Tesis
Doctoral

2025

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A FENÓMENOS DE CAVITACIÓN, CORROSIÓN Y CAVITACIÓN-CORROSIÓN EN EL ÁMBITO MARINO DE DIFERENTES SISTEMAS METÁLICOS BASE COBRE

RESUMEN / ABSTRACT

La cavitación, definida como la implosión de burbujas de vapor ocasionada por fluctuaciones locales de presión dentro del flujo de un fluido, puede generar daños mecánicos en sustratos metálicos. Dicho proceso, además, puede estar asociado a la corrosión, un fenómeno electroquímico capaz de alterar notablemente las propiedades fisicoquímicas de los materiales metálicos. El estudio de ambos fenómenos y, en particular, de su interacción sinérgica, resulta esencial para comprender la degradación de los componentes metálicos en servicio. En esta Tesis Doctoral se aborda de manera integrada el análisis de la cavitación y la corrosión en aleaciones base cobre, materiales ampliamente utilizados en numerosos sectores industriales, especialmente en el naval. Empleando ensayos, que generan cavitación ultrasónica, y de corrosión electroquímica complementados con una minuciosa caracterización microestructural, se establecen los mecanismos de daño dominantes, identificando los accidentes microestructurales y variables ambientales que condicionan la resistencia frente a cavitación-corrosión de dichas aleaciones.

Cavitation, defined as the implosion of vapor bubbles caused by local pressure fluctuations within fluid flow, may lead to mechanical damages on metallic substrates. In an aggressive fluid, such a process may be associated with corrosion, an electrochemical process that can alter markedly the physicochemical properties of metallic materials. The comprehensive study of both phenomena, and particularly of their synergistic interaction, is fundamental to advancing the understanding of metallic component degradation under service conditions. This Doctoral Dissertation presents an integrated approach to the analysis of cavitation and corrosion in copper-based alloys, materials extensively employed in the industrial sector and of particular relevance to the naval industry. By means of ultrasonic cavitation testing and electrochemical corrosion experiments, combined with detailed microstructural characterization, the dominant damage mechanisms are elucidated, and the microstructural discontinuities together with environmental variables governing the cavitation–corrosion resistance of these alloys are systematically identified.



Escuela de Doctorado

UC



Escuela de Doctorado

Universidad de Cantabria

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos

Autora:
Lourdes Merino Galván

Directores:
María Victoria Biezma Moraleda
Paul Linhardt

Tesis Doctoral

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A FENÓMENOS DE CAVITACIÓN, CORROSIÓN Y CAVITACIÓN-CORROSIÓN EN EL ÁMBITO MARINO DE DIFERENTES SISTEMAS METÁLICOS BASE COBRE

PhD Thesis
STUDY OF THE BEHAVIOR AGAINST CAVITATION, CORROSION, AND CAVITATION–CORROSION PHENOMENA IN THE MARINE ENVIRONMENT OF DIFFERENT COPPER-BASED METALLIC SYSTEMS

**ESCUELA DE DOCTORADO DE LA
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**



UNIVERSIDAD
DE CANTABRIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA, DE LA
ENERGÍA Y DE PROCESOS

TESIS DOCTORAL
**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTES
A FENÓMENOS DE CAVITACIÓN,
CORROSIÓN Y CAVITACIÓN-CORROSIÓN
EN EL ÁMBITO MARINO DE DIFERENTES
SISTEMAS METÁLICOS BASE COBRE**

PhD THESIS
**STUDY OF THE BEHAVIOR AGAINST
CAVITATION, CORROSION, AND CAVITATION–
CORROSION PHENOMENA IN THE MARINE
ENVIRONMENT OF DIFFERENT COPPER–
BASED METALLIC SYSTEMS**

Presentada por:
Lourdes Merino Galván

Dirigida por:
Dra. María Victoria Biezma Moraleda
Dr. Paul Linhardt

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi más profundo agradecimiento a mis directores de tesis: a la profesora María Victoria Biezma Moraleda, quien me brindó esta oportunidad y confió plenamente en mí, más que yo misma, incluso; y, no menos importante, al profesor Paul Linhardt, por darme la posibilidad de realizar una estancia de investigación en la Universidad de Viena. A ambos, gracias por enseñarme tanto, por permitirme formarme con ustedes, por su guía y, además, por su apoyo incondicional más allá de lo académico. Asimismo, deseo agradecer al Dr. Ignacio Cobo Ocejo, cuyo trabajo ha sido la base para la realización de la presente investigación y me ha ayudado en su continuación.

Quiero también reconocer la colaboración de las empresas que facilitaron los materiales esenciales para la realización de este trabajo: Welding Copper S.L., WÄRTSILÄ IBERICA S.A., JC Navalips S.L., ASTANDER y Latones del Carrión S.A. En especial, mi agradecimiento al Taller Eléctrico Martín Gerez, puesto que, además de amigos (prácticamente familia), su apoyo y ayuda, totalmente altruistas, han sido clave para el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Gracias al profesorado y personal de la Escuela Técnica Superior de Náutica de la Universidad de Cantabria, en especial, a Gerardo, por su paciencia infinita y por estar siempre disponible para ayudarme en todo lo necesario, así como a Conchi, M.^a Ángeles y Óscar, por hacerme más amenas las tardes y animarme siempre con una sonrisa. Extiendo también mi agradecimiento a Sonia, José Enrique y Pablo, profesores de la Universidad de Cartagena, quienes, a pesar del tiempo y la distancia, siempre han tenido un momento para interesarse por cómo me iba y, sobre todo, para darme ánimos.

A mis amigos, todos, que no puedo nombrar uno a uno porque me extendería demasiado, pero sabéis quiénes sois, porque siempre os tengo —estáis presentes.

De corazón, gratitud infinita a mi familia; su apoyo incondicional, a lo largo de este camino, ha hecho posible llegar hasta aquí. Gracias a mi abuela, a mis tíos y primos, por su cariño y aliento constantes; a mis niños, por ser alegría y vitalidad; y, especialmente, a mis padres, qué decir... si siempre han estado ahí, sosteniendo.

A David, compañero incansable, porque este recorrido lo hemos compartido y conseguido juntos; a mi hermano Pablo, que ya lo sabes... y, de manera muy especial, a mi hermana Ángela, que, aunque no pudo ver este día en lo terrenal, sin ella este logro no habría sucedido. Siempre fuiste ejemplo de fuerza; tuviste ánimo y sustento para continuar y que yo continuase, incluso en los momentos más difíciles. Gracias, Kela; siempre.

A todos, muchas gracias; soy una afortunada.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN..... | 6 |
| ABSTRACT..... | 9 |
| ABREVIATURAS | 11 |
| ÍNDICE FIGURAS | 13 |
| ÍNDICE TABLAS | 20 |
| CAPÍTULO 1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL | 24 |
| 1.1 Introducción | 24 |
| 1.2 Justificación | 25 |
| 1.3 Objetivos y Metodología de Trabajo..... | 30 |
| CAPÍTULO 2. GENERALIDADES Y FUNDAMENTO TEÓRICO | 33 |
| 2.1 Corrosión; fundamentos teóricos | 33 |
| 2.2.1 Corrosión electroquímica | 34 |
| 2.2.2 Curvas de polarización anódica | 36 |
| 2.2.3 Morfología de la corrosión en las aleaciones base Cu | 38 |
| 2.2.4 Protección Catódica (PC)..... | 40 |
| 2.3 Cavitación | 41 |
| 2.4 Hélices navales..... | 43 |
| 2.4.1 Tipos de cavitación en una hélice naval..... | 45 |
| 2.5 Bombas hidráulicas..... | 48 |
| 2.6 Diagrama de Fases de las Aleaciones Base Cobre Estudiadas en esta Tesis Doctoral | 50 |
| 2.6.1 Sistemas cobre-aluminio (CuAl)..... | 51 |
| 2.6.2 Sistemas cobre-aluminio-hierro-níquel (CuAlFer y NAB)..... | 52 |
| 2.6.3 Sistemas cobre-aluminio-manganeso (MAB) | 54 |
| 2.6.4 Sistemas cobre-zinc (Latón)..... | 55 |
| 2.6.5 Sistemas cobre-níquel-hierro (CuNiFer)..... | 56 |
| 2.2.6 Influencia de los elementos de aleación en las aleaciones base cobre | 57 |
| 2.2.7 Resumen de las fases presentes en las aleaciones base de estudio | 58 |
| CAPITULO 3. ESTADO DEL ARTE | 60 |
| 3.1 Resistencia a Corrosión de las Aleaciones Base Cobre..... | 60 |
| 3.1.1 Resistencia a corrosión del Cu..... | 61 |
| 3.1.2 Resistencia a corrosión de las aleaciones CuAl, CuAlFer y el NAB | 63 |
| 3.1.3 Resistencia a corrosión del MAB | 66 |
| 3.1.4 Resistencia a corrosión del latón | 68 |
| 3.2 Resistencia a Cavitación-Corrosión | 70 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.1 Parámetros de respuesta a cavitación-corrosión de los materiales | 71 |
| 3.2.2 Respuesta a cavitación- corrosión de los materiales estudiados | 72 |
| 3.2.2.1 Comportamiento mecánico de los bronces NAB y MAB | 73 |
| 3.2.2.2 Comportamiento NAB frente a cavitación–corrosión | 75 |
| 3.2.2.3 Comportamiento MAB frente a cavitación–corrosión..... | 77 |
| 3.2.2.4 Comportamiento del latón frente a cavitación–corrosión | 80 |
| 3.3 Tabla Comparativa de Respuesta a Corrosión, Cavitación-Corrosión de los Materiales Objeto de Estudiado | 81 |
| CAPÍTULO 4. INSTRUMENTAL Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 83 |
| 4.1 Introducción | 83 |
| 4.2 Ensayo de Cavitación Sin Control de Potencial (Eoc) | 89 |
| 4.2.1 Materiales empleados, geometría y acabado superficial | 90 |
| 4.2.2 Electrolitos seleccionados | 92 |
| 4.2.3 Equipo, disposición de las muestras y tiempo de ensayo..... | 94 |
| 4.2.4 Metodología de evaluación de daños | 97 |
| 4.2.5 Equipos empleados para el estudio macro y microestructural..... | 98 |
| 4.3 Ensayo de corrosión por inmersión (gravimetría) | 99 |
| 4.3.1 Materiales empleados, geometría y acabado superficial | 99 |
| 4.3.2 Electrolitos empleados | 100 |
| 4.3.3 Disposición de muestras y mediciones | 100 |
| 4.4 Ensayos de Corrosión Potenciodinámicos (PD) | 102 |
| 4.4.1 Materiales empleados y acabado superficial | 102 |
| 4.4.2 Electrolitos seleccionados | 102 |
| 4.4.3 Equipo empleado y protocolo de trabajo | 103 |
| 4.5 Ensayos de Corrosión Potencistáticos (PS) | 104 |
| 4.5.1 Materiales empleados y acabado superficial | 105 |
| 4.5.2 Electrolitos seleccionados | 105 |
| 4.5.3 Equipo empleado y protocolo de trabajo | 105 |
| 4.5.4 Estudio superficial macro y microestructural | 107 |
| 4.5.5 Estudio de los productos de corrosión | 108 |
| 4.6 Ensayo de Corrosión-Cavitación Bajo Potencial Controlado (PS)..... | 108 |
| 4.6.1 Materiales empleados y preparación de las probetas..... | 108 |
| 4.6.2 Electrolitos seleccionados y protocolo de trabajo | 109 |
| 4.6.3 Estudio superficial macro y microestructural | 112 |
| CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 113 |
| 5.1 Introducción..... | 113 |
| 5.2 Primera Etapa: Ensayo Cavitación Sin Control de Potencial (Eoc)..... | 114 |

| | |
|--|------------|
| 5.2.1 Estudio del comportamiento de la burbuja y tipología de daño..... | 122 |
| 5.2.2 Análisis microestructural de daño según el material de estudio | 126 |
| 5.2.3 Resumen del comportamiento microestructural de las aleaciones | 135 |
| 5.3 Segunda Etapa: Ensayos de Corrosión | 136 |
| 5.3.1 Ensayo de Corrosión por Inmersión | 136 |
| 5.3.1.1 Cinéticas de los Ensayos de Corrosión por Inmersión | 144 |
| 5.3.1.2 Inspección visual de los ensayos de corrosión por inmersión | 147 |
| 5.3.2 Ensayos de Corrosión Potenciodinámicos (PD) | 151 |
| 5.3.3 Ensayos de Corrosión Potenciotácticos (PS) | 156 |
| 5.3.3.1 Análisis profundidad – tipología de daño ensayo PS..... | 175 |
| 5.3.3.2 Análisis de productos de corrosión ensayo PS..... | 180 |
| 5.3.3.3 Resumen del ensayo de corrosión PS en ASW y ABW..... | 187 |
| 5.3.4 Comparativa de los ensayos de corrosión PD y PS | 193 |
| 5.3.5 Estudio del efecto del azufre sobre el NAB – PD y PS..... | 196 |
| 5.3.5.1 Ensayo del efecto del azufre sobre el NAB en el ensayo de corrosión PD | 196 |
| 5.3.5.2 Influencia de la velocidad de barrido en los ensayos PD..... | 199 |
| 5.3.5.3 Ensayo del efecto del azufre sobre el NAB ensayo corrosión PS..... | 200 |
| 5.3.5.4 Inspección visual del efecto del S en el NAB tras ensayos PS | 204 |
| 5.4 Tercera Etapa: Ensayo de Cavitación-Corrosión Bajo Control de Potencial (PS) | 209 |
| 5.4.1 Ensayos de Cavitación-Corrosión (PS) | 210 |
| 5.4.1.1 Resumen comparativo del ensayo CAV-CORR en ASW y ABW..... | 226 |
| 5.4.4.2 Influencia de la geometría de las fases κ en la respuesta a cavitación-corrosión | 228 |
| 5.4.2 Ensayo cavitación-corrosión sobreprotección catódica (SPC)..... | 234 |
| 5.4.3 Resultados comparativos cavitación-corrosión durante 90' | 239 |
| 5.4.4 Comparación entre Ensayo Cavitación Eoc vs Ensayos Cavitación-Corrosión (PS) | 243 |
| CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES..... | 244 |
| 6.1 Conclusiones parciales | 244 |
| 6.1.1 Conclusiones del Estado del Arte | 244 |
| 6.1.2 Conclusiones parciales Metodología Experimental | 245 |
| 6.1.3 Conclusiones parciales ensayo cavitación-corrosión sin control de potencial (Eoc) | 246 |
| 6.1.4 Conclusiones parciales ensayo corrosión por gravimetría..... | 247 |
| 6.1.5 Conclusiones parciales de los ensayos de corrosión PD | 249 |
| 6.1.6 Conclusiones parciales del ensayo corrosión PS y profundidad de daño | 250 |
| 6.1.7 Conclusiones parciales análisis de productos de corrosión DRX, XRF y EDS . | 251 |

| | |
|--|------------|
| 6.1.8 Conclusiones parciales de la comparativa entre ensayos de corrosión PD y PS | 252 |
| 6.1.9 Conclusiones parciales del empleo conjunto de los diferentes ensayos de corrosión | 252 |
| 6.1.10 Conclusiones parciales de la influencia del S en el electrolito sobre el NAB .. | 253 |
| 6.1.11 Conclusiones parciales de los ensayos cavitación-corrosión bajo control de potencial (PS) | 253 |
| 6.2 Conclusiones globales de la Tesis Doctoral | 255 |
| 6.3 Cumplimiento de objetivos | 257 |
| 6.4 Líneas de investigación futuras | 259 |
| CAPTÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 261 |
| ANEXO I. Lista de Publicaciones (Revistas y Congresos)..... | 280 |
| ANEXO II. Diseño de una hélice naval y su relación con la cavitación | 281 |
| ANEXO III. Aumento de la velocidad de barrido en los ensayos PD | 283 |
| ANEXO IV. Ensayos de corrosión PD..... | 284 |
| ANEXO V. Micrografías SEM y distribución de elementos químicos en la superficie de los materiales estudiados tras ensayos de corrosión PS | 287 |
| ANEXO VI. Micrografías SEM y distribución de elementos químicos en la superficie de los materiales estudiados tras ensayos de CAV + CORR | 293 |

RESUMEN

Los sistemas metálicos base cobre de elevada aleación, son ampliamente utilizados en aplicaciones expuestas a medios marinos agresivos, tales como hélices navales, rodetes de bombas centrífugas, válvulas o tuberías. Estos materiales deben combinar una elevada resistencia mecánica frente a cargas hidrodinámicas, con una excelente resistencia a la corrosión en medios salinos. En particular, las palas de hélices y los álabes de rodetes, debido a su geometría y ángulo de ataque, presentan una alta susceptibilidad a diversos mecanismos de degradación, comprometiendo su integridad estructural y acortando significativamente su vida útil en servicio [1,2].

Entre los principales mecanismos de deterioro en medios marinos se encuentran la cavitación, la corrosión y su sinergia, cavitación-corrosión [3]. La cavitación, generada por variaciones locales de presión, provoca el colapso de burbujas de vapor, originando ondas de choque y erosión localizada en la superficie afectada [4,5]. Su combinación con procesos electroquímicos de corrosión da lugar a un daño sinérgico: la cavitación destruye la capa protectora y la corrosión acelera la pérdida de material, comprometiendo la fiabilidad del componente. Esta interacción, dependiente de variables fisicoquímicas y mecánicas, intensifica la degradación superficial de los materiales afectados [6–8]. La magnitud del impacto asociado a estos procesos es considerable: la corrosión, de forma aislada, origina pérdidas del orden del 3,5 % del PIB en países desarrollados [9], del fenómeno de la cavitación y su sinergia con la corrosión, no se han encontrado datos.

Destacar que diversos estudios han abordado el comportamiento de aleaciones base cobre frente a la corrosión en agua de mar (tanto natural como artificial), considerando la concentración de cloruros y su complejidad composicional [10,11], mientras que la influencia de especies sulfuradas, asociadas a actividad orgánica o la contaminación, ha recibido escasa atención [12]. Además, los trabajos que analizan de forma integral la sinergia cavitación-corrosión bajo condiciones representativas de operación, y contemplando el efecto de la microestructura, siguen siendo limitados [13,14].

En este contexto, la presente Tesis Doctoral tiene como objetivo caracterizar el comportamiento tribocorrosivo de diversas aleaciones base cobre empleadas en componentes sometidos a entornos marinos agresivos. Para ello, se evaluó su resistencia a cavitación, corrosión y su interacción, en tres medios: agua de mar natural de la Bahía de Santander (BS), agua de mar artificial (ASW) y agua salubre simulada (ABW); en particular, ésta para evaluar la influencia de compuestos orgánicos ricos en azufre, como la tioacetamida. Las aleaciones seleccionadas incluyen: cobre electrolítico,

(como elemento de referencia), bronce al aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronze*, NAB) con diferentes contenidos de Ni, bronce al aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronze*, MAB) [15, 16], dos latones bifásicos (incluyendo un latón con bajo contenido de Pb) [17], y una aleación monofásica CuNiFer.

Se llevaron a cabo ensayos de corrosión por inmersión, para evaluar la pérdida de masa, técnicas electroquímicas potenciodinámicas y potencióstáticas, para conocer la densidad de corriente en cada caso, así como ensayos de cavitación ultrasónica, empleando un baño de ultrasonidos (Emerson Branson 2800, 40 kHz, 100 W), tanto sin control de potencial (Eoc), como bajo polarización constante anódica y catódica. Los resultados mostraron la influencia de la microestructura en la respuesta frente a los mecanismos de degradación superficial e interna. Tanto en el NAB como en el MAB, la fase β (rica en Al) mostró elevada susceptibilidad a la corrosión selectiva en medios clorurados [18–20], mientras que las fases κ (de distinta composición predominando las ricas en Fe y Al o ricas en Fe y Ni) fueron erosionadas preferentemente bajo cavitación, en función de su morfología, tamaño, dureza y distribución (especialmente en MAB) [21,22]. El daño se localizó también en los límites de fase, donde las discontinuidades microestructurales favorecen la propagación de grietas y la pérdida de material [23].

En ABW, solución base compuesta por las sales que integran el ASW con la adición de citrato sódico y tioacetamida, se apreció que ésta, indujo un efecto inhibidor sobre la velocidad de corrosión en todas las aleaciones estudiadas, en estado estacionario. Sin embargo, en condiciones de cavitación-corrosión, esta tendencia se invirtió, incrementándose el efecto negativo sinérgico, con un daño muy apreciable. Asimismo, la aplicación de potenciales anódicos durante la etapa de cavitación incrementó la densidad de corriente, de manera más reseñable en el Cu y NAB, acelerando la degradación por el efecto sinérgico inherente a la denominada tribocorrosión [24–26].

Estos resultados refuerzan la relevancia de considerar la microestructura del material, y la necesidad de emplear protocolos experimentales representativos, y que se asemejan, en la medida de lo posible, a las condiciones reales de servicio. Ello permitiría establecer criterios más fiables para el diseño y selección de materiales en aplicaciones marinas complejas.

La originalidad del presente trabajo radica en el enfoque integrado adoptado para evaluar el efecto de la cavitación-corrosión en aleaciones base cobre, mediante la ampliación de variables no exploradas en investigaciones previas. Esta investigación se fundamenta en los trabajos previos de estudios de corrosión electroquímica del Dr. Cobo Ocejo [27], en el marco del Programa de Doctorado Industrial, a los que se incorporan

nuevos medios de ensayo, sistemas metálicos y el efecto del fenómeno de cavitación ultrasónica.

ABSTRACT

High-alloy copper-based metallic systems are widely used in applications exposed to aggressive marine environments, such as naval propellers, centrifugal pump impellers, valves, or pipelines. These materials must combine high mechanical strength against hydrodynamic loads with excellent corrosion resistance in saline media. In particular, propeller blades and impeller vanes, due to their geometry and angle of attack, exhibit high susceptibility to various degradation mechanisms, compromising their structural integrity and significantly shortening their service life [1,2].

Among the main deterioration mechanisms in marine environments are cavitation, corrosion, and their synergy, cavitation–corrosion [3]. Cavitation, generated by local pressure variations, causes the collapse of vapor bubbles, producing shock waves and localized erosion on the affected surface [4,5]. Its combination with electrochemical corrosion processes results in synergistic damage: cavitation disrupts the protective film, while corrosion accelerates material loss, thus undermining component reliability. This interaction, dependent on physicochemical and mechanical variables, intensifies the surface degradation of affected materials [6–8]. The magnitude of the impact associated with these processes is considerable: corrosion alone accounts for losses of approximately 3.5% of the GDP in developed countries [9], while no data have been reported for cavitation or its synergy with corrosion.

Several studies have investigated the behavior of copper-based alloys against corrosion in seawater (both natural and artificial), considering chloride concentration and compositional complexity [10,11], whereas the influence of sulfur species, associated with organic activity or pollution, has received limited attention [12]. Moreover, studies that comprehensively address cavitation–corrosion synergy under representative service conditions, while considering the effect of microstructure, remain scarce [13,14].

In this context, the present Doctoral Thesis aims to characterize the tribocorrosion behavior of various copper-based alloys used in components subjected to aggressive marine environments. To this end, their resistance to cavitation, corrosion, and their interaction was evaluated in three media: natural seawater from the Bay of Santander (BS), artificial seawater (ASW), and simulated brackish water (ABW), the latter specifically designed to assess the influence of sulfur-containing organic compounds such as thioacetamide. The selected alloys include: electrolytic copper (as reference material), aluminum–nickel bronzes (Nickel Aluminium Bronze, NAB) with different Ni contents, manganese–aluminum bronzes (Manganese Aluminium Bronze, MAB)

[15,16], two duplex brasses (including a low-Pb brass) [17], and a single-phase CuNiFer alloy.

Immersion corrosion tests were carried out to evaluate mass loss, along with potentiodynamic and potentiostatic electrochemical techniques to determine the current density in each case, as well as ultrasonic cavitation tests using an ultrasonic bath (Emerson Branson 2800, 40 kHz, 100 W), both under open-circuit potential (E_{oc}) conditions and under constant anodic and cathodic polarization. The results showed the influence of microstructure on the response to surface and internal degradation mechanisms. In both NAB and MAB, the β phase (Al-rich) exhibited high susceptibility to selective corrosion in chloride-containing environments [18–20], while the κ phases (of different compositions, predominantly Fe- and Al-rich or Fe- and Ni-rich) were preferentially eroded under cavitation, depending on their morphology, size, hardness, and distribution (especially in MAB) [21,22]. Damage was also localized at phase boundaries, where microstructural discontinuities promoted crack propagation and material loss [23].

In ABW, a base solution composed of the salts present in ASW with the addition of sodium citrate and thioacetamide, an inhibiting effect on the corrosion rate of all alloys under steady-state conditions was observed. However, under cavitation–corrosion conditions, this trend was reversed, with a significant increase in the synergistic negative effect and pronounced damage. Likewise, the application of anodic potentials during cavitation increased current density, more markedly in Cu and NAB, accelerating degradation through the synergistic effect inherent to tribocorrosion [24–26].

These results highlight the importance of considering material microstructure and the need to employ representative experimental protocols that approximate, as closely as possible, real service conditions. This would enable the establishment of more reliable criteria for the design and selection of materials in complex marine applications.

The originality of the present work lies in the integrated approach adopted to evaluate the effect of cavitation–corrosion in copper-based alloys, by expanding the range of variables not explored in previous studies. This research builds on the prior electrochemical corrosion studies of Dr. Cobo Ocejo [27], within the framework of the Industrial Doctorate Program, to which new testing environments, metallic systems, and the effect of ultrasonic cavitation were incorporated.

ABREVIATURAS

- ASTM *American Society for Testing Materials* (Asociación Americana para Ensayos de Materiales)
- ABW *Artificial Brackish Water* (Agua Salubre Simulada)
- ASW *Artificial See Water* (Agua de Mar Simulada)
- BS Agua de la Bahía de Santander
- CAV (Ensayos de Cavitación)
- CORR (Ensayos de Corrosión)
- CORR + CAV (Ensayos de Cavitación+Corrosión)
- CT (Corte Transversal)
- CENIM (CSIC) (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas)
- DW *Distilled Water* (Agua Destilada)
- DRX Difracción de Rayos X
- Ecorr *Corrosion Potential* (Potencial de Corrosión)
- EDX *Energy Dispersive X-Ray* (Energía de Dispersión por Rayos-X)
- Ecrit Protencial crítico
- Eoc *Open Circuit Potential* (Potencial en Circuito Abierto)
- Epass *Passivation Potential* (Potencial de Pasivación)
- Ew Working Potential (Potencial de Trabajo)
- FE-SEM *Field Emission Scanning Electron Microscope* (Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo)
- FSP *Friction Stir Processing* (Procesamiento por Fricción-agitación)
- HV *Hardness Vickers* (Dureza Vickers)
- i Densidad de Corriente
- Icorr *Corrosion Current* (Corriente de Corrosión)
- ICCP *Impressed Current Cathodic Protection* (Protección Catódica por Corriente Impresa)
- LE Lupa Estereoscópica
- LSM *Laser Surface Melting* (Fusión Superficial por Láser)
- MAB *Manganese Aluminium Bronze* (Bronce al Aluminio Manganoso)
- MO Microscopio Óptico
- NAB *Nickel Aluminium Bronze* (Bronce al Aluminio Níquel)
- NPSH *Net Positive Suction Head* (Altura Neta Positiva de Aspiración)
- PC Protección Catódica
- PD Potenciodinámico
- PS Potencioestático
- Pv Presión de vapor
- RE Electrodo de Referencia
- SEM *Scanning Electron Microscope* (Microscopio Electrónico de Barrido)
- SPC Sobreprotección Catódica
- SN Solución Normalizada al 3.5% de NaCl
- TT Tratamiento Térmico
- XRF *X-ray Fluorescence Spectrometry* (Espectometría de Fluorescencia de Rayos X)
- XRD *X-ray Diffraction* (Difracción de Rayos X)

- Z.A *Zona Afectada*
- US Ultrasonidos
- WE *Working Electrode* (Electrodo de Trabajo)
- σ *Número de Cavitación*
- α *Fase alfa*
- β *Fase beta*
- κ *Fase kappa*
- γ *Fase gamma*

ÍNDICE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Histograma de referencias identificadas en la base de datos Scopus en el estudio de la corrosión en los sistemas CuSn, CuAl, NAB, MAB, Cu y latones. Fuente: propia..... | 29 |
| Figura 2: Histograma de referencias identificadas en la base de datos Scopus en el estudio de la cavitación-corrosión para los broncees de alta aleación NAB, MAB y el latón. Fuente: propia..... | 29 |
| Figura 3. Metodología experimental para desarrollar la Tesis Doctoral. Fuente: Propia. | 32 |
| Figura 4. Diagrama sin polarización reacciones anódicas y catódicas. A la derecha, se representa la respuesta de WE bajo un oxidante más fuerte. Fuente: Propia. | 35 |
| Figura 5. Serie galvánica en agua de mar empleando diferentes electrodos de referencia [76]. | 36 |
| Figura 6. Curvas de polarización anódica [77]. | 37 |
| Figura 7. Clasificación de los diferentes tipos de corrosión según la morfología. Fuente: Propia | 38 |
| Figura 8. Tipología de daño producido por la corrosión por picadura. Fuente: Propia, adaptada de [80]. | 39 |
| Figura 9. Corrosión resquicio en la cara de brida en tubería de acero inox. Fuente: Linhardt P. | 39 |
| Figura 10. Corrosión en punto de unión entre casco (acero) y puente (aluminio). Fuente: Propia..... | 39 |
| Figura 11. Corrosión por erosión en tubería de acero al carbono. Fuente: Propia | 40 |
| Figura 12. Corrosión cavitación en tubería de acero al carbono. Fuente: Propia. | 40 |
| Figura 13. a) Diagrama de fases para el agua [92] b) Puntos críticos de cavitación [92]. | 42 |
| Figura 14. a) Partes y geometría de una hélice moldeada [98], b) Descripción de la cara de presión y succión de la pala de una hélice indicando el sentido de giro [99]. | 44 |
| Figura 15. Visualización de la cavitación. a) Pasante. b) Turbia, c) Laminar, d) Supercavitación, e) Vórtice [49]. | 46 |
| Figura 16. Descripción de cada uno de los tipos de bombas [105]..... | 49 |
| Figura 17. Progresión de una burbuja sometida al efecto de microjet [108]. | 50 |
| Figura 18. Diagrama de equilibrio del Cu-Al a) Diagrama de equilibrio completo. b) Diagrama del 0 al 15% de peso de aluminio y de 500 a 1100 °C. [117]. | 52 |
| Figura 19. a) Diagrama parcial del bronce al aluminio 0%Ni 0%Fe. b) Diagrama parcial del bronce al aluminio con 5% Ni y 5% Fe [117]. | 53 |
| Figura 20. a) Microestructura de moldeo de equilibrio de la aleación NAB. b) Secuencia de transformaciones durante el enfriamiento [121]. | 54 |

| | |
|---|-----|
| Figura 21. Diagrama de equilibrio CuAl12Mn2,8FeNi (MAB) [117]..... | 55 |
| Figura 22. Diagrama de equilibrio del Cu-Zn [117]..... | 56 |
| Figura 23. Diagrama de equilibrio Cu-Ni [117]. | 57 |
| Figura 24. Microestructuras tras pulido con agua del grifo (x 200). a) CuAlFer, c) NAB segunda etapa de investigación. Fuente propia. | 85 |
| Figura 25. a) Probeta Latón CB773S igual en corte al Latón CB771S. b) Probeta Cu electrolítico c) Probeta MAB. Fuente: Propia | 86 |
| Figura 26. Tocho de NAB similar a tocho de CuAlFer y CuAl. Fuente: Propia..... | 86 |
| Figura 27. Esquema detallado de los ensayos realizados para el desarrollo de esta Tesis Doctoral y objetivos principales..... | 88 |
| Figura 28. a) Probeta colgada verticalmente respecto a la dirección del flujo b) Probeta encapsulada colgada horizontalmente respecto a la dirección del flujo. c) Probeta apoyada sobre la superficie del vaso de precipitado..... | 89 |
| Figura 29. Simulación del flujo de la hélice naval en dos instantes de tiempo tras el giro [246]. | 90 |
| Figura 30. a) Hélice de un carguero. b) Pala de la hélice. c) Probeta 16 x 23 x 3 mm para ensayo de cavitación. Fuente: Propia | 91 |
| Figura 31. a) Cu ANTES b) Cu DESPUÉS c) Latón ANTES d) Latón DESPUÉS. Fuente: Propia | 91 |
| Figura 32. Pulidora manual Struers Dap-7. Se observan los discos utilizados, la pasta de alúmina y el spray de diamante. Fuente: Propia | 92 |
| Figura 33. Probetas empleadas para el ensayo en la cara A. Fuente: Propia | 92 |
| Figura 34. Baño de Ultrasonidos Emerson Branson 2800. Fuente: Propia..... | 94 |
| Figura 35. Probetas de Cu y CuNiFer sujetadas con las varillas (izq. a dcha.). Fuente: Propia | 95 |
| Figura 36. a) Colocación vertical de probetas en US. b) Vista frontal del ensayo de cavitación. Fuente: Propia..... | 95 |
| Figura 37. Esquema posición de las probetas verticalmente en US (vista frontal). Fuente: Propia | 95 |
| Figura 38. a) Identificación de Φ 1 y Φ 2 en el MAB cav 45' en ABW b) Mallado superficial de 0 (sin daño) y 1 (con daño). Fuente: Propia | 97 |
| Figura 39. a) Probetas de S1 en ABW y ASW ensayadas en inmersión. b) Balanza de precisión 0.001 g. Fuente: Propia | 100 |
| Figura 40. a) Equipo empleado para los ensayos PD. b) Disposición de los elementos para realizar el ensayo. Fuente: Propia..... | 103 |
| Figura 41. Montaje general de la celda de corrosión en la Universidad de Viena WE (1), CE (2) RE (3), OCTOPOTI (4), USB (5) y Unidad Keysight 34972A (6). Fuente: Propia. | |
| | 106 |

| | |
|--|-----|
| Figura 42. Celda de corrosión y esquema electrónico. Fuente: Propia adaptada de [27, 256] | 106 |
| Figura 43. a) Probetas soldadas. b) Encapsuladas y c) Desbastadas en la resina. Fuente: Propia | 109 |
| Figura 44. Esquema del ensayo cavitación-corrosión y vista frontal de las probetas a ensayar, WE. Fuente: Propia | 110 |
| Figura 45. Protocolo de trabajo del ensayo cavitación-corrosión bajo un potencial Ew constante. Fuente: Propia | 111 |
| Figura 46. Comparación esquemática de la respuesta electroquímica de las aleaciones base cobre con y sin cavitación. Fuente: Propia adaptada de [57, 185] | 111 |
| Figura 47. Microestructura tras pulido con agua del grifo (x 100). a) CuNiFer, b) CuAl, c) CuAlFer, d) NAB, e) MAB, f) L1, g) L2. Fuente: Propia | 114 |
| Figura 48. Evolución de burbuja al colapsar en BS. a) Sólidos en suspensión en su interior (rojas), b) Inicio colapso (la presión (P) se concentra en el centro (Φ_1), c) Disipación de sólidos en suspensión durante el colapso (la P en el centro ≈ 0 , creciente en torno al diámetro (Φ_2)) [258]. | 122 |
| Figura 49. Esquema propuesto de comportamiento de la burbuja. Fuente. Propia ... | 123 |
| Figura 50. Cu cavitado en ASW durante 45 minutos. a) Deformación plástica. b) Cavitación superficial y deformación plástica c) Cavitación pit..... | 126 |
| Figura 51. CuNiFer tras cavitar durante 45 min en electrolito BS..... | 126 |
| Figura 52. Cu CAV _{Eoc} . 45 min. en ASW, deformación plástica (ángulo de pala y en dirección del flujo)..... | 127 |
| Figura 53. CAV Eoc en ABW. a) Cu, CAV. pit y superficial (90 min.) b) Cu, marca por implosión de burbuja (90 min) c) CuNiFer CAV. superficial (45 min.) y d) CuNiFer CAV. erosión (45 min.)..... | 127 |
| Figura 54. NAB cavitado durante 45 minutos en BS (x 12430). | 129 |
| Figura 55. MAB cav. 45 min en BS. a) Propagación de grieta interfase α/β. b) Pérdida de fase β | 130 |
| Figura 56. MAB CAV en BS 90 minutos. a) Imagen en (x 2780). b) Zona seleccionada (x 7090). | 131 |
| Figura 57. a) y b) Imagen MO, MAB CAV 45 min. en ABW c) y d) Imagen SEM de una probeta de MAB cavitada en BS durante 90 min. (x 2780) y (x 7090) respectivamente. | 131 |
| Figura 58. L1 CAV. 45 min. en ASW. a) Cav. pit. b) Cav superficial. c) Deformación plástica..... | 132 |
| Figura 59. Probeta L2-1S a) CAV 90 min en BS. b) y c) Cavitación pit y partículas de Pb ABW. | 133 |
| Figura 60. Probeta L2 a la izquierda y L1 a la derecha. CAV _{Eoc} . 90 min en BS mediante LE (x 5). | 133 |

| | |
|---|-----|
| Figura 61. Probeta de latón CB773S cavitada 45 min en electrolito ABW..... | 134 |
| Figura 62. a) Esquema probeta en vaso de precipitado. b) Cara anaeróbica (celda de aireación). Fuente propia..... | 136 |
| Figura 63. L2 tras 224 días de inmersión a) ABW cara aeróbica, b) ASW cara aeróbica, c) ABW cara anaeróbica, c) ASW cara anaeróbica..... | 137 |
| Figura 64. Resultados de los ensayos de corrosión por inmersión mediante gravimetría en S.N, BS, ASW y ABW. a) Cu, b) CuNiFer, c) NAB, d) MAB, e) L1 y L2..... | 145 |
| Figura 65. CuNiFer en BS mediante SEM, tras ensayo de corrosión por inmersión, cara anaeróbica, 224 días | 147 |
| Figura 66. NAB en S.N tras ensayo de corrosión por inmersión, cara anaeróbica a) MO 186 días inmersión b) SEM 230 días | 148 |
| Figura 67. NAB en B.S mediante SEM tras ensayo de corrosión por inmersión durante 230 días de inmersión, cara anaeróbica a) fases κ expuestas tras 230 días de inmersión (x 3020) b) ampolla formada tras 230 días inmersión (x 4730). | 148 |
| Figura 68. MAB en electrolito S.N. tras 186 días inmersión cara anaeróbica a) x 386, b) x 1050..... | 149 |
| Figura 69. L2 en BS mediante SEM tras el ensayo de corrosión por inmersión 224 días | 150 |
| Figura 70. Curvas de polarización del ensayo PD a) ASW Cu, b) ABW Cu, c) ASW CuNiFer, d) ABW CuNiFer, e) ASW NAB, f) ABW NAB, g) ASW MAB h) ABW MAB, i) ASW L1 y j) ABW L1..... | 152 |
| Figura 71. Gráfico resumen de la respuesta global a corrosión de los materiales: 0 sin corrosión y 10 peor corrosión. La longitud de las flechas indica la pendiente de la curva (más largas, más velocidad de corrosión de cada uno de ellos). | 154 |
| Figura 72. NAB ensayado PD a -50 mV _{Ag/AgCl} 24 horas. A la derecha, la capa densa de productos de corrosión. A la izquierda, la superficie limpiada manualmente..... | 157 |
| Figura 73. Curvas ensayo corrosión PS Cu. a) ASW con un barrido de potencial desde -50 hasta 100 mV _{Ag/AgCl} . b) ABW con turbulencia, desde -150 hasta 100 mV _{Ag/AgCl} | 159 |
| Figura 74. Superficie de las probetas de Cu tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW y c) ABW turbulencia. | 160 |
| Figura 75. Curvas ensayo corrosión PS CuNiFer. a) ASW con un barrido de potencial desde -150 hasta 0 mV _{Ag/AgCl} . b) ABW con turbulencia, desde -150 hasta 100 mV _{Ag/AgCl} | 161 |
| Figura 76. Superficie de las probetas de CuNiFer tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW y c) ABW turbulencia..... | 162 |
| Figura 77. Curvas ensayo corrosión PS NAB. A) ASW con un barrido de potencial desde -200 hasta -50 mV _{Ag/AgCl} . B) ABW con turbulencia, desde -150 hasta 0 mV _{Ag/AgCl} | 163 |
| Figura 78. Superficie de las probetas de NAB tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW, c) ABW turbulencia y d) ABW. | 164 |

| | |
|--|-----|
| Figura 79. Curvas de corrosión PS MAB. A) ASW con un barrido de potencial desde -350 hasta 0 mV _{Ag/AgCl} . B) ABW con turbulencia, desde -300 hasta -50 mV _{Ag/AgCl} | 165 |
| Figura 80. Superficie de las probetas de MAB tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW, c) ABW turbulencia y d) ABW..... | 167 |
| Figura 81. Curvas de corrosión PS L1 A) ASW con un barrido de potencial desde -250 hasta -100 mV _{Ag/AgCl} . B) ABW con turbulencia, desde -250 hasta 0 mV _{Ag/AgCl} | 167 |
| Figura 82. Superficie de las probetas de L1 tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW y c) ABW turbulencia..... | 169 |
| Figura 83. Estudio de la profundidad de daño en función del material de estudio y el potencial de trabajo aplicado en ensayos PS..... | 175 |
| Figura 84. NAB ensayo PS en ASW -50 mV _{Ag/AgCl} a) Daño global b) Corrosión fases β y α , restos de fases K_I | 177 |
| Figura 85. NAB ensayo corrosión PS a 0 mV _{Ag/AgCl} a) ABW b) ABW con turbulencia | 178 |
| Figura 86. NAB ensayo corrosión PS en ABW +100 mV _{Ag/AgCl} . a) Exposición fases K_{III} , (corrosión fase α alrededor). b) Exposición fases K_{II} c) Formación de galerías quedando retenidas las fases K_{II} y K_{IV} | 178 |
| Figura 87. MAB ensayo corrosión PS en ASW -50 mV _{Ag/AgCl} | 179 |
| Figura 88. MAB ensayo corrosión PS en ABW - 150 mV _{Ag/AgCl} | 179 |
| Figura 89. L1-3S ensayo corrosión PS en ASW a) -250 mV _{Ag/AgCl} , b) y c) -200 mV _{Ag/AgCl} CT y Frontal..... | 180 |
| Figura 90. L1-3S ensayo corrosión PS en ABW a) -250 mV _{Ag/AgCl} , b) y c) -100 mV _{Ag/AgCl} | 180 |
| Figura 91. DRX-Rietveld probeta NAB ensayo PS ABW +100 mV _{Ag/AgCl} | 181 |
| Figura 92. DRX-Rietveld sedimentos NAB ensayo PS ABW +100 mV _{Ag/AgCl} | 182 |
| Figura 93. DRX-Rietveld probeta MAB ensayo PS ABW -50 mV _{Ag/AgCl} | 182 |
| Figura 94. DRX-Rietveld sedimentos MAB ensayo PS ABW -50 mV _{Ag/AgCl} | 182 |
| Figura 95. Mapping con EDS, ensayo PS en ABW. a) NAB +100 mV _{Ag/AgCl} b) MAB +50 mV _{Ag/AgCl} | 186 |
| Figura 96. Gráfico comparativo de barras del Cu, CuNiFer, NAB, MAB y L1 en ASW y ABW bajo potenciales de polarización de -100 y -50 mV _{Ag/AgCl} | 188 |
| Figura 97. Comparativa entre los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión PS y PD en a) Cu, b) CuNiFer, c) NAB, d) MAB y e) L1 en ASW y ABW..... | 194 |
| Figura 98. Ensayo de corrosión PD del NAB: ASW, ASW _{Citrato} y ASW _[50 ppmS] | 197 |
| Figura 99. Ensayo de corrosión PD del NAB: ABW, ABW _{No_Tio} , ABW _[10 ppmS] , ABW _[50 ppmS] y ABW _[100 ppmS] | 198 |
| Figura 100. Tendencias de los resultados globales con las velocidades de barridos a 20 y 90 μ V/s para el NAB..... | 200 |

| | |
|--|-----|
| Figura 101. Probetas NAB tras ensayos PS a) ABW _{No_Tio} , b) ABW _[10ppmS] , c) ABW _[50ppmS] y d) ABW _[100ppmS] | 202 |
| Figura 102. EDS CT del NAB tras ensayo PS. a) ABW _[50ppmS] +100 mV _{Ag/AgCl} . b) ABW +100 mV _{Ag/AgCl} | 203 |
| Figura 103. Probetas de NAB tras los ensayos de corrosión PS. a)ABW _{No_Tio} , b) ABW, c) ABW _[10ppmS] , d) ABW _[50ppmS] , e) ABW _[100ppmS] | 205 |
| Figura 104. Evolución temporal de la densidad de corriente del Cu bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: a) -150, -50 y 0 mV _{Ag/AgCl} en ASW y b) -200, 0 y 50 mV _{Ag/AgCl} en ABW..... | 210 |
| Figura 105. Evolución temporal de la densidad de corriente del CuNiFer bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: a) -250, -150 y -50 mV _{Ag/AgCl} en ASW y b) -250, 0 y 50 mV _{Ag/AgCl} en ABW..... | 212 |
| Figura 106. CuNiFer polarizado a -50 mV _{Ag/AgCl} en CAV-CORR durante 300 min en ASW | 213 |
| Figura 107. Evolución temporal de la densidad de corriente del NAB bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: -300, -100 y -50 mV _{Ag/AgCl} en a) ASW y b) ABW. | 213 |
| Figura 108. SEM-EDS del NAB polarizado a -50 mV _{Ag/AgCl} en CAV-CORR durante 304 min. a) ASW Superficie, b) ASW Perfil (CT), c) ABW Superficie y d) ABW Perfil (CT). | 216 |
| Figura 109. Evolución temporal de la densidad de corriente del MAB bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: a) -350, -200 y -150 mV _{Ag/AgCl} en ASW y b) -400, -250 y -150 mV _{Ag/AgCl} en ABW. | 217 |
| Figura 110. MAB polarizado a -150 mV _{Ag/AgCl} en CAV-CORR durante 304 min. a) ASW Superficie, b) ASW Perfil (CT), c) ABW Superficie y d) ABW Perfil (CT). | 219 |
| Figura 111. Evolución temporal de la densidad de corriente de L1 bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: a) -300, -250 y -200 mV _{Ag/AgCl} en ASW y b) -300, -200 y -150 mV _{Ag/AgCl} en ABW. | 220 |
| Figura 112. CT de L1 tras el ensayo de CAV-CORR a -150 mV _{Ag/AgCl} en ABW. a) Capa de productos de corrosión porosa y heterogénea. b) Zona con socavado interfacial; el recuadro indica el área ampliada y su mapeo EDS, con borde enriquecido en O y S y núcleo rico en Cu..... | 221 |
| Figura 113. Susceptibilidad del daño mecánico de Cu, CuNiFer, NAB, MAB y L1 en los electrolitos ASW y ABW ordenados de mayor a menor. | 228 |
| Figura 114. Esquema comparativo de morfologías de fase κ globulares, amorfas y κ _{III} laminar, y rutas de disipación de la energía. Fuente: Propia..... | 230 |
| Figura 115. CT de probeta MAB a), b) y c). Representación del “efecto cuenco”: comparación entre perfil somero y profundo y focos tensionales d) y e). Fuente: Propia. | 230 |

| | |
|---|-----|
| Figura 116 a) Vista lateral de fase κ_{III} donde, el daño de la burbuja origina “mordiscos”, indicando la propagación de energía. b) Vista frontal del efecto mallado y disipación de la energía por pequeñas inclusiones o irregularidades de la fase κ_{III} . Fuente: Propia. | 231 |
| Figura 117. a) Deflexión y puenteo de grieta en presencia de κ_{III} . b) Avance rectilíneo sin apantallamiento hacia inclusiones globulares de fases κ del MAB. Fuente: Propia ... | 232 |
| Figura 118. Impacto horizontal sobre κ_{III} (impacto directo y mayor desprendimiento). Impacto vertical sobre κ_{III} (deslizamiento y menor eliminación). Fuente: Propia | 233 |
| Figura 119. Gráficos resultados CAV-CORR en SPC para el NAB y MAB en ASW y ABW. | 234 |
| Figura 120. Evolución de la densidad de corriente durante 90 minutos de cavitación bajo PC ($-350 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) en DW para Cu, L1, MAB, NAB y CuNiFer. | 239 |
| Figura 121. Representación gráfica de la diferencia entre el ángulo de paso y el rake, así como diferentes parámetros de pala que hay que considerar en el diseño de la hélice [287]. | 281 |
| Figura 122. Curva de polarizado PD a una velocidad de barrido de $90 \mu\text{V/s}$ del NAB en los electrolitos ASW, $\text{ASW}_{[50\text{ppm}]}$, ABW, $\text{ABW}_{[10\text{ppm}]}$, $\text{ABW}_{[50\text{ppm}]}$, $\text{ABW}_{[100\text{ppm}]}$ | 283 |
| Figura 123. Cu polarizado desde 50 hasta $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en BS..... | 284 |
| Figura 124. CuNiFer polarizado desde 50 hasta $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en BS. | 284 |
| Figura 125. NAB polarizado desde -50 hasta $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en BS..... | 284 |
| Figura 126. MAB polarizado desde -200 hasta $-350 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en BS..... | 284 |
| Figura 127. L1 polarizado desde -100 hasta $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en BS | 285 |
| Figura 128. NAB polarizado desde 50 hasta $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en ABW. | 285 |
| Figura 129. MAB polarizado desde -50 hasta $-350 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en ABW. | 285 |
| Figura 130. NAB polarizado desde 100 hasta $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en ABW sin la adición de tioacetámida. | 285 |
| Figura 131. NAB polarizado desde 100 hasta $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en ABW 10 ppm S en forma de Na_2S | 286 |
| Figura 132. NAB polarizado desde 100 hasta $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en ABW 50 ppm S en forma de Na_2S | 286 |
| Figura 133. Probetas NAB polarizadas nominalmente desde 100 hasta $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en ABW con 100 ppm S en forma de Na_2S | 286 |

