. Esta soldadura se considera disimilar o híbrida, y también será objeto de análisis su comportamiento frente a la corrosión.

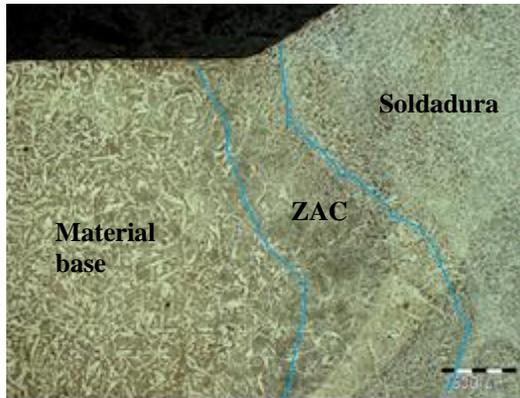
La Figura 100, incluyen las microestructuras obtenidas al microscopio óptico (x50) de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuNiAl, utilizando ambos reactivos. No se hace un estudio exhaustivo sobre cada una de las zonas identificadas como material base, zona afectada por el calor (ZAC) y zona de soldadura o cordón de soldadura (CS), como se ha realizado con las soldaduras NAB-NAB y MAB-MAB por no aportar más detalle de los ya obtenidos.

Observando la Figura 100, puede verse que con el ataque con el reactivo químico 1, únicamente se aprecian las tres zonas en el lado del NAB. Por su parte, en el lado del MAB no se identifican claramente ninguna de las tres zonas. Por el contrario, con el reactivo químico 2, pueden observarse las tres zonas con total claridad en el lado del NAB, pero en el lado del MAB, únicamente se aprecia con cierta claridad el cordón de soldadura (CS).

REACTIVO QUÍMICO 1

VISTA GENERAL (x50): ZONA NAB

VISTA GENERAL (x50): ZONA MAB



(a)

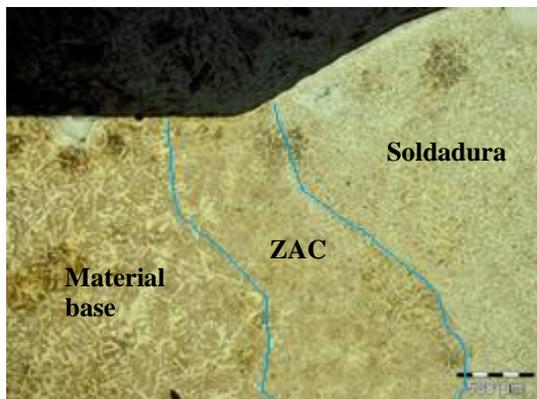


(b)

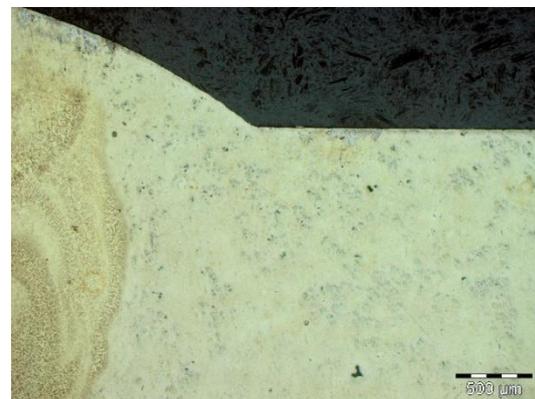
REACTIVO QUÍMICO 2

VISTA GENERAL (x50): ZONA NAB

VISTA GENERAL (x50): ZONA MAB



(c)



(d)

Figura 100. Microestructura soldadura NAB-MAB con material de aporte ERCuNiAl utilizando el reactivo químico 1 (a y b); utilizando el reactivo químico 2 (c y d) (x50)

Unión soldada NAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl

El estudio microestructural llevado a cabo se realizó utilizando los dos reactivos químicos, reactivo 1 y reactivo 2, pese a que el material mayoritario en esta soldadura es el MAB, dado que el material de aporte tiene una composición química similar al material base.

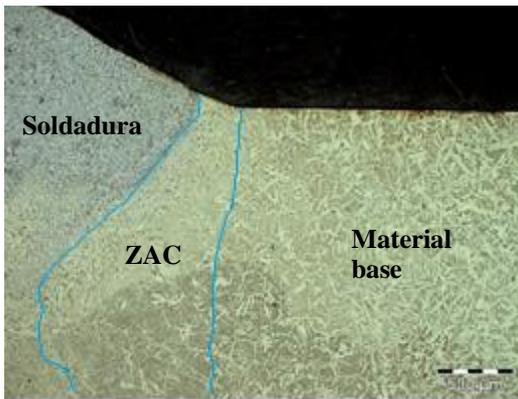
La Figura 101, incluyen las microestructuras obtenidas al microscopio óptico (x50) de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuMnNiAl, utilizando ambos reactivos. Al igual que en el caso anterior, no se hace un estudio exhaustivo sobre cada una de las zonas identificadas por no aportar más detalle de los ya obtenidos.

Observando la Figura 101, puede verse que con el ataque con el reactivo químico 1, se aprecian claramente las tres zonas en el lado del NAB. Por su parte, en el lado del MAB no se identifican claramente ninguna de las tres zonas. Por el contrario, con el reactivo químico 2 pueden observarse las tres zonas con total claridad, en el lado del NAB, pero no se intuyen claramente las tres zonas en el lado del MAB. Aunque estén representadas, no se aprecian grandes diferencias microestructurales principalmente entre la zona afectada por el calor (ZAC) y el cordón de soldadura (CS).

REACTIVO QUÍMICO 1

VISTA GENERAL (x50): ZONA NAB

VISTA GENERAL (x50): ZONA MAB



(a)

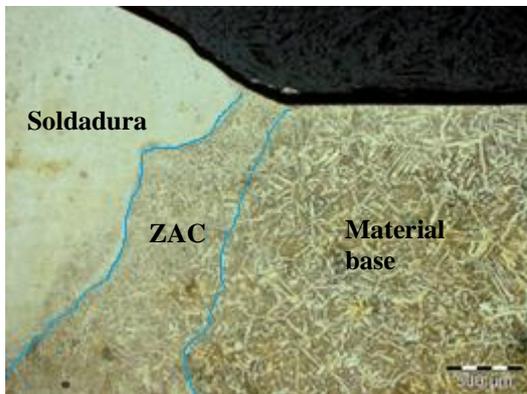


(b)

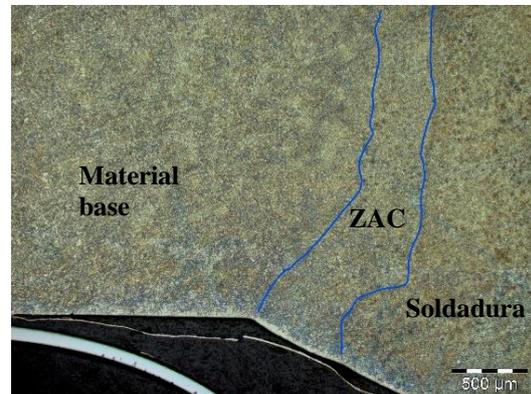
REACTIVO QUÍMICO 2

VISTA GENERAL (x50): ZONA NAB

VISTA GENERAL (x50): ZONA MAB



(c)



(d)

Figura 101. Microestructura soldadura NAB-MAB con material de aporte ER CuMnNiAl utilizando el reactivo químico 1 (a y b); utilizando el reactivo químico 2 (c y d) (x50)

El análisis detallado de cada una de las fases observada al microscopio óptico (MO) se completa con el estudio con microscopía electrónica de barrido (MEB) que se muestra a continuación.

Las Figuras 102, 103 y 104 presentan los resultados obtenidos de la unión soldada NAB-NAB. Se representan las tres zonas características: material base (MB), zona afectada por el calor (ZAC) y cordón de soldadura (CS).

Unión Soldada NAB-NAB con aporte ERCuNiAl

Material base (MB)

En la Figura 102 se presentan los detalles microestructurales para el material base (MB) correspondiente a NAB. El microanálisis EDX ha permitido la identificación de fases presentes, mostradas en la Tabla 37.

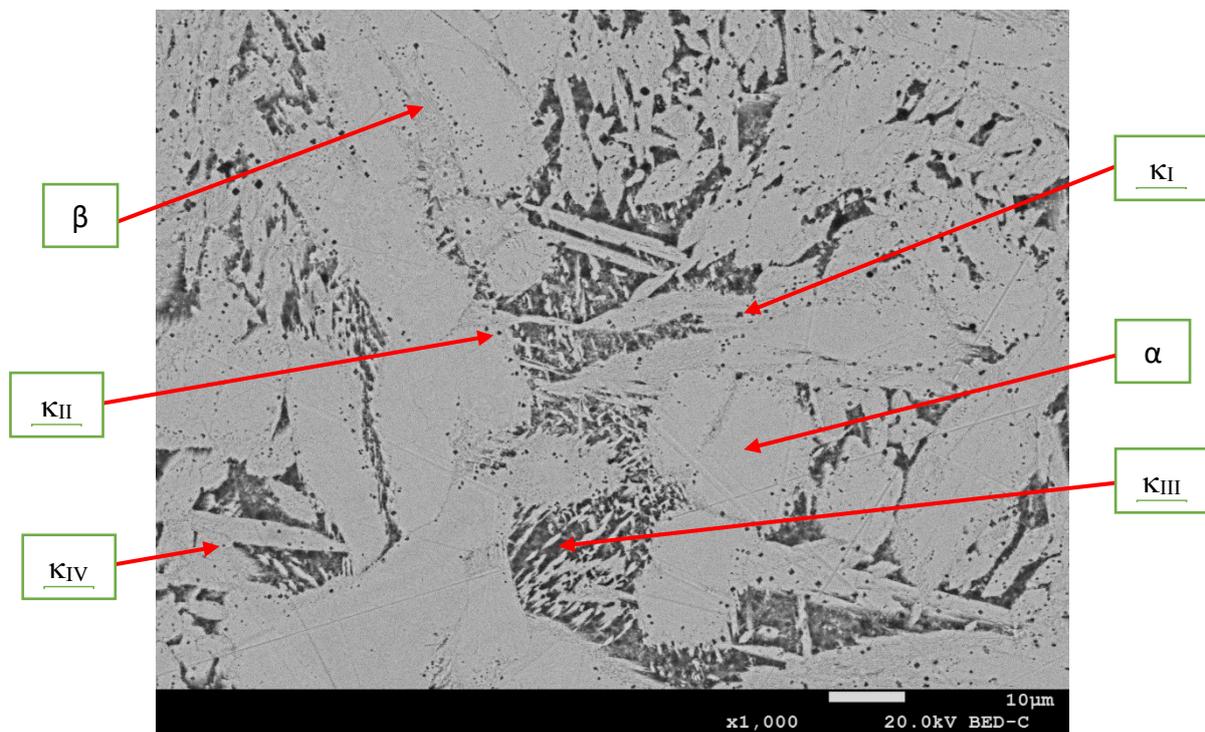


Figura 102. Identificación de fases mayoritarias en MB de NAB ($\times 1.00 K$)

Tabla 37. Microanálisis de las fases presentes en MB de NAB (%wt.)

Fase/elemento químico	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
NAB	79.80	4.57	9.31	4.92	1.23
α	83.74	2.98	8.05	2.76	1.25
β	76.65	6.55	10.62	3.49	1.07
κ_I/κ_{II} (Fe₃Al)	33.00	8.10	12.60	44.60	1.70
κ_{III} (NiAl)	58.36	13.84	11.51	3.93	1.17

Analizando el material base (MB) correspondiente al NAB, se observa una estructura columnar dendrítica con la aparición de diferentes precipitados intermetálicos. La estructura obtenida es similar a la estructura del NAB en estado de bruto de colada (AR). Igualmente, a grandes aumentos se permite identificar una gran complejidad microestructural, con aparición de microprecipitados globulares, rosetas, lascas, dendritas y fases con extremos aserrados. Se identifican claramente seis fases, las fases α y β , además de cuatro fases κ . La localización de cada una de las fases, y la composición química de cada una de ellas se asemeja a lo obtenido en la probeta en estado de bruto de colada (AR) mostrado en el capítulo 4.2 de esta Tesis Doctoral. En el caso de las fases κ_I y κ_{II} , enriquecidas en Fe, en alguna ocasión es fácil confundirlas, pudiendo aparecer en forma globular o roseta. Estas dos fases se encuentran principalmente sobre la fase α y sobre la interfase α/β . La fase κ_{II} corresponde a los precipitados en donde nuclea la fase κ_I . Por otro lado, dentro de la fase β retenida, se forman unos precipitados de NiAl en forma laminar que configuran la fase κ_{III} . Por último, los finos precipitados de fase κ_{IV} , con un contenido aún mayor en Fe que las fases kappa anteriores y, que se encuentran en el interior de la fase α , lo que concuerda con estudios previos [196], no se han podido analizar con EDX debido a su tamaño casi nanométrico en esta microestructura.

Zona afectada por el calor (ZAC)

En la Figura 103 se presentan los detalles microestructurales para la zona afectada por el calor (ZAC) correspondiente a NAB. El microanálisis EDX ha permitido la identificación de fases presentes, mostradas en la Tabla 38.

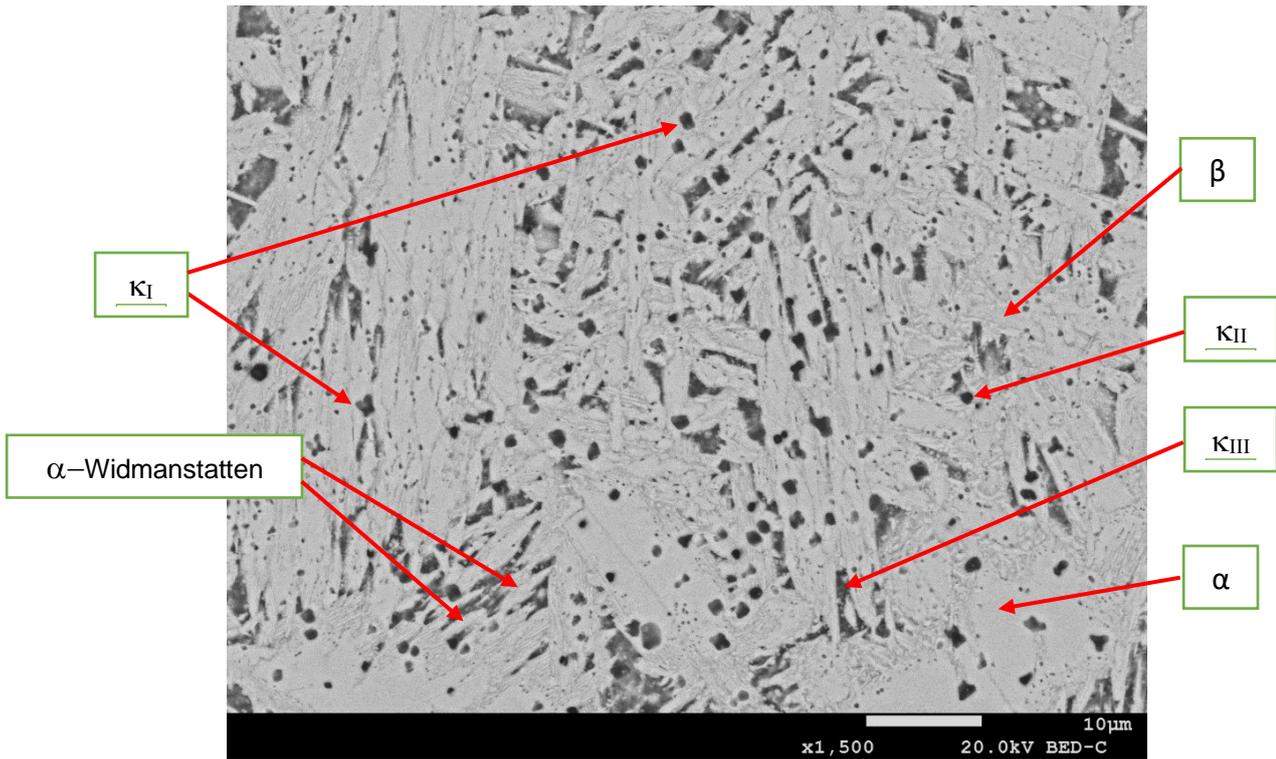


Figura 103. Identificación de fases mayoritarias en ZAC de NAB (x 1.50 K)

Tabla 38. Microanálisis de las fases presentes en ZAC de NAB (%wt.)

Fase/elemento químico	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
NAB	79.80	4.57	9.31	4.92	1.23
α / α - Wid.	83.74	2.98	8.05	2.76	1.25
β	76.65	6.55	10.62	3.49	1.07
κ_I / κ_{II} (Fe₃Al)	30.77	16.55	16.92	33.60	1.16
κ_{III} (NiAl)	61.50	12.40	15.50	9,10	1.50

Analizando la microestructura de la zona ZAC del NAB, puede apreciarse la fase principal α , al igual que la fase α -Widmanstatten que se produce debido a la transformación de la fase β durante un lento proceso de enfriamiento [215]. Igualmente se observan diferentes fases κ como la κ_I y κ_{II} fácilmente identificables, dentro de la fase α y en la interfase α/β respectivamente, al igual que la fase κ_{III} que se distribuye por toda la microestructura, fases ricas en Fe, Ni y Al.

Cordón de soldadura (CS)

En la Figura 104 se presentan los detalles microestructurales para el cordón de soldadura (CS) correspondiente al aporte ERCuNiAl. El microanálisis EDX ha permitido la identificación de fases presentes, mostradas en la Tabla 39.

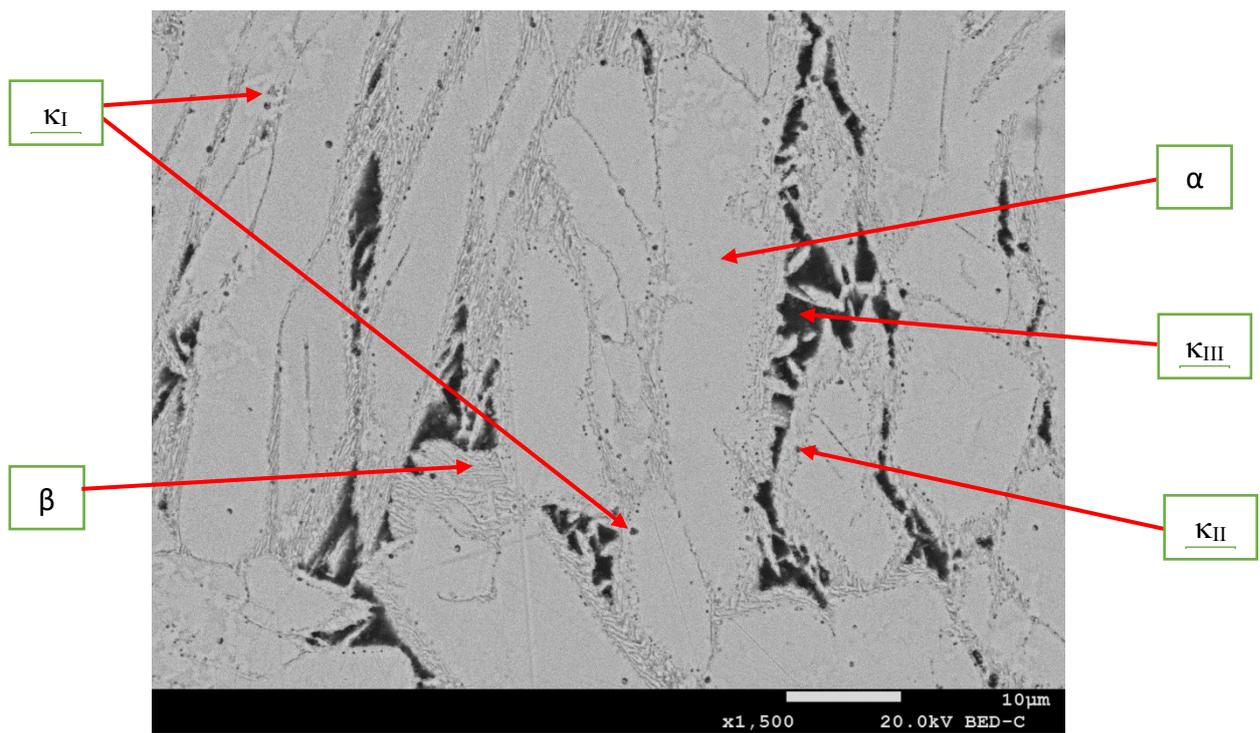


Figura 104. Identificación de fases mayoritarias en el aporte ERCuNiAl (x 1.50 K)

Tabla 39. Microanálisis de las fases presentes en el aporte ERCuNiAl (%wt.)

Fase/elemento químico	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
NAB	79.80	4.57	9.31	4.92	1.23
α	81.50	4.50	8.30	4.60	1.10
β	78.40	7.20	9.65	3.70	1.05
κ_I/κ_{II} (Fe₃Al)	49.10	8.00	9.50	31.40	1.90
κ_{III} (NiAl)	66.50	13.40	12.40	6.20	1.50

Analizando la microestructura del cordón de soldadura (CS) correspondiente al aporte ERCuNiAl, lo más destacable es la desaparición de los límites de las dendritas respecto a la matriz, al igual que la desaparición de la fase α -Widmanstätten. Se aprecia un refinamiento de grano con una forma equiaxial de la fase α , al igual que una reducción de la fase β con respecto a la zona ZAC y al MB. Igualmente se identifican algunas fases κ . Las fases κ_I aparecen ahora en una menor proporción y se ubican principalmente dentro de la fase α . La fase κ_{II} , de menor tamaño que la fase κ_I , se encuentra en la interfase α/β y dentro de la fase β . La fase κ_{III} , con gran presencia, mantiene su tamaño y proporción. Cabe destacar la reducción en el contenido de Al del CS con respecto al MB de la fase κ_I , reduciéndose casi en un 40%.

Las Figuras 105, 106 y 107 presentan los resultados obtenidos tras la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la unión soldada MAB-MAB. Se representan las tres zonas características: material base (MB), zona afectada por el calor (ZAC) y cordón de soldadura (CS).

Unión Soldada MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl

Material base (MB)

En la Figura 105 se presentan los detalles microestructurales para el material base (MB) correspondiente a MAB. El microanálisis EDX ha permitido la identificación de fases presentes, mostradas en la Tabla 40.

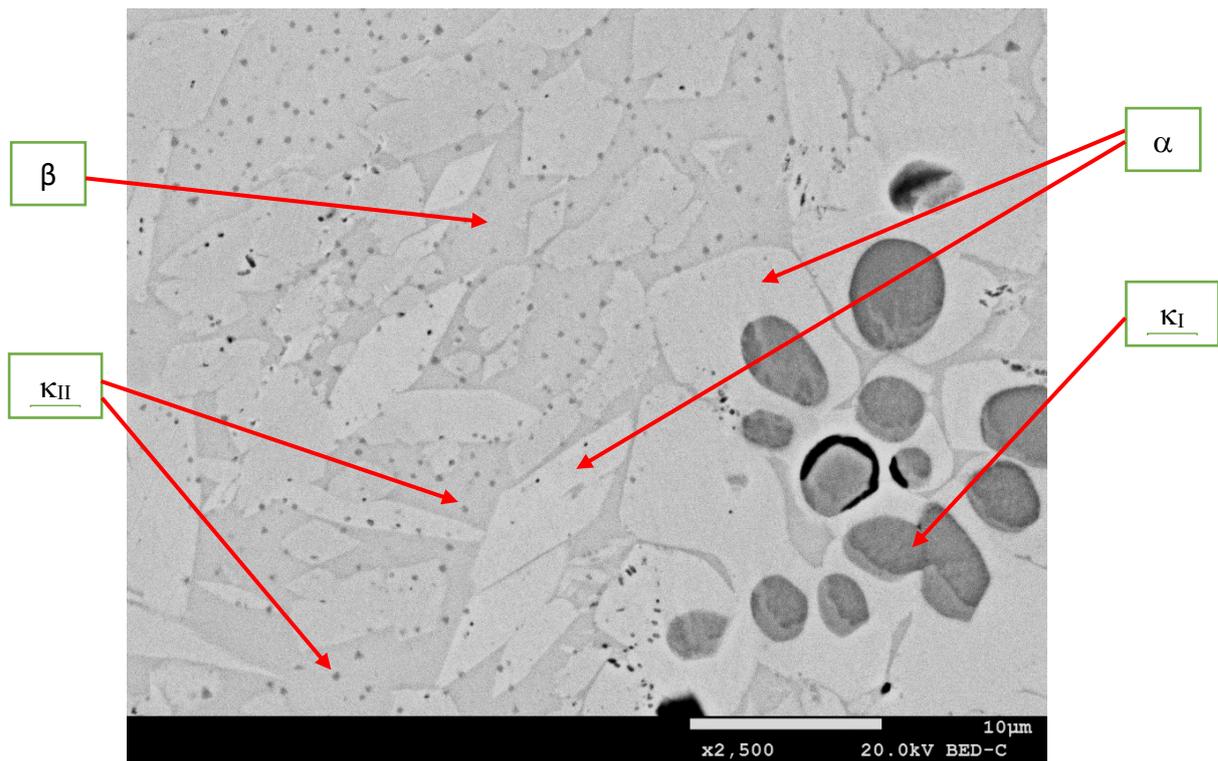


Figura 105. Identificación de fases mayoritarias en MB de MAB (x 2.50 K)

Tabla 40. Microanálisis de las fases presentes en MB de MAB (%wt.)

Fase/elemento químico	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Zn
MAB	73.86	2.29	7.33	2.23	12.13	
α	76.00	1.80	5.60	2.70	11.60	2.30
β	73.50	2,80	8.20	1.90	13.10	2.00
κI (FeMn)	16.50	2.10	6.10	58.20	17.10	
κII	61.10	2.70	8.30	10.50	15.40	1.90

Analizando el material base (MB) correspondiente al MAB, se identifican claramente tres fases principales. La fase α con una forma de placa en color claro y tamaño promedio de 10 μm , la fase β en un color más grisáceo y, la fase κ en un color oscuro, identificadas igualmente en estudios previos [116]. La microestructura difiere con respecto al MAB en bruto de colada AR, pues ahora la fase α no adopta una estructura globular. La fase $\iota\kappa$, rica en Fe y Mn, en forma de roseta, con un tamaño promedio de 20 μm e inmersa en la fase α . Se puede apreciar pequeños precipitados globulares, del orden de 1-2 μm de tamaño promedio, mayoritariamente sobre la fase β y en la interfase α/β que configuran una nueva fase $\text{II}\kappa$, rica en Cu y con altos porcentajes de Mn y Fe, hasta ahora no identificada ni siquiera en el MAB AR mediante MO ni SEM y, tan solo referenciada en estudios previos [130].

Zona afectada por el calor (ZAC)

En la Figura 106 se presentan los detalles microestructurales para la zona afectada por el calor (ZAC) correspondiente a MAB. El microanálisis EDX ha permitido la identificación de fases presentes, mostradas en la Tabla 41.

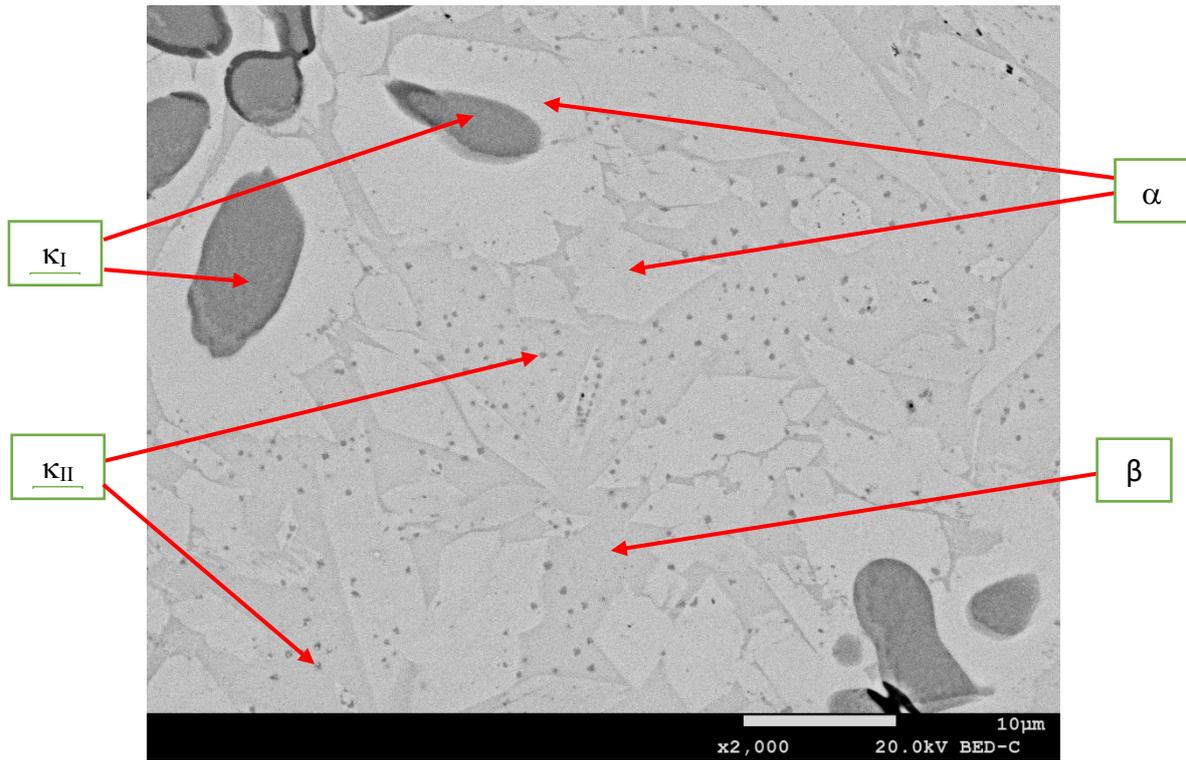


Figura 106. Identificación de fases mayoritarias en ZAC de MAB (x 2.00 K)

Tabla 41. Microanálisis de las fases presentes en ZAC de MAB (%wt.)

Fase/elemento químico	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Zn
MAB	73.86	2.29	7.33	2.23	12.13	
α	76.00	1.80	5.60	2.70	11.60	2.30
β	69.80	3.40	8.70	3.00	13.10	2.00
κ_I (FeMn)	16.50	2.10	6.10	58.20	17.10	
κ_{II}	54.90	2.70	8.50	15.10	17.10	1.70

Analizando la zona afectada por el calor (ZAC) del MAB, se aprecia la fase principal α con formas más alargadas y un ligero aumento de la fase β con respecto a la zona del material base (MB). Por otro lado, la fase κ_I , rica en Fe y Mn, se encuentra igualmente sobre la fase α apreciándose un ligero alargamiento y disgregación de las alas que configuran la roseta principal. Los pequeños precipitados que configuran la fase κ_{II}

aparecen en igual proporción, forma y tamaño que en el material base (MB) localizándose principalmente dentro de la fase β , y en menor medida en la interfase α/β , enriquecidos en Fe y Mn.

Cordón de soldadura (CS)

En la Figura 107 se presentan los detalles microestructurales para el cordón de soldadura correspondiente al aporte ERCuMnNiAl. El microanálisis EDX ha permitido la identificación de fases presentes, mostradas en la Tabla 42.

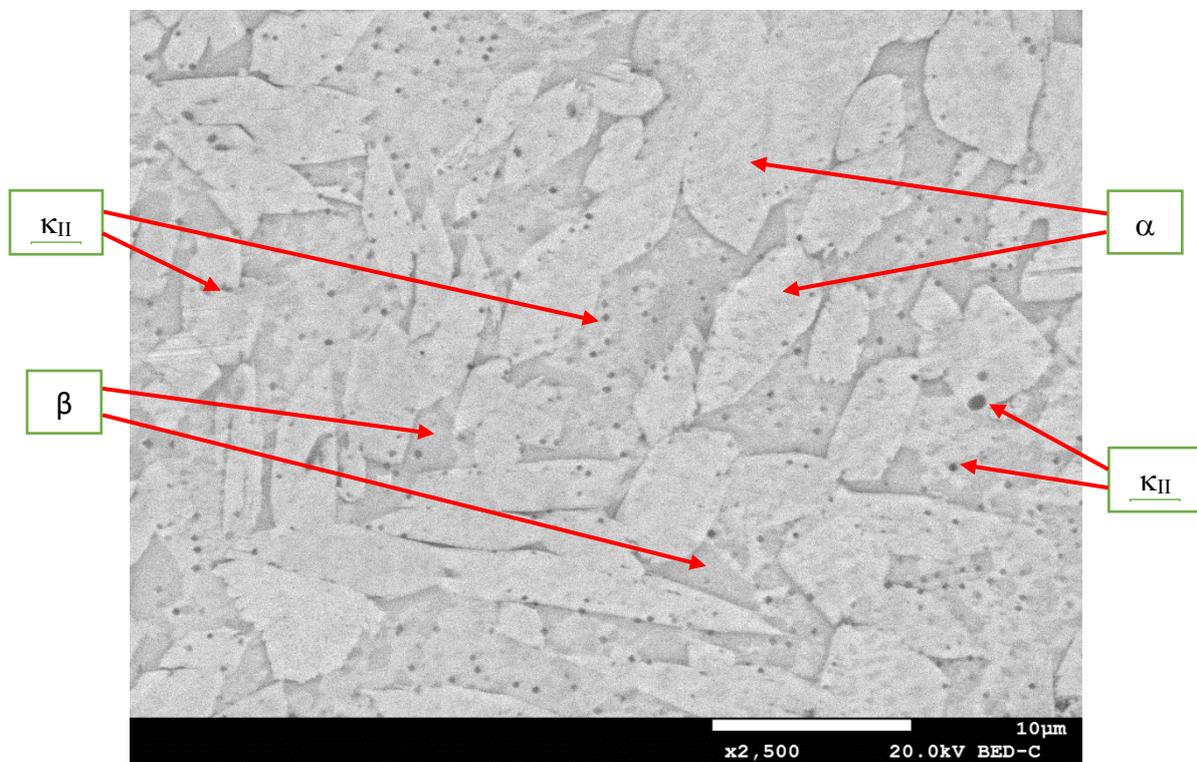


Figura 107. Identificación de fases mayoritarias en el aporte ERCuMnNiAl (x 3.50 K)

Tabla 42. Microanálisis de las fases presentes en el aporte ERCuMnNiAl (%wt.)

Fase/elemento químico	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Zn
MAB	73.86	2.29	7.33	2.23	12.13	
α	76.00	1.80	5.60	2.70	11.60	2.30
β	73.50	2.80	8.20	1.90	13.70	
κ_{II}	61.10	2.70	8.30	10.50	15.40	1.90

Finalmente, analizando la microestructura del cordón de soldadura (CS) ERCuMnNiAl, se aprecia un engrosamiento de la fase principal α que adopta una estructura equiaxial con un tamaño promedio de 10-20 μm . Por su lado, la fase β no cambia significativamente con respecto a la estructura de la zona ZAC, pero se intuye una organización en forma de malla o red. La mayor diferencia con respecto a las anteriores microestructuras es que la fase κ_I tiende a desaparecer, lo que corrobora estudios previos [130,218]. Finalmente, los pequeños precipitados globulares que configuran la fase κ_{II} no cambian en tamaño, 1-2 μm de promedio, manteniendo igualmente la misma localización que en las zonas ZAC y MB, enriquecidos igualmente en Fe y Mn. No se aprecian cambios significativos en las composiciones químicas de las principales fases en las zonas de MB, ZAC y CS.

Estudio comparativo de ambas aleaciones

El análisis pormenorizado, tras los análisis al SEM, permite deducir que, en las diferentes zonas de la unión soldada de NAB-NAB se identifican claramente hasta seis fases, las fases α y β que configuran un gran porcentaje de la estructura tanto de la zona MB, como ZAC y CS, y las diferentes fases κ en diferentes tamaños y formas. Aparece una nueva fase denominada α -Widmanstätten únicamente en la zona ZAC. Los precipitados que configuran las diferentes fases κ se encuentran igualmente sobre la fase α y sobre la interfase α/β .

En el caso de las uniones soldadas MAB-MAB, se diferencian claramente las tres fases principales, la fase α , la fase β y la fase κ_I en forma de roseta dentro de la fase α . Se aprecian pequeños precipitados mayoritariamente sobre la fase β y en la interfase α/β

que configuran las fases κ_{II} . Se aprecia un cambio significativo de la estructura del material de la zona MB a la zona ZAC, con un aumento en proporción de la fase β , y, por otro lado, la fase κ_I mantiene su presencia ya que no puede disolverse debido a su alta temperatura de fusión. En la zona CS se aprecia que la fase κ_I tiende a desaparecer, dejando la estructura únicamente como fase α , fase β y los microprecipitados que configuran las fases κ_{II} . No obstante, la microestructura de la zona ZAC y CS son muy similares, y en ocasiones es fácil confundirlas dependiendo en que zona se observe, corroborando estudios previos donde se reportan la presencia de fases α , β y precipitados que configuran las fases κ_{II} [130,218].

En el apartado siguiente se incluye un resumen del estudio microestructural llevado a cabo sobre las uniones soldadas.

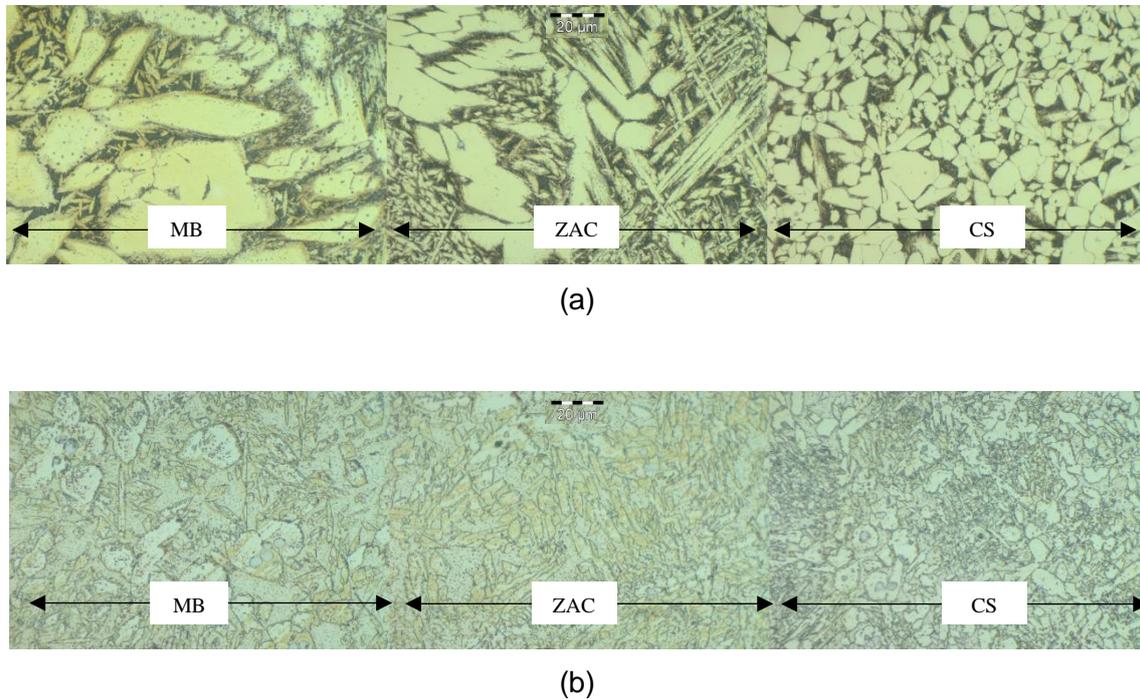
4.3.3 Resumen del estudio microestructural llevado a cabo sobre las uniones soldadas

Las principales diferencias microestructurales de las uniones soldadas NAB-NAB y MAB-MAB se detallan a continuación:

- **Material base (MB):** El material base NAB muestra una microestructura columnar compleja, con un elevado porcentaje de dendritas, en la que predomina la zona clara, fase α , y una zona oscura no muy bien definida que corresponde a la fase β retenida. Además, con el reactivo químico 1, se observan una serie de microprecipitados de pequeño tamaño a lo largo de toda su microestructura. Por su lado, la microestructura del material base MAB, con el reactivo químico 2, muestra un elevado contraste de diferentes fases y zona notablemente globular, típica de la parte externa de la estructura de moldeo, predominando una fase clara α y una fase más oscura que corresponde a la fase β retenida. Igualmente se observan pequeños precipitados de un tamaño superior a los encontrados en el material base NAB, que corresponden a la fase κ .

- **Zona afectada por el calor (ZAC):** La ZAC del material NAB muestra una microestructura más compleja que el material base, con un elevado porcentaje de dendritas, en la que predomina la zona clara, fase α , otra fase denominada α -Widmanstätten, fase que se produce fundamentalmente por un enfriamiento lento [189] y, una zona oscura no muy bien definida que corresponde a la fase β retenida. Además, las fases κ disminuyen en cantidad en toda su microestructura. La microestructura de la ZAC del MAB muestra una elevada presencia de fase α en forma de aguja, una consecuente disminución de fase β . Por otro lado, las fases κ continúan presentes homogéneamente distribuidas en el interior de las fases α .
- **Zona de soldadura o cordón de soldadura (CS):** la zona de soldadura del material NAB con un claro refinamiento de la fase α , se muestra además en forma de granos equiaxiales. La fase β disminuye en cantidad, al igual que las fases κ . La microestructura de la zona de soldadura del material MAB muestra un incremento notable de la fase β formando además una estructura de malla o red clara. La fase α sigue presente y en su interior se localizan las fases κ .

A modo de ejemplo, la Figura 108 muestra la microestructura de las uniones soldadas NAB-NAB y MAB-MAB diferenciando las zonas específicas MB, ZAC y CS.



*Figura 108. Microestructura de las uniones soldadas identificando zonas MB, ZAC y CS:
(a) NAB-NAB; (b) MAB-MAB*

De acuerdo con la figura anterior, se aprecian con claridad las transiciones entre zonas de ambas uniones soldadas. Si cabe, con mayor claridad en la unión soldada NAB-NAB (detalle a) donde la fase principal α muestra una morfología y tamaños muy diferentes entre zonas. En la unión soldada MAB-MAB (detalle b), las zonas MB y ZAC presentan una similitud microestructural, con la única diferencia de la morfología y tamaño de grano de la fase α .

A modo de resumen, las Tablas 43, 44 y 45 describen la forma y tamaño de las principales fases de cada material y zona de soldadura, en el MO y SEM, respectivamente.

Tabla 43. Fases encontradas tras el análisis de microscopía óptica (MO) en las soldaduras en NAB-NAB y MAB-MAB con aportes ERcUNiAl y ERcUMnNiAl respectivamente

Probeta	Zona	Fase	Forma / Tamaño
NAB-NAB	Material Base (MB)	α	Dendritas / 10-20 μm
		β	Agregado eutectoide
		κ	Microprecipitados / 1-5 μm
	Zona Afectada por el Calor (ZAC)	α	Dendritas / 20-30 μm
		β	Agregado eutectoide
		α -Widmanstatten	Dendritas / variable
		κ	Microprecipitados / 1-5 μm
	Cordón de Soldadura (CS)	α	Globular / 10-20 μm
		β	Agregado eutectoide
κ		Microprecipitados / 1-5 μm	
MAB-MAB	Material Base (MB)	α	Laminar-Globular / 5-20 μm
		β	Agregado eutectoide
		κ	Globular / 5 μm
	Zona Afectada por el Calor (ZAC)	α	Dendritas / 5-10 μm
		β	Agregado eutectoide
		κ	Globular / 5 μm
	Cordón de Soldadura (CS)	α	Globular / 5-20 μm
		β	Agregado eutectoide
		κ	Microprecipitados / 1-5 μm

Tabla 44. Fases encontradas tras el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) en la soldadura NAB-NAB con aporte ERCuNiAl

Probeta	Zona	Fase	Forma / Tamaño
NAB-NAB	Material Base (MB)	α	Dendritas / 10-20 μm
		β	Agregado eutectoide
		κI	Roseta / 1-2 μm
		κII	Globular / 1-2 μm
		κIII	Laminar / 5-10 μm
		κIV	Globular / < 1 μm
	Zona Afectada por el Calor (ZAC)	α	Lam.-Glob. / 5 μm
		β	Agregado eutectoide
		α -Widmanstätten	Dendritas / 5 μm
		κI	Roseta / 1-2 μm
		κII	Globular / 1-2 μm
		κIII	Laminar / 5-10 μm
	Cordón de Soldadura (CS)	α	Dendritas / 20 μm
		β	Agregado eutectoide
		κI	Roseta / 1-2 μm
κII		Globular / 1-2 μm	
κIII		Laminar / 5-10 μm	

Tabla 45. Fases encontradas tras el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) en la soldadura MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl

Probeta	Zona	Fase	Forma / Tamaño
MAB-MAB	Material Base (MB)	α	Globular-Lajas / 10-20 μm
		β	Agregado eutectoide
		κI	Roseta / 20 μm
		κII	Globular / < 1 μm
	Zona Afectada por el Calor (ZAC)	α	Globular-Lajas / variable
		β	Agregado eutectoide
		κI	Roseta / 20 μm
		κII	Globular / < 1 μm
	Cordón de Soldadura (CS)	α	Globular-Lajas / variable
		β	Agregado eutectoide
		κII	Globular / < 1 μm

4.4 Efecto de los tratamientos térmicos empleados en el comportamiento frente a la corrosión

A lo largo del presente capítulo se pretende conocer el efecto de los tratamientos térmicos empleados, y que han modificado las microestructuras, detalladas en el capítulo anterior, en el comportamiento frente a la corrosión en los distintos electrolitos, en los que antes o después, dichos componentes manufacturados con los materiales objeto de estudio, bronce NAB y MAB, estarán en contacto. Estos electrolitos serán: agua fresca simulada, SFW y, agua de mar simulada, SSW.

Los bronce al níquel y aluminio presentan diferentes comportamientos según sea la naturaleza química del ambiente en donde desarrollan su actividad. En las aplicaciones vinculadas al sector marino o hidroeléctrico los materiales están en contacto con diferentes electrolitos, que ocasionan distintas tipologías de ataque, como son cavitación, erosión, corrosión-cavitación, corrosión-erosión y corrosión microbiana, además de corrosión bajo tensión y corrosión fatiga [95]. Para ello se han realizado ensayos de corrosión empleando técnicas electroquímicas con métodos potencioestáticos (PS) y potenciodinámicos (PD) para evaluar la susceptibilidad a corrosión de las distintas microestructuras, realizándose un estudio comparativo. Esto permitirá poder justificar problemas que pueden acaecer en servicio, como, por ejemplo, en las fases de parada por mantenimiento en las centrales hidroeléctricas, en donde puede quedar agua de río estancada contribuyendo al desarrollo de actividad microbiana [219,220].

Los ensayos de corrosión electroquímica, tal y como se explicó en el Capítulo 3, se llevaron a cabo en dos laboratorios: el del Instituto de Ensayos e Investigación de Tecnología de Materiales de la Universidad de Viena, bajo la supervisión del Prof. Paul Linhardt; y el laboratorio de Deterioro y Corrosión de los Materiales de la Universidad de Cantabria, dirigido por la Prof. M^a Victoria Biezma Moraleda.

Con el fin de estudiar el efecto de los tratamientos térmicos empleados en el comportamiento frente a la corrosión, tal y como se incluye en el Capítulo 3 de Instrumental y Metodología Experimental, en primer lugar, se procedió a la preparación de los electrolitos, agua fresca simulada (SFW) y agua de mar simulada (SSW); en segundo lugar, se procedió a la selección de las probetas, y por último la puesta en marcha de cada uno de los ensayos.

La Figura 109 muestra, a modo de ejemplo, el estado de una de las probetas, NAB, tras haber sido sometida a ensayos PS y PD respectivamente. Puede observarse la capa de corrosión sobre toda la superficie de la probeta sometida a ensayo PS, y únicamente una zona a la mitad de la superficie de la probeta sometida a ensayo PD que actuó a modo de electrodo de trabajo.

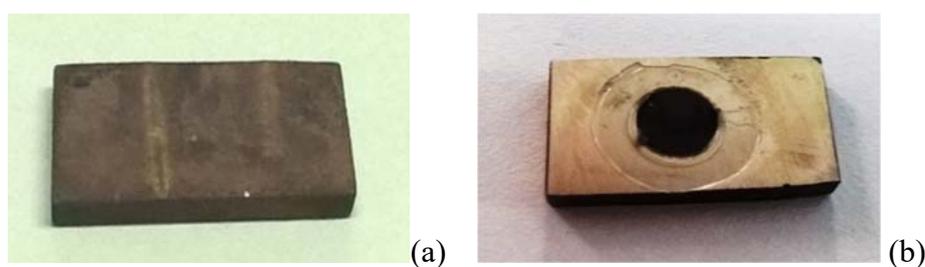


Figura 109. Estado general de probetas tras ensayos de corrosión (a: potencioestático; b: potenciodinámico)

En este apartado se presentan los resultados y su análisis del comportamiento frente a la corrosión de los materiales estudiados con diferentes microestructuras (AR, T1 y T2) y en dos electrolitos (SFW y SSW). La nomenclatura de cada una de las probetas analizadas se incluye en el Capítulo 3. Las macrografías de todas las pruebas tras los ensayos PS se presentan en el Anexo III. No se incluyen macrografías de probetas tras ensayos PD dado que el aspecto superficial no difiere del aspecto que muestran las probetas de la Figura 109b.

En el apartado siguiente, se incluyen los resultados de los ensayos de corrosión potenciodinámicos (PD) llevados a cabo sobre la aleación NAB, tanto en estado de bruto de colada AR, como tras los tratamientos térmicos T1 y T2, en ambos electrolitos, SFW y SSW.

4.4.1 Ensayos potenciodinámicos (PD) sobre NAB

La Figura 110 muestra los ensayos potenciodinámicos (PD) llevados a cabo sobre las probetas NAB en SFW relacionando la intensidad (μA) en función del potencial (mV_{SCE}). Se incluyen dos barridos de potencial desde $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hasta $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

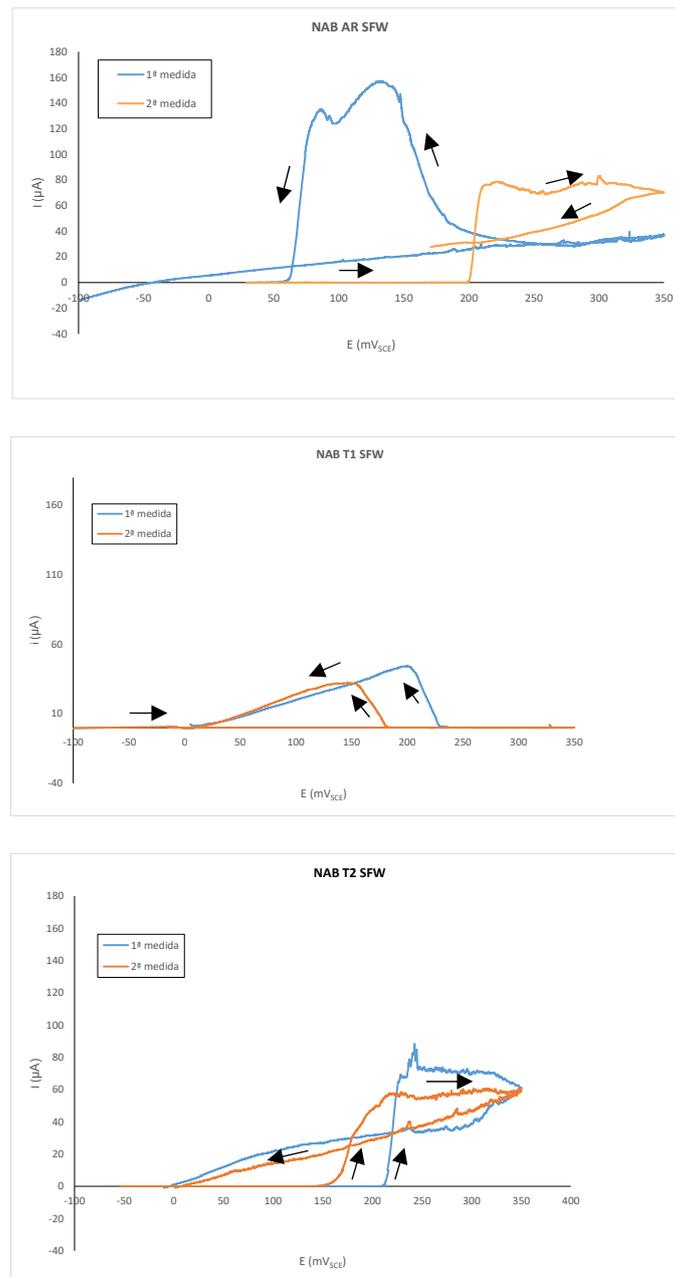


Figura 110. Comportamiento de la probeta NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potenciodinámico en agua fresca simulada (SFW)

La Figura 111, por el contrario, muestra el resultado de los ensayos potenciodinámicos (PD) sobre las probetas NAB en SSW. Se incluyen dos barridos de potencial desde -250 mV_{SCE} hasta -50 mV_{SCE} y 0 mV_{SCE}.

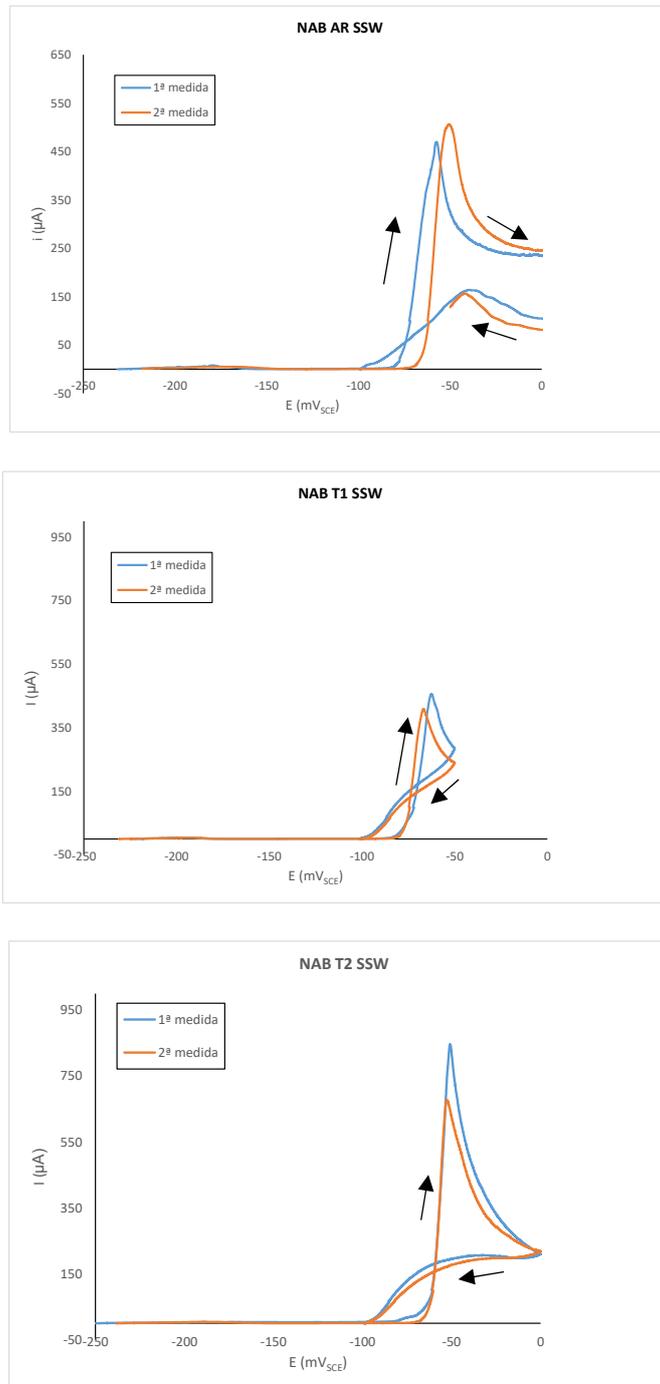


Figura 111. Comportamiento de la probeta NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potenciodinámico en agua de mar simulada (SSW)

La Figura 112 recoge los barridos potenciodinámicos (PD) realizados para los tres grupos de probetas, NAB AR, NAB T1, NAB T2, mostrando barridos de potencial desde -250 mV_{SCE} hasta 0 mV_{SCE}, y han permitido hacer una comparación directa de cuál de las probetas experimenta mayor velocidad de corrosión en los ensayos potenciodinámicos (PD) en agua de mar simulada (SSW).

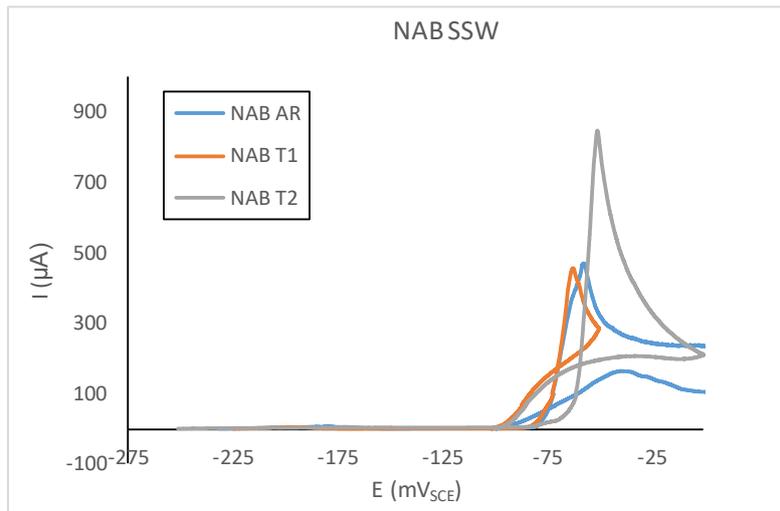


Figura 112. Representación comparativa del comportamiento de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras los ensayos potenciodinámicos de corrosión realizados en agua de mar simulada (SSW)

Conclusiones de los ensayos potenciodinámicos

Los ensayos potenciodinámicos (PD) realizadas en agua fresca simulada (SFW) ofrecen mala reproducibilidad como puede observarse en la Figura 110, por lo que no es posible hacer ningún tipo de comparación directa. Por el contrario, los ensayos potenciodinámicos (PD) en agua de mar simulada (SSW) presentan una mejor reproducibilidad respecto al agua fresca simulada (SFW) como puede verse en las Figura 111 y 112. En concreto, en la Figura 111 se observa que a potenciales inferiores a $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, las probetas no muestran susceptibilidad frente a la corrosión. Es a partir de este potencial cuando la intensidad de corriente de corrosión aumenta de forma proporcional conforme lo hace el potencial hasta un cierto valor aproximado de $-75 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, asociado a la desaparición de la capa de protección o capa pasiva formada por

productos de corrosión, ricos en óxido de Cu fundamentalmente. Es aproximadamente a un potencial de -50 mVSCE en el momento en el que se inicia un descenso en la intensidad de corriente, sinónimo de la aparición de nuevo de la capa protectora o pasiva. De la Figura 112 se deduce que la probeta de temple y revenido, NAB T2, exhiben el peor comportamiento frente a la corrosión con un valor cercano a $800 \mu\text{A}$, mientras que las de bruto de colada, NAB AR, así como la de temple, NAB T1 tienen un mejor y análogo comportamiento frente a corrosión, con valores de intensidades máximas cercanas a $500 \mu\text{A}$.

Resumiendo, se puede concluir que la susceptibilidad frente a la corrosión seguirá la siguiente secuencia:

- **T2>AR>T1**, en agua de mar simulada (SSW), de esta forma el peor comportamiento lo presenta el material con microestructura de temple y revenido (T2).
- No se incluye ninguna secuencia en agua fresca simulada (SFW) dado que los ensayos potenciodinámicos (PD) no ofrecen ninguna reproducibilidad, por lo que no se puede extraerse ninguna conclusión.

En el apartado siguiente, se incluyen los resultados de los ensayos de corrosión potencioestáticos (PS) llevados a cabo sobre la aleación NAB, tanto en estado de bruto de colada AR, como tras los tratamientos térmicos T1 y T2.

4.4.2 Ensayos potencioestáticos (PS) sobre NAB

La Figura 113 muestra el estado de las probetas del material NAB tratadas térmicamente y tras los ensayos de corrosión mediante la técnica potencioestática PS en agua fresca simulada SFW. Puede apreciarse el diferente aspecto superficial de cada una de las probetas analizadas, correspondiente a cada uno de los diferentes potenciales aplicados, detallados en la misma figura. Puede observarse que, a potenciales bajos, $+50 \text{ mVSCE}$, las probetas muestran una superficie más uniforme que las probetas a potenciales superiores, $+350 \text{ mVSCE}$, en las que la superficie se aprecia más deteriorada.

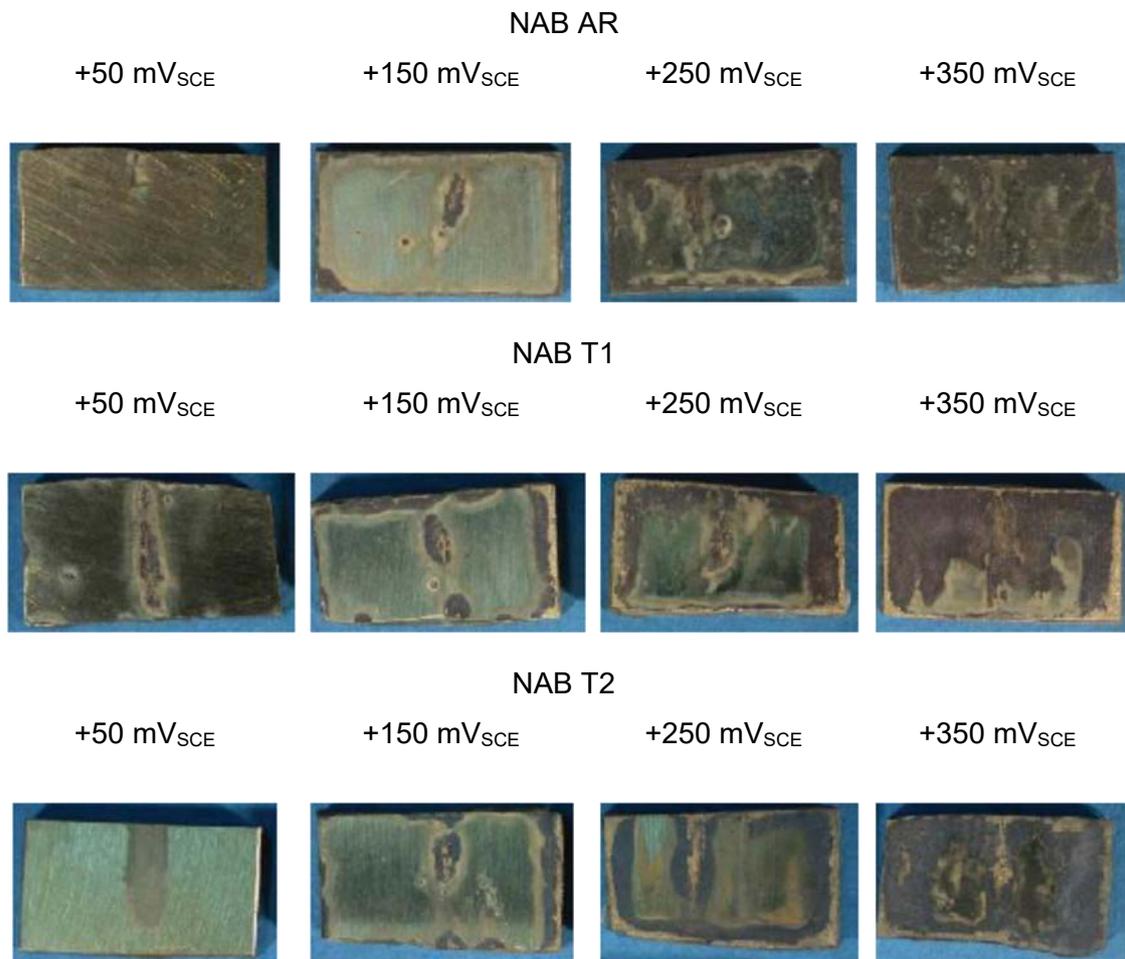


Figura 113. Estado de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada (SFW)

La Figura 114 muestra el resultado de los ensayos potencioestáticos (PS) llevados a cabo sobre las probetas NAB en SFW relacionando la densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en función del tiempo (hrs). Se incluyen barridos de potencial desde +50 mV_{SCE} hasta +350 mV_{SCE}.

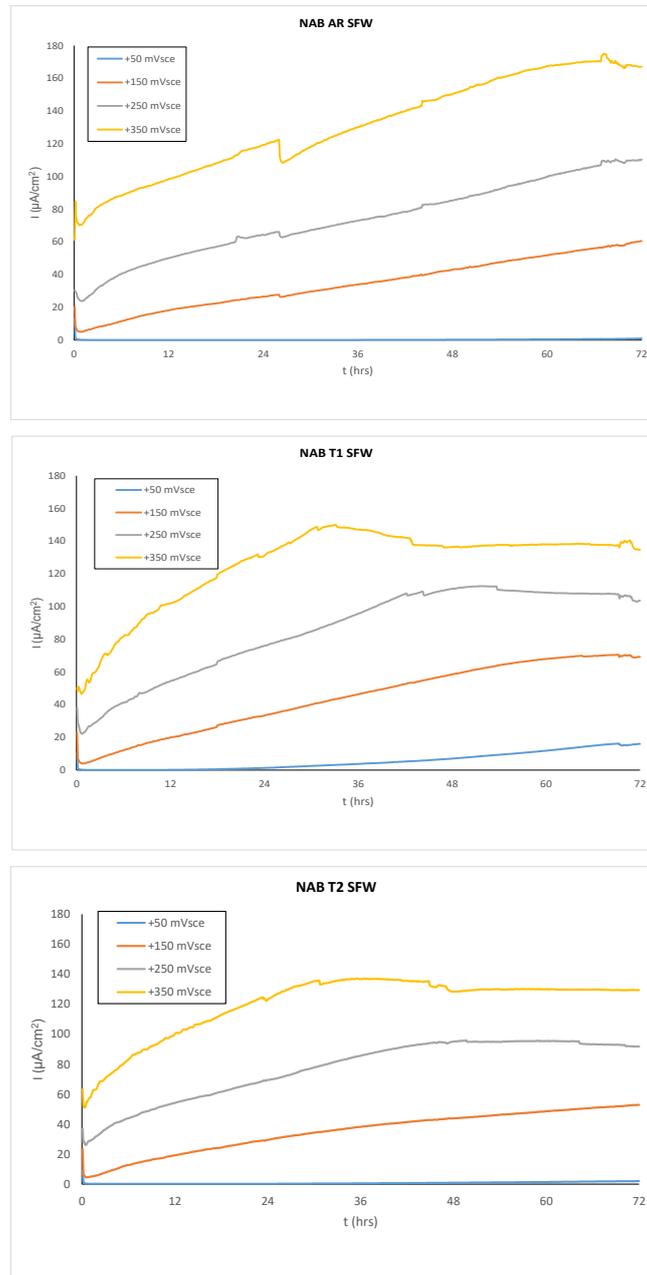


Figura 114. Comportamiento de la probeta NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potenciostático en agua fresca simulada (SFW)

De la figura anterior, puede apreciarse que las densidades de corriente crecen de forma proporcional con el potencial para los tres tipos de probetas ensayadas. Para alguno de los potenciales (como es el caso de +150 mV_{SCE}) el aumento de la densidad de corriente de corrosión es casi lineal. Igualmente es destacable la diferencia existente en las

densidades de corriente obtenidas al potencial de polarización más bajo (+50 mV_{SCE}), en especial en la probeta templada NAB T1.

Por lo que respecta al material NAB en agua fresca simulada, SFW, la Figura 115 relaciona la densidad de corriente con el tiempo en los ensayos potencioestáticos (PS), en SFW polarizada al potencial nominal +50 mV_{SCE}, potencial próximo al potencial de circuito abierto y, en el cual, las probetas ofrecen tasas de intensidad de corriente de corrosión variables.