ÍNDICE TABLAS

| | |
|--|-----|
| Tabla 1. Resumen de parámetros que afectan a la cavitación. Fuente: Propia | 47 |
| Tabla 2. Composición química de los materiales estudiados según normativa UNS y UNE EN [29,110] | 51 |
| Tabla 3: Elementos y propiedades que confieren a las aleaciones base cobre. Fuente: Propia | 58 |
| Tabla 4. Resumen de composición química, microestructura y del tipo de corrosión preferencial de la fase β , que experimentan estas aleaciones. Fuente: Propia | 59 |
| Tabla 5. Productos de corrosión del Cu [148] | 61 |
| Tabla 6. Composición química de las fases α , β y κ del NAB [17, 176]..... | 65 |
| Tabla 7. Variables que afectan la respuesta del material a cavitación-corrosión. Fuente: Propia | 72 |
| Tabla 8. Comportamiento mecánico de las fases del NAB bajo cavitación-corrosión. Fuente: Propia | 74 |
| Tabla 9. Comportamiento mecánico de las fases del MAB bajo cavitación-corrosión. Fuente: Propia | 75 |
| Tabla 10. Respuesta del NAB y MAB frente a cavitación-corrosión según el medio. Fuente: Propia a partir de bibliografía consultada | 79 |
| Tabla 11. Comportamiento de aleaciones base cobre frente a corrosión y cavitación. Fuente: Propia a partir de bibliografía consultada | 81 |
| Tabla 12. Composición química de las aleaciones empleadas (% wt) [35-39] | 83 |
| Tabla 13. Microanálisis de las diferentes fases presentes en el CuAlFer, NAB, MAB y L2 (% wt) | 84 |
| Tabla 14. Dureza Vickers de las aleaciones base cobre estudiadas | 86 |
| Tabla 15. Equipos de microscopía empleados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral | 87 |
| Tabla 16. Sales empleadas en los electrolitos, ASW y ABW [248]..... | 93 |
| Tabla 17. Propiedades físicoquímicas y composición química de BS [249] | 93 |
| Tabla 18. Protocolo ensayo de cavitación Normativa ASTM G32-10 [250] vs Tesis Doctoral. Fuente: Propia | 96 |
| Tabla 18. Protocolo ensayo de cavitación Normativa ASTM G32-10 [250] vs Tesis Doctoral (bis). Fuente: Propia | 97 |
| Tabla 19. Protocolo ensayo de cavitación Normativa ASTM G119-09 [251] vs Tesis Doctoral. Fuente: Propia | 98 |
| Tabla 20. Comparación ensayo de corrosión por inmersión ASTM G-31 [253] vs Tesis Doctoral. Fuente: Propia | 101 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 21. Soluciones empleadas en los ensayos PD, indicando su pH y los materiales seleccionados. Fuente: Propia | 103 |
| Tabla 22. Parámetros introducidos para realizar los ensayos PD en ASW y ABW. Fuente: Propia | 104 |
| Tabla 23. Disoluciones empleadas en ensayos PS indicando su pH y materiales empleados. Fuente: Propia | 105 |
| Tabla 24. Potenciales aplicados duración del ensayo, electrolito y WE. Fuente: Propia | 107 |
| Tabla 25. Potenciales aplicados en ABW con limpieza manual y agitación aplicada al sistema. Se indica la aplicación de los protocolos y la duración total del ensayo en cada WE. Fuente: Propia | 107 |
| Tabla 26. Potenciales aplicados en los diferentes materiales en el ensayo Cavitación-Corrosión. Fuente: Propia | 110 |
| Tabla 27. Fotografías de las muestras después de los 45 y 90 minutos de cavitación en los tres electrolitos. Fuente: Propia | 115 |
| Tabla 27. Fotografías de las muestras después de los 45 y 90 minutos de cavitación en los tres electrolitos (bis) | 116 |
| Tabla 27. Fotografías de las muestras después de los 45 y 90 minutos de cavitación en los tres electrolitos (bis) | 117 |
| Tabla 27. Fotografías de las muestras después de los 45 y 90 minutos de cavitación en los tres electrolitos (bis) | 118 |
| Tabla 28. Porcentaje de zona afecta (%ZA) en función del electrolito y material de estudio..... | 119 |
| Tabla 29. Diámetro medio de picaduras ($\Phi m1$) y halos de coloración ($\Phi m2$) a los 45 min. y 90 min en BS y ASW..... | 120 |
| Tabla 30. Caracterización del tipo de daño y la descripción del proceso. Fuente: Propia | 124 |
| Tabla 30. Caracterización del tipo de daño y la descripción del proceso. Fuente: Propia (bis) | 125 |
| Tabla 31. Imágenes tomadas mediante SEM y MO del CuAl, CuAlFer y NAB después de estar sometidos a cavitación-corrosión Eoc en ASW y BS..... | 128 |
| Tabla 32. Imágenes tomadas mediante MO del CuAl, CuAlFer y NAB, después de estar sometidos a cavitación-corrosión en Eoc | 129 |
| Tabla 33: Resultados EDX de una probeta de MAB cavitada 90 min. (%wt)..... | 131 |
| Tabla 34: EDX de una probeta de MAB cavitada 90 min. en ocho puntos diferentes (%wt) | 132 |
| Tabla 35. Comparación entre el latón CB771S y el latón CB773S | 134 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 36. Resumen de los resultados obtenidos en cavitación-corrosión Eoc por materiales | 135 |
| Tabla 37. Imágenes macroscópicas de las probetas a los 224 días de inmersión en los electrolitos ABW, ASW, BS y SN de la cara aeróbica y anaeróbica | 139 |
| Tabla 37. Imágenes macroscópicas de las probetas a los 224 días de inmersión en los electrolitos ABW, ASW, BS y SN de la cara aeróbica y anaeróbica (bis) | 140 |
| Tabla 38. Imágenes LE de las probetas a los 224 días de inmersión en los electrolitos ABW, ASW, BS y SN de la cara aeróbica y anaeróbica..... | 141 |
| Tabla 39. Resumen de la coloración y aspecto superficial final tras 224 días de inmersión | 142 |
| Tabla 40. Imágenes de los restos de productos de corrosión de las diferentes probetas a los 224 días de inmersión en los electrolitos ABW, ASW, BS y SN..... | 143 |
| Tabla 41. Ranking de pérdida de masa del material, R, de mayor a menor, ordenado por electrolito | 145 |
| Tabla 42. EDX de los puntos 1 y 2 marcados en la Figura 65 (%wt)..... | 147 |
| Tabla 43. EDX de los puntos marcados de la Figura 67 b) (% wt) | 149 |
| Tabla 44. EDX de los puntos indicados en la Figura 68 b) (%wt)..... | 149 |
| Tabla 45. EDX de los puntos indicados en la Figura 69 (% wt) | 150 |
| Tabla 46. Densidad de corriente del Cu en ABW_T durante las distintas fases del ensayo | 159 |
| Tabla 47. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del Cu en BS, ASW tras 72h y ABW tras 48h | 159 |
| Tabla 48. Densidad de corriente del CuNiFer en ABW_T durante las distintas fases del ensayo..... | 161 |
| Tabla 49. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del CuNiFer en BS, ASW tras 72h y ABW tras 48h | 161 |
| Tabla 50. Densidad de corriente del NAB en ABW_T durante las distintas fases del ensayo..... | 163 |
| Tabla 51. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del NAB en BS, ASW y ABW tras 72 h.... | 163 |
| Tabla 52. Densidad de corriente del MAB en ABW_T durante las distintas fases del ensayo..... | 165 |
| Tabla 53. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del MAB en BS, ASW y ABW tras 72 h ... | 166 |
| Tabla 54. Densidad de corriente del L1 en ABW_T durante las distintas fases del ensayo | 168 |
| Tabla 55. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de L1 en BS, ASW tras 72h y ABW tras 48h | 168 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 56. Corte transversal del NAB, MAB, Latón en ensayos PS a diferentes potenciales, en los electrolitos ASW y ABW | 170 |
| Tabla 57: Productos/fases encontradas sobre la superficie de la probeta y en los residuos/sedimentos del NAB y MAB, en los electrolitos ASW y ABW, en ensayos PS | 183 |
| Tabla 58: Colorimetría de los productos/fases encontradas en los ensayos PS [34,275] | 184 |
| Tabla 59. Análisis XRF de la probeta NAB y del residuo de productos de corrosión en ABW | 185 |
| Tabla 60: Datos obtenidos en los ensayos de corrosión PS en Cu, CuNiFer, L1, NAB y MAB..... | 190 |
| Tabla 60: Datos obtenidos en los ensayos de corrosión PS en Cu, CuNiFer, L1, NAB y MAB (bis)..... | 191 |
| Tabla 61: Influencia de la turbulencia en ABW en los ensayos de corrosión PS | 192 |
| Tabla 62. Resultados comparativos entre los ensayos PS y PD para todos los materiales en ASW y ABW..... | 195 |
| Tabla 63. Resultados ensayos PS del NAB en los electrolitos ABW _{No_Tio} , ABW, ABW _[10ppmS] , ABW _[50ppm] , y ABW _[10ppmS] , (relación densidad de corriente y potencial aplicado)..... | 201 |
| Tabla 64. Corte transversal probetas NAB en ensayos PD y en electrolitos: ABWNo_Tio, ABW[10ppmS], ABW[50ppmS], ABW[100ppmS] | 207 |
| Tabla 64. Corte transversal probetas NAB en ensayos PD y en electrolitos: ABWNo_Tio, ABW[10ppmS], ABW[50ppmS], ABW[100ppmS] (bis). | 208 |
| Tabla 65. Superficie del Cu, CuNiFer y L1 mediante LE en ASW y ABW tras el ensayo de cavitación-corrosión bajo diferentes potenciales de trabajo | 223 |
| Tabla 66. Superficie del CuNiFer, NAB, MAB y L1 mediante MO en ASW tras el ensayo de cavitación-corrosión bajo diferentes potenciales de trabajo | 224 |
| Tabla 67. Superficie del CuNiFer, NAB, MAB y L1 mediante MO en ABW tras el ensayo de cavitación-corrosión bajo diferentes potenciales de trabajo | 225 |
| Tabla 68. Superficie de las probetas de NAB en los electrolitos ASW y ABW bajo diferentes condiciones de polarización | 236 |
| Tabla 69. Superficie de las probetas de MAB en los electrolitos ASW y ABW bajo diferentes condiciones de polarización | 237 |
| Tabla 70. Superficie de las aleaciones base cobre en cavitación-corrosión durante 90 min. en diferentes disoluciones y potenciales de trabajo..... | 242 |
| Tabla 71. Comparación entre Ensayo de Cavitación Eoc (ASW) vs Ensayos CAV-CORR (PS) | 243 |
| Tabla 72. Potenciales de barrido iniciales y finales (desde Eoc) | 283 |

CAPÍTULO 1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

1.1 Introducción

Esta Tesis Doctoral se origina gracias a la motivación y el apoyo principal de la profesora María Victoria Biezma Moraleda, de la Universidad de Cantabria, y como directora de la misma, y gracias a la codirección del profesor Paul Linhardt, (*Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik, Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Austria*). Su guía ha sido fundamental en el desarrollo de esta investigación.

En un contexto marcado por desafíos medioambientales y una crisis mundial en el suministro de materias primas, es imperativo estudiar las aleaciones metálicas bajo sus condiciones de trabajo, o en condiciones lo más próximas a las mismas, para prolongar su ciclo de vida útil. Como ingeniera naval, he centrado mi atención en el sector marítimo, aunque los problemas de cavitación, corrosión y cavitación-corrosión también afectan a otros sectores industriales [28].

Esta investigación examina el comportamiento sinérgico de los fenómenos de cavitación, corrosión y cavitación-corrosión en diversas aleaciones base cobre, que abarca los broncees NAB (C95800), MAB (C95400), y otras aleaciones, buscando cierta similitud composicional, pero con un cambio notorio de microestructura, como son los sistemas CuNiFer (C70600), CuAl (C95200) y CuAlFer (C95820). Estas designaciones se encuentran normalizadas bajo la especificación UNS y UNE-EN (Tabla 2) [29]. Además, se incluyen dos tipos de latones bifásicos: el CB771S y el CB773S, con 0.19% y 0.09% de plomo respectivamente, con el fin de analizar la influencia de éste en la aleación. El Cu electrolítico (C10100), se utilizó como referencia, para comparar y analizar el comportamiento de las aleaciones seleccionadas.

Si bien la cavitación y la corrosión han sido ampliamente estudiadas de manera individual en numerosos sistemas metálicos, la interacción sinérgica entre estos dos fenómenos, y su impacto específico en las aleaciones mencionadas, son aspectos a los que aún hay que dedicar mucha atención, habiendo pocos datos en la literatura científica, si exceptuamos el caso del sistema NAB [7,10,12-14, 30,31]. Es fundamental investigar cómo la microestructura, el acabado

superficial, el potencial de trabajo y el medio de ensayo, influyen en su comportamiento mecánico, traducido en la respuesta a cavitación, y a corrosión como fenómeno electroquímico, así como el sinergismo entre ambos mecanismos de daño [32–34], situaciones que se dan en la vida en servicio de numerosos sistemas metálicos.

Se desea expresar un especial agradecimiento a las empresas que han colaborado en esta investigación, mediante la generosa provisión de los materiales de estudio, fundamentales para el desarrollo experimental de esta Tesis Doctoral. A continuación, se detallan las entidades colaboradoras junto con los materiales suministrados, cuya disponibilidad y apoyo han sido clave para la realización de los ensayos y el cumplimiento de los objetivos planteados:

- Welding Copper S.L (WECO) Reocín, Cantabria [35]. Cu electrolítico.
- WÄRTSILÄ IBERICA S.A. Maliaño, Cantabria [36]. CuAl y CuAlFer.
- JC Navalips SL en Maliaño, Cantabria [37]. NAB y MAB.
- ASTANDER. Astilleros de Santander SA, Astillero, Cantabria [38]. CuNiFer.
- Latones del Carrión SA en Jaén [39]. Latones CB773S y CB771S.

1.2 Justificación

Durante mi trayectoria académica, he tenido el privilegio de colaborar con la Profesora María Victoria Biezma Moraleda, enfrentando diversas problemáticas asociadas a la corrosión en sus distintas tipologías. La invitación a realizar esta Tesis Doctoral surgió como una oportunidad invaluable para mi desarrollo personal y profesional, sustentada en mi formación como ingeniera naval y en el convencimiento de que la Ciencia de los Materiales es clave para el desarrollo tecnológico, la sostenibilidad y el progreso social.

La corrosión constituye un problema transversal en la industria, con especial incidencia en entornos marinos, donde compromete la integridad y funcionalidad de componentes navales como hélices, tuberías o rodetes. En países industrializados, las pérdidas económicas derivadas alcanzan el 3,2 % del PIB [9]. Mi experiencia previa en este campo incluye el Trabajo Fin de Grado “*Estudio de fallos en tuberías vintage de la industria petroquímica y gasera*”, Universidad de Cantabria), [40], y el Trabajo Fin de Máster “*Estudio de fallos por corrosión en*

tuberías en el sector naval mediante mapa causal”, Universidad Politécnica de Cartagena) [41], enfocados en aceros inoxidables.

El presente trabajo se centra en las aleaciones base cobre, de particular interés en el ámbito naval por sus destacadas propiedades físicas, químicas y mecánicas. Estas aleaciones se emplean ampliamente en componentes sometidos a ambientes agresivos, y su estudio específico frente al daño combinado por cavitación y corrosión, ofrece un notable potencial de aplicabilidad inmediata. Además, la metodología desarrollada es extrapolable a otros sistemas metálicos con casuísticas específicas según su entorno operacional.

Tomando como referencia la Tesis del Dr. Ignacio Cobo Ocejo, y sus estudios electroquímicos de corrosión [27, 42-44], esta investigación amplía el enfoque electroquímico previo incorporando el efecto de la cavitación, con mayor número de aleaciones analizadas y diversificando los medios de ensayo. En particular, además de los bronce NAB y MAB, se incorporan latones bifásicos α - β , críticos en la industria naval, así como sistemas monofásicos, CuNiFer, entre otros.

Los broncees presentan excelente resistencia a la corrosión marina, elevada resistencia al desgaste, la fricción y buen comportamiento mecánico, cualidades que los hacen idóneos para componentes como hélices y rodetes [30-32]. Los latones, por otro lado, destacan por su ductilidad y facilidad de mecanizado, siendo empleados en válvulas, cojinetes y hélices de menor exigencia. Sin embargo, su vulnerabilidad a la descincificación o corrosión selectiva, por pérdida del zinc, puede comprometer su durabilidad estructural en entornos corrosivos [45].

En condiciones de inmersión, estos materiales están expuestos simultáneamente a cavitación y corrosión, fenómenos que, al coexistir, generan un efecto sinérgico severo. La cavitación se produce cuando la presión local del fluido cae por debajo de la presión de vapor, generando burbujas que implosionan en zonas de mayor presión. Esta implosión genera microchorros y ondas de choque que erosionan la superficie metálica, expuesta al fenómeno [46]. A su vez, la corrosión debilita la matriz metálica, pudiendo atacar algunas zonas específicas, facilitando el avance del daño mecánico. ambos mecanismos

de daño constituyenos de daño constituye un proceso tribocorrosivo, donde la cavitación remueve tanto alguna fase propensa, así como capas protectoras, acelerando la corrosión, mientras que ésta incrementa la vulnerabilidad al daño cavitacional [47, 48].

Esta interacción compleja adquiere especial relevancia en aplicaciones navales, donde las condiciones de operación, como la variabilidad del estado del mar, dificultan el control del régimen hidrodinámico. En consecuencia, el diseño hidráulico y la correcta selección de materiales son factores críticos para garantizar la eficiencia energética, confiabilidad y vida útil de los sistemas [49, 50]. Aunque la cavitación puede atenuarse desde la fase de diseño, su completa eliminación no siempre es viable, por lo que es necesario prever zonas controladas de aparición, y optar por materiales con buena resistencia a estos mecanismos combinados [51, 52].

Cómo se detalla en la metodología experimental, los ensayos de corrosión fueron diseñados con variables que reproducen condiciones reales de operación. En el caso de la cavitación, si bien su simulación directa resulta físicamente inviable, se diseñó un sistema experimental propio que permite controlar con mayor precisión parámetros clave como la orientación, geometría y acabado superficial de las probetas [53].

Durante el desarrollo del trabajo, se identificó una escasez significativa de literatura científica, enfocada específicamente en el daño sinérgico cavitación-corrosión en estas aleaciones. Una búsqueda bibliográfica sistemática de los últimos doce años en la base de datos Scopus, evidenció esta carencia [54]. La Figura 1 recoge el número de publicaciones dedicadas a la corrosión en estos sistemas metálicos, mientras que la Figura 2 muestra específicamente los estudios concretos del sinergismo cavitación+corrosión.

En la Figura 1, se revela un enfoque mayoritario en los broncees CuSn, especialmente en aplicaciones arqueológicas [55], mientras que en el ámbito industrial destaca el bronce al aluminio y níquel (NAB), ampliamente estudiado por su buen comportamiento en entornos exigentes [56]. El bronce al aluminio y manganeso (MAB), y el CuAl, en cambio, presentan menor representación en la literatura especializada [57]. Los latones, gracias a su versatilidad y menor coste,

tienen una presencia notable [58], aunque la mayoría de los estudios se centran en su uso genérico, más que en el análisis de mecanismos específicos como la cavitación-corrosión. El cobre puro, por su parte, raramente aparece como elemento central de estudio en ensayos de corrosión en la última década.

En cuanto a la tendencia anual en la investigación sobre la corrosión, se observa un crecimiento notable, reflejando un interés creciente en la optimización de materiales para aumentar su durabilidad en entornos marinos y aplicaciones industriales. Respecto a los electrolitos utilizados, predominan las soluciones de NaCl 3% ó 3.5%, seguidas por el agua de mar artificial (ASW) y el agua dulce o de grifo, (*tap water*). De manera muy esporádica, se ha utilizado agua de mar natural, y de forma puntual, se investiga la influencia del azufre en estudios arqueológicos, especialmente en relación con el efecto de la lluvia ácida sobre esculturas de bronce. Sin embargo, la investigación sobre el impacto del azufre en entornos industriales es prácticamente inexistente, habiéndose utilizado únicamente soluciones de ASW con diferentes concentraciones de Na₂S [12]. En lo referente a la influencia de los compuestos orgánicos sulfurados y su posible efecto inhibidor de la corrosión, de los 30 artículos encontrados, sólo nueve abordan esta temática y seis se centran únicamente en el latón [59]. Esta revisión bibliográfica ha sido debido a la tioacetamida, compuesto presente en el agua salubre simulada (ABW) empleada en la presente Tesis Doctoral (cómo se indicó anteriormente), para el que no se han encontrado investigaciones previas.

En la Figura 2, se ilustra cómo el sinergismo entre cavitación y corrosión se ha centrado principalmente en el estudio de bronces de alta resistencia, como el NAB y el MAB, destacando su relevancia en componentes sometidos a solicitudes hidrodinámicas severas, como hélices y bombas. En contraste, los latones, incluidos los llamados latones al manganeso (aleaciones CuZn con 2% Mn, como las definidas en la norma UNS C86300 y C86400), presentan una representación significativamente menor en la literatura. Esto sugiere una infrarepresentación en los estudios de investigación, pese a que estos materiales son ampliamente utilizados en aplicaciones industriales y, potencialmente vulnerables a los mecanismos combinados de cavitación y corrosión.

Las tendencias anuales reflejan un creciente interés por parte de la comunidad científica en la optimización de materiales bajo estas condiciones de servicio,

alcanzando su punto máximo en el año 2023. No obstante, el número total de artículos sigue siendo bajo (27 publicaciones en 14 años); destacar que en 2024 se produjo un descenso notable, con sólo dos artículos publicados.

Destacar que, en relación a los electrolitos utilizados en la literatura, para el estudio de la cavitación-corrosión, predominan el ASW y las soluciones normalizadas al 3.5% de NaCl, mientras que el agua de mar natural se emplea en menor medida. De nuevo, el estudio de la influencia del medio sulfurado es prácticamente inexistente. Por último, para la evaluación del daño mecánico de forma aislada (“sólo cavitación”), se emplea fundamentalmente agua destilada. Esta ausencia de estudios integrados, que consideren simultáneamente los efectos de la cavitación y la corrosión en aleaciones base cobre, constituye una de las principales motivaciones de este trabajo.

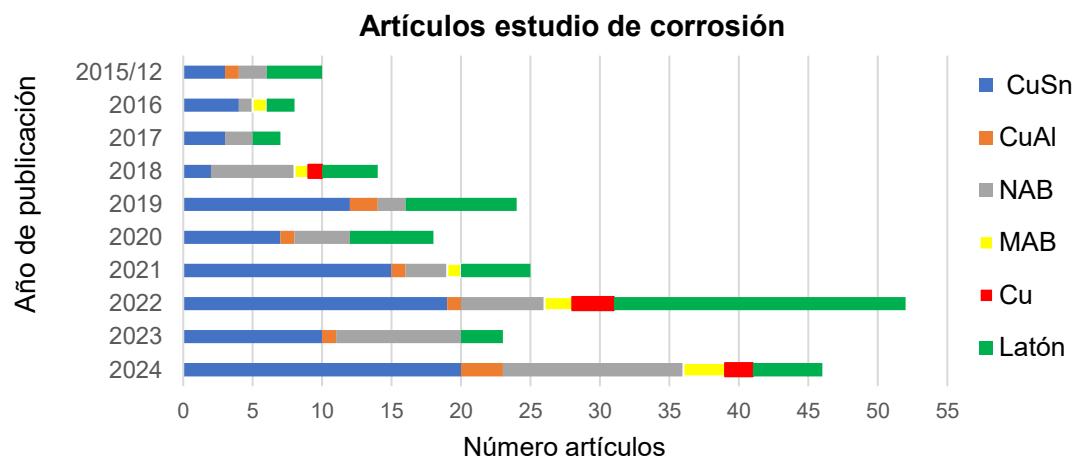


Figura 1: Histograma de referencias identificadas en la base de datos Scopus en el estudio de la corrosión en los sistemas CuSn, CuAl, NAB, MAB, Cu y latones. Fuente: propia.

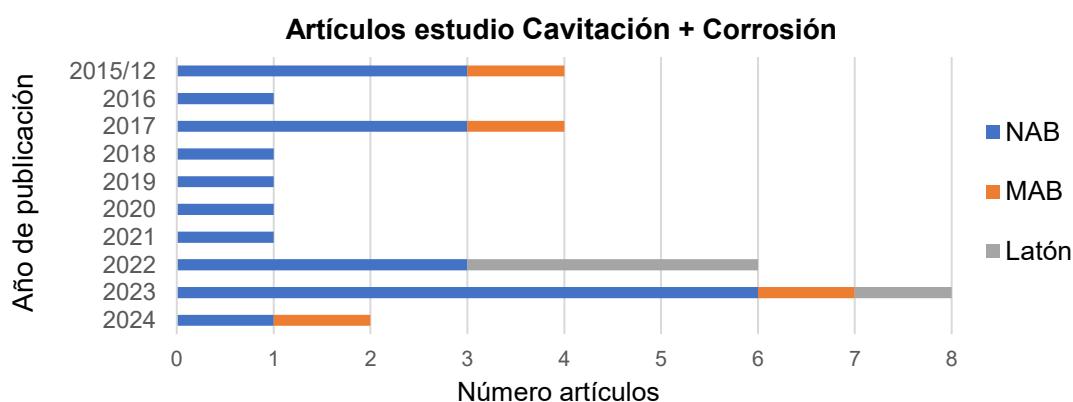


Figura 2: Histograma de referencias identificadas en la base de datos Scopus en el estudio de la cavitación-corrosión para los bronces de alta aleación NAB, MAB y el latón. Fuente: propia.

1.3 Objetivos y Metodología de Trabajo

Los sistemas metálicos base cobre son numerosos y extremadamente diversos, abarcando una amplia gama de latones, broncees y nuevas aleaciones más sostenibles, desde el punto de vista medioambiental, con un menor contenido en plomo. Cada aleación es única y sus aplicaciones son variadas, presentando diferentes microestructuras, propiedades mecánicas, resistencia a las distintas formas de corrosión, valores de conductividad térmica, punto de fusión, etc [34, 60].

Estas características hacen que respondan de manera distinta bajo la influencia de diversos entornos y condiciones de trabajo, donde el fenómeno de la cavitación está presente y actúa en sinergia con la corrosión. Basándonos en estas premisas, los objetivos de esta Tesis Doctoral se pueden resumir en el reto de responder a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el mecanismo particular de cavitación en diferentes aleaciones base cobre?
- ¿Cómo influye la geometría y la posición del material en la manifestación del daño por cavitación?
- ¿Cómo influye el acabado superficial del material en el comportamiento frente a la cavitación?
- ¿El medio de trabajo o electrolito influye en la corrosión del material?
- ¿Cuál variable condiciona más el comportamiento de las aleaciones base cobre frente a la corrosión?
- ¿Existe un patrón de ataque observado en los ensayos de cavitación y de cavitación-corrosión en todos los materiales seleccionados?
- ¿Se da realmente una sinergia entre corrosión y cavitación en sistemas base cobre? En caso afirmativo, ¿cómo se justifica este comportamiento y cuáles son sus efectos?
- ¿Qué variable controla más la sinergia en las aleaciones base cobre, la corrosión o la cavitación?
- ¿Qué impacto tienen la composición química y la microestructura de los materiales seleccionados en estos comportamientos?

Estas preguntas buscan entender mejor cómo las aleaciones de cobre pueden optimizarse para resistir la cavitación y la corrosión, tanto de forma aislada como sinérgica, en diversas aplicaciones.

Estas preguntas son la base para poner los pilares de inicio del estudio, ajustando la metodología adecuada para:

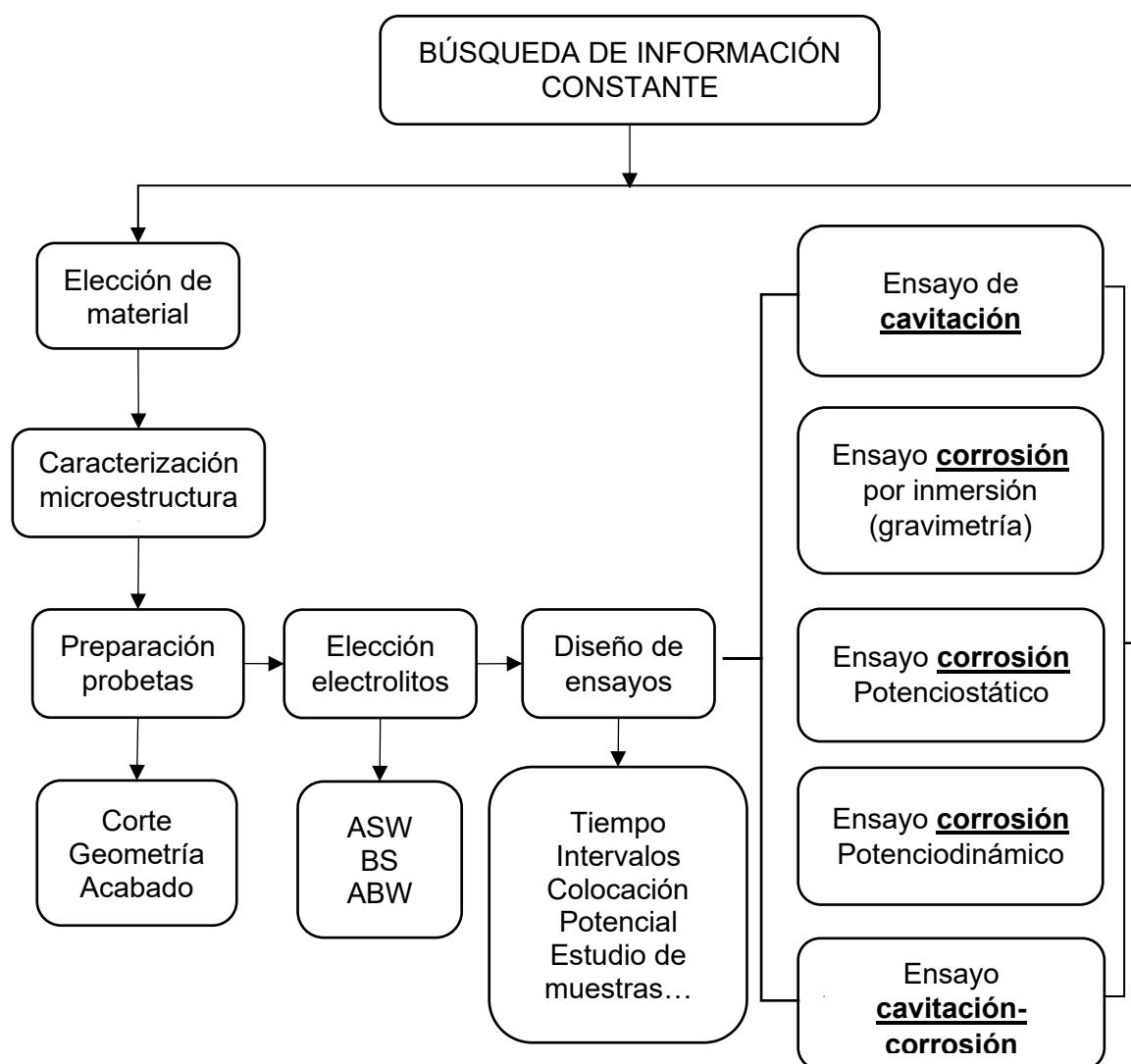
- a) la selección minuciosa de los materiales y su estudio microestructural,
- b) el diseño de dispositivos específico para todos los ensayos llevados a cabo; corrosión por inmersión, electroquímicos de corrosión, tanto potencióstáticos como potenciodinámicos y cavitación-corrosión.

La Figura 3 presentada a continuación, ofrece una visión global de todos los pasos y ensayos realizados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

A medida que avanzó la experimentación y se analizaron los resultados obtenidos, tales como similitud en patrones de comportamiento, imposibilidad de reproducibilidad de variables, o el requerimiento de ensayos adicionales (debido a resultados no concluyentes), entre otros, se eliminaron materiales, electrolitos, y se modificaron los protocolos de ensayo. El análisis y el cálculo para obtener dichos resultados se determinó con el objetivo de ofrecer mediciones claras, reproducibles y con márgenes de error mínimos, considerando siempre la literatura publicada y tratando de diferenciar, el daño debido a la corrosión y el producido por el efecto mecánico originado por la cavitación.

Esta Tesis Doctoral se organiza en varios capítulos, que abordan progresivamente el desarrollo del trabajo. El Capítulo 2, desarrolla los fundamentos teóricos sobre los mecanismos de corrosión y cavitación, incluyendo los principios electroquímicos y el estudio microestructural de cada aleación base cobre. El Capítulo 3, ofrece una revisión del estado del arte sobre la resistencia a la corrosión y cavitación-corrosión de los materiales seleccionados, identificando las principales lagunas existentes en la literatura. El Capítulo 4, describe minuciosamente la metodología experimental llevada a cabo durante el desarrollo del trabajo de investigación, detallando las etapas diseñadas con sus objetivos específicos. El Capítulo 5, expone los resultados obtenidos en las tres etapas experimentales; 1º Ensayos de Cavitación-Corrosión Eoc, 2º Ensayos de corrosión y 3º Ensayos de cavitación-corrosión

PS, con su análisis del daño prestando atención a las casuísticas microestructurales de los materiales. A continuación, el Capítulo 6 presenta las conclusiones, tanto generales como particulares del estudio, proponiendo las posibles líneas de investigación futuras en el Capítulo 7. Finalmente, los ANEXOS incluyen una breve descripción de los parámetros clave en el diseño de hélices relacionados con el efecto de la cavitación, así como las gráficas obtenidas en los diferentes ensayos y micrografías SEM de las muestras una vez finalizados, con la distribución de elementos químicos en la superficie.



ASW Artificial Sea Water (Agua de Mar Artificial)
BS Santander Bay Water (Agua de la Bahía de Santander)
ABW Artificial Brackish Water (Agua Salubre Artificial)

Figura 3. Metodología experimental para desarrollar la Tesis Doctoral. Fuente: Propia.

CAPÍTULO 2. GENERALIDADES Y FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos esenciales para interpretar los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio, así como las generalidades necesarias para contextualizar los fenómenos estudiados en este trabajo de Tesis Doctoral. Este marco teórico servirá como base para discutir, analizar y, si es necesario, reevaluar otras hipótesis planteadas a lo largo de esta investigación. Dado que esta Tesis abarca la temática aislada de la corrosión y posteriormente la influencia de la cavitación y su sinergismo, se explorará todo ello en las aleaciones seleccionadas [60, 61].

La corrosión es un proceso electroquímico que degrada los materiales metálicos por su interacción con el medio circundante, mediante procesos (reacciones), anódicos y catódicos condicionados por la presencia de iones agresivos, los cuales afectan la cinética de reacción y la estabilidad de la capa protectora [62, 63]. La cavitación se produce cuando burbujas de vapor se generan y colapsan en un líquido, originando daños en superficies sólidas [64]. En el ámbito industrial, este fenómeno es particularmente relevante en hélices navales y bombas centrífugas, donde su incidencia depende tanto de las condiciones de operación, como del diseño y materiales de los componentes [65].

Finalmente, será necesario el estudio de la microestructura, composición química y las propiedades fisicoquímicas de los materiales seleccionados [66], con el fin de relacionarlo con los resultados que se obtendrán posteriormente y aportar criterios técnicos para la selección de materiales en aplicaciones donde la resistencia simultánea a la corrosión y la cavitación resulta determinante.

2.1 Corrosión; fundamentos teóricos

La corrosión es un proceso natural que afecta a los metales al interactuar con el entorno, comprometiendo su funcionalidad. Existen dos tipos principales, si se atiende al mecanismo que controla las reacciones involucradas, que pueden coexistir en algunos entornos industriales [67]:

Corrosión seca u oxidación directa: Sigue cuando un metal reacciona directamente con un gas, sin necesidad de un electrolito, siendo común en ambientes a alta temperatura.

Corrosión electroquímica: Ocurre en presencia de un electrolito, facilitando la transferencia de electrones. Es común en ambientes húmedos, caracterizándose por la aparición zonas anódicas y catódicas en el material, asociadas a reacciones de oxidación y reducción, cómo se desarrolla a continuación.

2.2.1 Corrosión electroquímica

Las reacciones electroquímicas implican transferencia de electrones, cambiando los electrones de valencia de, al menos, una especie química. En la corrosión de un metal, este proceso requiere de cuatro elementos: un ánodo (oxidación), un cátodo (reducción), un circuito iónico y otro electrónico. Controlar la corrosión implica intervenir en alguno de éstos, aunque es realmente muy complejo [68].

En sistemas cerrados, el balance de electrones debe ser cero. El metal puede oxidarse (actuar como ánodo) o reducirse (ser cátodo), permitiendo la oxidación del agua y la reducción del oxígeno, de la forma [69]:

- (1) **Oxidación del agua en el ánodo:** $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ (1)
- (2) **Reducción del oxígeno en el cátodo:** $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (2). Este proceso influye en la formación de productos corrosivos.
- (3) **Oxidación del metal:** $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ (3), el metal cede electrones al medio, formando iones metálicos.
- (4) **Reducción del metal:** $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$ (4), el metal puede ganar electrones.

En condiciones de corrosión sin polarización externa $i_a + i_c = 0$ (5), donde i_a es la corriente anódica (positiva) e i_c la corriente catódica (negativa). En el caso de considerar una corriente fija, la expresión general es $i_a + i_c + i_p = 0$ (6), siendo i_p la corriente aplicada externamente. Si la polarización se desplaza a un potencial más positivo, i_c disminuye, i_a aumenta e i_p marca la diferencia. Los diagramas semilogarítmicos de ambas corrientes deben representarse gráficamente como positivas, y en corrosión, las reacciones suelen simplificarse a dos (oxidación del metal y reducción del oxígeno). En la Figura 4, sin polarización externa, se representa cómo un oxidante más fuerte desplazaría la línea de i_c hacia la derecha, modificando la densidad de corriente a un nuevo punto de cruce (icorr), que se traduce a una mayor velocidad de corrosión del material i_a [70].

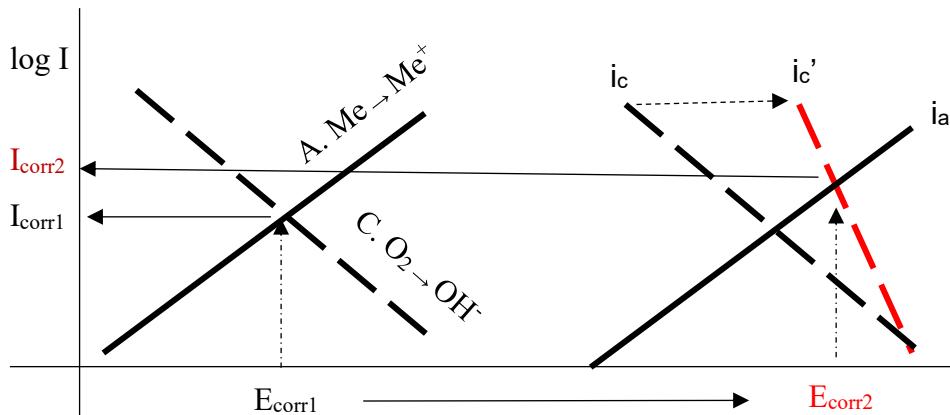


Figura 4. Diagrama sin polarización reacciones anódicas y catódicas. A la derecha, se representa la respuesta de WE bajo un oxidante más fuerte. Fuente: Propia.

La formación de una capa de productos de corrosión puede proteger superficialmente al metal, pero su eficacia depende de su estabilidad [71]. Los factores principales que influyen en el fenómeno de corrosión se indican a continuación [72, 73]:

- **Difusión del oxígeno:** Mayor difusión implica mayor corrosión.
- **Temperatura:** A mayor temperatura la cinética de las reacciones es más rápida.
- **Conductividad:** Es esencial un medio que permita la conductividad entre las partes reactivas.
- **Alcalinidad:** Los iones metálicos tienden a disolverse a pH bajo, y a formar óxidos protectores a pH alto.
- **Potencial electroquímico:** Cada metal tiene un potencial electroquímico característico, dependiente del líquido conductor e identifica el valor a partir del cual, el metal comienza a liberar electrones (a oxidarse).
- **Condiciones de carga de trabajo:** Los materiales sometidos a cargas cíclicas, repetitivas, etc. son propensos a ciertos tipos de corrosión [74].
- **Diseño de la instalación:** Evitar codos y T, facilitar la limpieza y drenaje, así como el tipo de unión son determinantes para prevenir la corrosión [75].

Como herramienta para el estudio comparativo del comportamiento electroquímico de distintos sistemas metálicos en un mismo medio, se emplean las series galvánicas, construidas a partir de los valores de E_{corr} medidos en

condiciones homogéneas frente a un electrodo de referencia. La Figura 5 muestra un ejemplo de estas series en agua de mar para diversas aleaciones.

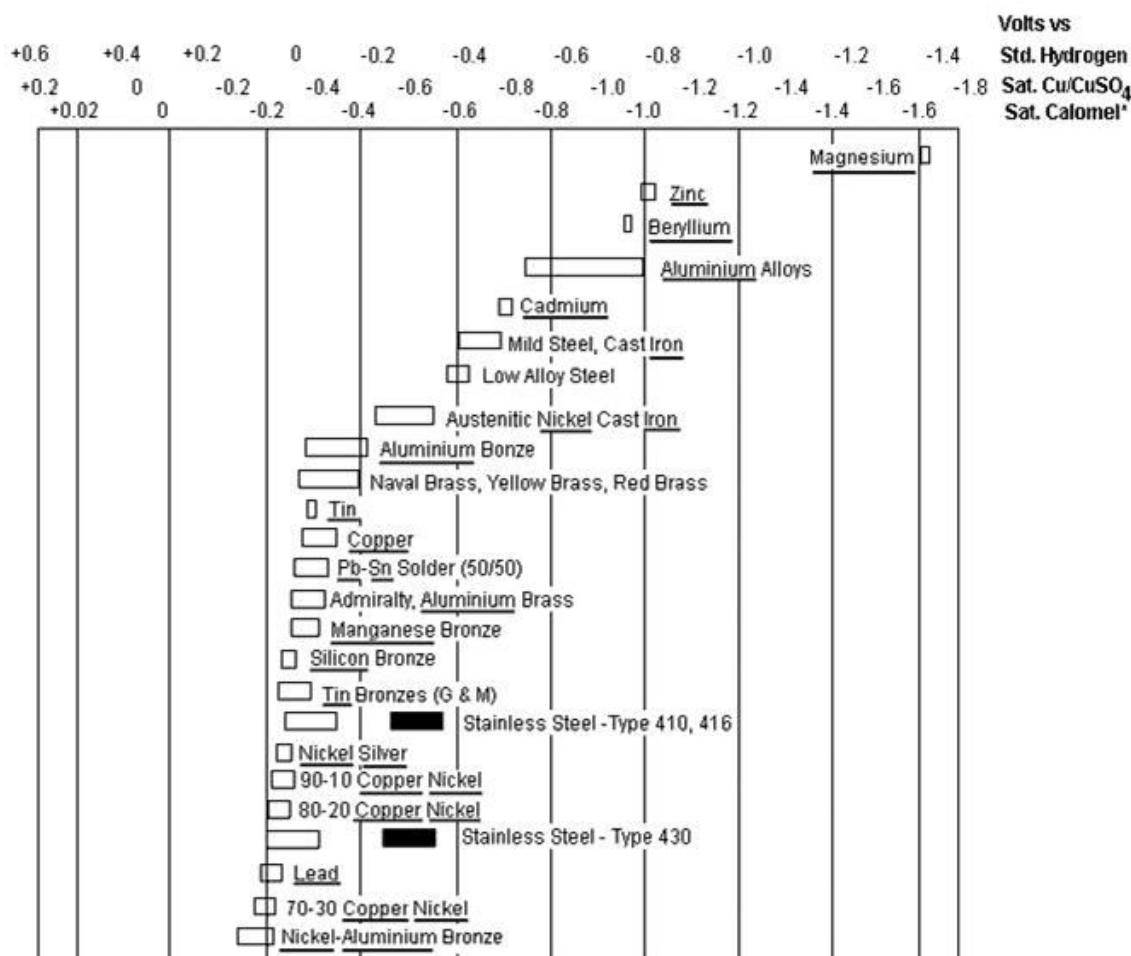


Figura 5. Serie galvánica en agua de mar empleando diferentes electrodos de referencia [76].

2.2.2 Curvas de polarización anódica

Las curvas de polarización anódica muestran cómo responde un metal frente a la reacción de oxidación al variar el potencial aplicado, permitiendo identificar la tendencia del sistema a corroerse o formar una capa pasiva, la Figura 6 ilustra casuísticas de su trazado, en donde se pueden deducir varios parámetros [77]:

Región de Tafel: Desde Ecorr hasta A, la corriente aumenta linealmente con el potencial (disolución activa).