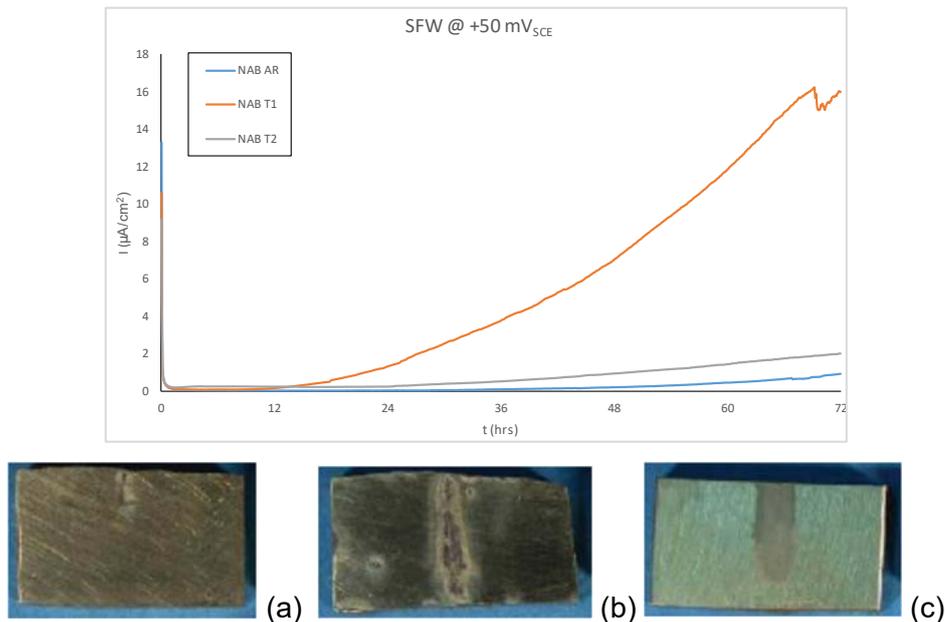


Figura 115. Comparación del comportamiento de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 polarizadas al potencial nominal +50 mV_{SCE} en agua fresca simulada (SFW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2)

De la figura anterior se deduce que la probeta NAB T1 es más susceptible a corrosión al potencial seleccionado. Igualmente, puede observarse el peor aspecto superficial que ofrece (detalle b) experimentando por tanto un peor comportamiento a corrosión, probablemente asociado a la pérdida de la capa protectora, con una tasa cercana a los 16 μA/cm², un grado de magnitud superior a los valores obtenidos de la probeta NAB AR y NAB T2 respectivamente.

Por lo que respecta a la coloración observada en la superficie de las probetas, tanto en la Figura 113, como en la Figura 115, la coloración brillante proviene de la superficie metálica desnuda. Los colores verdosos azulados provienen de los carbonatos de Cu,

derivados de la reacción con el electrolito SFW. La coloración marrón oscura y negra, provienen de óxido de cobre (I), Cu_2O . El análisis detallado de los productos encontrados sobre la superficie de las probetas se incluye en la sección 4.7 de este Capítulo 4.

En segundo lugar, se realizó el ensayo potencioestático (PS) de las probetas de NAB tras los tratamientos térmicos aplicados en el electrolito agua de mar simulada (SSW). La Figura 116 muestra el estado de las probetas del material NAB tras los ensayos de corrosión. Puede apreciarse, igualmente, el diferente aspecto superficial de cada una de las probetas analizadas, correspondiente a cada uno de los potenciales aplicados. Las probetas polarizadas al potencial de $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ presentan un mayor deterioro superficial, sinónimo de un peor comportamiento a corrosión en este electrolito.

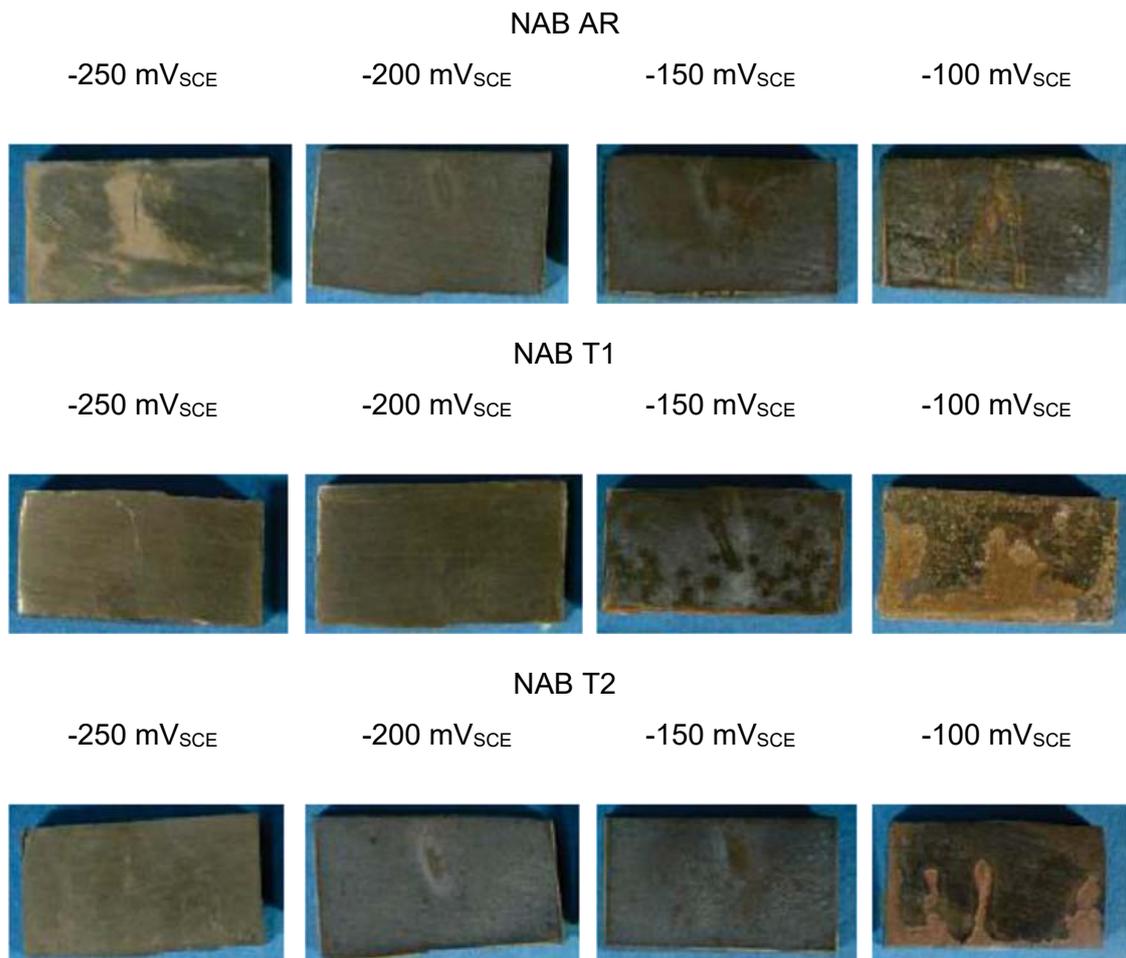


Figura 116. Estado de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua de mar simulada (SSW)

La Figura 117 muestra el resultado de los ensayos potencioestáticos (PS) llevados a cabo sobre las probetas NAB en SSW relacionando la densidad de corriente (mA/cm^2) en función del tiempo (hrs). Se incluyen cuatro barridos de potencial desde $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hasta $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

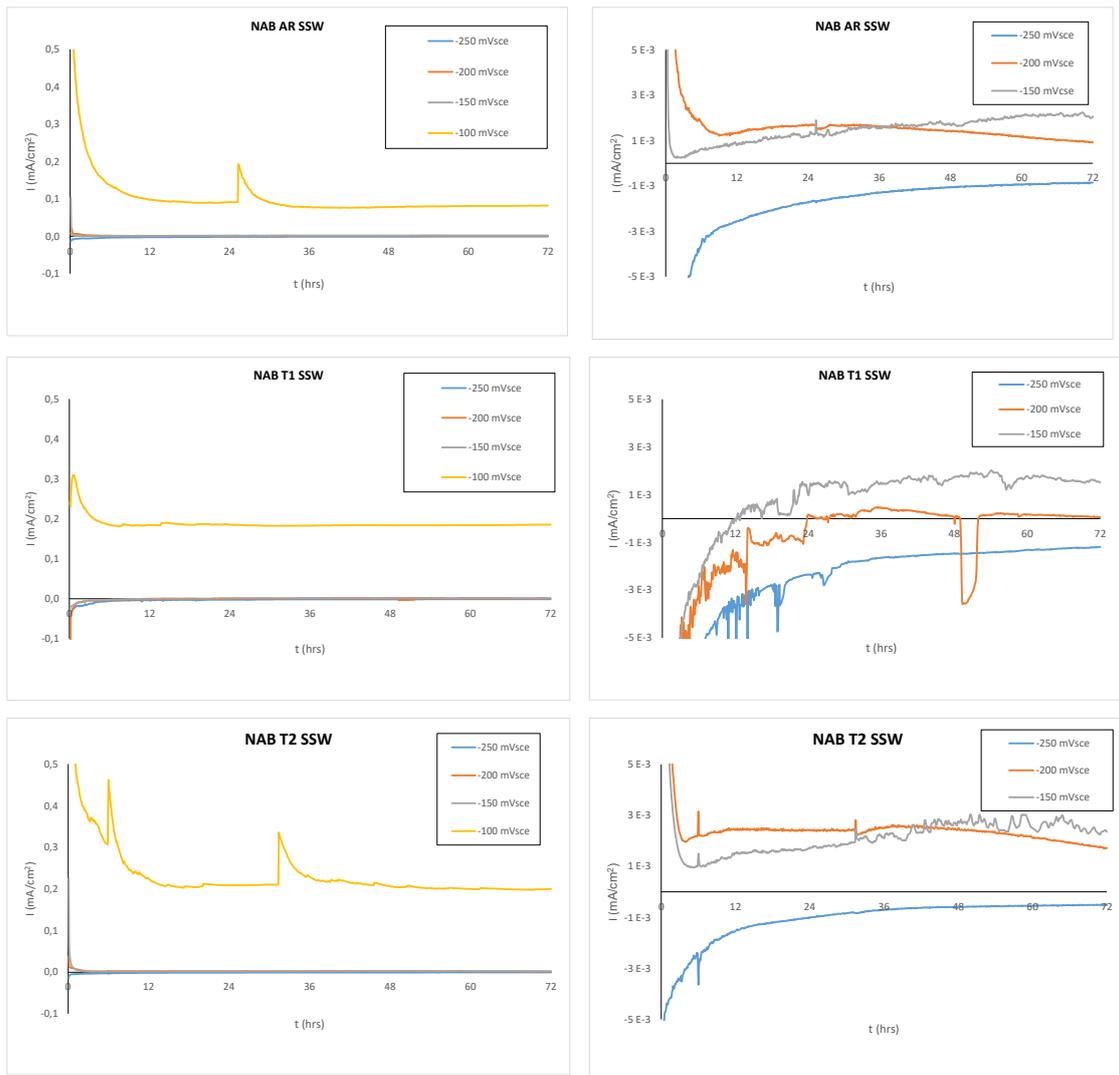


Figura 117. Comportamiento de la probeta NAB AR, NAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua de mar simulada (SSW)

Las mayores intensidades de corrosión provienen de las probetas polarizadas al potencial de $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Analizando las gráficas al margen derecho de la figura anterior, puede apreciarse claramente la existencia de un cambio de comportamiento pasivo a

activo en el intervalo de potenciales entre $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ para todas las muestras.

La Figura 118 muestra la comparación del comportamiento de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 polarizadas al potencial nominal $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada (SSW).

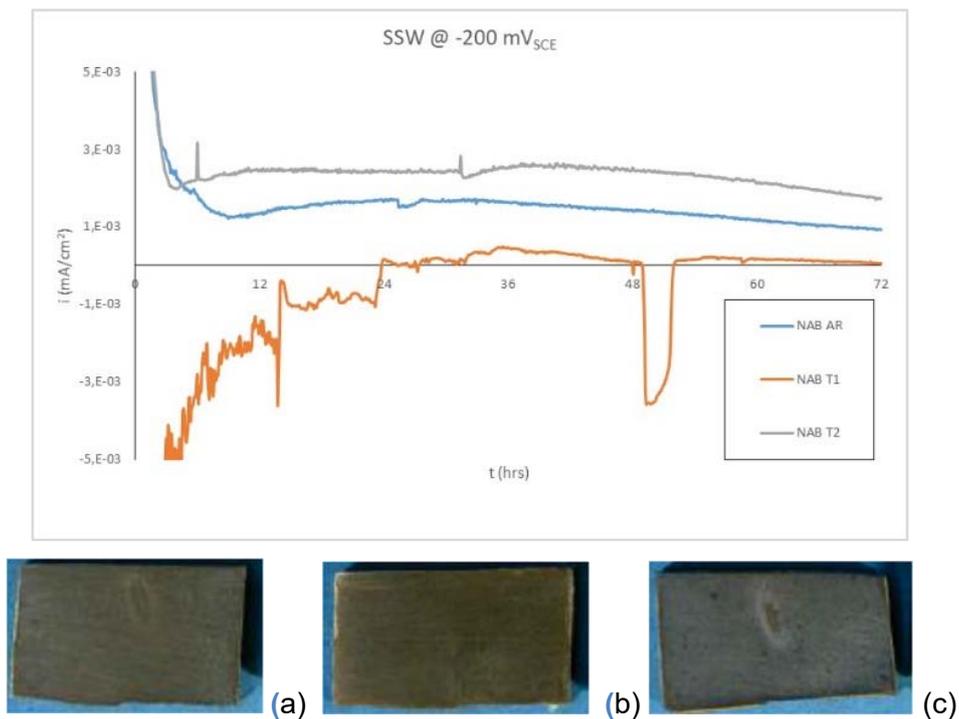


Figura 118. Comparación del comportamiento de las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 polarizadas al potencial nominal $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada (SSW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2)

De la figura anterior, se deduce que la selección de este potencial de polarización se debe a que es al único potencial en el que se aprecia un distinto comportamiento frente a corrosión de cada una de las probetas tratadas térmicamente. La probeta NAB T2 es la más susceptible a corrosión presentando un valor superior de densidad de corriente de corrosión. Por el contrario, la probeta NAB T1 muestra un comportamiento catódico sin experimentar ningún tipo de corrosión. El aspecto superficial de las probetas no son

muy diferentes unas de otras, tal y como se puede apreciar en las macrografías obtenidas mostrados en los detalles a, b y c.

Por lo que respecta a la coloración observada en la superficie de las probetas, tanto en la Figura 116, como en la Figura 118, Las distintas coloraciones son derivadas de la complejidad composicional del electrolito y la reacción con los diferentes elementos del NAB, destacando una coloración clara de los oxiclорuros de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ que se forman tras el contacto con el electrolito SSW. La coloración más oscura proviene de óxidos de cobre. Asimismo, se aprecian productos de corrosión de hierro de coloración marrón anaranjado. Igualmente, el análisis detallado de los productos encontrados sobre la superficie de las probetas ensayadas se incluye en la sección 4.7 de este Capítulo 4.

Conclusiones de los ensayos potencioestáticos

El comportamiento a corrosión en agua fresca simulada (SFW) de las tres familias de probetas se deduce que para potenciales elevados ($\geq +150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$), experimentan un comportamiento muy análogo frente a la corrosión, con elevadas densidades de corrosión, cercanos a $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, equivalente a 2,29 mm/año según la Ley de Faraday, tal y como se observa en la Figura 114.

Para potenciales bajos, ($+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$), próximos al potencial en circuito abierto, tal y como se observa en la Figura 115, las probetas templadas, T1, desarrollan tras 3 días de ensayo, una velocidad de corrosión mayor, traducido en valores de densidad de corriente mucho más elevados, $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, en comparación con las probetas templadas y revenidas y las de bruto de colada, NAB T2 y NAB AR respectivamente. De esta forma, se puede concluir que la susceptibilidad frente a la corrosión en agua fresca simulada (SFW) seguirá la secuencia $T1 > AR > T2$, por lo que el peor comportamiento lo presenta el material con microestructura de temple (T1).

En agua de mar simulada (SSW), observando la Figura 117, al potencial más bajo seleccionado, $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, las tres series de probetas permanecen catódicamente protegidas, esto es, no presentan ningún indicio de corrosión. Para los potenciales más altos, $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, los tres tipos de probetas presentan valores de

densidades de corriente semejantes. Para el potencial de $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, como se observa en la Figura 118, tras tres días de ensayo, la densidad corriente de las probetas templadas, NAB T1, es prácticamente nula, si se comparan con las de bruto de colada y las de temple y revenido, NAB AR y NAB T2. De esta forma, la susceptibilidad frente a la corrosión en agua de mar simulada (SSW) tendría este orden, $T2 > AR > T1$, por lo que el peor comportamiento a corrosión lo presenta en material con microestructura de temple y revenido (T2).

Resumiendo, se puede concluir que la susceptibilidad frente a la corrosión seguirá las secuencias:

- **T1 > AR > T2**, en agua fresca simulada (SFW), de esta forma el peor comportamiento lo presenta el material con microestructura de temple (T1), y
- **T2 > AR > T1**, en agua de mar simulada (SSW), donde la microestructura de temple y revenido (T2) presenta mayor densidad de corriente de corrosión.

De todo ello, se puede afirmar que se ha apreciado una notabilísima diferencia del comportamiento frente a corrosión de la serie de probetas ensayadas, en los dos electrolitos, puesto que la microestructura de temple (NAB T1) puede ser la más inmune, en el caso de agua de mar simulada (SSW), o la más susceptible, en el caso de agua fresca simulada (SFW), presentando así una fuerte dependencia del comportamiento a corrosión con el ambiente de trabajo. Así, se aprecia cómo la agresividad del medio será decisiva para poder justificar comportamientos no deseados en servicio [22].

En el apartado siguiente, se incluyen los resultados de los ensayos de corrosión potenciodinámico (PD) llevados a cabo sobre la aleación MAB, tanto en estado de bruto de colada AR, como tras los tratamientos térmicos, T1 y T2, y ambos electrolitos.

4.4.3 Ensayos potenciodinámicos (PD) sobre MAB

La Figura 119 muestra el resultado de los ensayos potenciodinámicos (PD) llevados a cabo sobre las probetas NAB en SFW relacionando la intensidad (μA) en función del potencial (mV_{SCE}). Se incluyen dos barridos de potencial desde $-500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hasta $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

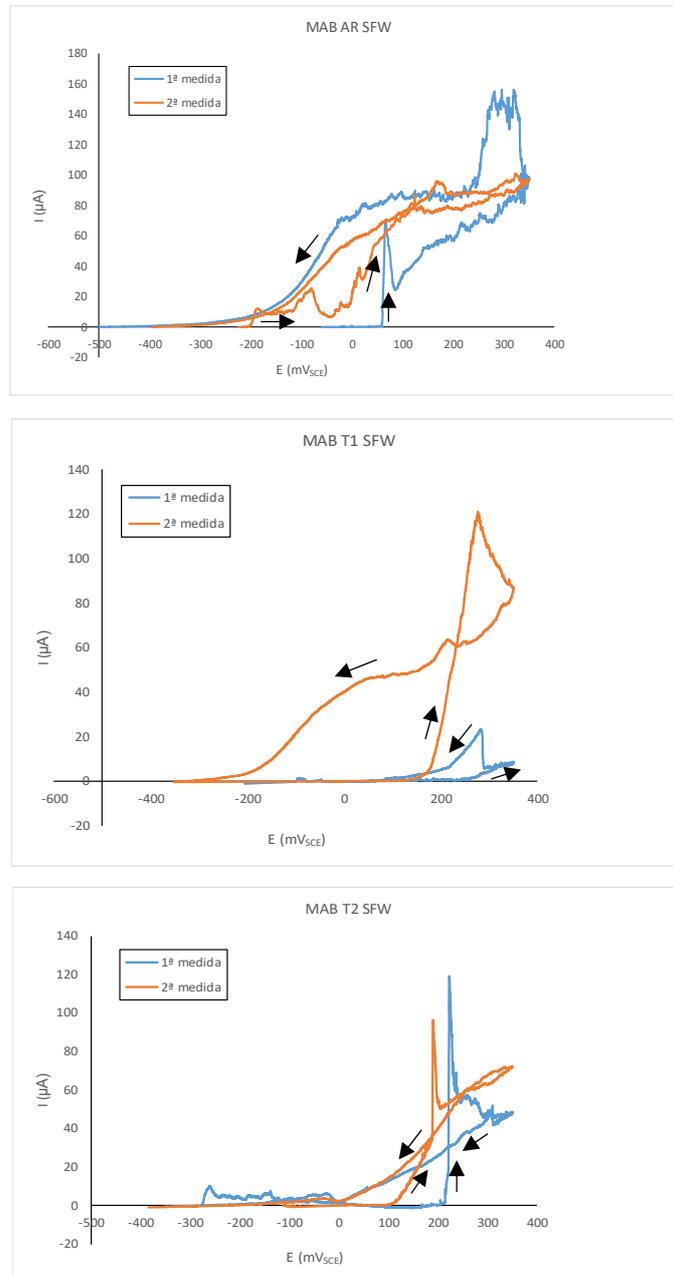


Figura 119. Comportamiento de la probeta MAB AR, MAB T1 y NAB T2 tras el ensayo potenciodinámico en agua fresca simulada (SFW)

La Figura 120, por el contrario, muestra el resultado de los ensayos potenciodinámicos (PD) sobre las probetas MAB en agua de mar simulada, SSW. Se incluyen dos barridos de potencial desde aproximadamente $-400 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hasta $-50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

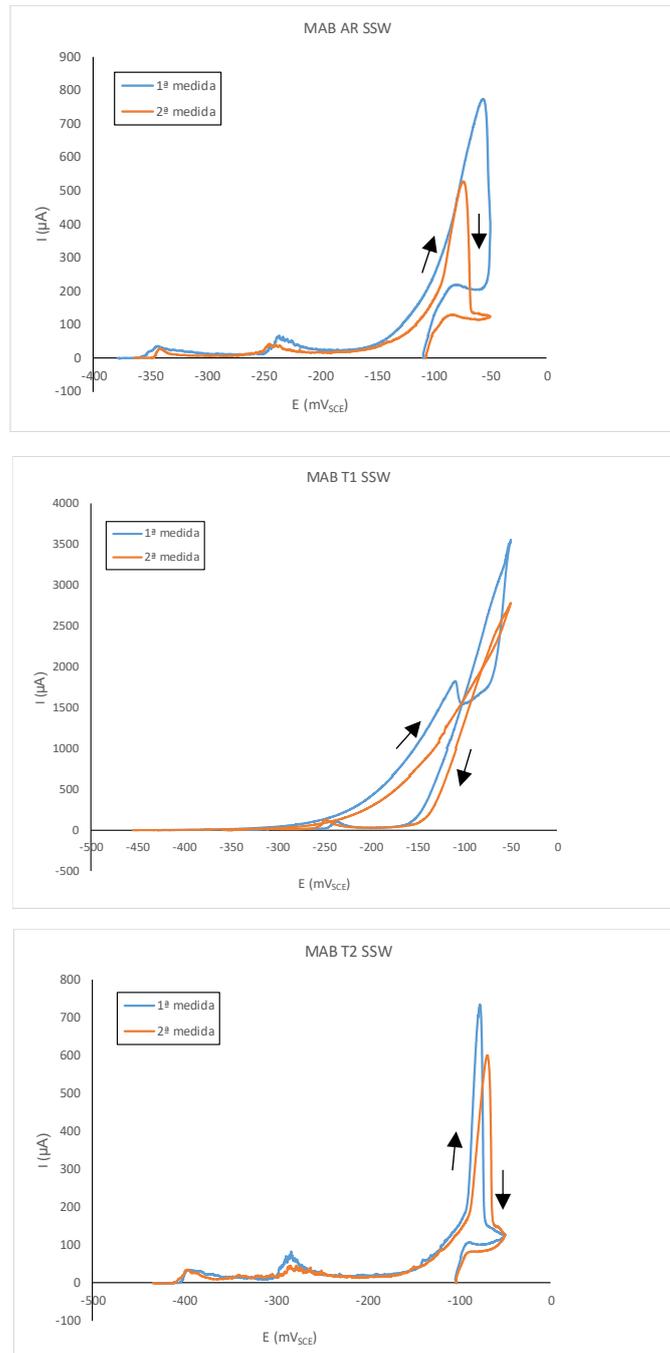


Figura 120. Comportamiento de la probeta MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potenciodinámico en agua de mar simulada (SSW)

La Figura 121 recoge los barridos potenciodinámicos (PD) realizados para los tres grupos de probetas, MAB AR, MAB T1 y MAB T2, mostrando barridos desde -400 mV_{SCE} hasta -50 mV_{SCE}, permitiendo hacer una comparación directa de cuál de las probetas

experimenta mayor corrosión bajo ensayos potenciodinámicos (PD) en agua de mar simulada (SSW).

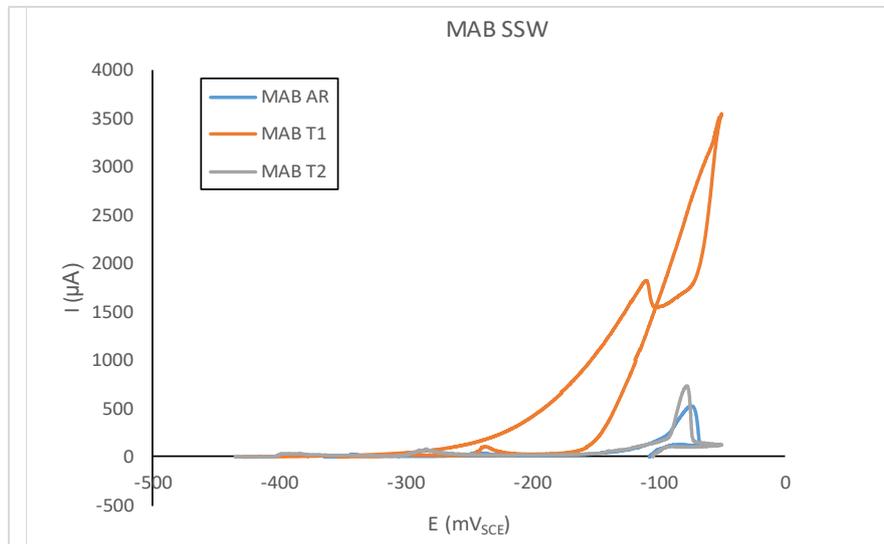


Figura 121. Representación comparativa del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras los ensayos potenciodinámicos realizados en agua de mar simulada (SSW)

Conclusiones de los ensayos potenciodinámicos

Por lo que respecta al material MAB, las medidas potenciodinámicas (PD) en agua fresca simulada (SFW) experimentan peor reproducibilidad por lo que no permiten una interpretación simple y directa. Se ha observado una fuerte caída en los valores de la corriente después de un aumento brusco, lo que indica un cierto comportamiento de repasivación.

Por el contrario, las medidas potenciodinámicas (PD) en agua de mar simulada (SSW) presentan una mejor reproducibilidad respecto al agua fresca simulada (SFW) como puede observarse en las Figuras 119 y 120. Particularizando los estudios en cada una de las probetas analizadas, las probetas de temple, MAB T1, exhiben el peor comportamiento frente a la corrosión, mientras que las de bruto de colada, MAB AR, como las de temple y revenido, MAB T2 tienen un comportamiento mucho mejor,

exhibiendo un área muy pequeña activa a los potenciales más elevados, tal y como se observa en la Figura 121.

Resumiendo, se puede concluir que la susceptibilidad frente a la corrosión seguirá la siguiente secuencia:

- **T1>AR>T2**, en agua de mar simulada (SSW), de esta forma el peor comportamiento lo presenta el material con microestructura de temple (T1).
- No se incluye ninguna secuencia en agua fresca simulada (SFW) dado que los ensayos potenciodinámicos (PD) no ofrecen ninguna reproducibilidad, por lo que no se puede extraerse ninguna conclusión.

En el apartado siguiente, se incluyen los resultados de los ensayos de corrosión potencioestáticos (PS) llevados a cabo sobre la aleación MAB, tanto en estado de bruto de colada AR, como tras los tratamientos térmicos T1 y T2.

4.4.4 Ensayos potencioestáticos (PS) sobre MAB

La Figura 122 muestra el estado de las probetas del material MAB tratadas térmicamente y tras los ensayos de corrosión mediante la técnica potencioestática PS en agua fresca simulada SFW. Puede apreciarse el diferente aspecto superficial de cada una de las probetas analizadas, correspondiente a cada uno de los potenciales aplicados, detallados en la misma figura. Se observa un deterioro superficial aparente en todas ellas.

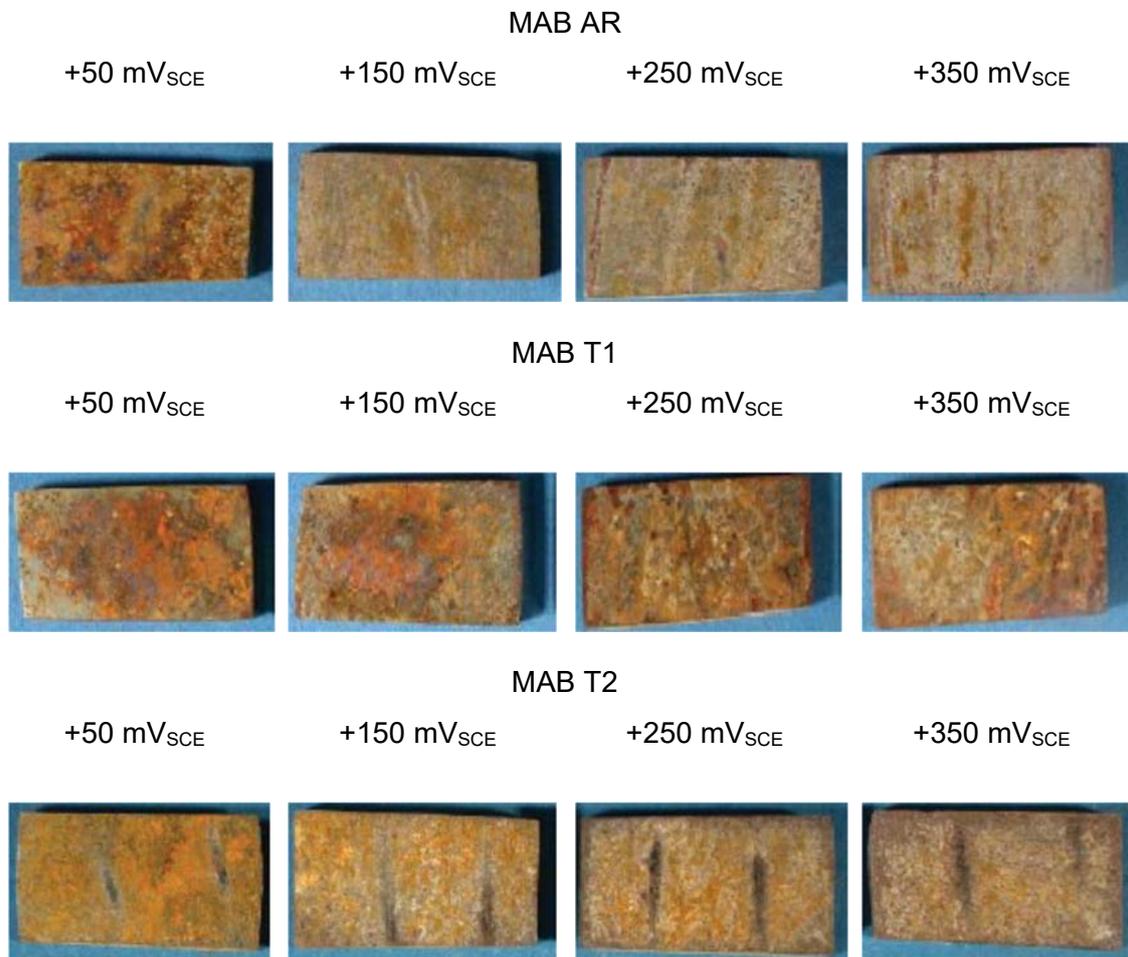


Figura 122. Estado de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potenciostático en agua fresca simulada (SFW)

La Figura 123 muestra el resultado de los ensayos potenciostáticos (PS) llevados a cabo sobre las probetas MAB en SFW relacionando la densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en función del tiempo (hrs). Se incluyen barridos de potencial desde +50 mV_{SCE} hasta +350 mV_{SCE}. No se observan comportamiento ni transiciones activas y pasivas, pues las densidades de corriente crecen de forma proporcional con el potencial.

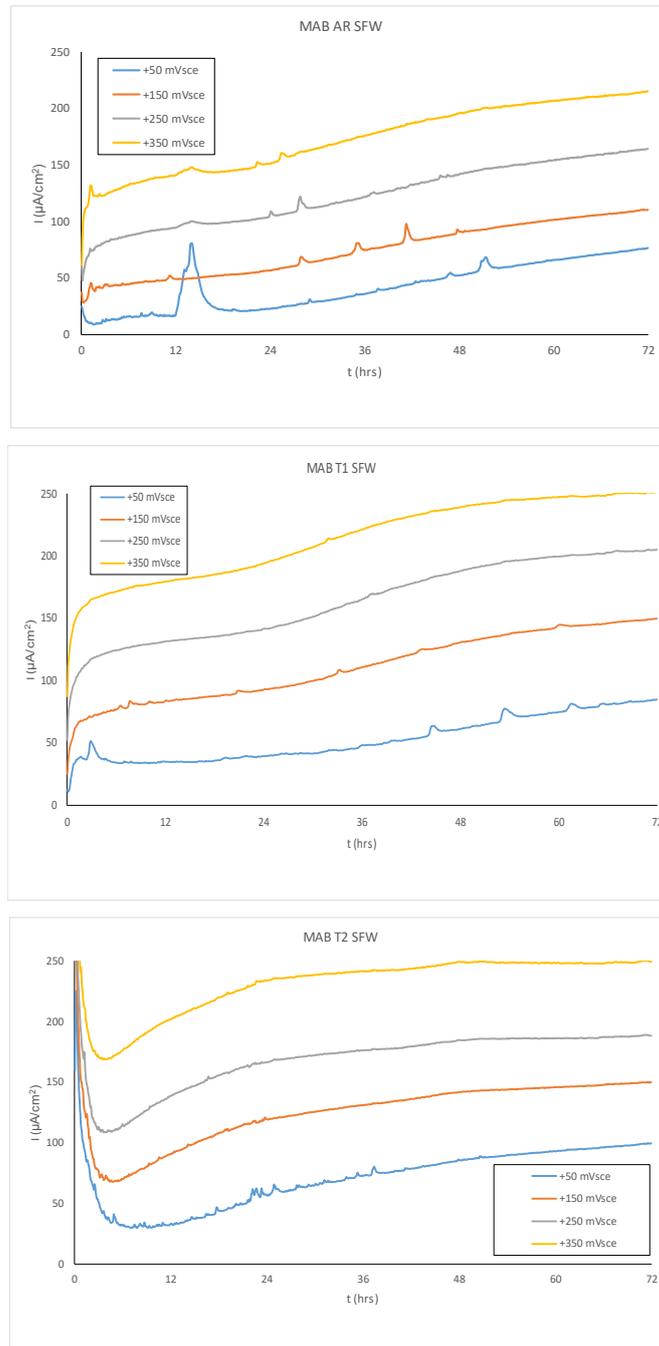


Figura 123. Comportamiento de la probeta MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potenciostático en agua fresca simulada (SFW)

De la figura anterior, puede apreciarse que las densidades de corriente crecen de forma proporcional con el potencial para los tres tipos de probetas ensayadas. Igualmente se

observa como las probetas MAB AR y MAB T1 muestran un comportamiento anódico desde el inicio del ensayo, mientras que la probeta MAB T2 muestra un comportamiento catódico al inicio que rápidamente se revierte en un comportamiento anódico incrementándose los valores de la densidad de corriente de corrosión. Es destacable también la diferencia existente en las densidades de corriente obtenidas al potencial de polarización más bajo (+50 mV_{SCE}).

Por lo que respecta al material MAB en agua fresca simulada, SFW, la Figura 124 relaciona la densidad de corriente con el tiempo en los ensayos potencioestáticos (PS) polarizada al potencial nominal de +50 mV_{SCE}, potencial al cual las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2, aportan tasas de intensidad de corriente variables.

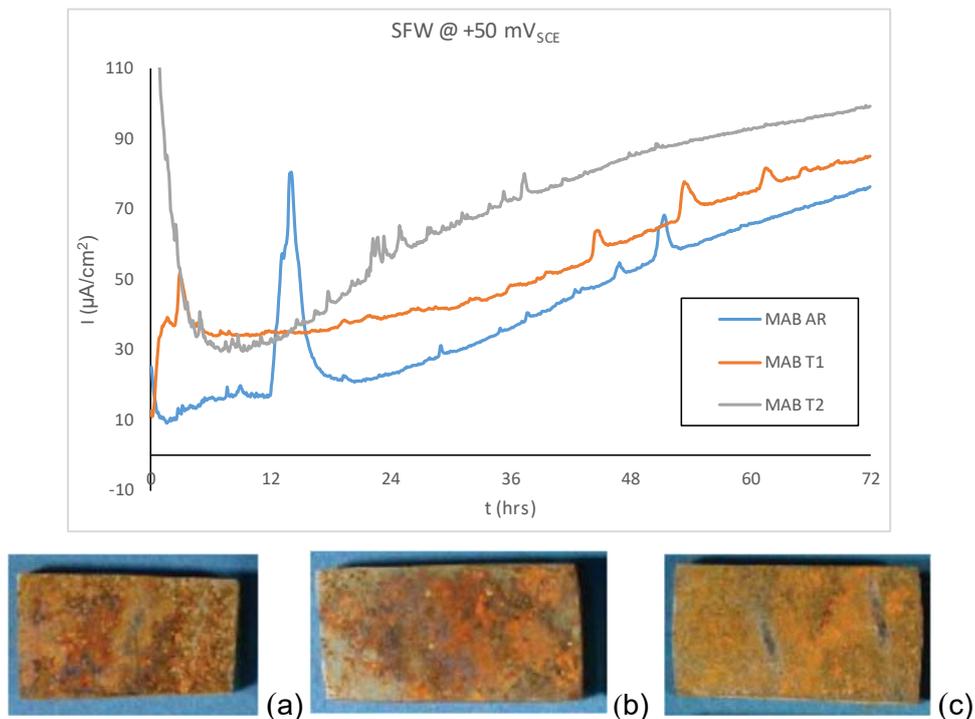


Figura 124. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 polarizadas al potencial nominal +50 mV_{SCE} en agua fresca simulada (SFW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2)

De la figura anterior cabe destacar que el peor comportamiento a corrosión lo experimenta la probeta MAB T2 la cual aporta la mayor intensidad de corriente de

corrosión. La probeta MAB AR al cabo de 12h de ensayo exhibe un salto en la intensidad de corriente de origen desconocido pudiendo ser sinónimo de una corrosión espontánea probablemente por la formación de micropares galvánicos fuertes entre alguna de las fases presentes. De las macrografías que se incluyen no se puede afirmar que una probeta u otra tenga mayor deterioro superficial dado que su aspecto es muy similar.

Por lo que respecta a la coloración observada en la superficie de las probetas, tanto en la Figura 122, como en la Figura 124, la coloración clara proviene de los sulfatos de cobre y hierro que se forman tras el contacto con el electrolito SFW. La coloración rojiza anaranjada proviene de la precipitación del Cu en forma de óxido de cobre (I), Cu_2O . Igualmente, el análisis detallado de los productos encontrados sobre la superficie de las probetas ensayadas se incluye en la sección 4.7 de este Capítulo 4.

En segundo lugar, se realizó el ensayo potencioestático (PS) de las probetas de MAB tras los tratamientos térmicos aplicados en el electrolito SSW. La Figura 125 muestra el estado de las probetas del material MAB tras los ensayos de corrosión mediante la técnica potencioestática en SSW. Puede apreciarse, igualmente, el diferente aspecto superficial de cada una de las probetas analizadas, correspondiente a cada uno de los potenciales aplicados, detallados en la figura. Se observa igualmente un deterioro superficial aparente en todas ellas.

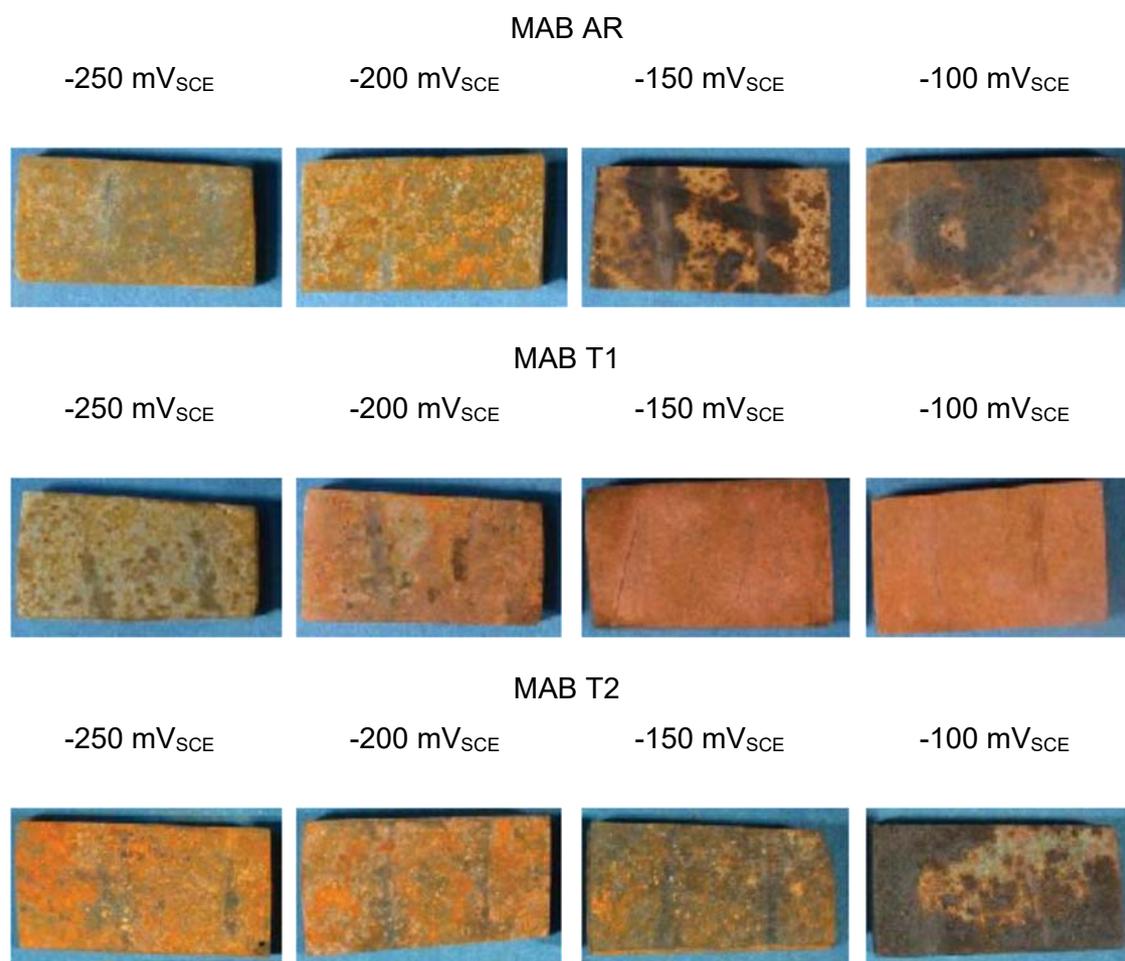


Figura 125. Estado de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua de mar simulada (SSW)

La Figura 126 muestra el resultado de los ensayos potencioestáticos (PS) llevados a cabo sobre las probetas MAB en agua de mar simulada SSW, relacionando la densidad de corriente (mA/cm²) en función del tiempo (hrs). Se incluyen barridos de potencial desde -100 mV_{SCE} hasta -250 mV_{SCE}.

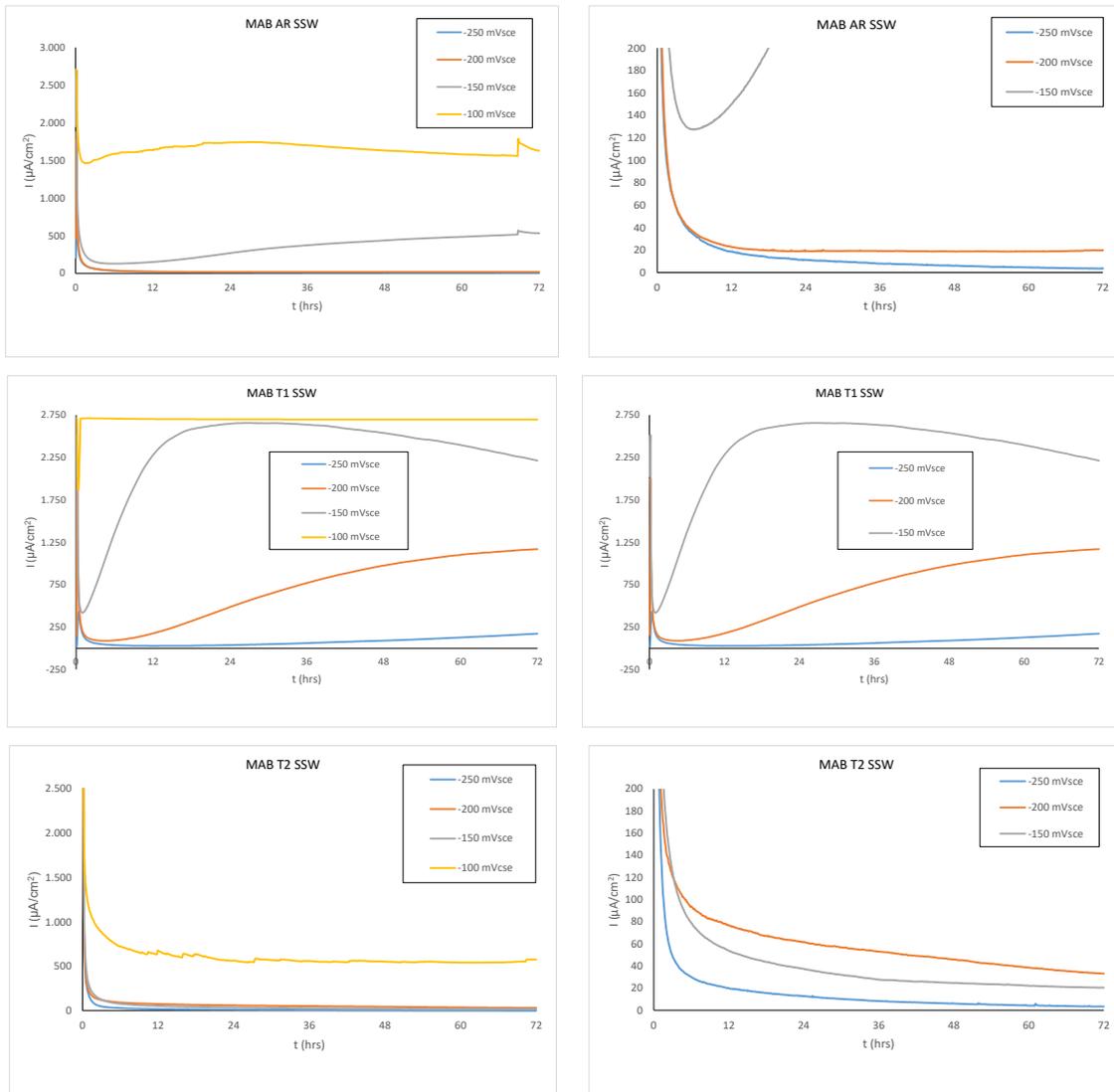


Figura 126. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 tras el ensayo potencioestático en agua de mar simulada (SSW)

Puede apreciarse, en la figura anterior, la existencia de un cambio de comportamiento pasivo a activo en el intervalo de potenciales entre -150 mV_{SCE} y -100 mV_{SCE} para todas las muestras, a excepción de la probeta MAB T1 en donde se aprecia un comportamiento diferente al resto en donde el proceso de temple perjudica notablemente el comportamiento a corrosión de la aleación MAB. Las gráficas mostradas en el margen derecho de la figura anterior permiten un mejor análisis a densidades de corrosión bajas.

La Figura 127 recoge los resultados de los ensayos potencioestáticos llevados a cabo sobre las probetas NAB AR, NAB T1 y NAB T2 en agua de mar simulada SSW para los potenciales más bajos ensayados (a escala semilogarítmica, ya que, a escala lineal, en este caso, no se aprecian con claridad cada una de las transiciones), considerando intensidad (μA) vs tiempo (hrs), sin considerar la densidad de corriente, pues aquélla facilita la comparación.

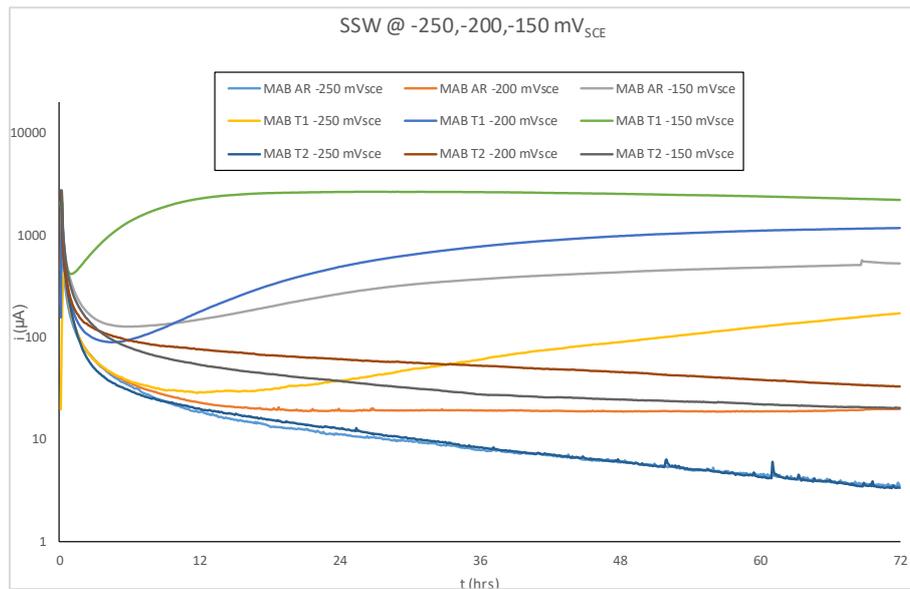


Figura 127. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1, MAB T2 y MAB T3 polarizadas nominalmente a -150 , -200 , $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada (SSW)

De la figura anterior, puede apreciarse como las probetas del material MAB tras el proceso de temple T1, a los 3 potenciales polarizados, experimentan mayor tasa de corrosión que el resto de las probetas. Igualmente es destacable la elevada intensidad de corriente de la probeta MAB AR polarizada al potencial $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

Las Figuras 128 y 129 recogen los resultados de los ensayos potencioestáticos sobre las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 en agua de mar simulada (SSW) para los potenciales de $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ respectivamente, ambas también a escala semilogarítmica. Puede apreciarse como la probeta MAB T1 experimenta una mayor densidad de corrosión con un tránsito de comportamiento pasivo a activo al poco tiempo de iniciarse el ensayo de corrosión.

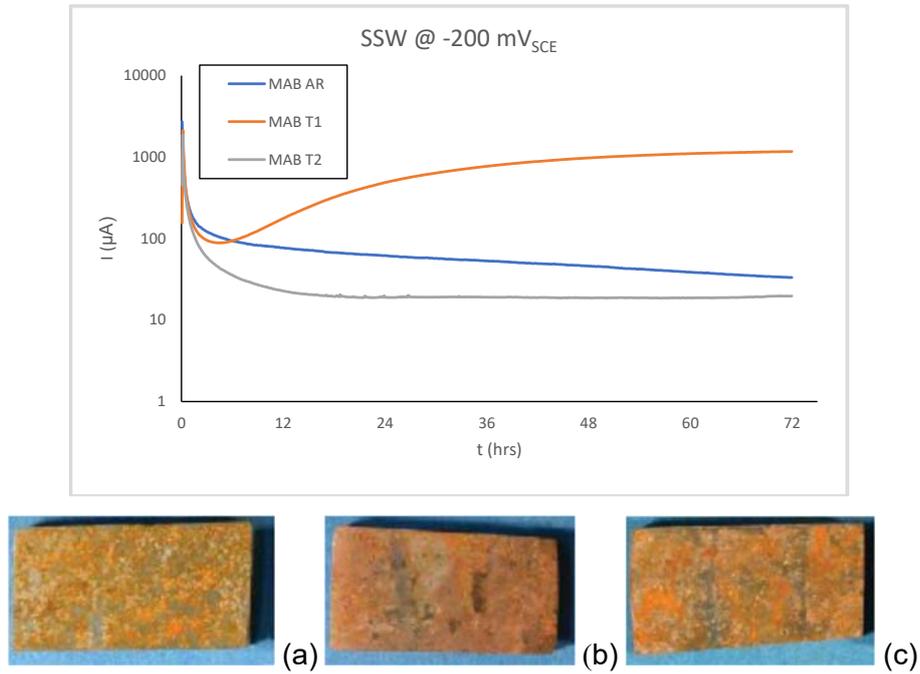


Figura 128. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 y polarizadas nominalmente a -200 mV_{SCE} en agua de mar simulada (SSW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2)

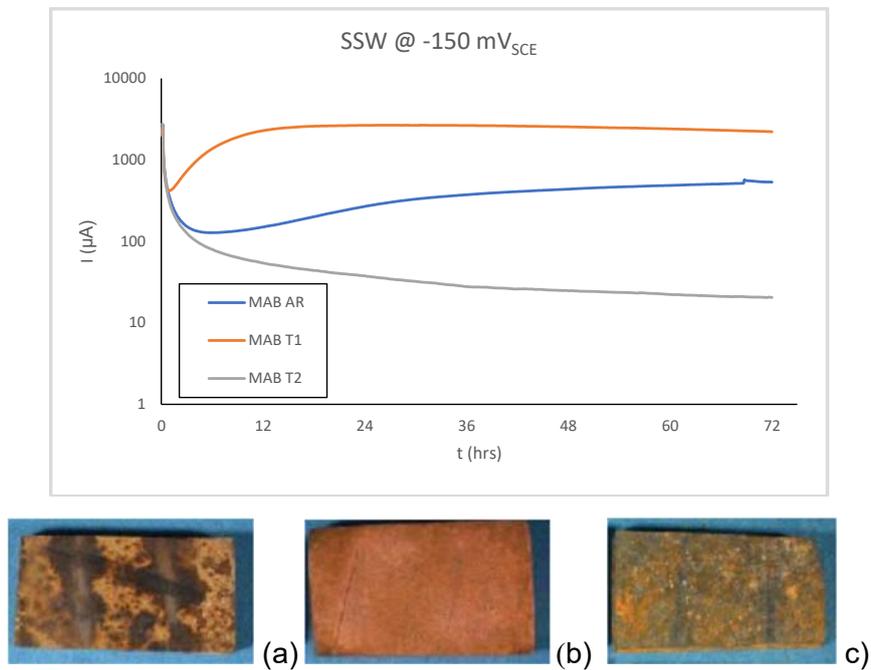


Figura 129. Comparación del comportamiento de las probetas MAB AR, MAB T1 y MAB T2 polarizadas nominalmente a -150 mV_{SCE} en agua de mar simulada (SSW). (a: probeta AR; b: probeta T1; c: probeta T2)

Por lo que respecta a la coloración observada en la superficie de las probetas, tanto en la Figura 125, como en las Figuras 128 y 129, el color claro proviene de oxiclорuros de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ que se forman tras el contacto con el electrolito SSW, al igual que de sulfatos de calcio CaSO_4 . La coloración anaranjada proviene de la precipitación del Cu en forma de óxido de cobre (I), Cu_2O . Comparando las coloraciones de las probetas de MAB ensayadas en SFW y SSW, se puede apreciar las capas más densas y compactas sobre el MAB en SFW. Igualmente, el análisis detallado de los productos encontrados sobre la superficie de las probetas ensayadas se incluye en la sección 4.7 de este Capítulo 4.

Conclusiones de los ensayos potencioestáticos

El comportamiento en agua fresca simulada (SFW) de las tres familias de probetas, AR T1 y T2, se deduce que, para potenciales elevados, $\geq +150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, experimentan un comportamiento muy análogo frente a la corrosión, con elevadas densidades de corrosión, tal y como se observa en la Figura 123. Para potenciales bajos, $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, próximos al potencial en circuito abierto, tal y como se observa en la Figura 124, las probetas templadas y revenidas, T2, desarrollan tras 3 días de ensayo, una velocidad de corrosión mayor, traducido en valores de densidad de corriente más elevados, en comparación con las probetas templadas, T1, y las de bruto de colada, NAB AR respectivamente.

De esta forma, se puede concluir que la susceptibilidad frente a la corrosión seguirá la secuencia:

- **T2>T1>AR**, de esta forma el peor comportamiento lo presenta el material con microestructura de temple y revenido (T2) en agua fresca simulada (SFW).

Por su parte, en SSW, tal y como se muestra en la Figura 126, para el potencial más bajo seleccionado, $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, las tres familias de probetas permanecen catódicamente protegidas, esto es, no presentan ningún indicio de corrosión. Para el potencial más alto seleccionado, $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, el comportamiento de temple, T1, es el que presenta peor

comportamiento frente a la corrosión, con un aumento notable de la corrosión con el tiempo, finalizando a valores muy elevados tras 3 días de ensayo.

Observando la Figura 128, a los potenciales de $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, y tras 3 días de ensayo, el comportamiento de temple T1 muestra la peor respuesta frente a la corrosión, mientras que la probeta de temple y revenido, T2, y de bruto de colada, AR, muestran un comportamiento similar, se pasivan y se observa una disminución continua de la corriente.

Observando la Figura 129, a potenciales de $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, y tras tres días de ensayos, el comportamiento de temple T1 muestra la peor respuesta a la corrosión, mientras que la probeta de temple y revenido T2 muestra un comportamiento de pasivación con una disminución continua de la corrosión. La probeta de bruto de colada AR muestra un comportamiento intermedio entre ambas.

De esta forma, se puede concluir que la susceptibilidad frente a la corrosión seguirá la secuencia:

- **T1>AR>T2**, de esta forma el peor comportamiento lo presenta el material con microestructura de temple (T1) en agua de mar simulada (SSW).

De todo ello, se puede afirmar que se ha apreciado una notabilísima diferencia del comportamiento frente a corrosión de la serie de probetas ensayadas, en los dos electrolitos, puesto que la microestructura de temple (MAB T1) puede ser la más susceptible a corrosión en agua de mar simulada (SSW), o casi la más inmune, en el caso de agua fresca simulada (SFW), dependiendo claramente del electrolito que se utilice. Así, se aprecia cómo la agresividad del medio será igualmente decisiva para poder justificar comportamientos no deseados en servicio.

A continuación, en el apartado siguiente, se incluyen las principales conclusiones de los ensayos potencioestáticos (PS) y potenciodinámicos (PD) llevados a cabo sobre todas las familias de probetas analizadas, AR, T1 y T2, tanto las de NAB como las de MAB.

4.4.5 Resumen de los ensayos de corrosión llevados a cabo sobre las aleaciones NAB y MAB tras los diferentes tratamientos térmicos

La Tabla 46 recoge de forma comparativa el comportamiento frente a corrosión de los dos materiales estudiados y los diferentes tratamientos térmicos empleados.

Tabla 46. Cuadro comparativo del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones NAB y MAB con los distintos tratamientos térmicos y los dos electrolitos empleados

	AGUA FRESCA SIMULADA (SFW)		
	AR	T1	T2
NAB	MEJOR	PEOR	INTERMEDIO
MAB	MEJOR	INTERMEDIO	PEOR

	AGUA DE MAR SIMULADA (SSW)		
	AR	T1	T2
NAB	INTERMEDIO	MEJOR	PEOR
MAB	INTERMEDIO	PEOR	MEJOR

Mejor = mejor comportamiento frente a la corrosión

Peor = peor comportamiento frente a la corrosión

Intermedio = comportamiento intermedio

Se aprecia cómo existe una gran diferencia entre ambos materiales, que no siguen una relación idéntica entre la tratamiento térmico y resistencia a corrosión, en particular en agua de mar simulada, SSW. En este caso puede estar justificado por el papel de los cloruros sobre las fases secundarias que aparecen en la microestructura y las elevadas relaciones de Fe a los otros elementos de aleación, en particular en MAB [18]. Por otro lado, en agua fresca simulada, SFW, con presencia de sulfatos y bicarbonatos, en primer lugar, no se ha apreciado un comportamiento pasivo del material a ninguno de los potenciales seleccionados [21] y, en segundo lugar, los tratamientos térmicos sobre ambos materiales conllevan a un peor comportamiento a corrosión con respecto al material de partida.

El resultado más prometedor es que la estructura de bruto de colada, AR, presenta siempre los mejores comportamientos o intermedios, para ambos materiales, NAB y MAB, y en ambos electrolitos, SFW y SSW.

Es importante destacar que no hay muchos estudios realizados sobre el comportamiento a corrosión de este tipo de aleaciones en agua fresca simulada, SFW. Aparentemente no tiene gran relevancia ni tampoco interés científico debido principalmente a que este medio no provoca una corrosión superficial aparente. No obstante, un caso particular en el que se detalla el comportamiento a corrosión en agua de río muestra algo de información [182], que se complementa con los resultados que se muestran en esta Tesis Doctoral.

La Figura 130 incluye una comparativa de las probetas que mejor comportamiento corrosión han mostrado en SFW, siendo éstas las probetas NAB AR y MAB AR, tomando como referencia el potencial de +50 mV_{SCE}. Puede apreciarse como la aleación MAB AR proporciona una mayor tasa de corrosión que la aleación NAB AR.

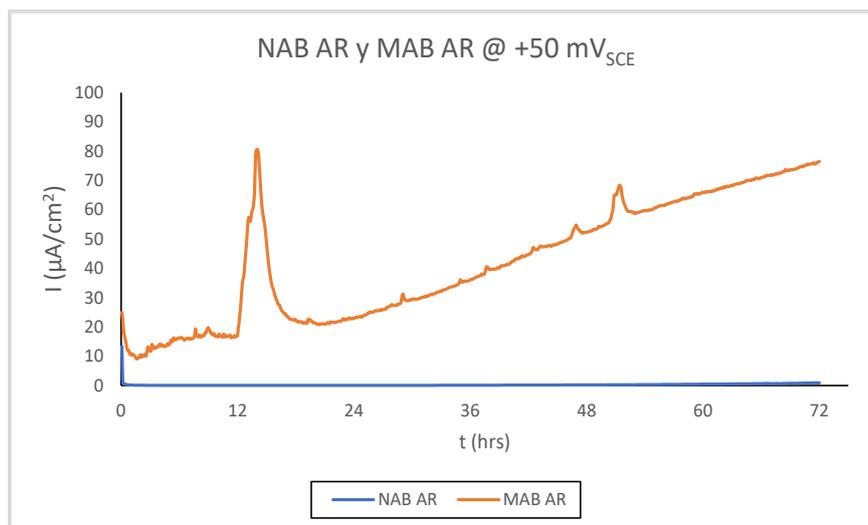


Figura 130. Comportamiento a corrosión de las probetas NAB AR y MAB AR, polarizadas nominalmente a +50 mV_{SCE} en agua fresca simulada (SFW)

La Figura 131 incluye una comparativa de las probetas que peor comportamiento a corrosión han mostrado en SSW, siendo éstas las probetas NAB T2 y MAB T1, en escala semilogarítmica y tomando como referencia el potencial de -150 mV_{SCE}. Puede apreciarse como la aleación MAB muestra un comportamiento a corrosión peor que el NAB en este electrolito.

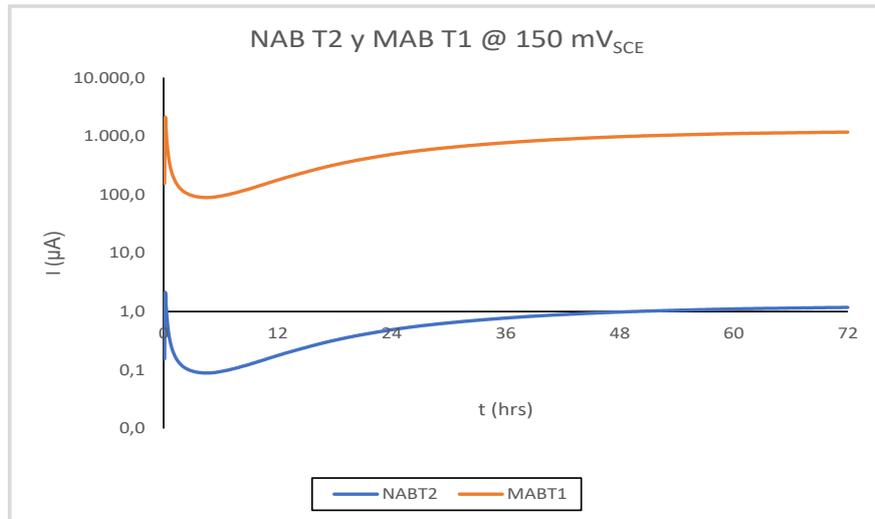


Figura 131. Comportamiento a corrosión de las probetas NAB T2 y MAB T1, polarizadas nominalmente a -150 mV_{SCE} , en agua de mar simulada (SSW)

Realizando un análisis general de todas las gráficas obtenidas en este capítulo, cabe destacar que los valores de densidad de corriente obtenidos en la aleación MAB son más elevados, en comparación con los que se han obtenido en la aleación NAB.

La Figura 132 muestra la intensidad de corrosión que experimenta cada una de las probetas en función de cada potencial aplicado, considerándose ambos electrolitos, SFW y SSW. En este caso se incluyen las probetas de NAB en sus tres estados, AR, T1 y T2.

Las flechas negras en cada una de las gráficas indica la tendencia de la intensidad de corriente en las últimas 12h de ensayo. Si la pendiente de la curva de intensidad de corriente es positiva la flecha indicará hacia arriba (↑) si la pendiente por el contrario es negativa la flecha señalará hacia abajo (↓); y si no hay pendiente, la flecha quedará fijada en una posición plana (→).

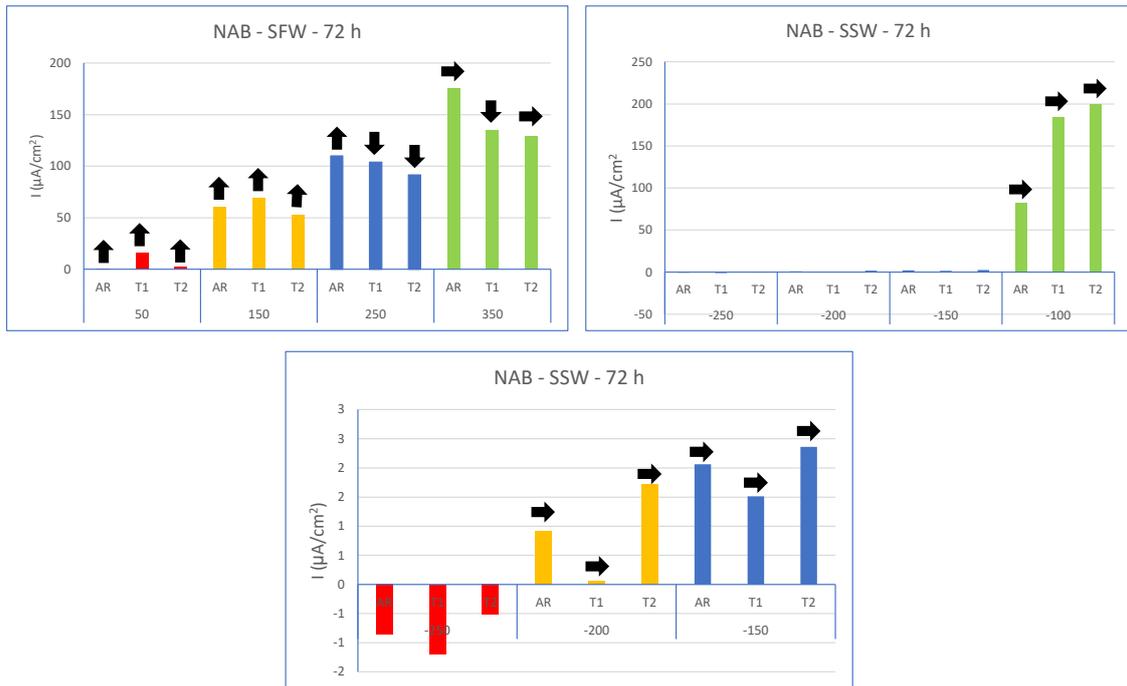


Figura 132. Variación de la intensidad de corriente máxima obtenida en función del potencial

Puede observarse que, en agua fresca simulada, SFW, las probetas que mayor grado de corrosión han experimentado son a las que se les ha aplicado un potencial de +350 mV_{SCE} . Sin embargo, la tendencia que se observa es que a mayor potencial aplicado mayor densidad de corriente de corrosión, salvo para el potencial de +50 mV_{SCE} , que no guarda una correlación con los otros potenciales, y que, además, se observa un mayor grado de corrosión en aquellas probetas sometidas a un proceso de templado, correspondiente con la probeta NAB T1.

Por su parte en agua de mar simulada, SSW, el mayor grado de corrosión que se observado proviene del potencial aplicado de -100 mV_{SCE} . Por otra parte, la tendencia que se observa es que las probetas templadas NAB T1 apenas sufren corrosión en este electrolito. A modo de ejemplo, se ha seleccionado el potencial de -200 mV_{SCE} para observar la microestructura de la capa de corrosión.

Cabe destacar, atendiendo a tendencia de las flechas, que la pendiente positiva y su correspondiente flecha hacia arriba indica una continuidad en el crecimiento de la

intensidad de corriente con el tiempo, siendo esto sinónimo de una corrosión localizada o selectiva [21]. Esto se observa en las probetas de NAB T1 y NAB T2, además de NAB AR y sometidas a ensayos de corrosión PS en agua fresca simulada (SFW). Ahora bien, si la pendiente es cero, o no hay pendiente, y la flecha es plana, esto es sinónimo de una corrosión continua en el tiempo, siendo ésta una corrosión uniforme [221]. Esto se observa en las probetas de NAB tratadas térmicamente y sometidas a ensayos de corrosión PS en agua de mar simulada (SSW). Estas afirmaciones anteriores pueden verse claramente con el apoyo de las próximas figuras.

A modo de ejemplo, la Figura 133, incluye el comportamiento de la probeta NAB T1 tras el ensayo potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW). Se puede apreciar la pendiente de cada curva de corrosión para cada potencial. La función tiene tendencias lineales cuyas pendientes vienen descritas por la ecuación

$$y = mx + b \tag{4.1}$$

Siendo el valor m el valor de la pendiente (en el caso de la curva a +250 mV_{SCE}, el valor de la pendiente es -0.0253, o lo que es lo mismo, negativo ↓).

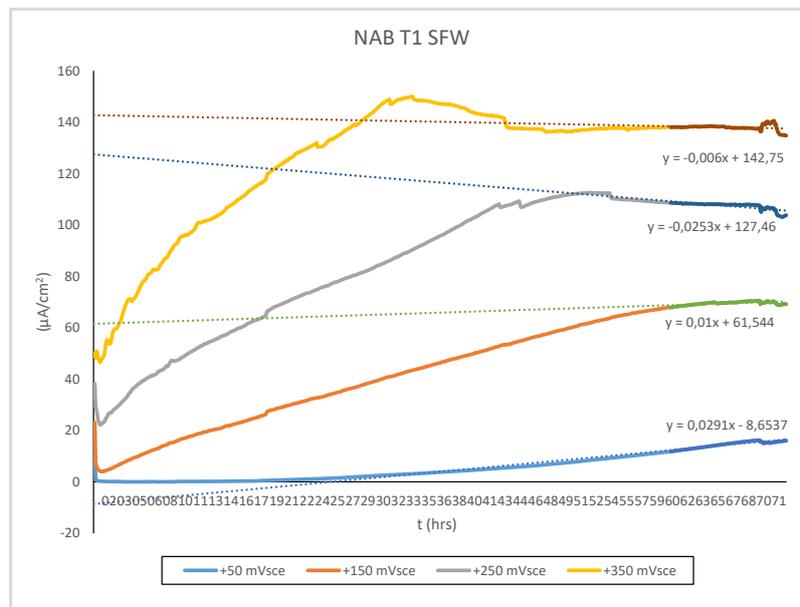


Figura 133. Comportamiento de la probeta NAB T1 tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada (SFW). Se representan la pendiente de cada curva

A continuación, la Figura 134, se incluye la variación en cuanto a densidad de corriente por probeta y por potencial seleccionado tanto en agua fresca simulada (SFW), como en agua de mar simulada (SSW).

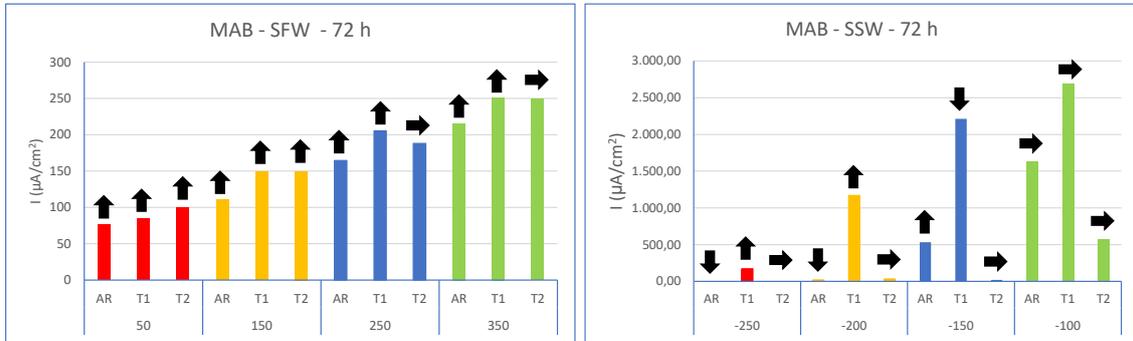


Figura 134. Variación de la densidad de corriente en función del tipo de probeta y potencial que se considere

Puede observarse que, en agua fresca simulada, SFW, las probetas que mayor grado de corrosión han experimentado son a las que se les ha aplicado un potencial de +350 mV_{SCE}. Puede apreciarse además que las probetas que menor grado de corrosión tienen son las MAB AR, que corresponden al material de recepción y tomado de referencia. Por su parte en agua de mar simulada, SSW, el mayor grado de corrosión que se ha observado proviene del potencial aplicado de -100 mV_{SCE}, al igual que para el material NAB. Por el contrario, la tendencia que se observa es que las probetas templadas T1 son las que experimentan mayor grado de corrosión.

Al igual que en el caso del NAB y, aplicando el mismo criterio en cuanto al significado de la pendiente de las curvas obtenidas en las últimas 12 horas de ensayo, cabe destacar que las probetas de MAB tratadas térmicamente, T1 y T2 y, sometidas a ensayos de corrosión PS en agua fresca simulada (SFW), muestran una pendiente positiva que indica una continuidad en el crecimiento de la intensidad de corriente con el tiempo, siendo esto sinónimo igualmente de una corrosión localizada o selectiva. En el caso de las probetas MAB tratadas térmicamente y sometidas a ensayos de corrosión PS en agua de mar simulada (SSW), nos encontramos con una casuística más compleja, con pendientes positivas, indicando una corriente de corrosión en continuo crecimiento o corrosión localizada o selectiva; pendiente nula, que indica una corrosión continua o uniforme y, y una pendiente negativa que indica una tendencia final del

material a pasivarse con la formación de una capa protectora de productos de corrosión [221].

A modo de ejemplo, La Figura 135 incluye el comportamiento de la probeta MAB AR tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada, SFW. Se puede apreciar la pendiente de cada curva de corrosión para cada potencial. La función de la pendiente es $y = mx + b$, siendo el valor m el valor de la pendiente (en el caso de la curva a +350 mV_{SCE}, el valor de la pendiente es 0.0553, o lo que es lo mismo, positivo ↑).

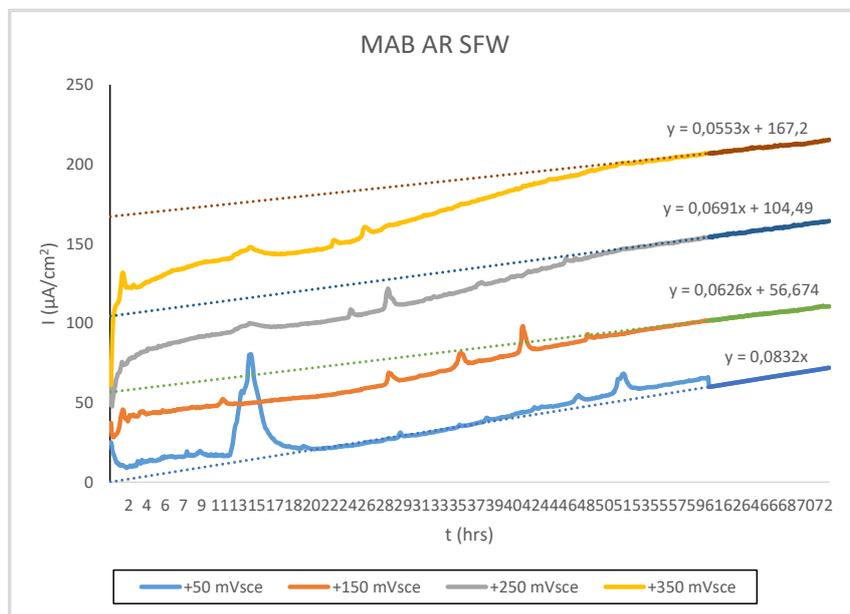


Figura 135. Comportamiento de la probeta MAB AR tras el ensayo potencioestático en agua fresca simulada (SFW). Se representa la pendiente de cada curva

Como conclusión, realizando un análisis general de todas las gráficas obtenidas en este capítulo, cabe destacar que los valores de densidad de corriente obtenidos en la aleación MAB por lo general son más elevados en comparación con los que se han obtenido en la aleación NAB. La Tabla 47 recoge los valores de densidad de corriente obtenidos, tomando como referencia los datos obtenidos a la finalización de cada uno de los ensayos PS, es decir, al cabo de las 72h de ensayo.

Tabla 47. Densidades de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtenidos de los ensayos PS sobre NAB y MAB con los distintos tratamientos térmicos aplicados, a diferentes potenciales y, en dos medios de ensayo

NAB	SFW		+50 mV_{SCE}	+150 mV_{SCE}	+250 mV_{SCE}	+350 mV_{SCE}
		AR	0,92	60,60	110,00	176,00
		T1	16,00	69,20	104,00	135,00
		T2	2,03	53,00	91,70	129,00
	SSW		-250 mV_{SCE}	-200 mV_{SCE}	-150 mV_{SCE}	-100 mV_{SCE}
		AR	-0,86	0,92	2,06	82,10
		T1	-1,19	0,06	1,51	185,00
T2		-0,51	1,72	2,36	200,00	
MAB	SFW		+50 mV_{SCE}	+150 mV_{SCE}	+250 mV_{SCE}	+350 mV_{SCE}
		AR	76,49	110,68	164,42	215,54
		T1	84,98	149,31	205,37	251,37
		T2	99,41	179,86	188,23	249,21
	SSW		-250 mV_{SCE}	-200 mV_{SCE}	-150 mV_{SCE}	-100 mV_{SCE}
		AR	3,54	19,76	531,86	1.628,92
		T1	172,28	1.169,83	2.213,19	2.697.76
T2		3,35	33,18	20.41	575.84	

De la tabla anterior, en función de los resultados mostrados, puede deducirse que, en agua fresca simulada, SFW, los tratamientos térmicos conllevan a un empeoramiento en la resistencia a corrosión en los dos materiales, más estable en el MAB si cabe, mostrando un incremento en la densidad de corriente. Esto puede deberse, atendiendo a la microestructura del material, al aumento en proporción de la fase β , fase que a priori pudiera verse más afectada que el resto de las fases. En agua de mar simulada, SSW, en el caso del NAB, los tratamientos térmicos conllevan un empeoramiento en la resistencia a corrosión. En el caso del MAB, mientras el tratamiento de temple, T1, perjudica notablemente su resistencia a corrosión, el posterior revenido, T2, hace que

la resistencia a corrosión mejore. Esto se debe principalmente a que, en este último caso, el porcentaje de la fase β disminuye con respecto al resto de fases que aumentan [136]. El tipo de ataque de corrosión encontrado, así como la identificación de las fases más afectadas se detallará en el Capítulo 4.6 de Tipología de corrosión observada y su relación con la microestructura del material.

4.5 Efecto del proceso de soldadura industrial empleado en el comportamiento frente a la corrosión

Los ensayos de corrosión electroquímica sobre probetas soldadas se llevaron a cabo principalmente en laboratorio de Deterioro y Corrosión de los Materiales de la Universidad de Cantabria, dirigido por la Prof. M^a Victoria Biezma Moraleda, y en colaboración con el Prof. Paul Linhardt.

Como se ha explicado con anterioridad, las medidas potenciodinámicas (PD) ofrecen una pobre reproducibilidad y consecuentemente no permiten una interpretación real de los fenómenos de corrosión que pueden experimentar estos materiales. Sin embargo, las medidas potencioestáticas proporcionan una visión más clara sobre el comportamiento frente a la corrosión de los materiales ensayados en los dos electrolitos seleccionados, ya que proporcionan información sobre el deterioro producido sobre la superficie de la probeta a lo largo del tiempo. Por este motivo a lo largo de este capítulo se decidió únicamente realizar ensayos potencioestáticos. Es importante recordar que los valores de intensidad total de corriente de las probetas soldadas se desglosan en la suma de los valores de intensidad de corriente que circula por el material base (MB), por la zona afectada por el calor (ZAC), además del valor de intensidad que circula por la región soldada o cordón de soldadura (CS), resultando:

$$I_{\text{CORR}} = I_{\text{MAT BASE}} + I_{\text{SOLDADURA}} + I_{\text{MAT BASE}} \quad (4.2)$$

Tras la realización del proceso de soldadura, las probetas fueron sometidas a un desbaste con lijas de SiC 320 y 600, con el objetivo de poder obtener una superficie lo más plana posible. Para ello se incidió sobre el cordón de soldadura con minuciosidad, debido a que en alguna de las probetas soldadas el cordón de soldadura no era lo suficientemente homogéneo. Tras el proceso de desbaste, las probetas fueron sometidas a ensayos potencioestáticos durante 72h cada uno, en ambos electrolitos, SFW y SSW.

La Figura 136 muestra, a modo de ejemplo, el estado superficial de la probeta soldada NAB-NAB con aporte ERCuNiAl, antes (detalle a) y después (detalle b) del ensayo de corrosión potencioestático (PS).

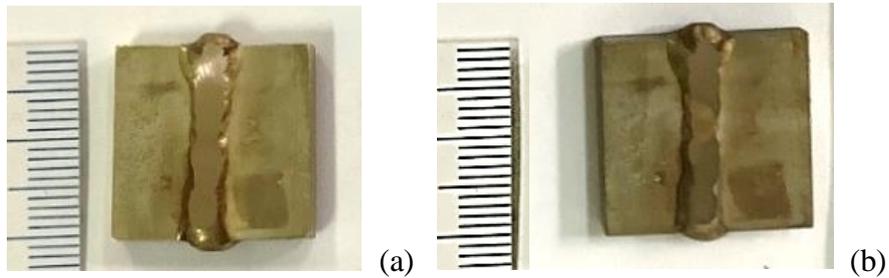


Figura 136. Estado superficial de probeta soldada NAB-NAB (a: antes del ensayo a corrosión; b: después del ensayo a corrosión)

En este capítulo se presentan los resultados y análisis de la respuesta a corrosión de los materiales estudiados con diferentes uniones soldadas, similares NAB-NAB y MAB-MAB, además de las disimilares o híbridas NAB-MAB, utilizando los diferentes aportes ERCuNiAl y ERCuMnNiAl en los dos electrolitos planteados, SFW y SSW. La Tabla 48 muestra la nomenclatura utilizada en estos ensayos.

Tabla 48. Nomenclatura utilizada en los ensayos PS sobre las uniones soldadas

Probetas soldadas	Electrolito utilizado	Técnica de ensayo
NAB-NAB, aporte ERCuNiAl	SFW / SSW	PS
MAB-MAB, aporte ERCuMnNiAl		
NAB-MAB, aporte ERCuNiAl		
NAB-MAB, aporte ERCuMnNiAl		

Las macrográficas de las probetas soldadas corroídas más relevantes tras los ensayos de corrosión potencioestáticos (PS) se presentan en el Anexo III.

En el siguiente apartado, se muestran los ensayos potencioestáticos (PS) sobre las uniones soldadas NAB-NAB con el aporte ERCuNiAl.

4.5.1 Ensayos potencioestáticos (PS) sobre uniones soldadas NAB-NAB

Soldadura NAB-NAB con aporte ERCuNiAl. Ensayo PS en SSW

La Figura 137 muestra a modo de ejemplo el estado de las probetas soldadas después de haberlas sometido a ensayos potencioestáticos (PS) en agua de mar simulada (SSW).



Figura 137. Probetas NAB-NAB soldadas con ERCuNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua de mar simulada (SSW)

La Figura 138 muestra con detalle el estado de la probeta que ha sido polarizada al potencial de -100 mV_{SCE}. Su aspecto ofrece una notable corrosión en toda su superficie con una coloración rojiza proveniente del óxido Cu₂O. El detalle pormenorizado del tipo de ataque vendrá proporcionado por el análisis realizado con microscopio óptico de esta probeta.



Figura 138. Probeta NAB-NAB soldadas con ERCuNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de -100mV_{SCE} en agua de mar simulada (SSW)

La Figura 139 muestra el resultado del ensayo PS de las probetas soldadas NAB-NAB con aporte ERCuNiAl en SSW.

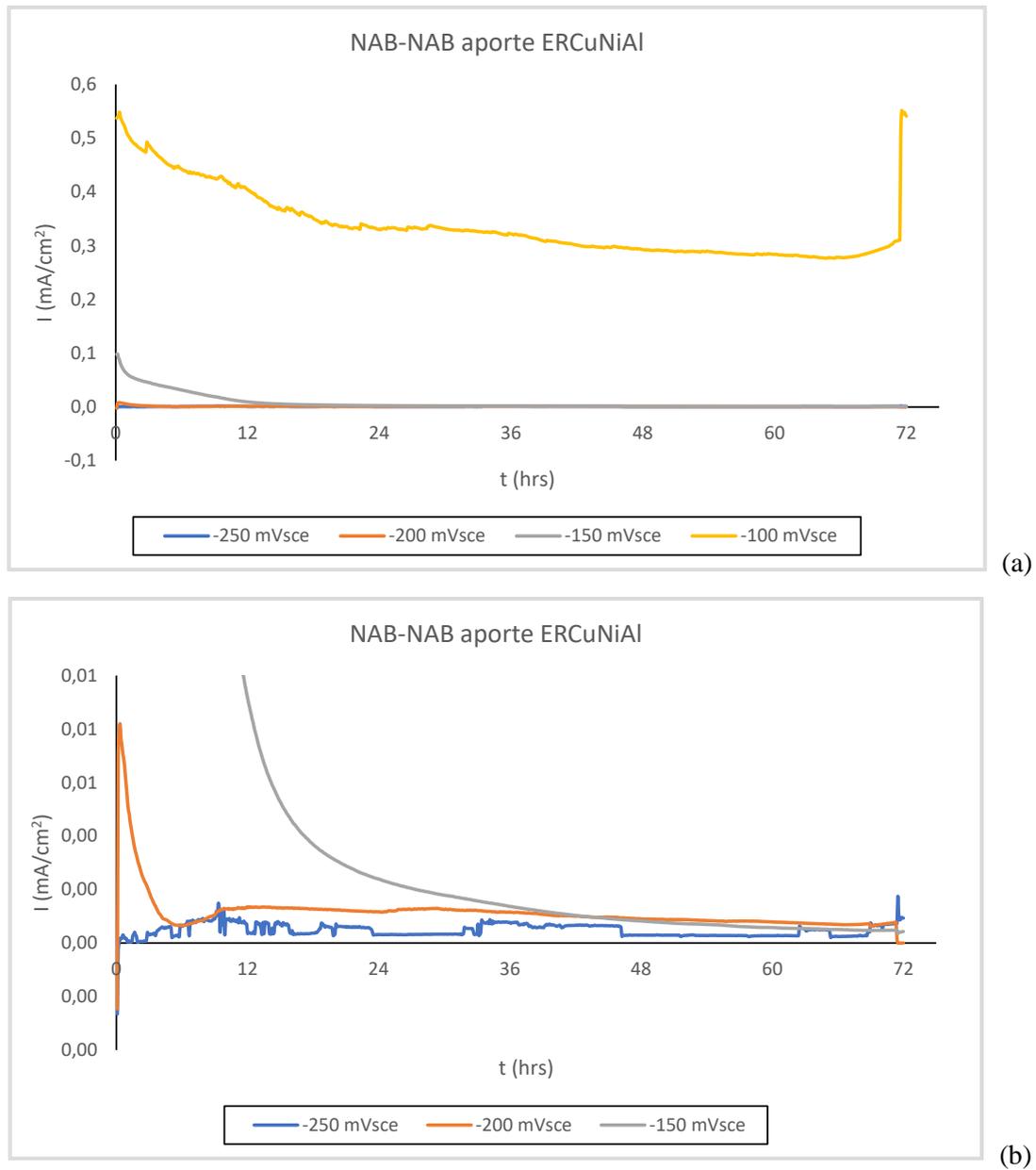


Figura 139. Comportamiento de la probeta NAB-NAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW) (a: todos los potenciales, b: potenciales más bajos)

La Figura 139 anterior muestra los ensayos potencioestáticos (PS) llevados a cabo sobre las probetas soldadas NAB-NAB en SSW relacionando la densidad de corriente (mA/cm^2) en función del tiempo (hrs). La gráfica superior representa la densidad de corriente a todos los potenciales, mientras la inferior representa la densidad de corriente a los potenciales más bajos. Se incluyen barridos de potencial desde $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hasta $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Como puede observarse, el proceso de corrosión empieza lentamente, desarrollándose una capa protectora de productos de corrosión que debida a la alta solubilidad y, quizás por el peso de estos productos, en un momento dado se desprendieron de la probeta dejándola desnuda, de ahí que se produzca un salto en el valor de densidad de corriente (desde $0,35$ a $0,55 \text{ mA}/\text{cm}^2$) al potencial de $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ antes de finalizar el ensayo.

De igual manera que en los resultados de los ensayos de corrosión sobre probetas individuales tratadas térmicamente, mostrados en el capítulo anterior 4.4, se aprecia claramente la existencia de un cambio de comportamiento pasivo a activo en el intervalo de potenciales entre $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ para todas las muestras. De la observación de la figura anterior, puede deducirse que para los potenciales más bajos ($-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$) las probetas se encuentran catódicamente protegidas sin experimental una corrosión muy notable. Para el potencial de $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, las probetas soldadas presentan unos valores de densidad de corriente de $0,30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, valores ligeramente superiores a los que se obtuvieron de las probetas tratadas térmicamente, donde se han obtenido valores de densidad de corriente de $0,10$ - $0,20 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Por tanto, la primera de las conclusiones preliminares que se deduce es que la soldadura industrial proporciona unos valores de densidad de corriente ligeramente superiores respecto a los valores procedentes de las probetas tratadas térmicamente. En concreto, la probeta soldada NAB-NAB, tras el ensayo potencioestático en agua de mar simulada SSW, muestra una mayor densidad de corrosión que las probetas individuales tras los tratamientos térmicos empleados.

En la Figura 140 se muestra, en escala logarítmica, el comportamiento a corrosión de la probeta soldada para todos los potenciales de polarización establecidos. Puede apreciarse un caída constante de los valores de la intensidad en la que se aprecia la tendencia pasiva a potenciales más bajos, -150 , -200 y $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, indicando una

tendencia a la pasivación de estas probetas que desarrollan una capa protectora catódica. Por el contrario, al potencial más alto, $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, se observa una tendencia activa a corrosión, lo que corresponde a un comportamiento anódico.

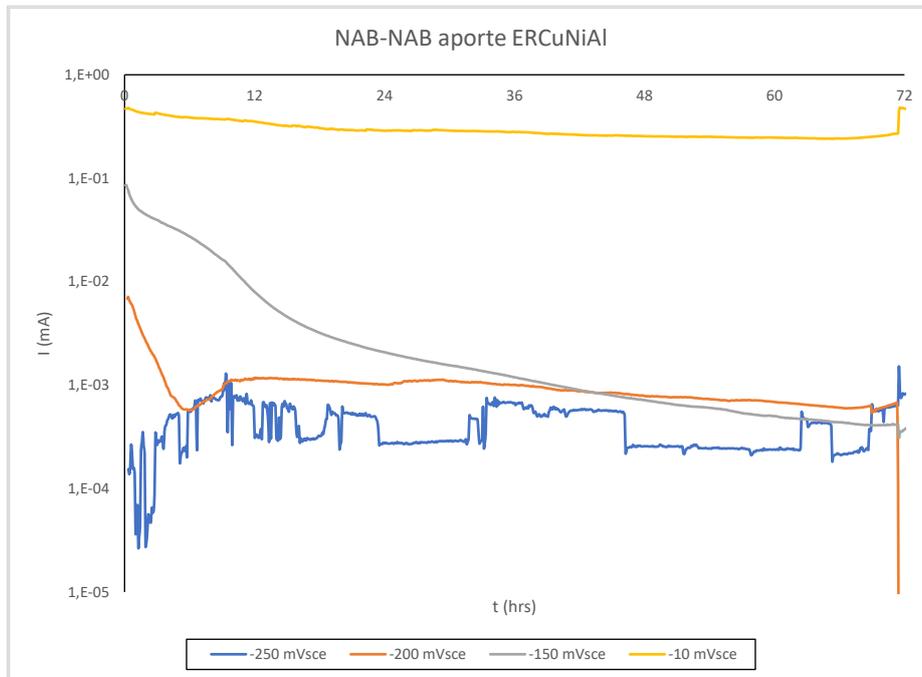


Figura 140. Comportamiento, de la probeta NAB-NAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW). Escala logarítmica

Adicionalmente es interesante destacar que la probeta soldada NAB-NAB en agua de mar simulada (SSW) tiende a pasivarse hasta el potencial de $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Entre el potencial anterior y el potencial a $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hay una transición hacia una corrosión activa que es continua a este último potencial.

Soldadura NAB-NAB con aporte ERCuNiAl. Ensayo PS en SFW

La Figura 141 muestra, a modo de ejemplo, el estado superficial de las probetas soldadas NAB-NAB con aporte ERCuNiAl después de haberlas sometido a ensayos potencioestáticos (PS). Se decidió igualmente realizar únicamente ensayos de corrosión potencioestáticos por los motivos argumentados previamente.



Figura 141. Probetas NAB-NAB soldadas con ERCuNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua fresca simulada (SFW)

La Figura 142 muestra el estado de la probeta que han sido polarizadas al potencial de +350 mV_{SCE}. Su aspecto ofrece una notable corrosión en toda su superficie. El detalle pomenorizado del tipo de ataque vendrá proporcionado por el análisis realizado con el microscopio óptico de esta probeta.



Figura 142. Probeta NAB-NAB soldadas con ERCuNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de +350mV_{SCE} en agua fresca simulada (SFW)

La Figura 143 muestra el resultado del ensayo PS de las probetas soldadas NAB-NAB con aporte ERCuNiAl en SFW.

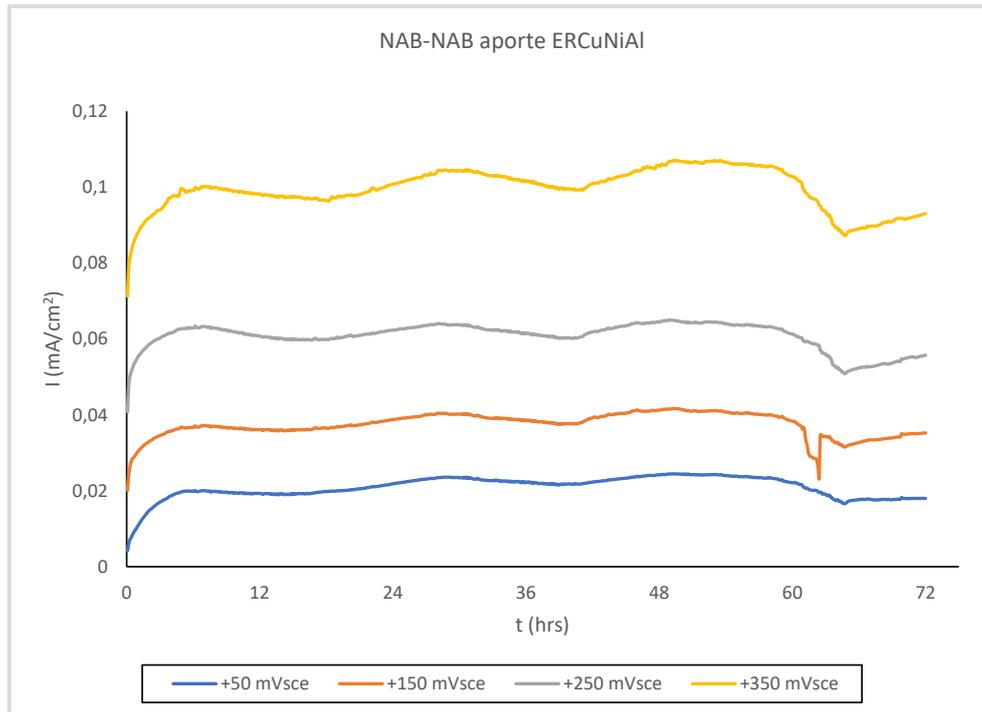


Figura 143. Comportamiento de la probeta NAB-NAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)

De la observación de la figura anterior, cabe destacar, en primer lugar, la corrosión constante que se obtiene de forma proporcional al incremento de los potenciales. En segundo lugar, que los incrementos en las intensidades correspondientes a los potenciales +150 mV_{SCE}, +250 mV_{SCE} y +350 mV_{SCE} son muy similares en orden de magnitud a las corrientes encontradas en las probetas individuales tratadas térmicamente. Otro dato destacado es que el valor de intensidad máximo en las probetas soldadas es ligeramente inferior al obtenido tras los tratamientos térmicos, 0,10 mA/cm² y 0,20 mA/cm² respectivamente. Por otra parte, el comportamiento anódico obtenido al potencial +50 mV_{SCE}, desde el principio del ensayo, difiere del comportamiento de las probetas individuales, ya que éstas experimentaban un comportamiento catódico al inicio de los ensayos. Este es un punto importante a destacar en relación a la influencia del proceso de soldadura sobre el comportamiento a corrosión de las probetas analizadas.

Se aprecia igualmente de la figura anterior las pequeñas subidas y bajadas en los valores de las densidades de corriente de corrosión de todos los electrodos de trabajo. Estas fluctuaciones se deben exclusivamente a los cambios de temperatura que se dieron en laboratorio durante el ensayo. En concreto, la calefacción del laboratorio y de todo el edificio de la Escuela de Náutica de la Universidad de Cantabria se enciende a las 7:00am y se apaga a las 21:00h en horario de invierno. Teniendo en cuenta que este ensayo se inició a las 18:00h y finalizó a la misma hora tres días después, puede verse el momento en el que arranca y se apaga la calefacción. El salto que se produce a las 60h de ensayo, con un cambio brusco, se debió a un golpe de viento al tener una ventana semiabierta en el laboratorio durante el ensayo (durante el periodo de pandemia por el Covid-19 fue necesario mantener las ventanas abiertas). El viento se produjo por una de las borrascas procedentes del atlántico (denominada Hortensia) que afectó a la cornisa cantábrica unas horas antes de finalizar el ensayo, en concreto a 10 horas antes de su finalización, alrededor de las 7:30h am, el día 22 de enero de 2021.

Es importante destacar igualmente que las condiciones de ensayo deben ser las mismas al inicio y al fin del ensayo. Una temperatura constante, por ejemplo, a temperatura ambiente 20-22°C, es la condición óptima de ensayo que debiera tenerse en cuenta. La temperatura influye notablemente como puede verse en la repetitividad de los ensayos y de la habilidad del material a formar una capa protectora durante los ensayos.

En el siguiente apartado, se muestran los ensayos potencioestáticos (PS) sobre las uniones soldadas MAB-MAB con el aporte ERCuMnNiAl y siguiendo el mismo protocolo que para las probetas NAB-NAB con el aporte ERCuNiAl.

4.5.2 Ensayos potencioestáticos (PS) sobre uniones soldadas MAB-MAB

Soldadura MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl. Ensayo PS en SSW

La Figura 144 muestra a modo de ejemplo el estado de las probetas soldadas MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl después de haberlas sometido a ensayos potencioestáticos (PS) en agua de mar simulada (SSW).



Figura 144. Probetas MAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua de mar simulada (SSW)

La Figura 145 muestra el estado de las probetas que han sido polarizadas a potenciales de -150mV_{SCE} y -100mV_{SCE}, como puede apreciarse el aspecto de ambas es muy similar.



Figura 145. Probetas MAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de -150 mV_{SCE} (izquierda) y -100 mV_{SCE} (derecha) en agua de mar simulada (SSW)

La Figura 146 muestra el resultado del ensayo PS de las probetas soldadas MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl en SSW.

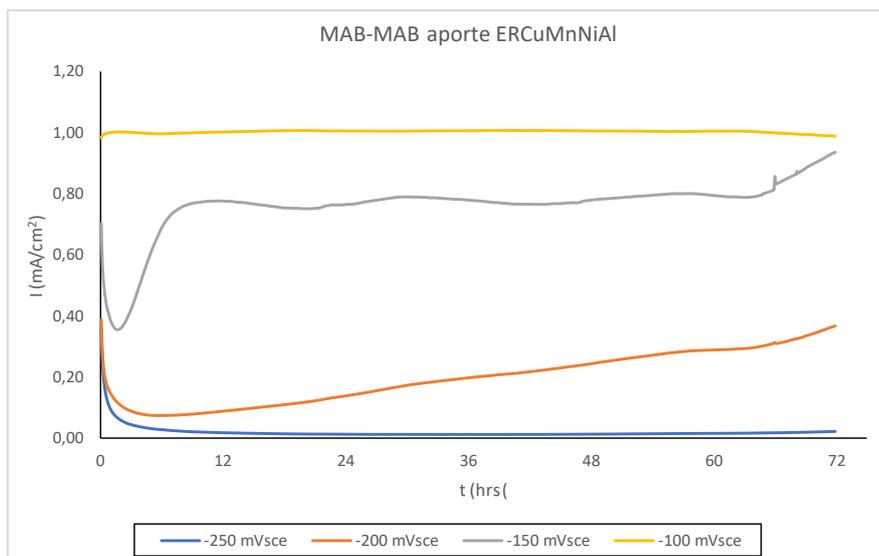


Figura 146. Comportamiento de la probeta MAB-MAB, soldada mediante el aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW)

De la observación de la figura anterior, puede deducirse que para el potencial más bajo (-250 mV_{SCE}), la probeta se encuentra catódicamente protegida sin experimentar ningún tipo de corrosión. Para potenciales mayores (-200 mV_{SCE} y -150 mV_{SCE}), las probetas soldadas muestran unos valores de densidad de corriente superficial suficientes para observarse corrosión superficial. Para el potencial establecido más elevado (-100 mV_{SCE}), la probeta soldada muestra una densidad de corriente superficial que no guarda una correlación con las curvas encontradas a los otros potenciales, indicando que el potencial de -100 mV_{SCE} es un potencial seleccionado demasiado alto que aporta una intensidad de corriente que no es real en condiciones normales de servicio. En sucesivos ensayos donde se utilice MAB, se fijará el valor de E_{set} = -300 mV_{SCE}, potencial próximo al potencial de circuito abierto, lo que supondrá un valor máximo de potencial de -150 mV_{SCE}.

Teniendo en cuenta la Ley de Faraday, que relaciona la intensidad de corrosión con la velocidad de corrosión, es importante destacar que, valores de corrosión medidos por encima de 1 mA/cm² se aproximan a ratios de penetración de 10 mm/año, valores que pueden considerarse demasiado altos o anormales que no se dan en condiciones normales de uso de este tipo de materiales en aguas naturales [33,222-224].

Soldadura MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl. Ensayo PS en SFW

La Figura 147 muestra a modo de ejemplo el estado de las probetas soldadas MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl después de haberlas sometido a ensayos potencioestáticos (PS).

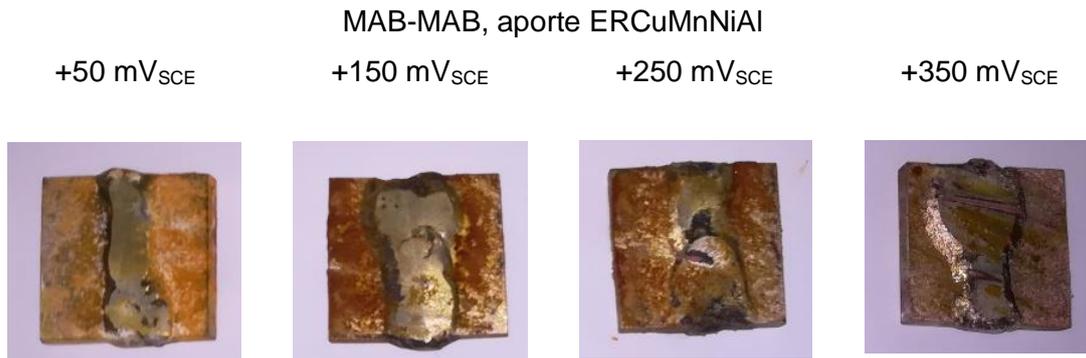


Figura 147. Probetas MAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua fresca simulada (SFW)

La Figura 148 muestra el estado de la probeta que han sido polarizadas al potencial de +350 mV_{SCE}. Su aspecto ofrece una notable corrosión en toda su superficie. El detalle pormenorizado del tipo de ataque vendrá proporcionado por el análisis al microscopio óptico de esta probeta.



Figura 148. Probeta MAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de +350mV_{SCE} en agua fresca simulada (SFW)

La Figura 149 muestra el resultado del ensayo PS de las probetas soldadas MAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl en SFW.

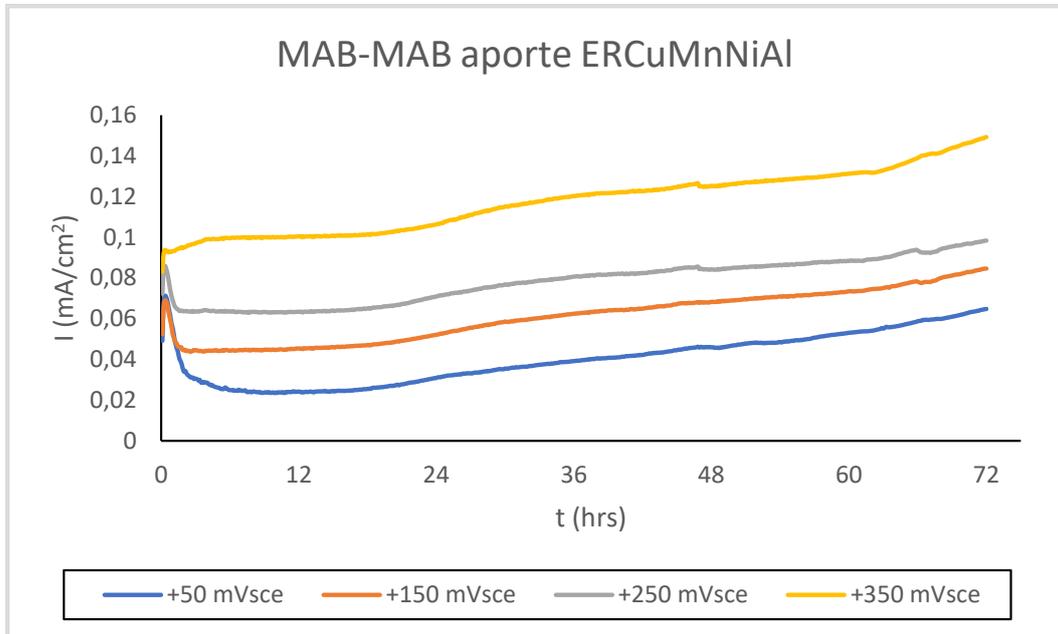


Figura 149. Comportamiento de la probeta MAB-MAB, soldada mediante el aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)

De la observación de la figura anterior, puede deducirse que la tendencia en los valores de intensidad a los potenciales fijados es creciente, incluso al potencial más bajo, +50 mVsce. Cabe destacar que la corriente de corrosión aumenta de forma proporcional conforme lo hace el potencial, observándose un ligero salto de intensidad en el potencial de +350 mVsce. Se observa una correlación con las curvas de I vs t obtenidas en las probetas AR, T1 y T2. Un dato destacable es que el valor de intensidad máximo en las probetas soldadas es ligeramente inferior al obtenido en las probetas tratadas térmicamente, 0,15 mA/cm² y 0,20 mA/cm² respectivamente.

En el siguiente apartado, se muestran los ensayos potencioestáticos sobre las uniones soldadas disimilares o híbridas NAB-MAB con los aportes ERCuNiAl y ERCuMnNiAl respectivamente.

4.5.3 Ensayos potencioestáticos (PS) sobre uniones soldadas híbridas NAB-MAB

Soldadura NAB-MAB con aporte ERCuNiAl. Ensayo PS en SFW

La Figura 150 muestra a modo de ejemplo el estado de las probetas soldadas NAB-MAB con aporte ERCuNiAl después de haberlas sometido a ensayos potencioestáticos (PS) en SFW.



Figura 150. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua fresca simulada (SFW)

Es destacable el estado en el que ha quedado la probeta soldada y sometida a corrosión bajo un potencial constante de +50 mV_{SCE}. Sobre esta probeta, puede observarse (Figura 150) como la parte que corresponde a NAB queda prácticamente intacta, coincidiendo con los resultados previos donde a este potencial la probeta queda protegida catódicamente sin sufrir aparente corrosión. Además, se observa que el cordón de soldadura sufre aparente corrosión localizada en varios puntos de la soldadura. Por el contrario, la otra mitad, la correspondiente a MAB sufre una corrosión notable. El resultado se muestra en la siguiente Figura 151.

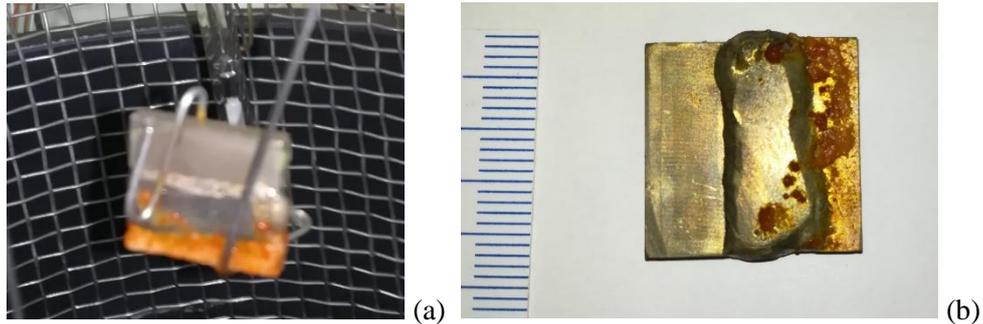


Figura 151. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de +50 mVSCE. (a: tras finalizar el ensayo; b: una vez secada la probeta)

La Figura 152 muestra el resultado del ensayo PS de las probetas soldadas NAB-MAB con aporte ERCuNiAl en SFW.

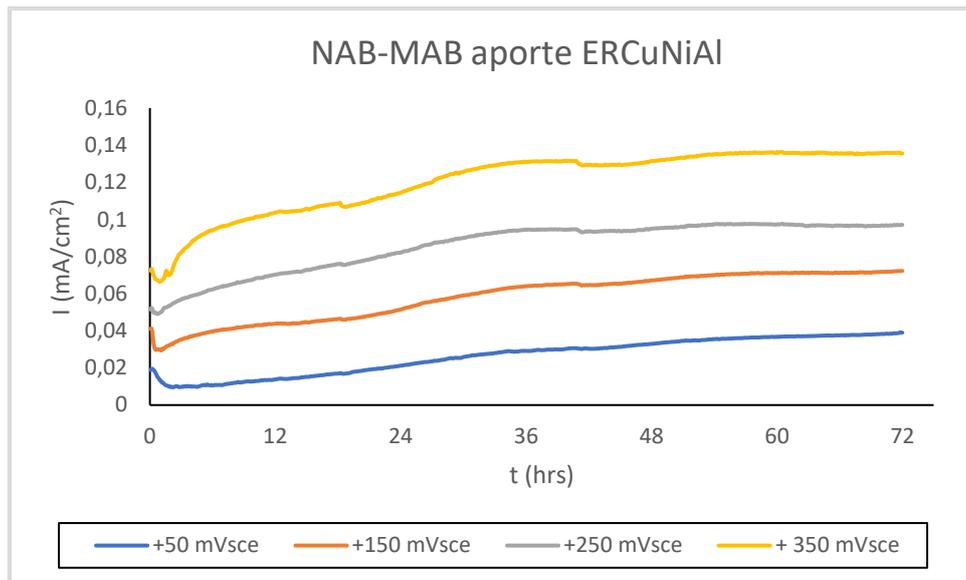


Figura 152. Comportamiento de la probeta NAB-MAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)

De la observación de la figura anterior, puede deducirse que las curvas vienen fijadas por el patrón de curvas que aporta del material MAB, e incluso el patrón que siguen las probetas soldadas MAB-MAB, coincidiendo además con la premisa de que la corriente de corrosión aumenta de forma proporcional conforme lo hace el potencial. Lo

importante a destacar es que pese al predominio de material NAB sobre el MAB en esta probeta soldada (el cordón de soldadura viene proporcionado por el aporte ERCuNiAl), es el material MAB el que se impone aportando sus valores de corriente de corrosión a los valores conjuntos de las probetas soldadas NAB-MAB. Tanto MAB, como el propio cordón de soldadura, contribuyen significativamente, en mayor y menor medida respectivamente, al valor total de intensidad corriente.

Soldadura NAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl. Ensayo PS en SFW

La Figura 153 muestra a modo de ejemplo el estado de las probetas soldadas NAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl después de haberlas sometido a ensayos potencioestáticos (PS) en SFW. Se decidió igualmente realizar únicamente ensayos de corrosión potencioestáticos.



Figura 153. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua fresca simulada (SFW)

Al igual que en el caso anterior, es destacable el estado en el que ha quedado la probeta soldada y sometida a corrosión bajo un potencial constante de +50 mV_{SCE}. Sobre esta probeta, puede observarse (Figura 153) como la parte que corresponde a NAB queda prácticamente intacta, coincidiendo con los resultados previos, mientras que la otra mitad, la correspondiente a MAB sufre una corrosión notable. Se observa igualmente que el cordón de soldadura sufre aparente corrosión localizada en varios puntos de la soldadura. El resultado, con mayor detalle, se muestra en la siguiente Figura 154.

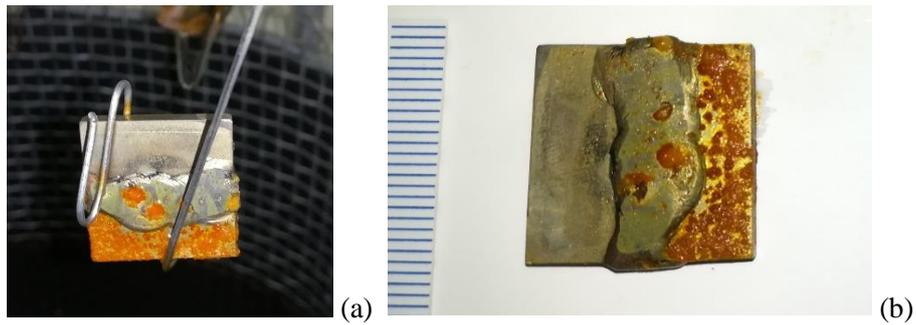


Figura 154. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de +50 mV_{SCE}. (a: tras finalizar el ensayo; b: una vez secada la probeta)

La Figura 155 muestra el resultado del ensayo PS de las probetas soldadas NAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl en SFW.

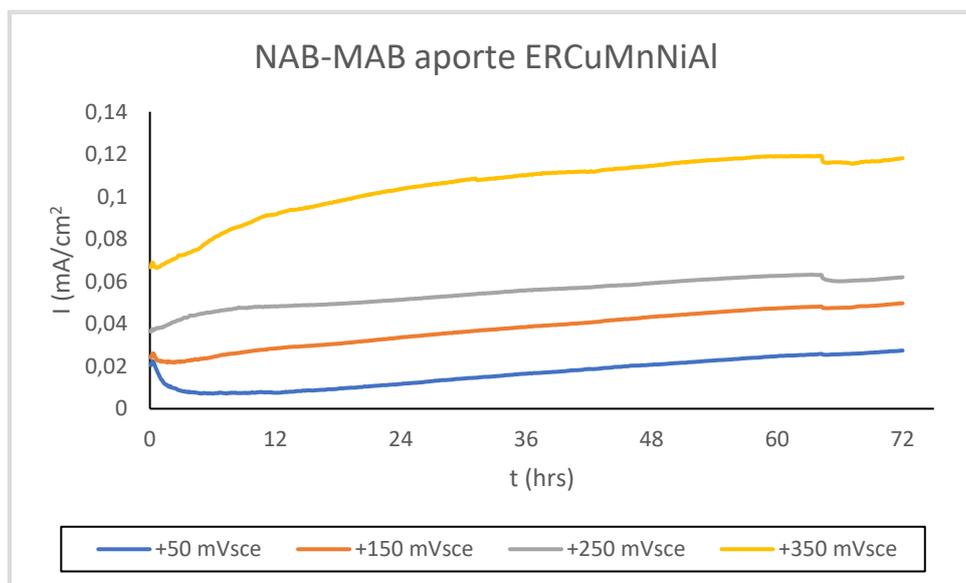


Figura 155. Comportamiento de la probeta NAB-MAB, soldada mediante el aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua fresca simulada (SFW)

De la observación de la figura anterior, puede deducirse que las curvas vienen fijadas por el patrón de curvas que aporta del material MAB, e incluso el patrón que siguen las probetas soldadas MAB-MAB, coincidiendo además con la premisa de que la corriente de corrosión aumenta de forma proporcional conforme lo hace el potencial, salvo con la

excepción del potencial $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ que no sigue esa tendencia. Al igual que en el caso anterior, tanto MAB, como el propio cordón de soldadura, contribuyen significativamente, en mayor y menor medida respectivamente, al valor total de intensidad de corriente.

Soldadura NAB-MAB con aporte ERCuNiAl. Ensayo PS en SSW

La Figura 156 muestra a modo de ejemplo el estado de las probetas soldadas NAB-MAB con aporte ERCuNiAl después de haberlas sometido a ensayos potencioestáticos (PS) en SSW.



Figura 156. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua de mar simulada (SSW)

De la observación visual de las probetas una vez ensayadas a corrosión, puede verse claramente la diferente corrosión que se produce a potenciales bajos ($-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$) y a potenciales altos ($-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$). Se observa una importante corrosión en las probetas que han sido polarizadas a potenciales altos.

Al igual que en el caso anterior, es destacable el estado en el que ha quedado la probeta soldada y sometida a corrosión bajo un potencial constante de $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Sobre esta probeta, puede observarse (Figura 157) como la parte que corresponde a NAB queda prácticamente intacta, coincidiendo con los resultados previos, mientras que la otra mitad, la correspondiente a MAB sufre una corrosión notable, donde se aprecia un desprendimiento claro de los productos de corrosión casi en la totalidad de su superficie.

Se observa igualmente que el cordón de soldadura sufre aparente corrosión localizada en varios puntos de la soldadura. El resultado, con mayor detalle, se muestra en la siguiente Figura 157.

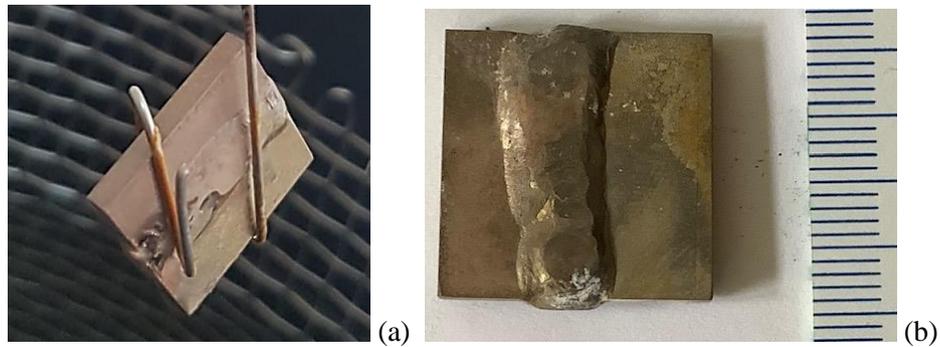


Figura 157. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de -150 mV_{SCE} . (a: tras finalizar el ensayo; b: una vez secada la probeta)

La Figura 158 muestra el resultado del ensayo PS de las probetas soldadas NAB-MAB con aporte ERCuNiAl en SSW.

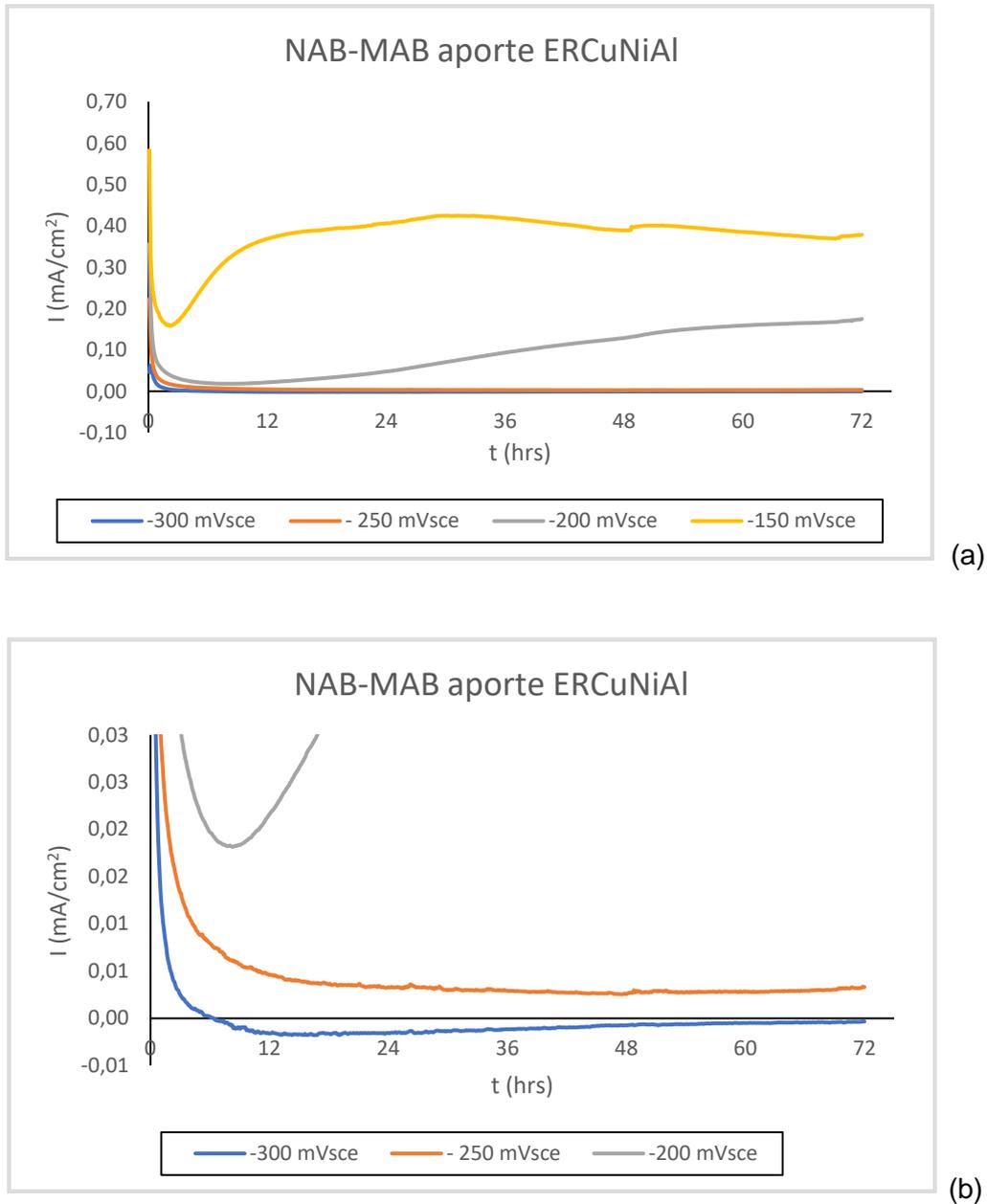


Figura 158. Comportamiento de la probeta NAB-MAB, soldada mediante el aporte ERCuNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW). (a: todos los potenciales, b: potenciales más bajos)

De la observación de la figura anterior, puede deducirse que las curvas vienen fijadas por el patrón de curvas que aporta del material MAB, fundamentalmente a potenciales altos, $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. A potenciales bajos, $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, las probetas no exhiben corrosión, coincidiendo con los valores obtenidos en los ensayos a

corrosión PS en agua de mar simulada de las probetas individuales tratadas térmicamente, tanto las probetas NAB como las MAB.

Individualizando, la curva a $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ muestra un comportamiento catódico, las curvas a -250 y $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ se pasivan desde el inicio del ensayo. En el caso particular a $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, tras su primera fase de pasivación, se aprecia un continuo crecimiento de la tasa de corrosión, al igual que a $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, que no es más que la indicación de que se da una corrosión localizada. Este fenómeno se analizará en el apartado de 4.6 de Tipología de Corrosión.

La corriente proporcionada por esa unión soldada viene controlada por tanto por el material MAB, por lo que la superficie de corrosión, en este caso, debiera ser entorno a un 50% del total de la superficie, unos 4 cm^2 aproximadamente, lo que resulta en valores de intensidad superiores a los que se muestran en la Figura 158 anterior, donde se ha tomado como referencia el total de la superficie corroída, 8 cm^2 . En este caso particular, el cordón de soldadura proporcionado por el aporte ERCuNiAl no sufre una corrosión aparente. Por lo que, de forma concluyente, se puede afirmar, que la intensidad total generada es el doble del valor representado. Se ha decidido seguir manteniendo el valor total de la superficie por no tener una certeza exacta del valor exacto de la superficie corroída.

Soldadura NAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl. Ensayo PS en SSW

La Figura 159 muestra a modo de ejemplo el estado de las probetas soldadas NAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl después de haberlas sometido a ensayos potencioestáticos (PS) en SSW. Se decidió igualmente realizar únicamente ensayos de corrosión potencioestáticos.



Figura 159. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayadas bajo la técnica potencioestática (PS) en agua de mar simulada (SSW)

De la observación visual de las probetas una vez ensayadas a corrosión, puede verse claramente la diferente corrosión que se produce a potenciales bajos (-300 mV_{SCE} y -250 mV_{SCE}) y a potenciales altos (-200 mV_{SCE} y -150 mV_{SCE}). Se observa una importante corrosión en las probetas que han sido polarizadas a potenciales elevados.

Al igual que en el caso anterior, es destacable el estado en el que ha quedado la probeta soldada y sometida a corrosión bajo un potencial constante de -150 mV_{SCE}. Sobre esta probeta, puede observarse (Figura 159) como la parte que corresponde a NAB queda prácticamente intacta, coincidiendo con los resultados previos, mientras que la otra mitad, la correspondiente a MAB sufre una corrosión notable. Se observa igualmente que el cordón de soldadura sufre la misma corrosión que el MAB al tratarse de un material con una composición química similar. El resultado, con mayor detalle, se muestra en la Figura 160.

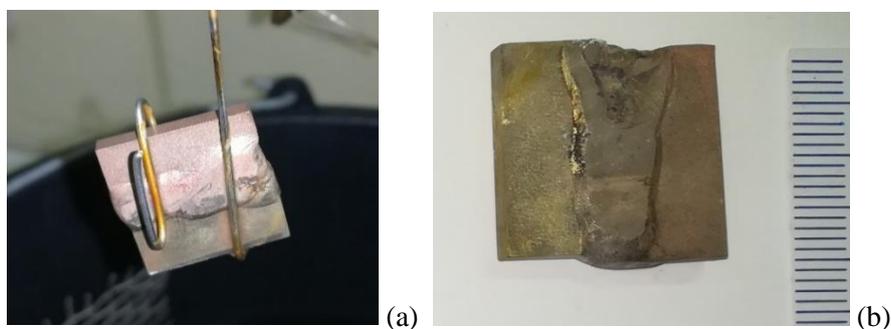


Figura 160. Probetas NAB-MAB soldadas con ERCuMnNiAl y ensayada a corrosión bajo un potencial de -150 mV_{SCE}. (a: tras finalizar el ensayo; b: una vez secada la probeta)

La Figura 161 muestra el resultado del ensayo PS de las probetas soldadas NAB-MAB con aporte ERCuMnNiAl en SSW.

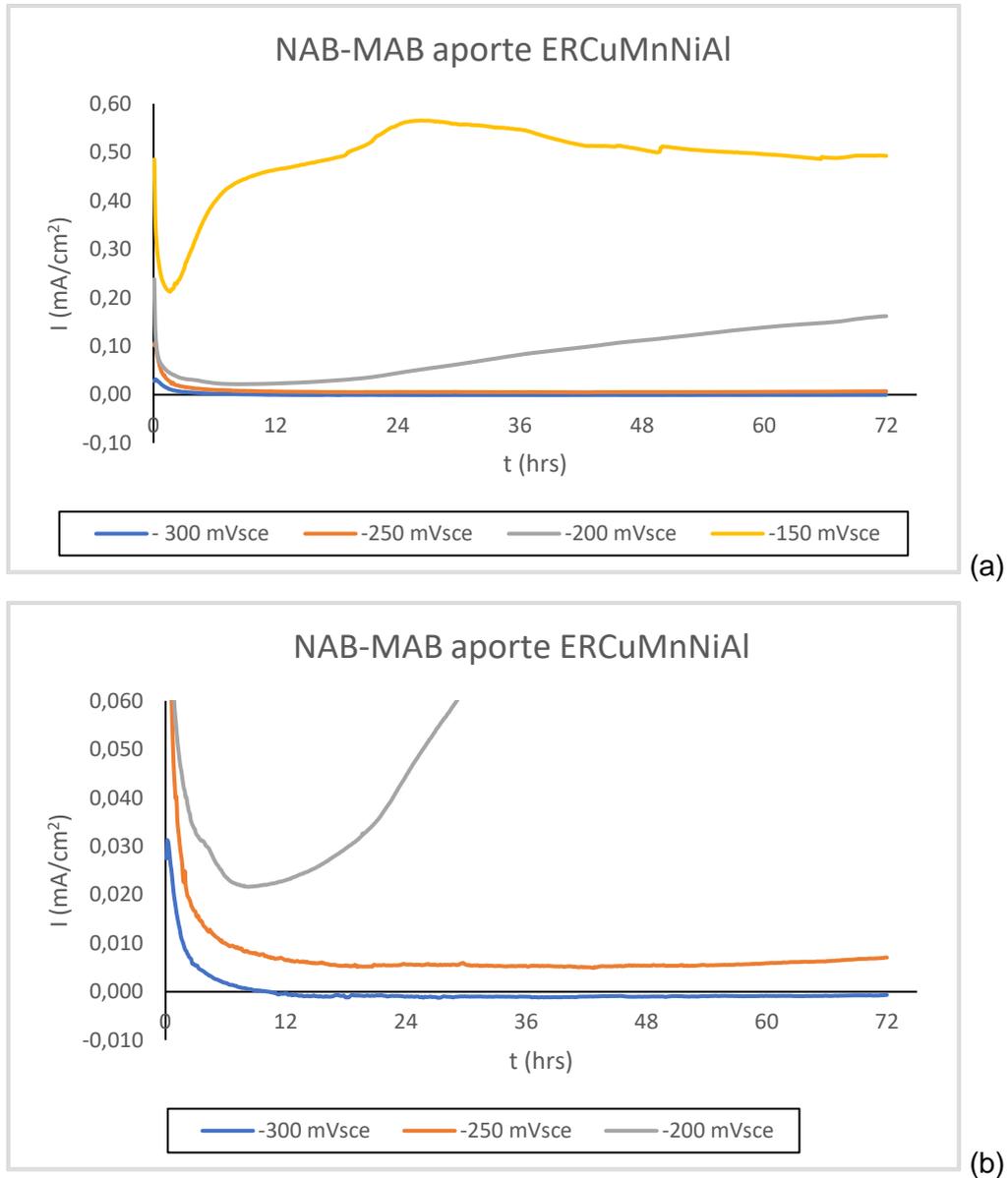


Figura 161. Comportamiento de la probeta NAB-MAB, soldada mediante el aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo potencioestático (PS) en agua de mar simulada (SSW). (a: todos los potenciales, b: potenciales más bajos)

De la observación de la figura anterior, puede deducirse la misma conclusión que en la probeta anterior, las curvas vienen fijadas por el patrón de curvas que aporta del material

MAB, fundamentalmente a potenciales altos, $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. A potenciales bajos, $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, las probetas no exhiben corrosión, coincidiendo con los valores obtenidos en los ensayos a corrosión PS en agua de mar simulada de las probetas individuales, NAB y MAB, tratadas térmicamente. Asimismo, los valores globales de intensidad son superiores a los encontrados en la gráfica anterior donde se tiene como material de aporte ERCuNiAl.

En este caso e individualizando, igualmente la curva a $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ muestra un comportamiento catódico. Las curvas a -250 y $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ se pasivan desde el inicio del ensayo. En el caso particular a $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, tras su primera fase de pasivación, se aprecia un continuo crecimiento de la tasa de corrosión, al igual que a $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, que no es más que la indicación de que se da una corrosión localizada. Este fenómeno se analizará en el apartado de 4.6 denominado Tipología de Corrosión.

La corriente proporcionada por la unión soldada NAB-MAB viene controlada por tanto por el material MAB, además de por el propio cordón de soldadura proporcionado por el material de aporte, ERCuMnNiAl, con una composición química similar al material base, por lo que la superficie de corrosión, en este caso, debiera ser aproximadamente de un 60-70% del total de la superficie, unos $5\text{-}6 \text{ cm}^2$, lo que resulta en valores de intensidad superiores a los que se muestran en la figura anterior, donde se ha tomado como referencia el total de la superficie corroída, 8 cm^2 . Por lo que, de forma concluyente y aplicando el mismo criterio que con la soldadura anterior estudiada, se puede afirmar, que la densidad de corriente de corrosión total generada vendría multiplicada por un factor 3 sobre el valor representado.

4.5.4 Resumen de los ensayos de corrosión llevados a cabo sobre las aleaciones NAB y MAB tras el proceso de soldadura

La Figura 162 muestra la densidad de corriente de corrosión que experimentan cada una de las probetas soldadas de NAB-NAB en función del potencial que se aplique, considerándose ambos electrolitos, SFW y SSW. Al igual que en los resultados mostrados en el capítulo anterior, la indicación de las flechas sigue el mismo criterio en cuanto al significado de la pendiente de las curvas obtenidas tras los ensayos de

corrosión bajo la técnica potencioestática en las últimas 12 horas de ensayo. Este criterio se sigue tanto en las soldaduras similares, como en las soldaduras disimilares o híbridas.

Uniones similares NAB-NAB y MAB-MAB

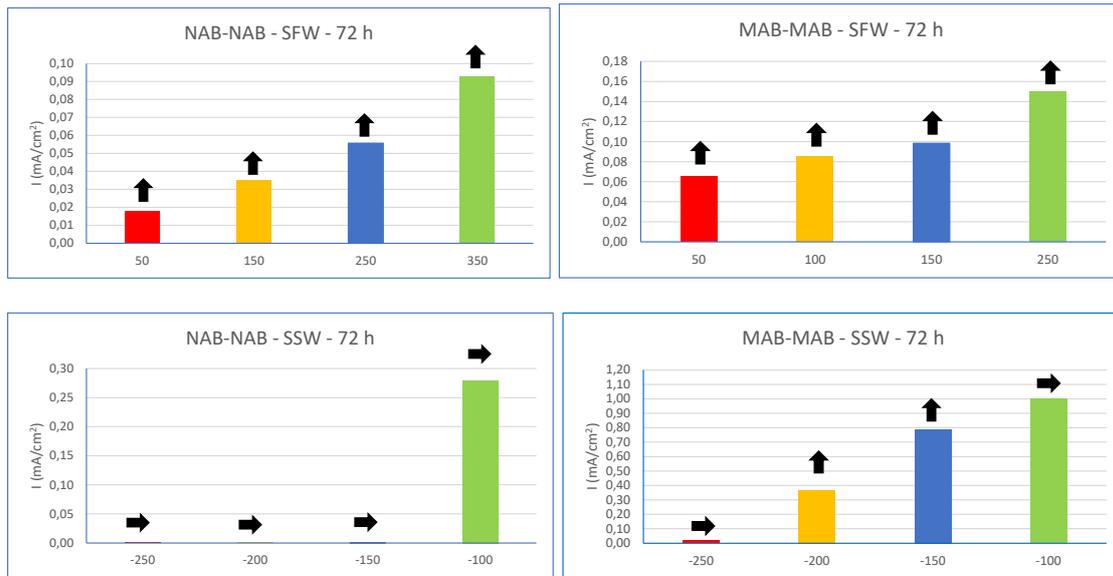


Figura 162. Resumen de los resultados de las medidas potencioestáticas tras 72 horas de ensayo sobre las uniones soldadas NAB-NAB y MAB-MAB a diferentes potenciales en SFW y SSW

De la figura anterior, puede observarse que, en agua fresca simulada, SFW, tanto las probetas soldadas NAB-MAB, como las MAB-MAB, muestran un continuo crecimiento en densidades de corriente de corrosión a la vez que el potencial se incremental. Este mismo comportamiento se observó igualmente en las probetas de ambos materiales tras los tratamientos térmicos T1 y T2 y ensayos de corrosión potencioestática (PS). Por lo que respecta a los resultados obtenidos en agua de mar simulada, SSW, el comportamiento a corrosión de las probetas soldadas de ambos materiales o similares guardan igualmente una similitud con las probetas tratadas térmicamente, en especial las que han sido sometidas a un proceso de temple T1.