Pasivación: De A a B, la corriente puede mantenerse alta (B a B') o disminuir drásticamente (B a C) por la formación de una capa pasiva (Epss).

Intervalo Pasivo: De C a D, la corriente se estabiliza mientras crece la capa de óxido.

Transpasivación: En F, la capa pasiva se degrada y la corrosión se acelera.

Picadura: En G, al alcanzarse el potencial de pitting, la corriente se incrementa por la formación de cavidades localizadas.

Oxidación del Solvente: En E, el electrolito se oxida, aumentando la corrosión en medios agresivos.

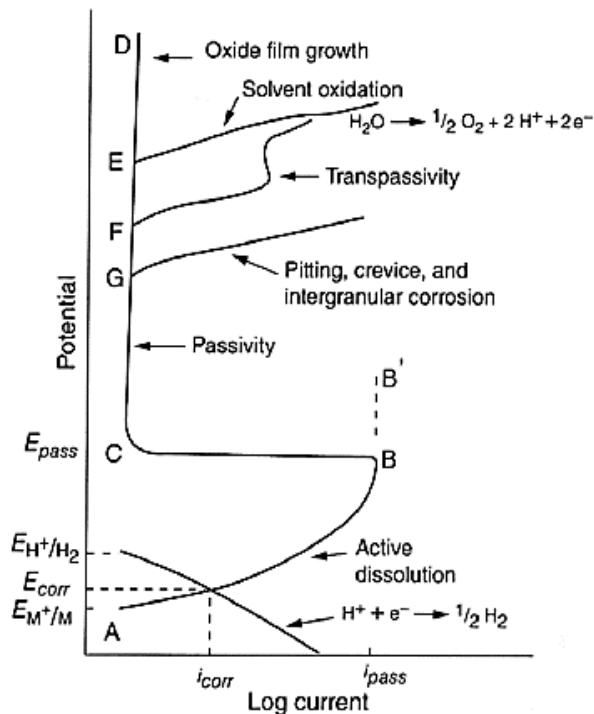


Figura 6. Curvas de polarización anódica [77].

- E_{pass} (Potencial de Pasivación): Potencial a partir del cual se inicia la formación de una película pasiva protectora.
- E_{corr} (Potencial de Corrosión): Valor en el que las corrientes anódica y catódica se equilibrان, definiendo la velocidad de corrosión espontánea del metal.
- i_{crit} (Densidad de Corriente Anódica Crítica): Máxima densidad de corriente anódica alcanzada antes del inicio de la pasivación.
- i_{pass} (Densidad de Corriente de Pasivación): Corriente estable en la región pasiva, donde la velocidad de corrosión se reduce significativamente.

Además de las curvas de polarización, en los ensayos potenciodinámicos se emplean diversas gráficas y modelos teóricos para analizar el comportamiento electroquímico de un sistema. Las curvas de voltamperometría cíclica representan la corriente en función del potencial aplicado, dentro de un rango definido. Esta técnica permite identificar procesos electroquímicos reversibles e irreversibles, así como localizar picos de corriente y potenciales característicos del sistema [78].

2.2.3 Morfología de la corrosión en las aleaciones base Cu

La corrosión es un proceso complejo que puede manifestarse en diversas formas, cada una con morfologías específicas influenciadas por factores externos. En la Figura 7, se presentan las principales formas de corrosión clasificadas según su morfología, destacando las más relevantes para el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Se describirán cada una de ellas brevemente a continuación [56, 79, 80].

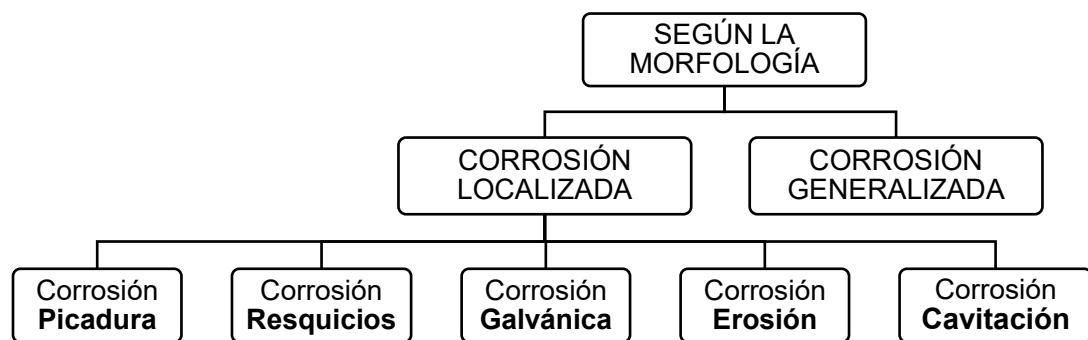


Figura 7. Clasificación de los diferentes tipos de corrosión según la morfología. Fuente: Propia

Corrosión uniforme o generalizada: Ocurre cuando el ataque corrosivo se distribuye de manera homogénea sobre la superficie metálica, con una pérdida de material relativamente constante. La formación de la capa de productos de corrosión sobre la superficie, a veces, puede actuar como una barrera protectora.

Corrosión localizada: El deterioro sucede en áreas específicas de la superficie metálica, mientras el resto permanece relativamente intacto. Es más peligrosa, ya que puede provocar fallos estructurales repentinos difíciles de detectar; se pueden identificar varios tipos con características y mecanismos distintos:

1. **Corrosión por picadura:** Comienza con la rotura de la película pasiva que nuclea cavidades estrechas y profundas, donde la acidificación y el enriquecimiento en aniones agresivos sostienen el ataque. El potencial de picadura, influído por el pH, temperatura y geometría, determina su inicio. Aunque no se formen nuevas picaduras a ciertos potenciales, las existentes pueden seguir creciendo. La Figura 8, muestra sus diferentes tipos.

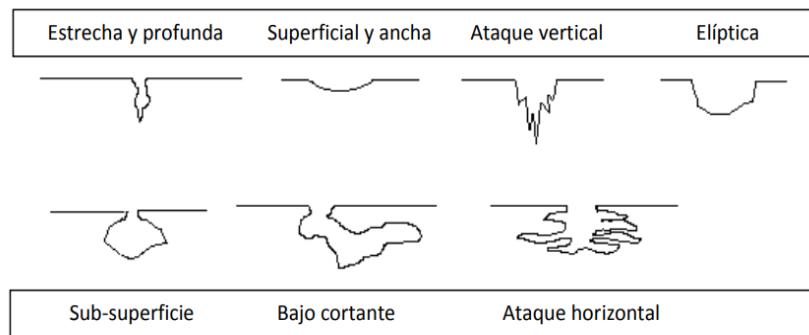


Figura 8. Tipología de daño producido por la corrosión por picadura. Fuente: Propia, adaptada de [80].

2. Corrosión en resquicios: Ocurre en espacios estrechos con aireación diferencial (Figura 9): La zona externa actúa como cátodo y la hendidura como ánodo, al agotarse el oxígeno. Esto baja el pH, rompe la capa pasiva o protectora por cloruros y acelera la corrosión.

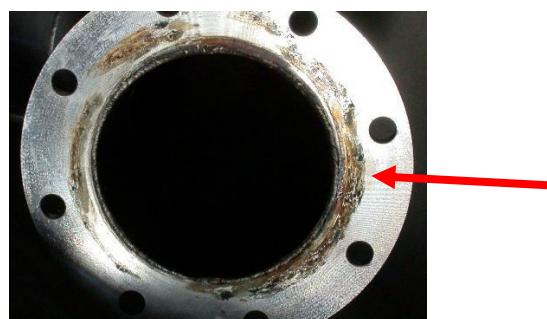


Figura 9. Corrosión resquicio en la cara de brida en tubería de acero inox. Fuente: Linhardt P.

3. Corrosión galvánica: El metal de menor potencial (ánodo) se corroe y el de mayor potencial (cátodo) se protege. El oxígeno puede acelerar este proceso al favorecer reacciones catódicas. Para evitarlo, se deben usar materiales con potenciales similares, proteger el ánodo y aplicar recubrimientos. La Figura 10 ilustra un caso por mala selección de materiales. Este proceso también puede manifestarse a nivel microscópico con la interacción entre las distintas fases, que definen la microestructura de un material [3, 21–24].



Figura 10. Corrosión en punto de unión entre casco (acero) y puente (aluminio). Fuente: Propia.

4. Corrosión erosión: Ocurre por la acción conjunta del movimiento rápido de un fluido y su efecto corrosivo, lo que incrementa la velocidad de deterioro. En aleaciones pasivables, la abrasión elimina la película protectora, siendo común en tuberías con cambios bruscos de dirección y/o sección, Figura 11.



Figura 11. Corrosión por erosión en tubería de acero al carbono. Fuente: Propia

5. Corrosión cavitación: Se produce por el colapso de burbujas de vapor sobre la superficie metálica, generando *microjets* y ondas de choque que dañan mecánicamente el material y eliminan capas protectoras, lo que acelera la corrosión. Aunque esta Tesis se centra en materiales empleados en rodetes y hélices, también puede presentarse en tuberías (Figura 12).



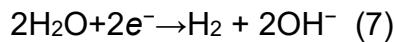
Figura 12. Corrosión cavitación en tubería de acero al carbono. Fuente: Propia.

2.2.4 Protección Catódica (PC)

Es una estrategia anticorrosiva basada en un método electroquímico orientado a prevenir la corrosión, mediante la aplicación de un potencial eléctrico al metal de trabajo, con el objetivo de desplazarlo al estado de inmunidad electroquímica [81].

Existen dos tipos principales de PC: la protección por corriente impresa (ICCP) y la protección mediante ánodos de sacrificio. La ICCP aplica una corriente para controlar el potencial de la superficie metálica, mientras que los ánodos se utilizan para proteger áreas específicas sin necesidad de una fuente de energía

externa. Es crucial controlar el potencial dado que, una sobreprotección catódica (*SPC*) pudiera disociar el agua y provocar la fragilización por hidrógeno mediante la siguiente reacción [70,71].



La cantidad de corriente requerida para una protección efectiva depende de varios factores; el área de la superficie a proteger, la resistividad del electrolito, y las condiciones ambientales prevalentes, atendiendo a la fórmula:

$$I = \frac{E - E_{prot}}{R} \quad (8)$$

- I: corriente para PC
- E: potencial del ánodo,
- E_{prot}: potencial de protección deseado,
- R: resistencia del sistema.

El potencial de protección se establece a través de pruebas de laboratorio y experiencia práctica. Para la protección catódica del casco de los barcos, el rango de potencial efectivo generalmente se sitúa entre -0.78 y -1.08 V en referencia a un electrodo de (Ag/AgCl) [82-84].

2.3 Cavitación

La cavitación es un fenómeno físico que ocurre cuando la presión local de un fluido desciende por debajo de su presión de vapor, originando la formación de burbujas que colapsan de forma violenta. Su iniciación requiere la presencia de núcleos de cavitación (pequeñas cavidades o “huecos” en el líquido), que actúan como puntos de nucleación, y está influenciada por factores como la concentración de gases no condensables, la presencia de partículas sólidas en suspensión y el acabado superficial del material [85–87].

La dinámica de las burbujas se modela mediante la ecuación de *Rayleigh-Plesset*, que describe la evolución del radio de una burbuja esférica en función del tiempo bajo un campo de presión variable. En el caso de burbujas grandes, donde los efectos de la tensión superficial y la viscosidad son despreciables, esta ecuación se simplifica y predice colapsos capaces de generar temperaturas de hasta 5000 °C y presiones del orden de 2 GPa [88, 89]. Estas condiciones extremas pueden inducir reacciones químicas en el electrolito, intensificando los procesos de corrosión y originando daños mecánicos como ondas de choque, vibraciones y erosión superficial [46-48, 90].

Aunque es un proceso complejo, la cavitación está regida por variaciones de presión y temperatura, lo que se refleja en el diagrama de fases del fluido: mientras un aumento de temperatura a presión constante provoca ebullición, una disminución de la presión, a temperatura constante, puede desencadenar la cavitación [91, 92]. La Figura 13 a) muestra el diagrama de fases del agua pura y la Figura 13 b), destaca los puntos críticos relacionados con este fenómeno.

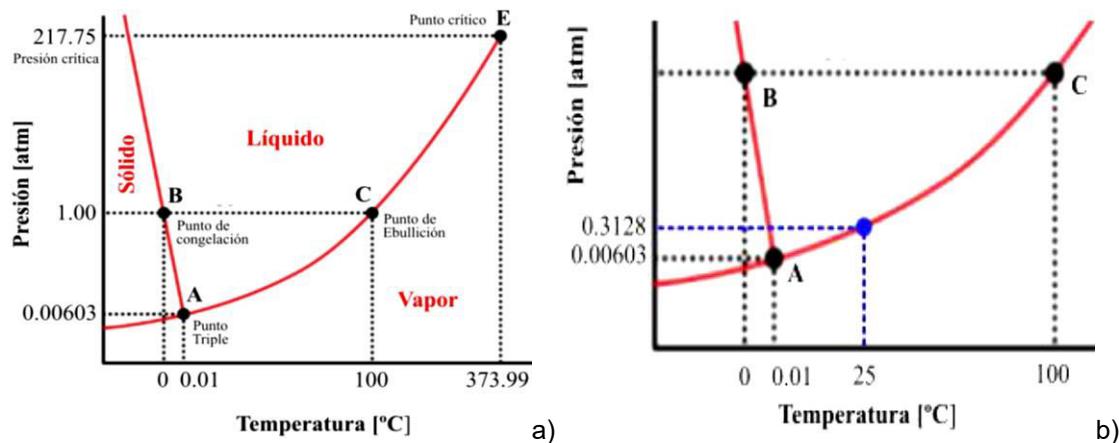


Figura 13. a) Diagrama de fases para el agua [92] b) Puntos críticos de cavitación [92].

- Punto A. Punto triple; sólido, líquido y gaseosa simultáneamente (0.01°C a 0.00603 atm).
- Punto B. Punto de congelación (0°C a 1 atm).
- Punto C. Punto de ebullición (100°C a 1 atm).
- Punto E. Punto crítico (373.99°C a 217.75 atm). Puede pasar de vapor a líquida solamente disminuyendo la T, independientemente de la presión aplicada.

A 25 °C, el agua alcanza su presión de vapor (p_v) a 0.3128 atm. Si la presión ambiente desciende por debajo de este valor, el fluido puede pasar a fase gaseosa. Este proceso depende de factores físicos, termodinámicos y de operación del sistema [93].

Los pasos que rigen el ciclo de vida de una burbuja cavitante, aunque rápidos, son secuenciales y se perciben como simultáneos [94-96]:

1. **Creación del vacío:** La presión local del fluido cae por debajo de p_v , iniciando el crecimiento de la burbuja.
2. **Llenado del vacío con vapor:** se alcanza un equilibrio dinámico en el volumen de la burbuja.
3. **Saturación del vapor:** Al restablecerse la presión, la burbuja colapsa violentamente.

La segunda etapa, llenado del vacío con vapor, está determinada por la formación de burbujas y su evolución posterior, pudiendo analizarse en términos de su crecimiento y desarrollo:

1. **Crecimiento de la burbuja:** Formada una burbuja, su crecimiento depende de la presión, la temperatura y la presencia de impurezas o núcleos de cavitación. Este proceso se acelera cuando la presión se mantiene por debajo de p_v .
2. **Desarrollo y estabilidad de la burbuja:** Las burbujas pueden crecer hasta alcanzar un equilibrio dinámico, en el que la tasa de evaporación en el interior de la burbuja se iguala con la de condensación. Un incremento de presión o una disminución de temperatura induce su colapso [95]. El análisis de estas etapas permite identificar diferentes tipos de burbujas por cavitación (apartado 2.4.1).

La saturación del vapor, paso 3, está asociada al colapso de la burbuja, que se produce cuando la presión se restablece bruscamente por encima de p_v , provocando la rápida condensación del vapor interno y su retorno, casi instantáneo, al estado líquido.

A continuación, se describen los elementos rotativos capaces de generar descensos locales de presión en un fluido, favoreciendo la nucleación de burbujas por cavitación.

2.4 Hélices navales

Una hélice naval es un dispositivo rotatorio formado por varias palas idénticas dispuestas simétricamente alrededor de un núcleo, cuya función es transformar la energía cinética del fluido en energía de propulsión [97]. Pueden fabricarse moldeadas (en una sola pieza) o en configuración modular (ensambladas). La Figura 14 a), muestra la geometría básica de una hélice moldeada [98].

Las palas de la hélice producen el empuje mediante la depresión generada al girar. La cara de presión (cara activa), es donde el fluido incide directamente, mientras que la cara de succión actúa de forma pasiva. La Figura 14 b), muestra las caras de una pala y el sentido de giro [99].

Las hélices navales pueden girar en sentido horario (dextrófiras) o antihorario (sinistrófiras). Según el sistema de propulsión, se clasifican en hélices de paso fijo o de paso variable. Las primeras (empleadas en las simulaciones de este estudio) forman una unidad solidaria con el núcleo, manteniendo constante el ángulo de paso. En las de paso variable, cada pala puede girar alrededor de un eje perpendicular, lo que permite ajustar el ángulo de incidencia para optimizar la eficiencia hidráulica [95].

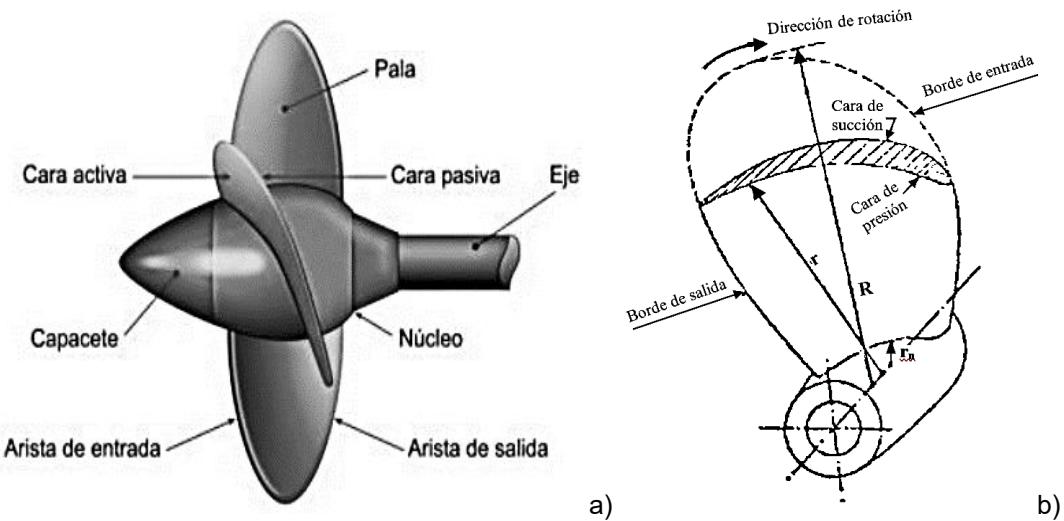


Figura 14. a) Partes y geometría de una hélice moldeada [98], b) Descripción de la cara de presión y succión de la pala de una hélice indicando el sentido de giro [99].

Este componente está sometido a esfuerzos cortantes de tracción y compresión, así como a la cavitación, y está expuesto a medios corrosivos como el agua de mar, agua dulce o agua contaminada [2]. En el **ANEXO II. “Diseño de una hélice naval”**, se estudian los principios básicos de la hidrodinámica de la pala y la influencia del diseño en la aparición de la cavitación.

Una geometría optimizada, con perfiles hidrodinámicos adecuados, minimiza la cavitación y mejora la eficiencia del propulsor. Además, la selección del material debe considerar propiedades como densidad, maquinabilidad y comportamiento mecánico, en especial la resistencia a tracción y el módulo de elasticidad, para garantizar un rendimiento estructural elevado sin penalizar el peso. Una adecuada relación resistencia-peso permite reducir el espesor de las palas y mejorar la capacidad de respuesta ante cambios de velocidad, favoreciendo así la eficiencia global [100].

2.4.1 Tipos de cavitación en una hélice naval

Las fuerzas viscosas que actúan sobre las hélices están fuertemente influenciadas por la interacción con el flujo alrededor del casco, lo que dificulta su análisis. Estos efectos no pueden extrapolarse linealmente desde modelos a escala reducida a prototipos a escala real, ya que fenómenos como la formación de la capa límite o la separación del flujo no obedecen a leyes de similitud directa. En este contexto, los ensayos hidrodinámicos realizados en túneles de cavitación, han permitido identificar y clasificar distintos tipos de cavitación que pueden desarrollarse en hélices, en función del diseño geométrico y del régimen de flujo al que están sometidas (Figura 15) [101], de la forma:

Cavitación Pasante: Se forman pequeñas burbujas transitorias movidas por el fluido. Su crecimiento depende de los gases no solubles y los puntos de inicio en el fluido, común en perfiles hidrodinámicos.

Cavitación Turbia: El campo de flujo sufre perturbaciones periódicas, formándose vórtices que provocan vibraciones, ruido y erosionan las superficies.

Cavitación Laminar: Denominada también cavitación fija, adherida o de bolsillo. Se forma de manera constante, casi invisible o de forma turbulenta, por la ebullición del fluido. En las proximidades de la región donde la cavidad de gas inicia su colapso, la interfase del fluido adquiere una morfología ondulada. A medida que el flujo avanza, se generan vórtices formados por burbujas (*eddies*).

Supercavitación: la cavitación laminar cubre toda la superficie del cuerpo sólido, reduciendo el arrastre viscoso a altas velocidades. Se puede promover mediante la introducción de gas, generalmente aire, en el flujo.

Cavitación de Vórtice en el Extremo: Se localiza en las puntas de pala, zonas de alto esfuerzo cortante, localizándose las burbujas en el centro de los vórtices o en zonas de separación del flujo en superficies redondeadas.

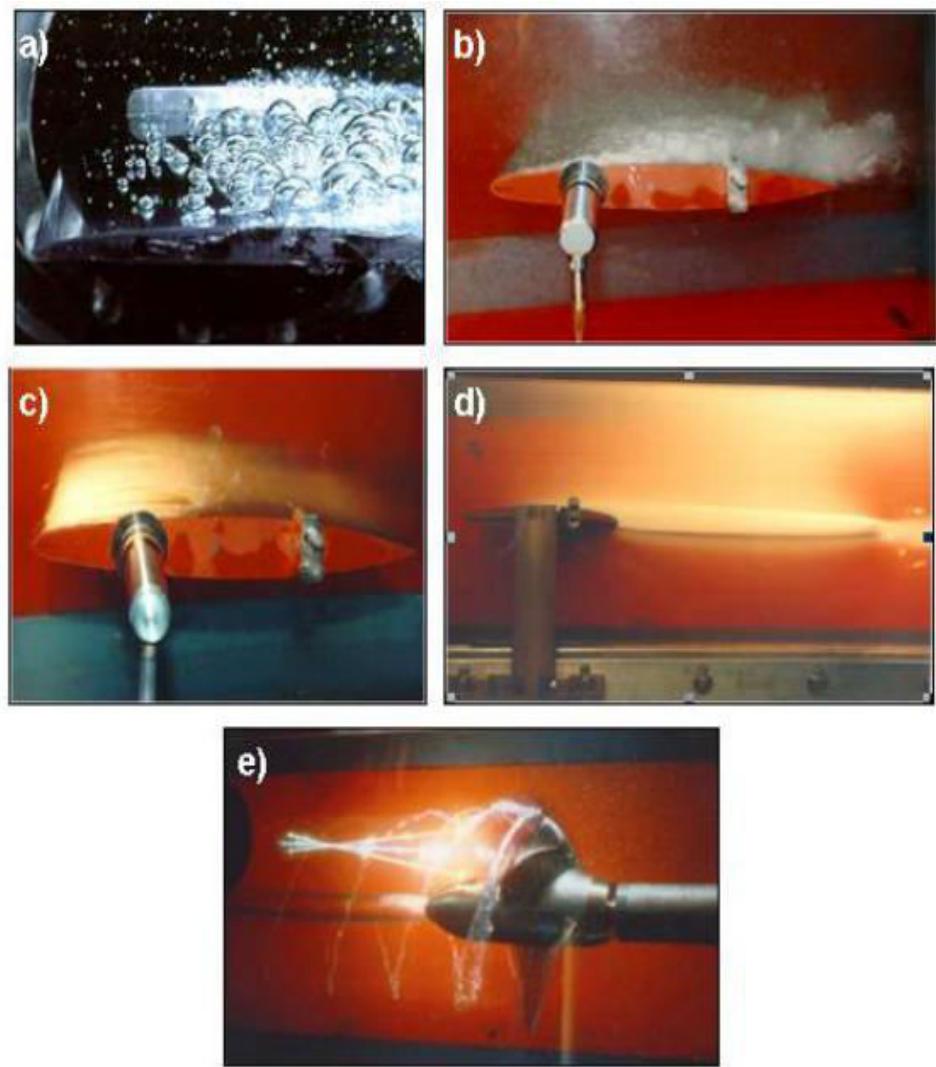


Figura 15. Visualización de la cavitación. a) Pasante. b) Turbia, c) Laminar, d) Supercavitación, e) Vórtice [49].

En los submarinos, la cavitación provoca un ruido de banda de frecuencia continua, que compromete la necesidad de permanecer oculto [64]. En las hélices navales, la cavitación ocurre en los bordes de ataque, la punta de la pala y en el cubo [75, 102].

Para optimizar el diseño de las hélices, es esencial estudiar la cavitación. La Tabla 1 resume los parámetros clave que influyen en su formación y sus efectos nocivos y en donde, los términos mencionados, se describen en el ANEXO II.

Tabla 1. Resumen de parámetros que afectan a la cavitación. Fuente: Propia

| Parámetros | Cavitación | Efectos Nocivos |
|--------------------------------------|--|---|
| n (nº de palas) | Su aumento puede reducir la cavitación al distribuir mejor la carga sobre más superficie. | Aumento del peso de la hélice afecta la flotabilidad → más potencia del motor. |
| r.p.m | Reducción de r.p.m: Disminuye la cavitación al reducir la velocidad del flujo y aumentar la presión. | Puede resultar en una menor eficiencia en el empuje → mayor consumo de combustible. |
| Diámetro de la hélice | Aumento del diámetro: Puede disminuir la cavitación al permitir una operación a menores r.p.m para el mismo empuje. | Hélices más grandes → pesadas y difíciles de manejar, además de requerir más espacio en el diseño del casco. |
| Relación área-disco | Una relación alta mitiga los problemas de cavitación al reducir la velocidad local del flujo de agua. | Un área de disco excesivamente alta → más peso y resistencia al avance, disminuyendo la eficiencia. |
| Ángulo de ataque | Reducción del ángulo: Puede disminuir la cavitación al reducir la resistencia al flujo. | Un ángulo demasiado bajo puede resultar en una pérdida de empuje (menor capacidad) |
| Forma del perfil de las palas | Perfiles más gruesos: Pueden disminuir la cavitación al mejorar la resistencia estructural. | Perfiles más gruesos pueden aumentar la resistencia al avance, reduciendo la eficiencia y el rendimiento general. |
| Corrosión del material | Selección de materiales adecuados a las condiciones de servicio (electrolito, temperatura, pH, presencia de cloruros, sulfuros...) | La cavitación y corrosión de forma sinérgica se retroalimentan. La corrosión modifica las propiedades mecánicas del material y la cavitación acelera su disolución. |
| Temperatura del agua | Reducción de la temperatura: Puede disminuir la cavitación al aumentar la ρv del agua. | Temperaturas muy bajas → aumentan la densidad del agua y la resistencia al avance. |
| Viscosidad del agua | Aumento de la viscosidad: Puede disminuir la cavitación al reducir la velocidad del flujo. | Puede afectar la eficiencia del motor y aumentar la resistencia al movimiento, lo que puede resultar en un mayor consumo de energía. |

2.5 Bombas hidráulicas

Una bomba está diseñada para mover fluidos, generalmente líquidos, de un punto a otro. Su función principal es aumentar la energía mecánica del fluido, incrementando la presión, la velocidad, la altura, o la combinación de todas. Para transferir la energía al fluido, utilizan diferentes mecanismos como rotación de álabes, desplazamiento positivo o métodos electromagnéticos [103]. El diseño de los rodetes (elemento central impulsor), al igual que en las hélices marinas, se fundamenta en la ecuación de Bernoulli por las propiedades del fluido que transporta, pero requiere adicionalmente, de la ecuación de Euler definida como [104, 105]:

$$W = \omega(r_2 v_{\theta 2} - r_1 v_{\theta 1}) \quad (9)$$

Donde:

- W: trabajo específico transferido
- Ω : velocidad angular del rodeté
- r: radio
- v_{θ} : componente tangencial de la velocidad absoluta del fluido

NOTA: Los subíndices 1 y 2 se refieren a la entrada y salida del rodeté, respectivamente.

Esta ecuación ayuda a entender cómo la geometría del rodeté y las condiciones de operación, afectan la distribución de presiones y velocidades en el fluido para prevenir la cavitación, que no sólo reduce el rendimiento de las bombas aumentando el consumo, sino que también puede causar daños significativos a sus componentes [106].

Las turbomáquinas, hacen girar el rodeté formado por álabes que transmiten la energía cinética al flujo. Los álabes se definen por el ángulo de entrada, salida e incidencia del flujo, dependiendo de la dirección de salida del flujo, se definen los diferentes tipos de turbobombas [105]:

- Bombas centrífugas: La salida del fluido es perpendicular al eje, con rodetes radiales.
- Bombas de hélice: La dirección del fluido es paralela al eje y los rodetes son de tipo axial.
- Bombas helicocentrífugas: La dirección del flujo es mixta entre ambas.

En la Figura 16, se describe la descarga del fluido a la carcasa dependiendo del tipo de bomba.

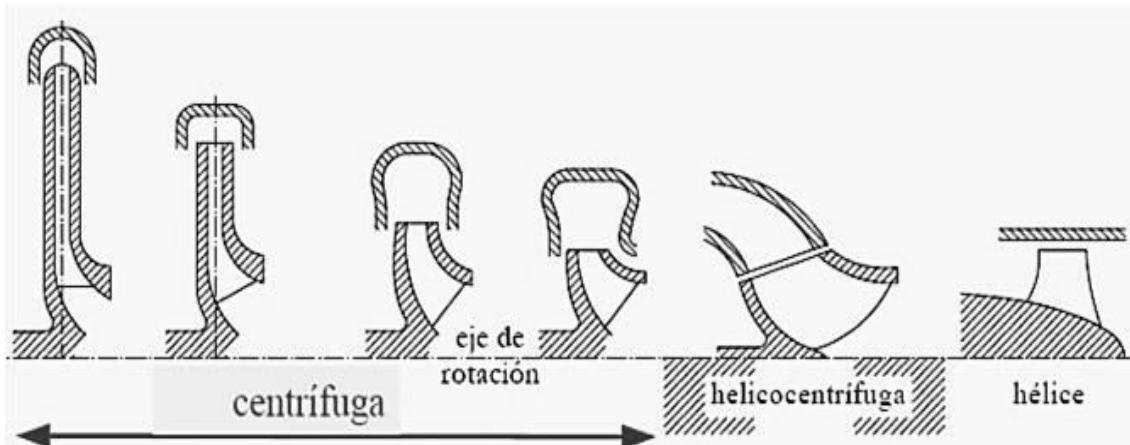


Figura 16. Descripción de cada uno de los tipos de bombas [105].

La cavitación ocurre comúnmente en dos zonas específicas dentro de una bomba: la zona de aspiración y la zona de impulsión [103].

Zona de Aspiración: La cavitación se manifiesta principalmente en el ojo del rolete cuando la presión en la zona de aspiración es insuficiente (debido a una altura de aspiración excesiva, o una altura neta positiva de succión (NPSH) inadecuada). El líquido entra en ebullición y se forman burbujas de vapor que migran hacia el centro del impulsor, donde la presión es menor. Al desplazarse hacia regiones de mayor presión, estas burbujas colapsan violentamente.

Zona de Impulsión. La cavitación se presenta en el tajamar de la voluta (después de la salida del impulsor), cuando la altura de descarga es excesiva, desplazando el punto de operación fuera de su curva óptima. Esto genera bajo caudal y alta presión, provocando la formación de burbujas entre los álabes del impulsor colapsando violentamente en los mismos [107].

El proceso de implosión de burbujas en el proceso de cavitación que experimentan las bombas puede clasificarse en dos tipos principales [108]:

Implosiones cerca de una pared sólida. Las burbujas adyacentes a las superficies sólidas se deforman y dividen en dos, produciendo *microjets*. La Figura 17 muestra de forma esquemática su proceso de formación, muy habitual en bombas, dada la velocidad de giro y condiciones herméticas.

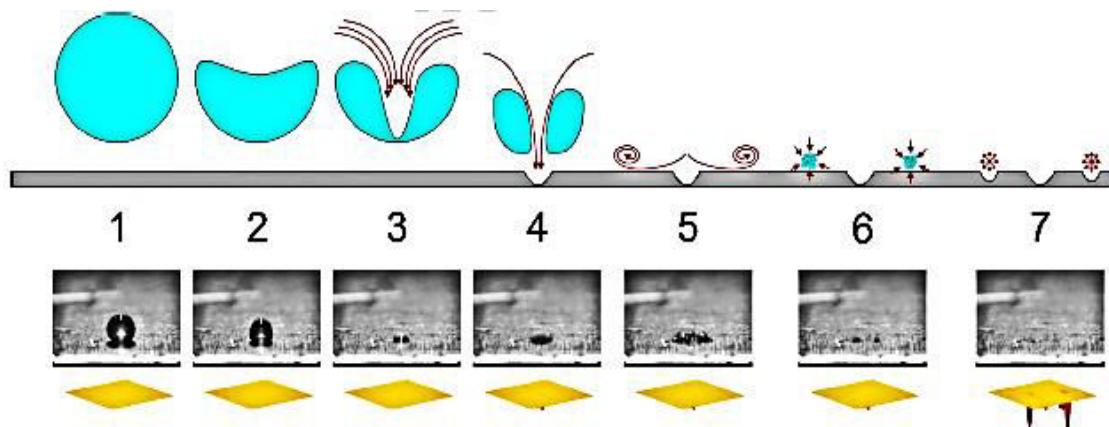


Figura 17. Progresión de una burbuja sometida al efecto de microjet [108].

Implosiones en el flujo libre. Las burbujas mantienen una forma más esférica, y colapsan uniformemente, generando ondas de choque.

Estos dos mecanismos también pueden suceder en las hélices navales, aunque los *microjets* no son frecuentes, al necesitar una redirección de flujo sobre la burbuja, para provocar su división. Para reducir la aparición de la cavitación en las bombas hidráulicas hay diversas estrategias [109].

Puesto que en esta Tesis Doctoral se estudia el comportamiento a cavitación-corrosión de diferentes aleaciones base cobre, a continuación, se presentan tanto la composición química, por normativa, como los diagramas de fase de los materiales ensayados. Estos diagramas son fundamentales para conocer las fases existentes en las microestructuras observadas.

2.6 Diagrama de Fases de las Aleaciones Base Cobre Estudiadas en esta Tesis Doctoral

En este bloque se presentan y analizan los diagramas de fases de las aleaciones seleccionadas para esta Tesis Doctoral: CuAl, CuAlFer, NAB, MAB, CuZn y CuNiFer. En la Tabla 2, se detalla la composición química según las normativas UNS y UNE-EN [29, 110]. Estas aleaciones presentan propiedades que las hacen especialmente adecuadas para aplicaciones industriales en entornos marinos, y condiciones operativas exigentes. Dado que la microestructura del material es determinante en su comportamiento frente a fenómenos como la corrosión y la cavitación, en este apartado, se muestran los diagramas de fase característicos de cada una de ellas. Posteriormente, en el “Capítulo 3. Estado

del arte", se explorarán las propiedades físico-químicas y el comportamiento frente a la corrosión y la cavitación-corrosión de estos sistemas.

Tabla 2. Composición química de los materiales estudiados según normativa UNS y UNE EN [29,110]

| Material | Normativas | | % peso | | | | | | |
|-----------------|-------------------|---------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | UNS | UNE-EN | Cu | Al | Ni | Fe | Mn | Zn | Pb |
| Cu | C10100 | CW003A | 99.9 | - | - | - | - | - | - |
| CuAl | C95200 | CC331G | 85-90 | 5-15 | - | ≤1 | ≤0.5 | - | - |
| CuAlFer | C95820 | - | 70-85 | 5-15 | - | 5-15 | ≤0.5 | - | - |
| NAB | C95800 | CC333G | ≥79 | 8.5-9.5 | 4-5 | ≤5 | ≤2 | - | - |
| MAB | C95400 | CC334G | ≥83 | ≤12 | ≤1.5 | 3-5 | 1-10 | - | - |
| L1 | CB773S | CW614N | 57-59 | 0.1-0.3 | ≤0.02 | 0.3 | ≤0.02 | 35-40 | ≤0.1 |
| L2 | CB771S | CW602N | 62-65 | 0.45-0.7 | ≤0.02 | ≤0.02 | ≤0.1 | 30-35 | ≤0.2 |
| CuNiFe | C70600 | CW352H | 85-89 | - | 9-11 | ≤2 | - | - | - |

2.6.1 Sistemas cobre-aluminio (CuAl)

Estas aleaciones base cobre, conocidas como cuproaluminios, contienen un porcentaje de Al que varía entre el 1% y el 11%. Destacan por su elevada resistencia a la corrosión, tenacidad, buenas propiedades de moldeo y soldabilidad, siendo ampliamente utilizadas en entornos marinos [111, 112]. La aleación objeto de estudio contiene un 10 % de Al y, según el diagrama de equilibrio Cu-Al, (Figura 18), tiene una microestructura bifásica, α y β , en un extenso rango de temperaturas. No obstante, el proceso de moldeo, y en las zonas de enfriamiento rápido, puede favorecer la retención de la fase β a temperatura ambiente, y la formación de fases metaestables como β' , afectando directamente la dureza y otras propiedades mecánicas del material [113-115].

Destacar que, la solubilidad máxima del Al en la fase α (rica en Cu) es de aproximadamente un 9.5% en peso a 1050°C. A esta temperatura, se establece un equilibrio eutéctico ($L \rightarrow \alpha + \beta$) y a 565°C un equilibrio eutectoide ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$) [116,117].

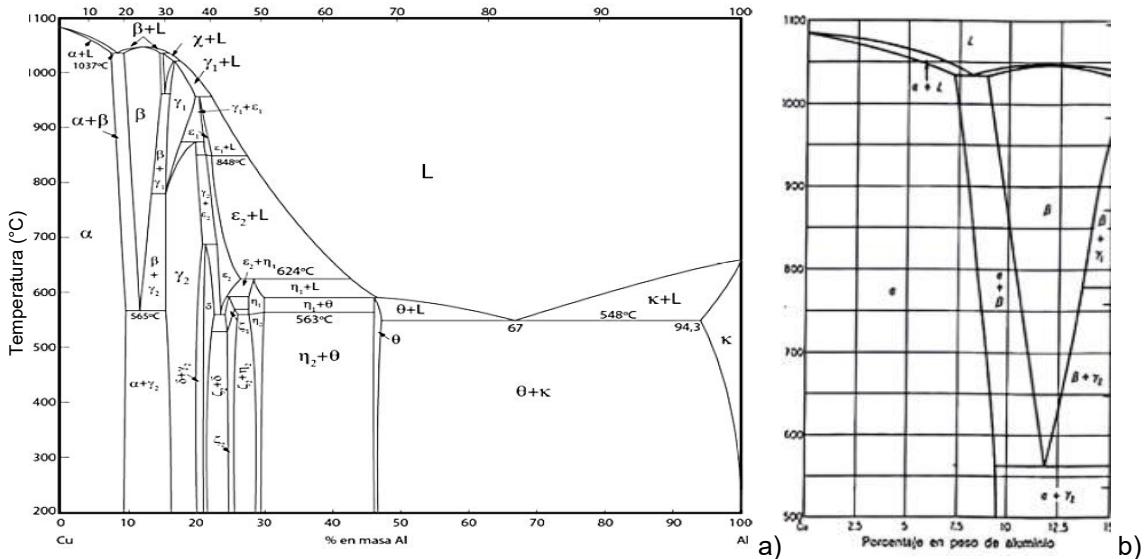


Figura 18. Diagrama de equilibrio del Cu-Al a) Diagrama de equilibrio completo. b) Diagrama del 0 al 15% de peso de aluminio y de 500 a 1100 °C. [117].

Las composiciones particulares de las fases, y compuestos formados Cu_3Al , Cu_9Al_4 han sido detallados, [118, 119]. Las velocidades de enfriamiento elevadas pueden inducir estructuras martensíticas, y tratamientos térmicos de bonificado transforman la fase β en martensita revenida, con morfología acicular, lo que mejora su dureza y tenacidad [120-123].

2.6.2 Sistemas cobre-aluminio-hierro-níquel (CuAlFer y NAB)

El CuAlFer, nombre común empleado en el ámbito naval, es una aleación entre un 9% y un 12% de Al, y contenido máximo de 6% de Fe, lo que transforma un cuproaluminio simple en uno complejo, otorgando a la aleación una mayor resistencia mecánica [124]. La microestructura es similar a la del bronce NAB, y en donde se distinguen más claramente las fases α y β , en comparación con el sistema Cu-Al. Además, la cantidad de hierro que excede el límite de solubilidad en el cobre, forma compuestos intermetálicos, gobernados por descomposiciones espinodales en el sistema Cu-Fe, denominados kappa, κ , de mayor tamaño (con respecto a las formadas en el CuAlFer), tanto en la fase α como en la fase β , presentándose en formas globulares y de rosetas, compuestos por diferentes estequiométrías, predominando el Fe_3Al [116, 125].

El bronce al níquel y aluminio (NAB), es el material más utilizado en la fabricación de hélices navales desde 1980, debido a su excelente tenacidad, resistencia a la erosión y a la cavitación. Estas propiedades, también lo hacen indicado para

la fabricación de rodetes de bombas [105]. El elemento diferencial, respecto al CuAlFer, es la presencia de Ni. Junto a las fases α , soluciones ricas en cobre, y la eutectoide laminar (α/γ_2), aparecen numerosos precipitados, que dependen de la cantidad y naturaleza de los elementos de aleación, así como del tratamiento térmico aplicado [60].

La Figura 19 a), muestra el diagrama parcial de fases Cu-Al, para altas temperaturas, y rangos entre 8%-12% de Al, pasando al diagrama parcial correspondiente al NAB, al adicionar tanto Fe como Ni (5%) (Figura 19 b)), cuyo trazado se desplaza a la derecha [118,119].

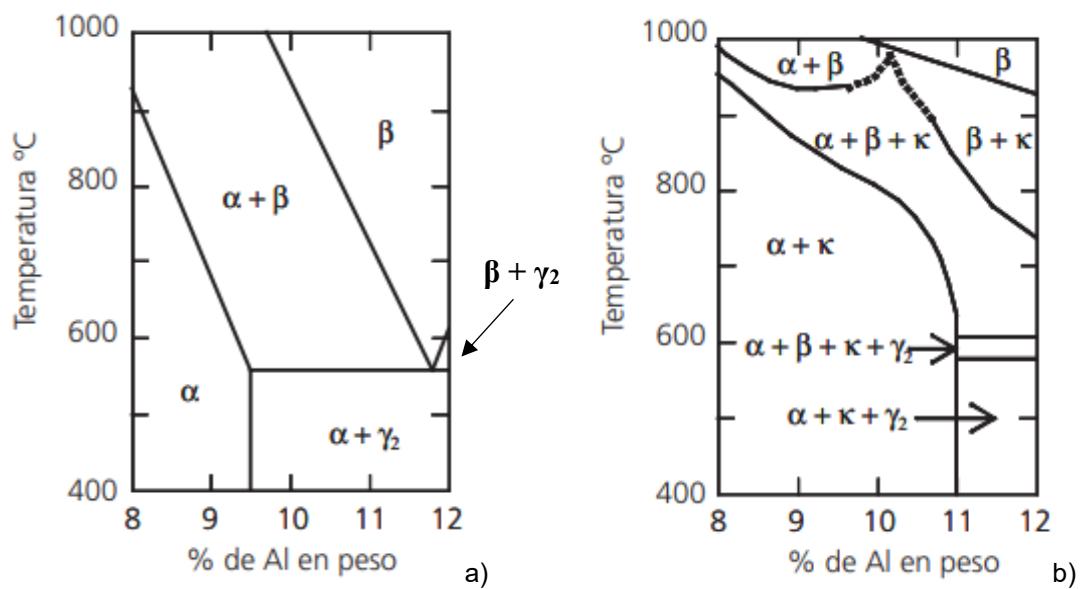


Figura 19. a) Diagrama parcial del bronce al aluminio 0%Ni 0%Fe. b) Diagrama parcial del bronce al aluminio con 5% Ni y 5% Fe [117].

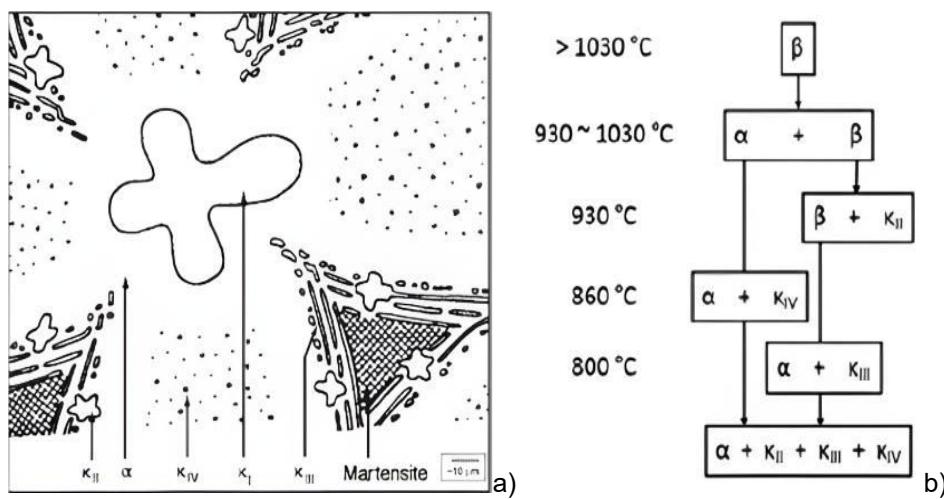
Dependiendo de la velocidad de enfriamiento y del contenido en Al, el sistema presentará diferentes fases, α , β' , γ_2 , agregado eutectoide y/o compuestos intermetálicos, que incluyen cuatro precipitados κ (κ_I , κ_{II} , κ_{III} y κ_{IV}), de los cuales κ_{III} es el único compuesto formado por NiAl [122-125].

Cuando el enfriamiento es rápido, la difusión atómica no es suficiente para completar la transformación eutectoide $\beta \rightarrow \alpha + \kappa$, y un porcentaje de la fase β se transforma martensíticamente en β' , una fase metaestable, más dura y frágil, quedando retenida en la microestructura [30, 60, 121, 126].

Las fases κ_I y κ_{II} se encuentran en la fase α , rica en Cu, o en el límite entre las fases α y β . La fase κ_I (Fe_3Al) se presenta como un precipitado en forma de roseta o trébol. Por otro lado, la fase κ_{II} corresponde a los precipitados donde nuclea la

fase κ_I , siendo más pequeña y adoptando una forma de roseta dendrítica. Esta fase se localiza principalmente en los límites de grano α/β [125]. La fase κ_{IV} contiene el mayor contenido de Fe ($\approx 62\%$) y se distribuye en la matriz de la fase α [124, 127]. Por último, en la fase β , rica en Al, se encuentra preferentemente la fase κ_{III} (NiAl), con una estructura laminar alargada y fina [125-129]

La Figura 20 a), indica la geometría y la ubicación de cada una de las fases del NAB. En el diagrama b), se observa la secuencia de transformación de fases durante el enfriamiento [121].