La Tabla 49 muestra los valores que se han establecido al finalizar cada uno de los ensayos potencioestáticos para las uniones soldadas NAB-NAB y MAB-MAB en ambos electrolitos, SFW y SSW, tras las 72 horas de ensayo.

Tabla 49. Densidades de corriente (mA/cm^2) obtenidos de los ensayos PS sobre las uniones soldadas NAB-NAB y MAB-MAB, a diferentes potenciales y, en dos medios de ensayo

NAB-NAB (ERCuNiAl)	SFW	+50 mV_{SCE}	+150 mV_{SCE}	+250 mV_{SCE}	+350 mV_{SCE}
		0,01	0,03	0,05	0,09
	SSW	-250 mV_{SCE}	-200 mV_{SCE}	-150 mV_{SCE}	-100 mV_{SCE}
		0	0	0	0,27
MAB- MAB (ERCuMnNiAl)	SFW	+50 mV_{SCE}	+150 mV_{SCE}	+250 mV_{SCE}	+350 mV_{SCE}
		0,06	0,08	0,10	0,15
	SSW	-250 mV_{SCE}	-200 mV_{SCE}	-150 mV_{SCE}	-100 mV_{SCE}
		0,02	0,36	0,79	1,00

Como puede observarse de la tabla anterior, los datos que se obtienen de los ensayos en agua fresca simulada SFW, puede verse que las probetas soldadas MAB-MAB muestran un peor comportamiento a corrosión que las probetas soldadas NAB-MAB. Los valores de densidad de corriente de corrosión en general se duplican. En agua de mar simulada SSW, la soldadura NAB-NAB se muestra catódicamente protegida a potenciales bajos sin experimentar corrosión, mientras que, al potencial más elevado, muestra un peor comportamiento a corrosión. En el caso de las probetas soldadas MAB-MAB en el mismo electrolito, SSW, las probetas muestran un incremento en la densidad de corrosión a la vez que se incremente el potencial de polarización, mostrando una notable corrosión al potencial más bajo.

La Figura 163 muestra la intensidad de corrosión que experimentan cada una de las uniones soldadas disimilares o híbridas NAB-MAB, con los diferentes aportes ERCuNiAl y ERCuMnNiAl, en función del potencial que se le aplique, considerándose ambos electrolitos, SFW y SSW.

Uniones disimilares o híbridas NAB-MAB

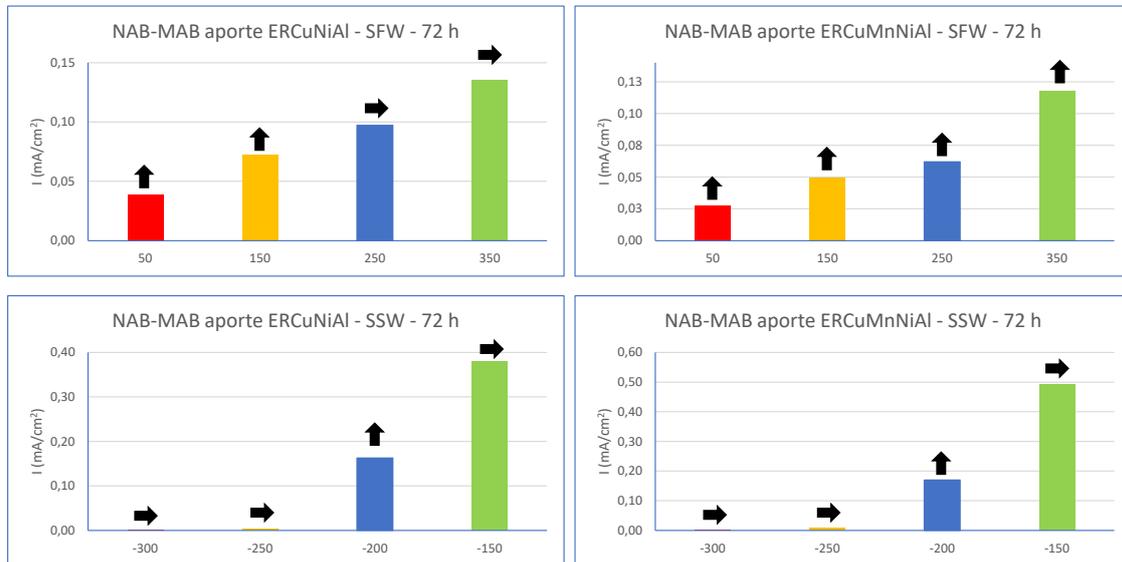


Figura 163. Resumen de los resultados de las medidas potencioestáticas tras 72 horas de ensayo sobre las uniones soldadas NAB-MAB a diferentes potenciales en SFW y SSW.

Como se ha indicado anteriormente, el material MAB se impone sobre el NAB en las uniones soldadas disimilares o híbridas, respecto a su peor comportamiento frente a la corrosión, especialmente en los ensayos realizados en el electrolito agua de mar simulada, SSW. Analizando la figura anterior, puede observarse como a potencial bajos las uniones soldadas híbridas se pasivan, mientras que a los potenciales más elevados muestran un peor comportamiento a corrosión con elevadas densidades de corriente. Los datos obtenidos en agua fresca simulada, SFW, reflejan un ya habitual crecimiento de la densidad de corrosión al mismo tiempo que crece el potencial de polarización.

La Tabla 50 muestra los valores que se han establecido al finalizar cada uno de los ensayos potencioestáticos para las uniones soldadas NAB-NAB y MAB-MAB en ambos electrolitos, SFW y SSW, tras las 72 horas de ensayo.

Tabla 50. Densidades de corriente (mA/cm^2) obtenidos de los ensayos PS sobre las uniones soldadas NAB-MAB, a diferentes potenciales y, en dos medios de ensayo

NAB-MAB (ERCuNiAl)	SFW	+50 mV_{SCE}	+150 mV_{SCE}	+250 mV_{SCE}	+350 mV_{SCE}
		0,04	0,07	0,09	0,14
	SSW	-300 mV_{SCE}	-250 mV_{SCE}	-200 mV_{SCE}	-150 mV_{SCE}
		0	0	0,15	0,38
NAB-MAB (ERCuMnNiAl)	SFW	+50 mV_{SCE}	+150 mV_{SCE}	+250 mV_{SCE}	+350 mV_{SCE}
		0,03	0,05	0,06	0,12
	SSW	-300 mV_{SCE}	-250 mV_{SCE}	-200 mV_{SCE}	-150 mV_{SCE}
		0	0	0,17	0,49

Como puede observarse de la tabla anterior, la influencia de usar un material de aporte u otro influye en la densidad de corriente total que se obtenga. Dado que el material MAB es al que más afecta la corrosión, el hecho de que el aporte tenga una composición química similar, no hace más que incrementar los valores de densidad de corriente que circula por cada una de las probetas. Esto último ocurre claramente en el electrolito agua de mar simulada, SSW, en el que se aprecia un notable aumento de corrosión utilizando el aporte ERCuMnNiAl. Sin embargo, en agua fresca simulada SFW, no sigue la misma correlación, y los valores de densidad de corriente son ligeramente superiores en la unión soldada con el aporte ERCuNiAl. Por lo tanto, puede verse cómo el aporte de material influye de manera diferente en función del medio en el que se realice el ensayo de corrosión.

De las tablas anteriores, y de los resultados que en ellas se muestran, si añadimos la influencia que puede tener la microestructura de cada una de las zonas identificadas en uniones soldadas (material base, zona afectada por el calor y cordón de soldadura) sobre el comportamiento a corrosión, puede intuirse que, al igual que en las probetas que han sido tratadas térmicamente, el comportamiento a corrosión de las probetas soldadas pudiera controlarse manteniendo la fracción de fase β lo más baja posible

también durante el proceso de soldadura. Es esta fase la que más transformaciones adopta tras estos procesos, tal y como se incluye en las anteriores secciones 4.2 y 4.3.

Como se ha explicado en la sección anterior 4.4, en agua fresca simulada, SFW, los tratamientos térmicos provocan un deterioro de la resistencia a corrosión de ambos materiales. En agua de mar simulada, SSW, los tratamientos térmicos influyen de manera diferente en ambos materiales y no siguen una relación idéntica en su comportamiento a corrosión. Ahora, tras el proceso de soldadura, tal y como se ha demostrado, el material MAB se impone sobre el NAB en las uniones soldadas, principalmente en las uniones disimilares o híbridas, proporcionando tasas de corrosión más elevadas tanto en agua fresca simulada, SFW, como en agua de mar simulada, SSW.

El papel que puedan jugar cada una de las fases, y cómo puedan verse afectadas tras el proceso de corrosión, tanto en las probetas tratadas térmicamente, como en las soldadas, se estudiará en el capítulo 4.6 de Tipología de Corrosión.

4.6 Tipología de corrosión observada y su relación con la microestructura del material

A lo largo de este apartado se presentan los resultados de la observación microscópica sobre las probetas llevadas a ensayos de corrosión y se establece un exhaustivo análisis de la tipología de corrosión encontrada y su relación con la microestructura del material. Se tomarán como referencia ambas aleaciones, tanto NAB como MAB, así como cada uno de los tratamientos térmicos aplicados y, las soldaduras similares y disimilares o híbridas aplicadas sobre cada una de las aleaciones.

4.6.1 Tipología de corrosión observada sobre NAB tras los tratamientos térmicos empleados

Para llevar a cabo el efecto que produce la corrosión en la microestructura, sobre cada una de las muestras seleccionadas para el estudio, se realizó un corte transversal y se encapsuló en resina fenólica una de las mitades resultantes de manera que se pudiera estudiar la sección por la que se produjo el corte. La Figura 164 muestra las probetas cortadas y encapsuladas.

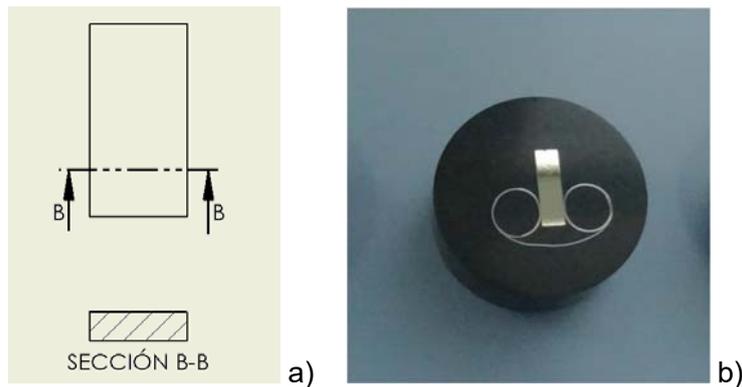


Figura 164. Vista del corte realizado (detalle a) y probetas cortada y encapsulada (detalle b)

El reactivo químico empleado para revelar la microestructura de las probetas NAB fue el reactivo 1.

De los estudios llevados a cabo en el Capítulo 4, puede observarse que, en agua de mar simulada, SSW, el mayor grado de corrosión que se observado proviene del potencial aplicado de $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Por otra parte, la tendencia que se observa es que las probetas templadas NAB T1 apenas sufren corrosión en este electrolito. A modo de comparación del comportamiento a corrosión con el anterior potencial de polarización, se ha seleccionado el potencial de $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ para observar la microestructura de la capa de corrosión. No se tomó como referencia el potencial más bajo en agua de mar, $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, dado que la muestra no proporcionó ninguna intensidad de corrosión aparente

Por otra parte, en agua fresca simulada, SFW, las probetas que mayor grado de corrosión han experimentado son a las que se les ha aplicado un potencial de $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Sin embargo, la tendencia que se observa es que, a mayor potencial aplicado mayor intensidad de corriente, por lo tanto, mayor corrosión, salvo para el potencial de $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, que no guarda una correlación con los otros potenciales, y que, además, se observa un mayor grado de corrosión en aquellas probetas sometidas a un proceso de templado, correspondiente con el tratamiento NAB T1.

Cabe destacar, tal y como se incluye en el Capítulo 4, bloque 4.5 anterior, que la tendencia creciente de la intensidad de corriente en las últimas 12h de ensayo indica una continuidad en el crecimiento de la intensidad de corriente con el tiempo, siendo esto sinónimo de una corrosión localizada o selectiva. Esto se observa en las probetas de NAB tras los tratamientos termicos y ensayos de corrosión PS en agua fresca simulada (SFW). Por otro lado, si la pendiente es cero, o no hay pendiente, esto indica que estamos antes una corrosión continua en el tiempo, siendo ésta una corrosión uniforme. Esto se observa en las probetas de NAB tratadas térmicamente y sometidas a ensayos de corrosión PS en agua de mar simulada (SSW). Estas afirmaciones anteriores pueden verse claramente en las próximas figuras.

Las Figuras 165 y 166 incluyen las imágenes obtenidas al microscopio óptico sobre las probetas NAB tratadas térmicamente y sometidas a ensayos potencioestáticos (PS) en SFW y SSW respectivamente:

- polarizadas a $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua fresca simulada (SFW)
- polarizadas a $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y a $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada (SSW)

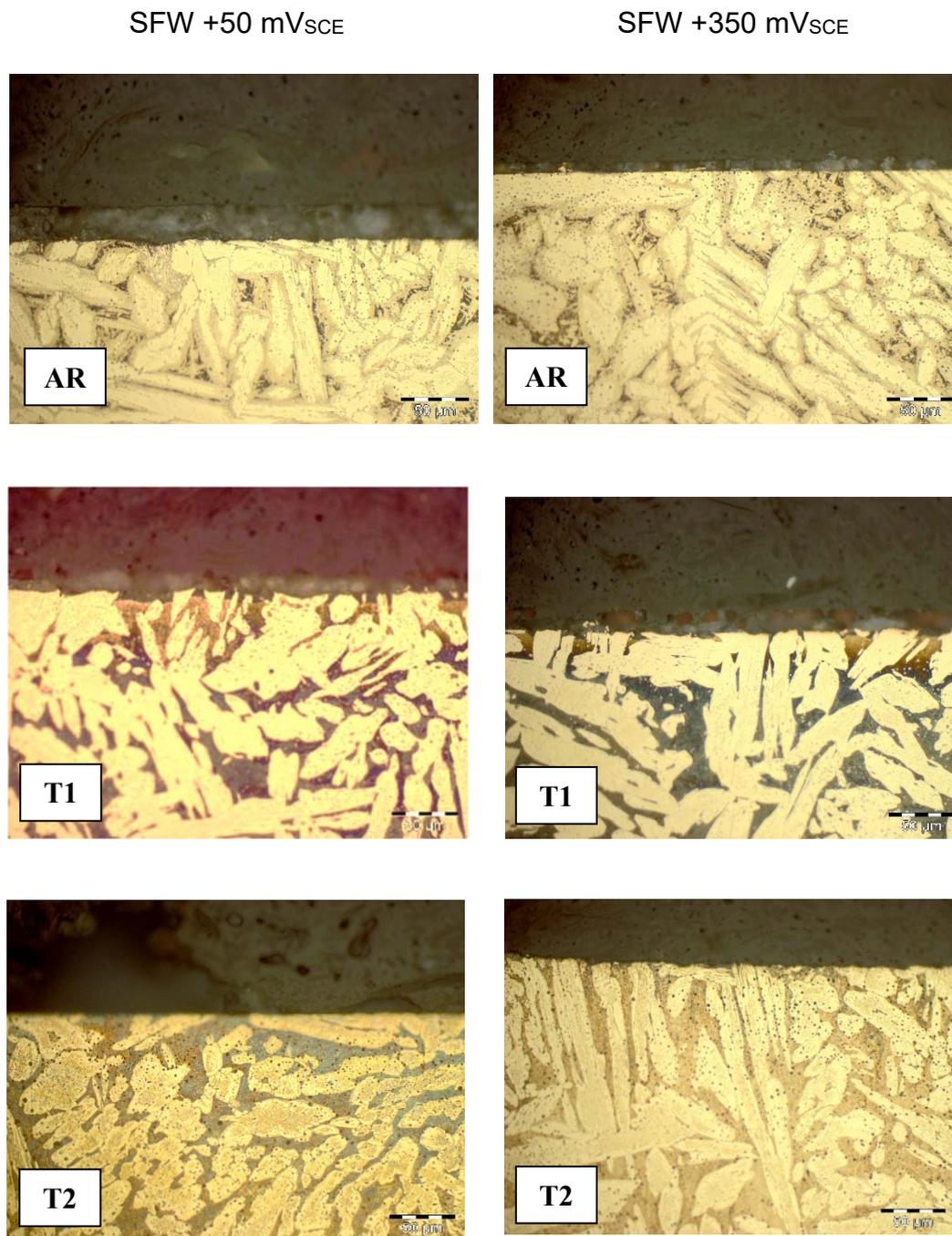


Figura 165. Microestructuras del material NAB tras el efecto producido por corrosión sobre la superficie de las probetas: ensayo PS en agua fresca simulada (SFW)(x500)

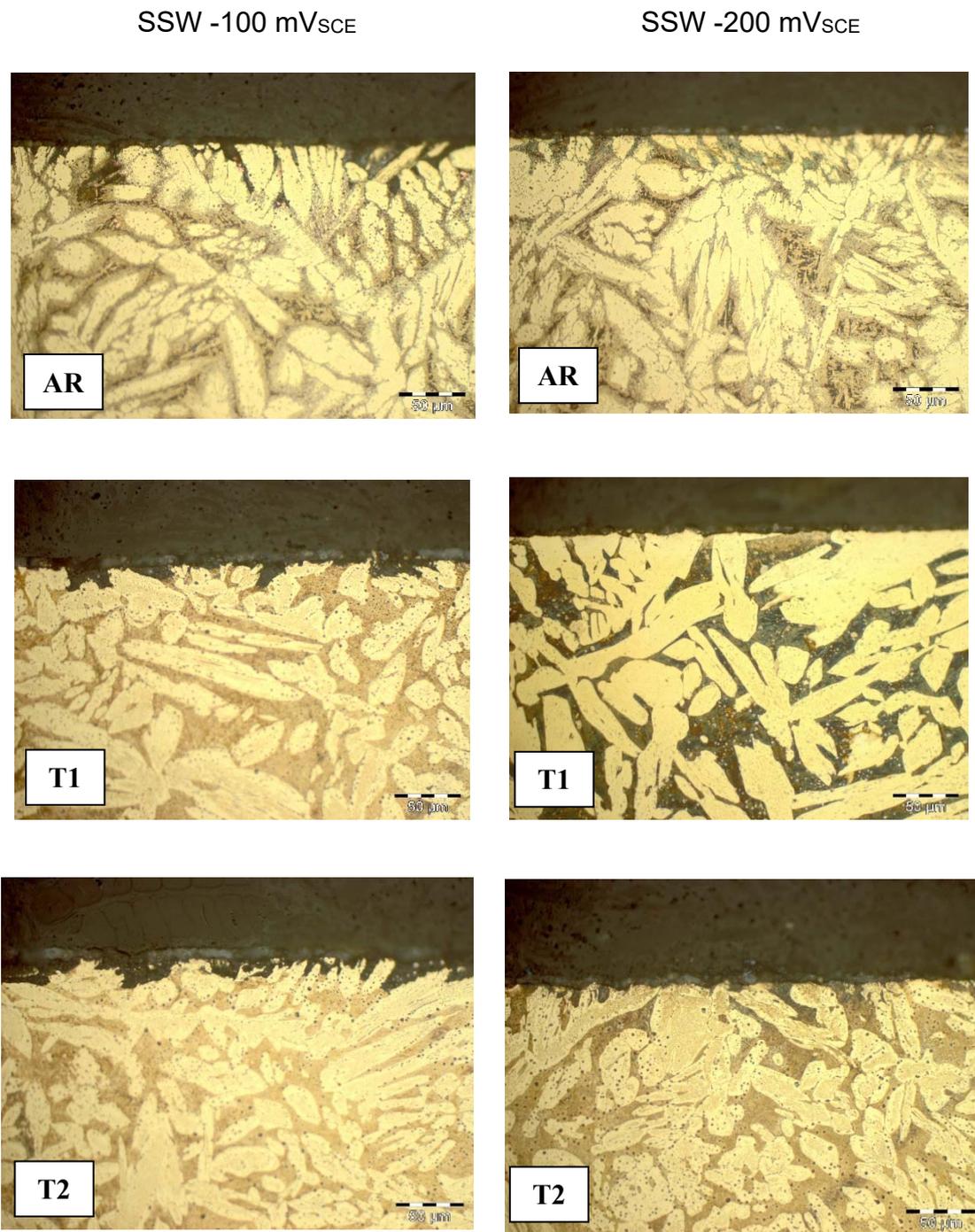


Figura 166. Microestructuras del material NAB tras el efecto producido por corrosión sobre la superficie de las probetas: ensayo PS en agua de mar simulada (SSW) (x500)

Por lo que respecta a las probetas corroídas en agua fresca simulada, SFW, se puede observar como a potenciales de $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, donde encontramos un bajo nivel de corrosión, las probetas de temple T1 muestran una capa de corrosión de unas $25 \mu\text{m}$ de espesor. Se observa corrosión pronunciada y selectiva sobre fase β , acentuada en la superficie de la probeta. Se aprecia por tanto una disminución de fase β de alrededor de $10 \mu\text{m}$ de profundidad (ver Figura 165). No se aprecia corrosión sobre fase α . Se aprecia que las fases ricas en hierro, fases κ , permanecen intactas. Observando las imágenes obtenidas a potenciales altos de $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, se aprecia un comportamiento similar al anterior, la probeta T1 experimenta la mayor corrosión. La Figura 167 muestra el ataque selectivo sobre la fase β y desaluminización de la probeta NAB.T1.SFW. Este fenómeno viene caracterizado por la reducción de aluminio y hierro en alguna fase particular y la precipitación de cobre, denominado redepósito catódico, que parcialmente se transforma en óxido de cobre (Cu_2O) [79,95,179,221,225,226].

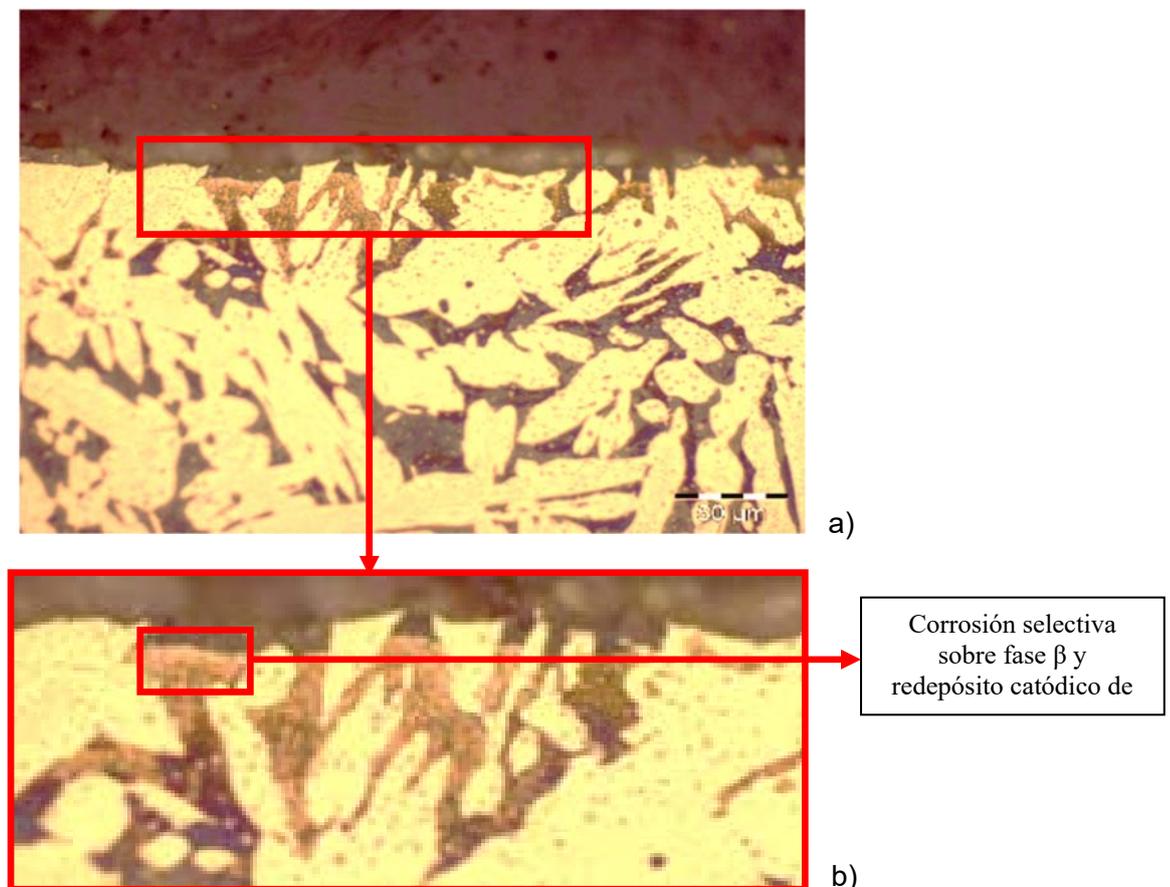


Figura 167. Microestructuras del material NAB.T1.SFW tras ensayo PS polarizada a $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ (detalle a) ($\times 500$). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (detalle b)

Por lo que respecta a las probetas corroídas en agua de mar, SSW, se puede observar como a potenciales bajos de $-100\text{ mV}_{\text{SCE}}$, correspondiente a potenciales dentro del rango activo, las probetas de temple T1 y, temple y revenido T2, muestran una capa de corrosión de unas $25\text{ }\mu\text{m}$ de profundidad (ver Figura 166). El análisis detallado en la Figura 168 permite apreciar una corrosión pronunciada y selectiva sobre fase β , acentuada en la superficie de la probeta NAB.T2.SSW, indicio de desaluminización uniforme. Se observa por tanto una disminución de fase β de alrededor de $10\text{ }\mu\text{m}$ de espesor. No se aprecia corrosión sobre fase α . Se aprecia que las fases ricas en hierro, fases κ , permanecen intactas, tal y como se afirma en otros estudios previos [79,95,179,221].

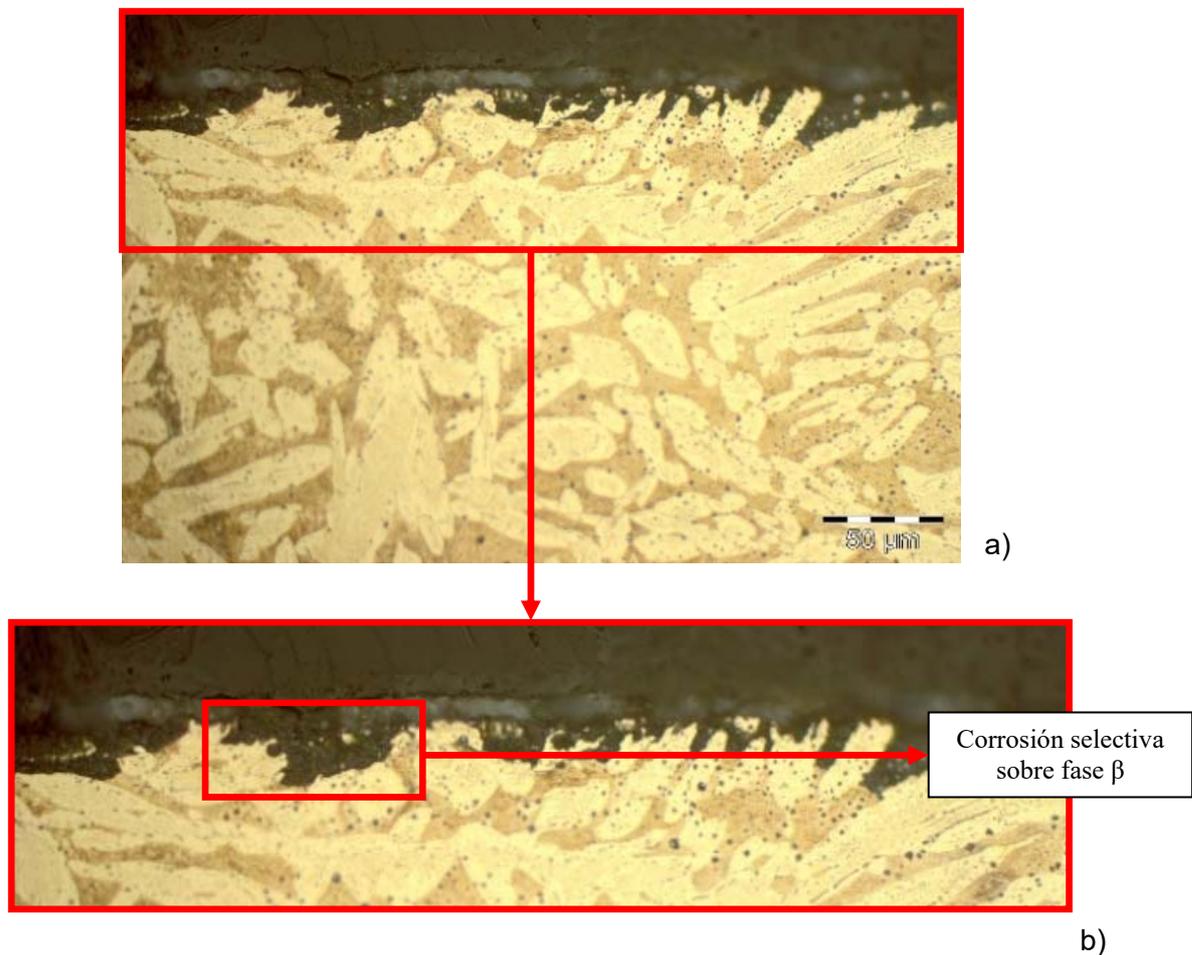


Figura 168. Microestructuras del material NAB.T2.SSW tras ensayo PS a $-100\text{ mV}_{\text{SCE}}$ (detalle a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (detalle b)

Observando las imágenes obtenidas a potenciales de $-200\text{mV}_{\text{SCE}}$, donde encontramos un bajo nivel de corrosión, correspondiente a potenciales dentro del rango pasivo, no se distingue ningún tipo de corrosión aparente. Se observa una capa uniforme de productos de corrosión de unas $10\ \mu\text{m}$ de espesor formada principalmente por óxidos de Cu y Al [227]. Se aprecia aglutinamiento de fase α (predominante) y, menor predominio de fase β en las probetas de bruto de colada, AR. Disminuye el aglutinamiento de fase α (predominante) y, aumento notable de fase β en las probetas sometidas a tratamientos térmicos, T1 y T2.

Las macrografías de todas las probetas NAB que han sido tratadas térmicamente, además de la de estado de recepción, y que han sido sometidas a ensayos de corrosión a los potenciales de polarización seleccionadas, en ambos electrolitos, se incluyen en la sección de Anexos.

La Tabla 51 recoge a modo de resumen los tipos de corrosión encontrados en las probetas del material NAB estudiadas.

Tabla 51. Tipología de ataque producida tras el fenómeno de corrosión del NAB estudiado en dos medios de ensayo, SFW y SSW

	Probeta analizada	Tipo de corrosión			
		+50 mV _{SCE}			
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
		AR	X		
T1			X		
T2	X				
SFW	Probeta analizada	+350 mV _{SCE}			
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
		AR	X		
		T1			X
T2	X				

	Probeta analizada	Tipo de corrosión			
		-100 mV _{SCE}			
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
		AR		X	
T1			X		
T2			X		
SSW	Probeta analizada	-200 mV _{SCE}			
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
		AR	X		
		T1	X		
T2	X				

Las dos tipologías de corrosión observadas están catalogadas como corrosión uniforme o generalizada y corrosión selectiva [33]. En primer lugar, la corrosión uniforme, encontrada sobre la probeta NAB.T2.SW, tiene lugar sobre toda la superficie del material. Por ser de carácter regular y usualmente con una velocidad definida, la predicción de la vida en servicio puede hacerse con buenos márgenes de exactitud. En

segundo lugar, la corrosión selectiva, encontrada sobre la probeta NAB.T1.FW, proviene fundamentalmente como resultado de la presencia de situaciones heterogéneas. Son situaciones mucho menos predecibles o controlables, lo que conduce a daños inesperados de desastrosas consecuencias [79,95].

El apartado siguiente recoge la tipología de corrosión encontrada sobre las probetas del material MAB tras los tratamientos térmicos realizados.

4.6.2 Tipología de corrosión observada sobre MAB tras los tratamientos térmicos empleados

Para llevar a cabo el efecto que produce la corrosión en la microestructura, sobre cada una de las muestras seleccionadas para el estudio, de igual forma que en las probetas de NAB, se realizó un corte transversal y se encapsuló en resina fenólica una de las mitades resultantes de manera que se pudiera estudiar la sección por la que se produjo el corte. Por otra parte, el reactivo químico empleado para revelar la microestructura de las probetas fue el reactivo 2.

De igual manera que con el material NAB, y con el propósito de realizar una comparativa de la tipología de corrosión observada sobre la aleación MAB, se han tomado los mismos potenciales de polarización, tanto en agua fresca simulada (SFW), +50 mV_{SCE} y +350 mV_{SCE}, como en agua de mar simulada (SSW), -100 mV_{SCE} y -200 mV_{SCE}.

En el caso de las probetas MAB tratadas térmicamente y sometidas a ensayos de corrosión PS en agua de mar simulada (SSW), tal y como se incluyen en el Capítulo 4, bloque 4.5, nos encontramos con una casuística más compleja que en NAB analizando la tendencia del comportamiento del material en las últimos 12h de ensayo. En primer lugar, frente a pendientes de curva positiva, se indica una corriente de corrosión en continuo crecimiento, denominada como corrosión localizada o selectiva. Una pendiente nula que indica una corrosión continua o uniforme y, una pendiente negativa que indica una tendencia final del material a pasivarse con la formación de una capa protectora de productos de corrosión [221].

Las Figuras 169 y 170 incluyen las imágenes obtenidas al microscopio óptico sobre las probetas MAB tratadas térmicamente y sometidas a ensayos potencioestáticos (PS) en SFW y SSW respectivamente:

- polarizadas a $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua fresca simulada (SFW)
- polarizadas a $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y a $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada (SSW)

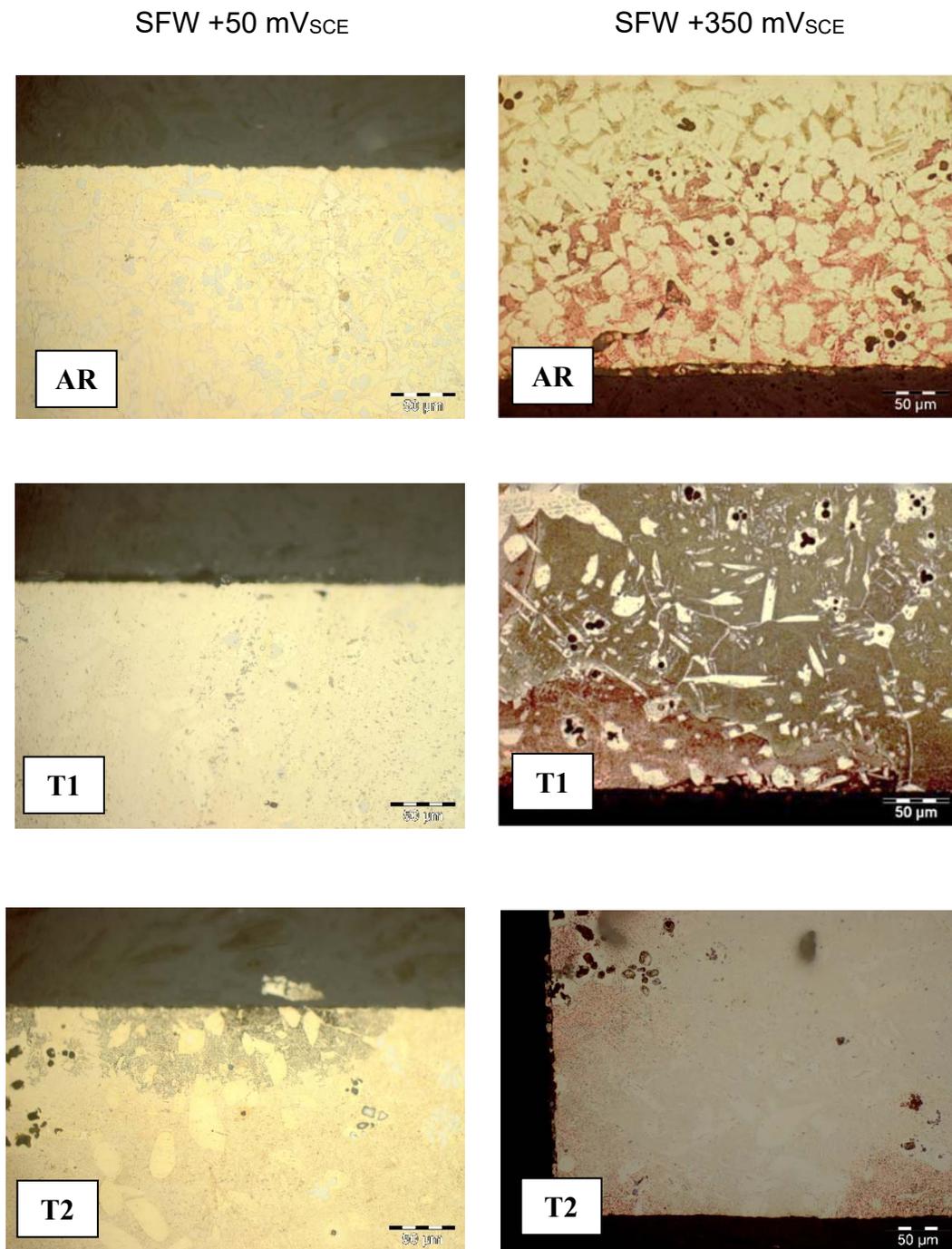


Figura 169. Microestructuras del material MAB tras el efecto producido por corrosión sobre la superficie de las probetas: ensayo PS en agua fresca simulada (SFW) (x500)

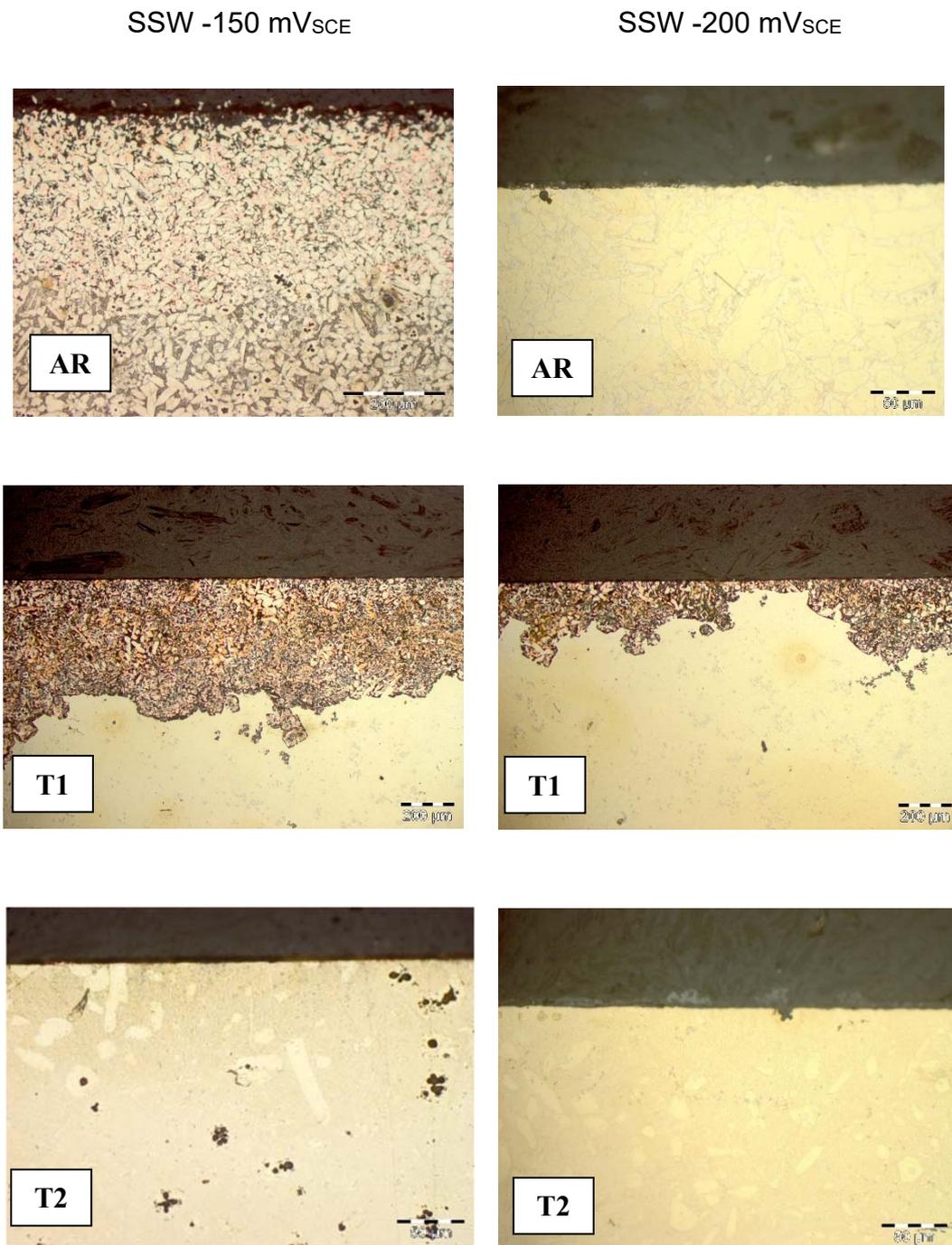
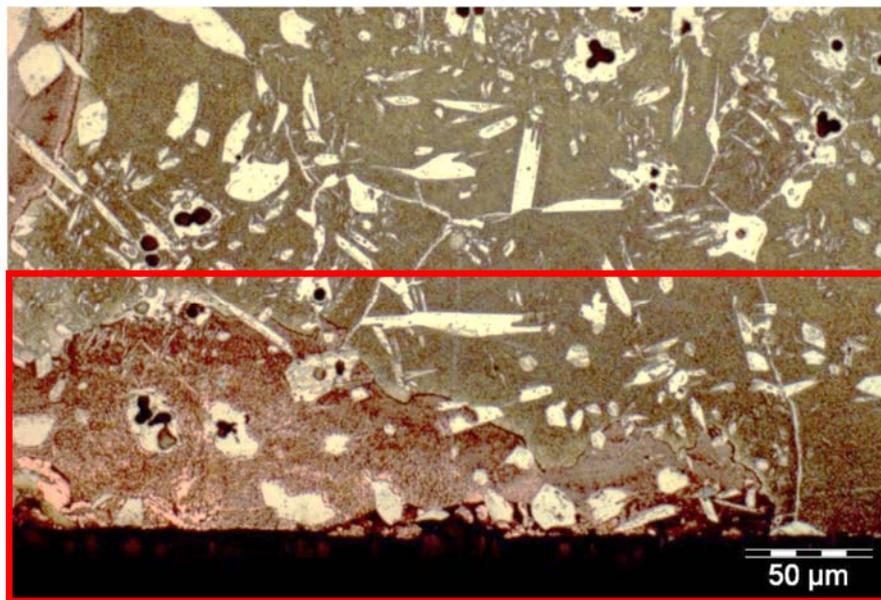


Figura 170. Microestructuras del material MAB tras el efecto producido por corrosión sobre la superficie de las probetas: ensayo PS en agua de mar simulada (SSW) (x500)

A continuación, se incluyen comentarios acerca de cada una de las imágenes incluidas en las dos figuras anteriores.

Por lo que respecta a las probetas corroídas en agua fresca SFW (ver Figura 169), se puede observar como a potenciales de $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, donde encontramos un bajo nivel de corrosión, no se aprecia una corrosión muy notable en la superficie de las probetas analizadas. Por el contrario, analizando las imágenes obtenidas a potenciales de $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, donde encontramos un mayor nivel de corrosión, se aprecia que las probetas con un tratamiento de temple MAB T1 experimentan una mayor corrosión que el resto de las probetas, en estado de bruto de colada MAB AR y tras el tratamiento de revenido MAB T2, con una profundidad promedio superior a $50 \mu\text{m}$. En la Figura 171 se observa una desaluminización localizada no uniforme en toda la superficie de la probeta MAB T1 [29,120,228].



*Figura 171. Microestructuras del material MAB.T1.SFW tras ensayo PS a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.
Detalle de desaluminización localizada en solo una parte de la superficie de la probeta (x500)*

Por lo que respecta a las probetas corroídas en agua de mar, se puede observar como a potenciales de $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, donde encontramos una elevada densidad de corrosión, correspondiente a potenciales dentro del rango activo, especialmente en la probeta de

temple MAB T1, donde se aprecia una capa de corrosión de más de 500 μm de espesor. Se aprecia con claridad una corrosión uniforme en esta probeta. Además, a este potencial se observa una capa de corrosión, no tan pronunciada como la anterior, en la probeta MAB AR con un espesor de unas 300 μm . Por su lado, no se parecía ningún tipo de corrosión en las probetas en estado de bruto de colada AR y tras el tratamiento de revenido T2. Observando la Figura 170, más en concreto a potenciales de -200 mV_{SCE} , donde encontramos un bajo nivel de corrosión, correspondiente a potenciales dentro del rango pasivo, no se distingue ningún tipo de corrosión aparente. Se observa una capa uniforme de productos de corrosión de unas 10 μm de espesor formada principalmente por óxidos de Cu y Al (que serán estudiados en el siguiente apartado 4.7), tanto en la probeta AR como en la probeta T2, pero se observa una corrosión uniforme de unas 100-200 μm de espesor en la probeta T1.

A continuación, en la Figura 172 se incluye otra imagen del efecto del proceso de corrosión en la probeta MAB.T1.SW a un potencial de -150 mV_{SCE} . Se puede observar el efecto de la corrosión en todo el contorno de la superficie de la probeta. El efecto de la corrosión es muy notable. De hecho, se aprecia una importante desaluminización uniforme de la fase β , fase rica en Al y Mn, o lo que es lo mismo una disminución notable de esta fase [29,120,228,229].



Figura 172. Microestructuras del material MAB.T1.SW tras el efecto producido por la corrosión marina, utilizando el reactivo I (x100)

La Figura 173 corresponde a la probeta de temple MAB T1 atacada con ambos reactivos químicos. Se observa de igual manera una capa uniforme de corrosión cercana a 500 μm de espesor, apreciándose de igual manera una desaluminización uniforme en la superficie, con una disminución notable de la fase β , lo que hace precisar que nos encontramos ante una corrosión muy selectiva, dejando prácticamente sin unión reticular los granos dendríticos de la fase α . Con el uso del reactivo químico 2 puede observarse aún con mayor detalle la estructura de la capa corroída.

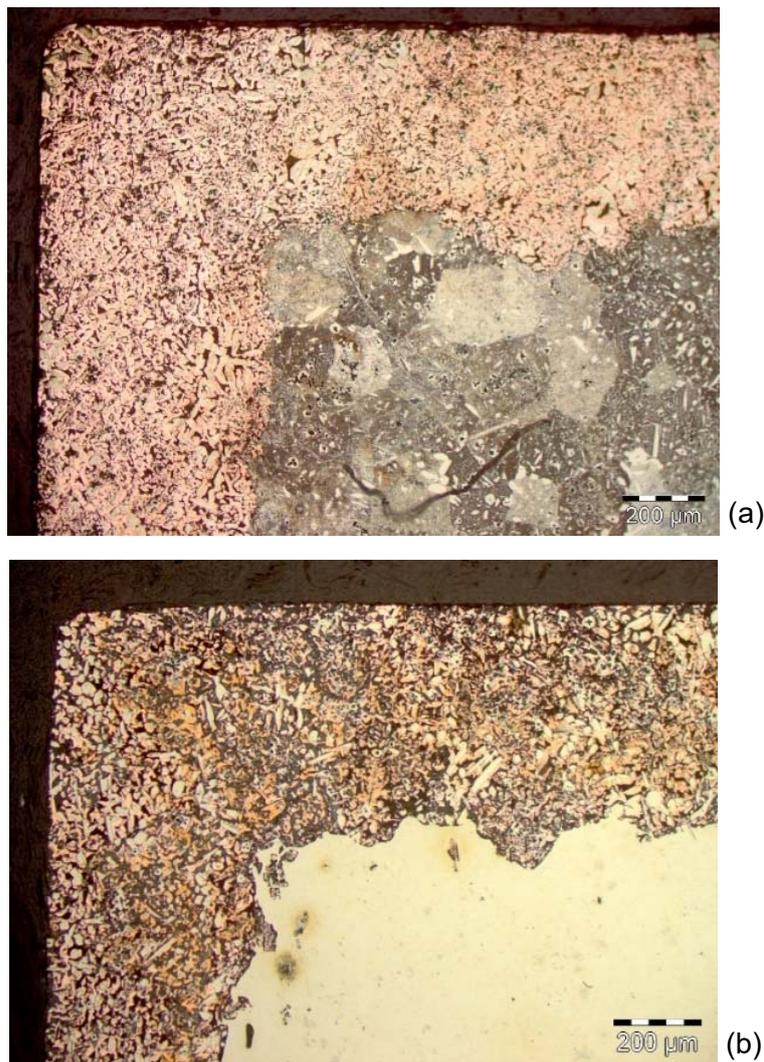


Figura 173. Microestructuras del material MAB.T1.SW tras el efecto producido por la corrosión marina, utilizando el reactivo 1 detalle (a), utilizando el reactivo 2 detalle (b) (x100)

Las macrografías de todas las probetas MAB que han sido tratadas térmicamente, además de la de estado de recepción, y que han sido sometidas a ensayos de corrosión

a los potenciales de polarización seleccionados, en ambos electrolitos, se incluyen en el Anexo II.

La Tabla 52 recoge, a modo de resumen, los tipos de corrosión encontrados en las probetas del material MAB estudiadas.

Tabla 52. Tipología de ataque producida tras el fenómeno de corrosión del material MAB estudiado en dos medios de ensayo, SFW y SSW

	Probeta analizada	Tipo de corrosión			
		+50 mV _{SCE}			
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
		SFW	AR	X	
T1	X				
T2				X	
Probeta analizada	+350 mV _{SCE}				
	Sin corrosión apreciable		Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
	AR			X	
	T1				X
T2			X		

	Probeta analizada	Tipo de corrosión			
		-150 mV _{SCE}			
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
		SSW	AR		X
T1			X		
T2	X				
Probeta analizada	-200 mV _{SCE}				
	Sin corrosión apreciable		Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
	AR		X		
	T1			X	
T2	X				

Al igual que en el caso del NAB, las dos tipologías de corrosión observadas están catalogadas como corrosión uniforme o generalizada y corrosión selectiva. La mayor diferencia con respecto al NAB, es que en MAB, y más en concreto en los ensayos de corrosión llevados a cabo en agua de mar simulada, SSW, este material tiene un peor comportamiento a corrosión, fundamentalmente tras el temple, MAB T1.

Por lo que respecta a las microdurezas obtenidas, se han realizado medidas de dureza general aplicando cargas de 1 kg durante 15 s sobre las probetas que más corrosión han desarrollado. La Tabla 53 recoge los valores obtenidos de las probetas NAB T1 SFW, NAB T2 SSW, MAB T1 SFW y NAB T2 SSW. Cabe destacar la dureza general de la banda corroída es inferior a la dureza encontrada en la banda no corroída

Tabla 53. Valores de microdureza general obtenidos para las aleaciones NAB y MAB tras los tratamientos térmicos aplicados y ensayos de corrosión

	<u>Banda no corroída</u>	<u>Banda corroída</u>
NAB T1 SFW	215	200
NAB T2 SSW	197	178
MAB T2 SFW	187	143
MAB T1 SSW	202	157

Atendiendo a los valores mostrados en la tabla anterior, porcentualmente, la reducción en los valores de dureza de la banda no corroída a la banda corroída es más acusada en el NAB que en el MAB, con valores en torno al 8% y 22% respectivamente.

Por lo que respecta a los valores de dureza obtenidos de las fases principales, la Tabla 54 recoge los valores de dureza de las 4 probetas referenciadas anteriormente. Las condiciones de ensayo (carga y tiempo) con los que se han realizado las medidas de microdureza para las diferentes bandas (corroída y no corroída) y fases (α , β y κ) han resultado ser de 10 g durante 5 s, o de 25 g durante 10 s.

Tabla 54. Valores de microdureza por fases obtenidos para las aleaciones NAB y MAB tras los tratamientos térmicos y ensayos de corrosión

Probeta	Fase	<u>Banda no corroída</u>	<u>Banda corroída</u>
NAB T1 SFW	α	196	185
	β	235	216
	κ	-	-
NAB T2 SSW	α	185	173
	β	209	183
	κ	-	-
MAB T2 SFW	α	228	180
	β	237	170
	κ_I	98	80
MAB T1 SSW	α	212	178
	β	226	187
	κ_I	170	108

Los valores mostrados en la tabla anterior indican que los valores de dureza son menores en la banda corroída. Este descenso en las microdurezas desde la banda no corroída hasta la corroída es más notable en la aleación MAB. En cuanto a la influencia del electrolito, es en agua de mar simulada SSW donde los valores de dureza son aún menores en comparación con los valores obtenidos en agua fresca simulada SFW. A la vista de los valores mostrados en la tabla, es importante destacar la imposibilidad de realizar indentaciones sobre las fases κ de las uniones soldadas con la aleación NAB con el microdurómetro utilizado, principalmente debido al tamaño de estas fases, que en algunos casos tienen un tamaño de muy pocas micras. Sin embargo, para las uniones soldadas con la aleación MAB, se han podido obtener valores de dureza de estas fases κ dado que el tamaño es superior y están además muy visibles y localizadas dentro de la fase α .

En los siguientes apartados se incluyen los detalles de la tipología de corrosión encontrada en cada una de las uniones soldadas, las similares correspondientes a NAB-

NAB y MAB-MAB, como las disimilares o híbridas NAB-MAB con los diferentes materiales de aporte definidos previamente.

4.6.3 Tipología de corrosión observada sobre uniones soldadas NAB-NAB

La observación de la tipología de corrosión observada sobre las probetas soldadas se realiza sobre parte de material que contiene una sección transversal de la soldadura. Para minimizar cualquier alteración superficial en la preparación de las probetas se utiliza un proceso de corte, encapsulado, pulido y ataque adecuado a las características del material. La Figura 174 muestra las probetas cortadas y encapsuladas.

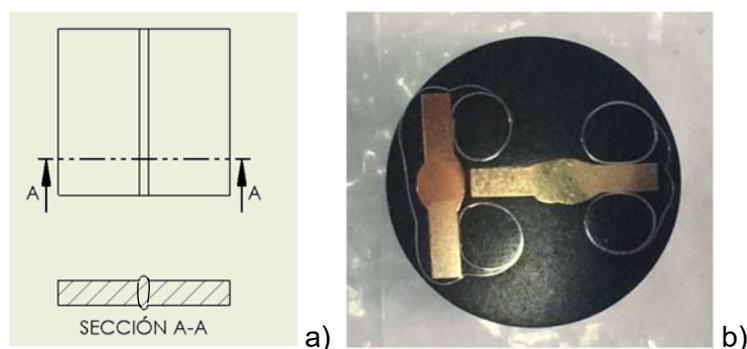


Figura 174. Vista del corte realizado (detalle a) y probetas cortada y encapsulada (b)

Por otra parte, el reactivo químico empleado para revelar la microestructura de las probetas fue el reactivo 1.

Las Figuras 175 y 176 incluyen las imágenes obtenidas al microscopio óptico sobre las probetas soldadas NAB-MAB con aporte ERCuNiAl tras someterlas a ensayos potencioestáticos (PS) en SFW y SSW respectivamente:

- polarizadas a $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua fresca simulada (SFW)
- polarizadas a $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y a $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada (SSW)

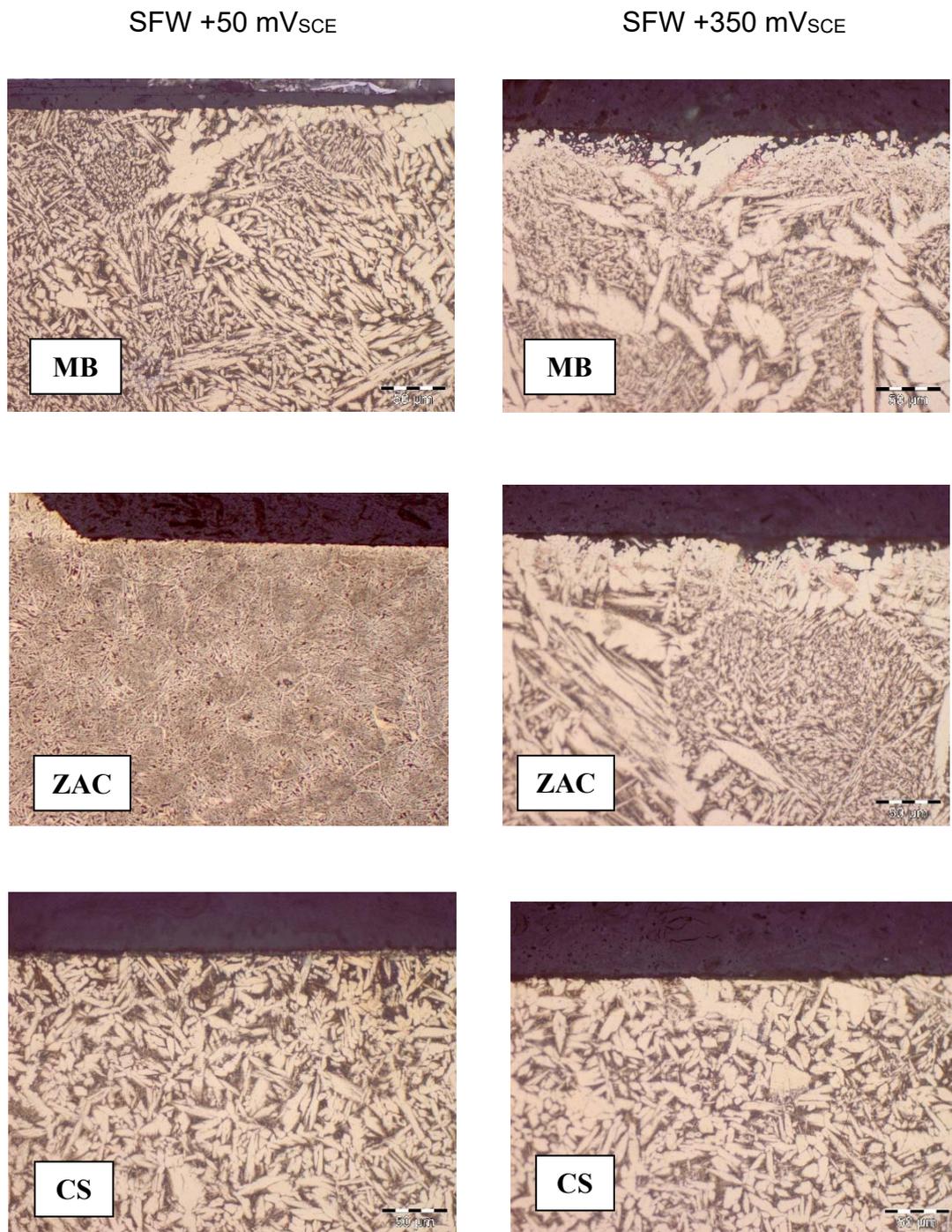


Figura 175. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SFW (x500)

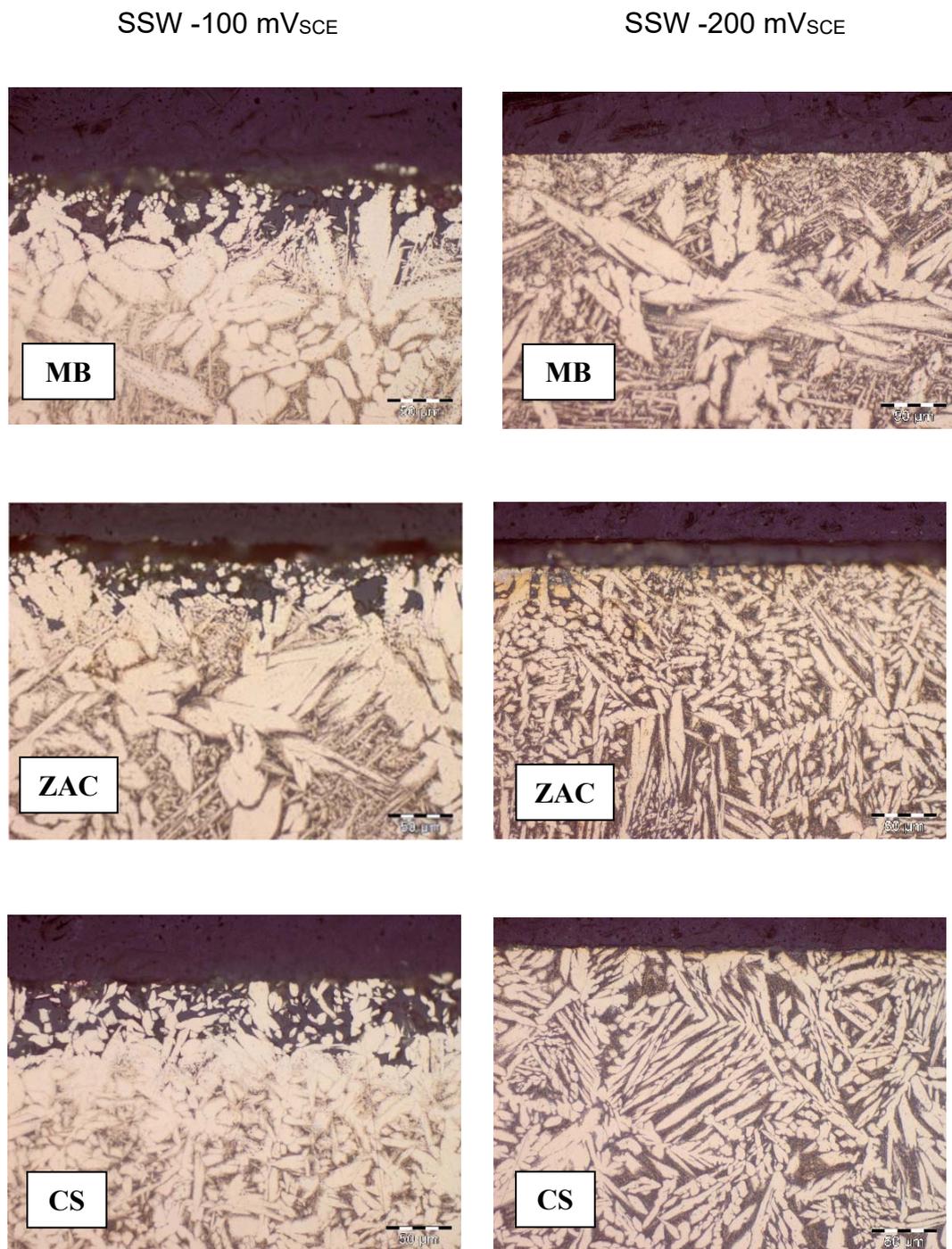


Figura 176. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SSW (x500)

Observando las imágenes obtenidas a potenciales de $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en fresca simulada, SFW, no se aparece ningún signo de corrosión superficial. Por su parte, al potencial más elevado de $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, se aprecia una corrosión notable tanto en el material base (MB), como en la zona afectada por el calor (ZAC), con una profundidad promedio muy localizada en determinadas zonas de la superficie de unas $20 \mu\text{m}$ y, observándose indicio de una desaluminización localizada sobre la fase β . No se aprecia corrosión sobre fase α , ni tampoco sobre las fases κ que permanecen intactas. La Figura 177 muestra en detalle el ataque sobre la ZAC de la probeta polarizada a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Se observa precipitación de cobre, denominado redepósito catódico, que parcialmente se transforma en óxido de cobre (Cu_2O) [79,95,179,221,225,226].

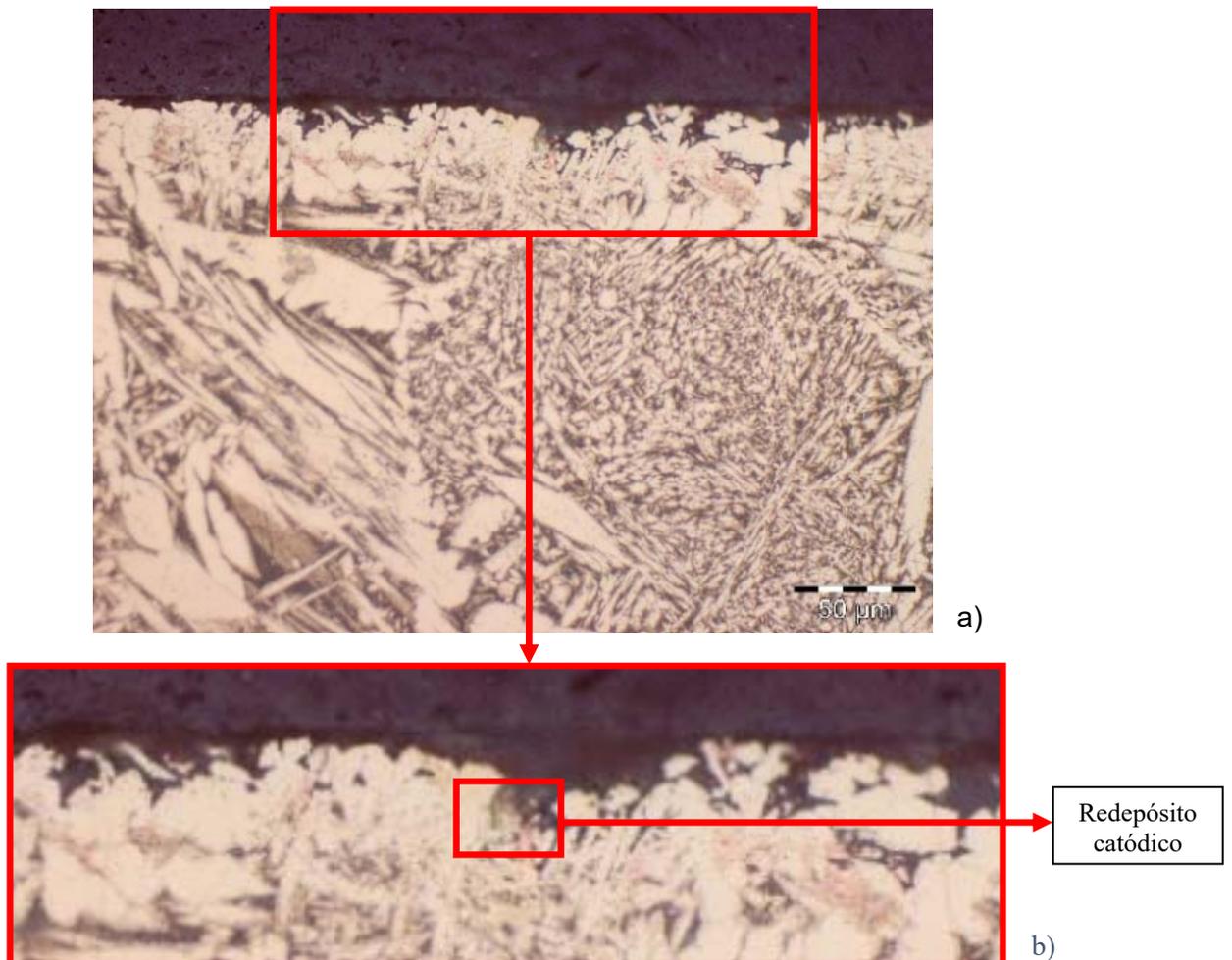


Figura 177. Microestructura de la probeta NAB-NAB tras ensayo PS polarizada a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en SFW (a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (b)

Observando las imágenes obtenidas a potenciales de $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada, SSW, donde encontramos un bajo nivel de corrosión, correspondiente a potenciales dentro del rango pasivo, no se distingue ningún tipo de corrosión aparente. Se observa una capa uniforme de productos de corrosión de unas $10 \mu\text{m}$ de espesor formada principalmente por óxidos de Cu y Al [227]. Se aprecia aglutinamiento de fase α (predominante) y, menor predominio de fase β en la zona del cordón de soldadura (CS). En la zona afectada por el calor (ZAC) y el material base (MAB), disminuye el aglutinamiento de fase α (predominante) y, por tanto, aumenta notablemente la proporción de fase β , por ese orden. Al potencial de $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ se aprecia claramente una corrosión selectiva sobre la fase β con una profundidad uniforme de $50 \mu\text{m}$ e inicio de desaluminización. No se aprecia corrosión sobre fase α . Se aprecia que las fases ricas en hierro, fases κ permanecen intactas. La Figura 178 muestra en detalle el ataque sobre el CS de la probeta polarizada a $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ [29,120,228,229].

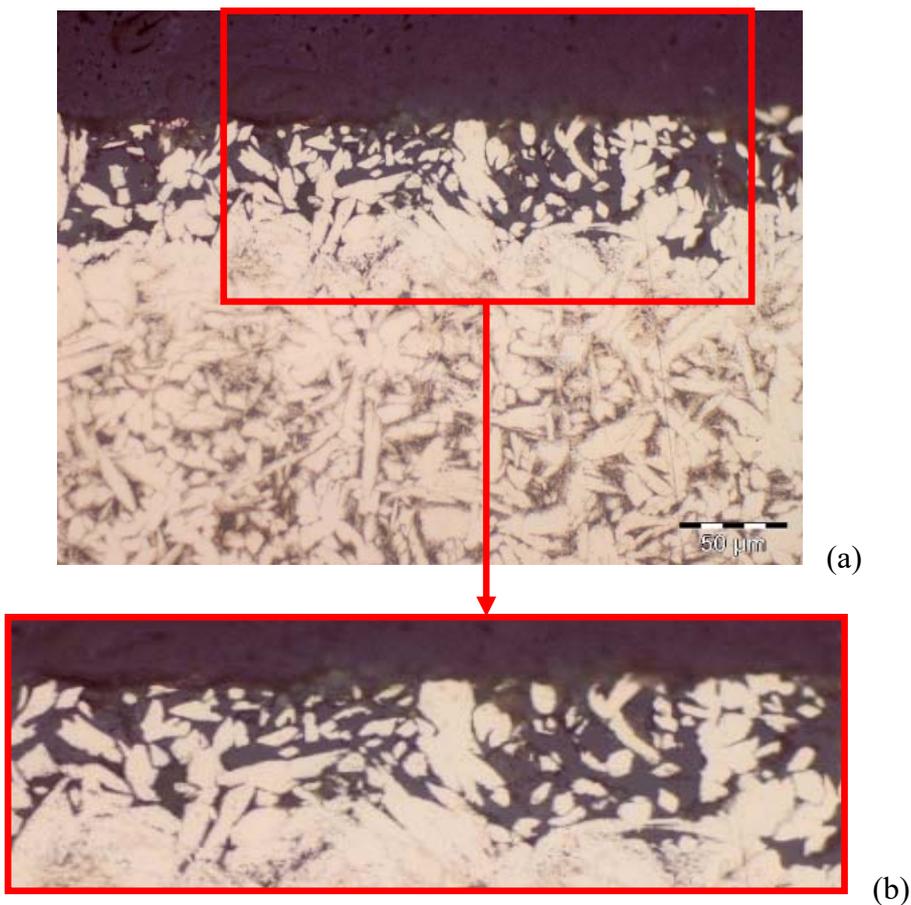


Figura 178. Microestructura de la probeta NAB-NAB tras ensayo PS polarizada a $-100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en SSW (a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (b)

La Figura 179 presenta los resultados obtenidos tras la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la unión soldada NAB-NAB, tras el ensayo PS en SFW. Los microanálisis han permitido identificar las presentes fases, incluidas en la Tabla 55.

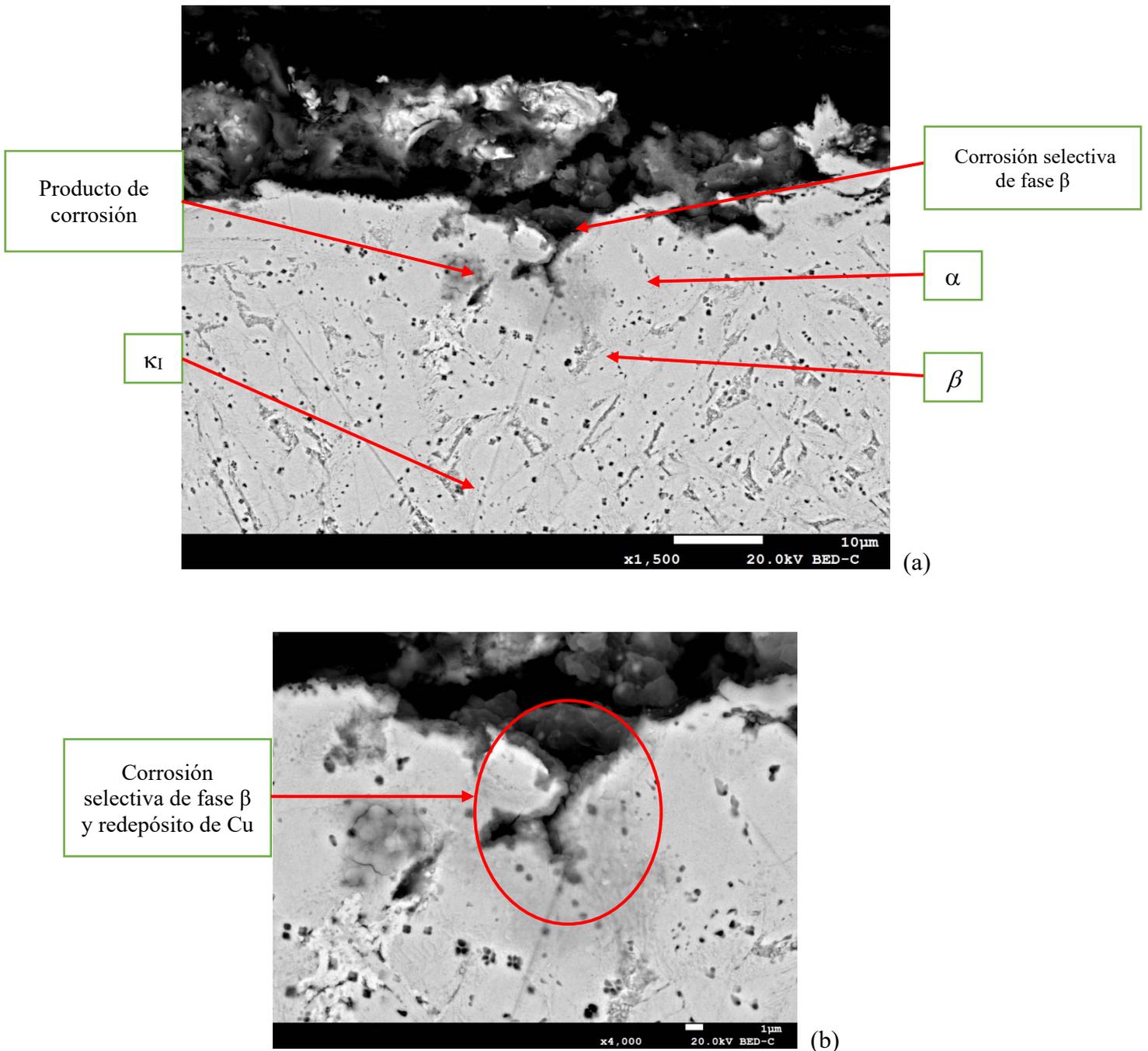


Figura 179. Microestructura de la ZAC de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SFW polarizada al potencial $+350\text{ mV}_{SCE}$ (a: $\times 1500$; b: $\times 4000$)

La Figura 180 muestra una imagen adicional de la ZAC de la unión NAB-NAB, tras el ensayo PS en SFW.

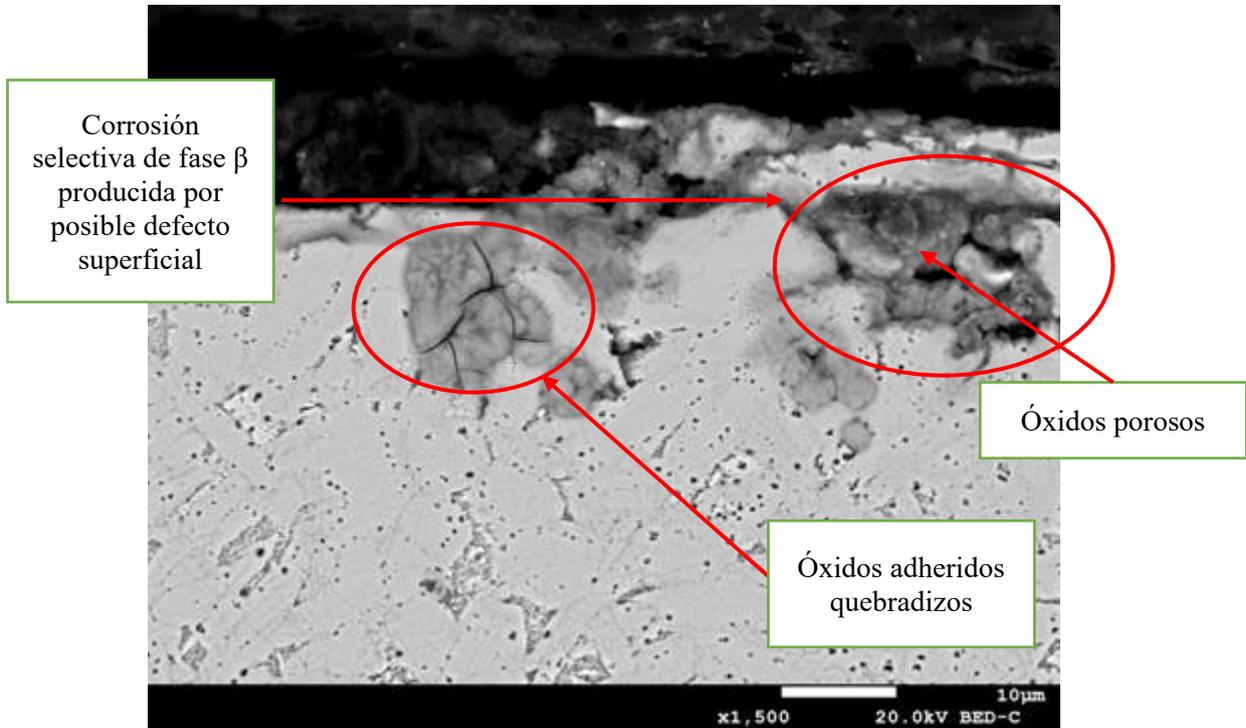


Figura 180. Microestructura de la ZAC de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SFW polarizada al potencial $+350\text{ mV}_{SCE}$ ($\times 1500$)

Tabla 55. Microanálisis de las fases presentes de la ZAC en la unión soldada NAB-NAB

Condición	Fase	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
Antes de ensayo PS	$\alpha / \alpha\text{-Wid.}$	83.74	2.98	8.05	2.76	1.00
	β	76.55	6.55	10.62	3.49	1.07
Después de ensayo PS	α_{remain}	73.20	3.60	7.70	4.50	1.10
	De-alloying β	82.40	1.55	0.30	0.20	

De la Figura 179 y tabla anterior, se aprecia, en primer lugar, el ataque selectivo sobre la fase β (*de-alloying* β) Es importante resaltar que se ha observado que este ataque

selectivo se inicia en la interfase alfa-beta, propagándose hacia la beta consumiéndola, en mayor o menor extensión, dependiendo de la zona observada y de las condiciones de ensayo. Esta fase se observa con una coloración más oscura en la Figura 179. La composición química de esta fase indica que el área que cubre es rica en Cu, mientras que el contenido en Al decrece significativamente, pasando de 10.62 a 0.30% tras el ensayo PS. La fase α no cambia ni en apariencia, ni en composición química. Por lo que respecto a la fase κ_1 continua inmersa dentro de la fase α . Los productos de corrosión que aparecen sobre la superficie son principalmente óxidos de cobre (Cu_2O) derivados del proceso posterior al redépósito catódico.

La Figura 180 presenta, de forma adicional, otra nueva imagen al SEM de la ZAC de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SFW. A la vista de esta imagen, es importante resaltar la importancia a la hora de cortar las probetas, incluso partes de la propia hélice que pueda ser reparada, por la posible rebaba que pueda generarse en la superficie, lo que propicia a que el propio reactivo químico pueda introducirse en el interior del material pudiéndolo dañar produciendo una notable corrosión como la que se muestra. Se aprecia nítidamente los productos de corrosión, óxidos porosos, atrapados entre partes metálicas de la probeta. Igualmente, se aprecian óxidos adheridos quebradizos que configuran una capa protectora

La Figura 181 presenta los resultados obtenidos tras la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la unión soldada NAB-NAB, tras el ensayo PS en SSW. Los microanálisis han permitido identificar las presentes fases, incluidas en la Tabla 56.

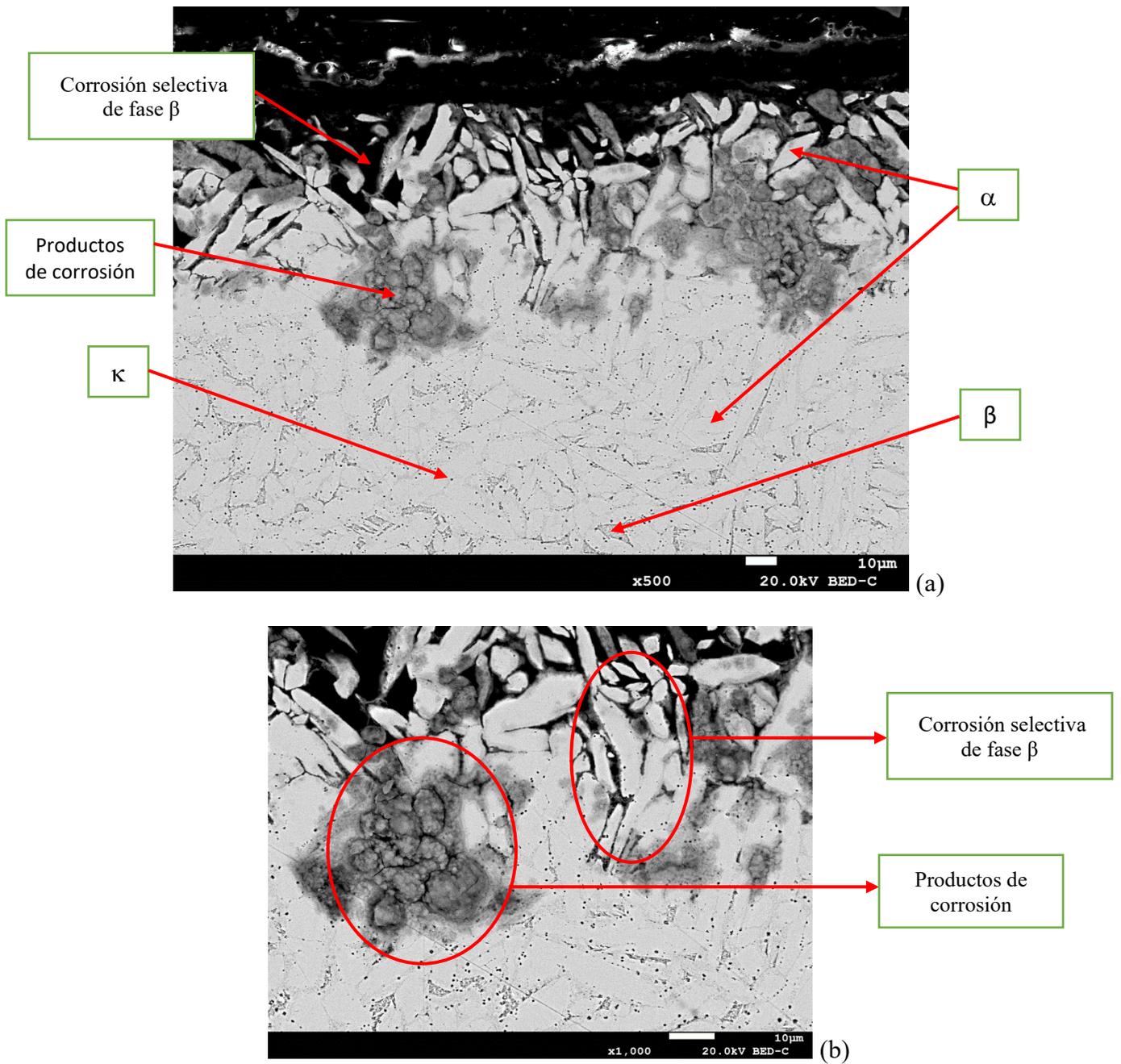


Figura 181. Microestructura del CS de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SSW (a: x500; b:x1000)

Tabla 56. Microanálisis de las fases presentes del CS en la unión soldada NAB-NAB

Condición	Fase	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
Antes de ensayo PS	α	84.35	2.94	7.37	3.29	1.19
	β	75.67	5.73	11.83		1.37
Después de ensayo PS	α_{remain}	80.30	3.80	8.10	4.3	1.02
	De-alloying β	81.90	2.15	0.90		

De la Figura 181a y tabla anterior, se aprecia, en primer lugar, corrosión selectiva sobre la fase β (*de-alloying* β) con una profundidad uniforme de 50 μm . El contenido en Al de esta fase decrece significativamente, pasando de 11.83 a 0.90% tras el ensayo PS. Igualmente se observa que en zonas donde la fase α se muestra con una configuración de dendritas a modo de agujas pequeñas con separación entre ellas de aproximadamente 1-2 μm , es allí donde los productos de corrosión tienden a desintegrarse, facilitando la corrosión en esa zona. Por el contrario, en zonas donde las dendritas que forman la fase α son más grandes y están en contacto, la capa resultante es porosa, por lo que los productos de corrosión no se desintegran tan rápidamente, actuando como una capa protectora.

A la vista de la Figura 181b, el tamaño de grano de α incluye en la tipología de corrosión, de tal forma que, tamaño de grano pequeño y de tipo equiaxial es más propenso a desarrollar corrosiones de tipo generalizadas, extendiéndose a lo largo de todo el material. Sin embargo, cuando los granos alfa son de tipo dendrítico, se ha observado un ataque selectivo muy acusado. Todo ello puede ser debido a un gran efecto de las energías interfaciales ente límites de grano tanto α - α como α - β , sin descartar las correspondientes con las fases intermetálicas y que condicionan la pérdida selectiva de aluminio de la fase beta.

La Figura 182, a modo de ejemplo, muestra la zona corroída sobre la zona de material base (MB).



Figura 182. Microestructura del MB de la unión soldada NAB-NAB tras el ensayo PS en SSW (x1.500)

Ensayos a corrosión en agua de mar simulada (SSW), provocan corrosión de la interfase α/κ_{III} , más en concreto, la fase κ_{III} queda libre, mientras la fase que permanece a su alrededor, la fase α , se corroe. Tal y como se incluye en estudios previos [20,195,198,227], además de la corrosión selectiva sobre la fase β , la fase α adyacente a la fase κ_{III} se disuelve parcialmente debido al carácter catódico de esta última, dejándola libre sin ningún tipo de corrosión.

En el apartado siguiente se detalla la tipología de corrosión observada sobre las uniones soldadas MAB-MAB con el uso del material de aporte ERCuMnNiAl.

4.6.4 Tipología de corrosión observada sobre uniones soldadas MAB-MAB

Las Figuras 183 y 184 muestran los detalles de la corrosión superficial sobre las probetas soldadas MAB-MAB, con aporte ERCuMnNiAl tras someterlas a ensayos potencioestáticos (PS) en SFW y SSW respectivamente:

- polarizadas a $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua fresca simulada (SFW)
- polarizadas a $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y a $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada (SSW)

Por otra parte, para revelar la microestructura de las probetas soldadas MAB-MAB se usó la combinación de ambos reactivos, en primer lugar, el reactivo 1, seguido del

reactivo 2. El uso de los dos reactivos reveló con mayor claridad la microestructura que únicamente con el uso del reactivo 2.

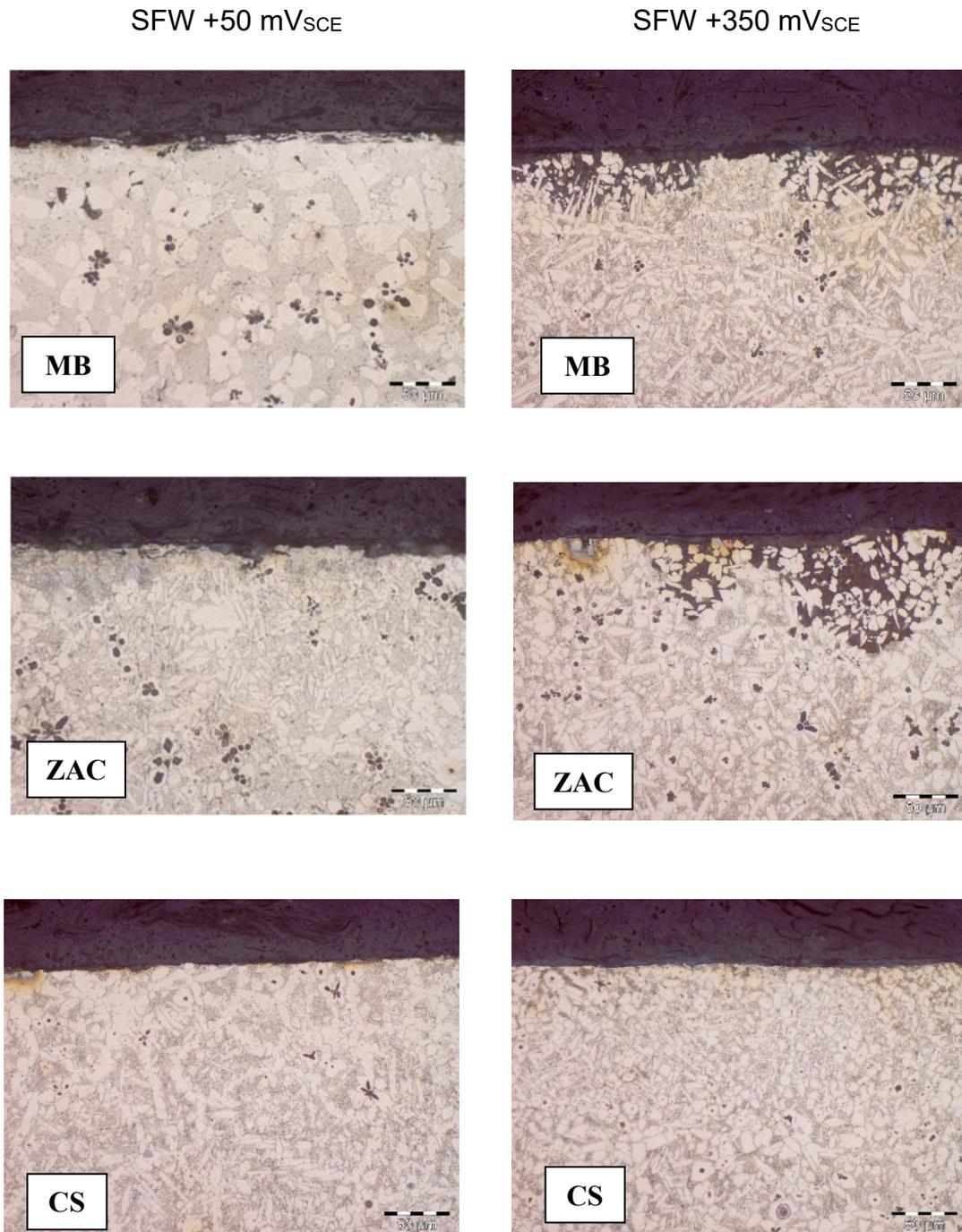


Figura 183. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada MAB-MAB tras el ensayo PS en SFW (x500)

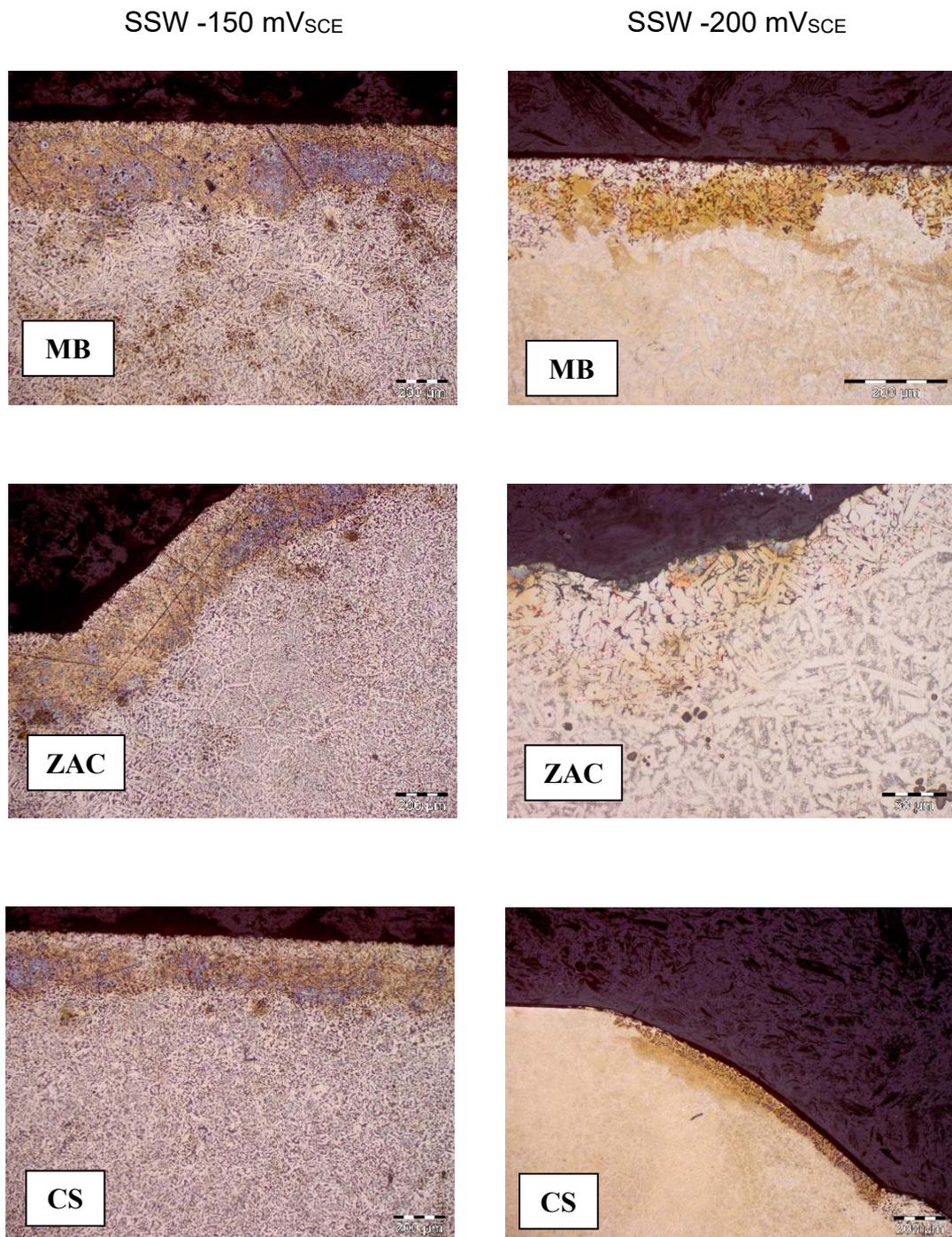


Figura 184. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada MAB-MAB tras el ensayo PS en SSW (x100)

Observando las imágenes obtenidas a potenciales de $+50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en fresca simulada, SFW, no se aparece ningún signo de corrosión. Por su parte, al potencial más elevado de $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, se aprecia una corrosión localizada y selectiva sobre la fase β , tanto en la zona del material base (MB) como en la zona afectada por el calor (ZAC). No se aprecia corrosión en el cordón de soldadura (CS). En cuanto al resto de fases presentes, la fase α no se ve afectada, al igual que las fases κ que aparecen inmersas dentro de la fase α . La Figura 185 muestra en detalle el ataque sobre la ZAC de la probeta polarizada a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

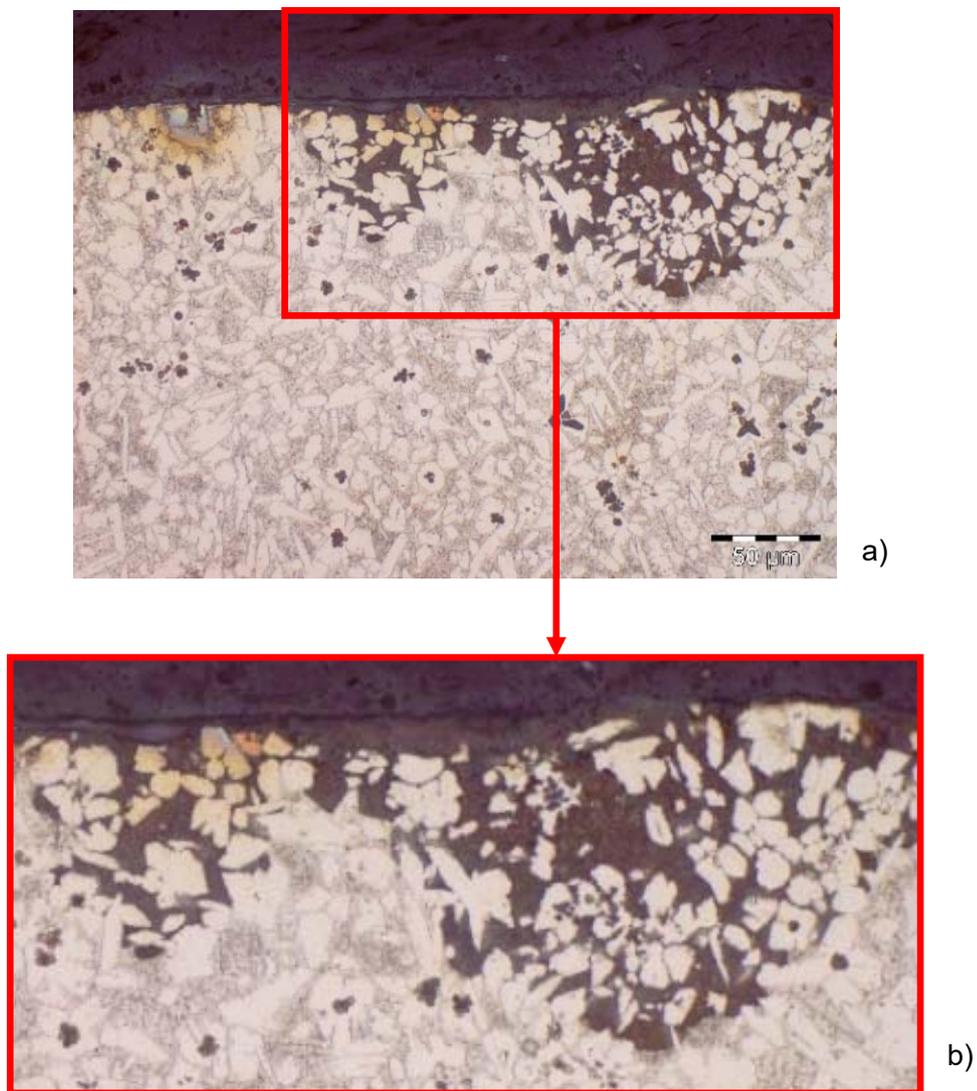


Figura 185. Microestructuras de la probeta MAB-MAB (ZAC) tras ensayo PS polarizada a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en SFW (detalle a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (detalle b)

Observando las imágenes obtenidas a potenciales de $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada, SSW, puede verse, especialmente al potencial más bajo de los dos que se incluyen, la aparición de una capa de corrosión con un espesor uniforme promedio de unas $200 \mu\text{m}$ en las tres zonas de las uniones soldadas MAB-MAB. Se aprecia igualmente como la fase β es la que más se corroe, transformándose en cobre que parte del mismo se oxida formando óxido de cobre, Cu_2O , dando pie a una desaluminización uniforme en la superficie. La fase α permanece intacta en la zona corroída, mientras que las fases κ , en este caso, aparecen atacadas. La Figura 186 muestra en detalle el ataque sobre el CS de la probeta polarizada a $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

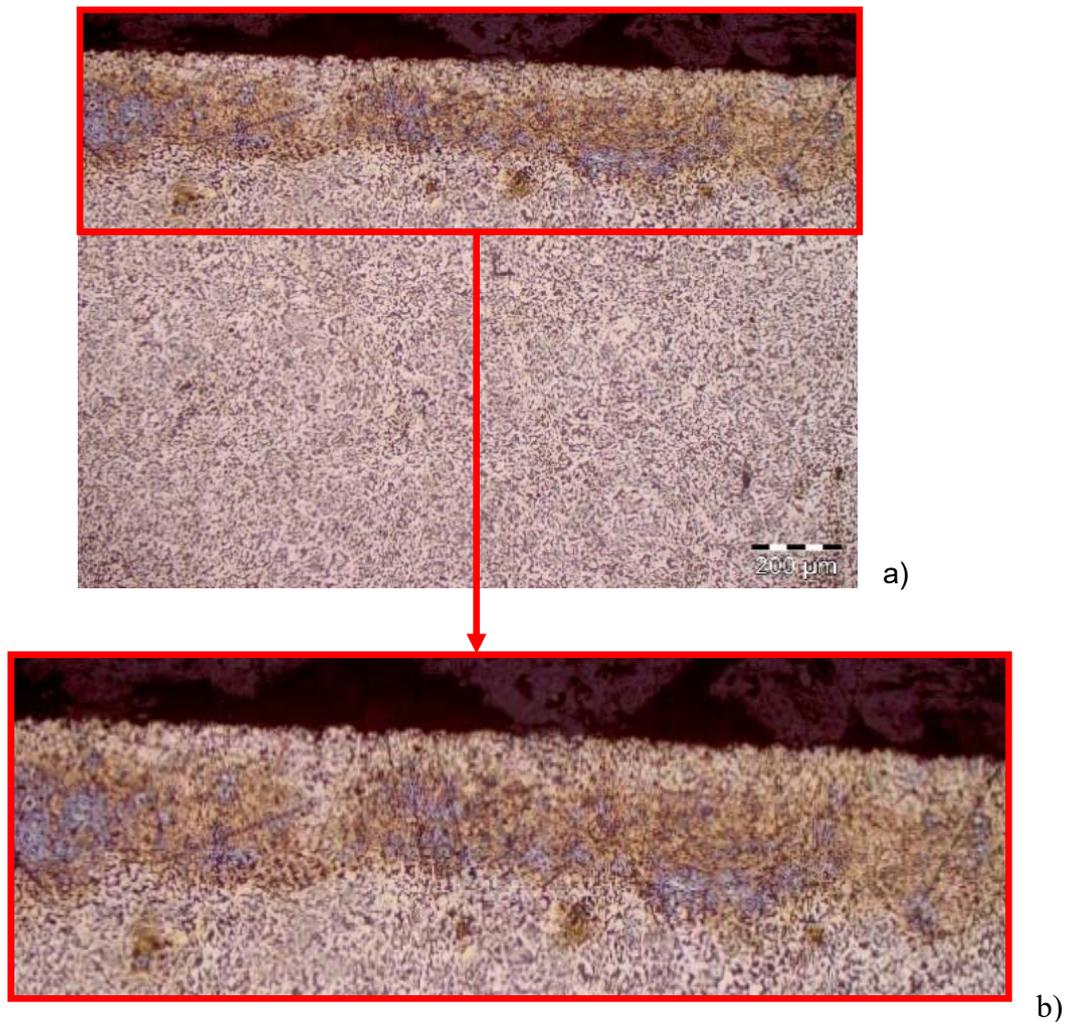


Figura 186. Microestructuras de la probeta MAB-MAB tras ensayo PS polarizada a $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en SSW (detalle a) (x500). Detalle de corrosión selectiva de la fase β (detalle b)

La Figura 187 presenta los resultados obtenidos tras la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la unión soldada MAB-MAB tras el ensayo PS en SFW. Los microanálisis han permitido identificar las presentes fases, incluidas en la Tabla 57.

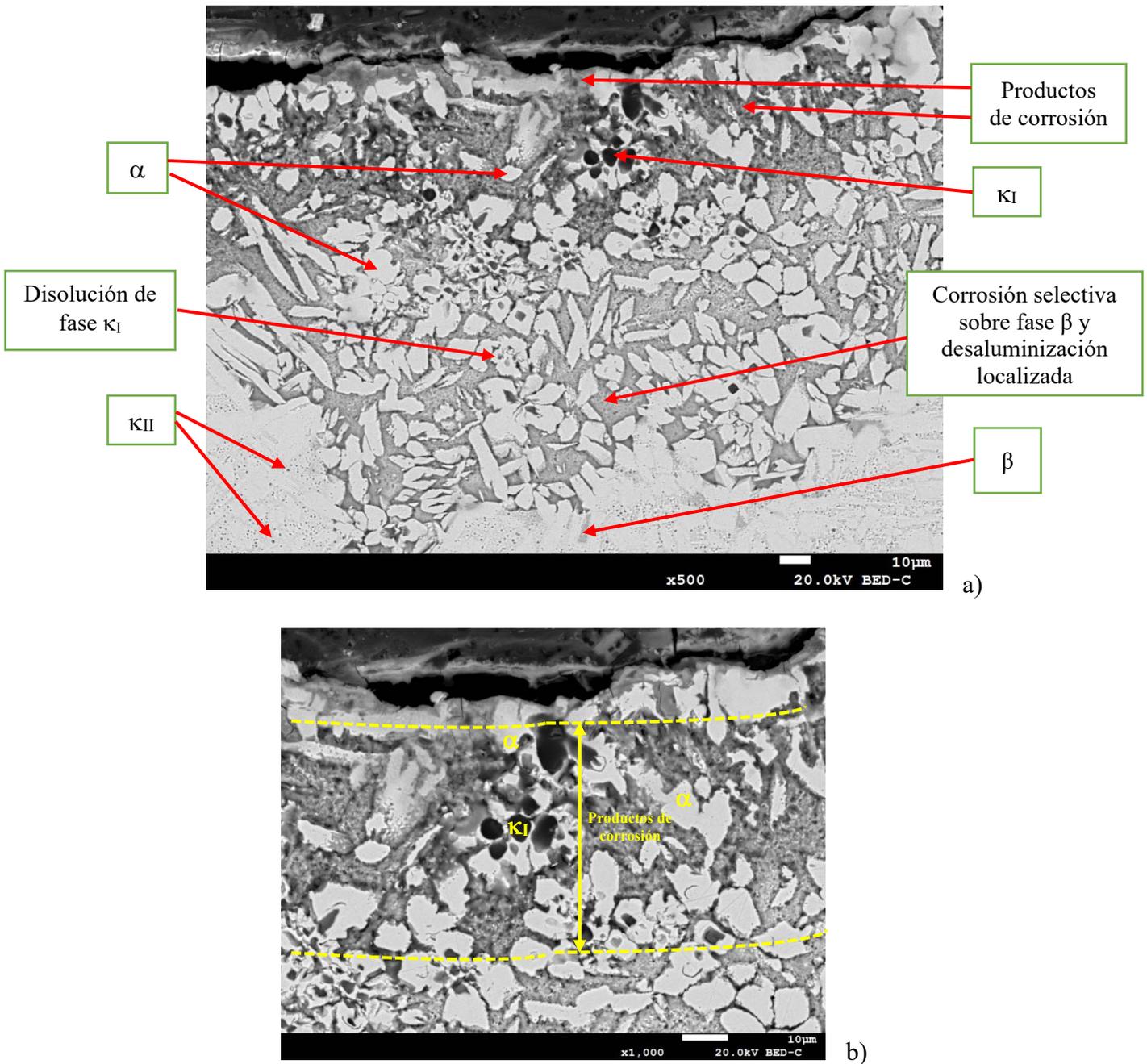


Figura 187. Microestructura de la ZAC de la unión soldada MAB-MAB tras el ensayo PS en SFW (a: x500; b: x1000)

Tabla 57. Microanálisis de las fases presentes de la ZAC en la unión soldada MAB-MAB

Condición	Fase	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Zn
Antes de ensayo PS	α	76.00	1.80	5.60	2.70	11.60	2.30
	β	69.80	3.40	8.70	3.00	13.10	2.00
	κ_I	16.50	2.10	6.10	58.20	17.10	
Después de ensayo PS	α_{remain}	71.60	3.40	8.90	3.50	9.50	
	De-alloying β	83.60	0.85	1.00	0.60	2.50	
	$\kappa_I \text{ remain}$	12.50	0.86	4.38	57.79	21.85	

De la Figura 187a y tabla anterior, se aprecia, en primer lugar, el ataque selectivo sobre la fase β y una notable desaluminización localizada. Esta fase aparece con una coloración más oscura en la imagen. La composición química de esta fase indica que el área que cubre es rica en Cu, con un 83.60% en peso, mientras que el contenido en Al y Mn decrecen significativamente, pasando de 8.70 s 1.00%, y de 13.10 a 2.50% respectivamente. La fase α no cambia ni en apariencia, ni en composición, manteniendo el porcentaje de sus elementos químicos. Por lo que respecto a la fase κ_I , ésta continua inmersa dentro de la fase α y con tendencia a disolverse dejando oquedades vacías o semivacías. Los productos de corrosión que aparecen sobre la superficie son principalmente óxidos de cobre (Cu_2O). El detalle b de esta misma figura, muestra la notable franja uniforme de productos de corrosión de alrededor de 40 μm de espesor representada con líneas punteadas en color amarillo.

No pudo llevarse a cabo un estudio en SEM de la probeta MAB-MAB sometida al ensayo PS en SSW, debido a la porosidad de la misma, lo que imposibilitó el poder conseguir un vacío correcto, y poder así proceder a la toma de imágenes. No obstante, tal y como se ha podido observar en MO, a priori, todas las fases, tanto la fase α , como la fase β y las fases κ , son atacadas provocando una corrosión uniforme y de profundidad constante. Se aprecia de igual manera una desaluminización uniforme en la superficie, con una disminución notable de la fase β , en tanto en cuanto el Al que lo conforma desaparece de forma selectiva, que debido al contenido alto en Al y Mn y menor contenido en Cu de la fase β , se forman celdas microgalvánicas a lo largo del borde entre las fases α y β . Como la fase β tiene una estructura reticular, la desaluminización

se propaga rápidamente, deteriorando la superficie metálica y provocando una importante corrosión, corroborando estudios previos [20,136].

La Figura 188 presenta los resultados obtenidos tras la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la unión híbrida NAB-MAB tras el ensayo PS en SSW. Los microanálisis han permitido identificar las presentes fases, incluidas en la Tabla 58.

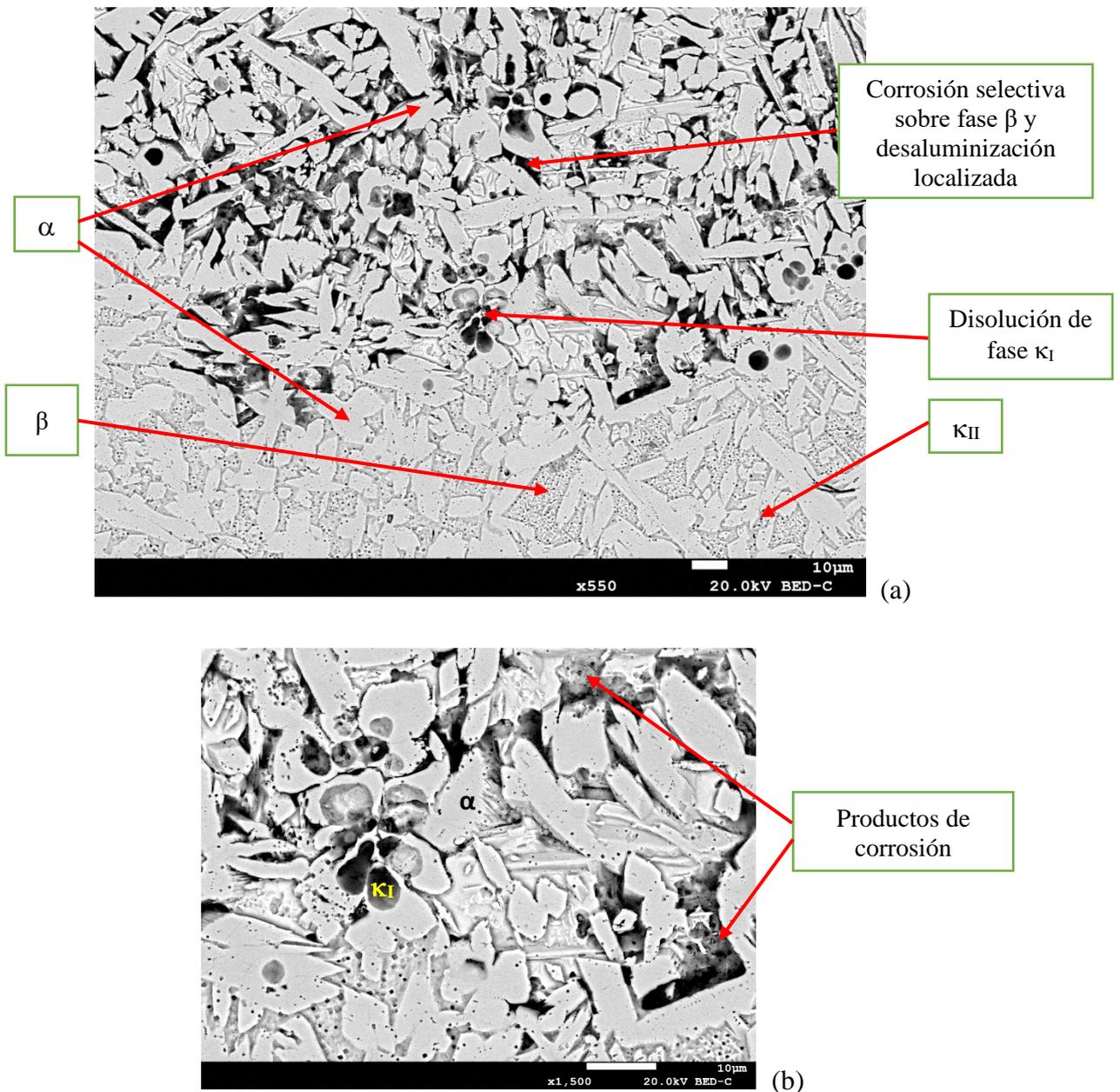


Figura 188. Microestructura del MB (MAB) de la unión soldada NAB-MAB tras el ensayo PS en SSW (a: x550; b: x1500)

Tabla 58. Microanálisis de las fases presentes de la ZAC en la unión soldada MAB-MAB

Condición	Fase	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Zn
Antes de ensayo PS	α	73.00	1.80	5.90	3.50	11.90	2.30
	β	69.80	3.40	8.70	3.00	13.10	2.00
	κ_I	16.50	2.10	6.10	58.20	17.10	
Después de ensayo PS	α_{remain}	74.40	1.70	5.60	2.60	11.50	
	De-alloying β	83.60	0.85	1.00	0.60	2.50	
	κ_I	74.40	2.40	4.40	2.20	7.50	

El análisis al SEM de la probeta NAB-MAB tras el ensayo PS en SSW permitió evaluar, en primer lugar, el grado de corrosión que experimenta la probeta en este electrolito, al igual que conocer el estado de las principales fases tras el ensayo. De la Figura 188b anterior, puede observarse la bondad que tiene el SEM de proporcionar información relevante en cuanto al grado de corrosión de las principales fases. En primer lugar, puede verse cómo la fase α permanece intacta, cuando a priori, tras el análisis al MO, se intuía que estaba atacada. En segundo lugar, la fase β exhibe una importante corrosión selectiva con una desaluminización uniforme en toda la superficie. Finalmente, la fase κ_I tiende a disolverse. La Tabla 58 muestra las variaciones en composición química de las principales fases, destacando la reducción en Fe, pasando de 58.20 a 2.20 % y, el aumento en Cu de la fase κ_I .

En el apartado siguiente se detalla la tipología de corrosión observada sobre las uniones soldadas disimilares o híbridas NAB-MAB con el uso de diferentes materiales de aporte, ERCuNiAl y ERCuMnNiAl.

4.6.5. Tipología de corrosión observada sobre uniones soldadas híbridas NAB-MAB

Las Figuras 189 y 190 muestran la tipología de corrosión sobre las uniones híbridas NAB-MAB, utilizando el aporte ERCuNiAl tras someterlas a ensayos potencioestáticos (PS) en SFW y SSW respectivamente:

- polarizadas a +350 mV_{SCE} en agua fresca simulada (SFW)
- polarizadas a -150 mV_{SCE} en agua de mar simulada (SSW)

Por otra parte, para revelar la microestructura de las probetas se utilizaron ambos reactivos, el reactivo 1 y el reactivo 2.

SFW +350 mV_{SCE}

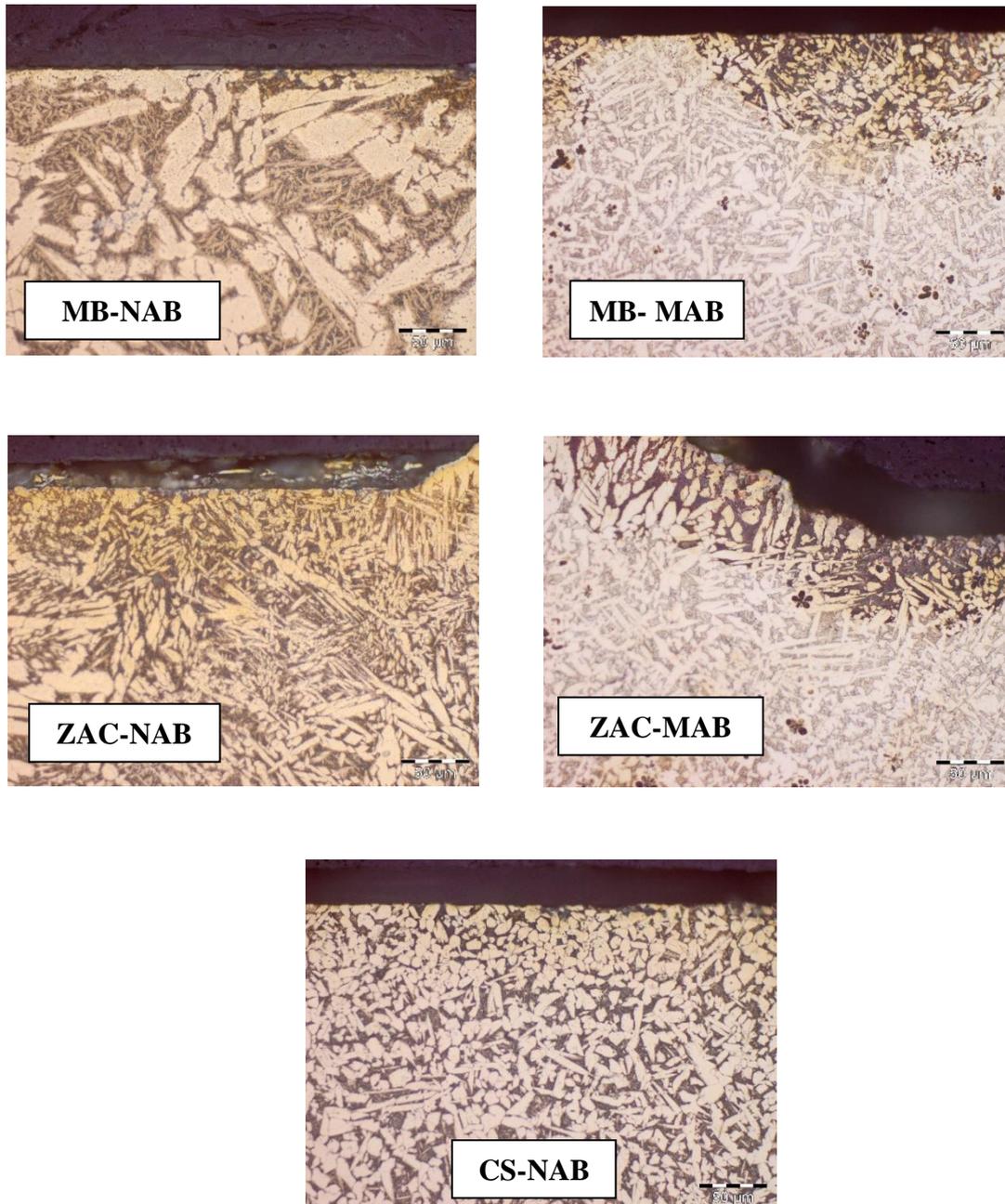


Figura 189. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuNiAl, tras el ensayo PS en SFW (x500)

SSW -150 mV_{SCE}

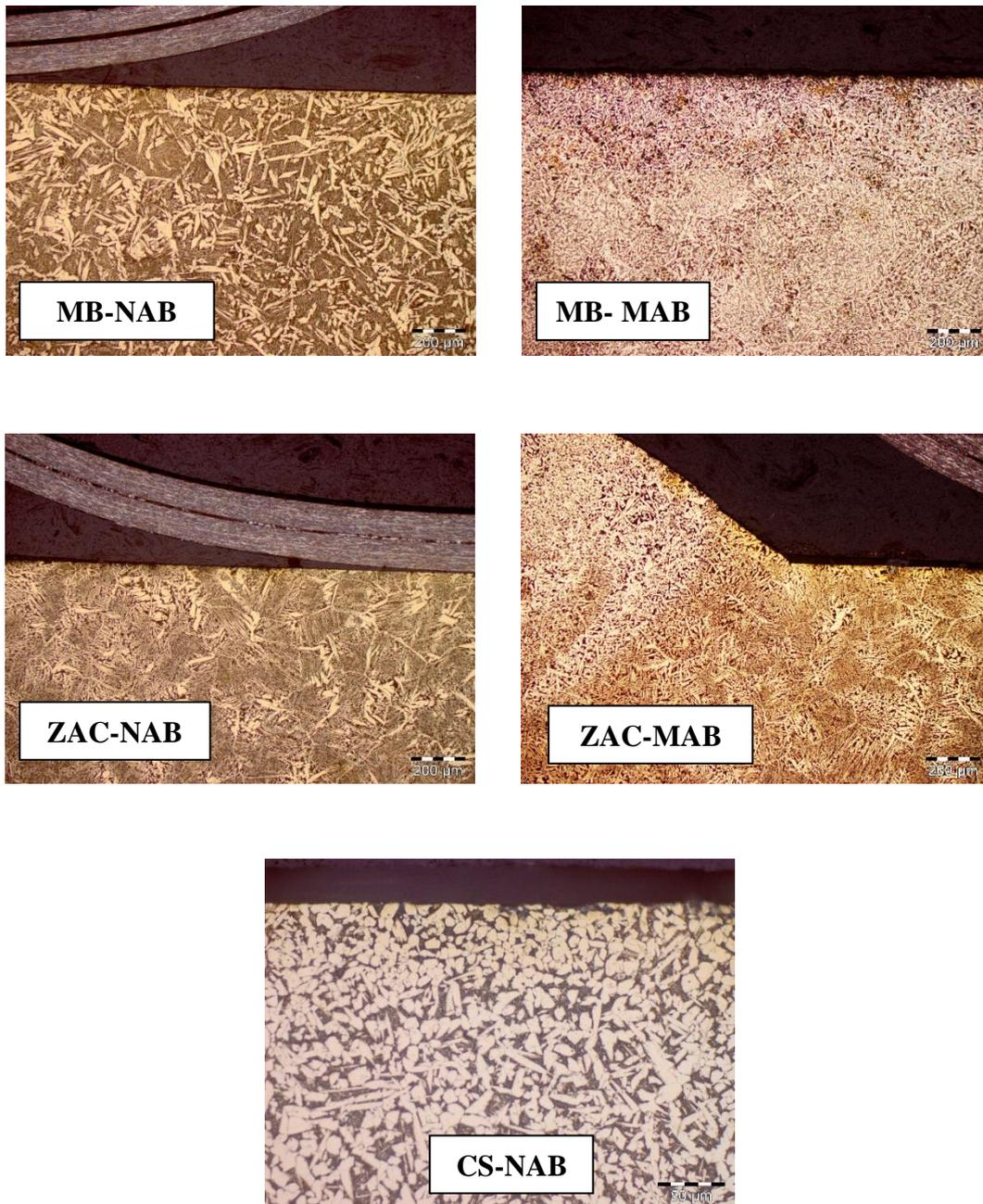


Figura 190. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuNiAl, tras el ensayo PS en SSW (x100)

Observando la Figura 189, a potenciales de +350 mV_{SCE} en agua fresca simulada, SFW, se aprecia una corrosión localizada y selectiva sobre la fase β , con un espesor de más

de 20 μm , tanto en la zona del material base (MB) como en la zona afectada por el calor (ZAC) en lo que respecta al material MAB. No se aprecia corrosión en el cordón de soldadura (CS) correspondiente al aporte ERCuNiAl. En cuanto al resto de fases presentes, la fase α no se ve afectada, mientras las fases κ no aparecen cercanas a la zona de la superficie de corrosión. La Figura 191 muestra, a modo de ejemplo, la macrografía de esta probeta híbrida NAB-MAB, con aporte ERCuNiAl tras el ensayo de corrosión PS en SFW polarizada a +50 mV_{SCE} . Se elige en concreto esta probeta por ser la que más información aporta sobre el estado superficial, identificándose claramente la diferencia y aspecto de cada zona identificativa de la unión soldada.

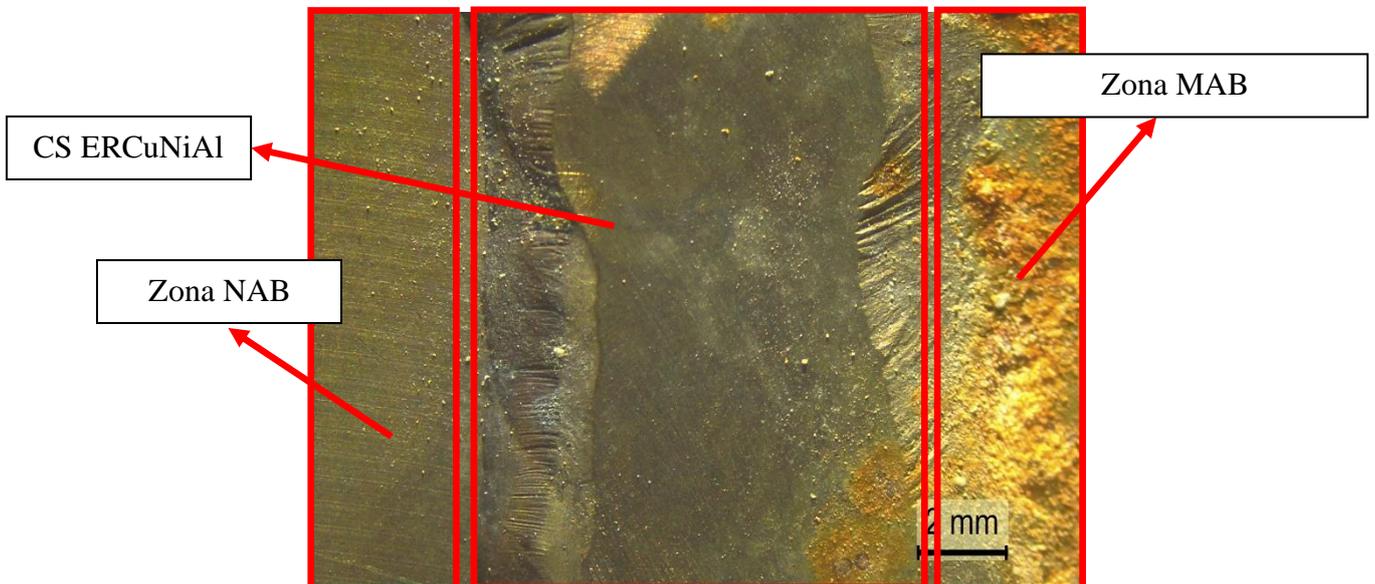


Figura 191. Macrografía de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuNiAl, tras el ensayo PS en SFW (x100) polarizada al potencial +50 mV_{SCE}

De la figura anterior, puede apreciarse la distinta coloración de cada zona, identificada como zona NAB que corresponde a la parte del material NAB y material de aporte ERCuNiAl y la zona MAB correspondiente a la parte del material MAB. En la zona MAB el color anaranjado-rojizo proviene de la precipitación del cobre con una corrosión selectiva sobre la fase β . Los depósitos de color blanco en ambas zonas pueden corresponder a los sulfatos y carbonatos procedentes del electrolito SFW como se verá en el bloque 4.7.

Observando la Figura 190, a potenciales de $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en de mar simulada, SSW, se aprecia una corrosión selectiva sobre la fase β , con un espesor uniforme de más de $200 \mu\text{m}$, en la zona del material MAB. No se aprecia corrosión, ni en la zona del material NAB, ni tampoco sobre el cordón de soldadura (CS) correspondiente al aporte ERCuNiAl. En cuanto al resto de fases presentes, la fase α no se ve afectada, mientras las fases κ si aparecen atacadas en la zona corroída. La Figura 192 muestra, a modo de ejemplo, la macrografía de esta probeta híbrida NAB-MAB, con aporte ERCuNiAl tras el ensayo de corrosión PS en SSW polarizada a $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. De igual manera que en el caso anterior, se elige esta probeta por mostrar claramente la diferencia del estado superficial de las zonas identificativas de la unión soldada.

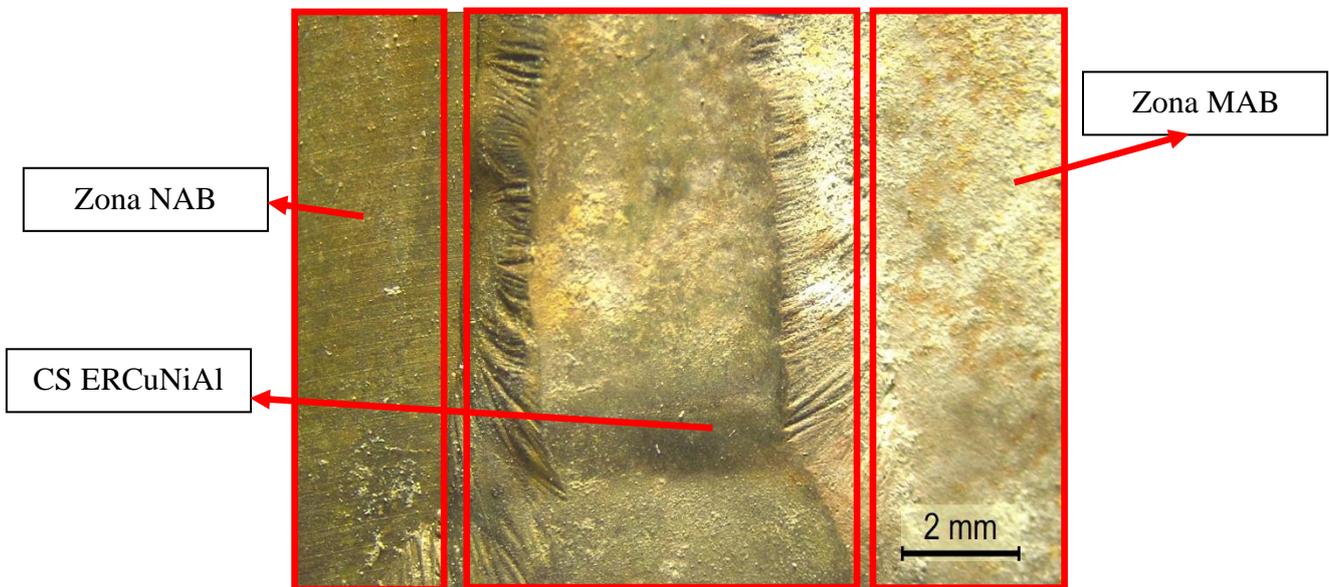


Figura 192. Macrografía de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuNiAl, tras el ensayo PS en SSW ($\times 100$) polarizada al potencial $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$

De la figura anterior, puede apreciarse una región corroída notable en la zona del material MAB con una coloración anaranjada-rojiza correspondiente a la precipitación del cobre en la parte superior. La región de la zona NAB no experimenta deterioro por lo que no aparenta ningún ataque. El cordón de soldadura (CS) que proviene del aporte ERCuNiAl muestra signos de ataque, pero en su mayor parte muestra una superficie similar a la del material NAB.