2.6.3 Sistemas cobre-aluminio-manganeso (MAB)

La aleación cobre-aluminio-manganeso, que da lugar al bronce correspondiente MAB, más económica que las aleaciones anteriores, presenta propiedades interesantes, que lo hacen fundamental en la fabricación de hélices y componentes de bombas. Sin embargo, su susceptibilidad a la corrosión por desaluminación puede limitar su uso en ciertas condiciones [124].

Esta aleación presenta un alto contenido de Mn, aproximadamente del 13%, que confiere excelentes propiedades mecánicas. Además, contiene entre 7% - 10% de Al, así como 3% - 4% de Ni. La Figura 21, presenta el diagrama parcial de equilibrio Cu-Al-Mn para la aleación CuAl12Mn2,8FeNi [119]. El MAB empleado en este estudio contiene un 7.2% de Al y un 2% de Ni.

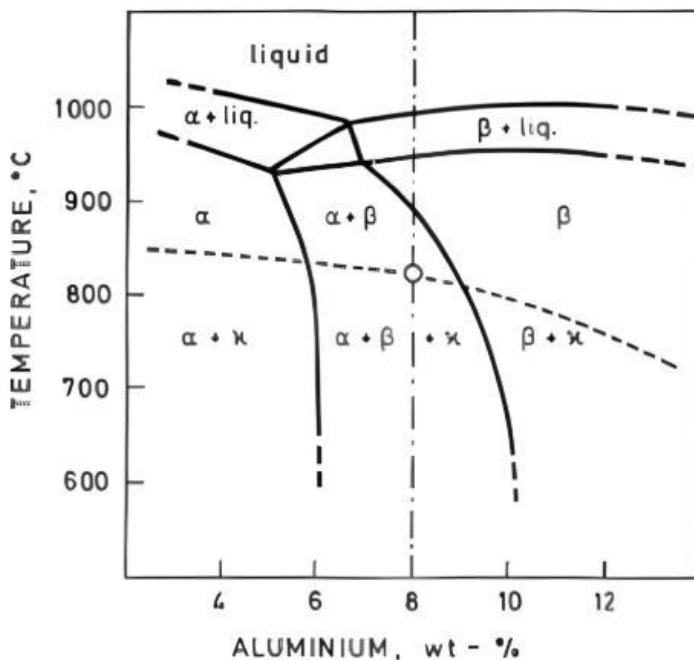


Figura 21. Diagrama de equilibrio CuAl₁₂Mn_{2,8}FeNi (MAB) [117]

Los MAB usualmente presentan cuatro fases en la microestructura: la fase α (rica en Cu), la fase β (con un mayor contenido de Al), y las fases κ_I y κ_{II} , compuestas por FeMn [124]. Todas estas fases presentan un mayor tamaño, y son más diferenciadas, en comparación con las fases κ formadas en los sistemas CuAlFe y NAB. Independientemente del contenido de Al, la formación de fases κ en la matriz α es frecuente, y se ve intensificada con altos contenidos de Mn y Fe. Estas fases, ricas en FeMnAl o FeNiAl, tienden a precipitar sobre la fase α , de forma dispersa o alineada durante la solidificación y evolucionan en forma y tamaño según la composición de la aleación [17,125]. El Mn actúa como estabilizador de la fase β , retrasando la transformación de β en fases más frágiles como β' o γ_2 [130].

2.6.4 Sistemas cobre-zinc (Latón)

Los latones son aleaciones de cobre y zinc (Cu-Zn) cuyo contenido de Zn puede variar entre el 5% y el 45% en peso. En algunas aplicaciones específicas, se pueden añadir otros elementos químicos, tales como Pb, Sn, Al, Fe, Mn, Ni y Si, para modificar ciertas propiedades [34]. El Pb se incorpora a los latones para facilitar el mecanizado, pero, debido su alta toxicidad, se han desarrollado nuevas aleaciones denominadas "ecolatones", (ecobrass), que reducen su

contenido a menos del 0.1% en peso [131]. En esta Tesis Doctoral, se evaluará la influencia de este elemento en la respuesta del material a la cavitación.

El diagrama de equilibrio del sistema Cu-Zn, (Figura 22), muestra que la temperatura de fusión de la aleación disminuye cuasilinearmente a medida que aumenta la concentración de Zn, dando lugar a la denominada “cascada de peritécticos”. Hasta un 33% de Zn, los latones presentan una microestructura monofásica (fase α hasta los 900°C); al superar este porcentaje, la microestructura se vuelve bifásica (fase $\alpha + \beta'$) hasta alcanzar el 46% de Zn. La fase β' se convierte en β a una temperatura superior a los 450°C [114,119]. Además, el Pb, prácticamente insoluble en el Cu, se distribuye como partículas globulares en la microestructura, ubicándose en límites de grano [132]. Los latones bifásicos, con o sin Pb, son más susceptibles a la corrosión por descincificación de la fase β , con mayor contenido de Zn [45, 58].

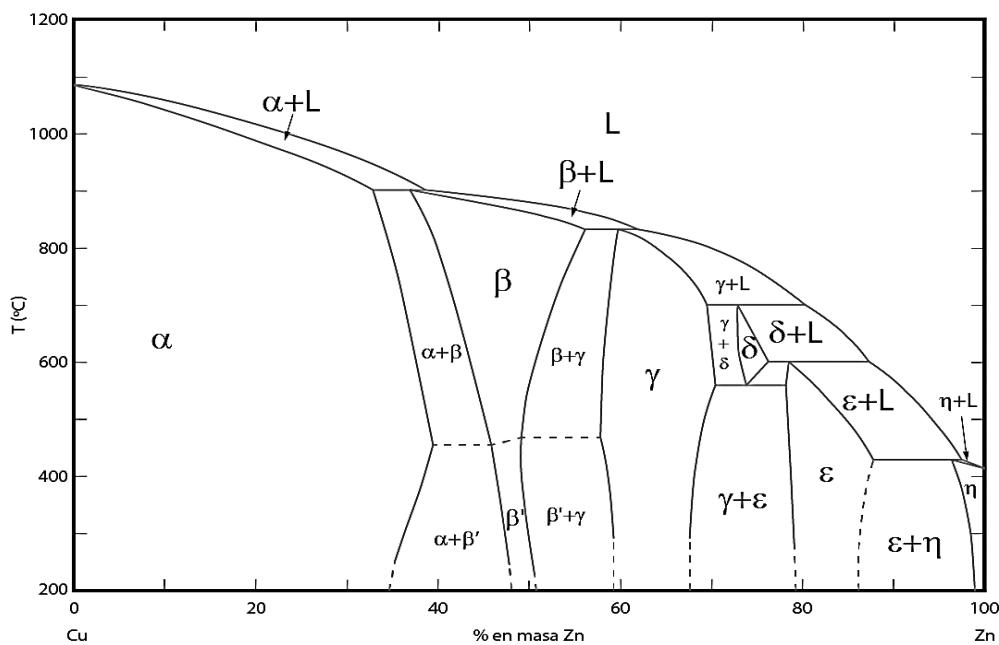


Figura 22. Diagrama de equilibrio del Cu-Zn [117].

2.6.5 Sistemas cobre-níquel-hierro (CuNiFe)

Las aleaciones de cobre-níquel-hierro (CuNiFe) son ampliamente valoradas por su excelente resistencia a la corrosión y buena tenacidad, lo que las convierte en materiales idóneos para componentes críticos en ambientes marinos y en la industria petroquímica. En el caso de las aleaciones bifásicas Cu-Ni, la

solubilidad completa en estado sólido, y líquido simplifica considerablemente, su diagrama de fases (Figura 23) [119].

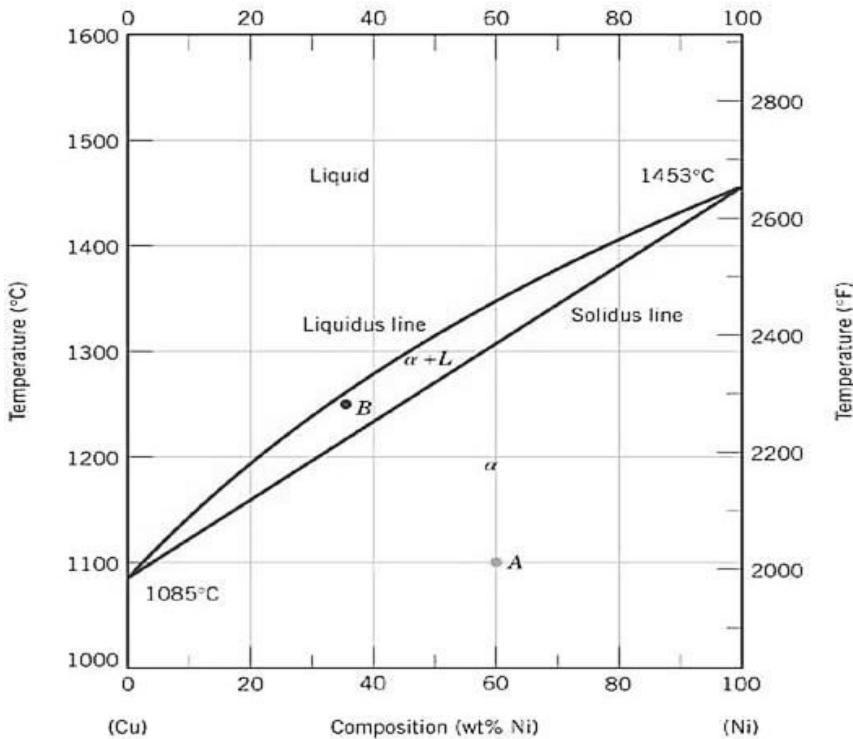


Figura 23. Diagrama de equilibrio Cu-Ni [117].

El Fe, puede mejorar la resistencia a la erosión y a la cavitación, aunque su presencia puede afectar la uniformidad de la capa protectora, dependiendo del entorno. Con un contenido de 1.69 % wt Fe, no se modifica la microestructura del material, por lo que el sistema se mantiene monofásico y contribuye a la formación de una capa protectora más uniforme y adherente, mejorando la resistencia a la corrosión [133]. Sin embargo, su solubilidad disminuye con la temperatura, y está condicionada por el contenido de Ni.

El Ni mejora notoriamente la resistencia a la corrosión, junto con el Cu, que favorece la formación de la capa protectora. Con un 30 % de Ni en la aleación, la solubilidad del Fe se reduce conforme aumenta su concentración [134]. En el caso de la aleación seleccionada para el estudio, el contenido de Ni es de ≈ 10 wt %.

2.2.6 Influencia de los elementos de aleación en las aleaciones base cobre

Los aleantes que componen las aleaciones base cobre, descritas anteriormente, desempeñan un papel crucial en la respuesta mecánica y, de resistencia a la

corrosión [135-140]. La Tabla 3 resume el papel más relevante de los mismos [119, 123]:

Tabla 3: Elementos y propiedades que confieren a las aleaciones base cobre. Fuente: Propia

| Elemento | Funciones y Beneficios | Desventajas |
|----------|---|---|
| Ni | <ul style="list-style-type: none"> Aumenta la resistencia a la corrosión. Afina el tamaño de grano y mejora las propiedades mecánicas. | <ul style="list-style-type: none"> Incrementa el costo. Problemas en colada y mecanizado. |
| Mn | <ul style="list-style-type: none"> Aumenta la colabilidad y mejora la resistencia mecánica. Desoxidante neutralizando el efecto del azufre. Extiende el rango de solidificación. | Problemas de moldeo para porcentajes elevados |
| Al | <ul style="list-style-type: none"> Mejora resistencia mecánica. Forma capa protectora de óxido. | Puede reducir la ductilidad. |
| Fe | <ul style="list-style-type: none"> Afina el grano y mejora propiedades mecánicas. Forma compuestos intermetálicos que aumentan la dureza. | Puede limitar la ductilidad. |
| Pb | <ul style="list-style-type: none"> Mejora características de fricción. | Disminuye significativamente la resistencia mecánica. |
| Ti | <ul style="list-style-type: none"> Aumenta resistencia mecánica. Mejora calidad metalúrgica y afinidad de grano. Desoxidante. | Problemas en mecanizado. |
| Otros | <ul style="list-style-type: none"> Zinc (Zn), estaño (Sn), circonio (Zr), silicio (Si) mejoran el mecanizado, las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. | Control de sus porcentajes en la aleación. |

2.2.7 Resumen de las fases presentes en las aleaciones base de estudio

En la Tabla 4, se presenta un resumen de los materiales seleccionados en esta Tesis Doctoral, en función de su microestructura y composición química, así como el tipo de corrosión al que son más susceptibles [141], detalle que se profundizará en el capítulo 3.

Tabla 4. Resumen de composición química, microestructura y del tipo de corrosión preferencial de la fase β , que experimentan estas aleaciones. Fuente: Propia

| Material | Fases | Composición de la aleación | Corrosión selectiva |
|----------------|--|---|-------------------------------|
| CuAl | α , β (rica en Al), γ_2 (Cu_9Al_4) | Cu (90%) - Al (10%) | Desaluminización fase β |
| CuAlFer | α , β (rica en Al), κ (Fe_3Al) | Cu (88-91%) - Al (9-12%) - Fe (6%) | " |
| NAB | α , β (rica en Al), κ_I , κ_{II} y κ_{IV} (Fe_3Al), κ_{III} (NiAl) | Cu (80%) - Al (8-12%) - Ni (5%) - Fe (5%) | " |
| MAB | α , β (rica en Al), κ_I y κ_{II} (FeMn) | Cu (80-90%) - Al (7-10%) - Mn (13%) - Ni (3-4%) | " |
| Latón | α , β (rica en Zn) | Cu (54-66%) - Zn (34-46%) | Descincificación fase β |
| CuNiFer | α , β | Cu (87%) - Ni (1-30%) - Fe (1.7%) | - |

CAPITULO 3. ESTADO DEL ARTE

El desarrollo de la industria naval ha estado estrechamente ligado a la evolución de los materiales empleados en sus componentes críticos, particularmente en aquellos expuestos al ambiente marino. Las aleaciones base cobre han jugado históricamente un papel fundamental en estas aplicaciones, destacando por su excelente combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [66, 142].

Este capítulo presenta una revisión exhaustiva de la literatura científica relacionada con las aleaciones base cobre, con especial énfasis en su comportamiento frente a los mecanismos ya presentados en el capítulo previo, como son la corrosión y la cavitación-corrosión. Se ha identificado una amplia cantidad de publicaciones relacionadas con el fenómeno de la corrosión y, sin embargo, en lo referido al segundo apartado apenas existen estudios específicos sobre Cu o CuNiFer. Por este motivo, el presente capítulo se organiza en distintas secciones que abordan:

Los mecanismos de corrosión en ambiente marino, considerando la influencia de cloruros y sulfuros.

- El fenómeno de cavitación-corrosión, analizando la sinergia entre el daño mecánico y los procesos corrosivos.
- La metalurgia física de las aleaciones base cobre, incluyendo las casuísticas microestructurales y su relación con las propiedades fisicoquímicas.
- Los métodos de caracterización y evaluación del comportamiento de estas aleaciones.

3.1 Resistencia a Corrosión de las Aleaciones Base Cobre

En la última década, las investigaciones sobre la resistencia a la corrosión de estos sistemas metálicos han experimentado un avance notable, centrándose en la comprensión de sus mecanismos y el desarrollo de nuevas composiciones químicas, así como a tratamientos térmicos, superficiales e incluso, métodos de manufactura, para optimizar su rendimiento en entornos corrosivos [143].

Dado que el Cu es el elemento principal de todas estas aleaciones, es fundamental comprender su respuesta a corrosión en diferentes medios. La

formación de productos de corrosión en las aleaciones objeto de estudio (CuAl, CuAlFer, NAB, MAB, latón bifásico y CuNiFer), representa un proceso complejo, que depende tanto de la composición química del material, microestructura, así como de las condiciones ambientales [144, 145]. Este fenómeno es particularmente crítico en entornos marinos en donde, además de la posible proliferación de microorganismos, es posible su contaminación con sulfuros.

Cómo se ha mencionado anteriormente, la microestructura del material juega un papel crucial, por lo que también serán referenciadas las tendencias a corroerse de cada fase presente en las mismas. Del mismo modo, los materiales multifásicos estudiados, todos a excepción del Cu, CuNiFer y latones, contienen diferentes fases cuya composición química, tamaño, distribución y geometría es variable, y su comportamiento también se analiza.

3.1.1 Resistencia a corrosión del Cu

Los mecanismos de corrosión del Cu han demostrado ser complejos y varían según el entorno. Diversos estudios han examinado la formación y evolución de capas protectoras, identificando patrones específicos de deterioro, que se presentan a continuación.

En soluciones alcalinas, se ha observado la formación de una triple capa protectora, estratificada, compuesta por una capa interna de Cu_2O , seguida de CuO y, finalmente, una capa exterior de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [146, 147]. Estas capas pueden romperse por la formación de especies solubles de Cu(I) y Cu(II), dando lugar a la corrosión selectiva.

En ambientes marinos, se identificaron productos de corrosión protectores en el Cu, descritos en la Tabla 5 [148], cuya formación depende de factores como el pH, el oxígeno disuelto y la composición iónica del medio.

Tabla 5. Productos de corrosión del Cu [148]

| Nombre | Fórmula química | Color característico |
|---------------------|---|----------------------|
| Cuprita | Cu_2O | Rojizo a negro |
| Posnjakita | $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Verde turquesa |
| Brocantita | $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ | Verde esmeralda |
| Langita | $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Azul celeste |
| Atacamita | $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ | Verde vítreo a negro |
| Paratacamita | $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ | Verde azulado |

En presencia de CO₂ atmosférico, los óxidos de Cu pueden transformarse en CuCO₃, de forma acelerada en presencia de NaHCO₃. Bajo estas condiciones, también puede formarse CuCO₃·Cu(OH)₂ (malaquita), asociado a la presencia de cloruros insolubles [149-150].

En medios clorurados, la formación de productos de corrosión ocurre en dos fases: a) se forma CuCl, capa inicialmente protectora, que se transforma en el complejo CuCl₂⁻, b) estos compuestos reaccionan con el agua y forman Cu₂O, liberando Cl⁻ y H⁺, lo que favorece la corrosión [51].

El Cu es especialmente susceptible a la corrosión por picadura, iniciándose a potenciales próximos a +0,1 V vs. SCE en NaCl 3,5% y +0,05 V vs. SCE en agua de mar artificial. La velocidad de propagación de las picaduras aumenta con concentraciones de cloruros superiores a 500 ppm y temperaturas mayores de 50 °C [151, 152].

En agua de mar natural, se demostró que sulfatos y bicarbonatos actúan sinérgicamente con los cloruros, acelerando el daño [153]. La agresividad aumenta con temperaturas superiores a los 15 °C, a velocidades del fluido por debajo de 0,1 m/s y pH entre 7.5 y 8.2 [154].

En presencia de sulfuros, el Cu forma principalmente Cu₂S. Estudios recientes indican que a pH > 7.2, los sulfuros aumentan la susceptibilidad a la corrosión, mientras que, a pH < 7.2 y en soluciones aireadas, los sulfuros forman capas compactas de Cu₂S con baja permeabilidad. Cuando se forman simultáneamente sulfuros y óxidos de Cu, se incrementa la tendencia a la corrosión, por la interacción compleja entre ambas capas [155,156].

El proceso de corrosión del Cu en medios sulfurosos está controlado por reacciones redox que involucran la reducción del oxígeno, evolución del hidrógeno y la formación de sulfuros de cobre, Cu₂S y CuS determinando tanto la velocidad de corrosión, como la morfología del daño superficial [153, 157-158], aunque la presencia de NaHCO₃ favorece la formación de complejos carbonatados.

En conjunto, el Cu tiende a formar capas protectoras en diferentes medios, pero su estabilidad varía considerablemente. Tanto los cloruros como sulfuros pueden

actuar como inhibidores o aceleradores de la corrosión, en función de diferentes variables del entorno de servicio [159].

3.1.2 Resistencia a corrosión de las aleaciones CuAl, CuAlFer y el NAB

Los sistemas CuAl, CuAlFer y NAB tienen un uso extendido en aplicaciones marinas por su elevada resistencia a la corrosión, en situaciones de servicio altamente exigentes, elevada humedad y alta salinidad, donde la durabilidad y la fiabilidad de los materiales seleccionados, son factores críticos [124, 160].

Según datos históricos, recopilados por la Lloyd's Register, a mediados del siglo XX el latón de alta resistencia constituía el material predominante en la fabricación de hélices marinas, representando el 64 % del total. No obstante, hacia la década de 1980, el NAB superaba el 80 % de las aplicaciones, debido a sus mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión en ambientes marinos [143]. A continuación, se detalla el efecto de las capas protectoras de estos sistemas, así como la tendencia a corrosión de sus diferentes accidentes microestructurales, en función de las condiciones químicas del medio de servicio.

Impacto de la capa protectora:

Dada la naturaleza multifásica de estas aleaciones, se analizan primero las propiedades generales de la capa de productos de corrosión y, posteriormente, su comportamiento a nivel microestructural.

En medios clorurados y en el agua de mar artificial, las aleaciones CuAl tienden a formar inicialmente una película de CuCl, que actúa como barrera parcial. Esta capa, termodinámicamente inestable, se transforma bajo potenciales más positivos en Cu₂O, CuO o Cu(OH)₂. La presencia de Al, favorece la formación transitoria de Al(OH)₃, que, en pH neutro o ligeramente alcalino, se convierte en Al₂O₃ [161–163].

La presencia de Fe en el CuAlFer incrementa la estabilidad de la capa protectora, favoreciendo la formación de una estructura multicapa adherente, compuesta por una capa interna rica en Al₂O₃, una capa intermedia de óxidos de Cu y una externa con compuestos como Cu₂(OH)₃Cl o CuCl₂. Esta configuración reduce la penetración de cloruros, en relación con el CuAl [133, 160, 164].

En el NAB, la incorporación de Ni mejora tanto la resistencia mecánica como la química, favoreciendo la formación de capas más compactas que incluyen NiO [165]. Sin embargo, la interacción de Cl^- con Al_2O_3 puede originar especies solubles AlCl_4^- , debilitando la capa protectora de forma localizada [166].

Los procesos que controlan la evolución de estas películas se describen a continuación [155]:

- $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{CuCl} + \text{e}^-$ (10)
- $\text{CuCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$ (11)
- $\text{Al} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{AlCl}_4^- + 3\text{e}^-$ (12)
- $2\text{CuCl}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ (13)
- $\text{AlCl}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$ (14)
- $2\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (15)

En medios clorurados con sulfuros, se ha documentado un comportamiento dual, e influenciado por el pH. A $\text{pH} < 7,2$ y concentraciones de S^{2-} entre 20 - 50 ppm, se forman películas compactas de Cu_2S que reducen la permeabilidad al Cl^- , ejerciendo un efecto inhibidor [11, 167]. Sin embargo, a $\text{pH} > 7,2$ o una concentración de $\text{S}^{2-} \geq 200$ ppm, las capas de productos de corrosión se vuelven porosas y poco adherentes, favoreciendo el desprendimiento y la formación de grietas intergranulares [157,168-170].

En condiciones alcalinas ($\text{pH} > 8$), se confirmó la formación de capas estables de Al_2O_3 y Cu_2O , que refuerzan la resistencia frente a la corrosión [171, 172]. No obstante, con un $\text{pH} = 4$, estas capas pierden su carácter protector. La pérdida de adherencia, sumada a la formación de Cu_2S , favorece el desarrollo de daños localizados por picadura o ataque intergranular [15, 125].

Microestructura y comportamiento electroquímico de las fases

La resistencia a la corrosión de CuAl, CuAlFer y NAB está fuertemente influida por la microestructura multifásica, debido a que se pueden generar micropares galvánicos entre fases. Su comportamiento electroquímico depende de la composición, morfología, distribución y relación de áreas expuestas [167, 173].

En medios clorurados neutros y en agua de mar artificial, la fase α , rica en Cu, constituye la matriz principal y, por lo general, se comporta como cátodo, mientras que la fase β , rica en Al, actúa como ánodo, siendo más susceptible a

la corrosión selectiva por desaluminización [174]. No obstante, diversos estudios señalan que el comportamiento electroquímico de la fase β puede variar bajo determinadas condiciones, adquiriendo un carácter catódico, especialmente cuando contiene cantidades significativas de Fe o Ni [12, 122].

En soluciones de NaCl, la fase α del sistema binario Cu-Al, forma capas de Cu_2O dopadas con Al^{3+} , lo que mejora su estabilidad pasiva inicial [175]. En cambio, las fases γ_2 (Cu_9Al_4) y martensitas β' , asociadas a composiciones hipereutectoides, presentan baja pasividad y elevada susceptibilidad a la desaluminización.

Existe controversia en cuanto al comportamiento elecroquímico de las fases κ_I , κ_{II} , κ_{III} y κ_{IV} , presentes en el NAB y en determinadas aleaciones CuAlFe con alto contenido en Fe, dependiente de su composición química, morfología y su disposición o integración dentro de la matriz α . Las fases κ_{II} y κ_{IV} han sido identificadas, en la literatura, como electroquímicamente anódicas respecto a la fase α , mientras que el comportamiento de las fases κ_I y κ_{III} muestra cierta discrepancia entre estudios, atribuible a variaciones en su morfología, distribución y condiciones del electrolito [17, 176]. En la Tabla 6, se presenta la composición química característica de las fases que constituyen el NAB.

Tabla 6. Composición química de las fases α , β y κ del NAB [17, 176]

| Fase | % Cu | % Al | % Fe | % Ni | Composición |
|----------------|-------|-------|-------|-------|------------------------|
| α | 78,90 | 9,77 | 8,37 | 2,96 | rica en Cu |
| β | 10,52 | 78,80 | 7,85 | 2,83 | rica en Al |
| κ_I | 2,69 | 17,02 | 79,80 | 0,49 | Fe_3Al |
| κ_{II} | 5,42 | 14,92 | 78,63 | 1,03 | rica en Fe |
| κ_{III} | 5,53 | 51,04 | 1,09 | 42,33 | NiAl |
| κ_{IV} | 14,41 | 52,83 | 30,95 | 1,81 | AlFe |

En medios clorurados, la fase κ_I (Fe_3Al) ha sido descrita como electroquímicamente pasiva cuando permanece embebida y poco expuesta dentro de la matriz α [177, 178]. No obstante, otros estudios señalan su activación anódica cuando presenta morfología angular o acicular, y un mayor contenido de Fe [12, 165, 174].

La fase κ_{III} (NiAl) presenta un comportamiento catódico frente a la matriz α , cuando contiene un alto contenido en Ni y morfología esferoidal o globular, manteniéndose estable dentro del eutectoide $\alpha + \kappa_{III}$ (sin discontinuidades con la

matriz), lo que favorece el desarrollo de películas pasivas continuas [179, 180]. Sin embargo, también se ha observado que κ_{III} puede comportarse como ánodo si se encuentra aislada y presenta morfología irregular. En estas condiciones, al estar parcialmente expuesta al electrolito, y no rodeada por la matriz α , se facilita su activación electroquímica y el inicio de la corrosión selectiva. [178, 181, 182].

En presencia de sulfuros, es afectada negativamente tanto a la fase β como al eutectoide laminar, promoviendo la corrosión selectiva de las fases ricas en Al y Ni, en particular la κ_{III} mientras, que la matriz α , permanece más estable [157].

En pH alcalino, se observó la formación de películas protectoras de Al_2O_3 y Cu_2O , especialmente sobre la matriz α y algunas fases κ [162], mientras que en pH ácido (<4), estas capas pierden estabilidad, y las fases ricas en Al (β , κ_{I} , κ_{II} y κ_{IV}) experimentan corrosión selectiva [124, 183].

Estas discrepancias evidencian que la interpretación del comportamiento electroquímico de las fases κ depende críticamente de condiciones microestructurales del sistema y químicas del entorno, lo que justifica la realización de estudios adicionales bajo condiciones simuladas de servicio [184].

3.1.3 Resistencia a corrosión del MAB

Siguiendo el mismo enfoque aplicado en el análisis del NAB, este apartado examina en primer lugar las características de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del MAB y, posteriormente, el comportamiento de las fases de la microestructura, atendiendo a la diferencia de potencial.

Impacto de la capa protectora del MAB:

En medios clorurados, como agua de mar artificial se forma una película superficial heterogénea de productos de corrosión mixta, compuesta principalmente por Cu_2O , Al_2O_3 y óxidos de Mn (MnO , MnO_2), cuya proporción relativa depende de la composición química del medio, el pH, la temperatura y el grado de aireación [44, 185, 186].

A diferencia de lo observado en el NAB, la película formada en el MAB es una capa única, con gradientes internos de composición, donde los óxidos de Mn se concentran en la zona externa por oxidación preferente del Mn^{2+} . Su capacidad protectora es moderada en el rango de pH 7,5–8,5, ya que limita parcialmente la

difusión de Cl^- , reduciendo la velocidad de corrosión [187]. En pH ácido (<6) o en presencia de sulfuros, la capa pierde cohesión, aumenta su porosidad, favoreciendo la corrosión preferencial de las fases ricas en Al y Mn [189].

Ensayos de tribocorrosión en solución de NaCl 1 M, han demostrado que esta capa es vulnerable bajo solicitudes mecánicas. Con cargas de 10 y 40 N, se produce su eliminación progresiva, incrementando la velocidad de corrosión (hasta 0,1 mm/año), lo que confirma su limitada eficacia en condiciones combinadas de desgaste y corrosión [179].

Microestructura y comportamiento electroquímico de las fases:

El MAB presenta una microestructura formada por una matriz α (rica en Cu), una fase β (rica en Al) y precipitados intermetálicos κ , compuestos mayoritariamente por Fe-Al y Mn-Al [188], como ya se ha presentado. Las fases κ muestran un tamaño medio mayor ($>750 \mu\text{m}^2$) y distribución más heterogénea que en el NAB ($>253 \mu\text{m}^2$), lo que favorece la formación de microceldas galvánicas con la matriz α y aumenta la susceptibilidad a la corrosión selectiva [179]. La fase β , presente en baja proporción, actúa como ánodo frente a la fase α , siendo especialmente susceptible a la desaluminización (a pHs ácidos y/o con la película superficial de Al_2O_3 degradada) [187].

Influencia de la microestructura y fases del MAB:

La fase κ_1 (Fe_3Al) presenta un comportamiento electroquímico ambivalente: algunos estudios reportan su relativa estabilidad en medios clorurados, mientras que otros describen su corrosión progresiva y pérdida de cohesión con la matriz α , especialmente en presencia de sulfuros [144, 190]. Estas diferencias se atribuyen a variaciones locales en su composición (Fe/Mn), morfología o al grado de exposición y uniformidad superficial [188].

En medios clorurados con sulfuros, tanto las fases β como las fases κ son más vulnerables a la corrosión selectiva que con respecto la matriz α , por su comportamiento catódico. Esta diferencia de potencial favorece la formación de grietas intergranulares y el desprendimiento de partículas, afectando a la integridad estructural del material cuando la capa protectora se degrada [187]. La activación anódica de las fases κ y β puede producirse incluso a

concentraciones de sulfuros muy bajas (<10 ppm), teniendo así, una sensibilidad electroquímica elevada en condiciones contaminadas [22, 174, 191].

Estudios de nanodureza y tribocorrosión muestran que las fases κ del MAB tienen menor dureza y módulo de elasticidad que en el NAB (3.3 ± 0.2 GPa y 79 ± 3 GPa respectivamente), lo que incrementa su susceptibilidad al daño mecánico. Los límites de fase, κ/α se han identificado como zonas críticas para el inicio de la corrosión localizada [179]. Se ha observado que el mayor contenido en Mn y Fe en las fases κ del MAB, confieren mayor estabilidad electroquímica, mientras que las fases κ del NAB, ricas en Ni y Al, presentan potenciales más negativos, con tendencia a ser ánodos locales frente a la matriz α [192–194]. En conjunto, la respuesta electroquímica de las fases κ está determinada por su composición, morfología y relación con la matriz y, además, es fuertemente modulada por el entorno químico.

3.1.4 Resistencia a corrosión del latón

La resistencia a la corrosión de los latones está determinada por su composición química y microestructura. En aleaciones monofásicas ($Zn \leq 15\%$), el comportamiento frente a la corrosión es similar al del Cu, con buena estabilidad frente a la descincificación. Sin embargo, cuando el contenido de Zn supera el 30–35%, se desarrolla una estructura bifásica ($\alpha + \beta$), en la que la fase β , rica en Zn, actúa como ánodo frente a la fase α , incrementando la susceptibilidad a la corrosión selectiva por descincificación [58].

En agua de mar simulada neutra o ligeramente alcalinas (pH entre 7.5 y 8.5), puede desarrollarse una película protectora compuesta por Cu_2O y, en menor proporción, de ZnO , cuya continuidad y adherencia están relacionadas con la estabilidad microestructural. Esta capa es ineficaz en medios clorurados, donde la fase β es altamente vulnerable a la corrosión selectiva [45].

En ambientes contaminados con sulfuros, se forman productos de corrosión como Cu_2S , menos densos y protectores que Cu_2O , lo que acelera la corrosión localizada [195]. Estudios recientes indican que la película presenta baja adherencia y discontinuidades, favoreciendo la progresión del daño [157, 196]. La descincificación puede ser granular, típica en medios estancados o con baja

oxigenación, o laminar, más frecuente en condiciones dinámicas como flujo continuo o cavitación [197].

El uso de inhibidores orgánicos, como la piridina-2-tiol (P2T), ha demostrado reducir la velocidad de corrosión del latón [198]. En ensayos electroquímicos, la fase β se disuelve selectivamente a potenciales más negativos, actuando como ánodo. Tanto su fracción volumétrica como su morfología influyen en el comportamiento frente a la corrosión: mayores contenidos de fase β , granos de mayor tamaño o segregación de Zn en los límites de grano, incrementan la susceptibilidad a la descincificación, o pérdida selectiva de Zn de la aleación [199, 200]. Por ello, la norma UNE-EN 12164 establece límites para la fracción de fase β y la homogeneidad estructural a fin de minimizar la descincificación, especialmente en aleaciones con Pb destinadas a conducción de fluidos en medios agresivos [110].

La presencia de partículas de Pb distribuidos de forma heterogénea puede alterar el equilibrio electroquímico en la interfase α/β , aunque su efecto, en condiciones estacionarias, parece limitado [201].

3.1.5 Resistencia a corrosión del CuNiFer

Las aleaciones Cu-Ni y, el caso particular del mencionado CuNiFer, se emplean en entornos marinos por su elevada resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas y ejercer su efecto antiincrustante (*antifouling*), en entornos naturales con actividad microbiológica [202]. Esta resistencia se atribuye a la formación de películas protectoras de productos de corrosión, principalmente NiO y Cu₂O y, en algunos casos, Ni(OH)₂ [203].

En soluciones cloruradas neutras, el contenido de Ni desempeña un papel clave en la estabilidad de la capa protectora, ya que desplaza el potencial hacia valores más positivos, con una reducción progresiva de las cinéticas de corrosión; ello es debido a la formación de películas más densas, adherentes y continuas, con mayor espesor tras exposiciones prolongadas [204]. La película protectora tiende a adquirir una estructura multicapa compuesta por Cu₂O, Cu(OH)₂, NiO y trazas de Cu₂(OH)₃Cl, para determinadas concentraciones de

cloruros, actuando como barreras eficaces frente a la penetración de cloruros [202, 205].

En aleaciones Cu-Ni 90/10, la adición controlada de Fe (0,5–1,5%) contribuye a la estabilización de la película pasiva, al incorporarse en la red cristalina del Cu₂O y modificar la densidad y naturaleza de sus defectos estructurales, mejorando así la resistencia a la penetración de cloruros en condiciones estacionarias [205]. En condiciones dinámicas, la película puede autorrepararse, formando una capa interna de Cu₂O enriquecida con Ni²⁺, fuertemente adherida al substrato, y una capa externa, menos compacta, cuya estructura es más resistente [206].

La presencia de sulfuros en el medio tiene un efecto negativo, pues favorece la formación de Cu₂S y CuSO₄, menos protectores y más solubles que los óxidos de Cu y Ni, provocando una degradación más rápida y heterogénea de la capa protectora, en condiciones anaerobias [167].

3.2 Resistencia a Cavitación-Corrosión

El fenómeno de la cavitación-corrosión conlleva una interacción sinérgica entre acciones mecánicas, derivadas del colapso e impacto de burbujas de vapor sobre la superficie del material y, además, mecanismos de corrosión electroquímica, que puede acelerar notablemente la degradación de componentes metálicos. Este proceso es especialmente relevante en entornos marinos e industriales, en donde coexisten condiciones de flujo turbulento, solicitudes mecánicas cíclicas y presencia de aniones corrosivos, como ocurre en hélices, bombas, válvulas o intercambiadores térmicos, como se ha comentado previamente.

A pesar de su relevancia en la práctica, cómo se indica en el **Capítulo 1**, el fenómeno de cavitación-corrosión ha sido escasamente abordado en la literatura técnica y, sólo en los últimos años, se observa un incremento de estudios experimentales, muchos de ellos centrados en la aleación NAB, aún insuficientes para una caracterización completa. No se han encontrado estudios que analicen la cavitación-corrosión en Cu puro, CuAl o CuNiFer. En el caso de los latones, únicamente se ha identificado un estudio específico para el CuZn39Pb3 [197], mientras que, en el MAB, las publicaciones son muy escasas [15, 22, 185, 187].

Ante la limitada información en aleaciones base cobre, se han considerado en esta Tesis Doctoral también estudios sobre otros sistemas metálicos, con el fin de contextualizar los procedimientos experimentales y los resultados obtenidos [207–209]

En los trabajos revisados, vinculados a la susceptibilidad de las aleaciones al daño por cavitación-corrosión, se destaca que los electrolitos más utilizados en los ensayos son, en orden de frecuencia, agua de mar artificial, agua de mar natural y medios clorurados contaminados con sulfuros; asimismo, se evalúa el efecto de variables como la velocidad de flujo, temperatura, concentración de sulfuros, acabado superficial, dureza y la composición de las fases presentes.

Cabe señalar que la mayoría de los ensayos de cavitación-corrosión revisados, evalúan el daño mecánico de forma aislada, empleando agua destilada como medio de ensayo. La influencia del entorno químico se analiza, generalmente, comparando distintos electrolitos mediante técnicas gravimétricas [52, 138, 142]. En estos casos, se estudia cómo la cavitación facilita la penetración del medio en defectos preexistentes o generados por la corrosión, así como el papel de la capa de productos de corrosión en la atenuación o intensificación del daño [129, 168, 177].

A continuación, se agrupan los resultados obtenidos tras la revisión exhaustiva en la literatura, en distintas aleaciones y bajo condiciones de cavitación-corrosión en diversos medios de trabajo.

3.2.1 Parámetros de respuesta a cavitación-corrosión de los materiales

La Tabla 7, recoge los parámetros generales que afectan a la respuesta a cavitación-corrosión en los sistemas metálicos, sean aceros inoxidables o aleaciones base cobre.

Tabla 7. Variables que afectan la respuesta del material a cavitación-corrosión. Fuente: Propia

| Variable | Efecto observado | Duración del efecto |
|--|---|--|
| Acabado superficial [210-213] | Baja rugosidad superficial reduce puntos de inclusión y formación de burbujas → películas protectoras estables y daño homogéneo. Superficies rugosas → cavitación localizada sin formación de capas pasivas. | Efecto positivo inicial, disminuye con el deterioro progresivo de la superficie. |
| Sólidos en suspensión [214-218] | Partículas finas (0.04–0.15 mm) [3–30%] → inhiben la formación de burbujas, pero inducen abrasión. Partículas ~0.1 mm [1–10%] → actúan como núcleos de cavitación, acelerando el daño. | Inicialmente puede ser beneficioso, pero se vuelve perjudicial si no se controla a largo plazo. |
| Dureza [7, 32, 219-221] | Mayor dureza → más resistencia a la deformación plástica y a la erosión inicial. Durezas elevadas sin tenacidad adecuada → inducen fracturas frágiles y pérdida de ductilidad. | Efectivo desde el inicio; puede mantenerse si hay endurecimiento por deformación, pero con riesgo de fragilidad con t. |
| Ángulo de incidencia [108, 222-226] | Ángulos entre 45–60° → impacto + erosión → distribución del daño. Ángulos <30° → desgaste leve por fricción. Impactos a 90° transfieren máxima energía → deformaciones severas. | Constante durante operación; depende del régimen de flujo. |
| Microestructura [17,168,117, 227] | Granos finos y fases duras dispersas (ej. fase κ en NAB y MAB) inhiben propagación de grietas y promueven respuesta homogénea. Fases gruesas o distribución heterogénea → iniciación de grietas y cavitación localizada. | Estable → homogeneidad estructural. Puede degradarse por T o solicitudes severas. |
| Dislocaciones [7,162,156, 228] | La acumulación localizada → endurecimiento superficial retrasando la formación de cráteres. No obstante → induce tensiones internas, sitios de inicio de cavitación y corrosión localizada. | Inicialmente favorable por endurecimiento; puede ser perjudicial con el t por acumulación de tensiones. |

3.2.2 Respuesta a cavitación- corrosión de los materiales estudiados

La respuesta mecánica de las aleaciones base cobre frente al sinergismo de la cavitación-corrosión está determinada por la interacción entre sus fases constituyentes y la microestructura global. En este contexto, el NAB y MAB, muestran diferencias significativas en cuanto a morfología, distribución y cohesión de las fases α , β y κ , condicionando su estabilidad bajo cargas dinámicas, por lo que se detalla a continuación.

3.2.2.1 Comportamiento mecánico de los broncees NAB y MAB

En el NAB, la fase α , debido a su menor dureza, ha sido identificada en algunos estudios como susceptible a daño preferencial bajo cavitación [56]. No obstante, otros trabajos señalan que el endurecimiento por deformación, y la acumulación de dislocaciones pueden mejorar su respuesta mecánica frente a cargas dinámicas [32, 128]. Otros autores reportan que la fase α se ve comprometida y sufre una erosión progresiva, tras remoción de las fases más duras, [229, 230], y que el desprendimiento de fases intermetálicas, la deja expuesta, favoreciendo una aceleración en el deterioro [56, 228].

Las fases intermetálicas κ , particularmente κ_{II} y κ_{III} , se han asociado a una mejora inicial, frente al impacto cavitacional debido a su elevada dureza [3, 228]. No obstante, su distribución heterogénea y morfología irregular generan concentraciones locales de tensión, que favorecen la iniciación de grietas. La fase κ_{III} , rica en Ni y Al e integrada en el eutectoide $\alpha+\kappa$, ha sido identificada como punto de inicio de daño, por su limitada cohesión con la matriz α [52, 167, 231]. En contraste, la fase κ_I , rica en Fe y Mn, no presenta evidencia directa de daño mecánico, ni rotura ni nucleación de grietas bajo condiciones de cavitación [186].

El comportamiento de la fase β resulta muy variable en la literatura. Algunos autores describen que son afectadas por rotura frágil por clivaje [191, 223], mientras que otros destacan su estabilidad estructural cuando su morfología es uniforme, con buena adherencia a la matriz [232, 233]. Estas discrepancias se atribuyen a factores como el tamaño de grano, la fracción transformada en el enfriamiento y el grado de continuidad interfacial [7, 62, 171].

La mayoría de los estudios indican que el inicio del daño ocurre en los límites de fase α/κ , favorecido las diferencias mecánicas entre fases y su baja cohesión, facilitando la acumulación de tensiones y la propagación de grietas, actuando como zonas preferenciales para el daño por cavitación [6, 228, 234].

En el MAB, la situación difiere en algunos aspectos clave. La fase β , rica en Mn y Al, presenta una mayor propensión a la rotura frágil, actuando como zona preferente de inicio de daño mecánico, especialmente cuando se encuentra en elevado porcentaje [228, 232].

Las fases κ exhiben morfologías globulares o en roseta, determinadas por las condiciones de enfriamiento [22, 116], que favorecen la acumulación de tensiones internas. Esta configuración las hace más proclives a la rotura frágil bajo cargas cíclicas, especialmente cuando su tamaño es elevado, aumentando la probabilidad de su desprendimiento [22]. Cuando esto ocurre, el daño superficial resultante suele abarcar zonas más extensas influenciado por la morfología de los precipitados [174, 232].

La matriz α también se erosiona, pero presenta una menor densidad de dislocaciones que en el NAB tras la exposición a cavitación, lo que indica una capacidad de absorción de energía más limitada frente al impacto repetido [174, 235]. Las grietas se inician de forma más acusada en los límites interfaciales, reafirmando el papel crítico de la densidad de los mismos en sistemas multifásicos.

En las Tablas 8 y 9 se sintetiza el comportamiento mecánico de las fases constituyentes del NAB y del MAB bajo condiciones de cavitación, conforme a la evidencia recopilada en la literatura.

Tabla 8. Comportamiento mecánico de las fases del NAB bajo cavitación-corrosión. Fuente:
Propia

| Fase | Comportamiento mecánico de las fases del NAB en CAV+CORR |
|-----------------|--|
| α | Matriz dúctil (menor dureza) → endurecimiento por deformación (dislocaciones en cavitación) [229]. Queda expuesta cuando colapsan las otras fases, erosionándose progresivamente [232]. |
| κ_I | No se ha documentado rotura ni nucleación de grietas. |
| κ_{II} | Fase intermetálica rica en Fe, de elevada dureza y morfología más regular que κ_{III} [56, 228]. Distribución más homogénea reduce el desprendimiento temprano, pero → tensiones locales en los límites de fase [221]. |
| κ_{III} | Rica en Ni y Al, con morfología facetada e irregular dentro del eutectoide $\alpha+\kappa$. Mejora la resistencia a cavitación inicialmente [230] → su escasa cohesión con α → inicio y propagación de grietas [56, 142] → nucleación de daño [3, 172]. |
| β | Fase de dureza intermedia que mantiene la morfología estable en determinadas condiciones [230]. Rotura frágil bajo impacto cíclico. Su comportamiento depende del tamaño de grano, fracción volumétrica y cohesión con la matriz [30, 236]. |
| Límites de fase | Entre α/κ y α/β → contraste mecánico y concentran tensiones bajo cavitación [52]. → se inicia el daño en estas zonas por la baja cohesión entre fases y discontinuidades [3]. Tratamientos termomecánicos mejoran la continuidad interfacial y reducen la propagación de grietas [237]. |

Tabla 9. Comportamiento mecánico de las fases del MAB bajo cavitación-corrosión. Fuente:
Propia

| Fase | Comportamiento mecánico de las fases del MAB en CAV+CORR |
|-----------------|---|
| α | Ídem NAB [191, 232, 235]. Presenta menor densidad de dislocaciones que el NAB, → menor capacidad de disipación de energía [174]. |
| κ | Precipitados intermetálicos ricos en Fe, Mn y/o Ni, con morfologías globulares o en roseta, según velocidad de enfriamiento [144, 185, 228]. Ofrecen resistencia inicial, pero su tamaño elevado y forma compleja → acumulación de tensiones [238]. Son propensos a rotura y desprendimiento bajo cargas cíclicas [12, 22]. |
| β | Fase rica en Mn y Al, de dureza intermedia. Exhibe comportamiento frágil por clivaje [232, 237]. Su presencia en grandes fracciones volumétricas → proclive a inicio de daño mecánico [12]. |
| Límites de fase | Ídem NAB [123, 185, 239]. |

En ASW, diversos estudios han reportado la formación de capas de productos de corrosión relativamente estables, capaces de atenuar parcialmente la acción mecánica de la cavitación [177, 229]. No obstante, en presencia de iones sulfuros, se ha observado un incremento significativo del sinergismo cavitación-corrosión, afectando de forma preferencial a las fases β y κ [30, 190]. Este comportamiento se atribuye a la desestabilización de la película protectora, y a la formación de productos de corrosión menos adherentes y protectores, que dejan la superficie metálica expuesta al efecto nocivo de la tribocorrosión.