Las Figuras 193 y 194 muestran la tipología de corrosión sobre las uniones híbridas NAB-MAB, con aporte ER CuMnNiAl tras someterlas a ensayos potencioestáticos (PS) en SFW y SSW respectivamente:

- polarizadas a $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua fresca simulada (SFW)
- polarizadas a $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada (SSW)

SFW +350 mV_{SCE}

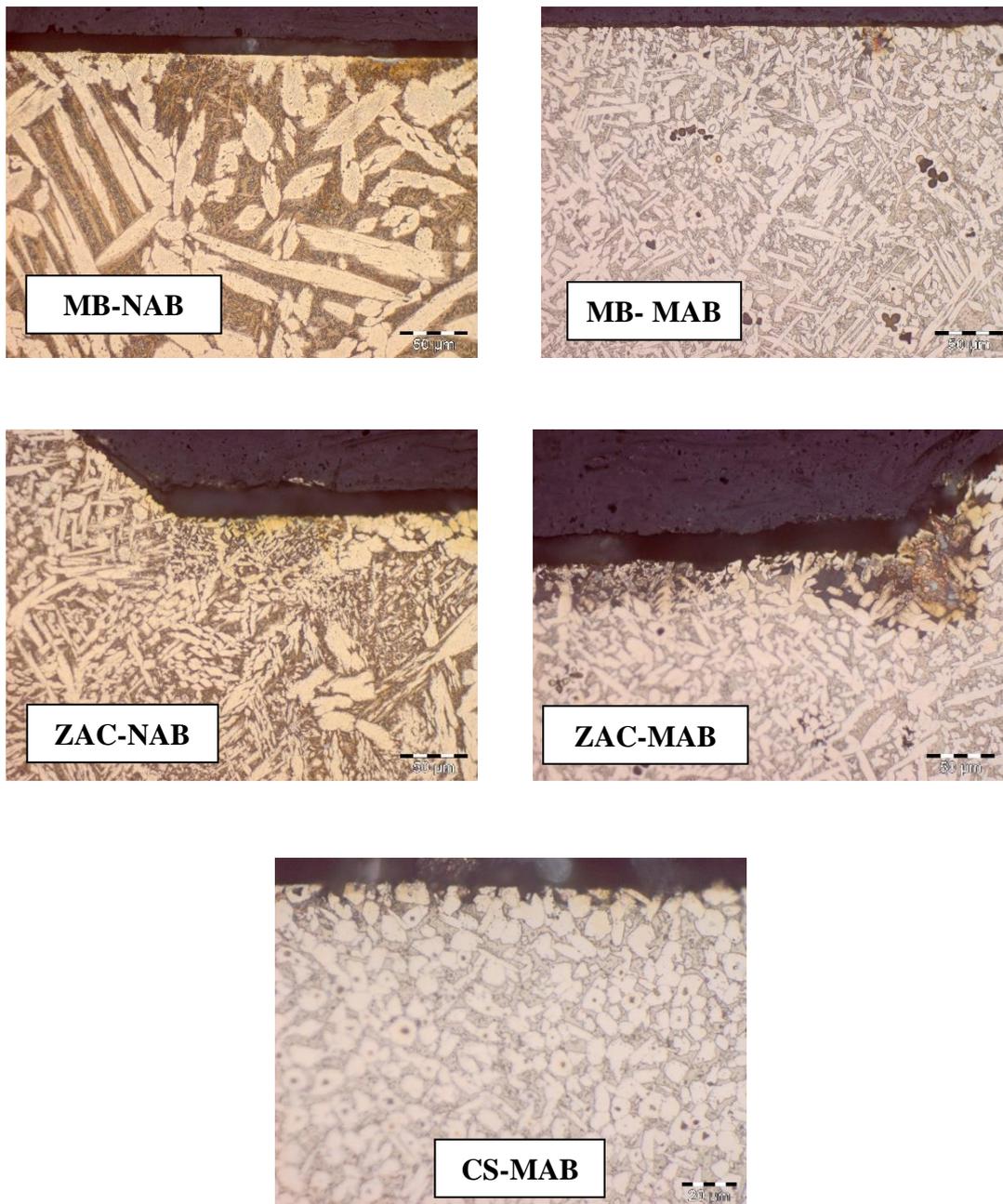


Figura 193. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo PS en SFW (x500)

SSW -150 mV_{SCE}

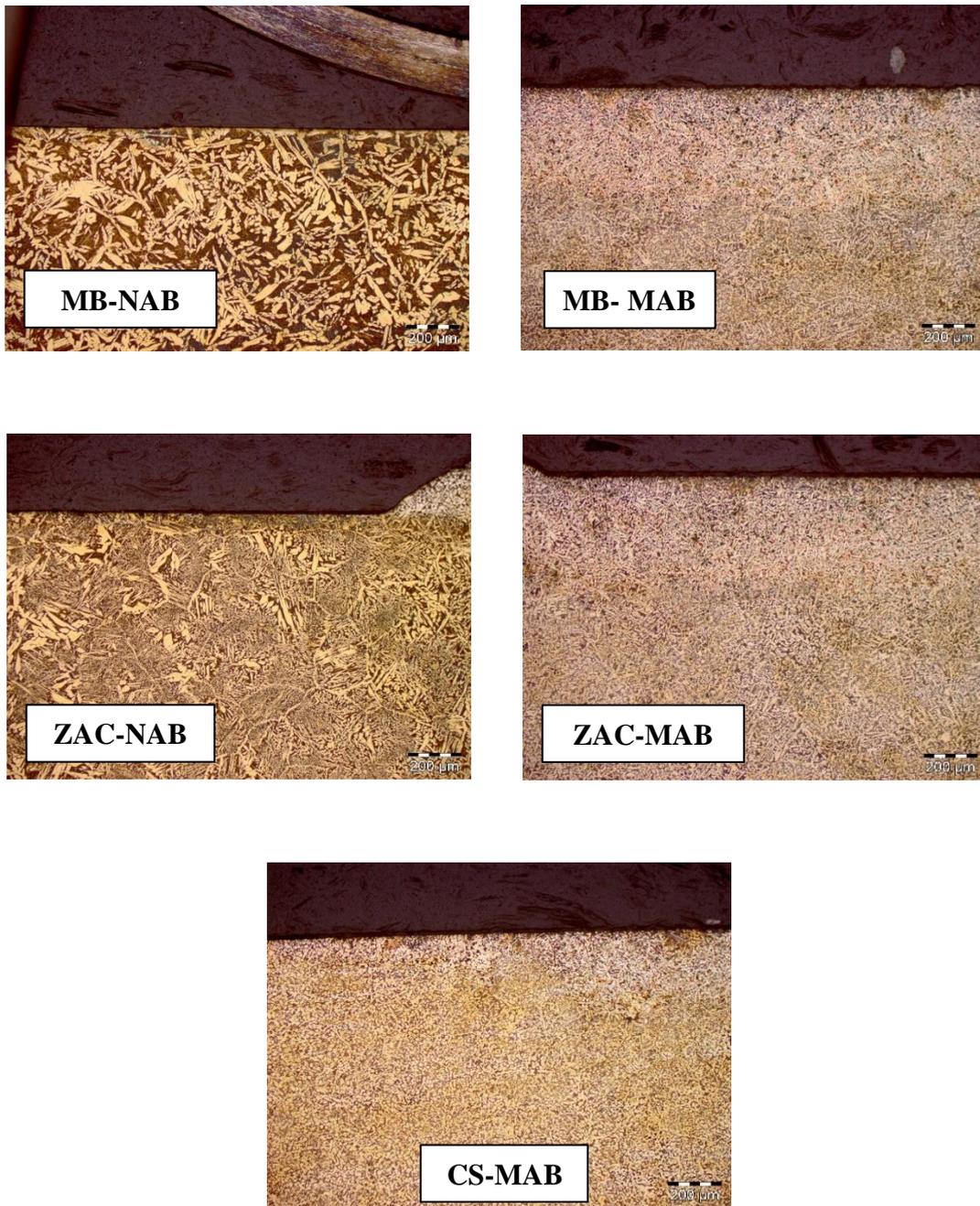


Figura 194. Microestructuras MB, ZAC y CS de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo PS en SSW (x100)

Observando la Figura 193, a potenciales de +350 mV_{SCE} en agua fresca simulada, SFW, se aprecia, sobre la región correspondiente al material MAB una corrosión localizada y

selectiva sobre la fase β , en torno a 10-20 μm de espesor, tanto en la zona en la zona afectada por el calor (ZAC), como en el cordón de soldadura (CS). Igualmente se intuye que la zona del material base (MB) queda afectado igualmente.

Analizando la Figura 194 a potenciales de $-150\text{ mV}_{\text{SCE}}$ en agua de mar simulada, SSW, se aprecia una corrosión selectiva sobre la fase β , con un espesor uniforme en torno a 200 μm , en la zona del material MAB. No se aprecia corrosión, ni en la zona del material NAB, pero sí se observa sobre el cordón de soldadura (CS) correspondiente al aporte ERCuMnNiAl. En cuanto al resto de fases presentes, la fase α no se ve afectada, mientras las fases κ si aparecen atacadas en la zona corroída. La Figura 195 muestra, a modo de ejemplo, la macrografía de esta probeta híbrida NAB-MAB, con aporte ERCuMnNiAl tras el ensayo de corrosión PS en SFW polarizada a $+350\text{ mV}_{\text{SCE}}$.

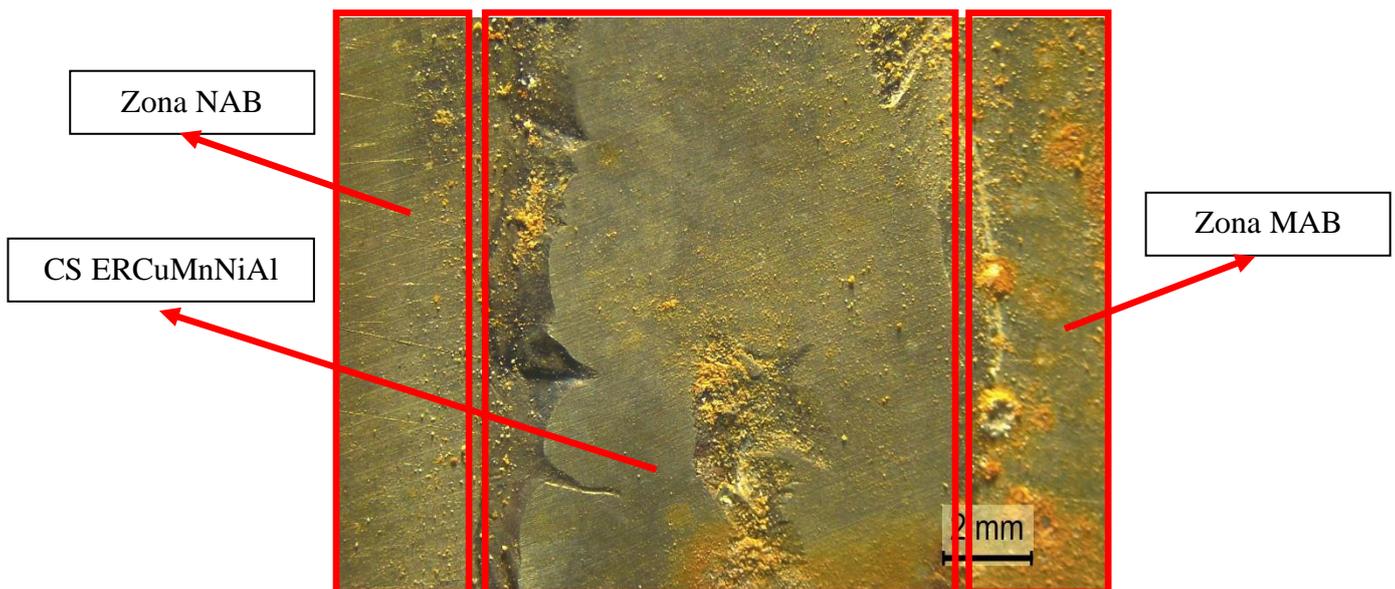


Figura 195. Macrografía de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo PS en SFW (x100) polarizada al potencial $+350\text{ mV}_{\text{SCE}}$

De la figura anterior, puede apreciarse una región corroída notable en la zona del cordón de soldadura (CS), proporcionado por al aporte ERCuMnNiAl y en la zona del material base (MB) correspondiente al material MAB con una coloración anaranjada-rojiza que pudiera estar relacionado con la precipitación del cobre. Por su parte, la zona

correspondiente al material NAB no sufre ningún deterioro, sinónimo de que esta zona no está atacada.

La Figura 196 muestra una macrografía de esta probeta híbrida NAB-MAB, con aporte ERCuMnNiAl tras el ensayo de corrosión PS en SSW y polarizada a -150 mV_{SCE} .

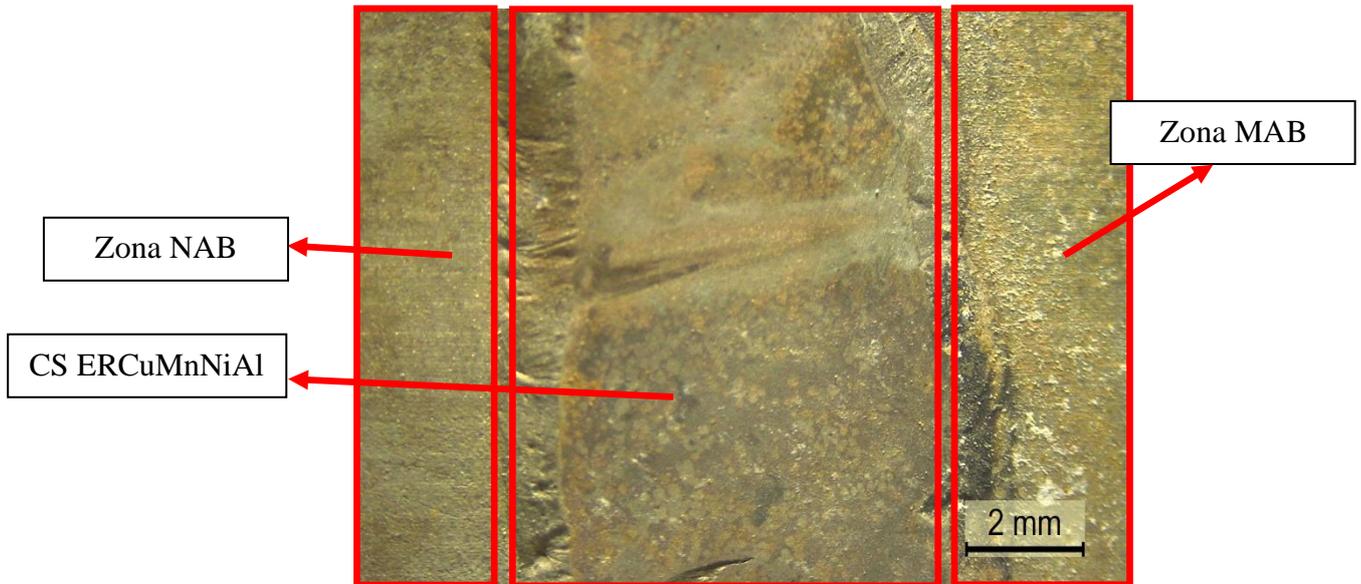


Figura 196. Macrografía de la unión soldada NAB-MAB, aporte ERCuMnNiAl, tras el ensayo PS en SSW (x100) polarizada al potencial -150 mV_{SCE}

De la figura anterior, puede apreciarse como la zona de material NAB no experimenta un deterioro superficial ni un aparente ataque. Sin embargo, el cordón de soldadura (CS) y, en especial, en la zona de material MAB muestra cierto deterioro que indica que estas dos zonas si están atacadas. Puede afirmarse, por lo tanto, que el cordón de soldadura ERCuMnNiAl aporta su correspondiente tasa a la corrosión total de la probeta soldada NAB-MAB.

Las macrografías de todas las probetas soldadas, tanto las similares como las disimilares o híbridas, y sometidas a ensayos de corrosión a los potenciales de polarización seleccionadas, en ambos electrolitos, se incluyen en la sección de Anexos.

La Tabla 59 recoge a modo de resumen los tipos de corrosión encontrados en las probetas soldadas NAB-NAB y MAB-MAB tras los ensayos PS en SFW y SSW.

Tabla 59. Tipología de ataque producida tras el fenómeno de corrosión la unión soldada NAB-NAB estudiado en dos medios de ensayo, SFW y SSW

NAB-NAB ERCuNiAl	SFW	Tipo de corrosión		
		+50 mV_{SCE}		
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva
		X		
		+350 mV_{SCE}		
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva
			X	
	SSW	Tipo de corrosión		
		-100 mV_{SCE}		
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva
			X	
-200 mV_{SCE}				
Sin corrosión apreciable		Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
X				
MAB-MAB ERCuMnNiAl	SFW	Tipo de corrosión		
		+50 mV_{SCE}		
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva
		X		
		+350 mV_{SCE}		
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva
			X	
	SSW	Tipo de corrosión		
		-150 mV_{SCE}		
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva
		X		
-200 mV_{SCE}				
Sin corrosión apreciable		Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
	X			

De la tabla anterior, se deducen las mismas tipologías de corrosión que son igualmente idénticas a las que se han obtenido de las probetas tratadas térmicamente. Las dos tipologías de corrosión observadas están catalogadas como corrosión uniforme o generalizada y corrosión selectiva [33]. Existe evidencia y correlación de la tipología de corrosión observada de los tratamientos termicos T1 y T2, incluido también en este caso el material de partida AR, y la tipología que ahora se obtienen tras el proceso de soldadura.

La Tabla 60 recoge a modo de resumen los tipos de corrosión encontrados en las probetas soldadas híbridas NAB-MAB, utilizando los dos tipos de materiales de aporte (ERCuNiAl y ERcUMnNiAl) tras los ensayos PS en SFW y SSW.

Tabla 60. Tipología de ataque producida tras el fenómeno de corrosión la unión soldada NAB-MAB (aportes ERcuNiAl y ERcUMnNiAl) estudiado en dos medios de ensayo, SFW y SSW

NAB-MAB ERCuNiAl	SFW	Tipo de corrosión		
		+350 mV_{SCE}		
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva
			X	
	SSW	Tipo de corrosión		
		-150 mV_{SCE}		
Sin corrosión apreciable		Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
		X		
NAB-MAB ERCuMnNiAl	SFW	Tipo de corrosión		
		+350 mV_{SCE}		
		Sin corrosión apreciable	Corrosión uniforme	Corrosión selectiva
			X	
	SSW	Tipo de corrosión		
		-150 mV_{SCE}		
Sin corrosión apreciable		Corrosión uniforme	Corrosión selectiva	
		X		

De la tabla anterior, se deducen que la tipología de corrosión predominante observada corresponde a una corrosión uniforme y selectiva sobre la fase β en los ensayos de corrosión realizados en SSW y una corrosión selectiva localizada en los ensayos realizados en SFW.

Por lo que respecta a las microdurezas encontradas en las probetas de ambas aleaciones tras las soldaduras y los ensayos de corrosión potencioestáticos realizados, se han realizado medidas sobre las probetas que más corrosión han desarrollado, tomando como referencia los potenciales de polarización más altos en los dos electrolitos utilizados.

La Tabla 61 recoge los valores de dureza obtenidos, tanto valores generales como valores de dureza de las principales fases encontradas. Las condiciones de ensayo (carga y tiempo) con los que se han realizado las medidas de microdureza para las diferentes bandas (corroída y no corroída) y fases (α , β y κ) han resultado ser de 10 g durante 5 s, o de 25 g durante 10 s. Además, he han realizado medidas de dureza general aplicando cargas de 1 kg durante 15 s.

Tabla 61. Valores de dureza general obtenidos para las aleaciones NAB y MAB tras las soldaduras y ensayos de corrosión realizados

Electrolito	Potencial de corrosión	Material/Zona	Fase	BANDA NO CORROÍDA	BANDA CORROÍDA
				Dureza (HV)	Dureza (HV)
Agua fresca simulada (SFW)	+350 mV _{SCE}	MB NAB	α	164	159
			β	203	193
			κ	-	-
			Dureza general	194	190
		MB MAB	α	268	96
			β	219	164
			κ _i	103	76
			Dureza general	213	180
		ZAC NAB	α	191	187
			β	203	193
			κ	-	-
			Dureza general	208	203
		ZAC MAB	α	237	130
			β	164	136
			κ _i	197	92
			Dureza general	203	150
		ERCuNiAl	α	193	143
			β	210	136
			κ	248	201
			Dureza general	192	181
		ERCuMnNiAl	α	207	63
			β	199	80
			κ _i	123	105
			Dureza general	205	189
Agua de mar simulada (SSW)	-100 / -150 mV _{SCE}	MB NAB	α	123	95
			β	156	50
			κ	-	-
			Dureza general	206	115
		MB MAB	α	171	143
			β	191	112
			κ _i	44	61
			Dureza general	204	72
		ZAC NAB	α	150	118
			β	164	68
			κ	-	-
			Dureza general	208	181
		ZAC MAB	α	218	97
			β	182	106
			κ _i	139	37
			Dureza general	206	67
		ERCuNiAl	α	177	109
			β	173	50
			κ	-	-
			Dureza general	184	141
		ERCuMnNiAl	α	214	69
			β	201	160
			κ _i	187	115
			Dureza general	203	160

Para la obtención de los valores de dureza que se representan en la Tabla 10, se han seleccionado aquellas probetas que más corrosión experimentan, tanto para las uniones similares NAB-NAB y MAB-MAB, como para las híbridas NAB-MAB, tomando como referencia diferentes potenciales de polarización. Igualmente, se han tomado como referencia ambos electrolitos, SFW y SFW.

Analizando los valores de microdurezas de la tabla anterior, pueden sacarse varias conclusiones: la primera de ellas es que la dureza es menor en la banda corroída que en la banda no corroída, con valores promedios que van desde 187 HV5 hasta 125 HV5 respectivamente; la segunda es que el descenso de la dureza entre dichas bandas es más acusado para la aleación MAB que para la aleación NAB, con un factor 2 de diferencia en los valores obtenidos; la tercera, el descenso de dureza entre la banda corroída y la no corroída es más acusado en el electrolito es agua de mar simulada (SSW) que en el caso de agua fresca simulada (SFW), con un factor de diferencia cercano a 4 entre ambos; por último, en cuanto a las fases que más diferencia de valores de dureza experimentan, los valores de las fases κ_1 de las uniones soldadas con la aleación MAB, especialmente en la zona ZAC, sufren un descenso importante de dureza desde la banda no corroída a la banda corroída, con valores incluso inferiores a 100 HV5. A la vista de los valores mostrados en la tabla anterior, es importante destacar la imposibilidad de realizar indentaciones sobre las fases κ de las uniones soldadas con la aleación NAB con el microdurómetro utilizado, principalmente debido al tamaño de estas fases, que en algunos casos tienen un tamaño de muy pocas micras. Sin embargo, para las uniones soldadas con la aleación MAB, se han podido obtener valores de dureza de estas fases κ_1 dado que el tamaño es superior y están además muy visibles y localizadas dentro de la fase α .

El siguiente apartado incluye un resumen de los principales resultados obtenidos a lo largo de todo el capítulo 4.6.

4.6.6 Resumen de la tipología de corrosión observada

De los análisis de microscopia óptica llevada a cabo sobre los cortes transversales realizados a las probetas NAB y MAB tratadas térmicamente y sometidas a ensayos de corrosión potencioestáticos en ambos electrolitos, se ha observado una corrosión selectiva sobre la fase β en el caso de la probeta de NAB que ha sido sometida a un proceso de temple (T1) ensayada en agua fresca simulada (SFW). También se ha observado redepósito catódico de cobre sobre esta misma probeta. En el resto de las probetas y, en el mismo electrolito, no se han apreciado signos de corrosión. Se ha observado una corrosión generalizada en aquella probeta a la que se ha sometido a un tratamiento térmico de temple y revenido (T2) ensayada en agua de mar simulada (SSW). En el resto de las probetas y, en el mismo electrolito, no se ha apreciado corrosión.

En el caso del material MAB, se ha observado una corrosión selectiva y desaluminización localizada sobre la fase β en aquella probeta que ha sido sometida a un proceso de temple y revenido (T2) y ensayada en agua fresca simulada (SFW). El resto de las probetas muestran signos de ataque, pero no tan apreciables. Sin embargo, considerando el material MAB ensayado en agua de mar simulada (SSW), se ha observado una corrosión selectiva con una profundidad uniforme a lo largo de toda su superficie, en aquella muestra que ha sido sometida a un proceso de temple (T1). En el resto de las probetas no se ha apreciado corrosión.

En cuanto a las fases más atacadas y que muestran un signo claro de corrosión, es la fase β la que más deterioro sufre, debido principalmente a que el engrosamiento de esta fase provoca un peor comportamiento a corrosión. La fase α , por lo general, no sufre ataque y, por lo que respecta a las fases κ , éstas se ven afectadas tras los ensayos de corrosión únicamente en agua de mar simulada (SSW) en el caso del material MAB. Las fases κ del material NAB no sufren ningún tipo de corrosión tras los tratamientos térmicos empleados en ninguno de los dos electrolitos.

Las probetas tratadas térmicamente y ensayadas bajo corrosión muestran diferente coloración superficial, tal y como se detallan en la sección 4.4 anterior. En el caso de las probetas NAB ensayadas en agua fresca simulada (SFW), muestran colores verdosos-

azulados procedentes de los carbonatos de Cu, derivados de la reacción del material con el electrolito. La coloración marrón oscura y negra, provienen de óxido de cobre, Cu_2O . Este mismo material, tras los ensayos en agua de mar simulada (SSW), muestra distintas coloraciones derivadas de la complejidad composicional del electrolito y de las reacciones con los diferentes elementos del material. Se observa igualmente coloraciones más oscuras que provienen de óxidos de Cu, apreciándose igualmente productos de corrosión de Fe de coloración marrón-anaranjado. Las probetas MAB ensayadas en agua fresca simulada (SFW), muestran una coloración clara procedentes de sulfatos de Cu y Fe. La coloración rojiza-anaranjada proviene de la precipitación del Cu en forma de óxido de Cu. En agua de mar simulada (SSW), la coloración clara proviene de oxiclорuros de Cu y de sulfatos de Ca, ambos provenientes del contacto del material con el propio electrolito. La coloración anaranjada que también se observa procede de la precipitación del Cu en forma de óxido de Cu. Comparando las coloraciones del material MAB en ambos electrolitos, SFW y SSW, se puede apreciar capas más densas y compactas en SFW

De los análisis de microscopia óptica llevada a cabo sobre los cortes transversales realizados a todas las uniones soldadas similares NAB-NAB y MAB-MAB, se deducen que las dos tipologías de corrosión observadas están catalogadas como corrosión uniforme o generalizada y corrosión selectiva. En algunos casos, por ejemplo, en los ensayos realizados en agua de mar simulada, SSW, la tipología de corrosión observada corresponde a una corrosión selectiva con una profundidad constante en toda la superficie del material. Por su parte, en agua fresca simulada, SFW, a potenciales elevados, la tipología de corrosión observada corresponde a una corrosión selectiva y localizada selectiva.

De los análisis de microscopia óptica llevada a cabo sobre los cortes transversales realizados a todas las uniones soldadas disimilares o híbridas NAB-MAB, la tipología de corrosión observada proviene de la corrosión del material MAB. Los aportes ERNiAl y ERCuMnNiAl que configuran el cordón de soldadura juegan un papel diferente el uno del otro. Tal y como se ha demostrado en el capítulo 4.5, el material MAB es el que se impone sobre la unión NAB-MAB contribuyendo únicamente este material a la corrosión total de cada una de las probetas híbridas ensayadas, que no es más que la suma de la

tasa de corrosión proporcionada por el material base (MB), la zona afectada por el calor (ZAC) y el cordón de soldadura (CS), especialmente en agua de mar simulada SSW.

En cuanto a las fases más atacadas y que muestran un signo claro de corrosión, tras los análisis de microscopía electrónica, es la fase β la que más deterioro sufre, debido principalmente a la variación en proporción tras los procesos de soldadura, donde el engrosamiento de esta fase provoca un peor comportamiento a corrosión desarrollándose además una importante desaluminización uniforme en la superficie. La fase α , por lo general, no sufre ataque y, por lo que respecta a las fases κ , éstas se ven afectadas tras los ensayos de corrosión únicamente en agua de mar simulada, SSW.

Las coloraciones observadas en las macrografías obtenidas de las probeta soldadas y corroídas, que se incluyen en la sección 4.5 anterior, muestran principalmente la precipitación del cobre que parcialmente se transforma en óxido de cobre (Cu_2O), identificándose con un color oscuro en las uniones NAB-NAB y, con un color rojizo-naranja, en las uniones MAB-MAB e híbridas NAB-MAB, ensayadas tanto en agua fresca simulada (SFW), como en agua de mar simulada (SSW). Al igual que en las probetas tratadas térmicamente, se pueden observar distintas coloraciones claras de distintos sulfatos, carbonatos y oxiclорuros, procedentes, todos ellos, del contacto de los materiales con los distintos electrolitos.

Por último, es preciso mencionar que los resultados obtenidos mediante MO proporcionan una información muy ilustrativa y suficiente para relevar el estado del material a nivel microestructural tras los ensayos PS, lo que permite su análisis. No obstante, la observación mediante el empleo del SEM es muy valiosa para evaluar los detalles de las zonas por donde se iniciaron los ataques de corrosión localizados y selectivos y su propagación; asimismo, los análisis por EDX ofrecen ese detalle tan valioso de la composición química de las principales fases de las aleaciones objeto de estudio, ya que han permitido obtener una información muy valiosa de la transformación que experimentan las principales fases como consecuencia del fenómeno de la corrosión. A modo de ejemplo, la Figura 197 muestra comparativamente micrografías analizadas mediante MO y SEM, de la unión soldada MAB-MAB en la zona ZAC tras el ensayo PS en SFW a un potencial de $+350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

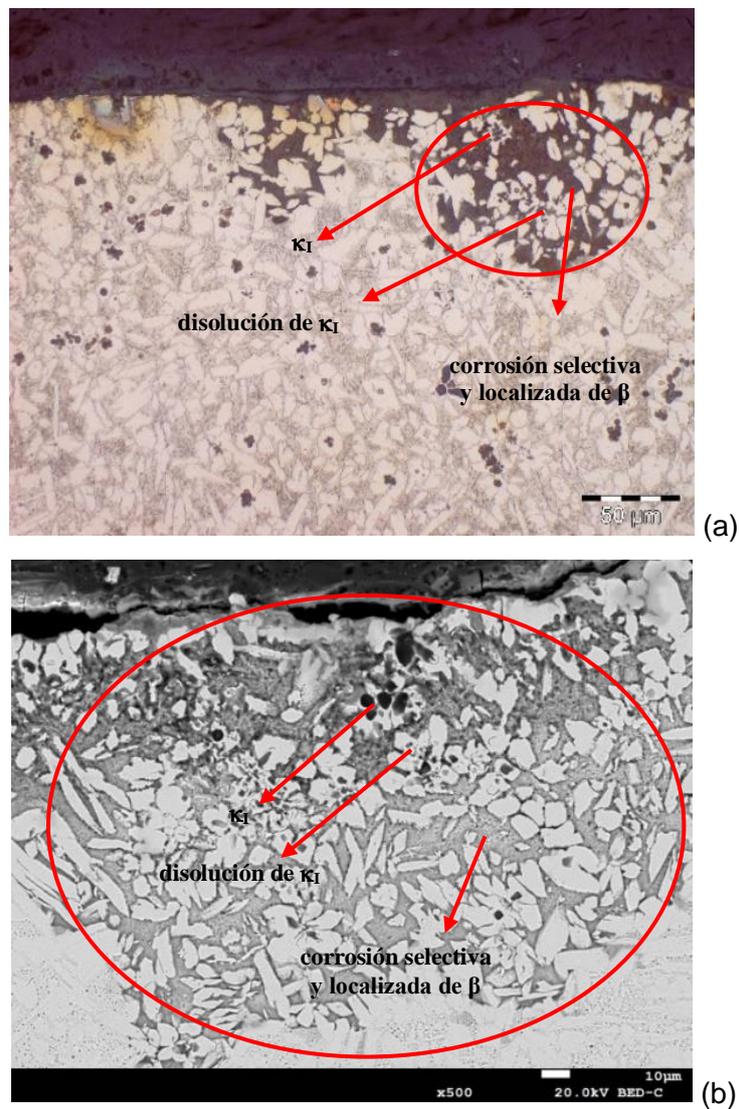


Figura 197. Comparativa de micrografías de la ZAC de la unión soldada MAB-MAB tras ensayo PS en SFW al potencial de +350 mV_{SCE} (a: MO; B: SEM)

Observando la figura anterior, y atendiendo a la tipología de material y condiciones de ensayo, puede concretarse la aparente similitud e información que pueden proporcionar ambas técnicas de microscopía. Detalles como, por ejemplo, corrosión selectiva y localizada de fase β, disolución de fase κ₁, fase α intacta, pueden apreciarse tanto al MO (detalle a) como al SEM (detalle b).

4.7 Análisis de los productos de corrosión

A lo largo de este apartado se establece un exhaustivo análisis de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de algunas de las probetas ensayadas a corrosión, así como los sedimentos que quedaron en sus electrolitos, agua de mar simulada (SSW) y agua fresca simulada (SFW).

Se han seleccionado dos técnicas de análisis como son la Espectroscopía Raman y la Difracción por Rayos-X. Es importante destacar lo complicado que resultó tanto obtener los resultados, atendiendo a la naturaleza de los sistemas metálicos y la composición química de los electrolitos, debido a la complejidad estructural de los sedimentos, al igual que la propia dificultad en la interpretación de los resultados, ya que, con un solo pico de intensidad obtenido, se pudieron encontrar un gran número de fases diferentes.

A continuación, se incluye información relevante al primero de los análisis, Espectroscopía Raman.

4.7.1 Identificación y composición química de los productos de corrosión mediante Espectroscopía Raman

Para analizar los productos de corrosión en superficie mediante espectroscopía Raman, se tomaron como referencia las probetas soldadas NAB-NAB y MAB-MAB sometidas a ensayos de corrosión potencioestáticos, en agua de mar simulada y en agua fresca simulada respectivamente. Se han utilizado para este estudio las probetas soldadas por disponer de mayor cantidad de material ensayado (20 mm x 20 mm x 3 mm), observándose una elevada cantidad de productos de corrosión depositados en superficie.

La Tabla 62 muestra los detalles asociados a las probetas utilizadas para llevar a cabo el análisis:

Tabla 62. Probetas utilizadas para la identificación de productos de corrosión

Probetas utilizadas	Material de aporte utilizado	Potencial de polarización utilizado	Electrolito utilizado
NAB-NAB	ERCuNiAl	-150 mV _{SCE}	SSW
MAB-MAB	ERCuMnNiAl	+250 mV _{SCE}	SFW

Se han seleccionado estas probetas por los siguientes motivos:

En el primer caso, la probeta NAB-NAB en SSW, polarizada a -150 mV_{SCE}, tras los resultados obtenidos en el capítulo anterior puede deducirse que no sufre una corrosión aparente, por lo que, en su superficie, tras el estudio Raman a realizar, debieran encontrarse un gran número de productos de corrosión, en mayor medida óxidos metálicos.

En el segundo caso, la probeta MAB-MAB en SFW, polarizada al potencial de +250 mV_{SCE}, mantiene una continua y creciente tasa de corrosión con el tiempo. El interés en realizar Raman sobre esta probeta reside en poder observar qué productos corrosión pueden mantenerse en su superficie con el tiempo, teniendo en cuenta su continua y creciente corrosión.

A continuación, se muestran los resultados del estudio de espectroscopía Raman sobre cada una de las probetas utilizadas.

NAB-NAB, aporte ERCuNiAl, SSW, polarizada a -150 mV_{SCE}

La Figura 198 muestra una imagen de la probeta utilizada para llevar a cabo el estudio de productos de corrosión en superficie. La probeta en este caso no muestra una aparente corrosión a lo largo de su superficie.



Figura 198. Probeta NAB-NAB tras ensayos de corrosión en agua de mar

Se tomaron 5 espectros diferentes en 5 puntos distintos de la probeta.

La Figura 199 se muestra una microfotografía superficial de la probeta NAB-NAB en el Punto 1 con objetivo de 50x.

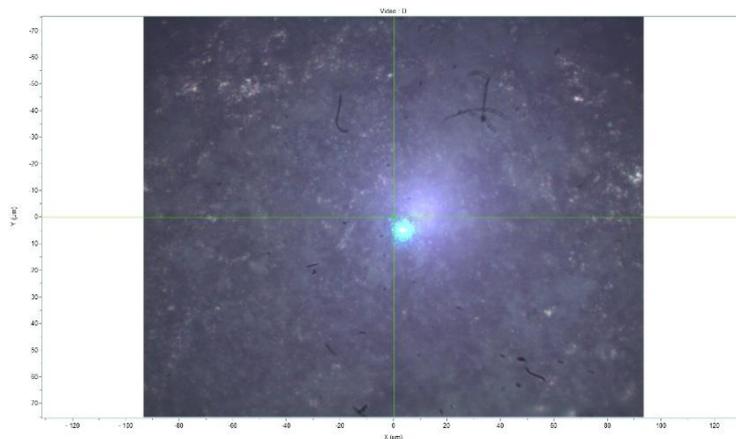
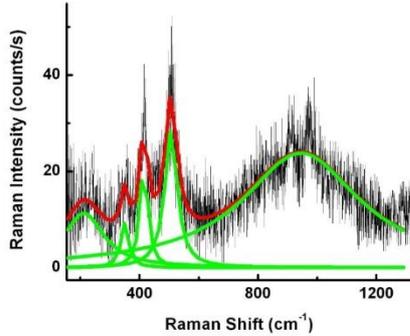
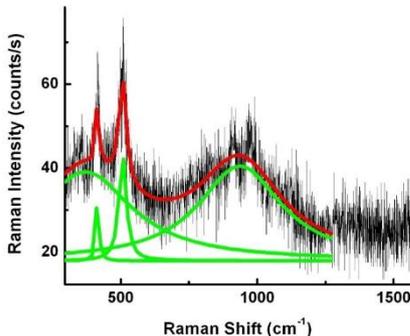


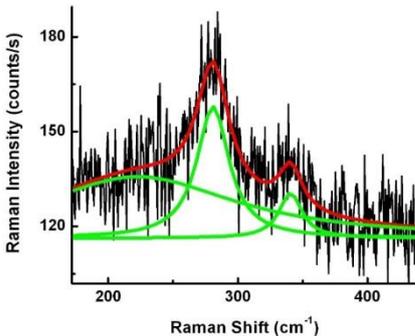
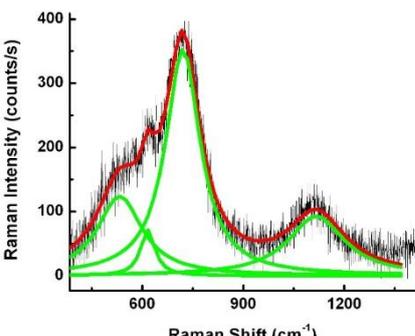
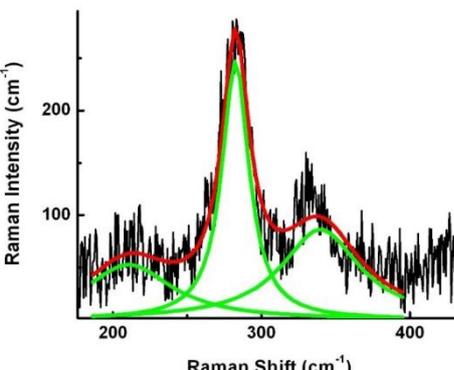
Figura 199. Microfotografía superficial de la probeta NAB-NAB con objetivo de 50x

Para todos los puntos de análisis, sobre esta primera probeta NAB-NAB, así como la para la segunda probeta MAB-MAB, cabe destacar que el espectro experimental se representa en color negro, en color verde, se representan los ajustes con funciones de Lorentz de los picos experimentales y, en color rojo el espectro teórico.

Igualmente, en cada una de las imágenes espectrales obtenidas para ambas probetas, se incluyen los valores del ajuste, siendo X_c el valor correspondiente a las frecuencias en el máximo de cada pico, w el ancho a media altura y, A representa el área bajo la curva de cada pico.

El análisis de espectroscopía Raman sobre la probeta, en cada uno de los 5 puntos seleccionados, se representa en la Figura 200.

	Espectro Raman	Posición de los principales picos
Punto 1	 <p>Raman Intensity (counts/s)</p> <p>Raman Shift (cm⁻¹)</p>	<p>y_0 0</p> <p>xc_1 212 cm⁻¹</p> <p>w_1 162.2 cm⁻¹</p> <p>A_1 2904</p> <p>xc_2 350.3 cm⁻¹</p> <p>w_2 32.4 cm⁻¹</p> <p>A_2 471</p> <p>xc_3 415 cm⁻¹</p> <p>w_3 31 cm⁻¹</p> <p>A_3 1087.2</p> <p>xc_4 506.2 cm⁻¹</p> <p>w_4 51 cm⁻¹</p> <p>A_4 2282</p> <p>xc_5 946 cm⁻¹</p> <p>w_5 482 cm⁻¹</p> <p>A_5 18022.3</p>
Punto 2	 <p>Raman Intensity (counts/s)</p> <p>Raman Shift (cm⁻¹)</p>	<p>y_0 18</p> <p>xc_1 371 cm⁻¹</p> <p>w_1 419 cm⁻¹</p> <p>A_1 13907</p> <p>xc_2 415.6 cm⁻¹</p> <p>w_2 10.2 cm⁻¹</p> <p>A_2 343.2</p> <p>xc_3 507.2 cm⁻¹</p> <p>w_3 32.5 cm⁻¹</p> <p>A_3 1289</p> <p>xc_4 937 cm⁻¹</p> <p>w_4 373.0 cm⁻¹</p> <p>A_4 13207</p>

Punto 3	 <p>Raman Intensity (counts/s)</p> <p>Raman Shift (cm⁻¹)</p>	<p>y0 116.3</p> <p>xc1 223 cm⁻¹</p> <p>w1 185 cm⁻¹</p> <p>A1 5652</p> <p>xc2 281 cm⁻¹</p> <p>w2 30.3 cm⁻¹</p> <p>A2 1983</p> <p>xc3 341 cm⁻¹</p> <p>w3 22 cm⁻¹</p> <p>A3 487</p>
	 <p>Raman Intensity (counts/s)</p> <p>Raman Shift (cm⁻¹)</p>	<p>y0 0</p> <p>xc1 533 cm⁻¹</p> <p>w1 163 cm⁻¹</p> <p>A1 31697</p> <p>xc2 616.4 cm⁻¹</p> <p>w2 51.2 cm⁻¹</p> <p>A2 5746.4</p> <p>xc3 721 cm⁻¹</p> <p>w3 124.5 cm⁻¹</p> <p>A3 69068</p> <p>xc4 1118 cm⁻¹</p> <p>w4 205.6 cm⁻¹</p> <p>A4 29876.5</p>
Punto 4	 <p>Raman Intensity (cm⁻¹)</p> <p>Raman Shift (cm⁻¹)</p>	<p>y0</p> <p>xc1 211 cm⁻¹</p> <p>w1 71.5 cm⁻¹</p> <p>A1 5918</p> <p>xc2 282.5 cm⁻¹</p> <p>w2 22 cm⁻¹</p> <p>A2 8611</p> <p>xc3 340 cm⁻¹</p> <p>w3 64.4 cm⁻¹</p> <p>A3 8722</p>

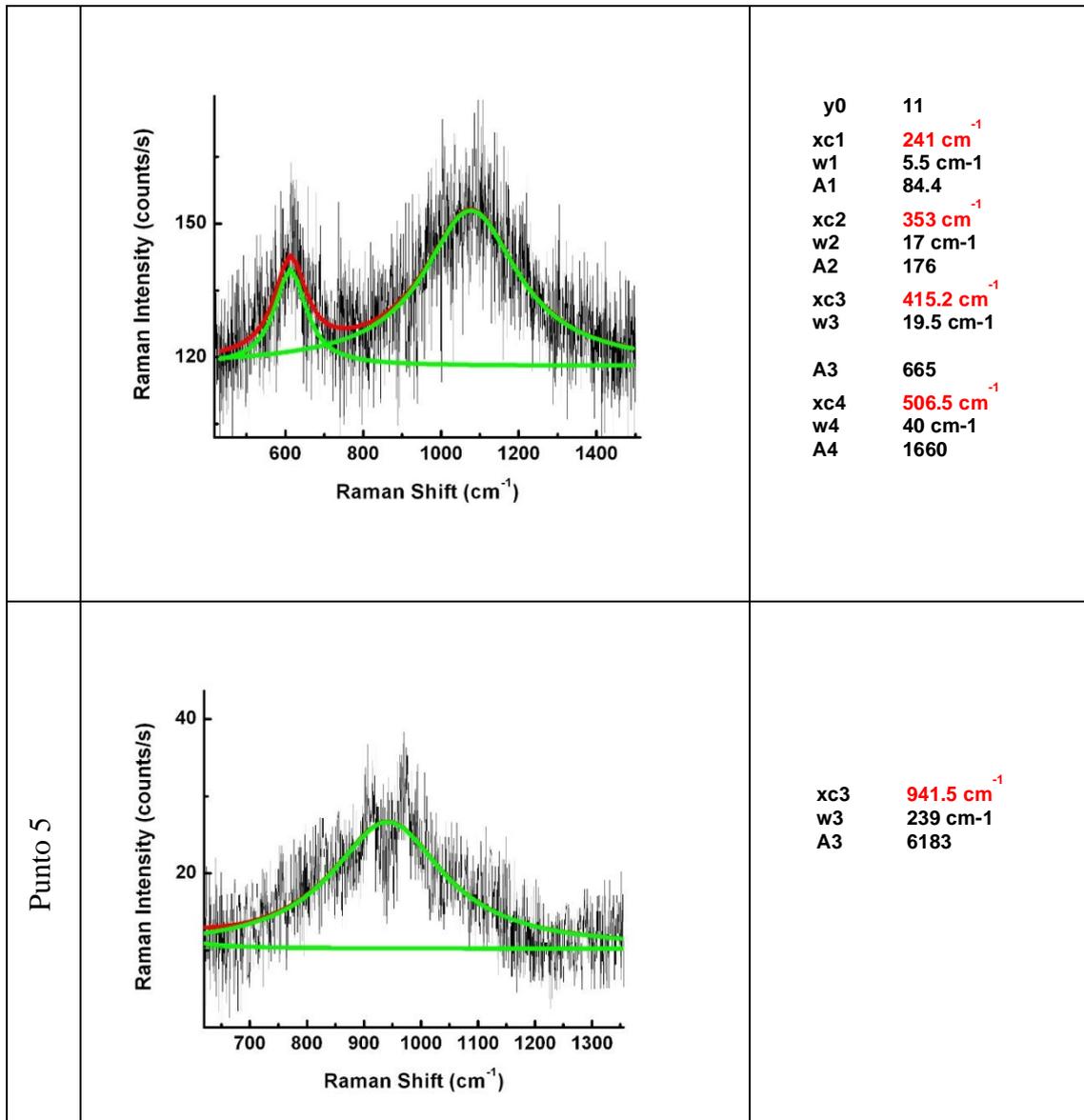


Figura 200. Espectro Raman de la probeta NAB-NAB en los 5 puntos de estudio. Posición de los principales picos encontrados

La Tabla 63 recopila los principales productos de corrosión encontrados en la probeta NAB-NAB, aporte ERNiAl, SSW, polarizada al potencial $-150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

Tabla 63. Principales productos encontrados en la probeta NAB-NAB

Frecuencia (cm ⁻¹)	Producto detectado
211	Eriochalcite CuCl ₂ ·2H ₂ O, Chalcantite Cu(SO ₄)·5H ₂ O
223	Langite Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₆ , Chalcoalumite CuAl ₄ (SO ₄)(OH) ₁₂ 3(H ₂ O)
282-281	FeSO ₄ (7H ₂ O)
340-350	Eriochalcite CuCl ₂ ·2H ₂ O, Antlerite Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄ , Nakauriite Cu ₈ (SO ₄) ₄ (CO ₃)(OH) ₆ ·48H ₂ O
371	γ- FeO(OH)
415-416	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
506-507	α- Fe ₂ O ₃
534	β - FeOOH, Chalcoalumite CuAl ₄ (SO ₄)(OH) ₁₂ 3(H ₂ O)
612-616	Langite Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₆ , Chalcantite Cu(SO ₄)·5H ₂ O
721	FeOOH

De esta forma se puede concluir que los productos predominantes son sulfatos de Fe hidratados, sulfatos de cobre hidratados, así como cloruros de cobre, coincidiendo con resultados anteriormente encontrados [230-234]. Los productos encontrados a frecuencias que rondan los 1000 cm⁻¹ pudieran encontrarse fases ricas en Cu como pueden ser Cu₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O, Cu₂(OH)₃Cl y Na(OH)Cl. En el caso de los oxiclорuros, estas fases suelen encontrarse en agua de mar no estancada [235].

MAB-MAB, aporte ERcUMnNiAl, SFW, polarizada a +250 mV_{SCE}

La Figura 201 muestra una imagen de la probeta utilizada para llevar a cabo el estudio de productos de corrosión en superficie. La probeta muestra una aparente corrosión relativamente homogénea en toda su superficie.



Figura 201. Probeta MAB-MAB tras ensayos de corrosión en agua fresca

Se tomaron 5 espectros diferentes en 5 puntos distintos de la probeta. La Figura 202 muestra una microfotografía superficial de la probeta MAB-MAB en el Punto 1 con objetivo de 50x.

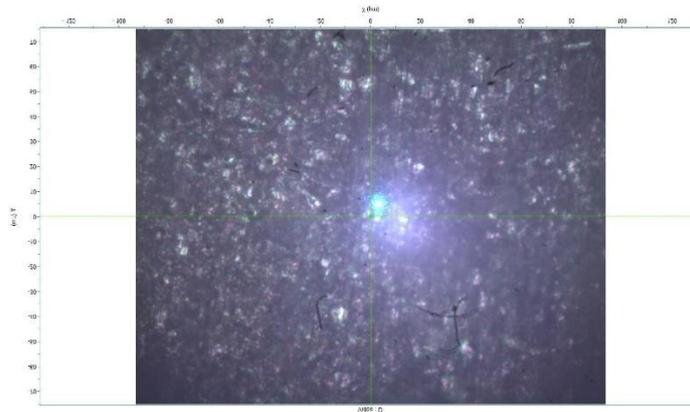
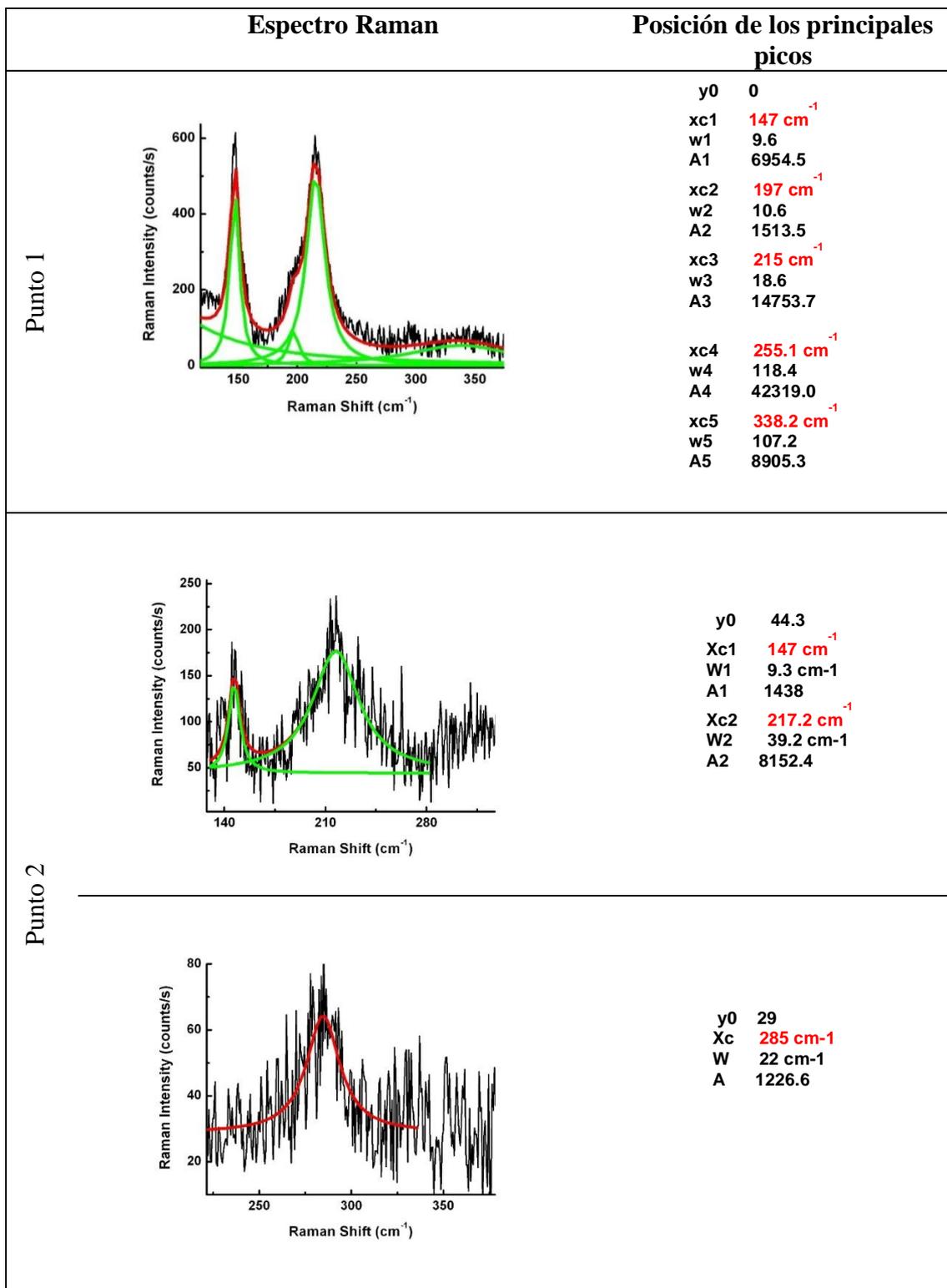
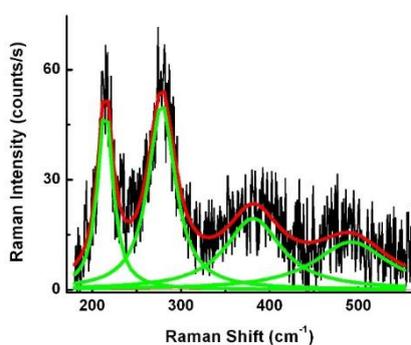


Figura 202. Microfotografía superficial de la probeta MAB-MAB con objetivo de 50x

El análisis de espectroscopía Raman sobre la probeta, en cada uno de los 5 puntos seleccionados, se representa en la Figura 203.

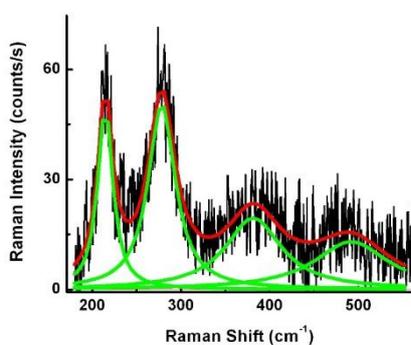


Punto 3

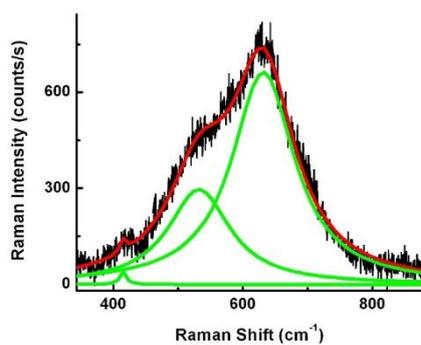


y0 0
 Xc1 215 cm⁻¹
 W1 20.5 cm⁻¹
 A1 1621
 Xc2 278.4 cm⁻¹
 W2 37 cm⁻¹
 A2 2927
 Xc3 382 cm⁻¹
 W3 77.0 cm⁻¹
 A3 2359
 Xc4 492 cm⁻¹
 W4 101 cm⁻¹
 A4 2066

Punto 4



y0 0
 Xc1 215 cm⁻¹
 W1 20.5 cm⁻¹
 A1 1621
 Xc2 278.4 cm⁻¹
 W2 37 cm⁻¹
 A2 2927
 Xc3 382 cm⁻¹
 W3 77.0 cm⁻¹
 A3 2359
 Xc4 492 cm⁻¹
 W4 101 cm⁻¹
 A4 2066



y0 0
 Xc1 415.3 cm⁻¹
 W1 12 cm⁻¹
 A1 725
 Xc2 532.4 cm⁻¹
 W2 116.5 cm⁻¹
 A2 54190
 Xc3 632 cm⁻¹
 W3 118 cm⁻¹
 A3 12263

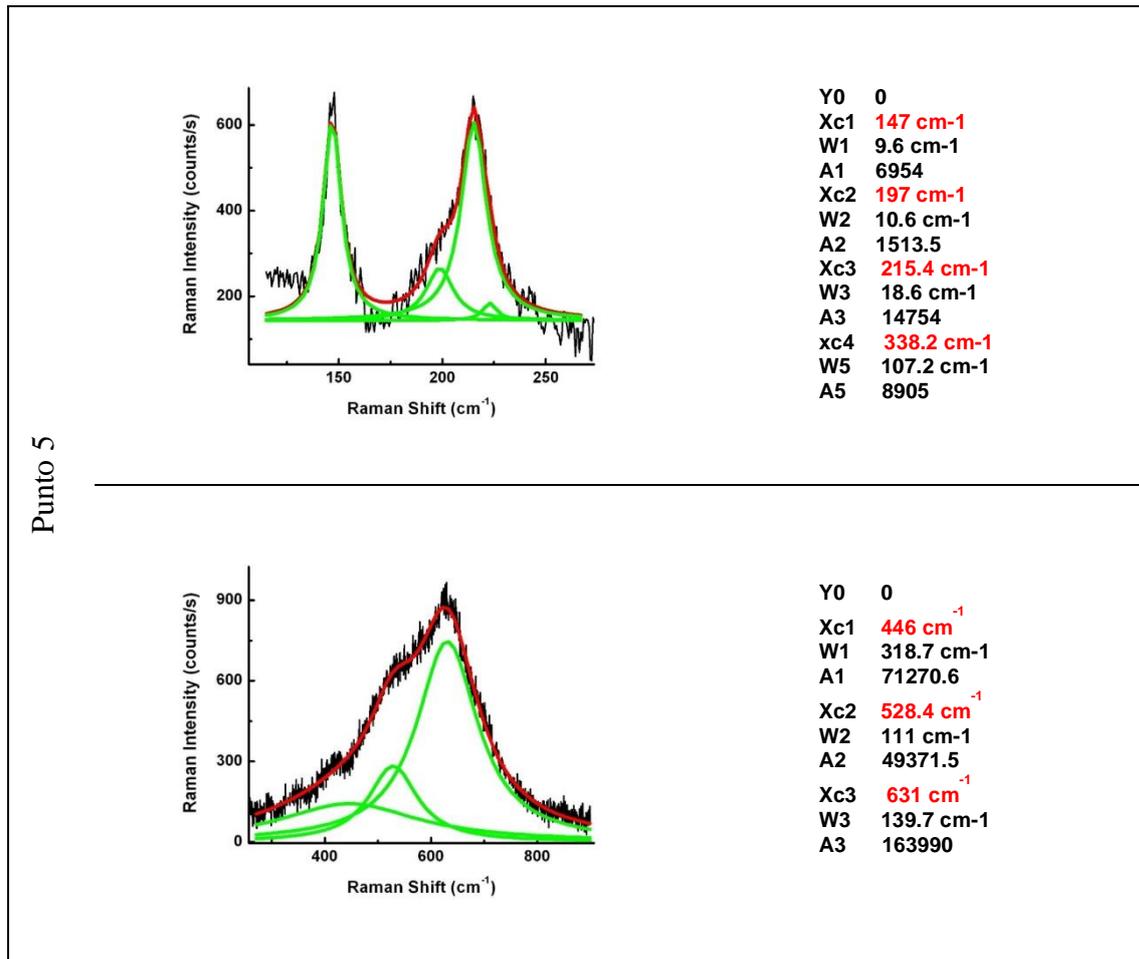


Figura 203. Espectro Raman de la probeta MAB-MAB en los 5 puntos de estudio. Posición de los principales picos encontrados

Como conclusión, se recoge en la Tabla 64 los principales productos de corrosión encontrados en la probeta MAB-MAB, aporte ERcUMnNiAl, SFW, polarizada a +250 mV_{SCE}.

Tabla 64. Principales productos encontrados en la probeta MAB-MAB

Frecuencia (cm ⁻¹)	Producto detectado
147	Langite Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₆
199- 197	Langite Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₆ , Chalcantite Cu(SO ₄)·5H ₂ O
215	Goethite α- FeOOH Hematita modificada Fe ₂ O ₃
223	Langite Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₆
278.5	Langite Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₆
285	FeSO ₄ (7H ₂ O), Chalcantite Cu(SO ₄)·5H ₂ O
338	Antlerite Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ , Nakauriite Cu ₈ (SO ₄) ₄ (CO ₃)(OH) ₆ ·48H ₂ O
382	Antlerite Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄ , Chalcoalumite CuAl ₄ (SO ₄)(OH) ₁₂ 3(H ₂ O)
415	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ , Antlerite Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄
446	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ , Antlerite Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄
481	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ , Chalcantite Cu(SO ₄)·5H ₂ O
492	Gypsum v ₂ (SO ₄), Nakauriite Cu ₈ (SO ₄) ₄ (CO ₃)(OH) ₆ ·48H ₂ O
528	Cyanotrichite Cu ₄ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂
532- 534	β- FeOOH, Chalcoalumite CuAl ₄ (SO ₄)(OH) ₁₂ 3(H ₂ O)
622	Langite Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₆
631-632	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
646	Antlerite Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄

De esta forma se puede concluir que los productos predominantes son sulfatos de cobre hidratados, así como cloruros de cobre, coincidiendo con resultados anteriormente encontrados [230-233].

A continuación, se incluye información relevante al segundo de los análisis, espectroscopia por difracción de Rayos-X sobre los sedimentos obtenidos en los electrolitos tras su secado.

4.7.2 Identificación y composición química de los productos de corrosión mediante Difracción de Rayos-X

La Difracción de Rayos X es la técnica que se ha empleado para identificar los productos de corrosión encontrados en los sedimentos de los electrolitos referenciados y tras los ensayos de corrosión potencioestáticos.

La Tabla 65 muestra los detalles asociados a las probetas utilizadas para llevar a cabo el análisis:

Tabla 65. Probetas utilizadas para la identificación de productos de corrosión

Probetas utilizadas	Material de aporte utilizado	Electrolito utilizado
NAB-NAB	ERCuNiAl	SFW
NAB-NAB		SSW
MAB-MAB	ERCuMnNiAl	SFW
MAB-MAB		SSW

Al igual que en el análisis por espectroscopía Raman, se han utilizado para este estudio las probetas soldadas de dimensiones 20 mm x 20 mm x 3 mm, disponiendo así de una mayor cantidad de sedimentos provenientes de las muestras depositadas en el electrolito.

A continuación, se detallan los resultados de los análisis sobre cada una de las probetas anteriores.

NAB-NAB, aporte ERCuNiAl, SFW

La Figura 204 muestra imágenes del depósito encontrado. La imagen de la izquierda muestra el sedimento antes de secarlo y, la imagen de la derecha, el sedimento ya seco. Como se aprecia, el sedimento encontrado es de color claro, mayoritariamente porque el electrolito está formado por carbonatos y sulfatos. Se aprecia igualmente el raspaje sobre el disco de Petri con el objetivo de poder disponer de material el polvo para su análisis.

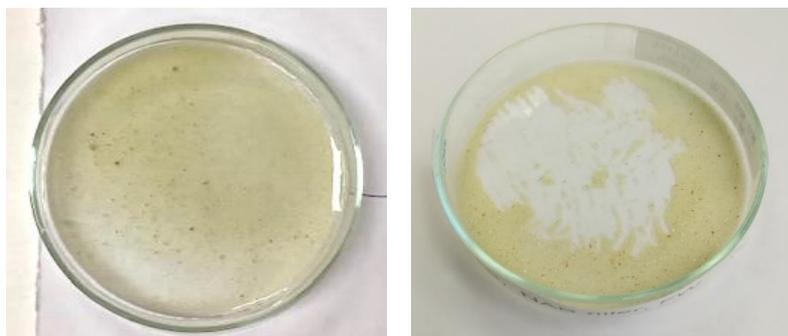


Figura 204. Sedimento procedente del electrolito de agua fresca tras el ensayo a corrosión de la probeta NAB-NAB

Para el análisis de esta primera muestra, en primer lugar, se obtuvo el patrón de difracción en las condiciones habituales de medida hasta tener una relación señal-ruido adecuada para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas en el sedimento objeto de análisis.

Inicialmente la muestra presentó un patrón en el que no se aprecia de forma clara un número significativo de picos de difracción, lo que correspondería a fases bien cristalizadas. En cualquier caso, se realizó una búsqueda en las bases de datos inorgánicas y se obtuvo una estructura compatible con las ligaduras químicas y con los picos ensanchados en el difractograma. La fase compatible corresponde al compuesto

$\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [236], no habiéndose detectado otras fases cristalinas o amorfas dentro del error experimental.

Se realizó un ajuste de intensidades en el difractograma a partir del método Rietveld con la fase detectada, cuyo resultado muestra una buena calidad de ajuste. El ensanchamiento de los picos de difracción observados es compatible con desorden estructural (cristalización deficiente) o efectos de tamaño de los cristales. La Figura 205 muestra los resultados del refinamiento Rietveld.

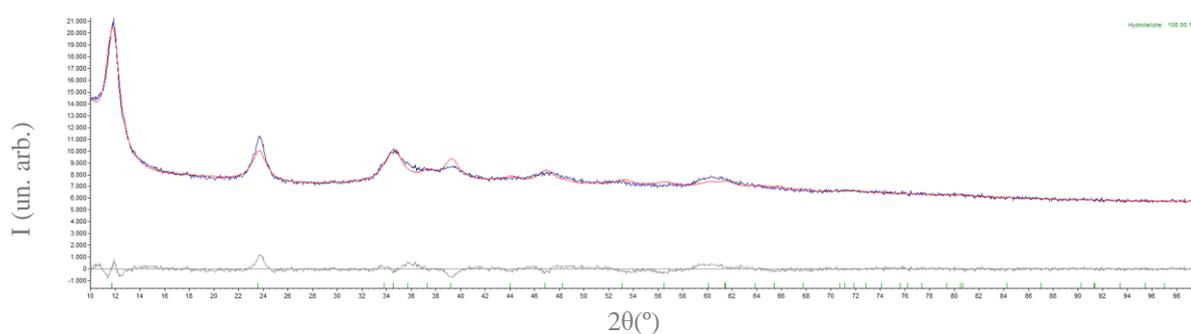


Figura 205. Resultados del refinamiento Rietveld en la muestra NAB-NAB, aporte ERCuNiAl, SFW

Por otro lado, con un solo pico coincidente se pueden encontrar un gran número de fases, incluso aplicando las restricciones correspondientes. Entre ellos, cabe destacar la posible presencia de óxidos metálicos tales como Cu_2O , pero su presencia puede estar más presente sobre la superficie de las probetas que en el propio sedimento, tal y cómo se complementa con el ensayo Raman realizado.

NAB-NAB, aporte ERCuNiAl, SSW

La Figura 206 muestra imágenes imagen del depósito encontrado tras el ensayo de corrosión de la probeta NAB-NAB en agua de mar simulada.



Figura 206. Sedimento procedente del electrolito de agua de mar tras el ensayo a corrosión de la probeta NAB-NAB

La imagen de la izquierda muestra el sedimento antes de secarlo y, la imagen de la derecha, el sedimento ya seco. El sedimento encontrado es de color más amarillento que el anterior en agua fresca FW, mayoritariamente porque el electrolito en agua de mar SW está formado por cloruros. Se aprecia el raspaje sobre el disco de Petri con el objetivo de poder disponer de material el polvo para su análisis.

Para el análisis de esta muestra se obtuvo el patrón de difracción en las condiciones habituales de medida, obteniéndose una relación señal-ruido adecuada para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas presentes. Se detectaron picos correspondientes a varias fases cristalinas, sin contribución amorfa en el difractograma.

Para el análisis inicial se realizó una búsqueda entre patrones de la base de datos con las restricciones impuestas por la química y el análisis elemental realizado con anterioridad. La Figura 207 muestra el difractograma de la muestra.

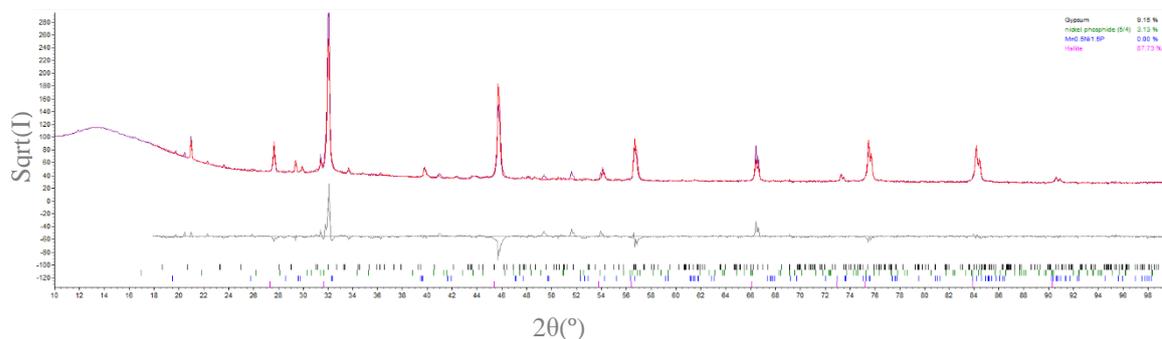


Figura 207. Difractograma de la muestra NAB-NAB, aporte ERCuNiAl, SSW

Entre las fases detectadas, la mayoritaria (coincidiendo con los picos más intensos del difractograma) corresponde a la estructura NaCl. La sustitución parcial de Na por otros iones metálicos no se descarta (ligero aumento de la constante de red), pudiendo ser oxiclорuro de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y óxido de cobre Cu_2O [88,227,237]. Sin embargo, la buena correspondencia con el patrón calculado a partir del NaCl, particularmente las intensidades, sugiere que, en caso de existir, la sustitución es pequeña tal y como muestra el resultado del análisis de intensidades Rietveld, lo que pone de manifiesto la idoneidad del modelo. Al igual que en el análisis Raman, generalmente los oxiclорuros suelen encontrarse en agua de mar no estancada.

Por otro lado, se han detectado picos correspondientes a fases en mucho menor porcentaje. Entre las detectadas claramente, destaca NaFeO_2 . Esta fase minoritaria corresponde a porcentajes inferiores al 10% de la muestra.

Entre otras fases coincidentes detectadas, que además presenten un porcentaje significativo, destaca $\text{Cu}(\text{SO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Calcantita), y que al introducirlas en el análisis cuantitativo a partir del método Rietveld, representaría aproximadamente un 5% en peso. Cabe resaltar que no se han detectado fases compatibles con la presencia de Fe. La presencia de otras fases minoritarias no se descarta, pero o bien quedarían por debajo del límite de detección o bien sus picos no han podido ser asignados/indexados adecuadamente.

MAB-MAB, aporte ER CuMnNiAl, SFW

La Figura 208 incluye imágenes del depósito encontrado tras el ensayo a corrosión de la probeta MAB-MAB en agua fresca simulada.



Figura 208. Sedimento procedente del electrolito de agua fresca tras el ensayo a corrosión de la probeta MAB-MAB

La imagen de la izquierda muestra el sedimento antes de secarlo y, la imagen de la derecha, el sedimento ya seco. El sedimento encontrado es de color marrón, mayoritariamente porque durante el ensayo de corrosión potencioestático se desprenden óxidos metálicos (Cu_2O o MnO_2) de la superficie de la probeta, además de que el electrolito de agua fresca simulada SFW está formado por carbonatos y sulfatos. Se aprecia el raspaje sobre el disco de Petri con el objetivo de poder disponer de material el polvo para su análisis.

La muestra presenta un patrón en el que no se aprecia de forma clara un número significativo de picos de difracción que permita hacer un análisis de la presencia de fases cristalinas, incluso con un aumento del tiempo de adquisición. No obstante, existen dos contribuciones apreciables en torno a 12° y 24° (ver figura 208) que podrían corresponder a fases cristalinas, así como una contribución amorfa centrada en torno a 14° (2θ).

La Figura 209 muestra el resultado del refinamiento Rietveld llevado a cabo sobre la muestra.

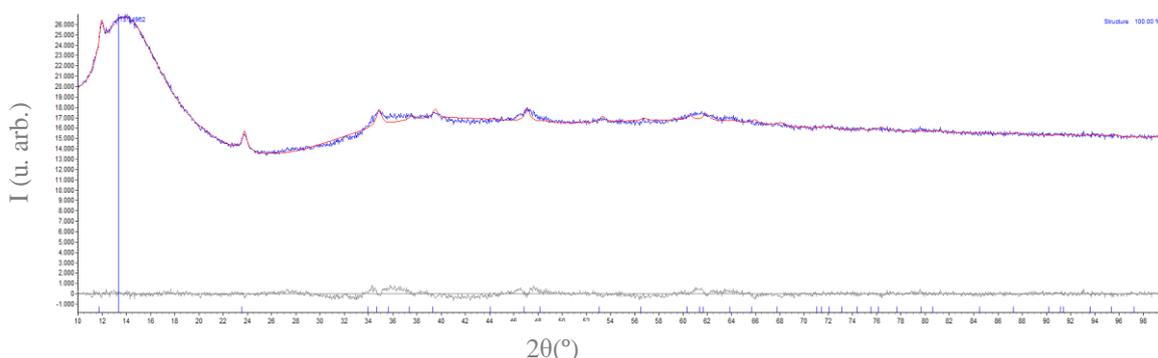


Figura 209. Resultados del refinamiento Rietveld en la muestra MAB-MAB, aporte $ERCuMnNiAl$, SFW

No obstante, en un primer análisis, la similitud del patrón con el de la muestra NAB-NAB, aporte $ERCuNiAl$, SFW, sugiere posible coincidencia de estructuras. Se realizó por tanto un análisis Rietveld del difractograma utilizando la estructura del compuesto $Cu_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ como fase única, lo que proporcionó también una buena calidad de refinamiento.

En un segundo análisis se buscaron fases con las restricciones químicas proporcionadas, y se encontraron algunas estructuras compatibles con los dos picos de difracción observados, destacándose $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ (Cornelita).

Por otro lado, con un solo pico coincidente se pueden encontrar un gran número de fases, incluso aplicando las restricciones correspondientes. Entre ellos, cabe destacar la posible presencia de óxidos metálicos tales como Cu_2O , pero su presencia puede estar más presente sobre la superficie de las probetas que en el propio sedimento, tal y cómo se complementa con el ensayo Raman realizado.

MAB-MAB, aporte $ERCuMnNiAl$, SSW

La Figura 210 incluye imágenes del depósito encontrado tras el ensayo a corrosión de la probeta MAB-MAB en agua de mar simulada.

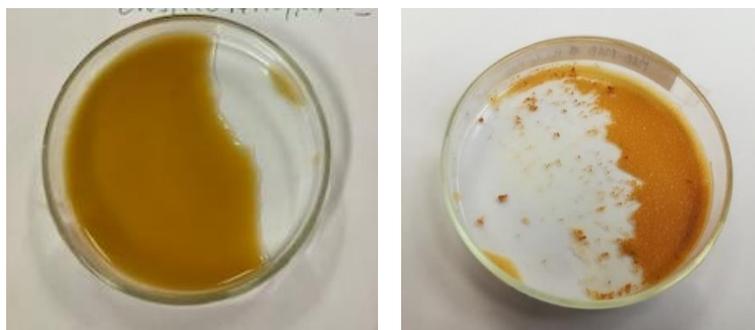


Figura 210. Sedimento procedente del electrolito de agua de mar tras el ensayo a corrosión de la probeta MAB-MAB

El sedimento encontrado es de color más amarillento, igualmente por el desprendimiento de óxidos metálicos (CuO o MnO_2) de la superficie de la probeta, además de que el electrolito en agua de mar SW está formado por cloruros. Se aprecia el raspaje sobre el disco de Petri con el objetivo de poder disponer de material el polvo para su análisis.

El difractograma asociado a esta muestra es análogo al correspondiente a la muestra NAB-NAB, aporte ERCuNiAl , SSW, con presencia clara de varias fases cristalinas. Por tanto, se ha realizado un análisis similar, prestando especial atención a las fases detectadas en el caso anterior. No obstante, en este caso se observa la presencia de algunos picos de difracción con intensidades anómalas (muy altas), lo que no permite realizar el análisis cuantitativo de los patrones de difracción e incluso dificulta el análisis cualitativo de las fases minoritarias.

En la Figura 211 se muestra el resultado del refinamiento de intensidades utilizando las mismas fases que para la muestra MAB MAB, aporte ERCuMnNiAl , SSW, observándose un mal ajuste.

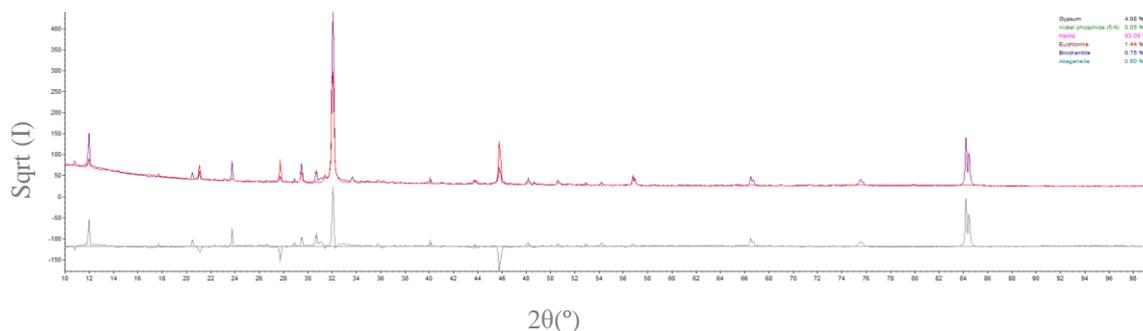


Figura 211. Resultados del refinamiento Rietveld en la muestra MAB-MAB, aporte $ERCuMnNiAl$, SSW

No obstante, la fase mayoritaria en este caso también correspondería a la estructura NaCl con posible sustitución de otros metales, pudiendo ser oxiclорuro de cobre $Cu_2(OH)_3Cl$ y óxido de cobre Cu_2O [88, 227, 237]. También se observa la presencia clara de $CaSO_4 \cdot xH_2O$ en un porcentaje menor. De igual manera, generalmente los oxiclорuros suelen encontrarse en agua de mar no estancada [235].

El ajuste de perfiles del difractograma indica que la estructura $Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$ (Calcantita), observada igualmente en la muestra anterior y en las muestras analizadas por la espectroscopia Raman, estarían en una proporción pequeña o bien no aparecerían en esta muestra.

Para finalizar, se incluye en la Tabla 66 un resumen de los compuestos encontrados tras el estudio de Difracción Rayos X para las cuatro probetas analizadas.

Tabla 66. Principales productos encontrados en los sedimentos de los electrolitos analizados

Probeta analizada	Aporte	Electrolito	Fases / compuestos encontrados
NAB-NAB	ERCuNiAl	SFW	Cu ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O Cu ₂ O
NAB-NAB		SSW	NaCl Cu ₂ (OH) ₃ Cl Cu ₂ O NaFeO ₂ Cu(SO ₄)·5H ₂ O (Calcantita)
MAB-MAB	ERCuMnNiAl	SFW	Cu ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O (Cornelita) Cu ₂ O
MAB-MAB		SSW	NaCl Cu ₂ (OH) ₃ Cl CaSO ₄ ·xH ₂ O Cu(SO ₄)·5H ₂ O (Calcantita)

Analizando la tabla anterior, se puede observar la coincidencia, como era de esperar, de los elementos encontrados en el análisis de Difracción de Rayos-X con los elementos encontrados en los análisis por espectroscopía Raman.

Para concluir, como se ha mencionado al inicio de este apartado, la complejidad estructural de los sedimentos estudiados, al igual que la propia dificultad en la interpretación de los resultados, ha derivado en la búsqueda de apoyo bibliográfico. Para ello el presente estudio de espectroscopia Raman, como el estudio de Difracción de Rayos X ha sido comparado con estudios previos realizados [88,227,230-237], así como de una web que contiene una base de datos integrada de espectros Raman, difracción de Rayos-X y datos químicos de minerales [238].

Capítulo 5

Conclusiones

En este capítulo se exponen las conclusiones más relevantes obtenidas en el desarrollo de esta Tesis Doctoral

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se han obtenido de la investigación realizada durante esta Tesis Doctoral se han dividido en dos apartados: en el primero de ellos, se incluyen las conclusiones parciales según el tipo de actividad realizada; en el segundo, se incluyen las conclusiones generales desde el punto de vista científico-técnico y desde un punto de vista industrial.

5.1 Conclusiones parciales

Efecto de los tratamientos térmicos empleados en la microestructura de los bronce estudiados

Tras el minucioso estudio de las transformaciones microestructurales experimentadas por ambas aleaciones debido al efecto de los tratamientos térmicos y resueltas por los distintos reactivos químicos empleados, cabe destacar las principales conclusiones que se detallan a continuación:

1. Ambas aleaciones son extraordinariamente sensibles a los tratamientos térmicos aplicados, pues pueden tener en su microestructura hasta seis fases en el caso de la aleación NAB, y hasta tres fases en el caso de la aleación MAB, perfectamente identificadas en el presente estudio. La cantidad, distribución y morfología de las mismas es altamente sensible al tratamiento térmico aplicado

- destacando la forma particular de roseta para la fase κ_I común en ambas aleaciones.
2. En el caso de la aleación NAB, en cuanto a resolución y contraste, el reactivo químico que mejor revela la microestructura es el reactivo 1, basado en una solución acuosa de cloruro férrico, mostrando claramente las fases principales α y β , en amarillo y negro respectivamente, así como las fases κ que se incluyen dentro de la fase α y en la interfase entre α y β , todas ellas con coloración grisácea oscura.
 3. En el caso de la aleación MAB, el reactivo químico que mejor revela la microestructura es el reactivo 2, basado en una solución acuosa de hidróxido de amonio, no obstante, en su caso, el reactivo 1, proporciona información adicional, ya que algunas de las fases se manifiestan con diferente coloración. Se identifican claramente diferentes coloraciones para las 3 fases principales, α , β y κ . Las fases α y β aparecen en diferentes tonalidades anaranjadas. Puede apreciarse con nitidez igualmente que las fases κ se encuentran dentro de la fase α , destacando su coloración azulada grisácea.
 4. El análisis pormenorizado permite deducir que, sobre el NAB, la fase α , rica en cobre, está presente en la microestructura tras los tratamientos térmicos de temple (T1), temple y revenido (T2), así como en bruto de colada (AR). La fase β , queda retenida tras el proceso de temple (T1), pero se transforma tras el proceso de temple y revenido (T2), y adquiere una morfología similar al observado en las probetas de bruto de colada (AR). Tras los tratamientos térmicos, se ha observado un aumento en la cantidad y tamaño de precipitados de la fase κ , denominadas κ_I , κ_{II} , κ_{III} y κ_{IV} . Estos precipitados pueden observarse en todos los estados analizados, a excepción de la fase κ_{IV} , difícil de apreciar debido a su pequeño tamaño, especialmente en el estado de temple y revenido (T2).
 5. Sobre el MAB, el análisis pormenorizado permite deducir que, en el estado de bruto de colada (AR), se identifican claramente las fases α y β que configuran un gran porcentaje de la estructura del material. Las dendritas de la fase α son más grandes en referencia a las encontradas en la aleación NAB. Por su lado, en el estado de temple (T1) aparece un crecimiento notable en tamaño de los precipitados en forma de roseta que definen la fase κ_I . Por último, en el estado

de temple y revenido (T2) se permite identificar un crecimiento de las rosetas de segundas fases que configuran la fase κ_{II} , con una estructura globular y con un tamaño inferior a la fase κ_I .

Efecto del proceso industrial de soldadura en la microestructura de los bronce estudiados

Tras el minucioso estudio de las transformaciones microestructurales experimentadas por ambas aleaciones debido al efecto de la soldadura realizada, cabe destacar las principales conclusiones que se detallan a continuación:

1. Se identifican claramente tres zonas principales sobre cada unión soldada, como son material base (MB), zona afectada por el calor (ZAC) y zona de soldadura o cordón de soldadura (CS).
2. La microestructura del material base (MB) de las uniones soldadas, similares como disimilares o híbridas, tanto para NAB como MAB, no se ve modificada, dado que está lo suficientemente alejada de la zona de soldadura. En NAB, las fases κ en esta zona no cambian de configuración, manteniendo forma y composición química, al igual que las fases principales α y β . En el caso particular del MAB, además de la fase κ_I rica en Fe y Mn, aparece una nueva fase κ_{II} , rica en Cu, Fe y Mn, localizándose principalmente dentro de la fase β , y en menor medida en la interfase α/β .
3. En las zonas denominadas ZAC, se muestra una microestructura más compleja con elevado porcentaje de dendritas con diferentes geometría y tamaños. En la zona ZAC correspondiente al NAB aparece una nueva fase denominada α -Widmanstätten embebida dentro de la fase β . En la zona ZAC del MAB su fase mayoritaria, la fase α , muestra una configuración en forma de aguja. La fase β aumenta en proporción con respecto al material base (MB). Las fases κ en esta zona no cambian de configuración, manteniendo igualmente su forma y composición química ricas en Fe, Ni y Al, en el caso de NAB, y ricas en Cu, Fe y Mn en el caso de MAB.
4. La zona de soldadura o cordón de soldadura (CS) muestra un claro refinamiento de la fase α en el material NAB, mientras que en el material MAB se muestra un incremento notable de la fase β formando además una estructura de red clara.

Las fases κ en esta zona no cambian de configuración y, de la misma manera que en el resto de las zonas, mantienen forma y composición química ricas en Fe, Ni y Al, en el caso del NAB. En MAB, la fase κ_I tiende a desaparecer, manteniéndose únicamente la fase κ_{II} que no cambia ni en tamaño ni en composición química rica en Cu, Fe y Mn.

Efecto de los tratamientos térmicos empleados en el comportamiento frente a la corrosión

Tras el estudio de la respuesta frente a la corrosión de las probetas tratadas térmicamente, cabe destacar las principales conclusiones que se detallan a continuación:

1. Las medidas potenciodinámicas (PD) no proporcionan reproducibilidad en los resultados obtenidos. Por el contrario, las medidas potencioestáticas (PS) proporcionan una visión clara sobre el comportamiento frente a la corrosión en los dos electrolitos seleccionados. Esto puede estar justificado por la cinética de reacción lenta de ambos sistemas metálicos. El cobre en este tipo de aleaciones estudiadas reacciona de una forma lenta con aguas naturales, de ahí la necesidad de realizar ensayos de 72 horas de duración para poder comprobar el comportamiento a corrosión del material en diferentes medios.
2. Los ensayos potencioestáticos (PS) en agua fresca simulada (SFW) necesitan un mayor tiempo de duración, superior a 72 horas, para poder encontrar una tendencia estable del material frente a la corrosión. Por el contrario, en agua de mar simulada (SSW), la corrosión se estabiliza con cierta anterioridad en el tiempo.
3. El comportamiento en agua fresca simulada (SFW) de las probetas de NAB, queda fuertemente influenciada por la microestructura y el propio electrolito. La secuencia en cuanto a la susceptibilidad frente a fenómenos de corrosión resulta ser: $T1 \gg T2 > AR$. De esta forma, el peor comportamiento lo presenta el material con microestructura de temple (T1), siendo el material en estructura de colada (AR) el que mejor comportamiento presenta frente a la corrosión.
4. El comportamiento en agua de mar simulada (SSW) de las probetas de NAB, sigue la siguiente secuencia en cuanto a la susceptibilidad frente a la corrosión:

$T2 > AR > T1$. De esta forma, el peor comportamiento lo presenta el material con estructura de temple y revenido (T2), y la que ofrece la mejor respuesta es aquella que ha sido sometida a temple (T1).

5. El comportamiento del MAB en agua fresca simulada (SFW) sigue la siguiente secuencia en cuanto a la susceptibilidad frente a fenómenos de corrosión: $T2 > T1 > AR$. De esta forma, el material con estructura de temple y revenido (T2) es el que presenta peor comportamiento incluso a potenciales bajos, y a su vez, el material en estructura de colada (AR) es el que presenta mejor comportamiento frente a fenómenos de corrosión.
6. Teniendo en cuenta el electrolito en agua de mar simulada (SSW), el material MAB sigue la siguiente secuencia en cuanto a la susceptibilidad frente a fenómenos de corrosión: $T1 > AR > T2$, por lo que se penalizaría cualquier microestructura de temple (T1) en el material si trabaja en condiciones de corrosión marina, mientras que, por otro lado, la que mejor respuesta a la corrosión proporciona es aquella que ha sido sometida a temple y revenido (T2).

Efecto del proceso industrial de soldadura empleado en el comportamiento frente a la corrosión

Tras el estudio de la respuesta frente a la corrosión de las probetas soldadas, cabe destacar las principales conclusiones que se detallan a continuación:

1. Los análisis potencioestáticos (PS) de las uniones similares proporcionan unos resultados muy similares a los que proporcionan las probetas individuales tratadas térmicamente, tanto del material NAB, como del material MAB, en ambos electrolitos, agua fresca simulada (SFW) y agua de mar simulada (SSW).
2. Los análisis potencioestáticos (PS) de las uniones disimilares o híbridas proporcionan unos interesantes resultados. En agua fresca simulada (SFW), el comportamiento a corrosión y la tendencia de la intensidad de corrosión es creciente a medida que crece el potencial. Esto a priori guarda una similitud con las probetas individuales de ambos materiales tratadas térmicamente y ensayadas en el mismo electrolito. Sin embargo, las probetas disimilares o híbridas ensayadas en agua de mar simulada (SSW) guardan un comportamiento similar a la del material MAB de manera individual. De tal modo

que, puede afirmarse que, en SSW, el comportamiento a corrosión del material MAB se impone sobre el comportamiento de material NAB, independientemente del material de aporte que haya sido utilizado.

3. Teniendo en cuenta las dos premisas anteriores, puede deducirse que en agua fresca simulada (SFW) las soldaduras similares NAB-NAB y MAB-MAB se comportan análogamente a las probetas NAB y MAB tratadas térmicamente.
4. Igualmente puede deducirse que, en agua de mar simulada (SSW), las soldaduras disimilares o híbridas, NAB-MAB, independientemente del material de aporte utilizado, proporcionan un comportamiento a corrosión en donde predomina la influencia del material MAB sobre el NAB. Por lo que las uniones con MAB penalizan la resistencia a corrosión del conjunto formado por la unión NAB-MAB ya que se forma un par galvánico entre en material más pasivo NAB, y el más activo MAB, lo que provoca mayores tasas de corrosión en MAB.

Análisis de la tipología de corrosión observada y su relación con la microestructura del material considerando las probetas tratadas térmicamente

Tras el minucioso estudio microestructural sobre las probetas tratadas térmicamente y sometidas a procesos de corrosión en los dos electrolitos, profundizando en la superficie corroída, cabe destacar las principales conclusiones que se detallan a continuación:

1. Se ha observado una corrosión selectiva sobre la fase β en el caso de la probeta de NAB que ha sido sometida a un proceso de temple (T1) ensayada en agua fresca simulada (SFW). También se ha observado redepósito catódico de cobre sobre esta misma probeta. En el resto de las probetas y, en el mismo electrolito, no se han apreciado signos de corrosión.
2. Se ha observado una corrosión generalizada en aquella probeta a la que se ha sometido a un tratamiento térmico de temple y revenido (T2) ensayada en agua de mar simulada (SSW). En el resto de las probetas y, en el mismo electrolito, no se ha apreciado corrosión.
3. En el caso del material MAB, se ha observado una corrosión selectiva y desaluminización localizada sobre la fase β en aquella probeta que ha sido sometida a un proceso de temple y revenido (T2) y ensayada en agua fresca simulada (SFW). Los análisis mediante EDX han permitido apreciar cómo varía

- la concentración de Al en la fase β en el caso del NAB y Mn en el caso de MAB. El resto de las probetas muestran signos de ataque, pero no tan apreciables.
4. Sin embargo, considerando el material MAB ensayado en agua de mar simulada (SSW), se ha observado una corrosión selectiva con una profundidad uniforme a lo largo de toda su superficie, en aquella muestra que ha sido sometida a un proceso de temple (T1). En el resto de las probetas no se ha apreciado corrosión.
 5. En cuanto a las fases más atacadas y que muestran un signo claro de corrosión, es la fase β la que más deterioro sufre, debido principalmente a que el engrosamiento de esta fase provoca un peor comportamiento a corrosión. La fase α , por lo general, no sufre ataque y, por lo que respecta a las fases κ , éstas se ven afectadas tras los ensayos de corrosión únicamente en agua de mar simulada (SSW) en el caso del material MAB. Las fases κ del material NAB no sufren ningún tipo de corrosión tras los tratamientos termicos empleados en ninguno de los dos electrolitos.
 6. Las probetas tratadas térmicamente y ensayadas para evaluar su comportamiento frente a corrosión muestran diferente coloración superficial. En el caso de las probetas NAB ensayadas en agua fresca simulada (SFW), muestran colores verdosos-azulados procedentes de los carbonatos de Cu, derivados de la reacción del material con el electrolito. La coloración marrón oscura y negra, provienen de óxido de cobre, Cu_2O . Este mismo material, tras los ensayos en agua de mar simulada (SSW), muestra distintas coloraciones derivadas de la complejidad composicional del electrolito y de las reacciones con los diferentes elementos del material destacando una coloración clara procedente de los oxiclорuros de Cu, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Se observa igualmente coloraciones más oscuras que provienen de óxidos de Cu, apreciándose igualmente productos de corrosión de Fe de coloración marrón-anaranjado. Las probetas MAB ensayadas en agua fresca simulada (SFW), muestran una coloración clara procedentes de sulfatos de Cu y Fe, CuSO_4 y FeSO_4 . La coloración rojiza-anaranjada proviene de la precipitación del Cu en forma de óxido de cobre, Cu_2O . En agua de mar simulada (SSW), la coloración clara proviene de oxiclорuros de Cu, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, y de sulfatos de Ca, CaSO_4 , ambos provenientes del contacto del material con el propio electrolito. La coloración anaranjada que también se observa procede de la precipitación del Cu en forma de óxido de cobre, Cu_2O . Comparando las coloraciones del material MAB en

ambos electrolitos, SFW y SSW, se puede apreciar capas más densas y compactas en SFW.

Análisis de la tipología de corrosión observada y su relación con la microestructura del material considerando las probetas soldadas

Tras el minucioso estudio microestructural sobre las probetas soldadas sometidas a procesos de corrosión en los dos electrolitos, profundizando en la superficie corroída, cabe destacar las principales conclusiones que se detallan a continuación:

1. Analizando las uniones soldadas similares NAB-NAB y MAB-MAB, se deducen que las dos tipologías de corrosión observadas están catalogadas como corrosión uniforme o generalizada y corrosión selectiva. En los ensayos realizados en agua de mar simulada, SSW, la tipología de corrosión observada a potenciales bajos de polarización corresponde a una corrosión selectiva con una profundidad uniforme en toda la superficie del material. En agua fresca simulada, SFW, a potenciales elevados, la tipología de corrosión observada corresponde a una corrosión localizada y selectiva. redepósitos catódicos de cobre también se han observado en probetas ensayadas en este último electrolito.
2. Analizando las uniones disimilares o híbridas NAB-MAB, la tipología de corrosión observada proviene de la corrosión del material MAB. El material MAB es el que se impone sobre la unión NAB-MAB contribuyendo únicamente este material a la corrosión total de cada una de las probetas híbridas ensayadas, que no es más que la suma de la tasa de corrosión proporcionada por el material base (MB), la zona afectada por el calor (ZAC) y el cordón de soldadura (CS), especialmente en agua de mar simulada (SSW). En estas uniones disimilares o híbridas, en agua fresca simulada (SFW), la tipología de corrosión observada corresponde a una corrosión localizada y selectiva, mientras que, en agua de mar simulada (SSW), la tipología de corrosión observada corresponde a una corrosión selectiva con una profundidad uniforme a lo largo de toda la superficie del material.

3. El análisis pormenorizado mediante microscopía electrónica de barrido ha proporcionado mayor detalle de las fases más atacadas que muestran un signo claro de corrosión. La fase β , correspondiente a la zona afectada por el calor (ZAC), es la que más deterioro sufre, debido principalmente a la variación en proporción tras los procesos de soldadura, donde el engrosamiento de esta fase provoca un peor comportamiento a corrosión. La fase α por lo general no sufre ataque y, por lo que respecta a las fases κ , éstas se ven afectadas tras los ensayos de corrosión únicamente en agua de mar simulada, SSW. Se han podido identificar igualmente los principales productos de corrosión, principalmente óxido de cobre (Cu_2O).
4. Las coloraciones observadas en las macrografías que se incluyen muestran principalmente la precipitación del cobre que parcialmente se transforma en óxido de cobre (Cu_2O), identificándose con un color oscuro en las uniones NAB-NAB y, con un color rojizo-naranja, en las uniones MAB-MAB e híbridas NAB-MAB, ensayadas tanto en agua fresca simulada (SFW), como en agua de mar simulada (SSW). Al igual que en las probetas tratadas térmicamente, se pueden observar distintas coloraciones claras de distintos sulfatos, carbonatos y oxiclорuros, procedentes, todos ellos, del contacto de los materiales con los distintos electrolitos.

Análisis de los productos de corrosión

Tras el minucioso estudio espectroscópico realizado sobre los productos de corrosión encontrados tanto en la superficie de los materiales que han sido ensayados a corrosión, como los productos encontrados provenientes de los sedimentos que se han depositado en el fondo del recipiente en donde se llevaron a cabo los ensayos potencioestáticos usando ambos electrolitos, cabe destacar las principales conclusiones que se detallan a continuación:

1. La complejidad estructural de los sedimentos estudiados, al igual que la propia dificultad en la interpretación de los resultados, ha derivado en la búsqueda de apoyo bibliográfico.
2. Los productos de corrosión encontrados, tanto en la superficie de las probetas como en los sedimentos de los electrolitos, mantienen una semejanza,

principalmente dado que estos últimos son los que se desprenden del material durante el ensayo.

3. Particularizando en las probetas NAB-NAB analizadas en agua fresca simulada, SFW, los productos de corrosión encontrados son mayoritariamente hidróxidos de la forma $\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y óxidos de cobre de la forma Cu_2O . En el caso de los productos encontrados en agua de mar simulada (SSW), el producto de corrosión con mayor presencia es el cloruro de sodio, NaCl , así como oxiclорuro de cobre, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Otros productos minoritarios encontrados en SSW han sido referenciados como sulfato de cobre pentahidratado, $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y, ferrita de sodio, NaFeO_2 .
4. De las probetas MAB-MAB, en agua fresca simulada (SFW), a los anteriores encontrados en NAB-NAB, se encuentra ahora además el sulfato de hierro hidratado, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En el caso de agua de mar simulada (SSW), se encuentran los mismos que el NAB-NAB, a excepción de la ferrita de sodio, que es ahora reemplazado por sulfato de calcio hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

5.2 Conclusiones generales

A continuación, se incluyen las principales conclusiones desde dos puntos de vista, el científico-técnico y el industrial.

Desde el punto de vista científico-técnico, atendiendo a los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, podrían incluirse las siguientes conclusiones:

1. Las aleaciones estudiadas NAB y MAB son extraordinariamente sensibles a los tratamientos térmicos aplicados, pues pueden tener en su microestructura hasta seis fases, perfectamente identificadas en esta Tesis Doctoral.
2. Se ha observado la diferencia en la resolución de fases presentes por los dos reactivos químicos empleados.
3. En general, los ensayos potenciodinámicos (PD), especialmente en agua fresca simulada (SFW), han ofrecido una pobre reproducibilidad y consecuentemente no permiten una interpretación real de los fenómenos de corrosión que puede experimentar el material. Sin embargo, los ensayos potencioestáticos (PS),

- proporcionan una visión más clara sobre el comportamiento frente a la corrosión en los dos electrolitos seleccionados.
4. Existe una gran diferencia entre ambos materiales, que no siguen una relación idéntica entre la sinergia microestructura a resistencia a corrosión, en particular en agua de mar simulada (SSW). En este caso puede estar justificado por el papel de los cloruros sobre las fases secundarias que aparecen en la microestructura y las elevadas relaciones de Fe a los otros elementos de aleación en la aleación MAB. El resultado más prometedor es que la estructura de bruto de colada (AR) presenta siempre los mejores comportamientos o intermedios.
 5. En agua de mar simulada (SSW) el comportamiento frente a la corrosión sólo viene activado por la concentración de cloruros, mientras que, en agua fresca simulada (SFW), por la presencia de sulfatos y carbonatos, lo que tendrá una influencia clara en la respuesta de la microestructura a los distintos potenciales a los que trabaja el material.
 6. De los resultados obtenidos, se deduce que en agua de mar simulada (SSW) la probeta de NAB que peor comportamiento presenta frente a la corrosión es la que está sometida al tratamiento térmico de temple y revenido, T2. Por el contrario, la que mejor respuesta ofrece es la de temple, T1. En agua fresca simulada (SFW) la probeta sometida a temple, T1, es la que experimenta peor comportamiento a corrosión.
 7. Sin embargo, teniendo en cuenta las probetas de MAB, en agua de mar simulada (SSW) la probeta que peor comportamiento presenta frente a la corrosión es la que está sometida al tratamiento térmico de temple (T1). Por el contrario, la que mejor respuesta ofrece es la de temple y revenido (T2). En agua fresca simulada (SFW) la probeta sometida a temple y revenido, T2, es la que experimenta peor comportamiento a corrosión.
 8. En el caso de soldaduras similares, el comportamiento frente a corrosión guarda la misma correlación con respecto a las probetas que han sido sometidas a tratamientos térmicos de temple (T1). Cabe destacar que la corrosión que se produce en el cordón de soldadura (CS), así como en la zona afectada por el calor (ZAC), proporcionaría un aumento en la tasa global de corrosión de la probeta soldada. Con respecto a las soldaduras disimilares o híbridas, las intensidades de corrosión que predominan son las que proceden del material

MAB, fundamentalmente en aquellas probetas soldadas sometidas a corrosión en agua de mar simulada, SSW, por lo que puede afirmarse que la aleación MAB perjudica sustancialmente al conjunto formado por la unión soldada NAB-MAB.

9. Por lo que respecta a las fases de cada material analizado, puede afirmarse que los ensayos de corrosión llevados a cabo, tanto tras los tratamientos térmicos, como las soldaduras realizadas, influyen de manera diferente principalmente en aquellas fases mayoritarias como son la fase α y la fase β donde se han podido apreciar cambios morfológicos evidentes. Igualmente se ha identificado la influencia de estos procesos sobre la dureza general de ambas aleaciones, así como sobre cada una de las fases encontradas, enfatizando en aquellas que más cambios han experimentado.
10. Por último, los productos de corrosión encontrados, tanto en la superficie de alguna de las probetas, como en los sedimentos depositados procedentes de los electrolitos, guardan una estrecha relación tras los estudios de espectroscopia realizados. Se ha realizado un amplio estudio y análisis posterior debido principalmente a la compleja composición química, no sólo de los materiales estudiados, sino también de los electrolitos empleados.

Desde el punto de vista industrial, atendiendo de igual manera a los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, podrían incluirse las siguientes conclusiones:

1. Se ha podido analizar con detalle el comportamiento frente a corrosión de las principales aleaciones de bronce que la empresa, Wärtsilä Ibérica, S.A., produce y pone al servicio de la industria naval.
2. Junto con la empresa, se ha desarrollado un protocolo de trabajo que ha permitido deducir cuál de las dos aleaciones, y el por qué, experimenta un mejor comportamiento frente a la corrosión, tanto en agua fresca, como en agua de mar simulada.
3. Tras los resultados científico-técnicos obtenidos, se ha podido deducir que siempre hay que tener la precaución suficiente de observar los procesos de manufactura que conlleven soldadura in situ.
4. Es preciso tener en cuenta que, reparaciones que impliquen procesos de soldadura con uniones híbridas de ambos materiales, NAB-MAB, podrían tener

un fuerte impacto frente corrosión. Como se ha demostrado, el material MAB es el que se impone sobre la unión híbrida, especialmente en ensayos a corrosión en agua de mar simulada (SSW).

5. El precio de la aleación MAB, a priori, es más bajo que la aleación NAB, básicamente por su menor porcentaje de Ni, lo que hace, considerando además las dos conclusiones anteriores, que la empresa colaboradora en esta Tesis Doctoral, Wärtsilä Ibérica, S.A., pueda contemplar, con un elevado grado de fiabilidad, el empleo de esta aleación para la manufactura de sus hélices navales.

CONCLUSIONS

The main conclusions that have been obtained from the research carried out during this Thesis have been divided into two sections: in the first one, the partial conclusions are included according to the type of activity carried out; in the second, the general conclusions are included from the scientific-technical point of view and from an industrial point of view.

5.1 Partial conclusions

Effect of the heat treatments used on the microstructure of the bronzes studied

After meticulous study of the microstructural transformations experienced by both alloys due to the effect of the heat treatments and revealed by the different chemical etchants used, the main conclusions that are detailed below should be highlighted:

1. Both alloys are extraordinarily sensitive to the heat treatments applied, since their microstructure can have up to six phases in the case of the NAB alloy, and up to three phases in the case of the MAB alloy, perfectly identified in this study. Their quantity, distribution and morphology are highly sensitive to the heat treatment applied, highlighting the particular rosette shape for the κ -phase commonly found in both alloys.

2. In the case of the NAB alloy, in terms of resolution and contrast, the chemical etchant that better reveals the microstructure is etchant 1, based on an aqueous solution of ferric chloride, clearly showing the main phases α and β , in yellow and black respectively, as well as the κ -phases that are included within the α -phase and in the interface between α and β , all of them with a dark-greyish coloration.
3. In the case of MAB alloy, the chemical etchant that better reveals the microstructure is etchant 2, based on an aqueous solution of ammonium hydroxide, however, etchant 1 provides additional information, since some of the phases are manifested with different coloration. Different colorations are clearly identified for the three main phases, α , β and κ . The α and β phases appear in different shades of orange. It can also be clearly seen that the κ -phases are within the α -phase, highlighting their bluish-grey colour.
4. The detailed analysis allows us to deduce that, on NAB, the α -phase, rich in copper, is present in the microstructure after the heat treatments of quenching (T1), quenching and tempering (T2) and also in the as cast state (AR). The β -phase is retained after the quenching process (T1) but is transformed after the quenching and tempering process (T2) and acquires a morphology similar to that observed in the as cast state (AR). After the heat treatments, an increase in the quantity and size of the κ -phase precipitates, called κ_I , κ_{II} , κ_{III} and κ_{IV} , has been observed. These precipitates can be observed in all the states analyzed, except for the κ_{IV} -phase, which is difficult to appreciate due to its small size, especially in the quenched and tempered state (T2).
5. On MAB, the detailed analysis allows us to deduce that, in the as cast state (AR), the α and β phases that make up a large percentage of the material structure are clearly identified. The dendrites of the α -phase are larger in reference to those found in the NAB alloy. On the other hand, in the quenching state (T1) there is a notable growth in size of the rosette-shaped precipitates that define the κ -phase. Finally, in quenching and tempering state (T2), it is possible to identify a growth of the second-phase rosettes that configure the κ_{II} -phase, with a globular structure and smaller than the κ_I -phase.

Effect of the industrial welding process on the microstructure of the bronzes studied

After meticulous study of the microstructural transformations experienced by both alloys due to the effect of the welding carried out, it is worth highlighting the main conclusions that are detailed below:

1. Three main zones are clearly identified on each welded joint, such as base material (BM), heat affected zone (HAZ) and weld zone or weld bead (WB).
2. The microstructure of the base material (BM) of the welded joint, similar, dissimilar or hybrid, for both NAB and MAB, is not modified, since it is far enough away from the weld zone. In NAB, the κ -phases in this zone do not change their configuration, maintaining their shape and chemical composition, as do the main α and β phases. In the particular case of MAB, in addition to the κ_I -phase rich in Fe and Mn, a new κ_{II} -phase appears, rich in Cu, Fe and Mn, located mainly within the β phase, and to a lesser extent in the interface α / β .
3. In the HAZ, a more complex microstructure is shown with a high percentage of dendrites with different geometry and sizes. Particularly, in the HAZ corresponding to the NAB, a new phase called α -Widmanstätten appears embedded within the β -phase. In the HAZ of the MAB, its majority phase, α -phase, shows a needle-shaped configuration. The β -phase increases in proportion to the base material (BM). The κ -phases in this zone do not change their configuration, maintaining their shape and chemical composition rich in Fe, Ni and Al, in the case of NAB, and rich in Cu, Fe and Mn in the case of MAB.
4. The weld zone or weld bead (WB) shows a clear refinement of the α -phase in the NAB material, while in the MAB material there is a notable increase in the β -phase, also forming a clear network structure. The κ -phases in this zone do not change their configuration and, in the same way as in the rest of the zones, they maintain form and chemical composition rich in Fe, Ni and Al, in the case of NAB. In MAB, the κ_I -phase tends to disappear, remaining only the κ_{II} -phase that does not change in size or in chemical composition rich in Cu, Fe and Mn.

Effect of the heat treatments used on the behavior against corrosion

After studying the response to corrosion of the heat-treated specimens, it is worth highlighting the main conclusions that are detailed below:

1. Potentiodynamic measurements (PD) do not provide reproducibility in the results obtained. On the contrary, the potentiostatic measurements (PS) provide a clear vision on the behavior against corrosion in the two selected electrolytes. This may be justified by the sluggish reaction kinetics of both metallic systems. The copper in these types of alloys studied reacts slowly with natural waters, hence the need to carry out 72-hour tests to be able to check the corrosion behavior of the material in different media.
2. Potentiostatic tests (PS) in simulated fresh water (SFW) require a longer duration higher than 72-hour to be able to find a stable tendency of the material against corrosion. In contrast, in simulated sea water (SSW), corrosion stabilizes sooner.
3. The behavior in simulated fresh water (SFW) of the NAB specimens is strongly influenced by the microstructure and the electrolyte itself. The sequence in terms of susceptibility to corrosion phenomena turns out to be: $T1 \gg T2 > AR$. In this way, the worst performance is presented by the material after quenching (T1), the material in the cast structure (AR) performed the best against corrosion.
4. The behavior in simulated sea water (SSW) of the NAB specimens follows the following sequence in terms of susceptibility to corrosion: $T2 > AR > T1$. In this way, the worst performance is presented by the material with a quenched and tempered structure (T2), and the one that offers the best response is the one that has been subjected to quenching (T1).
5. The behavior of MAB in simulated fresh water (SFW) adheres to the following sequence in terms of susceptibility to corrosion phenomena: $T2 > T1 > AR$. In this way, the material with a quenching and tempering state (T2) is the one that presents the worst behavior even at low potentials, the material in cast structure (AR) is the one that presents the best behavior against corrosion phenomena.
6. Taking into account the electrolyte in simulated sea water (SSW), the MAB material adheres to the following sequence in terms of susceptibility to corrosion phenomena: $T1 > AR > T2$, which would disadvantage any quenching process (T1) in the material if it works in conditions of marine corrosion, while, on the other

hand, the one that provides the best response to corrosion is the one that has been subjected to quenching and tempering (T2).

Effect of the industrial welding process used on corrosion behavior

After studying the response to corrosion of the welded specimens, it is worth highlighting the main conclusions that are detailed below:

1. Potentiostatic analyzes (PS) of similar welds provide results very similar to those provided by individual heat-treated specimens, both for the NAB material and the MAB material, in both electrolytes, simulated fresh water (SFW) and water from simulated sea (SSW).
2. Potentiostatic (PS) analysis of dissimilar or hybrid welds provide interesting results. In simulated fresh water (SFW), the corrosion behavior and the tendency of the corrosion intensity increases as the potential increases. This is similar to the behaviour of individual specimens of both materials heat-treated and tested in the same electrolyte. However, the dissimilar or hybrid specimens tested in simulated sea water (SSW) show a behavior similar to that of the MAB material individually. Thus, it can be stated that, in SSW, the corrosion behavior of the MAB prevails over the behavior of the NAB material, independent of the filler material that has been used.
3. Considering the two previous premises, it can be deduced that in simulated fresh water (SFW) similar welds NAB-NAB and MAB-MAB behave analogously to heat-treated NAB and MAB specimens.
4. It can also be deduced that, in simulated sea water (SSW), dissimilar or hybrid welds, NAB-MAB, independent of the filler metals used, provide a corrosion behavior where the influence of the MAB material prevails over the NAB. Therefore, the welds with MAB negatively affect the corrosion resistance of the assembly formed by the NAB-MAB since a galvanic couple is formed between the more passive NAB and the more active MAB, causing higher corrosion rates at the MAB.

Analysis of the type of corrosion observed and its relationship with the microstructure of the material considering the heat-treated specimens

After meticulous microstructural study of the specimens treated thermally and subjected to corrosion processes in the two electrolytes, thorough examination of the corroded surface, the main conclusions that are detailed below should be highlighted:

1. In NAB material, selective corrosion and dealloying of β -phase has been observed in the case of the specimen that has been subjected to a quenching process (T1) and tested in simulated fresh water (SFW). In this specimen, cathodic redeposited copper has been also observed. In the rest of the specimens and in the same electrolyte, no signs of corrosion have been observed.
2. Selective corrosion of β -phase has been also observed in NAB specimen that has undergone a heat treatment of quenching and tempering (T2) and tested in simulated sea water (SSW). In the rest of the specimens and in the same electrolyte, no corrosion was observed.
3. In the case of MAB material, selective corrosion and localised dealloying of β -phase has been observed in the specimen that has been exposed to a quenching and tempering process (T2) and tested in simulated fresh water (SFW). EDX analysis has allowed estimation of the variations of Al content in the β -phase in NAB and Al and Mn in the case of MAB. The rest of the specimens show signs of attack, but not as noticeable.
4. However, considering the same MAB material tested in simulated sea water (SSW), selective corrosion has been observed with a uniform depth along its entire surface, in the sample that has been subjected to a quenching process (T1). No corrosion is observed in the rest of the specimens.
5. Regarding the phases most attacked and showing a clear sign of corrosion, it is the β -phase that suffers the most deterioration, mainly due to the fact that the thickening of this phase causes a worse corrosion behavior. The α -phase is generally not attacked and as regards the κ -phases, these are affected after corrosion tests only in simulated sea water (SSW) in the case of MAB material. The κ -phases of the NAB material do not suffer any type of corrosion after the heat treatments used in either of the two electrolytes.

6. The specimens heat treated and corroded show different surface coloration. In the case of the NAB, specimens tested in simulated fresh water (SFW), show greenish-bluish colours from Cu carbonates, derived from the reaction of the material with the electrolyte. The dark brown and black coloration comes from copper oxide, Cu_2O . This same material, after tests in simulated sea water (SSW), shows different colorations derived from the compositional complexity of the electrolyte and the reactions with the different elements of the material, highlighting a clear coloration from the oxychlorides of Cu, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. It is also observed that darker colorations come from Cu oxides, also appreciating corrosion products of Fe with a brown-orange colour. The MAB specimens tested in simulated fresh water (SFW) show a clear coloration from Cu and Fe sulphates, CuSO_4 and FeSO_4 . The reddish-orange coloration comes from the precipitation of Cu in the form of copper oxide, Cu_2O . In simulated sea water (SSW), the light coloration comes from Cu oxychlorides, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and calcium sulphates, CaSO_4 , both from the contact of the material with the electrolyte itself. The orange coloration that is also observed comes from the precipitation of Cu in the form of copper oxide, Cu_2O . Comparing the colorations of the MAB material in both electrolytes, SFW and SSW, denser and more compact layers can be seen in SFW.

Analysis of the type of corrosion observed and its relationship with the microstructure of the material considering the welded specimens

After meticulous microstructural study on the welded specimens subjected to corrosion processes in the two electrolytes, thorough examination of the corroded surface, the main conclusions that are detailed below should be highlighted:

1. Analysing the similar welded joints NAB-NAB and MAB-MAB, it is deduced that the two types of corrosion observed are classified as uniform or generalized corrosion and selective corrosion. In the tests carried out in simulated sea water (SSW) the type of corrosion observed at low polarization potentials corresponds to a selective corrosion with a uniform depth over the entire surface of the material. In simulated fresh water (SFW), at high potentials, the observed

corrosion typology corresponds to localized and selective corrosion. In this electrolyte, some cathodic redeposited copper has been also observed.

2. Analysing the dissimilar or hybrid NAB-MAB welds, the type of corrosion observed comes from the corrosion of the MAB material. The MAB material is the one that prevails over the NAB-MAB joint with only this material contributing to the total corrosion of each of the hybrid specimens tested, which is the sum of the corrosion rate provided by the base material (BM), heat affected zone (HAZ) and weld bead (WB), especially in simulated sea water (SSW). In these dissimilar or hybrid welds, in simulated fresh water (SFW), the observed corrosion typology corresponds to localized and selective corrosion, while, in simulated sea water (SSW), the observed corrosion typology corresponds to selective corrosion with a uniform depth along the entire surface of the material.
3. The detailed analysis by means of scanning electron microscopy has provided greater detail of the most attacked phases that show a clear sign of corrosion. The β -phase corresponding to the heat affected zone (HAZ) is the one that suffers the most deterioration, mainly due to the variation in proportion after the welding processes, where the thickening of this phase causes a worse corrosion behavior. The α -phase is generally not attacked and as regards the κ -phases, these are affected after corrosion tests only in simulated sea water (SSW). The main corrosion products have also been identified, mainly copper oxide (Cu_2O).
4. The colorations observed in the macrographs included mainly show the precipitation of copper that partially transforms into copper oxide (Cu_2O), identifying with a dark colour at the NAB-NAB welds and, with a reddish-orange colour, at the MAB-MAB and hybrid NAB-MAB welds, tested both in simulated fresh water (SFW) and in simulated sea water (SSW). As in the heat-treated specimens, different light colorations of different sulphates, carbonates and oxychlorides can be observed, all of which come from the contact of the materials with the different electrolytes.

Analysis of products of corrosion

After meticulous spectroscopic study carried out on the products of corrosion found both on the surface of the materials that have been tested for corrosion, as well as the products found from the sediments that have been deposited at the bottom of the

container where the tests were carried out. With potentiostatic tests using both electrolytes, it is worth highlighting the main conclusions that are detailed below:

1. The structural complexity of the sediments studied, as well as the difficulty itself in interpreting the results, has led to the search for bibliographic support.
2. The corrosion products found, both on the surface of the specimens and in the sediments of the electrolytes, maintain a similarity, mainly since the latter are those that are detached from the material during the test.
3. Particularizing in the NAB-NAB specimens analysed in simulated fresh water, SFW, the corrosion products found are mainly hydroxides of the $\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ form and copper oxides of the Cu_2O form. In the case of the products found in simulated sea water (SSW), the corrosion products with the greatest presence are sodium chloride, NaCl, as well as copper oxychloride, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Other minority products found in SSW have been referenced as copper sulphate pentahydrate, $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and, sodium ferrite, NaFeO_2 .
4. From the MAB-MAB specimens, in simulated fresh water (SFW), to the previous ones found in NAB-NAB, there is now also hydrated iron sulphate, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. In the case of simulated sea water (SSW), they are the same as NAB-NAB, except for sodium ferrite, which is now replaced by hydrated calcium sulphate, $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

5.2 General conclusions

The main conclusions are included from two points of view, the scientific-technical and the industrial one.

From the scientific-technical point of view, taking into account the results obtained in this Thesis, the following conclusions can be drawn:

1. The NAB and MAB alloys studied are extraordinarily sensitive to applied heat treatments, as they can have up to six phases in their microstructure, perfectly identified in this Thesis.
2. The difference in the resolution of phases presented by the two chemical etchants used has been observed.

3. In general, potentiodynamic tests (PD), especially in simulated fresh water (SFW), have offered poor reproducibility and consequently do not allow a real interpretation of the corrosion phenomena that the material may experience. However, the potentiostatic tests (PS), provide a clearer vision on the behavior against corrosion in the two selected electrolytes.
4. There is a great difference between both materials, which do not follow an identical relationship between the microstructure synergy to corrosion resistance, particularly in simulated sea water (SSW). In this case it can be justified by the role of the chlorides on the secondary phases that appear in the microstructure and the high ratios of Fe to the other alloying elements in the MAB alloy. The most promising result is that the as cast (AR) structure always exhibits from intermediate to best performances.
5. In simulated sea water (SSW), the behavior against corrosion is only activated by the chloride concentration, while, in simulated fresh water (SFW), by the presence of sulphates and carbonates, which will have a clear influence on the response of the microstructure to the different potentials at which the material operates.
6. From the results obtained, it can be deduced that in simulated sea water (SSW) the NAB specimen with the worst performance against corrosion is the one subjected to the heat treatment of quenching and tempering (T2). On the contrary, the one that offers the best response is that of quenching (T1). In simulated fresh water (SFW), the specimen subjected to quenching (T1), is the one that experiences the worst corrosion behavior.
7. However, taking into account the MAB specimens, in simulated sea water (SSW) the specimen with the worst performance against corrosion is the one subjected to the heat treatment of quenching (T1). On the contrary, the one that offers the best response is that of quenching and tempering (T2). In simulated fresh water (SFW), the specimen subjected to quenching and tempering (T2) is the one with the worst corrosion behavior.
8. In the case of similar welds, the behavior against corrosion maintains the same correlation with respect to the specimens subjected to the heat treatment of quenching (T1). It should be noted that the corrosion that occurs in the weld bead (WB), as well as in the heat affected zone (HAZ), would provide an increase in the overall corrosion rate of the welded specimen. Regarding dissimilar or hybrid

welds, the predominant corrosion intensities are those that come from the MAB material, fundamentally in those welded specimens subjected to corrosion in simulated sea water (SSW), so it can be stated that the MAB alloy is substantially detrimental to the assembly formed by the NAB-MAB welded joint.

9. Regarding the phases of each material analysed, it can be stated that the corrosion tests carried out, both after the heat treatments and the welding carried out, influence differently, mainly those major phases such as α -phase and β -phase where evident morphological changes have been observed. Likewise, the influence of these processes on the general hardness of both alloys, as well as on each of the phases found, has been identified, emphasizing those that have experienced the most changes.
10. Finally, the corrosion products found, both on the surface of some of the specimens, and also in the deposited sediments from the electrolytes, are shown to be closely related after undergoing spectroscopy analysis. An extensive study and subsequent analysis have been carried out mainly due to the complex chemical composition, not only of the materials studied, but also of the electrolytes used.

From an industrial point of view, taking into account the results obtained in this Thesis, the following conclusions can be drawn:

1. It has been possible to analyse in detail the behavior against corrosion of the main bronze alloys that the company, Wärtsilä Ibérica, S.A., produces and makes available to the industry.
2. Together with the company, a work protocol has been developed that has made it possible to deduce which of the two alloys, and why, experiences better behavior against corrosion, both in simulated fresh and sea water.
3. After the scientific-technical results obtained, it has been possible to deduce that sufficient caution must always be taken to observe the manufacturing processes that involve in-situ welding processes.
4. It should be considered that repairs that involve welding processes with hybrid welds of both materials, NAB-MAB, could have a strong impact on corrosion. As has been shown, MAB is the one that prevails over the hybrid joint, especially in simulated sea water (SSW) corrosion tests.

5. The price of the MAB alloy, beforehand, is lower than the NAB alloy, basically due to its lower percentage of Ni, which makes, also considering the two previous conclusions, that the collaborating company in this Thesis, Wärtsilä Ibérica, S.A., can contemplate, with a high degree of reliability, the use of this alloy for the manufacture of its naval propellers.

Capítulo 6

Líneas de Investigación Futuras

En este capítulo se indican unas posibles líneas de trabajo futuras como continuación de esta Tesis Doctoral.

Capítulo 6

LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

La investigación realizada en la presente Tesis Doctoral ha permitido la obtención de un conocimiento muy importante sobre el comportamiento a la corrosión de aleaciones de bronce utilizadas en ambientes marinos. Al mismo tiempo, con el desarrollo de este trabajo, se ha obtenido un conocimiento en técnicas electroquímicas de investigación de la corrosión, así como el conocimiento en las diferentes técnicas de observación utilizadas para conocer la microestructura de cada aleación.

Por todo ello, y con los resultados obtenidos, las posibles líneas de investigación futuras podrían ser:

1. Fomentar el uso de técnicas electroquímicas en el ámbito industrial dado que es un recurso valioso para la determinación de mecanismos de corrosión sobre materiales metálicos.
2. Profundizar en los ensayos de corrosión potenciodinámicos con el propósito establecer correlación con los resultados que se obtengan de los ensayos de corrosión potencioestáticos.
3. Continuar con la identificación de nuevos reactivos químicos que puedan revelar con mayor claridad cada una de las fases mejorando así el análisis de la microestructura de cada aleación.
4. Profundizar en la caracterización microestructural de las aleaciones mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

5. Profundizar en la caracterización mecánica de las aleaciones estudiadas con el objetivo de obtener mayor información sobre nanodureza y tenacidad de las mismas.
6. Profundizar en el conocimiento de procesos de manufactura y de soldadura en este tipo de aleaciones tratando de relacionarlos con cada uno de los diferentes tratamientos térmicos empleados.
7. Profundizar en el conocimiento sobre la modificación de la composición química de estas aleaciones, así como la utilización de depósitos superficiales de distinta naturaleza, con el objetivo de conseguir una mejor respuesta frente a fenómenos de corrosión.
8. Profundizar en el conocimiento de aleaciones de bronce utilizadas en aguas naturales, prestando especial interés en entornos marinos con diferentes temperaturas, al igual que el efecto que producen los microorganismos en la superficie del material.
9. Profundizar en el conocimiento de aleaciones de bronce utilizadas en aguas donde puedan confluir tanto agua dulce de ríos y agua de mar, como pueden ser en los puertos o zonas de estuarios, así como en aguas contaminadas o estancadas.
10. Debido a la falta de información encontrada en la literatura, sería interesante continuar analizando el estado del arte de estas aleaciones, especialmente el MAB, y sus aplicaciones en diferentes ámbitos industriales.

A continuación, y a modo de esquema, la Figura 212 recoge las principales líneas de investigación futuras comentadas.

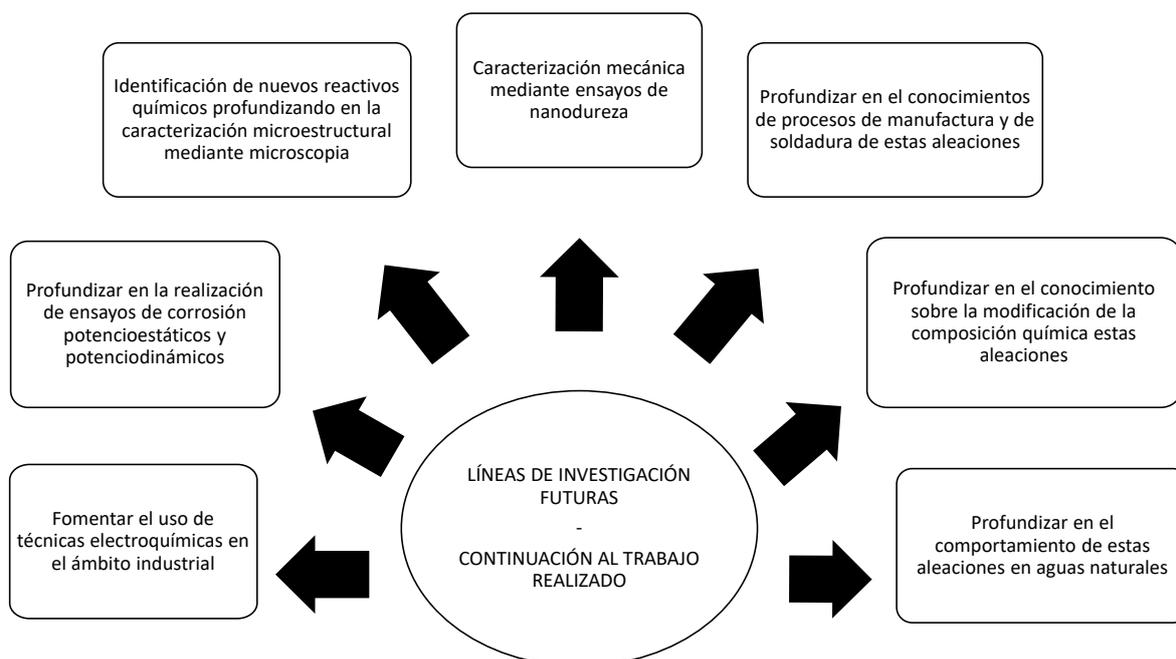


Figura 212. Líneas de investigación futuras. Continuación al trabajo realizado

Future lines of research

The investigation carried out in this thesis has allowed the obtaining of very important knowledge on corrosion behaviour of bronze alloys used in marine environments. At the same time, with the development of this work, knowledge in electrochemical corrosion techniques and using different observation techniques the microstructure of each alloy has been determined.

Therefore, and considering the results obtained, possible future lines of research might be:

1. Encourage the use of electrochemical techniques in the industry since it is a valuable tool for determining corrosion on metallic materials.
2. To get in depth of potentiodynamic corrosion tests in order to establish correlation with the results obtained from potentiostatic corrosion tests.

3. To continue with the identification of new chemical reagents that may reveal more clearly each of the phases improving the analysis of the microstructure of each alloy.
4. To get in depth of microstructure characterization of the alloys using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).
5. To get in depth of mechanical characterization of the alloys studied in order to obtain more information about nanohardness and toughness.
6. To get in depth knowledge of fabrication and welding processes for this type of alloys linking them to each of the different heat treatments used.
7. To get in depth knowledge of modifying the chemical composition of these alloys and the use of surface deposits of a different nature, in order to get a better response against corrosion.
8. To get in depth knowledge of bronze alloys used in natural waters, with special interest in marine environments with different temperatures, as the effect produced by the microorganisms on the material surface.
9. To get in depth knowledge of bronze alloys used in waters where both fresh water from rivers and sea water can converge, such as waters from ports or estuary areas as well as in polluted waters.
10. Due to lack of information found in the literature, it would be interesting to continue analysing the state of the art of these alloys, especially MAB, and their applications in various industrial fields.

Capítulo 7

Referencias Bibliográficas

En este capítulo se incluyen las referencias bibliográficas de la Tesis Doctoral tras una exhaustiva revisión bibliográfica, actualizada cada 3 meses.

- [1] <https://web.unican.es/noticias/Paginas/2015/diciembre/La-UC-convoca-5-nuevas-ayudas-para-el-programa-de-Doctorados-Industriales.aspx> Visitada Julio 2021.
- [2] M. Pourbaix (1987). Lecciones de corrosión electroquímica. Madrid. IECp.
- [3] M. G. Fontana (1987). Corrosion Engineering. Mc-Graw Hill Int, Editions Materials Science and Metallurgy Series. New York.
- [4] G. C. Tomassian, R. J. Sánchez (2010). CEPAL. La industria del transporte marítimo y las crisis económicas. *Serie Recursos Naturales e Infraestructura 149*.
- [5] A. S. González (2012), La Situación de la Construcción Naval en España. Perspectivas en un Mercado Global, *Economía Industrial 386*, 49-60.
- [6] <https://www.mascontainer.com/como-funciona-un-astillero-coreano-hyundai-heavy-industries/> Visitada Julio 2021.
- [7] https://www.eldiario.es/norte/euskadi/CE-confirma-multa-astilleros_0_154684641.html Visitada Julio 2021.
- [8] <https://www.elcorreo.com/bizkaia/economia/empresas/201506/22/espana-mantiene-abierto-expediente-20150621105604.html> Visitada Julio 2021.
- [9] https://elpais.com/economia/2014/07/17/actualidad/1405606347_823257.html Visitada Julio 2021.
- [10] <https://www.nauticadvisor.com/blog/2016/06/14/nautica-ecologica-consejos-y-novedades/> Visitada Julio 2021.
- [11] <http://www.wartsila.com/esp> Visitada Julio 2021.
- [12] <http://www.casusopellers.com> Visitada Julio 2021.
- [13] <http://www.propulsionnaval.com/> Visitada Julio 2021.
- [14] <http://www.fundivisa-propellers.es/> Visitada Julio 2021.
- [15] <http://www.balino.com/> Visitada Julio 2021.
- [16] <http://www.heliceshsn-pons.com/> Visitada Julio 2021.
- [17] https://www.eldiariomontanes.es/prensa/20070526/economia/wartsila-duplicara-produccion-cantabria_20070526.html Visitada Julio 2021.
- [18] I. Cobo, M. V. Biezma, L. Sánchez (2017), Estudio microestructural de bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB): efecto de dos reactivos químicos, *Material-ES 1 (3)*, 56-59.
- [19] M. V. Biezma, L. Sánchez, I. Cobo (2018), Efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la microestructura de un bronce al níquel y aluminio (Nickel Aluminium Bronze, NAB), *Trater Press: revista del tratamiento térmico, (63)*, 36-46.

- [20] P. Linhardt, S. Kühner, G. Ball, M. V. Biezma (2018), Design of a multichannel potentiostat and its application to corrosion testing of a nickel-aluminium bronze, *Materials and Corrosion*, 69, 358–364.
- [21] J. Böhm, P. Linhardt, S. Strobl, R. Haubner, M. Biezma (2016), Microstructure of a heat-treated nickel-aluminium bronze and its corrosion behavior in simulated fresh and sea water, *Materials Performance and Characterization* 5, (5), 689-700.
- [22] J. Böhm, R. Haubmer, P. Linhardt, M. V. Biezma (2019), Corrosion behaviour of a heat-treated manganese-nickel-aluminium bronze (MAB) in simulated fresh and sea water, Poster, EUROCORR, Sevilla, Spain.
- [23] M. Koteeswaran (2010), CO₂ and H₂S corrosion in oil pipelines. M.Sc. Thesis. Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Stavanger, Norway.
- [24] M. V. Biezma, A. Rey, I. Cobo (2013), Plasma nitriding of austenitic AISI 316 and duplex 2250 stainless steels: corrosion behavior in sour gas environment, EUROCOOR, Estoril, Portugal.
- [25] A. H. Tuthill (1987), *Mater. Performance*, 26, (9), 12.
- [26] <https://www.astm.org/Standards/B148.htm> Visitada Julio 2021.
- [27] F. C. Campbell, F. C. (2008). Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. Ohio. ASM Int.
- [28] G. S. Brady, H. R. Clauser, J. A. Vaccari (2002). Materials Handbook. New York. 15th Edition. McGraw Hill.
- [29] J. N. Bradley (1972), Recent developments in copper-base alloys for naval marine applications, *International Metallurgical Reviews*, 17, 81-99.
- [30] J. Birn, I. Skalski (2004), Corrosion behaviour of non-ferrous metals in sea water, European Corrosion Conference: Long Term Prediction and Modelling of Corrosion, EUROCORR 2004, Nice, France.
- [31] P. J. Macken, A. A. Smith (1966), *The aluminium bronzes: properties and production processes*. Copper Development Association, London.
- [32] A. Shussler, H. E. Exner (1993), The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater-I. Protective layer formation and the passivation mechanism, *Corros. Sci.* 34, (2), 1793-1815.
- [33] M. G. Fontana, N.D. Green (1989), *Corrosion Engineering*, Mc Graw Hill, New York.
- [34] J. R. Davis (2001), *Surface engineering for corrosion and wear resistance*, Ohio, ASM Int.
- [35] E. D. D. During (1997), *Corrosion Atlas, A collection of illustrated compiled case histories*, Amsterdam, 3rd Ed. Elsevier Science.
- [36] T. Navrátil (2011), Mercury and mercury electrodes: the ultimate battle for the naked existence (a consideration), *Sensing in electroanalysis*, 6, 23-53.

- [37] M. A. Rodríguez (2014), Anticipated degradation modes of metallic engineered barriers for high-level nuclear waste repositories, *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 66, (3), 503-525.
- [38] Annual Book of ASTM Standards Vol. 03.02, Corrosion of Metals; Wear Erosion, Philadelphia, PA: ASTM International, 2013.
- [39] B. Beverskog, I. Puigdomenech (1997), Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 25 to 300°C, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3476.
- [40] <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Teoriacorrosion.PDF> Visitada Marzo 2021
- [41] P. Marcus, V. Maurice (2006), Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of thin oxide layers. Oxford, Elsevier. Amsterdam, 343.
- [42] Q. Luo, Z. Qin, Z. Wu, B. Shen, L. Liu, W. Hu (2018), The corrosion behavior of Ni-Cu gradient layer on the nickel aluminium-bronze (NAB) alloy, *Corros. Sci.*, 138, 8-19.
- [43] J. A. González Fernández, Control de Corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, 1989, Editorial: Centro Superior de Investigaciones Científicas, Ref: 1661.
- [44] Y. N. Zhang, J. L. Zi, M. S. Zheng, J. W. Zhu (2008), Corrosion behavior of copper with minor alloying addition in chloride solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 462, (1-2), 240-243.
- [45] J. A. Calderón, O. R. Mattos, O. Esteves Barcia (2006), Análisis de la evolución del potencial en circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino, Universidad de Antioquia, Colombia, *Revista Facultad de Ingeniería* 38, 20-30.
- [46] Y. Santana-Jimenez, M. Tejera Gil, M. Torrado Guerra, L. S. Baltels, J. C. Mirza Rosca (2009), Interpretation of open circuit potential of two titanium alloys for a long term immersion in physiological fluid, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, 2, (51), 197-204.
- [47] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, Fundamentals of impedance spectroscopy, E. Barsoukov, J. R. Macdonald (editores). Impedance Spectroscopy. Theory, experiment, and applications, 2ª Edición. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005, 1-26.
- [48] C. J. Newton, J. M. Sykes (1988), A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete, *Corros. Sci.*, 28, 11, 1051-1074.
- [49] W. A. Badawy, M. M. El-Rabiei, H. Nady (2014), Synergistic effects of alloying elements in Cu-ternary alloys in chloride solutions, *Electrochimica Acta*, 120, 39-45.
- [50] S. Rovira Lloréns (2005), Revista de la Sociedad Española para la Defensa del Patrimonio Geológico y Minero, 5, 87-94.
- [51] P. Bosch-Gimpera (1954), La edad del bronce de la Península Ibérica, *Archivo Español de Arqueología*, 27, (89).
- [52] [El cobre en la Historia - European Copper Institute \(copperalliance.es\)](http://copperalliance.es) Visitada Julio 2021.
- [53] [James Watt, el origen de la revolución industrial | RTVE.es](http://rtve.es) Visitada Julio 2021.

- [54] <https://www.guiarepsol.com/es/fichas/attractivo-natural/corta-atalaya-15178/> Visitada Julio 2021.
- [55] [https://www.unioviado.es/sid-met-mat/TECNOLOGIASIDEROMETALURGICA/La%20Metalurgia%20del%20Cobre%20\(web\).pdf](https://www.unioviado.es/sid-met-mat/TECNOLOGIASIDEROMETALURGICA/La%20Metalurgia%20del%20Cobre%20(web).pdf) Visitada Julio 2021.
- [56] <https://copperalliance.es/cobre/cobre-y-sus-aleaciones/aleaciones/> Visitada Julio 2021.
- [57] J. C. Slater (1964), Atomic Radii in Crystals, *Journal of Chemical Physics* 41, 3199.
- [58] P. J. Macken, A. A. Smith, The aluminum bronzes: properties and production processes, Copper Development Association, London, 1966.
- [59] U. Donatus, J. A. Omotoyinbo, I. M. Momoh (2012), Mechanical Properties and Microstructures of Locally Produced Aluminium-Bronze Alloy, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11, 1020-1026.
- [60] S. Avner, Introducción a la metalurgia física, 1979, p. 471, 2ª edición, McGraw Hill.
- [61] J. R. Davis (2001) Copper and Copper Alloys ASM International Handbook Committee
- [62] J. M. Ruiz Prieto, A. Vitores Villena. "Metales y aleaciones no férreas" ETS de Ingenieros de Minas. Fundación Gómez-Pardo. Madrid (1976).
- [63] E. A. Cuplan, G. Rose (1978), Microstructural characterization of cast nickel aluminium bronze, *Journal of Materials Science* 13, 1647-1657.
- [64] ASM Non-Ferrous alloys and Special Purpose Materials, Ohio, ASM Int, (1990).
- [65] D. Arnaud (1978), Tratamiento Térmico de los Cuproaluminios. *Colada*, 11, (1), 9-11.
- [66] J. R. Davis (1995), ASM Specialty Handbook Tool Materials, Ohio, ASM Int.
- [67] J. Birnm, I. Skalski (2004), Corrosion behaviour of non-ferrous metals in sea water, EUROCORR – European Corrosion Conference: Long Term Prediction and Modelling of Corrosion. Nice, France.
- [68] A. Shussler, H. E. Exner (1993), The corrosion of NBA in sea water. Part I and II. *Corros. Sci.*, 34, 1793-1815.
- [69] W. H. Williamns (1987), NiAl Bronze and Vacuum Casting – The right material at the right Price, *Casting World* 19, (1), 10-15.
- [70] F. Hasan, A. Jahanafrooz, G. W. Lorimer, N. Ridley (1982), The morphology, Crystallography and Chemistry of Phases in as Cast Nickel-Aluminium Bronze, *Metall. Trans, A* (13A), 1337-1345.
- [71] M. Hazra, K. P. Balan (2016), Failure of a nickel aluminium bronze (NAB) canned motor pump impeller working under polluted sea water – Influence of material selection, section thickness dependent microstructure and temper annealing heat treatment, *Engineering Failure Analysis*, 70, 141-156.