Sobre esta base, los siguientes apartados examinan la influencia de la composición química del electrolito sobre los materiales objeto de estudio, y su interacción sinérgica con la cavitación, con el objetivo de identificar los mecanismos de deterioro predominantes.

A continuación, se analiza cómo la acción corrosiva del medio intensifica el deterioro por cavitación en el NAB y MAB, prestando especial atención a la reactividad de sus fases y la contribución a la sinergia entre ambos mecanismos.

3.2.2.2 Comportamiento NAB frente a cavitación–corrosión

En medios clorurados, SN o ASW, diversos estudios han descrito la formación inicial de una película protectora compuesta por óxidos de Cu y Al, estable durante las primeras etapas de exposición [69, 52, 230]. Sin embargo, la cavitación la degrada y/o destruye, exponiendo las fases β y κ al medio,

favoreciendo el inicio del ataque electroquímico localizado [3, 177]. En estas condiciones, los límites de fases κ/α se han identificado como zonas preferentes de inicio del daño, por su diferencia de potencial [10, 56]. Asimismo, se demostró que la corrosión previa de las fases intermetálicas reduce su integridad mecánica y se incrementa la susceptibilidad al daño por cavitación, elevando la tasa de erosión notablemente [229].

Aunque existe consenso en que la interacción entre cavitación y corrosión agrava la degradación del material, no hay acuerdo sobre cuál de los mecanismos la desencadena. Algunos trabajos atribuyen el daño inicial a la cavitación [177], mientras que otros destacan la capacidad de la capa protectora para retrasar el daño en determinadas condiciones [81, 230]. En cualquier caso, la fase α , aunque más estable electroquímicamente, puede dañarse tras la degradación de las fases adyacentes más reactivas.

En medios sulfurosos, la fase β y las fases κ actúan como ánodos frente a la matriz α [190], aunque la mayoría de los resultados proceden de estudios en condiciones estáticas y, en cambio, se desconoce si esta reactividad se intensifica con la cavitación. Se ha reportado que determinados tratamientos térmicos mejoran la continuidad entre fases y reducen su vulnerabilidad [221], aunque no está claro si estos beneficios se mantienen cuando la superficie ha sido previamente dañada por cavitación.

Aunque las fases κ_{II} y κ_{IV} evidencian elevada reactividad electroquímica al quedar expuestas, no se demostró que la cavitación altere significativamente su comportamiento frente a la corrosión localizada. La fase κ_I , en cambio, mantiene un comportamiento ambiguo bajo condiciones combinadas de daño mecánico y el efecto del electrolito [214]. La fase κ_{III} , integrada en el eutectoide $\alpha + \kappa$ y rica en Ni y Al, ha sido considerada más noble y estructuralmente estable [232], aunque se observaron daños en la matriz α adyacente, atribuibles a la pérdida de cohesión o deterioro previo por cavitación [190], contradicción acentuada por la falta de diferenciación precisa entre fases κ en la bibliografía [214].

A concentraciones de sulfuros >50 ppm, las películas de Cu_2S presentan morfología porosa y baja adherencia, lo que limita su capacidad protectora y acelera la degradación, especialmente bajo cavitación [30, 154, 157]. En estas

condiciones, la fase κ_{III} puede sufrir corrosión selectiva si se ha dañado mecánicamente [232], aunque persiste la discrepancia sobre si la cavitación actúa únicamente favoreciendo la exposición de las fases al electrolito, o si también contribuye a su activación electroquímica, lo que impide precisar el mecanismo dominante. Este deterioro localizado en la fase κ_{III} se ha vinculado con la propagación del daño hacia la matriz α [190].

En conjunto, si bien existe información detallada sobre el comportamiento electroquímico en condiciones estáticas, los efectos concretos de la cavitación sobre la reactividad de cada fase siguen sin estar plenamente definidos. Esta limitación pone de relieve la necesidad de estudios sistemáticos que evalúen la respuesta individual de cada fase bajo solicitudes mecánicas combinadas con ambientes agresivos, considerando su composición, morfología y grado de cohesión con la matriz. El sinergismo negativo corrosión–cavitación puede mitigarse mediante microestructuras más homogéneas, obtenidas por técnicas como FSP o LSM, que ofrecen mayor resistencia frente a ambos mecanismos que los broncees de moldeo [229].

3.2.2.3 Comportamiento MAB frente a cavitación–corrosión

En medios clorurados, SN o ASW, estudios recientes indican que el valor del pH condiciona el comportamiento de las fases presentes. En medio ácido, la disolución de las fases κ (Fe, Mn) y β favorece la sinergia corrosión–cavitación. En pH neutro, la corrosión selectiva de κ debilita los límites α/κ y facilita su desprendimiento. En condiciones alcalinas, la fase κ muestra menor actividad anódica y predomina el daño mecánico. La fase α es la más noble, aunque la ruptura local de su capa pasiva puede inducir actividad corrosiva. [242].

Las fases κ otorgan mayor resistencia inicial por su dureza y la formación de una capa de productos de corrosión protectora [16, 187], pero su estabilidad es transitoria [238]. Tras su colapso por cavitación, la matriz α queda expuesta al ataque localizado [22], agravándose la corrosión selectiva con inicio en los límites de fase α/κ y α/β , que concentran tensiones en aleaciones de moldeo sin tratamiento de homogeneización, favoreciendo el deterioro [189, 238, 241]. La precorrosión intensifica estos procesos al eliminar las capas protectoras y exponer las fases menos nobles, provocando un desprendimiento acelerado de

las fases κ y la fractura de las fases β , con la consiguiente formación de cavidades profundas [229].

En medios con sulfuros, se ha demostrado que el MAB sufre un incremento moderado en la pérdida de masa por cavitación-corrosión, atribuible a la formación de películas más porosas y menos protectoras. Aunque se observaron cambios electroquímicos, con aumentos de la cinética de corrosión, el daño siguió dominado por el componente mecánico, siendo relevantes mecanismos como la rotura/eliminación de fases κ de gran tamaño, y la eliminación de la fase β previamente debilitada [191, 232]. Así, aunque existe sinergismo, su componente electroquímico en el MAB es limitado, a diferencia del NAB, donde la interacción entre ambos mecanismos es más acusada.

En conjunto, el sinergismo cavitación–corrosión en el MAB se manifiesta como un proceso encadenado: la rotura de fases duras por cavitación permite la penetración del electrolito, y la falta de una capa protectora continua, especialmente en entornos clorurados, favorece la degradación de la fase α [239, 243]. Asimismo, está fuertemente condicionado por el medio: en ambientes marinos, el daño es moderado en las etapas iniciales, pero se intensifica cuando la cavitación compromete la estabilidad mecánica del material. En medios con sulfuros, aunque se documentó una mayor sinergia entre la corrosión y cavitación, la magnitud de este efecto sigue siendo contradictorio [30, 191, 232].

La Tabla 10 sintetiza comparativamente los mecanismos diferenciados que dominan en NAB y MAB según el medio, considerando tanto la respuesta electroquímica como la evolución microestructural bajo condiciones de cavitación-corrosión. Dadas las discrepancias sustanciales en la literatura sobre el comportamiento individual de las fases α , β y κ , se justifica la necesidad de estudios complementarios con enfoque multiparamétrico, especialmente sobre aleaciones fundidas y tratadas térmicamente, en electrolitos representativos de entornos reales [30, 191, 228, 244].

Tabla 10. Respuesta del NAB y MAB frente a cavitación-corrosión según el medio. Fuente: Propia a partir de bibliografía consultada

| Medio | Material | Tipo de daño dominante | Zonas críticas de nucleación | Fases afectadas (tipo de daño) | Comportamiento capa productos de corrosión | Notas clave del sinergismo |
|---|----------|---|---|---|---|---|
| ASW [Cl ⁻] | NAB | Mecánico con degradación localizada | Límites α/k | K _{II} –K _{III} (fatiga superficial y desprendimiento), α (erosión tras pérdida de fases κ) | Formación inicial de óxidos (Cu ₂ O, Al ₂ O ₃); capa parcialmente protectora → daño progresivo [81] | Inicio daño por concentración de tensiones entre α/k. La degradación progresiva fases κ (especialmente K _{II} y K _{III}) deja expuesta la matriz α → erosión acelerada al perder el soporte estructural de los precipitados [56]. |
| | MAB | Mecánico dominante, con colapso estructural | Límites de fase α/β y α/k | β (rotura frágil [228]), κ (fragmentación y pérdida), α (erosión secundaria) | Capa de óxidos poco compacta, discontinua y fácilmente eliminada por cavitación [16, 189] | Controversia sobre la fase más vulnerable al inicio del daño: Algunos → la fase β es la más susceptible al daño mecánico rotura frágil y formación de grietas [228]. Otros → fases κ, de gran tamaño y baja cohesión interfacial, se eliminan → forman cavidades → entrada electrolito [22]. Dependiente del pH, el efecto corrosivo en β y κ incrementa el daño drásticamente. |
| S [>50 ppm] + [Cl ⁻] | NAB | Sinergia cavitación-corrosión intensificada | Eutectoide α + K _{III} | K _{III} (corrosión preferente, comportamiento anódico), β (corrosión selectiva), α (erosión acelerada) | Formación de Cu ₂ S poco adherente y altamente poroso; la capa protectora se desestabiliza y no se regenera [190, 209] | En presencia de sulfuros (>50 ppm) → aumenta sinergismo: la fase K _{III} actúa como ánodo frente a la fase α y la fase β sufre corrosión selectiva, → más formación de picaduras. La matriz α, inicialmente inerte → vulnerable tras el colapso de las fases más reactivas [190]. |
| | MAB | Sinergia condicionada por degradación mecánico-previa | Interfases α/β y α/k con corrosión de la fase β | β (rotura temprana y corrosión localizada), κ (eliminación por descohesión), α (corrosión posterior una vez expuesta) | No se forma capa protectora continua; presencia de productos porosos como sulfuros de Mn y Fe mal cristalizados [214] | La fase β → corrosión selectiva desde etapas iniciales. La eliminación de la fase κ (tamaño ~13 μm) → penetración del electrolito. La fase α → electroquímicamente activa cuando se eliminan las fases β y κ [232]. |

3.2.2.4 Comportamiento del latón frente a cavitación-corrosión

El comportamiento del latón está fuertemente condicionado por su microestructura bifásica, α y β . Durante la cavitación, los límites de fase α/β actúan como zonas de concentración de tensiones, favoreciendo la implosión de burbujas y formación de grietas. La fase β , debido a su menor resistencia mecánica y mayor actividad electroquímica, es eliminada preferencialmente mediante procesos de descincificación [14, 245]. Los productos de corrosión formados son poco adherentes, con escasa capacidad protectora y protección superficial, condicionando un efecto sinérgico marcado entre cavitación y corrosión, con una propagación del daño desde la fase β hacia la fase α circundante [14, 197].

Autores aseguran que la presencia de inclusiones de Pb, (aleación CuZn39Pb3), puede incrementar la vulnerabilidad de la fase β frente al daño mecánico con su consecuente incremento de la corrosión selectiva en entornos marinos [197]. Estas inclusiones, no sólo inducen zonas catódicas, intensificando los pares galvánicos, sino que actúan como sitios preferenciales de colapso de burbujas, amplificando la acción mecánica localizada [199].

Estudios recientes también han abordado el comportamiento del latón en ambientes contaminados con sulfuros, donde se identifica una elevada susceptibilidad a corrosión selectiva de la fase β , intensificando el sinergismo citado [199].

3.3 Tabla Comparativa de Respuesta a Corrosión, Cavitación-Corrosión de los Materiales Objeto de Estudiado

En base a los parámetros generales de la respuesta a la corrosión y cavitación-corrosión documentados en la literatura científica, se presenta el análisis comparativo de los diversos materiales base cobre objeto de estudio (Tabla 11). La evaluación considera su comportamiento en diferentes medios de ensayo, así como su resistencia a la corrosión y cavitación-corrosión.

Tabla 11. Comportamiento de aleaciones base cobre frente a corrosión y cavitación. Fuente: Propia a partir de bibliografía consultada

| Material | Cloruros | Presencia de Sulfuros | CAV+CORR ASW | CAV+CORR ABW | Observaciones Técnicas |
|----------|-------------------------|-----------------------|--------------|--------------|--|
| CuAl | Moderada-Alta | Moderada | - | - | Comportamiento estable en medio neutro. corrosión localizada de β (con sulfuros). |
| CuAlFer | Aceptable | Moderada | Buena | - | Microestructura más homogénea. κ actúa como barrera temporal frente a cavitación. |
| NAB | Buena | Moderada | Bajo | Alto | Endurecimiento localizado en α . Desprendimiento progresivo de κ . Alta corrosión selectiva con sulfuros. |
| MAB | Moderada-Buena | Aceptable | Buena | Medio | β susceptible a rotura frágil. κ de gran tamaño se desprende fácilmente. Sinergismo dominado por componente mecánico. |
| Latón | Variable (función % Zn) | Moderada | Aceptable | Alto | Alta descincificación en β . Grietas en interfase α/β . Presencia de Pb agrava corrosión localizada. |
| CuNiFer | Muy buena | Moderada | - | - | Baja tendencia al deterioro superficial. |

Criterios para evaluación cualitativa:

Excelente: pérdida de masa $\leq 0.5 \text{ mg/cm}^2$; sinergismo $< 10\%$; resistencia mecánica y electroquímica alta.

Alta: daño localizado leve; buena estabilidad de fases; sinergismo $< 20\%$.

Buena: comportamiento estable bajo cavitación moderada; sinergismo moderado (20–30%).

Moderada: degradación de fases críticas (κ o β); pérdida de masa intermedia; sinergismo 30–45%.

Aceptable: presencia de daño localizado o por picadura; sinergismo hasta 60%.

Bajo/Alto sinergismo: se refiere a la proporción de daño total atribuible al efecto combinado de cavitación y corrosión respecto al daño mecánico o electroquímico por separado.

Según la literatura, el NAB y el CuNiFer muestran la mejor respuesta frente a CORR. No obstante, para CORR+CAV no se han reportado ensayos en CuNiFer, a pesar de su amplia utilización en la industria. En el caso del NAB, sí existen estudios en ambientes marinos, donde se ha confirmado su excelente comportamiento bajo estas condiciones. Los latones bifásicos evidencian el mayor efecto sinérgico bajo condiciones de CAV+CORR, lo que podría limitar su aplicación en entornos donde coexistan ambos fenómenos.

El siguiente capítulo presenta la metodología experimental empleada en este trabajo, para abordar los vacíos detectados y analizar, de forma controlada, la influencia del medio, la microestructura y las fases en el comportamiento frente a corrosión y cavitación-corrosión en los materiales seleccionados para el presente estudio.

CAPÍTULO 4. INSTRUMENTAL Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Introducción

En este capítulo se describen los materiales, equipos y metodología experimental empleados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Para evaluar el comportamiento de las aleaciones frente a cavitación, corrosión y su sinergia, se presentan los protocolos de trabajo aplicados en los distintos electrolitos seleccionados.

Se aborda la caracterización química y microestructural de las aleaciones, así como las técnicas analíticas utilizadas, basadas en metodologías contrastadas del estado del arte y ajustadas a los objetivos específicos del estudio. Estos procedimientos han sido modificados y optimizados, en función de los resultados obtenidos durante la investigación.

También se detallan los criterios de selección de materiales, electrolitos y métodos de preparación de muestras, probetas, esenciales para garantizar la validez y reproducibilidad de los ensayos. La Figura 27, recoge esquemáticamente el desarrollo experimental, indicando los elementos implicados y los objetivos específicos que se pretenden alcanzar. Este enfoque proporciona la base metodológica sobre la que se sustentan los análisis de los capítulos siguientes.

Los materiales utilizados en esta Tesis Doctoral, se presentan en la Tabla 12. En cada una de las etapas, se indica de forma justificada cuáles de los mismos han sido empleados.

Tabla 12. Composición química de las aleaciones empleadas (% wt) [35-39]

| | | Cu | Al | Ni | Fe | Mn | Zn | Pb | Sn |
|---|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | Cu | 99.9 | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | CuAl | 90 | 10 | - | - | - | - | - | - |
| 3 | CuAlFer | 84 | 10 | - | 6 | - | - | - | - |
| 4 | NAB | 79.80 | 9.3 | 4.57 | 4.92 | 1.23 | 0.045 | 0.006 | 0.006 |
| 5 | MAB | 70.9 | 7.1 | 2.06 | 4.59 | 12.63 | 2.35 | 0.013 | 0.006 |
| 6 | CB773S (L1) | 57.97 | 0.2 | 0.01 | 0.15 | - | ≈ 40 | 0.09 | 0.03 |
| 7 | CB771S (L2) | 62.32 | 0.6 | 0.07 | 0.1 | - | ≈ 37 | 0.19 | 0.04 |
| 8 | CuNiFer | 87.04 | - | 10.45 | 1.69 | 0.79 | - | 0.005 | - |

La Tabla 13 recoge, mediante análisis EDX, realizados durante este estudio, la caracterización elemental de las fases que definen la microestructura de CuAlFer, NAB, MAB y L2, así como el porcentaje en peso de los elementos presentes en cada una de ellas.

Tabla 13. Microanálisis de las diferentes fases presentes en el CuAlFer, NAB, MAB y L2 (% wt)

| CuAlFer | | | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|-------|-----------|
| Fase | Cu | Fe | Al | Ni | Mn |
| α | 84.1 | 3.8 | 9.2 | 1.8 | - |
| β | 80.1 | 17 | 12 | 0.8 | - |
| κ | 22.6 | 62.9 | 10.1 | 2.6 | 0.9 |
| NAB | | | | | |
| Fase | Cu | Fe | Al | Ni | Mn |
| α | 79.15 | 2.86 | 9.29 | 5.57 | 1.13 |
| β | 70.52 | 15.54 | 6.42 | 3.31 | 1.25 |
| κ _I (Fe ₃ Al) | 24.23 | 40.58 | 15.77 | 16.8 | 1.9 |
| κ _{II} | 42.20 | 28.91 | 14.01 | 12.6 | 1.8 |
| κ _{III} (NiAl) | 58.36 | 3.93 | 11.51 | 13.84 | 1.2 |
| κ _{IV} [27] | 13 ± 1 | 62 ± 4 | 20 ± 3 | 4 ± 1 | 1.5 ± 0.3 |
| MAB | | | | | |
| Fase | Cu | Fe | Al | Mn | Ni |
| α | 74.86 | 1.92 | 7.7 | 11.42 | 1.43 |
| β | 59.51 | 2.61 | 12.61 | 16.97 | 6.42 |
| κ | 9.79 | 57.72 | 7.52 | 21.94 | 1.66 |
| L2 | | | | | |
| | Cu | Zn | Al | | |
| α | 64.33 | 35.67 | | | |
| β | 58.39 | 40.55 | 1.07 | | |

Todos los sistemas metálicos multifásicos estudiados presentan una fase α, rica en Cu, y una fase β, rica en Al. En el caso particular del latón L2, bifásico, presenta una fase α (rica en Cu) y una fase β (rica en Zn).

Las fases κ (Fe₃Al) del CuAlFer, muestran configuraciones globulares y de rosetas. En el NAB, se pueden diferenciar cuatro fases κ: Las fases κ_I y κ_{II} precipitan en la fase α o en el límite de fase entre α/β. La fase κ_I (Fe₃Al) tiene forma de roseta o de trébol mientras que, la fase κ_{II}, de roseta dendrítica. La fase κ_{IV} (Fe 62% aprox.) es de tamaño variable y fino, distribuido en la matriz de fase α [27]. En la matriz β se encuentra la fase κ_{III} (NiAl), una estructura eutectoide laminar alargada y fina.

El MAB consta de fases κ_1 y κ_{II} (FeMn) significativamente más grandes ($\approx 25 \mu\text{m}$ respecto a las de CuAlFer y NAB). Las fases α y β también tienen una mayor área superficial y están más delimitadas y de fácil identificación.

En la Figura 24 se muestran las aleaciones L2, CuAlFer, CuAl y NAB tomadas mediante MO, permitiendo la mejor comparativa microestructural tras la preparación metalográfica que se indica en el apartado 4.2.1.

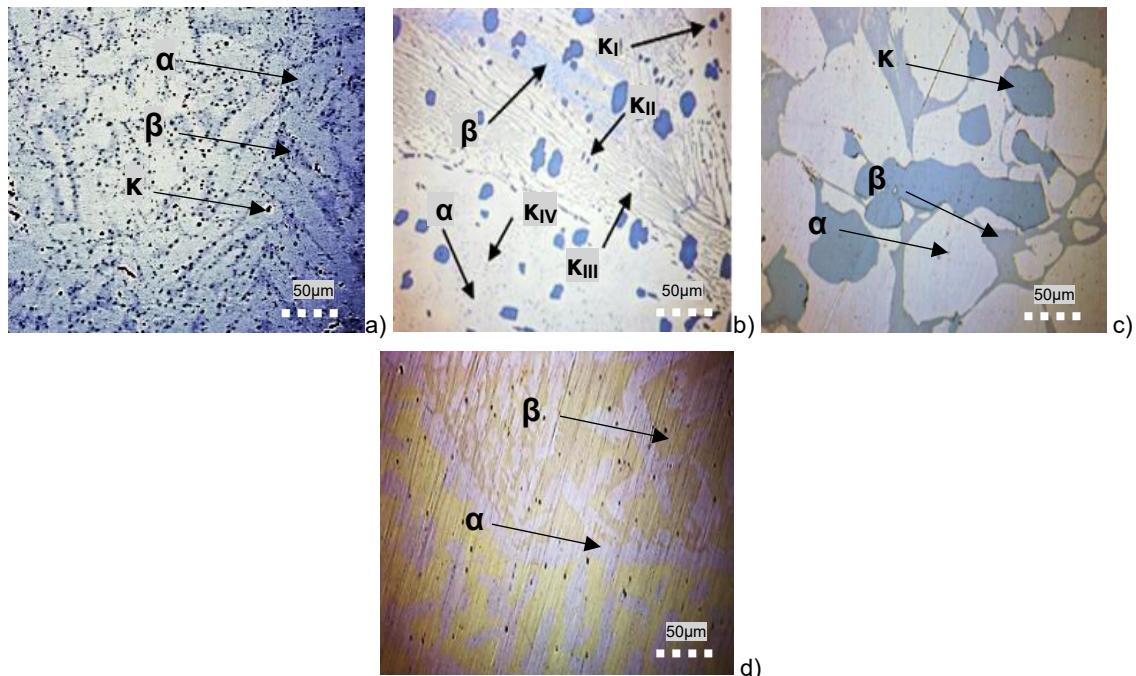


Figura 24. Microestructuras tras pulido con agua del grifo (x 200). a) CuAlFer, c) NAB segunda etapa de investigación. Fuente propia.

En la Figura 25, se muestra el latón cortado proveniente de brutos de coladas en forma de lingotes, el Cu electrolítico y el MAB suministrados en forma de probetas cortadas, y en la Figura 26, el NAB, el CuAlFer, el CuAl provenientes de brutos de coladas, en forma de tocho. Fueron cortados posteriormente para conseguir el tamaño final de las probetas, según el ensayo particular a realizar. El CuNiFer se adquirió en forma de tubo. Las aleaciones y sus composiciones químicas fueron facilitadas por las empresas colaboradoras indicadas en el apartado **1.1 Introducción**.

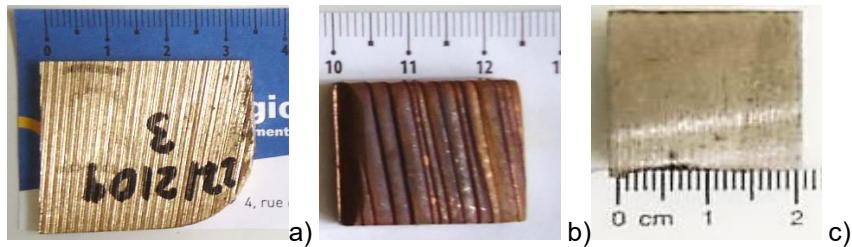


Figura 25. a) Probeta Latón CB773S igual en corte al Latón CB771S. b) Probeta Cu electrolítico
c) Probeta MAB. Fuente: Propia



Figura 26. Tocho de NAB similar a tocho de CuAlFer y CuAl. Fuente: Propia

La dureza de algunos materiales fue medida empleando un microdurómetro Vickers a 500 g de carga durante 10 s (Tabla 14).

Tabla 14. Dureza Vickers de las aleaciones base cobre estudiadas

| Material | Dureza HV |
|------------------|------------------|
| Cu electrolítico | 55 [117] |
| CuAl | 80-120 [117] |
| CuAlFer | 142.5 ± 1.9 |
| NAB | 139.5 ± 8.2 |
| MAB | 150.2 ± 10.9 |
| CB773S | 100 ± 6.1 |
| CB771S | 90.2 ± 8 |
| CuNiFer | 120-160 [117] |

Para el análisis de resultados, se llevó a cabo una evaluación visual exhaustiva de todas las probetas correspondientes a los ensayos realizados en el marco de esta Tesis Doctoral. En todos los casos antes y, después de cada ensayo, se efectuó una inspección macroscópica, utilizando lupa estereoscópica (LE), complementada con el análisis microestructural mediante microscopía óptica (MO), en muchas ocasiones, suficiente para el análisis microestructural. Sin embargo, tras finalizar el ensayo, la detección de productos de corrosión y detalles de la erosión, derivada del efecto de la cavitación, necesita técnicas de caracterización complementarias empleando equipos de alta precisión (SEM o

FE-SEM); por ello, se recurrió a diversas universidades con diferentes equipos, indicados en la Tabla 15 mediante siglas, con el objetivo de aportar trazabilidad y mayor precisión técnica en la interpretación de los resultados, donde, en cada ensayo, se indicarán los empleados.

Tabla 15. Equipos de microscopía empleados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral

| Microscopía | Marca y Modelo | Universidad / Centro de Investigación |
|--------------------|-----------------------|--|
| LE | Leica EZ4W | Universidad de Cantabria (UC) |
| MO | Leica DM 4000-U | Universidad de Cantabria (UC) |
| SEM | Zeiss EVO MA 15 | Universidad de Cantabria (UC) |
| SEM | JEOL JSM 6360-LV | Universidad de Zaragoza (UZ) |
| SEM | JEOL JSM 820 | Universidad Complutense de Madrid (UCM) |
| SEM | JOEL JSM-6460LV | Universidad de Burgos (UBU) |
| FE-SEM | Zeiss Gemini SEM 560 | Universidad de Burgos (UBU) |
| FE-SEM | JEOL JXA-8230 | Universidad de Barcelona (UB) |

En cada uno de los apartados dedicados a los distintos ensayos experimentales, solo se detallarán los aspectos más relevantes, dado que las etapas comunes de inspección visual y análisis microestructural han sido aplicadas sistemáticamente. La Figura 27, que se presenta a continuación, recoge de manera esquemática las diferentes etapas, definidas como diferentes ensayos, llevadas a cabo para el desarrollo de esta Tesis Doctoral indicando el tiempo de duración, los materiales y electrolitos empleados.

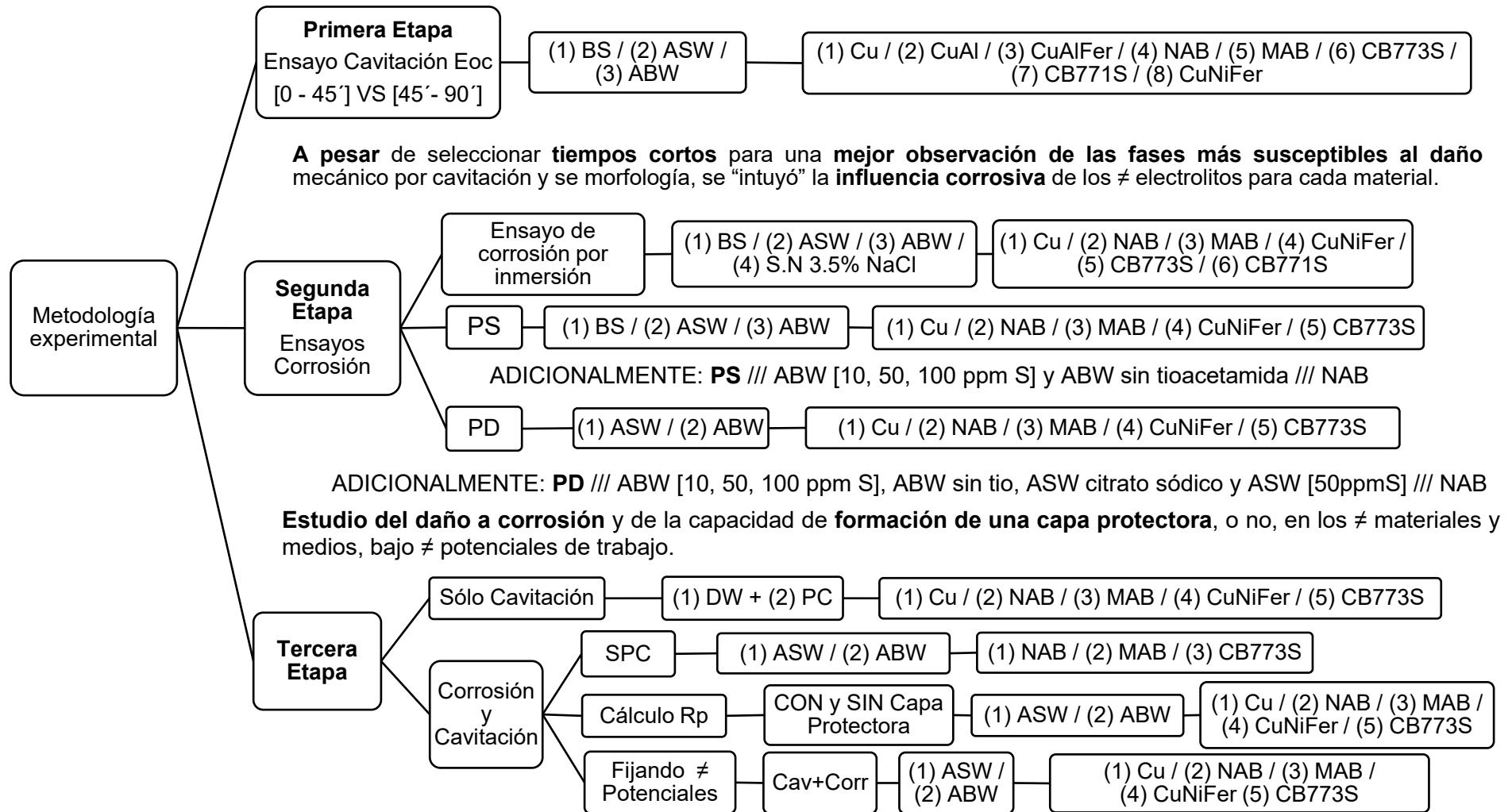


Figura 27. Esquema detallado de los ensayos realizados para el desarrollo de esta Tesis Doctoral y objetivos principales.

4.2 Ensayo de Cavitación Sin Control de Potencial (Eoc)

Este ensayo, correspondiente a la primera etapa del esquema mostrado en la Figura 27, tiene como objetivo evaluar la respuesta mecánica del material frente a la cavitación y la corrosión en condiciones de potencial de circuito abierto. Dado que la hélice actúa como elemento móvil para la propulsión naval, se llevó a cabo un análisis preliminar centrado en la disposición de la probeta dentro del electrolito, buscando una configuración lo más próxima posible a las condiciones reales de servicio.

Cómo se observa en la Figura 28 a) y b), la orientación de la probeta, vertical u horizontal respecto al flujo y su apoyo total sobre la superficie del vaso (Figura 28c)) influyeron directamente en el tipo de daño registrado, al modificar el ángulo de incidencia y limitar la movilidad de las burbujas en el flujo del fluido. Asimismo, la geometría de la probeta, diseñada para simular el perfil de una pala de hélice, permitió analizar el efecto del ángulo de incidencia sobre el comportamiento frente a la cavitación.

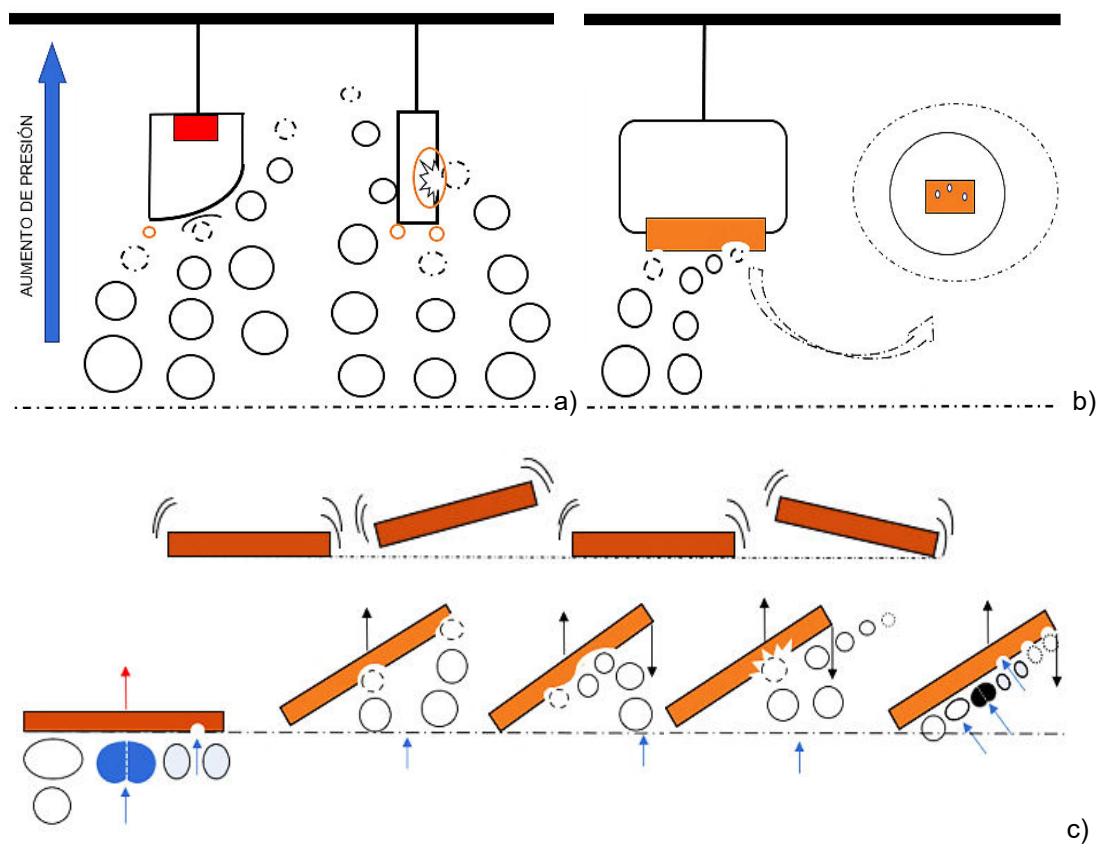


Figura 28. a) Probeta colgada verticalmente respecto a la dirección del flujo b) Probeta encapsulada colgada horizontalmente respecto a la dirección del flujo. c) Probeta apoyada sobre la superficie del vaso de precipitado.

4.2.1 Materiales empleados, geometría y acabado superficial

Para la realización de este ensayo se seleccionaron los ocho materiales que aparecen en la Tabla 12. El Cu por ser el elemento base de todas las aleaciones, los latones con diferente contenido en Pb, atendiendo a cuestiones medioambientales. CuAl como aleación base de los broncees estudiados. El CuAlFer y NAB para estudiar la diferencia del contenido en Ni. El MAB por ser uno de los broncees más empleados en la fabricación de diferentes componentes hidráulicos y, además, el CuNiFer para evaluar el efecto en este fenómeno en una aleación sin Al y microestructura monofásica [6].

El objetivo es reproducir el comportamiento de los materiales en condiciones próximas a las reales, aunque hay que matizar que la comparación directa no es exacta, debido a factores de escala, puesto que las tasas de erosión siguen leyes de potencia, dependientes del tamaño de la hélice y la velocidad del flujo, se consideran las diferentes cuestiones [92]:

Durante el giro de la hélice, se generan variaciones de presión formando las burbujas en las zonas de depresión, especialmente en los bordes de ataque, que colapsan al aumentar la presión, principalmente en los vértices y en la parte posterior de la pala. La Figura 29 justifica la elección de la “variable pala”, al mostrar que las burbujas se desplazan paralelamente a lo largo de la curvatura de su superficie, desde el vértice hacia el borde de salida.



Figura 29. Simulación del flujo de la hélice naval en dos instantes de tiempo tras el giro [246].

En la Figura 30 a), se muestra la hélice de un barco como ejemplo, con geometrías curvas para obtener el mayor rendimiento de flujo. Tomando como ejemplo la pala de la hélice de la Figura 30 b), se analiza su similitud con respecto a la probeta diseñada para el ensayo, Figura 30 c). La Figura 30 b), identifica el movimiento de la hélice y en amarillo las burbujas en el fluido sobre la pala. En la Figura 30 c), se simulan las condiciones de ensayo análogas al caso real.



Figura 30. a) Hélice de un carguero. b) Pala de la hélice. c) Probeta 16 x 23 x 3 mm para ensayo de cavitación. Fuente: Propia

Diseño del ángulo: En las probetas cuadradas de dimensiones próximas a 30 x 30 mm del CuNiFer, MAB, Cu y latones CB771S y CB773S, se mecanizó el ángulo de 45º en una de las esquinas. De los cupones de NAB, CuAl y CuAlFer se perfiló el ángulo propio tras su corte. Para realizar el corte inicial y conseguir el diseño del ángulo, se empleó una esmeriladora doble con eje flexible, modelo PARKSIDE de 120 W, que permite trabajar con piezas pequeñas, optimizando el material. Las probetas cuadradas se cortaron a la mitad, en el caso del latón y de las probetas de Cu electrolítico en diagonal, siempre para facilitar su mecanizado en la obtención del ángulo. De este modo, el trabajo de desbaste es menor, se ahorra tiempo y se evitan sobrecalentamientos en la pieza. La Figura 31, muestra el antes y el después del proceso de mecanizado y, preparación superficial de estas probetas.

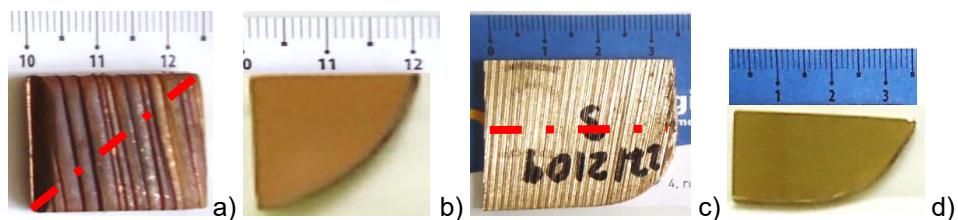


Figura 31. a) Cu ANTES b) Cu DESPUÉS c) Latón ANTES d) Latón DESPUÉS. Fuente: Propia

Estudios previos han demostrado que el acabado superficial influye en la respuesta físico-química de los materiales frente a cavitación y corrosión [132,194,195]. Para la preparación de las probetas utilizadas en el ensayo de cavitación Eoc, se empleó la pulidora Struers Dap-7 (Figura 32), siguiendo el siguiente protocolo: desbaste hasta 1200 # SiC; pulido con paño Chemomet y suspensión de alúmina de 1 µm; y, finalmente, pulido con paño Verdutex y spray de polvo de diamante desde 6 µm hasta 0.25 µm. Este procedimiento en todos los casos, salvo para las probetas de Cu, permitió revelar la microestructura de los materiales sin emplear ataque químico [247].



Figura 32. Pulidora manual Struers Dap-7. Se observan los discos utilizados, la pasta de alúmina y el spray de diamante. Fuente: Propia

Se emplearon dos tipos de pulimento debido a la naturaleza blanda del material. La pasta de alúmina ($1 \mu\text{m}$) elimina eficazmente las marcas dejadas por el desbaste, pero deja microarañazos que pueden interferir en los ensayos. Por ello, se utilizó posteriormente polvo de diamante (de 6 a $0.25 \mu\text{m}$), que actúa más lentamente, pero de forma homogénea, ofreciendo un mejor acabado especular. Siguiendo criterios industriales, (Navalips [37] emplea acabados de $0.2 \mu\text{m}$), las probetas fueron preparadas hasta alcanzar una rugosidad final de $0.25 \mu\text{m}$. La Figura 33 muestra algunas de las superficies obtenidas para el ensayo de cavitación Eoc.

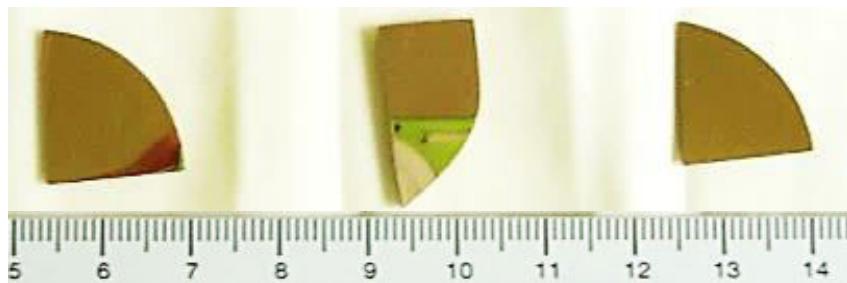


Figura 33. Probetas empleadas para el ensayo en la cara A. Fuente: Propia

4.2.2 Electrolitos seleccionados

Para analizar el comportamiento de estos materiales en ambientes marinos y condiciones de servicio particulares, se seleccionaron como electrolitos: agua de mar simulada (ASW), para reproducir la composición química real del agua de mar, y agua salubre simulada (ABW), para considerar la contaminación por

azufre frente a los datos limitados en la literatura científica. Ambas soluciones se prepararon siguiendo la normativa alemana, DIN 50905-4, Anhang A.2. y A.1. DEUTSCHE NORM. März 2018, con las sales indicadas en la Tabla 16 respectivamente [248]*.

Tabla 16. Sales empleadas en los electrolitos, ASW y ABW [248]

| Sales | ASW | ABW |
|--|------------|------------|
| 28g NaCl | A | C |
| 5g MgCl ₂ · 6 H ₂ O | A | C |
| 2,4 g CaCl ₂ · 6 H ₂ O | A | C |
| 7 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O | B | D |
| 0,20 g NaHCO ₃ | B | - |

* ASW. Las sales (A) se disuelven en 885 ml de agua desionizada y las sales (B) en 100 ml. La solución B se vierte sobre A lentamente. Se ajustan los valores de pH a 7-8 (hidróxido sódico),

* ABW. Las sales (C) se disuelven en 885 ml de agua desionizada, la sal (D) en 100 ml de agua desionizada. La solución D se vierte en la solución C lentamente. La solución se filtra tras un día de reposo y se añaden 1 g de citrato de sodio, C₆H₅Na₃O₇ · 2H₂O, y 0,5 g de tioacetamida, CH₃CSNH₂. Después, se completa hasta 5 L con agua desionizada, y ajuste del pH a 7,5 ± 0,2 (solución de hidróxido sódico). La tioacetamida es añadida al inicio del ensayo (evitar que el electrolito se deteriore con el tiempo).

Asimismo, se seleccionó el agua de la Bahía de Santander (BS), Tabla 17, con el objetivo de comprobar si la respuesta era diferente respecto al ASW.

Tabla 17. Propiedades físicoquímicas y composición química de BS [249]

| | |
|----------------------|--|
| Densidad | 1,025 g/ml |
| Turbidez | ≤ 1 U.N.F. |
| pH | 8,19-8,22 |
| Conductividad | 18-22 mS/cm |
| Acidez | 0,06-0,18 mEq/L |
| Alcalinidad | 2,36-2,72 mEq/L |
| Dureza | 6,4-6,8 g CaCO ₃ /L |
| Amonio | 0-50 µg N-NH ₄ ⁺ /L |
| Calcio | 320-680 mg Ca/L |
| Nitritos | 0-25 µg N-NO ₂ ⁻ /L |
| Nitratos | 100-125 mg N-NO ₃ ⁻ /L |
| Sulfatos | 720-900 mg S- SO ₄ ⁻² /L |
| Fosfatos | 0-23 g P-PO ₄ ⁻³ /L |
| Cloruros | 17,6-19,2 g Cl ⁻ /L |

4.2.3 Equipo, disposición de las muestras y tiempo de ensayo

Para los ensayos de cavitación, se utilizó el baño de ultrasonidos Emerson Branson 2800 (US), que opera a 100 W y 40 kHz, (Figura 34). Este dispositivo, equipado con dos transductores ultrasónicos, genera cavitación, dependiendo de la distancia entre el fluido y el inductor.

Su empleo se justifica, ya que, al aplicar energía ultrasónica a un líquido, las variaciones de presión generadas por las ondas sonoras pueden crear regiones de baja presión. Si la intensidad del ultrasonido es lo suficientemente alta, estas regiones pueden caer por debajo de la presión de vapor del líquido, desencadenando en la formación de cavidades de vapor, análogas a las del ambiente de trabajo real. La diferencia reside en que la energía ultrasónica es la que crea las condiciones para el crecimiento de las burbujas, en lugar de la velocidad del flujo, respecto a otros ensayos.



Figura 34. Baño de Ultrasonidos Emerson Branson 2800. Fuente: Propia

Las probetas se colocaron verticalmente en el vaso de precipitado, con la cara pulida hacia el mismo lado y equidistantes, para evitar interferencias en el flujo del fluido. Se situaron aproximadamente a 3 mm del fondo, garantizando condiciones uniformes durante el ensayo. Se fijaron en alambres de acero galvanizado de 0.4 mm de diámetro (Figura 35), lo que minimiza su movimiento, y asegura que permanezcan estables frente a las vibraciones generadas por el baño de ultrasonidos. Esta fijación es crucial, ya que la flotabilidad de las probetas podría alterar los resultados, distorsionando el comportamiento de las burbujas y, por ende, la respuesta del material en condiciones de servicio.

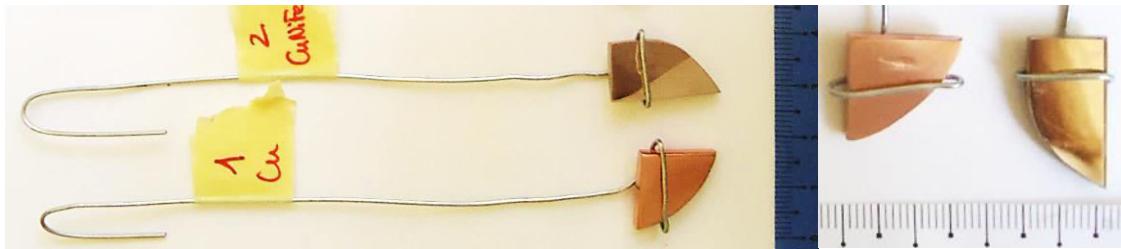


Figura 35. Probetas de Cu y CuNiFer sujetadas con las varillas (izq. a dcha.). Fuente: Propia

La disposición de las probetas en un vaso de precipitado y en el baño US se ilustra en la Figura 36 a). La Figura 36 b), presenta una vista frontal del ensayo destacando la distancia entre las probetas y el fondo del vaso de precipitado.

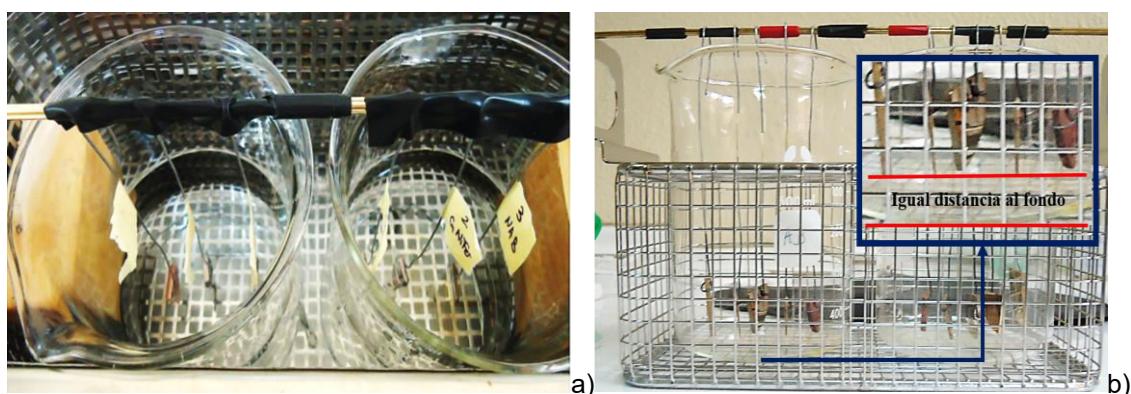


Figura 36. a) Colocación vertical de probetas en US. b) Vista frontal del ensayo de cavitación.

Fuente: Propia.

La Figura 37, ofrece una vista esquemática del montaje en vista frontal y de perfil: el equipo se llena con agua del grifo (1), y las probetas (2) se introducen colgadas a unos 3 mm del fondo de forma vertical en vasos de precipitado con 350 mL del medio de ensayo seleccionado (3). Se cambió de posición las probetas con los vasos de precipitado (de derecha a izquierda o viceversa), dentro del baño de ultrasonidos, para evaluar posibles fallos en la frecuencia de los transductores.

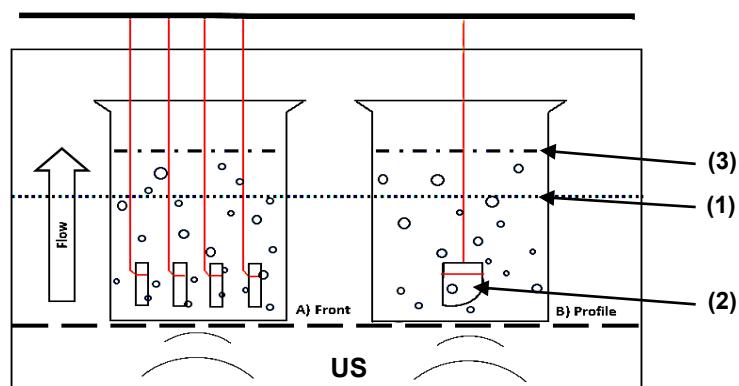


Figura 37. Esquema posición de las probetas verticalmente en US (vista frontal). Fuente: Propia.

La literatura emplea la normativa ASTM G32-10 "Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus" [250], para la realización de los ensayos de cavitación, sin embargo, para la realización de esta Tesis Doctoral se siguieron otros protocolos de trabajo como se indican y justifican en la Tabla 18.

Tabla 18. Protocolo ensayo de cavitación Normativa ASTM G32-10 [250] vs Tesis Doctoral.

Fuente: Propia

| Ensayo de cavitación | | | |
|---------------------------|--|--|---|
| Variable | Normativa ASTM G32-10 | Metodología aplicada | Justificación |
| Equipo y potencia | 20 ± 0.5 kHz // 250 - 1000 W // 50 o 25 µm "peak-to-peak" | Menor potencia U.S Emerson Branson 2800: 40 kHz /100 W | - Mejor control para evitar daño excesivo (homogeneización) a tiempos cortos - Permitir comparación más equilibrada entre materiales - Mejor análisis t incubación |
| Colocación de probetas | - Horizontal - 0.5 mm bajo bocina vibratoria | - Vertical - 3 mm del fondo - Equidistantes - Fijas alambre | - Libertad del flujo de fluido - Mejor simulación condiciones reales de servicio - Consideración ángulo de pala - Estudio ángulo de impacto de la burbuja. |
| Geometría de probetas | Superficie plana. No considera ángulos en geometría | Diseño con ángulo similar al de pala | - Simulación próxima geometría de hélices navales - Influencia geometría vs incidencia de burbujas |
| Control de temperatura | Máx.erosión 50°C A 25°C, la erosión incrementa por cada °C, en 1-2% | - 2 intervalos cortos - T constante 30 °C aprox. | - Minimizar variaciones por temperatura - Control más preciso del proceso |
| Intervalos de medición | - Cada 15 min. hasta 1-2h. - Cada 30 min. hasta 4-8 h. | - 2 intervalos de 45 min cada uno (hasta 90 minutos) | - Reducir manipulación de probetas y provocar daños - Análisis inclusión de burbujas - Evitar saturación de daño - Interacción "más controlado" con el electrolito - Mejor control de temperatura |
| Parámetros de comparación | Comparación de tiempos para el mismo MDE = profundidad de daño (µm), para los diferentes tiempos | Diferenciación en la tipología de daño | - La norma asume tipología de daño igual. Enfoque estudio del mecanismo del daño inicial en función de forma y propiedades mecánicas del material. - Puntos de implosión y formas de rotura en función de la microestructura del material. |

Tabla 18. Protocolo ensayo de cavitación Normativa ASTM G32-10 [250] vs Tesis Doctoral (bis). Fuente: Propia

| | | | |
|--|---|--|--|
| Variabilidad ensayo en periodo de incubación | - 14-20% mismo laboratorio. - 30% entre laboratorios | No seguimiento norma | - Nueva metodología busca reducir variabilidad. - Mayor variabilidad al comparar materiales tan diferentes. |
| Potencial de Trabajo | No consta | No se fijó un potencial de trabajo constante | Evaluar la respuesta del material en condiciones de inmersión, sin la presencia de corriente parásitas. |

4.2.4 Metodología de evaluación de daños

La Tabla 19, resume y justifica la no aplicación de la norma ASTM G119-09 [151] para el estudio del daño superficial debido a la casuística del mismo. A modo de ejemplo se presenta la superficie del MAB tras 45 minutos de cavitación en ABW, en la Figura 38 a), en donde se identifican: Picadura profunda de diámetro Φ_1 (μm) y los halos de coloración formados de diámetro Φ_2 (μm). En la Figura 38 b), el mallado superficial para el cálculo del %Z.A que se ha determinado, asignando el valor 1 a las áreas con daño y 0 a los cuadrantes sin daño, siguiendo la metodología descrita en [241]. El procedimiento de evaluación del daño se definió a partir de un criterio propio, diseñado expresamente para el desarrollo de esta investigación.

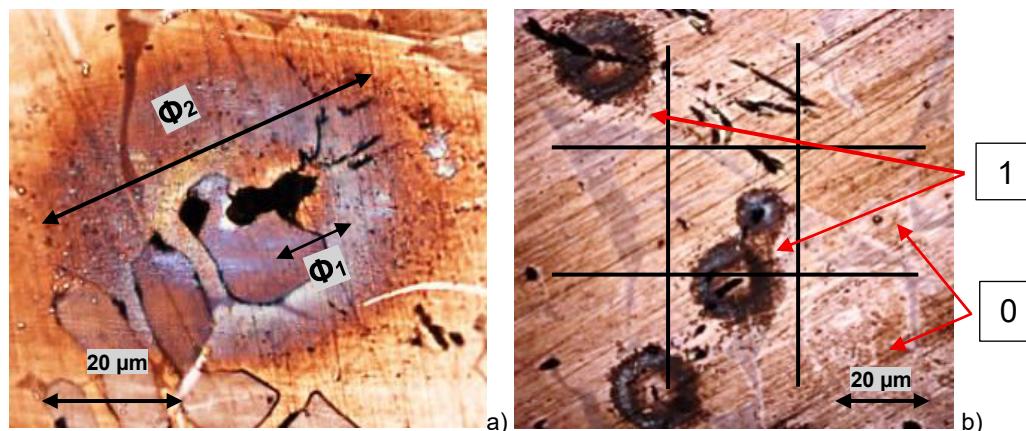


Figura 38. a) Identificación de Φ_1 y Φ_2 en el MAB cav 45' en ABW b) Mallado superficial de 0 (sin daño) y 1 (con daño). Fuente: Propia.

Tabla 19. Protocolo ensayo de cavitación Normativa ASTM G119-09 [251] vs Tesis Doctoral.

Fuente: Propia

| Ensayo de cavitación | | | |
|---|--|--|---|
| Aspecto | Normativa ASTMG119-09 | Procedimiento Realizado | Justificación |
| Medición daño por corrosión VS daño erosión por cavitación Conversión MDE (<i>Mean Depth of Erosion</i>) | <ul style="list-style-type: none"> - Pérdida de masa vs tiempo. - Empleo de DW como electrolito para cuantificar aisladamente el daño mecánico | <ul style="list-style-type: none"> - Aplicación de PC y DW en cavitación - Inspección visual - En malla de 40x40 a un aumento de 500x análisis binario (0 sin daño /1 con daño) - Medición de picadura (Φ_1) y halos (Φ_2) - %ZA Zona Afectada - Profundidad de daño -No pérdida de peso. | <ul style="list-style-type: none"> - Análisis más completo del daño. - Debido a que el objetivo es estudiar las “fosas de incubación”. Baja reproducibilidad en variaciones de peso pequeñas a pesar de usar la balanza Ohaus Pioneer modelo PX323M (0.0001 g de precisión). Se descartó su uso. - En DW, el efecto corrosivo no se puede considerar cero. - Mayor precisión en el análisis inicial de daño. - Mejor caracterización daño - Consideración patrones y formas de deterioro. |
| Cuantificación | <ul style="list-style-type: none"> - Curva de erosión acumulada | <ul style="list-style-type: none"> -Inspección visual -Análisis secciones transversales -Microscopía óptica y estereoscópica. SEM y FE-SEM | <ul style="list-style-type: none"> -Análisis tipología de daño. -Mayor precisión en el estudio de etapas iniciales. -Caracterización cualitativa y cuantitativa. -Al considerar el efecto corrosivo del agua destilada como 0. Poca unanimidad en los resultados obtenidos por la literatura. |
| Reproducibilidad | <ul style="list-style-type: none"> - Basada en pérdida de masa | <ul style="list-style-type: none"> - Basada en observación directa - Mediciones macro y microscópicas. - Sistema de cuantificación binario (0/1). | <ul style="list-style-type: none"> - Requiere cambios medibles en peso, y análisis de los puntos propensos al inicio y evolución del daño. - Mayor precisión en el estudio de daños pequeños. - Mejor reproducibilidad en la etapa inicial. - Evita limitaciones de precisión en peso. |

4.2.5 Equipos empleados para el estudio macro y microestructural

En este apartado, como se indicó al comienzo, además del MO y LE, para el estudio detallado se utilizaron los SEM de la UC, UZ y UCM, indicados en la

Tabla 15. Se aplicó la técnica EDX para identificar la composición química de las fases de la microestructura.

A pesar de los tiempos de exposición cortos (90 min.) en los ensayos de cavitación Eoc, se evidenció que la corrosión afecta significativamente la respuesta mecánica del material. En este contexto, y dentro de la segunda etapa del esquema mostrado en la Figura 27, se realizaron tres procedimientos para evaluar la respuesta a la corrosión de los materiales indicados, según los electrolitos definidos en su apartado correspondiente.

4.3 Ensayo de corrosión por inmersión (gravimetría)

Esta técnica evalúa la resistencia a la corrosión mediante la pérdida de masa tras la exposición al medio, correspondiente al primero de los ensayos del segundo apartado. Tras este punto y en adelante, se excluyeron materiales de la primera etapa de estudio debido a la similitud de los resultados obtenidos y su menor aplicación industrial. En particular, se observó una respuesta similar en el ensayo de cavitación Eoc entre el NAB y el CuAlFer, cuya composición química es comparable, lo que llevó a descartar este último. Asimismo, el CuAl fue excluido por su menor relevancia en las aplicaciones industriales consideradas (hélices y rodetes de bomba principalmente).

4.3.1 Materiales empleados, geometría y acabado superficial

Los materiales seleccionados de la Tabla 12 fueron; el Cu (1), los broncees comúnmente utilizados en la industria naval, NAB (2) y MAB (3). Se consideraron los latones CB773S-L1 (4) y CB771S-L2 (5), para comparar la posible influencia del Pb en la respuesta a corrosión y se incluyó el CuNiFer (6).

La geometría en este ensayo se limitó a la optimización del material y al estado de recepción de éstos. Al igual que en los ensayos de cavitación, el acabado superficial influye significativamente en la respuesta frente a la corrosión (Tabla 7). El procedimiento de preparación mecánica de ambas caras de las probetas fue el mismo que el realizado en el ensayo de cavitación Eoc.

4.3.2 Electrolitos empleados

Se emplearon como electrolitos BS, ASW y ABW. En este ensayo se utilizó además una solución normalizada al 3.5% de NaCl (S.N) en agua destilada. La elección de este electrolito se justifica por la continuidad de estudios previos, en los que no se encontraron diferencias significativas con el electrolito al 5% de NaCl [252].

4.3.3 Disposición de muestras y mediciones

Las muestras se introdujeron apoyando completamente una de sus caras en el vaso de precipitado, con 100 mL de solución, (Figura 39 a)), posibilitando la comparativa entre los distintos materiales y los cuatro electrolitos. La Tabla 20 indica y justifica los protocolos de trabajo realizados en esta Tesis Doctoral, contrarios a la norma **ASTM G-31 "Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals"** [253].

Para la medición de pérdida de peso, se utilizó la balanza digital de precisión de 0.001 g, modelo GIBERTINI CENT-2/2000 CAL PT, (Figura 39 b)). Se tomó la precaución de realizar correctamente el taraje de la balanza de precisión, limpiar adecuadamente las probetas y asegurarse de estar secas antes de cada pesada. Tras finalizar los ensayos, se utilizó el SEM de la UZ.

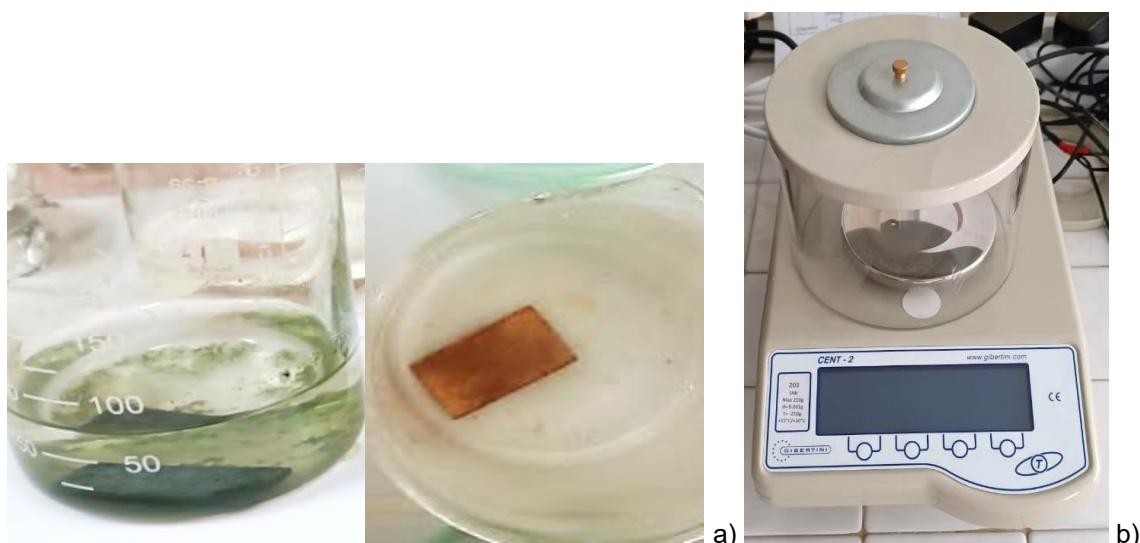


Figura 39. a) Probetas de S1 en ABW y ASW ensayadas en inmersión. b) Balanza de precisión 0.001 g. Fuente: Propia.

Tabla 20. Comparación ensayo de corrosión por inmersión ASTM G-31 [253] vs Tesis Doctoral.

Fuente: Propia

| Ensayo de corrosión por inmersión | | | |
|---------------------------------------|---|--|--|
| Aspecto | Normativa ASTM G-31 | Procedimiento Realizado | Justificación |
| Control mediciones | No especificado | <ul style="list-style-type: none"> - Promedio 3 pesadas - Descarte mediciones con gran desviación - Uso balanza digital de precisión 0.001 g | <ul style="list-style-type: none"> - Asegurar precisión en las mediciones - Control calidad de datos - Eliminación de errores de medición |
| Duración ensayo | 28 días | <ul style="list-style-type: none"> - 7 meses aprox. | <ul style="list-style-type: none"> - Materiales con baja tendencia a corroerse [6, 30, 31]. - Evaluar la capacidad de la capa protectora - Observación de efectos a largo plazo |
| Frecuencia mediciones de las probetas | Cada 7 días | <ul style="list-style-type: none"> - Primeros 3.5 meses: cada 7 días - >3,5 meses: cada 31 días | <ul style="list-style-type: none"> - Evaluar la influencia de la frecuencia de limpieza en la formación de la capa protectora - Comparar efectos entre limpieza semanal / mensual - Visualizar cambio de coloración [63]. |
| Posición de probetas | Vertical u horizontal en inmersión total, con distancia del fondo | <p>Simular corrosión por resquicio: Apoyada por completo una cara en el vaso de precipitado</p> | <ul style="list-style-type: none"> - Simulación de condiciones de estancamiento - Reproducción situaciones reales en dique seco - Análisis de los efectos en condiciones de servicio [54, 66, 75] |
| Limpieza de las probetas | No especifica procedimiento manual detallado | <ul style="list-style-type: none"> - Limpieza con agua y jabón pH neutro - Frotado suave con estropajo de nylon - Aclarado con agua destilada - Secado con secador | <ul style="list-style-type: none"> - Eliminación de productos de corrosión sin dañar la superficie - Preservación de la superficie no afectada |
| Condiciones de ensayo | Control básico | <p>Control estricto:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Evaporación fluido - Incidencia de la luz - Temperatura - Posición constante de cara anaeróbica | <ul style="list-style-type: none"> - Mantener condiciones constantes para una comparativa real - Asegurar reproducibilidad del experimento - Tendencias precisas |

4.4 Ensayos de Corrosión Potenciodinámicos (PD)

Los ensayos de corrosión PD permiten evaluar el comportamiento electroquímico del material objeto de estudio, y la agresividad del electrolito sobre el mismo, denominado, para el caso, electrodo de trabajo, WE, al que se aplica un incremento progresivo del potencial. Para este procedimiento experimental, no se ha inducido previamente la formación de la capa protectora en los materiales estudiados.

4.4.1 Materiales empleados y acabado superficial

En este grupo de ensayos, se seleccionaron los materiales en función de su relevancia industrial, escasez de estudios previos, impacto medioambiental y los resultados obtenidos preliminares, tanto de corrosión por inmersión y cavitación Eoc. Fueron seleccionados cinco sistemas metálicos; el Cu (1), el NAB (2), MAB (3), L1-3S (4), considerado un “ecolatón”, con aparente mejor comportamiento frente a cavitación Eoc y, finalmente, CuNiFer (5), aún poco estudiado.

Se mecanizaron las probetas con unas dimensiones de 5 x 20 x 4 mm para optimizar el material. En base a estudios previos, se decidió un acabado superficial de hasta 800 # SiC [27, 254, 255].

4.4.2 Electrolitos seleccionados

Se seleccionaron los electrolitos ASW y ABW. Se elimina BS, para garantizar la reproducibilidad al evaluar el comportamiento a corrosión sin variables no controladas (microorganismos, impurezas...).

Comentar que, en estudios previos [187,191], generalmente se evalúa el efecto del azufre mediante soluciones normalizadas al 3.5% de NaCl o ASW, y con diferentes concentraciones (10, 50 y 100 ppm) añadiendo Na₂S. Para los presentes ensayos, dedicados al NAB, se sustituyó el compuesto CH₃CSNH₂ del ABW, por Na₂S, en las concentraciones descritas anteriormente, para tratar de determinar si hay similitudes entre los resultados de corrosión PD. Se parametrizaron las diferencias entre las soluciones ASW y ABW, teniendo en cuenta la formulación de cada uno de ellos: Tioacetamida (CH₃CSNH₂) y citrato

de sodio ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$). La Tabla 21 presenta las diferentes disoluciones empleadas con los diferentes materiales.

Tabla 21. Soluciones empleadas en los ensayos PD, indicando su pH y los materiales seleccionados. Fuente: Propia

| Electrolito | Descripción | pH | Material |
|---------------|---|-----|----------|
| ASW | DIN 50905-4, Anhang A.1. DEUTSCHE NORM. 2018 | 7.1 | TODOS |
| ABW | DIN 50905-4, Anhang A.2. DEUTSCHE NORM. 2018 | 7.7 | TODOS |
| ABW_No_Tio | ABW, sin tioacetamida | 6.8 | NAB |
| ABW [10 ppm] | ABW, con 10 ppm de S (sustituto de tiocetamida) | 8.7 | NAB |
| ABW [50 ppm] | ABW, con 50 ppm de S (sustituto de tiocetamida) | 9 | NAB |
| ABW [100 ppm] | ABW, con 100 ppm de S (sustituto de tiocetamida) | 10 | NAB |
| ASW_citrato | ASW, con 0.2 g $C_6H_5Na_3O_7 \times 2H_2O$ (sustituto de $NaHCO_3$) equiparables a la concentración de 1L | 6.9 | NAB |
| ASW [50 ppm] | ASW, con 50 ppm de S (Añadido en forma de Na_2S) | 9.4 | NAB |

4.4.3 Equipo empleado y protocolo de trabajo

Los ensayos se llevaron a cabo en la Universidad Tecnológica de Viena, TUWIEN, Austria, y el equipo empleado fue el potenciómetro modelo BANK Wenking POS 2 (1), en donde el rango de corriente es de hasta 1 A, (Figura 40 a)). Se empleó Ag/AgCl como electrodo de referencia, RE (2), y un hilo de acero inoxidable de 0,3 mm de diámetro y 150 mm de longitud, como contraelectrodo, CE (3), (Figura 40 b)). Las muestras se mantuvieron en inmersión, antes del comienzo del ensayo durante 20 minutos, para forzar al sistema metálico a la formación de una capa protectora antes del inicio de estudio.

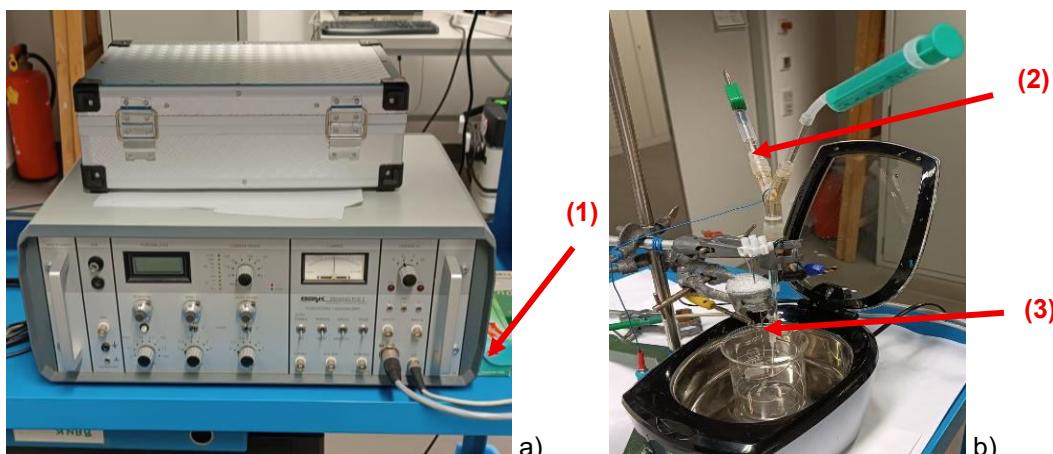


Figura 40. a) Equipo empleado para los ensayos PD. b) Disposición de los elementos para realizar el ensayo. Fuente: Propia.

El barrido de potencial o escaneo comenzó desde Eoc, en dirección anódica, pasando posteriormente a la dirección catódica, y a velocidades de barrido (*scan/rate*), de 0,02 mV/s. En el caso del NAB, se estudió la influencia de este parámetro considerando que, la literatura, suele emplear velocidades de barrido entre 0,5 y 2 mV/s. Por ello, con el fin de establecer una comparación, se llevaron a cabo ensayos adicionales a una velocidad de 0,09 mV/s en los electrolitos indicados en la Tabla 21, a excepción de ASW _{citrato} y ABW _{No_Tio}. El objetivo fue evaluar cómo una variación moderada en la velocidad de barrido podría afectar la capacidad del material para formar una capa protectora.

Los parámetros introducidos en el programa se presentan en la Tabla 22, para cada material y velocidad de barrido seleccionada. En este procedimiento, se establecieron límites tanto para la intensidad de corriente en la rama anódica ($I_{lim_anodica}$), como para la intensidad en la rama catódica ($I_{lim_catodic}$). Asimismo, se definió un potencial máximo de barrido en ambas curvas, de modo que, al alcanzarse alguno de los valores límite (i o V), el ensayo se detiene automáticamente.

Tabla 22. Parámetros introducidos para realizar los ensayos PD en ASW y ABW. Fuente:
Propia.

| ASW barrido de 20 y 90 μV/s | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|
| Materiales | I_{lim_anodic} (A) | Hasta (V) | $I_{lim_catodic}$ (A) | Hasta (V) |
| NAB | 0.02 | 0.05 | -1E-5 | -0.5 |
| MAB | 0.01 | 0.10 | -1E-5 | -0.5 |
| Latón | 0.02 | 0.15 | -1E-5 | -0.5 |
| CuNiFer | 0.02 | 0.25 | -1E-5 | -0.5 |
| Cu | 0.02 | 0.2 | -1E-5 | -0.5 |
| ABW barrido de 20 y 90 μV/s | | | | |
| Materiales | I_{lim_anodic} (A) | Hasta (V) | $I_{lim_catodic}$ (A) | Hasta (V) |
| NAB | 0.02 | 0.15 | -1E-5 | -0.5 |
| MAB | 0.02 | 0.20 | -1E-5 | -0.5 |
| Latón | 0.02 | 0.4 | -1E-5 | -0.5 |
| CuNiFer | 0.02 | 0.35 | -1E-5 | -0.5 |
| Cu | 0.02 | 0.35 | -1E-5 | -0.5 |

4.5 Ensayos de Corrosión Potencióstáticos (PS)

Se realizaron para determinar el comportamiento del material y las características de la capa de productos de corrosión formada, bajo un potencial de trabajo constante. Las regiones de potencial más críticos, que se indican a

continuación, se determinaron mediante los ensayos PD, considerando como variables; el medio de trabajo, la densidad de corriente generada y el tipo de WE.

4.5.1 Materiales empleados y acabado superficial

Los materiales seleccionados fueron los mismos a los descritos en los ensayos de corrosión PD: Cu (1), NAB (2), MAB (3), L1-3S (4) y CuNiFer (5) (Tabla 12), otorgando un acabado superficial de hasta 800 # SiC. Se mecanizaron entre 4 y 6 probetas rectangulares por material. Para los ensayos en BS, las dimensiones fueron de $20 \times 20 \times 4$ mm, mientras que en ASW y ABW se emplearon probetas de aproximadamente $5 \times 20 \times 4$ mm, adaptando el tamaño para optimizar el uso del material disponible.

4.5.2 Electrolitos seleccionados

Los electrolitos empleados son los utilizados en los ensayos de corrosión PD (Tabla 23). Se incluyó el electrolito BS, con el objetivo de evaluar su influencia corrosiva en los resultados obtenidos durante la etapa 1 (cavitación Eoc). Para el NAB, al igual que en los ensayos PD, se harán pruebas adicionales para evaluar la influencia del azufre, y en comparación con la tiocetamida (CH_3CSNH_2).

Tabla 23. Disoluciones empleadas en ensayos PS indicando su pH y materiales empleados.

Fuente: Propia

| Electrolito | Descripción | pH | Material |
|---------------|--|-----|----------|
| ASW | DIN 50905-4, Anhang A.1. DEUTSCHE NORM. 2018 | 7.1 | TODOS |
| ABW | DIN 50905-4, Anhang A.2. DEUTSCHE NORM. 2018 | 7.7 | TODOS |
| BS | Aqua obtenida de la Bahía de Santander | 8.2 | TODOS |
| ABW No_Tio | ABW, sin tioacetamida | 6.8 | NAB |
| ABW [10 ppm] | ABW, con 10 ppm de S^{2-} (sustituto de tiocetamida) | 8.7 | NAB |
| ABW [50 ppm] | ABW, con 50 ppm de S^{2-} (sustituto de tiocetamida) | 9 | NAB |
| ABW [100 ppm] | ABW, con 100 ppm de S^{2-} (sustituto de tiocetamida) | 10 | NAB |

4.5.3 Equipo empleado y protocolo de trabajo

Para determinar el valor I_{corr} , establecer el valor de E_w de forma constante, permite el estudio del comportamiento del WE, a pesar de la compleja interacción de las reacciones electroquímicas. Siguiendo el estudio del Dr. Ignacio Cobo, se

utilizó la misma celda electroquímica, diseñada por el Dr. Linhardt, denominada Octopoti [27, 256].

La celda de corrosión se presenta en la Figura 41 a), detallando: WE (1), CE (2) malla de acero inoxidable y RE (3). Todo ello se introduce en un recipiente con 3 L de electrolito. En la Figura 41 b), se identifican el OCTOPOTI (4), USB (5) y la Unidad Keysight 34972A de adquisición de datos (6) [256, 257].

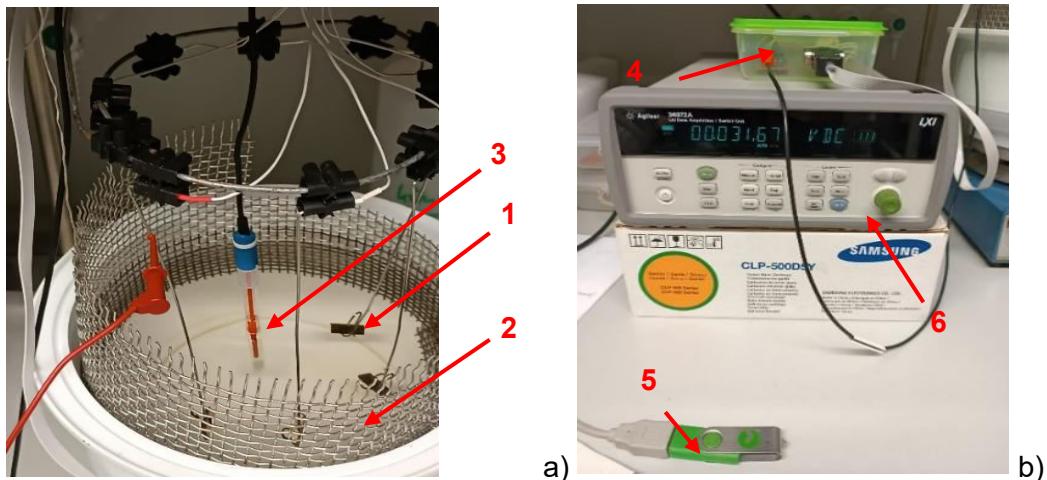


Figura 41. Montaje general de la celda de corrosión en la Universidad de Viena WE (1), CE (2) RE (3), OCTOPOTI (4), USB (5) y Unidad Keysight 34972A (6). Fuente: Propia.

Los ensayos se llevaron a cabo tanto en la UC como en la TUWIEN. El tiempo de ensayo en ASW y BS fue de 72 h. En ABW, el tiempo aumentó hasta 96 y 120 horas, en función del comportamiento del WE durante el ensayo (hasta alcanzar la estabilidad completa del sistema, valores constantes de I(A)). La Figura 42 muestra el esquema del ensayo PS con 8 WE, en un mismo electrolito, garantizando la fiabilidad del RE [27, 256].

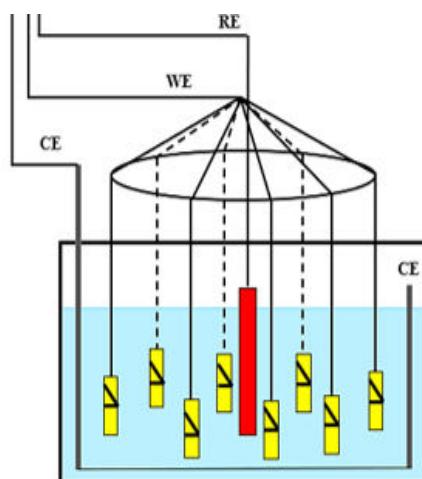


Figura 42. Celda de corrosión y esquema electrónico. Fuente: Propia adaptada de [27, 256]

Las medidas obtenidas por el programa se procesaron para generar las gráficas relacionando la densidad de corriente i (A/cm^2), con el tiempo de exposición, t , (h), y el E_w (mV). La Tabla 24 recoge los tiempos de ensayo, los electrolitos y los potenciales aplicados (vs. Ag/AgCl), determinados considerando datos de la literatura [27,76], y los resultados obtenidos en los ensayos previos de PD.

En ABW, ante los datos escasos encontrados en la bibliografía, se aplicaron mayor número de potenciales, E_w , indicados en la Tabla 25, detallando la limpieza manual según el WE, tratando de evitar la acumulación de productos de corrosión. Además, se aplicó agitación a ~500 r.p.m. tras 48-72 h, para evaluar su efecto sobre la respuesta a la corrosión, y mejorar la reproducibilidad de los resultados.

Tabla 24. Potenciales aplicados duración del ensayo, electrolito y WE. Fuente: Propia

| WE | BS 72 h (mV_{Ag/AgCl}) | ASW E_w 72 h (mV_{Ag/AgCl}) | ABW E_w 72 h (mV_{Ag/AgCl}) |
|-----------|---------------------------------------|--|--|
| Cu | -100, -50, 0, +50 | -100, -50, 0, +50 | NO |
| NAB | -200, -150, -100, -50 | -200, -150, -100, -50 | -200, -150, -100, -50, 0, +50, +100 |
| MAB | -350, -300, -250, -200 | -350, -300, -250, -200, -150, -100, -50, 0 | -350, -300, -250, -200 |
| CB773S | -250, -200, -150, -100 | -250, -200, -150, -100 | NO |
| CuNiFer | -150, -100, 0, 50 | -150, -100, -50, 0 | NO |

Tabla 25. Potenciales aplicados en ABW con limpieza manual y agitación aplicada al sistema.

Se indica la aplicación de los protocolos y la duración total del ensayo en cada WE. Fuente:

Propia

| WE | ABW Turbulencia (mV_{Ag/AgCl}) | Limpieza manual | Agitación 500 r.p.m | Tiempo total ensayo |
|-----------|---|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Cu | -150, -100, -50, 0, +50, +100 | Tras 48 h | Tras 72 h | 120 h |
| NAB | -150, -100, -50, 0 | Tras 24 h | Tras 48 h | 96 h |
| MAB | -300, -250, -200, -150, -100, -50 | Tras 48 h | Tras 72 h | 120 h |
| CB773S | -250, -200, -150, -100, -50, 0 | Tras 48 h | Tras 72 h | 96 h |
| CuNiFer | -150, -100, -50, 0, +50, +100 | Tras 48 h | Tras 72 h | 120 h |

4.5.4 Estudio superficial macro y microestructural

Se realizaron cortes transversales en las muestras para evaluar la profundidad del daño mediante el SEM y el FE-SEM ambos de la UBU y de la UB. Para identificar la composición química de las fases presentes en la microestructura, se aplicó la técnica EDX, acopladas a los SEM.

4.5.5 Estudio de los productos de corrosión

Para estudiar los productos de corrosión que se diluyeron y/o depositaron en el equipo al finalizar los ensayos, y la superficie de la probeta ensayada, se emplearon técnicas de XRF y XRD. Los ensayos XRF realizados en el CENIM (CSIC) y la UBU, permitieron identificar y cuantificar los elementos presentes, mientras que las técnicas XRD identificaron las fases cristalinas y la caracterización estructural de los compuestos de corrosión formados.

Los análisis por XRF se llevaron a cabo en el equipo Fischercope X-Ray, modelo XUV 773, (residuos filtrados tras los ensayos PS del electrolito), y en el S8 Tiger de Bruker (probetas). Los de XDR, se hicieron con el equipo D8 Discover en ángulo rasante ($\theta = 2^\circ$) con ánodo de Co, y posterior identificación de fases. Las condiciones del ensayo fueron de barrido en continuo en 2θ : 10-110°, paso de 0,03 y tiempo por paso de 3,5 s, empleando una rendija rectangular de 1 mm de ancho.

Completada la segunda etapa de esta Tesis Doctoral, se da paso a la tercera y última fase, centrada en el estudio controlado del sinergismo entre el fenómeno mecánico de la cavitación y el proceso de corrosión.

4.6 Ensayo de Corrosión-Cavitación Bajo Potencial Controlado (PS)

Este apartado constituye la tercera y última etapa indicada en la Figura 27. La finalidad de este ensayo es analizar el efecto simultáneo de la corrosión y la cavitación sobre el material, aplicando un potencial de trabajo constante. De este modo, el potencial de corrosión se mantiene como una variable controlada, mientras que, la corriente generada, permite evaluar con mayor precisión la influencia de la cavitación bajo distintas condiciones operacionales. El montaje combinará el ensayo realizado en el punto 3.2 (Ensayo a cavitación Eoc) con el del punto 3.5 (Ensayo potencióstático PS).

4.6.1 Materiales empleados y preparación de las probetas

Se seleccionaron los cinco materiales principales utilizados en aplicaciones industriales y fabricación de hélices navales, indicados en los ensayos PD y PS; Cu (1), NAB (2), MAB (3), L1-3S (4), y el CuNiFer (5) (Tabla 12).

Las probetas se dimensionaron a 6 x 15 x 5 mm y se realizó un acabado superficial de hasta 1200 # SiC para favorecer la soldabilidad con el cable de cobre, mediante soldadura en frío con estaño. La Figura 43 a), muestra la soldadura de las probetas. Posteriormente, se encapsuló cada probeta, utilizando la resina Technovit 4006 - High Clear, Figura 43 b). Se colocaron simultáneamente tres muestras en el mismo recipiente, asegurando que permanecieran separadas entre sí, sin contacto. La preparación de las probetas se realizó con el mismo protocolo empleado en el ensayo de cavitación Eoc (Figura 43 c)).

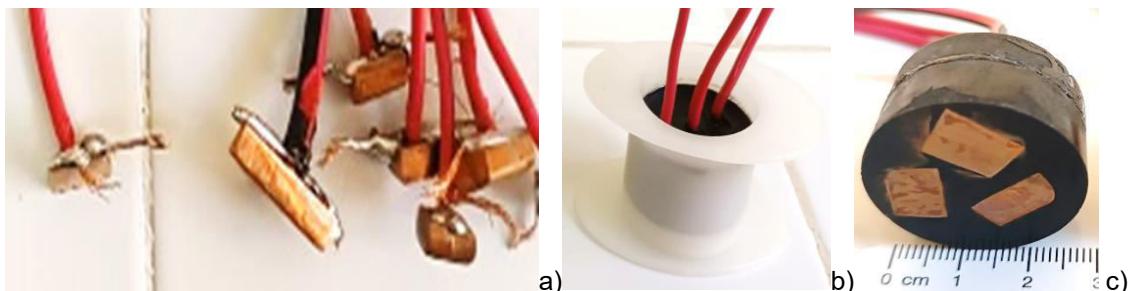


Figura 43. a) Probetas soldadas. b) Encapsuladas y c) Desbastadas en la resina. Fuente: Propia.

4.6.2 Electrolitos seleccionados y protocolo de trabajo

El potencial del electrodo de trabajo, E_w , se estabilizó conectando el WE al sistema OCTOPOTI de manera constante, mientras que la cavitación se simuló ultrasónicamente. La Figura 44, ilustra el diseño general de ambos dispositivos y las conexiones de WE, RE y CE. Las muestras se introdujeron en un vaso de precipitado con 350 mL del electrolito, que se colocó dentro del baño de US. Este equipo fue llenado con agua del grifo (1) y las probetas metálicas, WE (2), se suspendieron verticalmente a 3 mm del fondo del vaso. Mediante un dispositivo, se protegió el RE de posibles daños debidos a las burbujas, asegurando su contacto con el medio en todo momento. La temperatura del electrolito se mantuvo a aproximadamente 30 °C, para asegurar condiciones controladas durante todo el experimento.

Se emplearon como electrolitos ASW y ABW, y se descartó el empleo del electrolito BS por las razones expuestas en los ensayos PD.

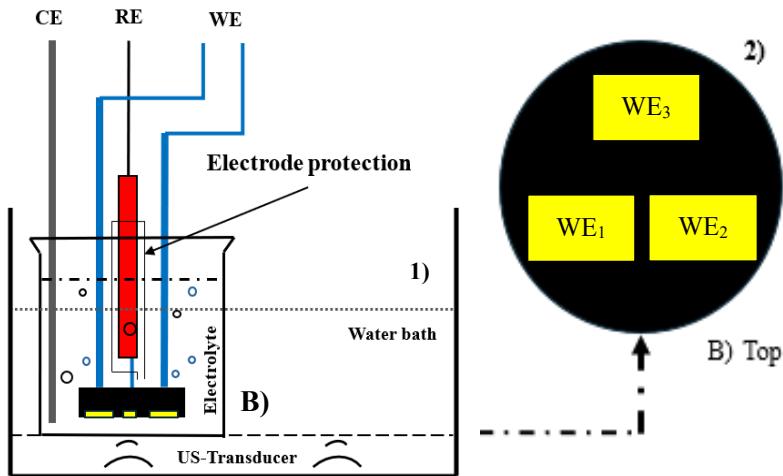


Figura 44. Esquema del ensayo cavitación-corrosión y vista frontal de las probetas a ensayar, WE. Fuente: Propia

De los ensayos PD y PS se seleccionaron los siguientes potenciales para el desarrollo de este ensayo: (1) PC, manteniendo WE catódicamente protegido. (2) Potencial de transición: el WE comienza a mostrar ligeros signos de corrosión (alrededor de $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ del potencial crítico (E_{crit})). (3) E_{crit} , donde el WE, como se indicó en los ensayos PS y PD, alcanza una densidad de corriente superior a $100 \mu\text{V}/\text{cm}^2$ [27]. El tiempo total de ensayo, en todos los casos, fue de 5 horas.

Adicionalmente, y como se expone en el punto **2.2.4 Protección catódica (PC)**, se aplicó un potencial de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para evaluar el efecto de la sobreprotección catódica, SPC, en NAB, MAB y L1, por ser los materiales más empleados en la fabricación de hélices. El tiempo de exposición bajo cavitación fue constante, 90 minutos, para poder comparar los resultados obtenidos en el punto **4.2 Ensayo de cavitación Eoc**. En la Tabla 26 se muestran los valores de los potenciales E_w , en función del material estudiado, el tiempo de ensayo y el electrolito empleado.

Tabla 26. Potenciales aplicados en los diferentes materiales en el ensayo Cavitación-Corrosión.
Fuente: Propia

| WE | ASW E_w 5 h ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) | ABW E_w 5 h ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) | ABW y ASW E_w CAV + CORR 90 min. ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) |
|---------|--|--|---|
| Cu | -150, -50, 0 | -200, 0, -50 | - |
| NAB | -300, -100, -50 | -300, -100, -50 | -800 |
| MAB | -350, -200, -150 | -400, -250, -150 | -800 |
| CB773S | -300, -250, -150 | -300, -200, -150 | -800 |
| CuNiFer | -250, -150, -50 | -250, 0, 50 | - |

La Figura 45, muestra el protocolo de trabajo seguido en el ensayo de cavitación-corrosión bajo un valor de E_w constante, remarcando el tiempo y la secuencia de ciclos. Para evaluar la capacidad del WE para formar una capa protectora, los últimos 30 minutos se dividieron en tres ciclos de 10 minutos.

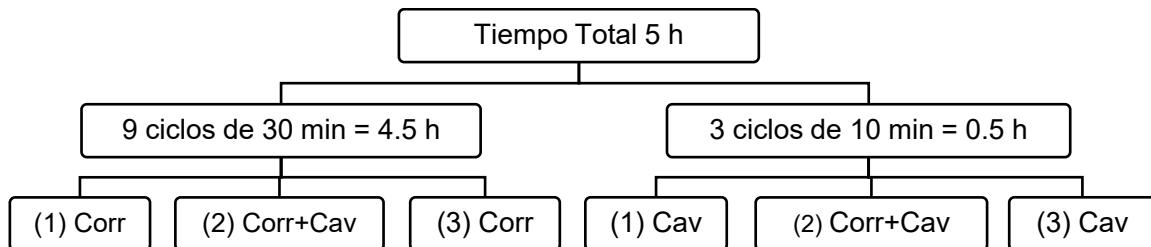


Figura 45. Protocolo de trabajo del ensayo cavitación-corrosión bajo un potencial E_w constante.

Fuente: Propia

La Figura 46 muestra, a modo de ejemplo, cómo la cavitación incrementa la densidad de corriente y modifica la respuesta electroquímica, como se ha observado en algún estudio previo, [24] ilustrando el sinergismo entre cavitación y corrosión que se analizará en detalle en el capítulo 5.4.

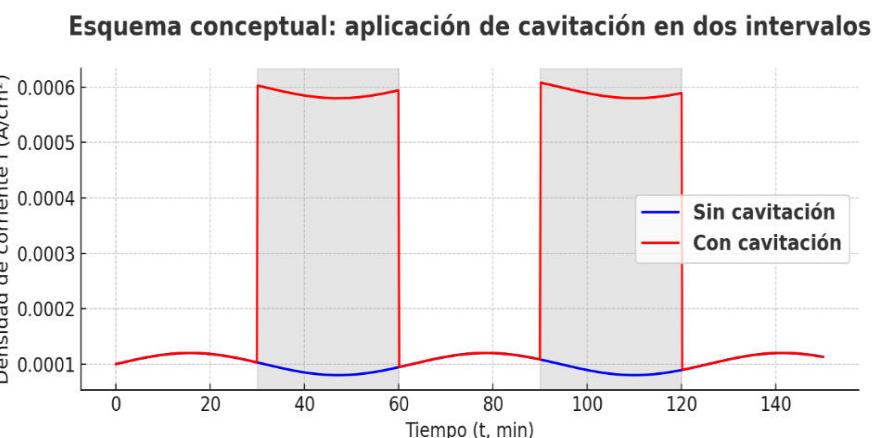


Figura 46. Comparación esquemática de la respuesta electroquímica de las aleaciones base cobre con y sin cavitación. Fuente: Propia adaptada de [57, 185]

Para estudiar el efecto aislado de la cavitación y compararlo con los resultados del ensayo de cavitación Eoc, se aplicó PC en los diferentes WE, sometidos a 90 min de cavitación en agua destilada (DW). Los resultados del OCTOPOTI se procesaron para generar gráficos, densidad de corriente de corrosión, i , (A/cm^2) vs tiempo de exposición, (h).