- [72] S. Fonlupt, B. Bayle, D. Delafosse, J-L. Heuze (2005), Role of second phases in the stress corrosion cracking of a nickel-aluminium bronze in saline water, *Corros. Sci.*, *47*, 2792-2806.
- [73] R. C. Barik, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, K. S. Tan, K. R. Stokes (2005), Erosion and erosion-corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel-aluminium bronze, *Wear*, *259*, 230-242.
- [74] J. C. Park, M. S. Han, S. J. Kim (2012), Investigation on the cavitation damage behaviour with temperature and cavitation time in seawater, *Surface and Interface Analysis*, *44*, 11-12.
- [75] G. E. Pérez Mayta, Caracterización de la Susceptibilidad a la Corrosión de Bronces de Aluminio al Níquel. Determinación de Parámetros Electroquímicos. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 2011.
- [76] T. Grzegorzewicz (2005), Nickel-free aluminium bronzes with higher strength and corrosion resistance, *Prace Naukowe Instytutu Materialoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej* *64*, *26*, 1-186.
- [77] K. S. Park, S. Kim (2011), Corrosion and corrosion fatigue characteristics of cast NAB coated with NAB by HVOF thermal spray, *Journal of the Electrochemical Society* *158*, (10), 335-340.
- [78] K. S. Tan, J. A. Wharton, R. J. K. Wood (2005), Solid particle erosion–corrosion behaviour of a novel HVOF nickel aluminium bronze coating for marine applications—correlation between mass loss and electrochemical measurements, *Wear*, *258*, (1-4), 629-640.
- [79] R. J. Ferrara, T. E. Caton (1982), Review of dealloying of cast aluminium bronze and nickel-aluminium bronze alloys in sea water service, *Mater. Perform.*, *21*, 30-34.
- [80] G. Joseph (1999), Copper: its Trade, Manufacture, Use and Environment Status. ICA. Ohio, ASM.
- [81] E. Ilia, P. Plamondon, J. P. Masse, G. L'Espérance (2019), Copper precipitation at engine operating temperatures in powder-forged connecting rods manufactured with Fe–Cu–C alloys, *Materials Science and Engineering: A*, *767*, 138383.
- [82] P. Sury, H. R. Oswald (1972), On the corrosion behavior of individual phases present in aluminium bronzes. *Corros. Sci.*, *12*, 77-90.
- [83] G. Joseph (1999), Copper: its Trade, Manufacture, Use and Environment Status. ICA. Ohio, ASM.
- [84] I. Cenoz-Echeverria, J. Fernández-Carrasquilla (2007), Influencia de la composición y el tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de aleaciones de bronce al aluminio, *Revista de Metalurgia*, *43*, (4), 272-283.

- [85] F. Yang, H. Kang, E. Guo, R. Li, Z. Chen, Y. Zeng, T. Wang (2018), The role of nickel in mechanical performance and corrosion behaviour of nickel-aluminium bronzer in 3.5wt.% NaCl solution, *Corros. Sci.*, 139, 333-345.
- [86] A. Schüssler, H. E. Exner (1993), The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater-I. Protective layer formation and the passivation mechanism, *Corros. Sci.*, 34, (11), 1793-1802.
- [87] F. Hasan, J. Iqbal, N. Ridley (1985), Microstructure of as-cast aluminium bronze containing iron, *Materials Science and Technology*, 1, Issue 4.
- [88] P. J. Rivero, C. Berlanga, J. F. Palacio, M. V. Biezma-Moraleda (2021), Effect of Ti on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of a Nickel-aluminium-Bronze, *Materials Research*, 24, 2, e20200335.
- [89] J. W. Olfeld, G. I. Masters (1996), Collation of Data comparing properties of aluminium bronze with cast stainless steels and Ni resist offshore seawater environment. CDA publication 115.
- [90] S. Neodo, D. Carugo, J. A. Wharton, K. R. Stokes (2013), electrochemical behaviour of nickel-aluminium bronze in chloride media: influence of oh and benzotriazole, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 695, 38-46.
- [91] A. Al-Hashem, W. Riad (2002), The role of microstructure of nickel-aluminium-bronze alloy on its cavitation corrosion behaviour in natural seawater, *Materials Characterization*, 48, (1), 37-41.
- [92] J. P. Ault, Erosion Corrosion of Nickel–aluminium Bronze in Flowing Seawater, Corrosion 95, Paper No. 281, NACE International, Houston, Texas, 1995.
- [93] M. O. Speidel (1975), Stress corrosion cracking of aluminium alloys, *Metallurgical Transactions A*, 6, 631.
- [94] A. M. Olszewski (2008), Dealloying of a nickel-aluminium bronze impeller, *J. Fail. Anal. And Preven.*, 8, 505-508.
- [95] A. Burkert (2002), Galvanic Corrosion: A practical guide for engineers. By Roger Francis, *Materials and Corrosion*, 53, (2), 138.
- [96] J. A. Wharton, R. C. Barik, G. Kear, R. J. K. Wood, K. R. Stokes, F. C. Walsh (2005), The corrosion of nickel-aluminium bronze in seawater, *Corros. Sci.*, 47, 12, 3336-3367.
- [97] J. A. Wharton et al. (2005). Corrosion of NAB in seawater. *Corros. Sci.* 47 (3336-3367). Great Britain, Elsevier.
- [98] L. A. Teran, C. V. Roa, J. Muñoz-Cubillos, R. D. Aponte, J. Valdes, F. Larrahondo, S. A. Rodríguez, J. J. Coronado (2016), Failure analysis of a run-of-the-river hydroelectric power plant, *Engineering Failure Analysis* 68, 87-100.

- [99] P. Linhardt (2012), Examination of a Hydro Power Plant for corrosion related factors, Presentation: Meeting of the working group Microbially Influenced Corrosion of the GfKORR, Frankfurt a. M., Germany.
- [100] S. R. de Sánchez (1989), Heat exchanger corrosion in thermal power stations, *Corrosion Reviews*, 8, (3-4), 283-332.
- [101] P. Linhardt, S. Kühner, G. Ball, M. V. Biezma (2015), Potentiostatic experiments made more efficiently, EUROCORR, Graz, Austria.
- [102] [Microsoft Word - shipham-pdf.doc \(valve-world.net\)](#) Visitada Julio 2021.
- [103] M. Hazra, K. Balan (2016), Failure of a nickel aluminium bronze (NAB) canned motor pump impeller working under polluted sea water—Influence of material selection, section thickness dependent microstructure and temper annealing heat treatment, *Eng. Fail. Anal.*, 70, 141–156.
- [104] B. Zhao, Y. Lv, Y. Ding, L. Wang, W. Lu (2018), The grain refinement mechanisms of various phases in shot-peened Nickel-Aluminium Bronze (NAB) alloy, *Mater. Charact.*, 144, 77–85.
- [105] A. Bates (1977). Técnicas de Fusión y Colada de los broncees aluminio. Revista Colada Vol. 6.
- [106] P. R. Shibad, J. Balachandra (1967), Studies in the corrosion of aluminium bronze in salt water, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 14 (2), 10-13.
- [107] J. C. Rowlands (1981), Studies of the preferential phase corrosion of cast nickel-aluminium bronze in sea water, *Metal Corr.*, 2, 1346-1351.
- [108] Z. Wu, Y. F. Cheng, L. Liu, W. Lv y W. Huc (2015), Effect of heat treatment on microstructure evolution and erosion-corrosion behaviour of a nickel-aluminium bronze alloy in chloride solution, *Corros. Sci.*, 98, 260–270.
- [109] A. Jahanafrooz, E. Hasan, G.W. Lorimer and N. Ridley (1983), Microstructural development in complex Nickel-Aluminium Bronzes, *Metallurgical Transactions*, 14 (A), 1951-1956.
- [110] A. Tomer. Structure of metals through optical microscopy. ASM International, The Materials Information Society. Israel (1990).
- [111] E. A. Culpan, G. Rose (1978), Microstructural characterisation of cast Nickel Aluminium Bronze, A.U.W.E. of Portland, *Technology*, 580, (78).
- [112] L. Huijin, Optimization of welding parameters for repairing NiAl Bronze Components, Material Science forum 7106-709:2980-2985.
- [113] H. Li, J. L. Gorham, Z. Pan, S. Van Duin, D. Cuiuri (2013), Repair of nickel aluminium bronze (NAB) components using multi-pass welding, *Australasian Welding Journal*, 58, (4), 42-48.

- [114] D. Ding, Z. Pan, S. van Duin, H. Li, C. Shen (2016), Fabricating Superior NiAl Bronze Components through Wire Arc Additive Manufacturing, *Materials*, 9 (8), 652.
- [115] C. H. Tang, F.T. Cheng, H.C. Man (2004), Improvement in Cavitation Erosion Resistance of a Copper-base Propeller Alloy by Laser Surface Melting, *Surface & Coating Technology*, 182, 300-307.
- [116] H. Meigh (2000), Cast and Wrought Aluminium Bronzes, Properties, Processes and Structures. Commissioned by Copper Development Association. Published by Maney Publishing.
- [117] H. Meigh, Cast and Wrought Aluminium Bronzes Properties, Processes and Structure, IOM Communications Ltd., London, 2000.
- [118] C. H. Tang, F. T. Cheng, H. C. Man (2006), Laser surface alloying of a marine propeller bronze using aluminium powder Part I: microstructural analysis and cavitation erosion study, *Surf. Coating. Technol.*, 200, 2602-2609.
- [119] J. Iqbal, F. Hasany, F. Ahmad (2006), Characterization of phases in an As-cast copper manganese-aluminum alloy, *J. Mater. Sci. Technol.*, 22, 779-784.
- [120] N. Tareelap, K. Sriraksasin, C. Nitipanyawong, P. Termsuksawad (2013), Dealloying corrosion of manganese aluminium bronze propeller: part I, *KKU Eng.*, 40, 561-568.
- [121] H. Yu, Y. Zeng, Z. Yao (2009), Cavitation erosion corrosion behaviour of manganese – nickel – aluminium bronze in comparison with manganese-brass, *Int. J. Mater. Sci. Technol.*, 25, (6), 758-766.
- [122] D. M. Lloyd, G. W. Lorimer, N. Ridley (1980), Characterization of phases in a nickel-aluminium bronze, *Metals Technology*, 7, (1), 114-119.
- [123] A. A. H. Kadhm, A. B. Mohamad, H. D. Jaffar, S. S. Yan, J. H. Naama, A. A. Al-Tamimi, R. I. Al-Bayati, A. A. Al-Amiery (2013), Corrosion of Nickel-Aluminium-Bronze alloy in aerated 0.1 sodium chloride solutions under hydrodynamic condition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 4571-4582.
- [124] Q. Luo, Q. Zhang, Z. Qin, Z. wu, B. Shen, L. liu, W. Hu (2018), The synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of nickel-aluminium copper surface layer on nickel-aluminium bronze alloy, *Journal of Alloys and compounds*, 747, 861-868.
- [125] Q. N. Song, N. Xu, X. Jiang, Y. Liu, Y. Tong, J. s. Li, Y. F. Bao (2019), Effect of sulphide concentration on the Corrosion and cavitation erosion behavior of MAB in 3.5% NaCl solution, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28, 4053-4064.
- [126] K. R. Trethewey, T. J. Haley, C. C. Clark (2013), Effect of ultrasonically induced cavitation on corrosion behaviour of a copper-manganese-aluminium alloy, *British Corrosion Journal*, 23, (1), 55-60.
- [127] B. Todd (1968), Factors in the choice of materials for marine engineering, *Trasns. Inst. Mar. Engrss*, 80, 161.

- [128] A. W. O. Webb, C. F. W. Eames, A. Tuffrey (1975), Symposium Propellers 75, Soc. Naval Architects and Marine Engineers, USA.
- [129] Q. N. Song, Y. Tong, H. LLi, N. Xu, C. B. Xu, Y. F. Bao, L. Yiun, Y. X. Qiao (2020), Friction stir processing of a cast manganese-aluminium bronze for improving corrosion and cavitation erosion resistances, *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* 8, 025020.
- [130] M. R. Mirzadeh Rahni, B. Beidokhti, M. Haddad-Sabzevar (2017), Effect of filler metal on microstructure and mechanical properties of Manganese–aluminium bronze repair welds, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27, 507–513.
- [131] O. F. Higuera, J. L. Tristancho, L. C. Florez (2007), Fundamentos teóricos de los aceros austeníticos al manganeso (aceros hadfield), *Sciencia et Technica*, 1, (34).
- [132] C. C. Nwaeju, F. O. Edoziuno, B. A. Okoubulu (2017), Effect of manganese and niobium macro-additions on the structure and mechanical properties of aluminium bronze (Cu-10%Al) alloy, *International Journal of Research in Engineering and Innovation Vol.*, 3, 171-180.
- [133] A. Pilla, I. Gladdys (1993). Estudio de las características de los broncees centrifugados. Trabajo final para la obtención del título: Ing. Mecánica Espol Fimcp, Guayaquil. 115.
- [134] D. Yang, W. Yang, X. Dang (2010), Component optimization of high manganese aluminium bronze with high strength-toughness in centrifugal casting, *Foundry*, 59, 55-59.
- [135] J. M. Langham, A. W. O. Webb (1962), The new high strength cooper-manganese-aluminium alloys – their development, properties and applications, *British Foundryman*, 55, 246-262.
- [136] P. Linhardt, S. Strobl, J. Böhm, r. Haubner, M. V. Biezma (2021), Heat treatment effect on the microstructure and the corrosion resistance of manganese-aluminium-bronzes, *Pract. Metallogr.*, 58, (2), 72-82
- [137] P. Punburi, N. Tareelap, N. Srisukhumbowornchai, V. Yordsri (2018), De-alloying corrosion in the heat-affected zone in Mn-Al bronze weld, *Mater. Chem. Phys.*, 212, 471-478.
- [138] A. Couture, M. Sahoo, B. Dogan, J. D. Boyd (1987), Effect of heat treatment on the properties of Mn-Ni-Al Bronze Alloys, *Trans. AFS*, 95, 537-552.
- [139] [Marine \(wartsila.com\)](http://Marine.wartsila.com) Visitada Julio 2021.
- [140] M. Hazra, K. P. Balan, (2016), Failure of a nickel aluminium bronze (NAB) canned motor pump impeller working under polluted sea water – Influence of material selection, section thickness dependent microstructure and temper annealing heat treatment, *Engineering Failure Analysis*, 70, 141-156.
- [141] P. Linhardt (2013), MIC in Hydroelectric Power Plants and Approaches for Risk Assessment, Vienna University of Technology.

- [142] T. Murray, S. Thomas, Y. Wu, W. Neil, C. Hutchinson (2020), Selective laser melting of nickel aluminium bronze, *Additive Manufacturing* 33, 101-122.
- [143] J. R. C. Strang, *Materials for Seawater Service*, Hull Shipham Valves, 2011.
- [144] P. Jain, P. K. Nigam (2013), Influence of heat treatment on microstructure and hardness of Nickel aluminium Bronze, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 4, 6, 16-21.
- [145] J. R. C. Strang (2006), *Materials for seawater service*, Paper P0607 given at Valve World 2006 Conference, MECC Maastricht, Netherlands.
- [146] <https://www.der-leiermann.com/es/josef-ressel-el-inventor-de-la-helice-de-barco/> Visitada Julio 2021.
- [147] J. Merrien, *Historia de los Buques*, Aymá Editora S. A. Barcelona, 1960.
- [148] J. S. Carlton (2012), *Marine Propellers and Propulsion*, 3rd edition, chapter 1, 4.
- [149] [hélice | Definición | Diccionario de la lengua española | RAE - ASALE](#) Visitada Julio 2021.
- [150] www.fao.org/3/x0487s/x0487s05.htm Visitada Julio 2021.
- [151] [Cómo seleccionar la hélice \(touron-nautica.com\)](#) Visitada Julio 2021.
- [152] V. Jaiganesh, S. Manivannan (2014), Numerical analysis and simulation of Nylon Composite propeller for aircraft. *Procedia Engineering*, 97, 1079-1088.
- [153] J. Martínez de la Calle, J. G. Pérez, *Propulsores marinos*, Editorial: servicio de publicaciones de la Universidad de Oviedo, Primera Edición, 133.
- [154] D. H. Vardhan, A. Ramesh, B. C. Mohan Reddy (2019), *A review on materials used for marine propellers*, *Materials Today: Proceedings* 18, 4482-4490.
- [155] L. Liu, Zhang, L. Wang, S. Pang, B. Zhen (1998), A new method of fine-grained casting for nickel-base superalloys, *Journal of Materials Processing Technology* 77, 300-304.
- [156] P. Ceballos, V. Rafael (2016), *Fabricación de bronce al manganeso UNS C86500 según norma ASTM B584 para aplicaciones marinas*. Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción, Guayaquil, Ecuador.
- [157] <http://wormius.blogspot.com.es/2014/11/avance-en-construccion.html> Visitada Marzo 2021
- [158] G. Kuiper (1997), Cavitation Research and Ship propeller Design, *Applied Scientific Research* 58, 33-50.
- [159] N. Bialystocki, D. Konovessis (2016), On the estimation of ship's fuel consumption and speed curve: a statistical approach, *Journal of Ocean Engineering and Science*, 1, (2), 157-166.

- [160] A. Farkas, N. Degiuli, I. Martíé (2021), The impact of biofouling on the propeller performance, *Ocean Engineering*, 219, 108376.
- [161] <http://ingenieros2011unefa.blogspot.com.es/2008/01/cavitacion.html> Visitada Julio 2021.
- [162] T. C. Nwaoha, S. Adumene, T. E. Boye (2017), Modelling prevention and reduction methods of ship propeller cavitation under uncertainty, *Ships and Offshore Structures*, 12, 542-460.
- [163] [La vida en un submarino alemán durante la Segunda Guerra Mundial - Jot Down Cultural Magazine](#) Visitada Julio 2021.
- [164] http://www.ocaicp.com/embarcaciones-END_es.html Visitada Julio 2021.
- [165] F. Hasan, G. W. Lorimer, N. Ridley (1987), Tempering of a cast-nickel-aluminium bronze, *Metal Science*, 7, (6), 289-296.
- [166] <http://www.escueladesoldadores.com/como-soldar-con-tig/> Visitada Julio 2021.
- [167] S. Hanke, A. Fischer, M. Beyer, J. D. Santos (2011), Cavitation erosion of NiAl-bronze layers generated by friction surfacing, *Wear*, 273, 32–37.
- [168] G. Cam (2011), Friction stir welded structural materials: beyond Al-alloys, *Int. Mater. Rev.*, 56 (1), 1–48.
- [169] P. L. Threadgill, A. J. Leonard, H. R. Shercliff, P. J. Withers (2009), Friction stir welding of aluminium alloys, *Int. Mater. Rev.*, 54, (2), 49–93.
- [11] <http://www.wartsila.com/esp> Visitada en Marzo 2021.
- [170] <http://ec.europa.eu/programmes/erasmus-plus/> Visitada en Marzo 2021.
- [171] <https://boc.cantabria.es/boces/verAnuncioAction.do?idAnuBlob=293660> Visitada en Marzo 2021.
- [172] M. D. Fuller, S. Swaminathan, A. P. Zhilyauev, T.R. Mcnelley (2007), Microstructural transformations and mechanical properties of cast NiAl bronze: Effects of fusion welding and friction processing, *Material Science and Engineering A*, 463, 128-137.
- [173] P. Brezina (1982), Heat treatment of complex aluminium bronzes, *Int. Metals Rev.*, 27, (2), 77–120.
- [174] <https://www.leading.es> Visitada Julio 2021.
- [175] *Welding Copper and Copper Alloys*, ISBN; 0-87171-505-8, American Welding Society, 1997.
- [176] F. R. Morral et al (2004). *Metalurgia General*. Tomo II. Barcelona. Editorial Reverté.
- [177] J. R. Davis (2001), *Cooper and cooper alloys*. ASM International.

- [178] R. Cottam, V. Luzin, H. Moody, D. Edwards, A. Majumdar, Y.C. Wong, J. Wang, M. Brandt (2014), The role of microstructural characteristics in the cavitation erosion behaviour of laser melted and laser processed Nickel-Aluminium Bronze, *Wear*, 317, 56-63.
- [179] C. H. Tang, F. T. Cheng, H. C. Man (2004), Effect of laser surface melting on the corrosion and cavitation erosion behaviors of a manganese-nickel-aluminium bronze, *Materials Science and Engineering A*, 373, 195-203.
- [180] DIN 50905-4, Anhang A.1. DEUTSCHE NORM. März 2018.
- [181] P. Wenschot (1987) The properties of Ni-Al bronze sand cast ship propellers in relation to section thickness, *International Shipbuilding Progress*, 34 (394), 112-123.
- [182] P. Linhardt (2015), Unusual corrosion of Nickel-Aluminium Bronze in a hydroelectric power plant, *Mater. Corros.*, 66 (12), 1536–1541.
- [183] V. C. Lucey (1965), *British Corrosion Journal, BCRJA*, Vol.1, 9-14; Vol. 2, 53-59.
- [184] <http://info.tuwien.ac.at/cta/korrosion/> Visitada en Marzo 2021.
- [185] 34970A/34972A Data Acquisition/Switch Unit User's Guide, Keysight Technologies, 2014.
- [186] Annual Book of ASTM Standards Vol. 03.02, Corrosion of Metals, Wear Erosion (Philadelphia, PA: ASTM International, 2013).
- [187] P. Linhardt (2017), Direct assessment of microbial ennoblement in natural waters, EUROCORR, Prague (CZ), 3-7 September, paper 95447.
- [188] J. Böhn, Korrosionsverhalten von Bronzen nach Wärmebehandlungen. Diplomarbeit. Ausgeführt am Institut für Chemische Technologien und Analytik – TU Wien. Wien 2018.
- [189] B. Sabbaghzadeh, R. Parvizi, A. Davoodi, M. H. Moayed (2014), Corrosion evaluation of multi-pass welding nickel-aluminium bronze alloy in 3.5% sodium chloride solution: A restorative application of gas tungsten arc welding process, *Materials and Design*, 58, 346-356.
- [190] R.G. Blundy, M.J. Pryor (1972). The potential dependence of reaction product composition on Copper-Nickel alloys. *Corros. Sci.*, 12, (1), 65-75.
- [191] F. R. Morral et al (2004). Metalurgia General. Tomo II. Barcelona. Editorial Reverté.
- [192] F. Hasan, A. Jahanafrooz, G. W. Lorimer, N. Ridley (1982), The morphology, crystallography and chemistry of phases in as cast nickel-aluminium bronze, *Metall. Trans, A* 13A, 1337-1345.
- [193] J. M. Hobbs (1967). Erosion by cavitation or impingement. ASTM STP 408, American.
- [194] H. Meigh (2000), Cast and Wrought Aluminium Bronzes, Properties, Processes and Structures. Commissioned by Copper Development Association. Published by Maney Publishing.
- [195] J. A. Wharton, K. R. Stokes (2008), The influence of nickel-aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion, *Electrochim. Acta*. 53, 2463-2473.

- [196] E. A. Culpan, G. Rose (1979), Corrosion behavior of cast nickel aluminium bronze in sea water, *Br. Corrosion J.* 14 (3), 160-166.
- [197] C. Rui-Ping, L. Ze-Quing, Z. Wei-Wen, Z. Da-Tong, L. Zong-Qiang, L. Yuan-Yuan (2007), Effect of heat treatment on microstructure and properties of hot-extruded nickel-aluminium bronze, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17, 1254-1258.
- [198] Z. Qin, Q. Zhang, Q. Luo, Z. Wu, B. Shen, L. Liu, W. Hu (2018), Microstructure design to improve the corrosion and cavitation corrosion resistance of a nickel-aluminium bronze, *Corros. Sci.*, 139, 255-266.
- [199] J. Frei, B.T. Alexandrov, M. Rethmeier (2016), Low heat input gas metal arc welding for dissimilar metal weld overlays part I: the heat-affected zone, *Welding in the World*, 60, 459-473.
- [200] P. S. Prevey, D. J. Hornbach, D. N. Jayaraman (2007), Controlled plasticity burnishing to improve the performance of friction–stir processed Ni–Al bronze, *Mater. Sci. Forum* 539–543, 3807–3813.
- [201] K. Oh-Ishi, T. R. McNelley (2004), The application of FSP to as-cast NiAl bronze (NAB) alloys have also been shown to provide microstructure refinement and elimination of casting porosity, *Metall. Mater. Trans. A*, 35A, 2951-2961
- [202] D. A. Wadeson, X. Zhou, G. E. Thompson, P. Skeldon, L. D. Oosterkamp, G. Scamans (2006), Corrosion behaviour of friction–stir welded AA7108 T79 aluminium alloy, *Corros. Sci.*, 48, 887–897.
- [203] Y. H. Jang, S. S. Kim, C. D. Yim, C. G. Lee, S. J. Kim (2007), Corrosion behaviour of friction–stir welded AZ31B Mg in 3.5% NaCl solution, *Corros. Eng. Sci. Tech.*, 42, 119–122.
- [204] O. Hatamleh, P. M. Singh, H. Garmestani (2009), Corrosion susceptibility of peened friction–stir welded 7075 aluminium alloy joints, *Corros. Sci.*, 51, 135–143.
- [205] R. C. Zeng, J. Chen, W. Dietzel, R. Zettler, J. F. D. Santos, M. L. Nascimento, K. U. Kainer (2009), Corrosion of friction stir welded magnesium alloy AM50, *Corros. Sci.*, 51, 1738–1746.
- [206] K. Surekha, B. S. Murty, K. P. Rao (2008), Microstructural characterization and corrosion behavior of multipass friction–stir processed AA2219 aluminium alloy, *Surf. Coat. Tech.*, 202, 4057–4068.
- [207] S. P. Lynch, D. P. Edwards, A. Majumdar, S. Moutsos, M. W. Mahoney, Friction–stir processing of a high-damping Mn–Cu alloy used for marine propellers (2003), *Mater. Sci. Forum* 426–4, 2903–2908.
- [208] P. S. Almeida, S. Williams (2010), Innovative process model of Ti-6Al-4V additive layer manufacturing using cold metal transfer (CMT). In Proceedings of the Twenty-First Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, USA, 25–36.

- [209] S. H. Mok, G. Bi, J. Folkes, I. Pashby, J. Segal (2008) Deposition of Ti–6Al–4V using a high-power diode laser and wire, part II: Investigation on the mechanical properties, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 4613–4619.
- [210] E. Brandl, F. Palm, V. Michailov, B. Viehweger, C. Leyens (2011), Mechanical properties of additive manufacturing titanium (Ti-6Al-4V) blocks deposited by a solid-state laser and wire. *Mater. Des.*, 32, 4665–4675.
- [211] D. Ding, Z. Pan, S. van Duin, H. Li, C. Shen (2016), Fabricating Superior NiAl Bronze Components through Wire Arc Additive Manufacturing, *Materials*, 9 (8), 652.
- [212] H. Li, D. Grudgings, N. Larkin, J. Norrish, M. Callagan, L. Kuzmikova (2012), Optimization of welding parameters for repairing NiAl bronze components. *Mater. Sci. Forum*, 706, 2980–2985.
- [213] S. Chen, D. K. L. Tsang, L. Jiang, K. Yu, C. Li, Z. Li, Z. Li, X. Zhou, J. Yang (2017), Microstructure and local strains in GH3535 alloy heat affected zone and their influence on the mechanical properties, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 699, 48-54.
- [214] Corrosion of austenitic stainless steels: mechanism, mitigation and monitoring, Narosa Publishing House, India, 2002.
- [215] K. Oh-Ishi K, T. McNelley (2005), The influence of friction stir processing parameters on microstructure of as-cast NiAl bronze, *Metall. Mater. Trans. A*, 36, 1575–1585.
- [216] M. W. Mahoney, W. H. Bingel, S. R. Sharma, R. S. Mishra (2003), Microstructure modification and resultant properties of friction–stir processed cast NiAl bronze, *Mater. Sci. Forum* 426–432, 2843–2848.
- [217] K. Oh-Ishi, A. P. Zhilyaev, T. R. McNelley (2006), A microtexture investigation of recrystallization during friction stir processing of as-cast NiAl bronze, *Metall. Mater. Trans. A*, 37A, 2239-2251.
- [218] X.Y. Li, Y.G. Yan, L. Ma, Z.M. Xu, J.G. Li (2004), Cavitation erosion and corrosion behavior of copper–manganese–aluminium alloy weldment, *Materials Science and Engineering A*, 382, 82–89.
- [219] P. Linhardt (2012), Universidad Tecnológica de Viena (TU Wien), Austria, Corrosion problems of hydropower plants turbines due to microbial activity, Conferencia en Universidad de Cantabria, Programa Erasmus +.
- [220] P. Linhardt (2010), Twenty years of experience with corrosion failures caused by manganese oxidizing microorganisms, *Materials and Corrosion*, 61 (12), 1034-1039.
- [221] P. Linhardt, S. Küber, G. Ball, M. V. Biezma (2017), Design of a multichannel potentiostat and its application to corrosion testing of a nickel-aluminium bronze, *Materials and Corrosion*, 69, 358–364.

- [222] A. Groysman (2010), Corrosion monitoring, Corrosion for everybody, Springer, Dordrecht.
- [223] R. W. Revie, H. H. Uhlig (2008), Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to corrosion Science and Engineering, 4th ed., John Wiley & Sons.
- [224] J. R. Davis (2000), Corrosion: Understanding the basics, ASM International.
- [225] P. Weill-Couly, D. Arnaud (1973), Effect of composition and structure of Al bronzes on their behaviour in service, *Fonderie*, 28, 123-135.
- [226] A. H. Roebuck (1956), Effect of material composition in high-temperature water corrosion, *Symposium of High-Purity Water Corrosion, ASTM Special Technical Publication*, 179, 27-36.
- [227] Y. G. Zheng, Q. N. Song, D. R. Ni, Z. Y. Ma (2015), Characterization of the corrosion product films formed on the as-cast and friction-stir-processed Ni-Al Bronze in a 3.5 wt% NaCl solution, *Corrosion*, 71, (5), 606-614.
- [228] Z. Han, Y.F. He, H.C. Lin, H. Zhao (2000), Dealloying characterizations of Cu-Al alloy in marine environment, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19, 393-395.
- [229] W. Liu, S. Zhang, N. Li, J. Zheng, S. An, Y. Xing (2012), Dealloying behavior of dual-phase Al 15 at. % Cu alloy in an acidic solution, *Int. J. Electrochem. Soc.*, 7, 2240-2253.
- [230] R. L. Frost (2003), Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion. *Spectrochimica acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, 59, (6), 1195-1204.
- [231] R. L. Frost, Williams, P. A. Martens, W. Leverett, P., J. T. Kloprogge (2004). Raman spectroscopy of basic copper (II) and some complex copper (II) sulphate minerals: Implications for hydrogen bonding. *American Mineralogist*, 89, (7), 1130-1137.
- [232] W. Martens, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, P. A. Williams (2003), Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates—implications for copper corrosion and ‘bronze disease’. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34, (2), 145-151.
- [233] R. G. Blundy, M. J. Pryor (1972), The potential dependence of reaction product composition on Copper-Nickel alloys. *Corros. Sci.*, 12, (1), 65-75.
- [234] M. Criado, S. Martínez-Ramírez, J.M. Bastidas (2015), A Raman spectroscopy study of steel corrosion products in activated fly ash mortar containing chlorides, *Construction and Building Materials*, 96, 383-390.
- [235] D. Kangkang, F. Lin, Y. Mingjie, G. Weimin, H. Jian, L. Cunguo (2019), Sea water corrosion behaviour of T2 and 12932 copper alloy materials in different sea areas, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 54 (6), 476-484.
- [236] C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara (1984), Catalysts for Low-Temperature Methanol Synthesis. Preparation of Cu-Zn-Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors. *Journal of Catalysis*, 85, (1), 260-266.

[237] D. J. Horton, H. Ha, L. L. Foster, H. J. Binding, J. R. Scully (2015), Tarnishing and Cu ion release in selected copper-base alloys: Implementations towards antimicrobial functionality, *Electrochimica Acta*, 169, 351-366.

[238] RRUFF Raman database (<https://rruff.info>) Visitada Julio 2021.

Anexos

En esta sección se incluyen una serie de anexos convenientemente citados a lo largo de la memoria que completan la documentación de esta Tesis Doctoral.

Anexo I

Composición química de los bronces estudiados

Wärtsilä	BMAT Propulsion	WP00 060 2	Team Center		IDM	Revision	E
			DAAK111238		DBAC691271	Cunial	

Created by	JWA034	2013-02-26	Reviewed by	SLE039	2013-10-21	Approved by	LVL001	2013-10-22
-------------------	--------	------------	--------------------	--------	------------	--------------------	--------	------------

Use of this sheet	Priority order: A > B > C > D; where A) Regulations (such as Classification Societies); B) Requirements described on drawing or defined by written agreement between supplier and Wärtsilä; C) This Specification; D) Valid national and international Standards.
Related designation	CC333G, WP00 060 0, WP00 060 1; KZS-1050E
Application	CPP, Thruster; Propeller, Propeller blades

Basic material description

NiAl Bronze, Wärtsilä 060

Chemical Composition of allowed alternative designations and corresponding Standards

Cunial	Element	Cu	Si	Mn	Al	Fe	Ni	Zn	Sn	Pb	Cr	P	Remark
Wärtsilä	Min [wt%]	78.5	0	0.8	9	4.5	4.2	0	0	0	0	0	S<0.008, Others<0.05
	Max [wt%]	80.5	0.1	1.3	9.5	5.1	4.8	1	0.1	0.03	0.02	0.005	
CU3	Element	Cu	Si	Mn	Al	Fe	Ni	Zn	Sn	Pb	Cr	P	Remark
	Min [wt%]	77	0	0.8	8.8	4	4.2	0	0	0	0	0	S<0.008, Others<0.05
Classification	Max [wt%]	82	0.1	1.3	9.5	5.1	5	0.4	0.1	0.03	0.02	0.005	S<0.008, Others<0.05
	Element	Cu	Si	Mn	Al	Fe	Ni	Zn	Sn	Pb	Cr	P	Remark
C95800	Min [wt%]	79	0	0.8	8.5	4	4.2	0	0	0	0	0	S<0.008, Others<0.1
	Max [wt%]	82	0.1	1.5	9.5	4.5	5	0.4	0.1	0.03	0.02	0.005	
ASTM B148	Element	Cu	Si	Mn	Al	Fe	Ni	Zn	Sn	Pb	Cr	P	Remark
	Min [wt%]	79	0	0.8	8.5	4	4.2	0	0	0	0	0	S<0.008, Others<0.1
Max [wt%]	82	0.1	1.5	9.5	4.5	5	0.4	0.1	0.03	0.02	0.005		

Mechanical properties (t = 0.5 d where t is thickness and d is diameter)

Nominal dimension [mm]		t ≤ 30	30 < t ≤ 60	60 < t ≤ 100	100 < t ≤ 150	150 < t ≤ 300	Remarks
Tensile strength	Rm [MPa]	≥ 650	≥ 605	≥ 570	≥ 540	≥ 495	
Yield strength	Rp0.2 [MPa]	≥ 250	≥ 235	≥ 220	≥ 210	≥ 195	Rp0.01 ≥ 175
Elong (/Reduction)	Long L	≥ 19	≥ 17	≥ 16	≥ 15	≥ 14	
	Tang T						
A5 (/Z) [%]	Radial R						
	Long L	≥ 21					
Impact energy	Tang T						Required only when requested by Class
	Radial R						
Notched Kv [J]							
Temperature	T °C	≤ -10					
Hardness	HB	130-170					Reference value
	HV						
	HRC						
Fatigue	Cycle	10 ⁶					
	s _F [Mpa]	10 ⁶					

Physical properties (reference values)

Density	r	g/cm ³	7.65	Thermal expansion	CTE	10 ⁻⁶ /°C	16
Elastic Modulus	E	GPa	121	Poisson's ratio	n		0.33

Heat treatment

Cunial	GS: Sand casting
CU3	GS: Sand casting
C95800	GS: Sand casting

Remarks

Welding: use Ni-Al-, or Mn-Al-bronze filler metal. Preheat to 75°C, interpass temperature <200°C. Stress relief at 460-490°C (only with MnAl bronze filler).

Wärtsilä	BMAT Propulsion	WP00 070 0	Team Centre ID	IDM ID	Revision	B
			DAAK111241	DBAC624419	Wärtsilä 070	

Created by	JWA034	2013-02-26	Reviewed by	ROT001	2013-05-14	Approved by	LVL001	2013-05-17
-------------------	--------	------------	--------------------	--------	------------	--------------------	--------	------------

Use of this sheet	Priority order: A > B > C > D; where A) Regulations (such as Classification Societies); B) Requirements described on drawing or defined by written agreement between supplier and Wärtsilä; C) This Specification; D) Valid national and international Standards.
Related designation	CU4, MnAlBronze 070, WP000701, WP000702; KZS-1050E;
Application	CPP, Thruster; Moving cylinder yoke, Blade carrier;

Basic material description	
Wärtsilä 070, Optimized CU4	

Chemical Composition of allowed alternative designations and corresponding Standards													
Wärtsilä 070	Element	Cu	Si	Mn	Al	Fe	Ni	Zn	Sn	Pb	Ti	Cr	Remark
Wärtsilä	Min [wt%]	70	0	12	6.7	3	1.5	1.5	0	0	0	0	P<0.005, S<0.008
	Max [wt%]	74	0.1	14	7.2	4	2.5	3.5	0.1	0.05	0.01	0.01	

Mechanical properties (t = 0.5 d where t is thickness and d is diameter)				
Nominal dimension [mm]			t ≤ 30	
Tensile strength	Rm	[MPa]	≥ 640	Separately cast bar
Yield strength	Rp0.2	[MPa]	≥ 275	
Elongation	Long	L	≥ 25	
	Tang	T		
A5 [%]	Radial	R		
Impact energy	Long	L		
	Tang	T		
Notched Kv [J]	Radial	R		
Temperature	T	°C		
Hardness	HB			
	HV			
	HRC			
Fatigue	Cycle	10 ⁶		
	s _F [Mpa]	Cycle	10 ⁸	

Physical properties (reference values)				
Density	r	g/cm ³	7.45	Thermal expansion
Elastic Modulus	E	GPa		CTE
				10 ⁻⁶ /°C
				Poisson's ratio
				n

Heat treatment				

Remarks				

Anexo II

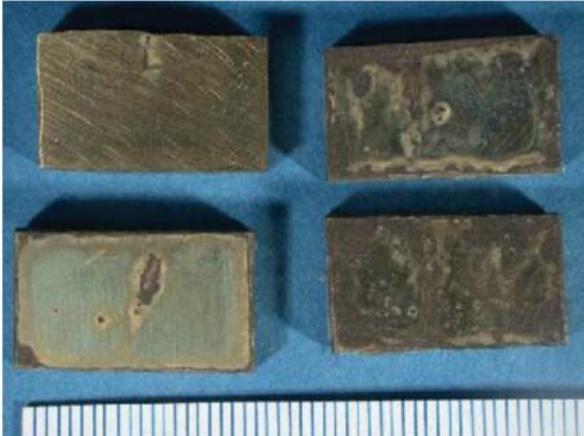
Macrografías de las probetas
tratadas térmicamente tras
los ensayos de corrosión

NAB ensayado en SFW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

+50 mV_{SCE} | +250 mV_{SCE}

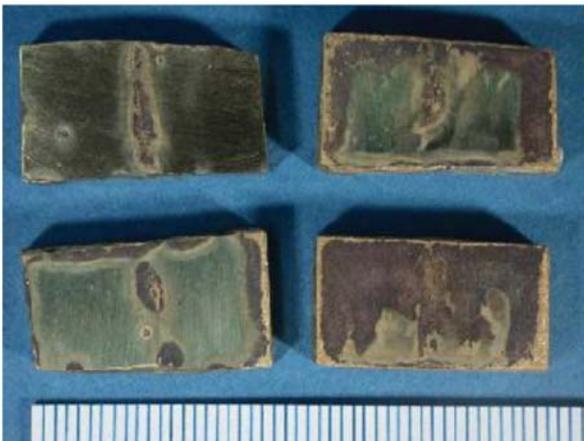
+150 mV_{SCE} | +350 mV_{SCE}



NAB_AR_PS_SFW Cara 1



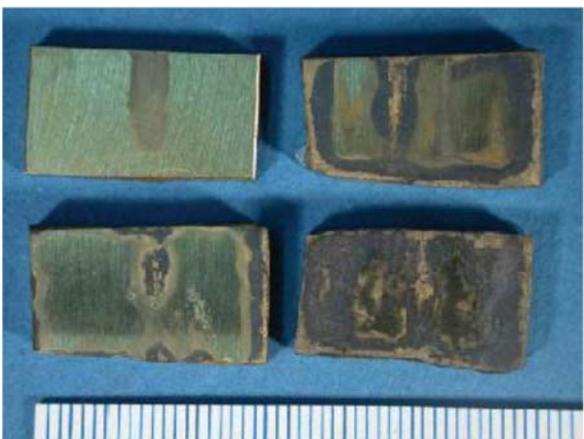
NAB_AR_PS_SFW Cara 2



NAB_T1_PS_SFW Cara 1



NAB_T1_PS_SFW Cara 2



NAB_T2_PS_SFW Cara 1



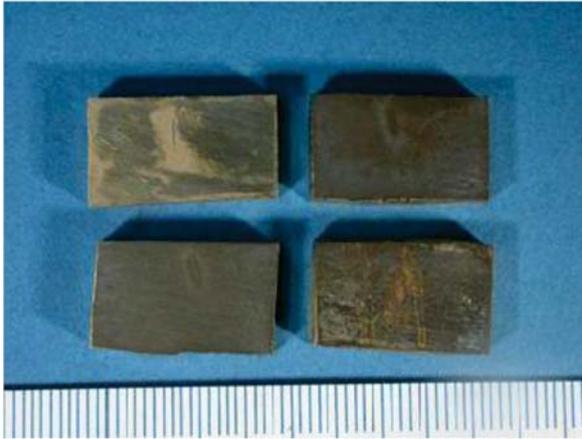
NAB_T2_PS_SFW Cara 2

NAB ensayado en SSW

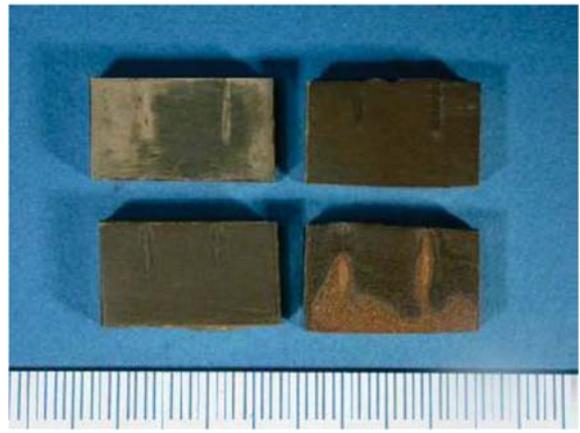
Posición de las probetas y potenciales de ensayo

-250 mV_{SCE} | -150 mV_{SCE}

-200 mV_{SCE} | -100 mV_{SCE}



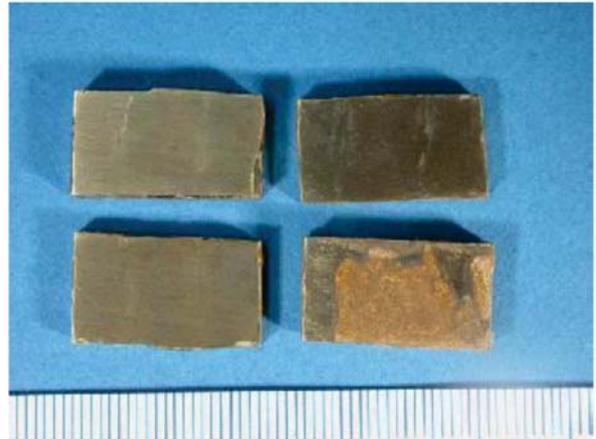
NAB_AR_PS_SSW Cara 1



NAB_AR_PS_SSW Cara 2



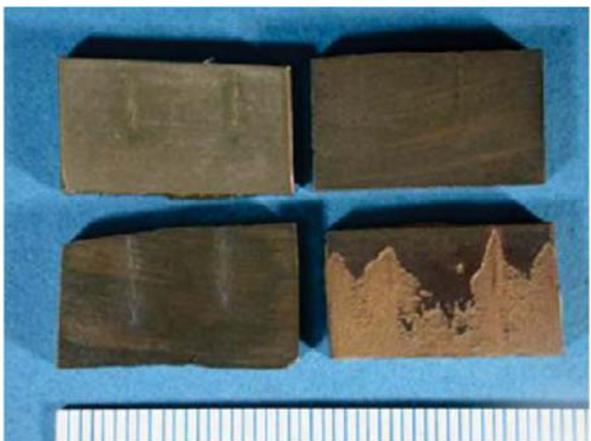
NAB_T1_PS_SSW Cara 1



NAB_T1_PS_SSW Cara 2



NAB_T2_PS_SSW Cara 1



NAB_T2_PS_SSW Cara 2

MAB ensayado en SFW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

+50 mV_{SCE} | +250 mV_{SCE}

+150 mV_{SCE} | +350 mV_{SCE}



MAB_AR_PS_SFW Cara 1



MAB_AR_PS_SFW Cara 2



MAB_T1_PS_SFW Cara 1



MAB_T1_PS_SFW Cara 2



MAB_T2_PS_SFW Cara 1



MAB_T2_PS_SFW Cara 2

MAB ensayado en SSW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

-250 mV_{SCE} | -150 mV_{SCE}

-200 mV_{SCE} | -100 mV_{SCE}



MAB_AR_PS_SSW Cara 1



MAB_AR_PS_SSW Cara 2



MAB_T1_PS_SSW Cara 1



MAB_T1_PS_SSW Cara 2



MAB_T2_PS_SSW Cara 1



MAB_T2_PS_SSW Cara 2

Anexo III

Macrografías de las probetas soldadas tras los ensayos de corrosión

NAB-NAB ensayado en SFW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

+50 mV_{SCE} | +250 mV_{SCE}

+150 mV_{SCE} | +350 mV_{SCE}



NAB-NAB_PS_SFW Cara 1



NAB-NAB_PS_SFW Cara 2

NAB-NAB ensayado en SSW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

-250 mV_{SCE} | -150 mV_{SCE}

-200 mV_{SCE} | -100 mV_{SCE}



NAB-NAB_PS_SSW Cara 1



NAB-NAB_PS_SSW Cara 2

MAB-MAB ensayado en SFW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

+50 mV_{SCE} | +250 mV_{SCE}

+150 mV_{SCE} | +350 mV_{SCE}



MAB-MAB_PS_SFW Cara 1



MAB-MAB_PS_SFW Cara 2

MAB-MAB ensayado en SSW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

-250 mV_{SCE} | -150 mV_{SCE}

-200 mV_{SCE} | -100 mV_{SCE}



MAB-MAB_PS_SSW Cara 1



MAB-MAB_PS_SSW Cara 2

NAB-MAB aporte ERCuNiAl ensayado en SFW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

+50 mV_{SCE} | +250 mV_{SCE}

+150 mV_{SCE} | +350 mV_{SCE}

Nota: Para todas las soldaduras híbridas, NAB-MAB, la aleación escrita en primer lugar, NAB, se localiza a la izquierda de la probeta soldada, mientras la aleación MAB se localiza a la derecha.



NAB-MAB_PS_SFW Cara 1



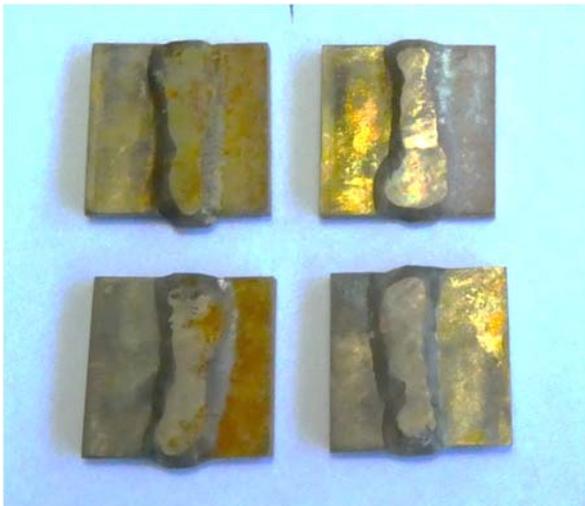
NAB-MAB_PS_SFW Cara 2

NAB-MAB aporte ERCuNiAl ensayado en SSW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

-300 mV_{SCE} | -200 mV_{SCE}

-250 mV_{SCE} | -150 mV_{SCE}



NAB-MAB_PS_SSW Cara 1



NAB-MAB_PS_SSW Cara 2

NAB-MAB aporte ERcUMnNiAl ensayado en SFW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

+50 mV_{SCE} | +250 mV_{SCE}

+150 mV_{SCE} | +350 mV_{SCE}



NAB-MAB_PS_SFW Cara 1



MAB-MAB_PS_SFW Cara 2

NAB-MAB aporte ERcUMnNiAl ensayado en SSW

Posición de las probetas y potenciales de ensayo

-300 mV_{SCE} | -200 mV_{SCE}

-250 mV_{SCE} | -150 mV_{SCE}



NAB-MAB_PS_SSW Cara 1



NAB-MAB_PS_SSW Cara 2

Lista de Publicaciones

Revistas y Congresos

Lista de publicaciones (revistas y congresos)

Artículos

I. Cobo, M. V. Biezma, L. Sánchez

Efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la microestructura de un bronce al níquel y aluminio (*Nickel Aluminium Bronze, NAB*)

Pedeca Press Publications, S.L.U., TRATER Press, Febrero 2018, N°63, 36-46.

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.

Material-ES 2017:1(3);59-62

Congresos

I. Cobo, M. V. Biezma, L. Sánchez

Efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la microestructura de un bronce al níquel y aluminio (*Nickel Aluminium Bronze, NAB*)

XV Congreso Internacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie, TRATERMAT, 3-6 Octubre, 2017, Linares, España.

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.

XIV Congreso Nacional de Materiales, 8-10 Junio, 2016, Gijón, España.

TRATER *Press*

FEBRERO 2018 • Nº 63

REVISTA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

www.pedeca.es



🇨🇭 Innovative. Reliable. Precise.



www.soloswiss.es

SOLO sitio web suizo :



Síguenos en :



Línea automática de tratamiento térmico SOLO Swiss Profitherm



www.borel-hornos.com



Hornos industriales



Hornos tubulares



Hornos de carro



Estufas industriales



Hornos de cámara



Hornos de retorta





SOLO Swiss fabrica hornos industriales avanzados para el tratamiento térmico de metales. SOLO Swiss ofrece hornos de atmósfera, hornos de proceso por lotes, hornos de campana, hornos continuos utilizados en una variedad de procesos de tratamiento térmico (cementación, templado, revenido, recocido, transformación bainítica, nitruración, soldadura, carbonitruración, sinterización, nitrocarburoción, oxinituración, temple).

SOLO Swiss SA
Hornos Industriales
 Tel. / Fax: +34 93 846 79 84 – mail@solo.swiss – www.soloswiss.es

Borel Suiza fabrica hornos y estufas para todas las aplicaciones de procesos térmicos. Borel Suiza ofrece una amplia gama de hornos estándar, estufas y hornos de alta temperatura, y muchos otros equipos desde 1927.

Borel Swiss
Hornos eléctricos, hornos industriales, hornos y estufas de laboratorio
 Tel. / Fax: +34 93 846 79 84 – mail@borel.swiss – www.borel-hornos.com

Sumario • FEBRERO 2018 - Nº 63

Noticias 4

Día de Puertas Abiertas en SOLO Swiss, Porrentruy, Suiza • Desengrase, limpieza y correcto acabado de superficies.

Información

- Nuevo libro: "Fundiciones de hierro y otras aleaciones no férricas susceptibles de tratamiento térmico" **6**
- Fórum de ARCAS - *Por Juan Martínez Arcas* **8**
- La importancia del calzado en el entorno laboral **10**
- La soldadura "vacuum brazing" se combina con la fabricación aditiva para obtener una refrigeración conformal óptima **14**
- GLOBAL INDUSTRIE, del 27 al 30 de marzo 2018, en Paris Nord Villepinte **20**
- Ya está disponible la primera edición del catálogo "Tus EPI's en 24h" de IPH Brammer **22**
- Horno de temple Estanco. Instalación automática para tratamientos de alta calidad - *Por Insertec* **24**
- TRATER DAY. Nuevas oportunidades y desarrollos avanzados en la industria de tratamiento térmico - *Por Instituto de Fundición TABIRA* **28**
- Efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la microestructura de un bronce al níquel y aluminio (Nickel Aluminium Bronze, NAB) - *Por M. V. Biezma, L. Sánchez, I. Cobo* **36**

Guía de compras 47

Índice de Anunciantes 50



Síguenos en

Director: Antonio Pérez de Camino
Publicidad: Carolina Abuín
Administración: María González Ochoa

PEDECA PRESS PUBLICACIONES S.L.U.
 Goya, 20, 1º - 28001 Madrid
 Teléfono: 917 817 776 - Fax: 917 817 126
 www.pedeca.es • pedeca@pedeca.es

ISSN: 1888-4423 - Depósito legal: M-53065-2007

Diseño y Maquetación: José González Otero
 Creatividad: DELEY
 Impresión: Villena Artes Gráficas

Redactor honorífico:
 José María Palacios

Colaboradores:
 Manuel A. Martínez
 Baena, Juan
 Martínez Arcas
 y Jordi Tartera

Por su amable y desinteresada colaboración en la redacción de este número, agradecemos sus informaciones, realización de reportajes y redacción de artículos a sus autores.

TRATER PRESS se publica seis veces al año: Febrero, Abril, Junio, Septiembre, Noviembre y Diciembre.

Los autores son los únicos responsables de las opiniones y conceptos por ellos emitidos.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de cualquier texto o artículo publicado en TRATER PRESS sin previo acuerdo con la revista.

Asociación colaboradora



Asociación de Amigos de la Metalurgia

Efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la microestructura de un bronce al níquel y aluminio (Nickel Aluminium Bronze, NAB)

Por M. V. Biezma¹, L. Sánchez¹, I. Cobo²

RESUMEN

Efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la microestructura de un bronce al níquel y aluminio (Nickel Aluminium Bronze, NAB)

Los bronce de aluminio y níquel (Nickel Aluminium Bronze, NAB) son una familia de aleaciones de moldeo base cobre en donde predomina la presencia de Ni, Al y Fe. Estos materiales poseen una elevada complejidad microestructural, consecuencia directa de los posibles tratamientos térmicos que puedan experimentar, tanto en el enfriamiento inherente al propio proceso de solidificación durante la colada, como en aquellos otros que pudieran darse en etapas de manufactura o en servicio, por ejemplo, el asociado a una soldadura. Se ha llevado a cabo la caracterización microestructural de una aleación CuAl10Ni5Fe5 con distintos tratamientos térmicos, temple y bonificado, así como la estructura de colada, estado en el que se recibió el material. Para ello, se han utilizado dos reactivos químicos diferentes que han revelado información sobre las seis fases diferentes presentes identificadas: α , β y cuatro fases κ ricas en Fe y Ni principalmente. Queda demostrada la extraordinaria sensibilidad de cada fase para nuclear y propagarse en diferentes puntos de la microestructura, íntimamente ligado a los tratamientos térmicos fuera de las condiciones de equilibrio.

¹ Escuela Técnica Superior de Náutica, Universidad de Cantabria.

² Fundación Leading Innova.

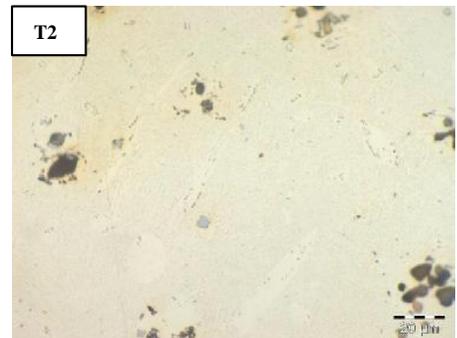
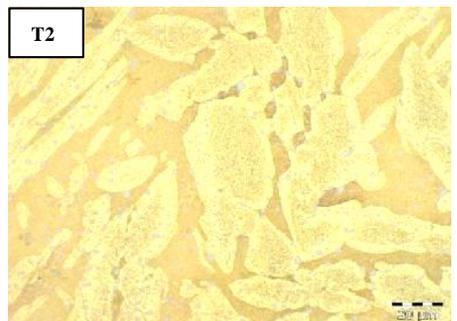
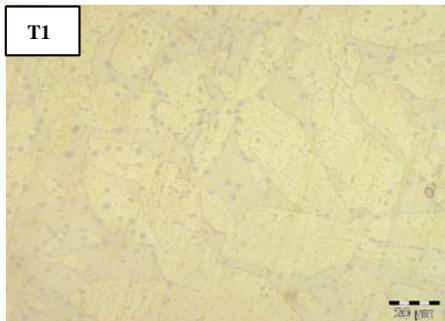
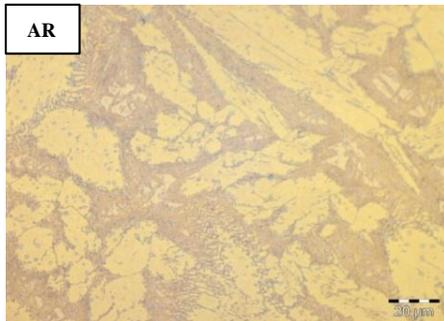
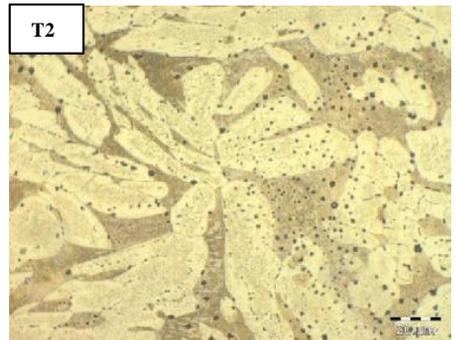
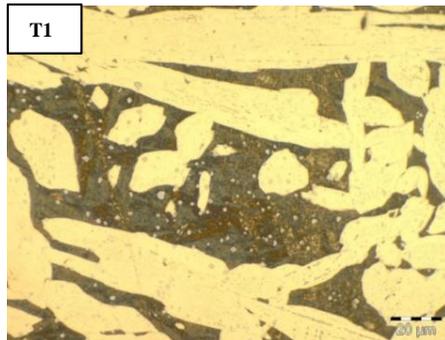
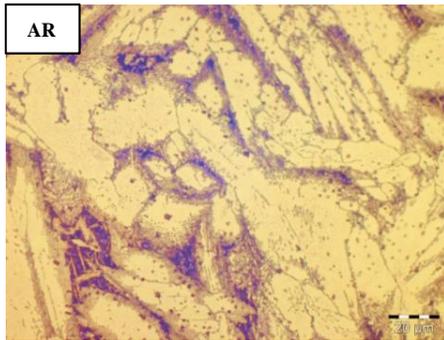
1. INTRODUCCIÓN

Los bronce de aluminio y níquel, NAB, acrónimo de Nickel Aluminium Bronze, son aleaciones extensamente empleadas, en particular en ámbitos marinos, de acuerdo a Birm y Skalski (2004), a Macken y Smith (1933) y a Shussler y Exner (1993), debido a su excelente tenacidad y resistencia a la corrosión. Son una familia de aleaciones que se caracterizan por tener en su composición química presencia relevante de elementos de aleación tales como Ni, Al y Fe, que otorgan, junto al Cu, base de la aleación, una elevada resistencia frente a la corrosión en numerosos ambientes, en particular el marino, y al desgaste superficial, lo que hace que sean aleaciones altamente versátiles, cuyos campos de aplicación fundamentales están vinculados a la manufactura de válvulas, turbinas y hélices marinas.

Ahora bien, estas aleaciones pueden experimentar, en algunos casos, ataque por corrosión altamente localizada, en particular por picadura y, en ocasiones, por corrosión bajo tensión, lo que obliga a disminuir notablemente los tiempos de inspección. También puede presentar problemas cuando coexisten los procesos de corrosión-erosión, corrosión-cavitación o corrosión en electrolitos no marinos, en aquellos componentes utilizados en centrales hidroeléctricas que emplean tanto agua de mar como agua de río, tanto limpia como estancada. Este hecho está muy poco estudiado, pero la realidad es que tanto el agua de mar, como el agua no marina, frecuentemente está contaminada, fundamentalmente por la descomposición de materia orgánica y origina un descenso impor-

Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



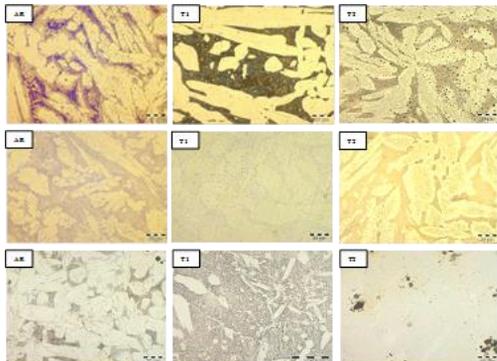


Imagen de Portada:

Microestructura de bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB) usando dos reactivos químicos.

“Estudio microestructural de bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB): efecto de dos reactivos químicos”.

I. Cobo; M. V. Biezma; L. Sánchez.

Editor

Rodrigo Moreno. *Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.*

Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente:

Juan José de Damborenea González

Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

Tesorera:

Anna M^a Muesmann Torres

Presidente Saliente:

Paloma Fernández Sánchez

Vocales:

M^a Victoria Biezma Moraleda

Jose Ygnacio Pastor Caño

M^a Teresa Pérez Prado

José Luis Plaza Canga-Argüelles

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: info@sociemat.es / sociemat1996@gmail.com

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R^o Nacional de Asociaciones del

Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428

ÍNDICE

Modificación interfacial de aluminio-polipropileno para preparar laminados. A.Valea; M.L. González	43
Synthesis and characterization of glycerol-based carbon materials and their evaluation in the adsorption of antibiotic compounds. S. Álvarez-Torrellas; R.S. Ribeiro; H.T. Gomes; G. Ovejero; J. García	47
Modificación de las propiedades de una membrana celulósica por inclusión de un hidrogel. L. Peláez, M ^a . I. Vázquez, J. Benavente	51
Tratamientos químicos superficiales por maleinización, fosfatación y ataque nítrico, imprimación y con metacrilato de glicidilo sobre laminas de Al₂O₂₄ para mejorar la unión con materiales de baja energía superficial. A. Valea; B. González; M.L. González	55
Estudio microestructural de bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB): efecto de dos reactivos químicos. I. Cobo; M.V. Biezma; L. Sánchez	59

ESTUDIO MICROSTRUCTURAL DE BRONCES DE ALUMINIO Y NÍQUEL (NAB) Y BRONCES DE ALUMINIO Y MANGANESO (MAB): EFECTO DE DOS REACTIVOS QUÍMICOS

I. Cobo ¹, M. V. Biezma ², L. Sánchez ²

¹ Fundación Leading Innova, Barrio la Agüera s/n, 39409, San Felices de Buelna.

² Escuela Técnica Superior de Náutica, Universidad de Cantabria, UC. C/ Dique de Gamazo 1, 39004 Santander.

Resumen: La investigación realizada se basa en el estudio del efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la microestructura de dos aleaciones de base cobre utilizadas en la industria naval como son el bronce de aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronze*, NAB) y el bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronze*, MAB). Para ello, se emplearon dos reactivos químicos, con el fin de comparar la capacidad de resolución de fases y contraste de los principales detalles microestructurales.

Palabras clave: bronce de Al y Ni, bronce de Al y Mn, tratamiento térmico, microestructura.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Los bronce de aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronzes*, NAB) y bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronzes*, MAB), son familias de aleaciones base cobre de alta aleación, en donde predomina la presencia Ni, Al, Mn y Fe. Poseen elevada resistencia frente a la corrosión en numerosos ambientes, en particular el marino, y al desgaste superficial, lo que hace que sean aleaciones altamente versátiles, cuyos campos de aplicación fundamentales están vinculados a la manufactura de válvulas, turbinas y hélices marinas [1-3]. La diferencia fundamental entre ambas aleaciones se manifiesta principalmente en el contenido de Mn y en menor medida en los porcentajes de Ni y Fe [4-5]. Su elevada complejidad microestructural, consecuencia directa de la composición química y de los posibles tratamientos térmicos que puedan experimentar [6], tanto en el enfriamiento inherente al propio proceso de solidificación durante la colada, como en aquellos otros que pudieran darse en etapas de manufactura o en servicio, por ejemplo, el asociado a una soldadura, ha sido el principal motivo de selección de este estudio. Así, en el presente trabajo se ha caracterizado microestructuralmente ambas aleaciones tras someterlas a diferentes tratamientos térmicos, temple y bonificado, considerando, además, y como referencia, la estructura de colada. Para ello, se emplearon dos reactivos químicos, con el fin de comparar la capacidad de resolución de fases y contraste de los principales detalles microestructurales.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La composición química de las aleaciones, proporcionadas por Wärtstill Ibérica S.A. [7], estudiadas se incluyen en la Tabla 1. Cabe destacar la relación de Fe/Ni próxima a la unidad, y la elevada cantidad de Al.

Tabla 1. Composición química de NAB y MAB (% peso)

	Cu	Zn	Mn	Fe	Al	Ni	Sn	Pb	Si
NAB	79.80	0.0492	1.23	4.92	9.31	4.57	0.0058	0.0056	0.0393
MAB	71.90	2.1300	12.50	3.82	7.03	2.21	0.0104	0.0241	0.0767

Asimismo, la presencia de Mn otorga esa elevada resistencia mecánica, junto al papel reforzante del Ni.

Con el fin de estudiar el efecto de los tratamientos térmicos sobre la microestructura de estas aleaciones, se han diseñado dos tipos de tratamientos considerando, también como tal, el suministrado en bruto de colada, al ser estas aleaciones típicas de moldeado. La Tabla 2 define los tratamientos térmicos llevados a cabo en este estudio.

Tabla 2. Tratamientos térmicos

Denominación	Tratamiento	Descripción
AR	Bruto de colada	Estado de recepción
T1	Temple	850°C 1 hora + enfriamiento en agua sin agitación
T2	Bonificado (Temple y Revenido)	850°C 1 hora + enfriamiento en agua sin agitación y revenido a 600°C 2 horas + enfriamiento en horno durante 6 horas

Se prepararon probetas de cada tratamiento para su caracterización metalográfica mediante encapsulado con resina fenólica y posteriores desbaste y pulido. A continuación, se llevó a cabo el ataque químico. Para esta etapa se emplearon dos reactivos químicos de forma independiente, con el fin de observar la capacidad de resolución de fases y contraste de los detalles microestructurales. En la Tabla 3 quedan descritos los reactivos químicos utilizados.

Tabla 3. Reactivos químicos empleados

Denominación	Descripción del Ataque
Reactivo 1	Solución acuosa con 5 g de FeCl ₃ , 20 ml HCl y 80 ml agua destilada durante 10 segundos
Reactivo 2	Solución acuosa con 25 ml de NH ₄ OH + 25 ml de H ₂ O ₂ + 25 ml agua destilada durante un tiempo aproximado 13 segundos