4.6.3 Estudio superficial macro y microestructural

El análisis superficial y de corte transversal (CT) se efectuó con la misma metodología y equipamiento que en los ensayos PS. Se empleó el SEM y FE-SEM, de la UBU (Tabla 14). Para la identificación de la composición química de las fases presentes en la microestructura, se empleó la técnica EDX.

En el capítulo siguiente se presentarán los resultados y su análisis, obtenidos tras aplicar la metodología descrita en este apartado.

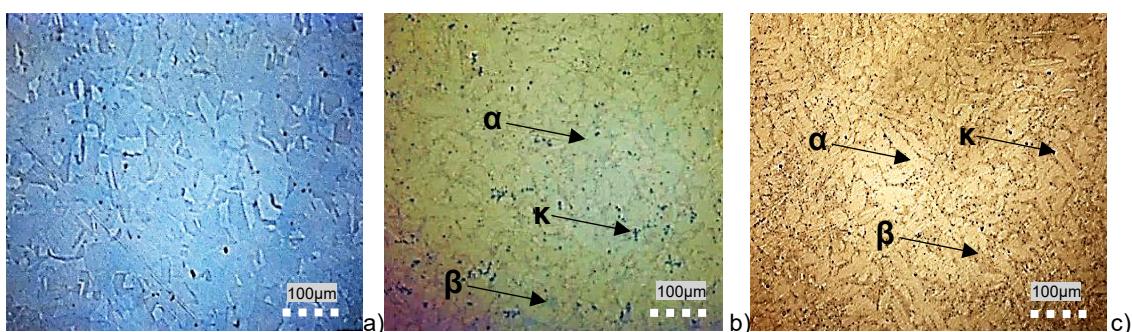
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Introducción

A lo largo del Capítulo 5 se recogen los principales resultados y su análisis, obtenidos a lo largo de los trabajos desarrollados en la presente Tesis Doctoral. Se estructuran en tres etapas, de la forma:

- En la primera etapa se caracterizan las tipologías de daño en función del material, identificando, además, los puntos de nucleación de burbujas según la microestructura y su comportamiento preliminar frente a la corrosión, y en relación con el electrolito empleado.
- La segunda etapa se centra en evaluar la resistencia a la corrosión de las distintas aleaciones base cobre, tras los diferentes ensayos y medios empleados. Se presta especial atención al análisis el comportamiento de cada fase en su microestructura.
- La tercera etapa, se polariza en determinar cuál de los dos fenómenos cavitación o corrosión, tiene una mayor influencia en el sistema metálico estudiado, en función del medio de ensayo y el potencial electroquímico seleccionado.

Ya se indicó en el Capítulo 4, que la microestructura de los materiales de estudio pudo ser revelada tras el pulido, sin la necesidad del empleo de un reactivo [247], a excepción del Cu. Con el fin de poder comparar la respuesta del material después de los ensayos descritos anteriormente, en la Figura 47, se muestran las superficies de los materiales antes de su estudio.



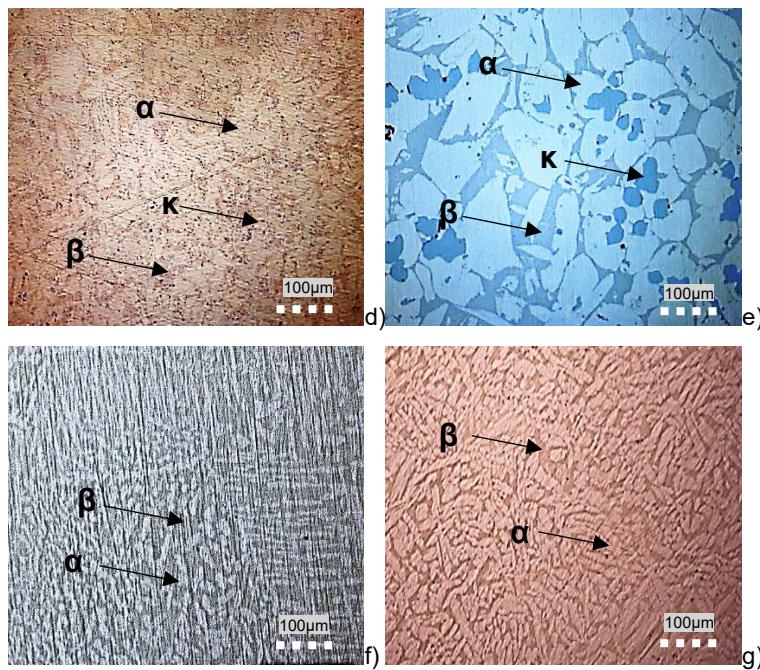


Figura 47. Microestructura tras pulido con agua del grifo ($\times 100$). a) CuNiFer, b) CuAl, c) CuAlFer, d) NAB, e) MAB, f) L1, g) L2. Fuente: Propia

5.2 Primera Etapa: Ensayo Cavitación Sin Control de Potencial (Eoc)

Los ensayos de cavitación-corrosión realizados en potencial de circuito abierto, revelaron resultados significativos en la superficie de todos los materiales y electrolitos seleccionados, sin determinar cinéticas corrosivas y focalizándose en el daño mecánico como se muestra en la Tabla 27, y para los dos intervalos de tiempo específicos, 45 y 90 minutos.

En el apartado de la Tabla 27, 45 minutos de exposición, se presentan las imágenes tomadas mediante MO a diferentes resoluciones donde: (1) Cu, (2) CuAl, (3) CuAlFer, (4) NAB, (5) MAB, (6) L1, (7) L2 y (8) CuNiFer. Menores aumentos permitieron la visión global del daño evidenciando que, en esta etapa, la degradación era notablemente inferior a la observada en el intervalo de 90 minutos. Al finalizar el ensayo, se muestra una fotografía tomada con LE. De forma clara, se observa la extensión total del daño, muy diferenciada según el electrolito empleado, donde la imagen obtenida mediante MO, permitió identificar el avance específico del daño.

Tabla 27. Fotografías de las muestras después de los 45 y 90 minutos de cavitación en los tres electrolitos. Fuente: Propia

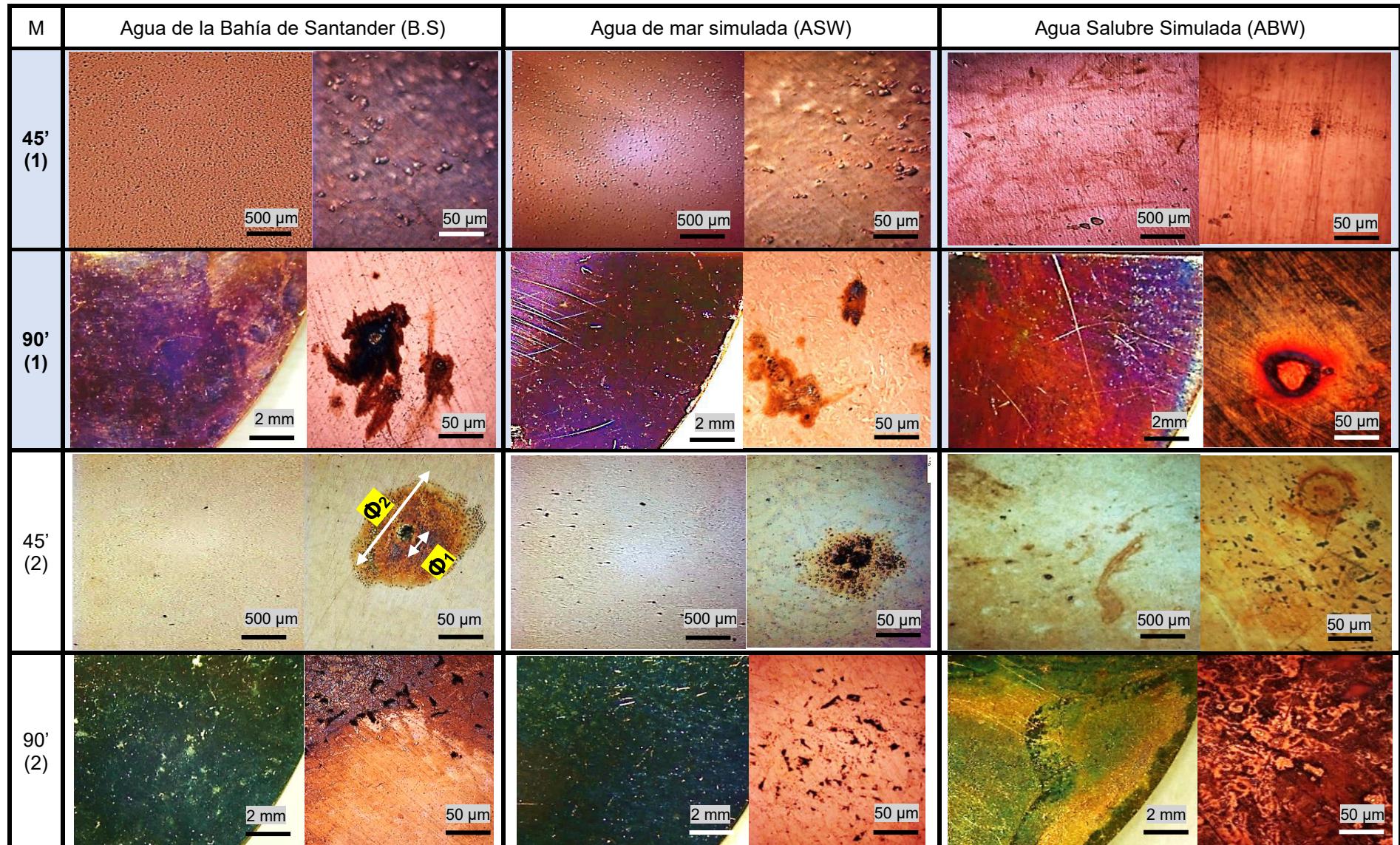


Tabla 27. Fotografías de las muestras después de los 45 y 90 minutos de cavitación en los tres electrolitos (bis)

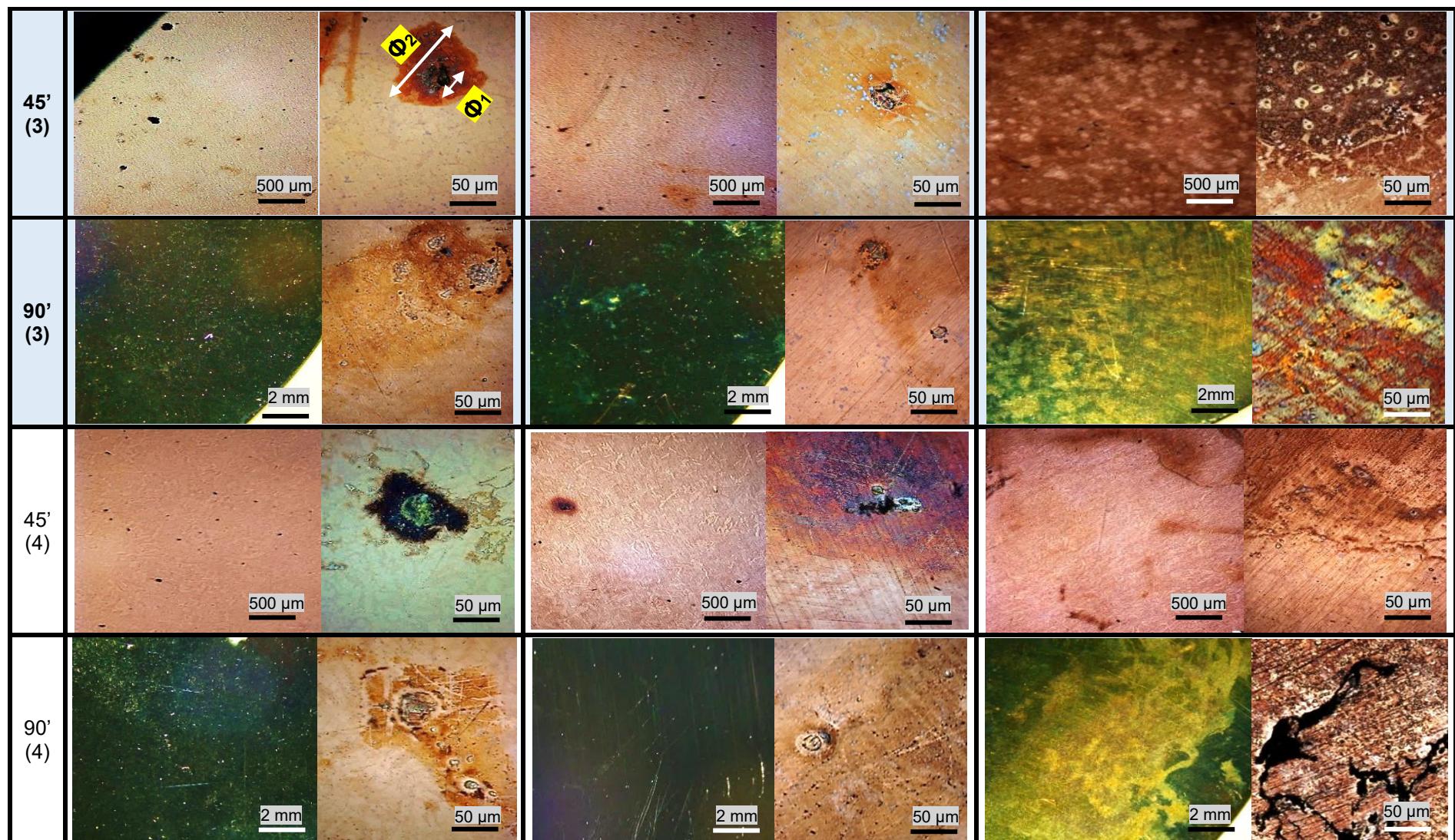


Tabla 27. Fotografías de las muestras después de los 45 y 90 minutos de cavitación en los tres electrolitos (bis)

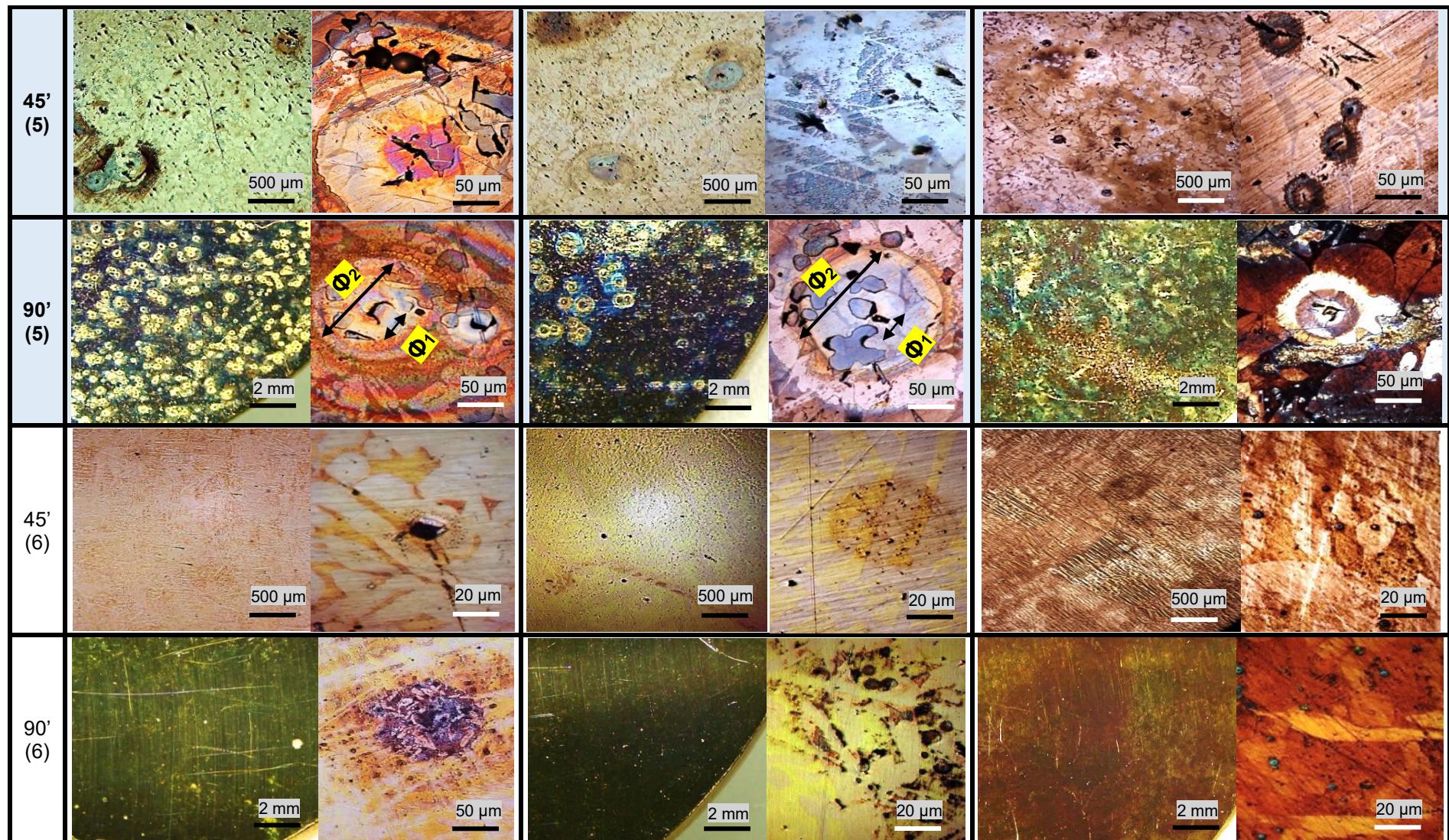
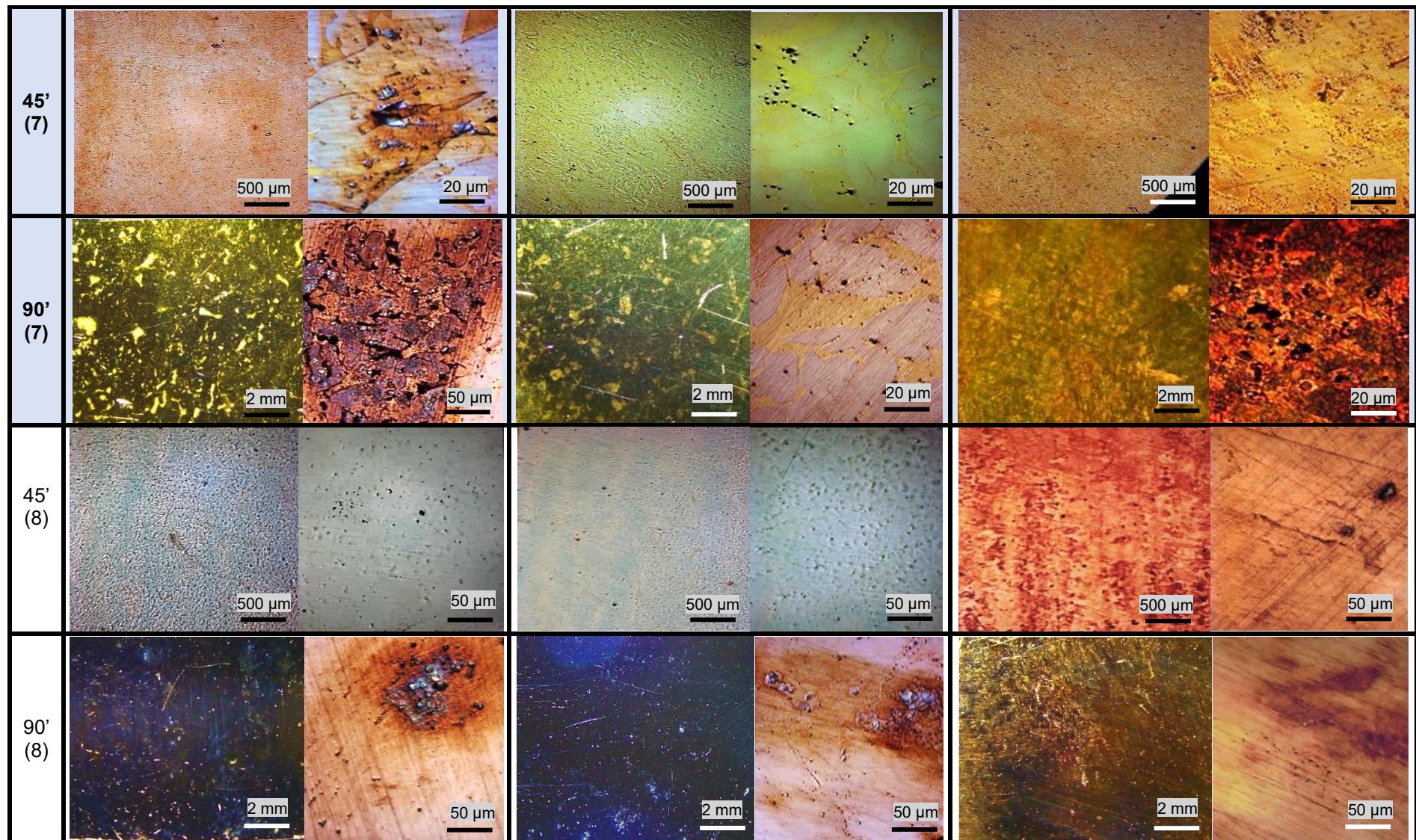


Tabla 27. Fotografías de las muestras después de los 45 y 90 minutos de cavitación en los tres electrolitos (bis)



La primera cuantificación del daño, %Z.A, en los electrolitos BS y ASW, se presenta en la Tabla 28, cómo se ha descrito en el apartado de metodología experimental, establecido bajo un criterio propio. La evolución del daño revela una tendencia lineal o ligeramente exponencial, según el material analizado y el electrolito empleado.

Tabla 28. Porcentaje de zona afecta (%ZA) en función del electrolito y material de estudio.

| % Z.A (% Zona Afectada) ± 5% | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|---------|-----|-----|
| | BS | | | ASW | |
| M/t | 45' | 90' | M/t | 45' | 90' |
| Cu | 27 | 62 | Cu | 18 | 29 |
| CuAl | 38 | 58 | CuAl | 20 | 35 |
| CuAlFer | 33 | 44 | CuAlFer | 17 | 27 |
| NAB | 24 | 39 | NAB | 15 | 22 |
| MAB | 46 | 83 | MAB | 35 | 58 |
| L1 (3S) | 28 | 48 | L1-3S | 18 | 26 |
| L2 (1S) | 35 | 68 | L2-1S | 25 | 46 |
| CuNiFer | 26 | 52 | CuNiFer | 14 | 28 |

La evolución del daño reveló, en todos los casos, un incremento tomado como valor medio entre los 45 y 90 minutos, más elevados en BS que en ASW (57 % frente a 34 %). El mayor valor final de daño superficial se registró para el Cu en BS, con un 62 % de Z.A. frente al 29 % obtenido en ASW, lo que supone un incremento absoluto del 148 %, el más alto de toda la serie. El MAB alcanzó el segundo puesto en cuanto daño superficial provocado por la cavitación, siendo más acusado en BS respecto a ASW (83 % y 58 % respectivamente). En tercer lugar, el L2 presentó valores de 68 % en BS y 46 % en ASW.

En un rango intermedio se situaron el CuNiFer (52:28% vs BS: ASW) y el CuAl (58:35% vs BS: ASW) con una variación total del 40 % y 35% respectivamente. Entre los materiales menos afectados destacaron L1, CuAlFer y el NAB, con valores muy similares entre sí, siendo reseñable la similitud entre el comportamiento del L1 y el NAB.

Atendiendo a la morfología de daño, y a las variaciones locales de la coloración superficial alrededor de las zonas afectadas, traducido en diámetros promedios Φm_1 y Φm_2 (punto 4.2.4 y Tabla 27), se desarrollan los resultados en la Tabla 29. Reseñar que esta metodología de cuantificación no pudo aplicarse a L2, por

presentar un daño más abrasivo, en forma de "arañazos", que, junto con una aparente mayor sinergia con la corrosión (particularmente a los 90 minutos), provocó la homogeneización de la superficie de la probeta. Esto sucedió igual en el electrolito ABW, donde el efecto de la corrosión era muy elevado y no permitía una caracterización de daño clara, por lo que también se descartó.

Tabla 29. Diámetro medio de picaduras (Φm_1) y halos de coloración (Φm_2) a los 45 min. y 90 min en BS y ASW.

| | BS | | | | | ASW | | | |
|---------|------------------------------|-----|------------------------------|-----|---------|------------------------------|-----|------------------------------|-----|
| | Φm_1 (μm) | | Φm_2 (μm) | | | Φm_1 (μm) | | Φm_2 (μm) | |
| Mat./t | 45' | 90' | 45' | 90' | Mat./t | 45' | 90' | 45' | 90' |
| Cu | 8 | 12 | 15 | 30 | Cu | 10 | 17 | 17 | 22 |
| CuAl | 20 | 28 | 38 | 48 | CuAl | 8 | 13 | 12 | 20 |
| CuAlFer | 16 | 22 | 30 | 34 | CuAlFer | 10 | 24 | 27 | 40 |
| NAB | 9 | 20 | 22 | 26 | NAB | 3 | 11 | 7 | 13 |
| MAB | 34 | 52 | 80 | 150 | MAB | 30 | 45 | 75 | 57 |
| L1-3S | 15 | 30 | 16 | 32 | L1-3S | 7 | 16 | 8 | 17 |
| CuNiFer | 14 | 20 | 16 | 25 | CuNiFer | 10 | 18 | 12 | 20 |

El MAB fue el más afectado, con un aumento de diámetro picaduras de 34 a 52 μm y halos de 80 a 150 μm en BS; en ASW, las picaduras crecieron, pero los halos se redujeron. El CuAl presentó mayor agresividad en BS, mientras que en ASW la respuesta fue más moderada. El Cu mostró un incremento progresivo en ambos medios (Φm_1 8:12; Φm_2 15:30 vs BS) y (Φm_1 10:17; Φm_2 17:27 vs ASW). El CuAlFer evidenció mayor daño en ASW, con halos moderados, en contraste con la tendencia general. Por último, L1 y CuNiFer presentaron una evolución casi lineal entre el tamaño de picaduras y halos, con escasa diferencia entre ambos. El NAB mostró la menor formación de halos, especialmente en ASW.

Ninguno de los métodos de análisis de daño pudo aplicarse en el electrolito ABW, pues el efecto corrosivo del medio generó, tras 90 minutos de ensayo, una coloración superficial uniforme, como se muestra en la Tabla 27 (tercera columna), que impidió la observación visual de la microestructura del material.

Estudios previos han indicado que la mejor respuesta de un material frente a cavitación-corrosión suele estar condicionada por su dureza [149, 210] y, sin embargo, el comportamiento del MAB sugiere que influyen otros parámetros (Tabla 7). Comparando materiales con una composición de fases en su

microestructura similar, la morfología y tamaño de cada una parece ser crucial. Además, en estos sistemas metálicos, las propiedades, de la posible capa protectora que se forme sobre la superficie, podrían ser determinantes.

En cuanto a la progresión temporal del daño, el MAB exhibió un crecimiento prácticamente exponencial, a diferencia del resto de materiales, cuya evolución fue más lineal.

En BS, para todos los casos, el % ZA fue superior (entre un 20 y 30% más), así como los valores de Φ_{m1} y Φ_{m2} , respecto a ASW. Esta diferencia se atribuye, presumiblemente, a la presencia de sólidos en suspensión que actúan como agentes abrasivos, amplificando el efecto corrosivo durante la implosión de la burbuja. La Figura 48 esquematiza la secuencia cronológica del colapso de una burbuja con partículas en suspensión al impactar contra una superficie sólida [258].

Se ha desarrollado un modelo conceptual que describe dicho comportamiento. El proceso se desarrolla en tres etapas diferenciadas: Figura 48 a) Inicialmente, la burbuja contiene partículas sólidas en suspensión (representadas en rojo). Figura 48 b). Durante el inicio del colapso, la presión se concentra en el punto central, generando una huella de diámetro Φ_1 . Este daño primario es consecuencia directa del impacto inicial, tanto en BS como en ASW. Figura 48 c). A medida que la burbuja colapsa completamente, la energía se disipa radialmente desde el centro, formando un halo de mayor diámetro Φ_2 . En este momento, las partículas en suspensión de BS actúan como abrasivos bajo las altas presiones generadas, incrementando localmente la temperatura y facilitando, tanto la formación de halos por corrosión localizada como la aparición de arañazos superficiales.

Los productos de erosión desprendidos de la superficie del material, junto con las nanopartículas presentes en el electrolito, pueden actuar como puntos de nucleación para la formación de nuevas burbujas, incrementando así la probabilidad de impactos por cavitación.

En el caso del ASW, la ausencia de sólidos en suspensión resulta en la disminución en la formación de halos durante el tiempo de exposición, junto con una menor presencia de arañazos superficiales, aunque mantiene la formación

del daño primario Φ_1 . La coloración y cantidad de productos de corrosión dependen de las condiciones de la burbuja al implosionar (presión y temperatura locales), del electrolito y de la composición química de la fase k rica en Fe y Mn.

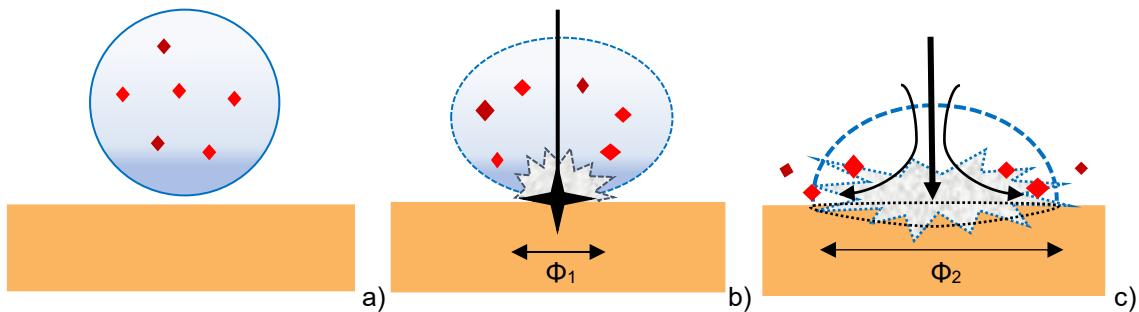


Figura 48. Evolución de burbuja al colapsar en BS. a) Sólidos en suspensión en su interior (rojas), b) Inicio colapso (la presión (P) se concentra en el centro (Φ_1), c) Disipación de sólidos en suspensión durante el colapso (la P en el centro ≈ 0 , creciente en torno al diámetro (Φ_2))

[258].

5.2.1 Estudio del comportamiento de la burbuja y tipología de daño

A partir de la observación superficial de las muestras sometidas a cavitación, y en condiciones de potencial de circuito abierto, se lleva a cabo el análisis del daño superficial en función de la forma marcada en la superficie afectada. Esta morfología se justifica mediante la dinámica de colapso de burbujas en medios BS y ASW. Al igual que en el caso anterior, se descarta el medio ABW, por no poder ser analizado con precisión.

Las burbujas colisionan o implosionan en la dirección ascendente con el flujo, sobre la pared de la probeta colocada paralelamente, generando diferentes patrones de interacción antes de su rotura: deformación, división o desplazamiento a lo largo de la superficie, manteniendo o no su tensión superficial, dejando un rastro característico. Se han identificado cinco casos distintivos de interacción burbuja-superficie representados en la Figura 49 [259].

El **primero** corresponde a la rotura violenta de la burbuja al colapsar. El **segundo** contempla el choque sin pérdida de tensión superficial, que genera erosiones localizadas o cavidades nucleantes. En el **tercer** caso, la presión externa divide la burbuja, y el flujo a gran velocidad entre ambas genera daño tipo *microjet*; El **cuarto** implica un desplazamiento superficial que forma “estelas” erosivas.

Finalmente, el **quinto** incluye dos variantes: colapso posterior al impacto, con marcas esferoidales superficiales, y rebote con posterior cavitación profunda.

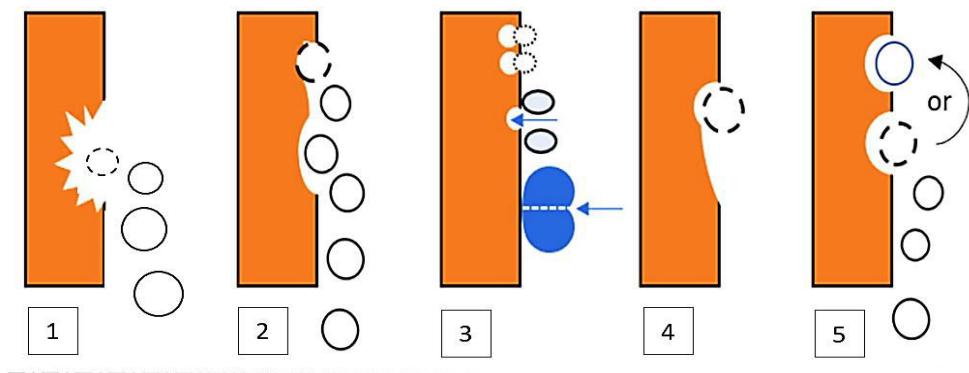


Figura 49. Esquema propuesto de comportamiento de la burbuja. Fuente. Propia

La clasificación del daño superficial, y en función de la profundidad, morfología, área afectada y la relevancia del estudio, se indican en la Tabla 30. Se incluyen los mecanismos de formación relacionados con el ciclo de la burbuja, y sus efectos sobre la superficie del material, acompañada de la justificación visual representativa. La correlación entre estos patrones geométricos, y la microestructura de cada aleación, será objeto de análisis en el siguiente apartado.

Tabla 30. Caracterización del tipo de daño y la descripción del proceso. Fuente: Propia

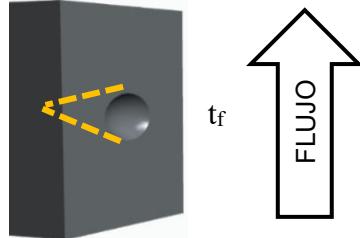
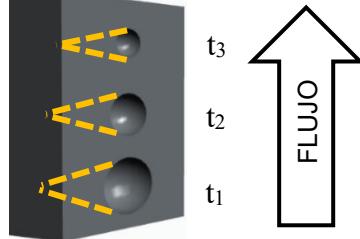
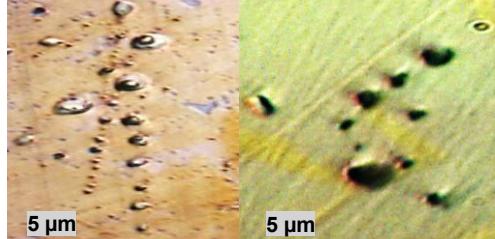
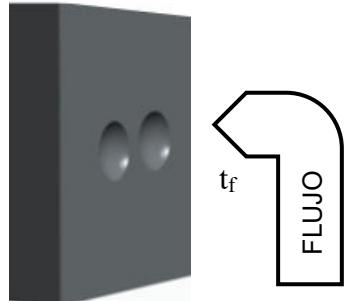
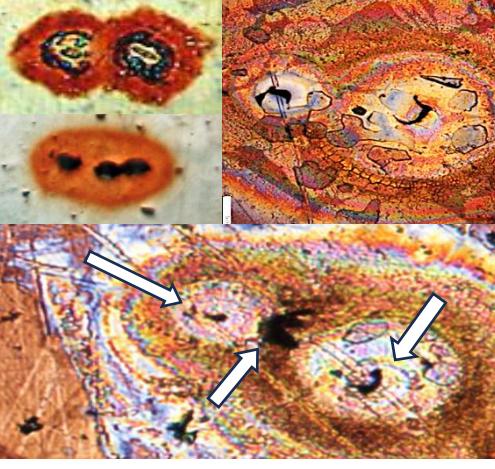
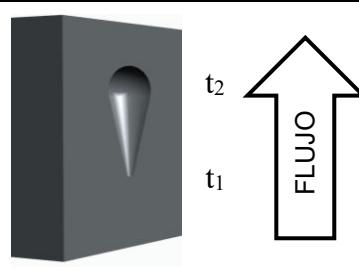
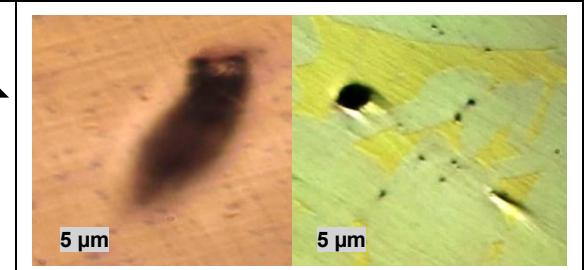
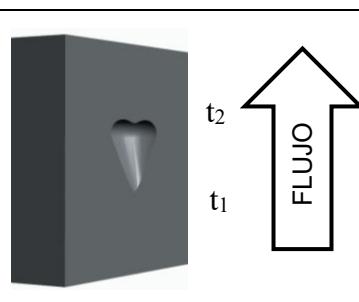
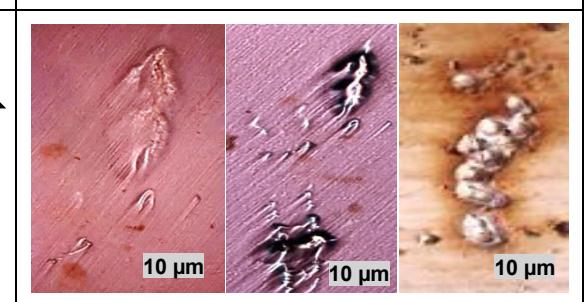
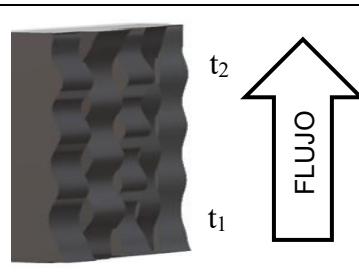
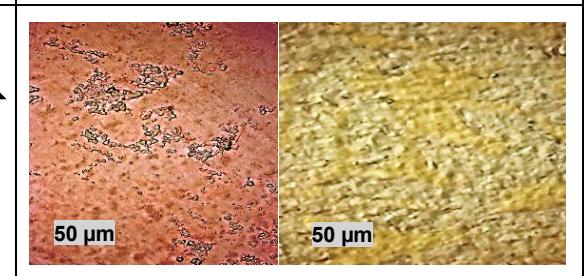
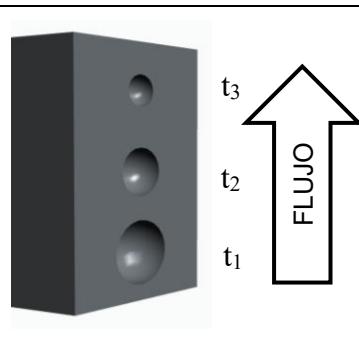
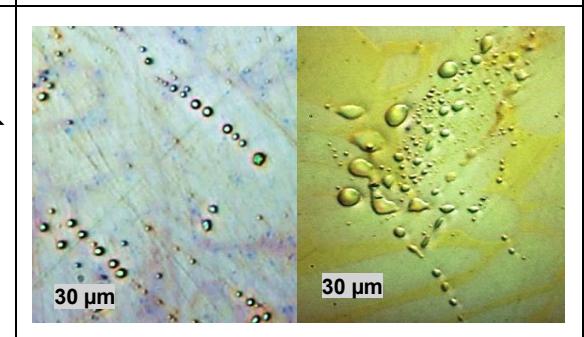
| Tipo de daño | Descripción del proceso | Esquema | Imagen |
|--|---|---|--|
| Cavitación profunda simple “Pit” | Más estudiada y reconocible. Coincidente con los resultados obtenidos en este estudio. Marcas muy profunda, afectando a la microestructura del material. Favorece la propagación de grietas. |  |  |
| Cavitación profunda múltiple “Pit” | Menos frecuente que la anterior y no documentada en la bibliografía estudiada. La burbuja choca y rebota sobre la superficie, creando un daño superficial hasta romper su tensión superficial. |  |  |
| Cavitación profunda efecto Microjet “Pit” | La segunda más reportada, pero en este estudio se ha mostrado de forma muy puntual en el laboratorio. <u>1^{er} caso:</u> Tras división, el fluido pasa entre ambas a gran presión (provoca el daño superficial). <u>2^o caso:</u> Tras la división estalla violentamente cada burbuja. <u>3^{er} caso:</u> Combinación 1 y 2. Daño en paralelo, la distancia entre marcas circulares puede variar (también superponerse). Coloración uniforme alrededor de la picadura. |  |  |

Tabla 30. Caracterización del tipo de daño y la descripción del proceso. Fuente: Propia (bis)

| | | | |
|---|--|---|---|
| Cavitación - erosión simple | <p>No reportada, presumiblemente por la colocación de la probeta vertical al flujo y no horizontal.</p> <p>Forma “estelas” en la superficie antes de implosionar la burbuja.</p> <p>Puede formar “lágrimas” o picaduras tras la implosión.</p> |  |  |
| Cavitación- erosión doble - múltiple | <p>Por el motivo anterior no ha sido reportada. Su diferencia es que se producido, además:</p> <p>División de la burbuja antes de implosionar (Microjet o Pit).</p> <p>Formación de galerías que propician el paso-implosión sucesiva de otra/s burbuja/s.</p> |  |  |
| Cavitación deformación plástica | <p>Este tipo de daño ha sido reportado, pero no de forma tan visual.</p> <p>Las burbujas deforman la superficie dejándola amorfá sin daño profundo (no implosión de burbujas).</p> <p>Superficie “rugosa” pero las fases de la microestructura están bien delimitadas (se revela).</p> |  |  |
| Cavitación superficial Simple / Múltiple | <p>Daño no reportado presumiblemente por ensayos largos.</p> <p>La burbuja NO implosiona forma “gotas de agua” muy superficiales. Rebotan en la dirección del flujo.</p> <p>- En ocasiones, la burbuja deja la marca aislada sobre la superficie.</p> |  |  |

5.2.2 Análisis microestructural de daño según el material de estudio

En este apartado, se analizan los accidentes microestructurales que son afectados por el daño, así como su tipología, agrupando los materiales atendiendo a áquellos. Se añaden los resultados obtenidos en ABW, no incluidos hasta el momento para su comparación.

Cu electrolítico y CuNiFer

La comparativa entre ambos materiales revela patrones de daño característicos relacionados con su estructura monofásica α , aunque con manifestaciones ligeramente diferenciadas, debido a las propiedades mecánicas específicas. El Cu muestra una alta susceptibilidad a la cavitación superficial y deformación plástica. Esta vulnerabilidad pudiera relacionarse a su menor dureza [11], donde las burbujas deforman la superficie sin implosionar. La formación de cavitation pit ha sido puntual y no recurrente, atribuida a la capacidad del material para disipar la energía. La Figura 50, visualiza los diferentes daños.

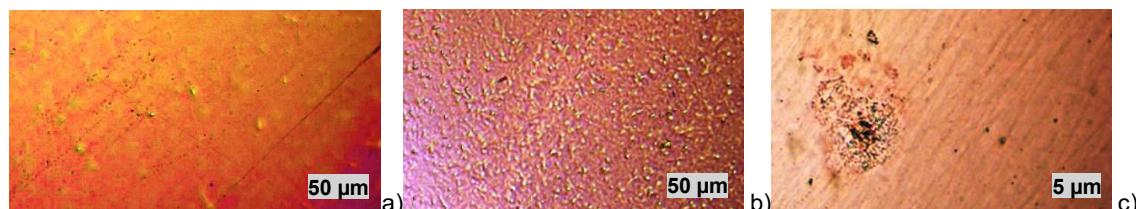


Figura 50. Cu cavitado en ASW durante 45 minutos. a) Deformación plástica. b) Cavitación superficial y deformación plástica c) Cavitación pit.

El CuNiFer, a pesar de tener también una microestructura α , exhibe un patrón de daño ligeramente distinto, Figura 51, condicionado por la presencia del 10 % en peso de Ni. Si bien experimenta deformación plástica y cavitación superficial, la distribución y morfología del daño es más localizada que en el Cu. La cavitación pit aparece con mayor frecuencia, aunque sigue siendo puntual, sugiriendo que la mayor dureza del CuNiFer modifica el mecanismo de daño, favoreciendo la concentración de tensiones en puntos específicos.

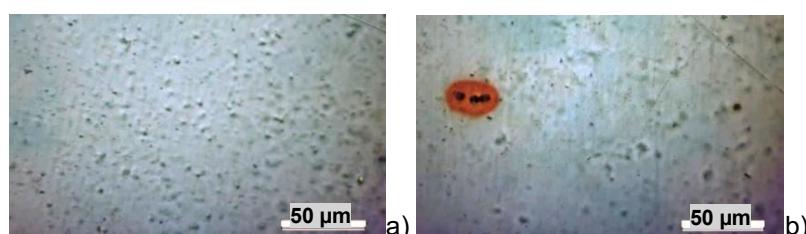


Figura 51. CuNiFer tras cavitarse durante 45 min en electrolito BS.

Los puntos iniciales de implosión de las burbujas en el Cu y CuNiFer, han sido muy influenciados por la geometría y posición de la probeta. La Figura 52, muestra cómo el daño se concentra en la superficie angulosa, coincidiendo con la dirección del flujo, homogeneizándose en toda la superficie del material, conforme aumenta el tiempo de exposición

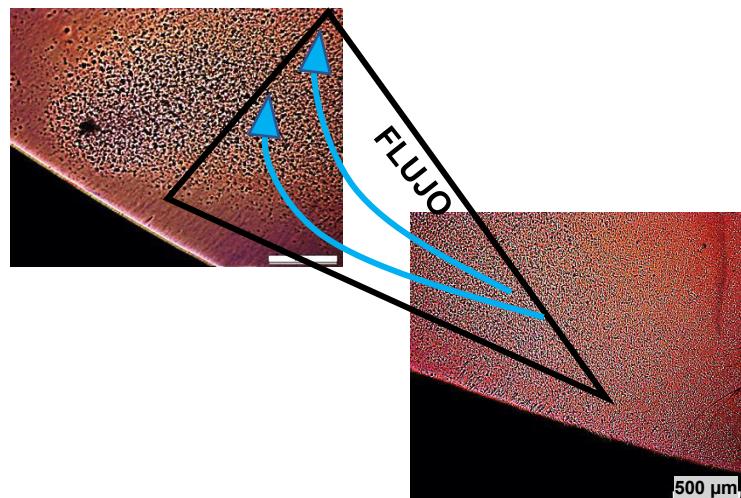


Figura 52. Cu CAV_{Eoc.} 45 min. en ASW, deformación plástica (ángulo de pala y en dirección del flujo).

La respuesta en ABW es muy diferente en ambos materiales. El Cu, y después de 90 minutos de cavitación, Figura 53 a), experimenta mayor formación de picadura profunda con respecto a ASW y BS. La Figura 53 b), muestra la influencia de la implosión de la burbuja sobre la superficie, evidenciando la disipación de la presión generada durante el colapso. El CuNiFer mantiene un daño más controlado, localizado en zonas puntuales, con una menor coloración superficial, Figura 53 c). Adicionalmente, en las zonas donde hay una coloración oscura, se manifiesta la cavitación-erosión como se ve en la Figura 53 d). Los puntos blancos pudieran atribuirse a la rotura de la capa de productos de corrosión provocada por la implosión de la burbuja.

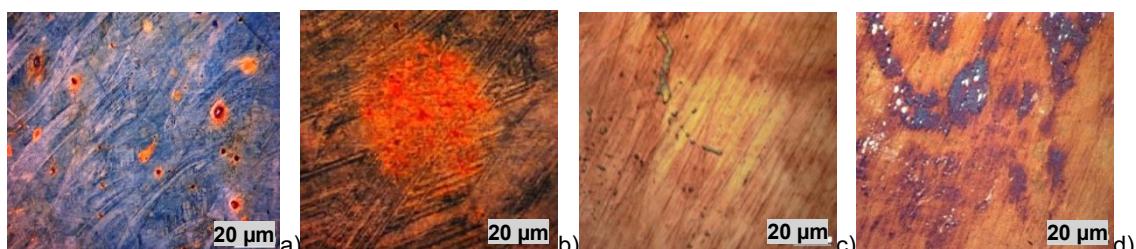
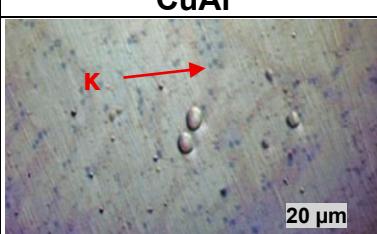
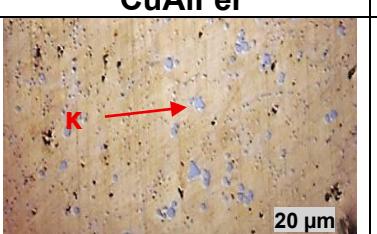
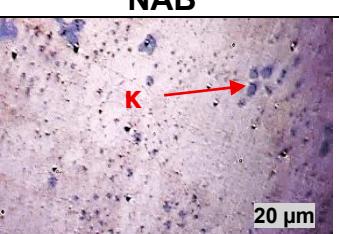
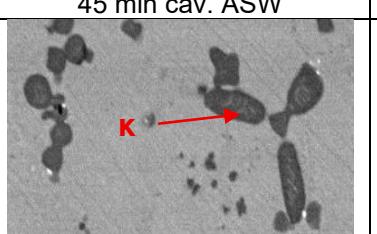
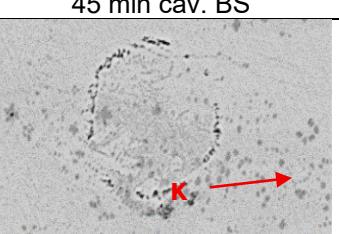


Figura 53. CAV Eoc en ABW. a) Cu, CAV. pit y superficial (90 min.) b) Cu, marca por implosión de burbuja (90 min) c) CuNiFer CAV. superficial (45 min.) y d) CuNiFer CAV. erosión (45 min.)

CuAl, CuAlFer y NAB.

El comportamiento de estos sistemas metálicos frente al sinergismo cavitación-corrosión evidencia un patrón de respuesta similar, determinado por la naturaleza multifásica de estos materiales. La Tabla 31, muestra las imágenes tomadas mediante MO y SEM del CuAl, CuAlFer y NAB tras ser ensayadas a cavitación-corrosión durante 45 y 90 minutos en ASW y BS.

Tabla 31. Imágenes tomadas mediante SEM y MO del CuAl, CuAlFer y NAB después de estar sometidos a cavitación-corrosión Eoc en ASW y BS.

| CuAl | CuAlFer | NAB |
|--|--|--|
|  |  |  |
| 45 min cav. ASW | 45 min cav. ASW | 45 min cav. BS |
|  |  |  |
| 45 min cav. BS (x 20260) | 90 min cav. ABW (x 6500) | 45 min cav. BS (x 1410) |

En los sistemas metálicos analizados, la cavitación tipo *pit* afecta preferentemente a las fases intermetálicas κ , cuya elevada dureza y fragilidad favorece la aparición de microgrietas y la pérdida localizada de material. Este daño inicial deja expuesta la matriz α subyacente, facilitando su eliminación mediante corrosión por resquicio, acorde a lo observado por otros autores [193].

En los límites de fase α/κ y α/β , se identifica la formación de cavitación *pit* y la propagación de grietas, asociadas a las diferentes propiedades mecánicas entre las fases, que favorecen la concentración de tensiones y la nucleación de burbujas, intensificando el daño, como describe la literatura [23, 47]. En el NAB, y tras 45 minutos en BS, se observó la formación de grietas de dimensiones comparables al diámetro de burbuja, ya datado [13]. Por su parte, el CuAl experimentó cavitación superficial localizada principalmente en la fase α , atribuible a su mayor porcentaje en la microestructura y menor dureza relativa respecto a las fases β y κ [179].

En ASW y BS, y tras 90 minutos de ensayo de cavitación, se observó una corrosión selectiva notable de la fase β , especialmente en los límites α/β , acompañada de la formación de cavitación pit [230]. La Figura 54 muestra el inicio de la corrosión selectiva en la fase α , en contacto con κ_I y κ_{II} , posiblemente favorecida por la nucleación localizada de burbujas y el consiguiente efecto electroquímico [75].

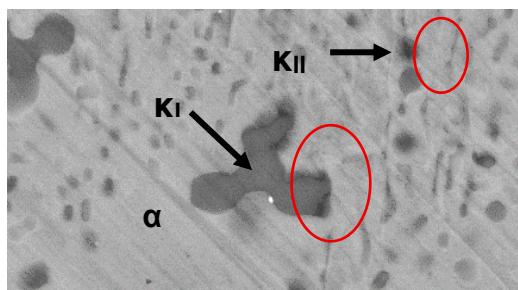


Figura 54. NAB cavitado durante 45 minutos en BS (x 12430).

La Tabla 32 presenta las imágenes del CuAl, CuAlFer y NAB tras ser sometidos a cavitación-corrosión Eoc en ABW.

Tabla 32. Imágenes tomadas mediante MO del CuAl, CuAlFer y NAB, después de estar sometidos a cavitación-corrosión en Eoc

| CuAl | CuAlFer | NAB |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | |
| 45 min cav. ABW | 90 min cav. ABW | 90 min cav. ABW |

La presencia de sulfuros intensifica la degradación de la capa protectora y favorece la corrosión selectiva, iniciando con la corrosión de la fase β frente a la α , seguida de un ataque secundario a la fase α en contacto con las fases κ (Tabla 32, CuAlFer). Esta secuencia deja expuestas la fase κ donde, y especialmente en regiones con alta densidad de agrupación de este intermetálico, se concentra la formación de cavitation pit (Tabla 27 (3) 45 min). De forma paralela, se observa una propagación más profunda y extensa de grietas en los límites de fase, intensificada presuntamente por la acción sinérgica del colapso de burbujas y el ataque electroquímico localizado (Tabla 32, NAB) [190]. En el CuAl, se identifican

también huellas de burbujas de mayor diámetro (Tabla 32). Lo que podría indicar una influencia más pronunciada de la cavitación en este medio [242].

MAB

El MAB presenta patrones de deterioro similares a los observados en los sistemas anteriores, aunque de forma más acusada. La fase α , más blanda y dominante en superficie, muestra alta susceptibilidad a la cavitación superficial, a la erosión y a la deformación plástica [224, 258]. Las fases β y, especialmente, las fases κ , son afectadas por cavitación *pit*, actuando éstas como sitios preferenciales de nucleación de burbujas, debido a su morfología compleja y mayor tamaño. Estas características dificultan la disipación uniforme de la energía y, tras su eliminación, dejan huecos de gran tamaño en la microestructura [22].

En BS y ASW, además de la corrosión selectiva de la fase β por desaluminación en la interfase α/β , es relevante el par galvánico existente entre las fases α y κ , [185, 187], pudiendo acelerar el desprendimiento de estas últimas en sinergia con la cavitación. La Figura 55 a) muestra la propagación de grietas entre α/κ y, puntualmente, en α/β ; mientras que la Figura 55 b), evidencia la erosión de la fase κ tras 45 minutos de cavitación en el electrolito BS.

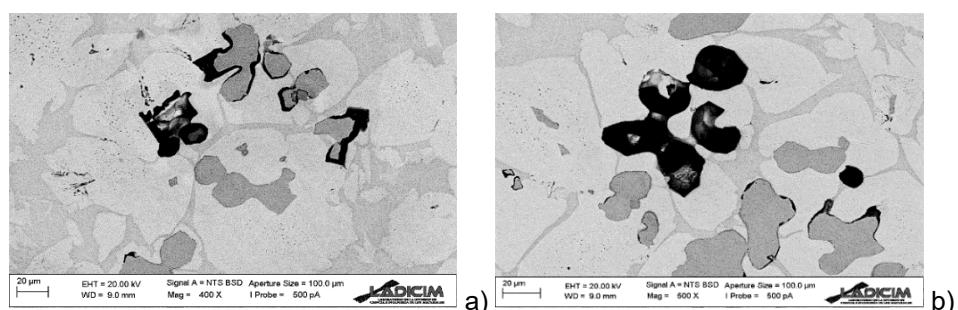


Figura 55. MAB cav. 45 min en BS. a) Propagación de grieta interfase α/κ . b) Pérdida de fase κ .

La Figura 56 muestra una imagen con detalle obtenida mediante SEM del MAB tras 90 minutos de cavitación. La implosión de una burbuja ha favorecido la propagación de una grieta en la interfase β/α , con eliminación parcial de una fase κ .

Los análisis EDX, Tabla 33, identifican: en el punto 1, la fase β ; en el punto 2, el inicio de la corrosión selectiva de la fase κ en la interfase κ/α , agravada por el efecto cavitacional; y en el punto 3, la propagación de una grieta entre β y α . La

elevada presencia de oxígeno en la intercara y la cantidad de Fe sugieren el depósito derivado de la corrosión selectiva de una fase κ , fuertemente erosionada tras el colapso de la burbuja.

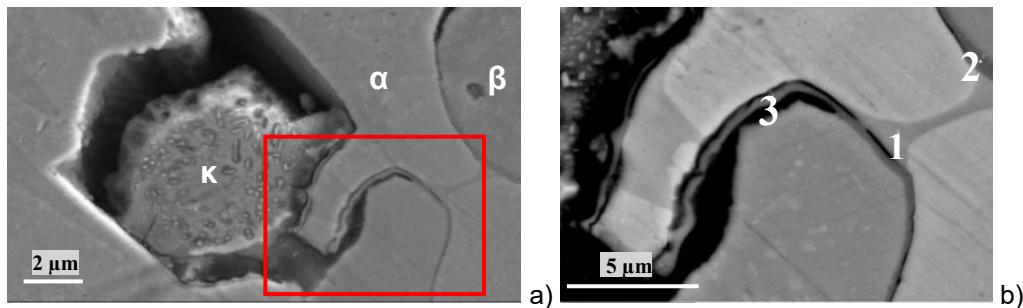


Figura 56. MAB CAV en BS 90 minutos. a) Imagen en (x 2780). b) Zona seleccionada (x 7090).

Tabla 33: Resultados EDX de una probeta de MAB cavitada 90 min. (%wt)

| Fase | Punto | O | Al | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn |
|----------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| β | 1 | 4.28 | 10.71 | 16.01 | 3.25 | 9.95 | 53.68 | 2.12 |
| κ | 2 | 2.77 | 6.24 | 33.66 | 49.84 | 1.01 | 5.47 | 1.01 |
| κ | 3 | 6.65 | 5.32 | 32.02 | 24.25 | 0.86 | 27.33 | 3.57 |

En ABW, la fase β se eliminó con mayor facilidad debido al mayor sinergismo entre el daño mecánico y químico, Figura 57. El daño se concentró en las fases κ , habiéndose formado, además, multitud de picaduras superficiales y deformación plástica en la fase α . En la Figura 57 a) y b), tras 45 min. de cavitación, se aprecia la acumulación de picaduras profundas en los límites de fases α/β . La Figura 57 c) y d), tras 90 min. muestra las imágenes obtenidas del MAB mediante SEM, con clara evidencia de la erosión de las fases κ , dejando debajo vacíos correspondientes a la matriz α , llena de productos de corrosión. Su análisis espectral se presenta a continuación, en la Tabla 34.

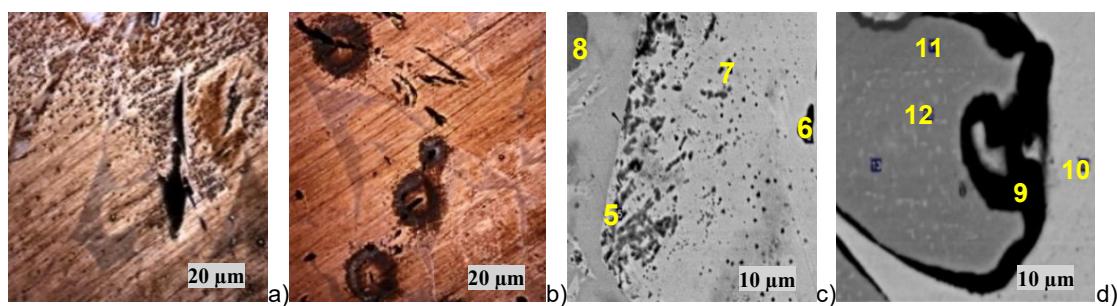


Figura 57. a) y b) Imagen MO, MAB CAV 45 min. en ABW c) y d) Imagen SEM de una probeta de MAB cavitada en BS durante 90 min. (x 2780) y (x 7090) respectivamente.

La Figura 57 c) muestra múltiples picaduras asociadas al daño mecánico por cavitación sobre la fase α (puntos 5 y 7), lo que indica una menor estabilidad de

esta fase en ABW respecto a su comportamiento en ASW y BS. Las zonas más oscuras y profundas, punto 6, presentan una elevada concentración de S, lo que sugiere la influencia de este elemento en la corrosión localizada. En la Figura 57 d), se observa una grieta iniciada en la interfase α/κ , donde el análisis en el punto 9 revela la presencia de una intercara debido a la eliminación parcial de la fase κ , lo que facilita la acumulación de productos de corrosión en esa región. Además, la variación composicional detectada dentro de una misma fase, evidencia la presencia de gradientes químicos internos, que pueden afectar su respuesta frente a la corrosión y a los esfuerzos inducidos por cavitación [224].

Tabla 34: EDX de una probeta de MAB cavitada 90 min. en ocho puntos diferentes (%wt)

| Fase | Punto | Al | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | S | Cl |
|----------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|
| α | 5 | 7.12 | 11.26 | 1.43 | 1.09 | 74.55 | 3.67 | | 0.39 |
| α | 6 | 1.80 | 12.10 | 5.98 | 2.19 | 71.72 | 3.37 | 2.30 | |
| α | 7 | 6.51 | 11.20 | 1.21 | 1.50 | 76.38 | 3.20 | | |
| κ | 8 | 11.81 | 27.03 | 50.97 | 3.29 | 6.90 | | | |
| - | 9 | 8.07 | 17.97 | 18.39 | 3.88 | 43.42 | | 3.62 | 0.72 |
| α | 10 | 6.23 | 10.74 | 1.62 | 1.61 | 76.51 | 3.30 | | |
| κ | 11 | 6.06 | 26.63 | 58.64 | 1.40 | 7.26 | | | |
| κ | 12 | 6.70 | 18.86 | 51.35 | 1.81 | 21.28 | | | |

Latones CB773S y CB771S

La Figura 58 muestra el comportamiento de L1, sin contenido en Pb, en ASW tras 45 minutos de cavitación, observado mediante MO. Se identifica la formación de cavitación *pit* en la interfase α/β y sobre la fase β , junto con signos evidentes de corrosión selectiva por descincificación, lo que habría comprometido su resistencia a la cavitación, acelerando la degradación final [197]. Además, mostró cavitación superficial en la fase α , acompañada de deformación plástica localizada, lo que sugiere una pérdida progresiva de integridad superficial bajo cargas dinámicas.

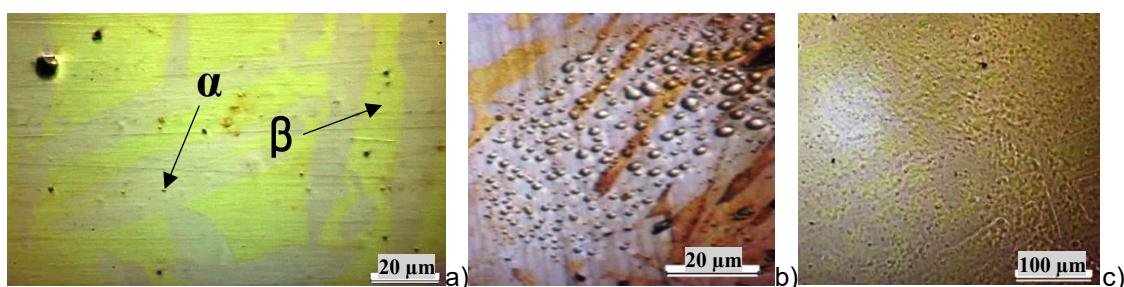


Figura 58. L1 CAV. 45 min. en ASW. a) Cav. *pit*. b) Cav superficial. c) Deformación plástica.

El latón L2, con mayor porcentaje en Pb, presentó mayor daño superficial por cavitación-erosión. La Figura 59 a) muestra la superficie de la probeta tras 45 minutos de cavitación en BS, observada mediante SEM. En este material, la cavitación *pit* aparece en los límites de fase α/β y sobre las partículas de Pb y sus zonas limítrofes. Tras 90 minutos en ABW (Figura 59 b) y 59 c)), aparecen los huecos dejados por el Pb erosionado, que actúan como núcleos de cavitación, favoreciendo la formación localizada de cavitation *pits* [199]; esto lleva a afirmar que la presencia del Pb en la microestructura participa activamente en el proceso de degradación global.

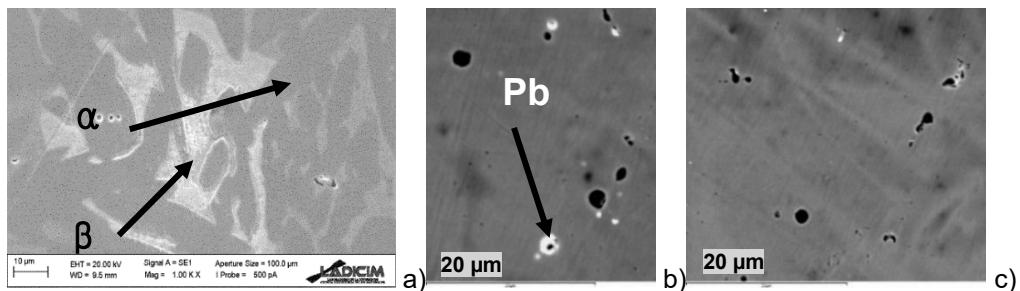


Figura 59. Probeta L2-1S a) CAV 90 min en BS. b) y c) Cavitación *pit* y partículas de Pb ABW.

La Figura 60, obtenida mediante LE, compara el estado superficial de ambos latones tras 90 minutos de exposición a cavitación-corrosión en BS y ASW. L2 (izquierda) presenta una superficie con mayor abrasión y daño por cavitación-erosión en comparación con L1 (derecha). En ASW, la respuesta fue similar en ambos materiales, aunque con menor afectación superficial, traducido en los valores de %ZA.



Figura 60. Probeta L2 a la izquierda y L1 a la derecha. CAV_{Eoc.} 90 min en BS mediante LE (x 5).

En ABW, ambos latones mostraron un incremento del daño por cavitación, evidenciado por cavitación *pit*, deformación plástica, así como corrosión selectiva de la fase β , lo que resultó en una mayor abrasión superficial, producto de la sinergia entre el ataque mecánico y químico. El efecto corrosivo del electrolito parece haber modificado la respuesta del material frente a la cavitación,

intensificando el deterioro. La Figura 61 presenta las imágenes obtenidas por microscopía óptica (MO) tras 45 minutos de ensayo: L1 a) y L2 b).

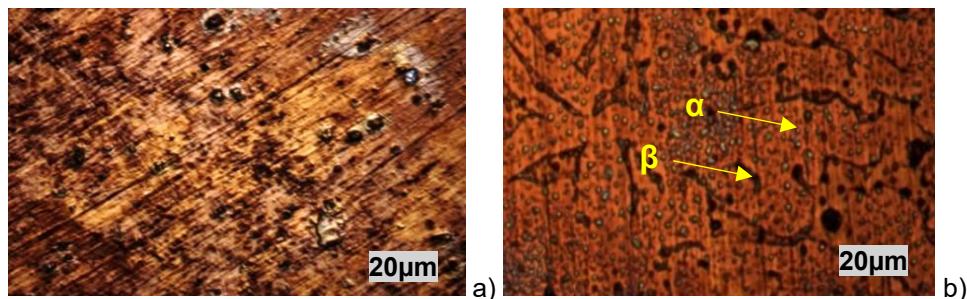


Figura 61. Probeta de latón CB773S cavitada 45 min en electrolito ABW.

Aunque el grado de deterioro es cuantitativamente similar entre ambas aleaciones, L1 mostró una ligera mayor susceptibilidad al daño sinérgico por cavitación-corrosión en ABW, en contraste con el comportamiento observado en BS y ASW, donde L1 se comporta mejor ante los diferentes tipos de cavitación, sobremanera a la cavitación-erosión en BS y ASW.

Este cambio de tendencia en el comportamiento de L1 con respecto a L2 en ABW, pone de manifiesto que la corrosión parece ser determinante en este ensayo. Aunque se profundizará en el siguiente apartado (5.3 Segunda Etapa: Ensayos de Corrosión), las relaciones de área entre las fases α/β de las muestras parece ser determinante, siendo el contenido en Pb, en este medio, secundario en la respuesta de ambos latones a cavitación. La Tabla 35 resume la respuesta comparada de L1 y L2, en función de los diferentes tipos de daño por cavitación y su intensidad, según sea mayor (+), menor (-) ó similar (\approx), según el electrolito.

Tabla 35. Comparación entre el latón CB771S y el latón CB773S

| Electrolito | BS | | ASW | | ABW | |
|------------------------|-----------|-----------|-----|----|-----------|-----------|
| Material | L1 | L2 | L1 | L2 | L1 | L2 |
| Deformación plástica | + | - | + | - | - | + |
| Cavitación superficial | \approx | \approx | - | + | + | - |
| Cavitación-erosión | - | + | - | + | - | + |
| Cavitación profunda | - | + | - | + | \approx | \approx |

En el siguiente capítulo se presenta el resumen de los ensayos de cavitación-corrosión (Eoc), con el propósito de sintetizar los resultados principales, y comparar el comportamiento de los materiales en diferentes condiciones.

5.2.3 Resumen del comportamiento microestructural de las aleaciones

La Tabla 36 presenta los resultados obtenidos en los ensayos de cavitación-corrosión Eoc, identificando el comportamiento general de los materiales evaluados.

Tabla 36. Resumen de los resultados obtenidos en cavitación-corrosión Eoc por materiales.

| Material y %Z.A | HV | Fases | Comportamiento a Cavitación Eoc |
|---|-----------------|--|---|
| Cu BS 62% ASW 29% | 55 | α | <ul style="list-style-type: none"> - Alta deformación plástica - Susceptible a cavitación superficial - Alta probabilidad de cavitación-erosión -Cavitación <i>pit</i> poco frecuente |
| CuAl BS 58% ASW 35% | 80-120 [117] | α, β, γ ₂ | <ul style="list-style-type: none"> -Menor deformación plástica con respecto al Cu - Menor corrosión selectiva fase β desaluminación <ul style="list-style-type: none"> - Cavitación superficial en fase α - Cavitación <i>pit</i> interfases α/β, α/γ₂ y fase γ₂ |
| CuAlFer BS 44% ASW 27% | 142.5 ± 1.9 | α, β, κ | <ul style="list-style-type: none"> - Menor corrosión selectiva fase β desaluminación <ul style="list-style-type: none"> - Menor resistencia que el NAB - Cavitación <i>pit</i> fases κ e interfases κ/α - Mayor deterioro en BS |
| .NAB BS 39% ASW 22% | 139.5 ± 8.2 | α, β, κ _I , κ _{II} , κ _{III} , κ _{IV} | <ul style="list-style-type: none"> - Menor corrosión selectiva fase β desaluminación <ul style="list-style-type: none"> - Corrosión selectiva fases κ_I, κ_{II} en interfase α <ul style="list-style-type: none"> - Cavitación <i>pit</i> fases κ e interfases κ/α - Mayor resistencia a cavitación-corrosión |
| MAB BS 83% ASW 58% | 150.2 ± 10.9 | α, β, κ | <ul style="list-style-type: none"> - Mayor daño superficial pese a mayor dureza <ul style="list-style-type: none"> - Mayor desaluminación fase β - Cavitación <i>pit</i> más propensa en las fases κ de gran tamaño (ocasionalmente en fase β) y en interfases α/β, β/κ y α/κ - Susceptibilidad de la fase α a cavitación superficial |
| Latón-3S (0.09% Pb) BS 48% ASW 26% | 100 ± 6.1 | α, β | <ul style="list-style-type: none"> - Mejor comportamiento que L2-1S en ASW y BS <ul style="list-style-type: none"> - Cavitación <i>pit</i> en interfase α/β - Deformación plástica - Susceptible a cavitación superficial <ul style="list-style-type: none"> - Probabilidad de cavitación-erosión - Corrosión selectiva fase β (descincificación) - En ABW, tendencia cambia, se comporta ≈ L2-1S |
| Latón-1S (0.19% Pb) BS 68% ASW 46% | 90.2 ± 8 | α, β | <ul style="list-style-type: none"> - Gran daño por cavitación-erosión <ul style="list-style-type: none"> - Cavitación <i>pit</i> interfase α/β - Deformación plástica - Susceptible a cavitación superficial <ul style="list-style-type: none"> - Probabilidad de cavitación-erosión - Mayor corrosión selectiva fase β descincificación - Mayor susceptibilidad cavitación <i>pit</i> por presencia de Pb |
| CuNiFer %Z.A BS 52% ASW 28% | 120- 160 | α | <ul style="list-style-type: none"> - Mejor respuesta que Cu - Deformación plástica severa en zonas localizadas <ul style="list-style-type: none"> - Menor cavitación superficial que en el Cu - Cavitación <i>pit</i> poco frecuente - En ABW, se observa cavitación-erosión |

5.3 Segunda Etapa: Ensayos de Corrosión

5.3.1 Ensayo de Corrosión por Inmersión

En este apartado se presentan los resultados de los ensayos de corrosión por inmersión, obtenidos mediante gravimetría y organizados por material. Las Tablas 37 y 38 recogen las imágenes finales de la superficie de las probetas obtenidas por LE. También se exponen todas las gráficas de pérdida de peso del Cu, CuNiFer, NAB, MAB y de los latones L1 y L2.

En todos los casos, debido al completo apoyo de la probeta en el vaso de precipitado, se produjo un idéntico patrón en todos los materiales, con diferencias sustanciales entre las caras ensayadas.

La cara aeróbica presentó una corrosión generalizada en la superficie, acorde con la susceptibilidad propia a corrosión de cada material (descrita en el apartado anterior). La cara anaeróbica, en contacto directo con el vaso de precipitado, mostró en todos los casos, un patrón asociado a la formación de celdas de aireación diferencial, desde el centro (con un círculo central bien delimitado, de aspecto más brillante), hacia el exterior, con zonas de mayor ataque. En la zona de apoyo completo, el electrolito queda estancado, y apenas hay intercambio iónico ni reacción con especies catódicas, aumentando el gradiente de oxígeno hacia el perímetro, favoreciendo la corrosión por resquicios [260], como se ilustra en la Figura 62.

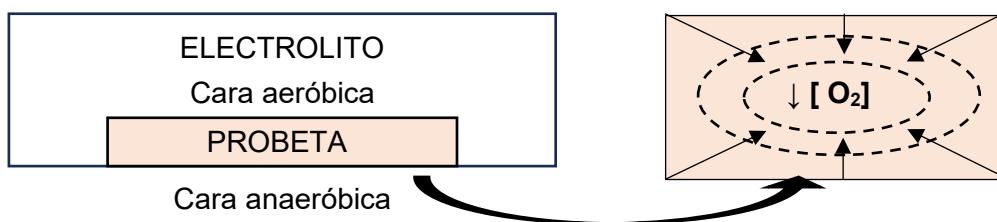


Figura 62. a) Esquema probeta en vaso de precipitado. b) Cara anaeróbica (celda de aireación). Fuente propia.

En ABW, las probetas desarrollaron capas de productos de corrosión más densas y de mayor espesor, con tonalidades negras, pardas oscuras o azul violáceo casi negro, en la cara aeróbica (Figura 63 a)) L2 tras 224 días de inmersión). En ASW, BS y SN, los colores fueron más variados, con ausencia de cambios apreciables respecto al estado inicial, Figura 63 b), L2 en ASW tras 224

días), hasta la aparición en distintas zonas de rojo intenso, marrón claro, amarillo oscuro o verde esmeralda, diferentes compuestos base cobre. La cara anaeróbica presentó en los bordes, tonalidades que oscilaron entre dorado-rojizo, pardo claro, verdoso y negro, según el material y el medio, cómo se muestra en la Figura 63 c) y d) que presenta L2 en ABW y ASW respectivamente, tras 224 días de inmersión.

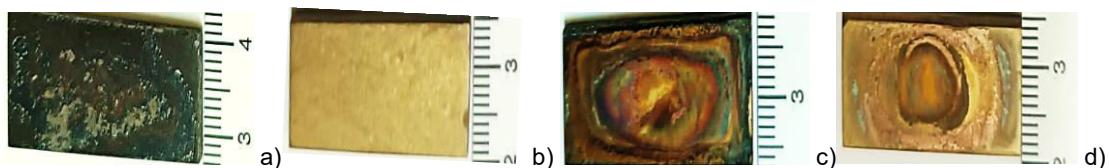


Figura 63. L2 tras 224 días de inmersión a) ABW cara aeróbica, b) ASW cara aeróbica, c) ABW cara anaeróbica, d) ASW cara anaeróbica.

Los sedimentos generados, mostrados en la Tabla 40 y tras 224 días de ensayo, fueron más abundantes en los ensayos de Cu, CuNiFer y NAB en ABW, con colores pardos oscuros a negros, mientras que, en los latones, el electrolito permaneció prácticamente transparente. En ASW, BS y SN, la acumulación fue menor, salvo en el Cu, donde aparecieron tonos azul celeste o azul verdoso, y en el MAB donde en BS y SN, los restos fueron de color marrón oscuro. La cantidad y tonalidad de los sedimentos fue coherente con la respuesta a corrosión, siendo los latones (excepto L2 en SN) los que mantuvieron el agua más limpia.

La principal diferencia entre BS y ASW para este ensayo, radica en la presencia de microorganismos e impurezas. Aunque la influencia de éstos no son objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, algunos trabajos sugieren que ciertas bacterias ralentizan el proceso de corrosión [168], mientras que otros indican que los sulfuros, provenientes de la actividad biológica, reducen la resistencia a la corrosión del material [261]. La inestabilidad de la capa protectora en BS también puede atribuirse a la presencia de carbonatos que, aunque proporcionan capas protectoras, son inestables y poco adherentes a la superficie [256].

De lo anterior se infiere la complejidad de reacciones químicas que experimentan los diferentes sistemas estudiados, estando fuertemente condicionado por su composición química, microestructura, tipo de electrolito, así como presencia o ausencia de ventilación en el mismo. Todo ello, interaccionará de diferente

forma, cuando aparezca el fenómeno sinérgico de la cavitación, por lo que se confirma la oportunidad del presente estudio de Tesis Doctoral.

Tabla 37. Imágenes macroscópicas de las probetas a los 224 días de inmersión en los electrolitos ABW, ASW, BS y SN de la cara aeróbica y anaeróbica

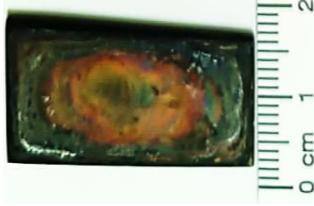
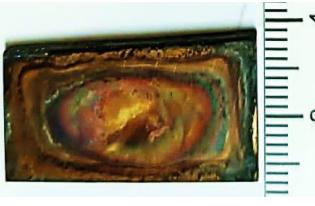
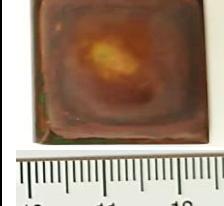
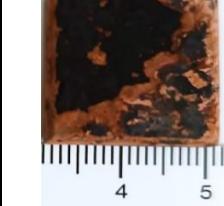
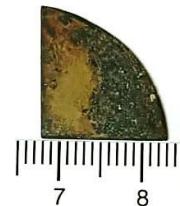
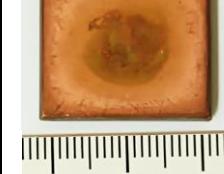
| | L1 | L2 | CuNiFer | Cu | NAB | MAB |
|------------|---|--|---|---|---|---|
| ABW ana |  |  |  |  |  |  |
| ABW ae |  |  |  |  |  |  |
| ASW ana |  |  |  |  |  |  |
| ASW ae |  |  |  |  |  |  |

Tabla 37. Imágenes macroscópicas de las probetas a los 224 días de inmersión en los electrolitos ABW, ASW, BS y SN de la cara aeróbica y anaeróbica (bis)

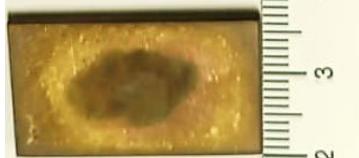
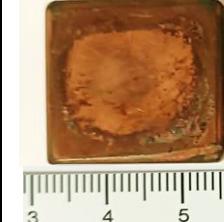
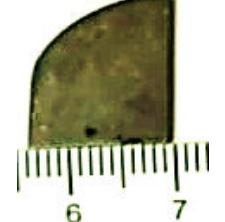
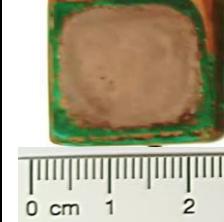
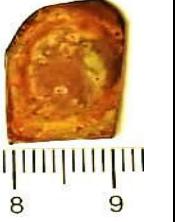
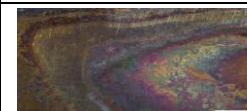
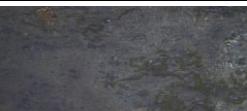
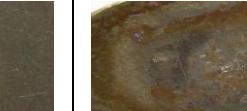
| | | | | | | |
|-----------|---|--|---|---|---|---|
| BS ana |  |  |  |  |  |  |
| BS ae |  |  |  |  |  |  |
| SN ana |  |  |  |  |  |  |
| SN ae |  |  |  |  |  |  |

Tabla 38. Imágenes LE de las probetas a los 224 días de inmersión en los electrolitos ABW, ASW, BS y SN de la cara aeróbica y anaeróbica

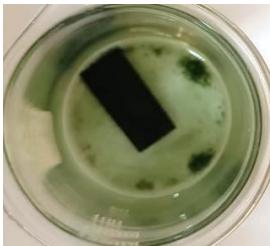
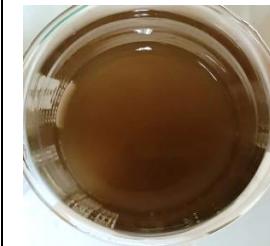
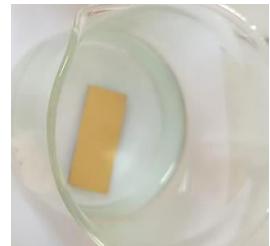
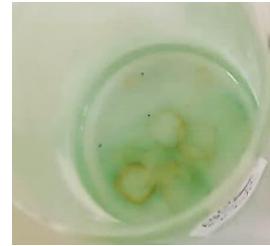
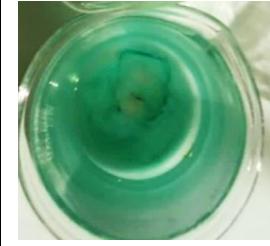
| | <u>2 cm</u> L1 | L2 | CuNiFer | Cu | NAB | MAB <u>2 cm</u> |
|------------|---|---|--|---|---|---|
| ABW ana |  |  |  |  |  |  |
| ABW ae |  |  |  |  |  |  |
| ASW ana |  |  |  |  |  |  |
| ASW ae |  |  |  |  |  |  |
| BS ana |  |  |  |  |  |  |
| BS ae |  |  |  |  |  |  |
| SN ana |  |  |  |  |  |  |
| SN Ae |  |  |  |  |  |  |

De forma resumida, la Tabla 39 recoge la coloración y el aspecto superficial característicos de cada medio y tipo de cara, lo que facilita la correlación visual con el tipo y la intensidad de la corrosión observada. Algunos de estos productos se han caracterizado y presentado en el apartado 5.3.3.2.

Tabla 39. Resumen de la coloración y aspecto superficial final tras 224 días de inmersión

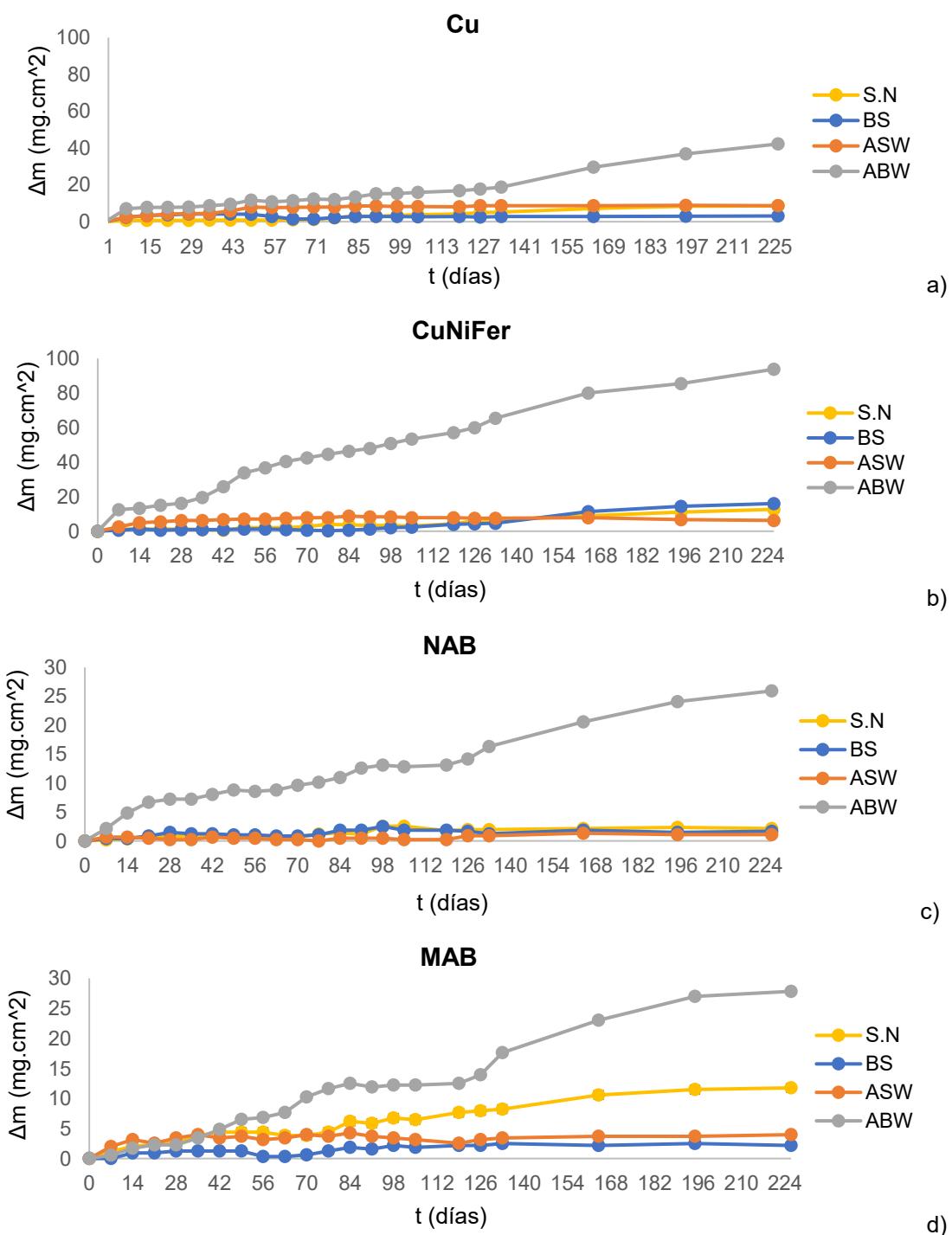
| Medio | Cara aeróbica | Cara anaeróbica | Observaciones asociadas a corrosión |
|-----------------|--|--|--|
| ABW | Tonos oscuros (pardo-verdosos, marrón, negro o irisaciones intensas en latones); depósitos densos y adherentes. | Círculo central definido (baja aireación), más brillante (tonos pardo-rojizos, verdosos o negros). | Más depósitos y corrosión generalizada; en latones, gran descincificación. |
| ASW / BS | Tonos claros (dorados, anaranjados, marrón-dorados); irisaciones suaves en latones; depósitos finos y menos adherentes. | Círculo central brillante, uniforme y dorado; pocos depósitos. | Corrosión uniforme o selectiva moderada; capas protectoras más estables. |
| SN | Tonos vivos y variados (irisaciones rojo, púrpura, verde (latones); marrón-rojizo (Cu-CuNiFer); dorado (NAB y MAB); depósitos localizados. | Círculo central brillante, dorado uniforme con posibles manchas localizadas. | Corrosión selectiva localizada; depósitos menos densos que en ABW. |

Tabla 40. Imágenes de los restos de productos de corrosión de las diferentes probetas a los 224 días de inmersión en los electrolitos ABW, ASW, BS y SN.

| | L1 | L2 | CuNiFer | Cu | NAB | MAB |
|-----|---|---|--|---|---|---|
| ABW |  |  |  |  |  |  |
| ASW |  |  |  |  |  |  |
| BS |  |  |  |  |  |  |
| SN |  |  |  |  |  |  |

5.3.1.1 Cinéticas de los Ensayos de Corrosión por Inmersión

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la corrosión por inmersión mediante pérdida de masa. En la Figura 64, se representan las gráficas de los cuatro medios de ensayo (S.N, BS, ASW y ABW), por cada material durante 224 días de exposición. El análisis evidenció una correlación directa entre la composición del electrolito y la velocidad de corrosión de cada sistema metálico (Cu, CuNiFer, NAB, MAB, L1 y L2).



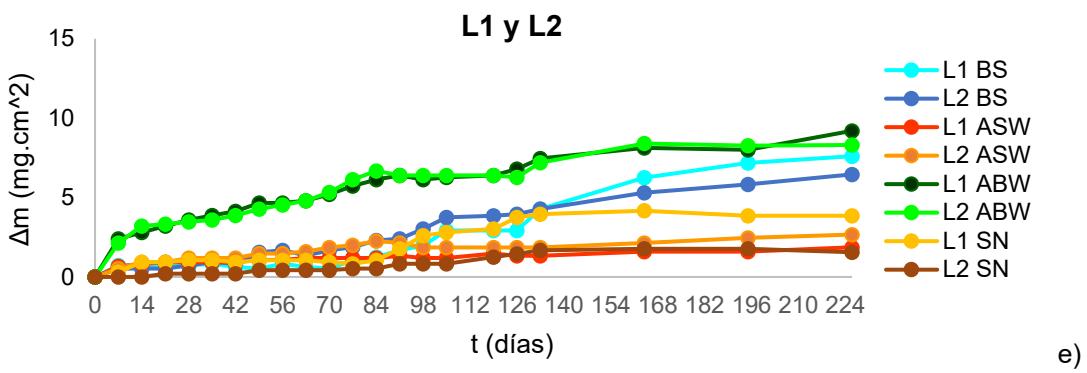


Figura 64. Resultados de los ensayos de corrosión por inmersión mediante gravimetría en S.N, BS, ASW y ABW. a) Cu, b) CuNiFer, c) NAB, d) MAB, e) L1 y L2.

Dado que este ensayo es clave para identificar las tendencias finales del comportamiento de los materiales a corrosión, así como la tipología macroscópica de los productos de corrosión formados y el estudio de la corrosión por resquicio, se presenta en la Tabla 41, el ranking final de pérdida de masa para cada material en cada electrolito tras 224 días, ordenado de mayor a menor.

Tabla 41. Ranking de pérdida de masa del material, R, de mayor a menor, ordenado por electrolito

| R | ABW | | BS | | SN | | ASW | |
|---|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|
| | Mat | Δm (mg.cm²) |
| 1 | CuNiFe | ~ 95 | CuNiFe | ~ 16 | CuNiFe | ~13 | Cu | ~ 9 |
| 2 | Cu | ~ 40 | L1 | ~ 8 | MAB | ~12 | CuNiFe | ~ 8 |
| 3 | NAB | ~ 30 | L2 | ~ 6 | Cu | ~9 | MAB | ~ 3.8 |
| 4 | MAB | ~ 30 | Cu | ~ 4.5 | L1 | ~3 | L2 | ~ 2.5 |
| 5 | L1 | ~ 10 | MAB | ~ 2.5 | NAB | ~ 2.2 | L1 | ~ 2 |
| 6 | L2 | ~ 10 | NAB | ~ 1.5 | L2 | ~1.8 | NAB | ~1.2 |

El ABW resultó ser el medio más agresivo, mientras que ASW indujo las menores pérdidas de masa en todos los materiales. BS dio lugar a que las tendencias de los materiales fueran más distintas de las observadas en ASW y SN; en BS, los latones pasaron a ser los más susceptibles y el MAB mejoró su respuesta global. Esta diferencia se asocia a la complejidad de su composición química que, además de cloruros, incluye bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, compuestos orgánicos, etc., capaces de modificar la formación, adherencia y estabilidad de los productos de corrosión. Las tendencias específicas de cada material se describen a continuación.

El CuNiFer fue el material con peor comportamiento global. En ABW alcanzó la pérdida de masa más alta de todo el estudio ($\sim 95 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$), muy por encima del resto, y repitió esta tendencia BS ($\sim 16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$) y SN ($\sim 13 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$). Su elevada degradación se atribuye a su marcada predisposición a la rotura localizada de la capa protectora, tanto en presencia de sulfuros [262], como en medios sólo clorurados [263].

El Cu en ABW, fue el segundo peor material con valores de cinética de $\sim 40 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$; en BS, SN y ASW fueron de $\sim 4,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$, $\sim 9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$ y $\sim 9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$ respectivamente. Destacar que el valor en ASW, es análogo al presentado por CuNiFer, evidenciando su marcada dependencia con la naturaleza del electrolito, y dando lugar a resultados dispares. Este comportamiento, se observó también en el MAB donde, en SN y ASW, se posicionó como segundo y tercer material con mayor pérdida de masa ($\sim 12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$ y $\sim 3,8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$, respectivamente) y, sin embargo, en ABW, su respuesta fue equiparable a la del NAB ($\sim 30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$), material con buen comportamiento general en pérdidas de masa (entre ~ 1.2 y $\sim 2.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$). El MAB, parece ser vulnerable en medios clorurados y presentar mejor respuesta en presencia de sulfuros, comparativamente.

L1 y L2 destacaron por presentar los mejores resultados frente a la corrosión. En SN y ASW mantuvieron pérdidas de masa muy bajas (L1 con ~ 3 y $\sim 2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$; L2 con $\sim 1,8$ y $\sim 2,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$, respectivamente) e, incluso, en ABW (el medio más agresivo), presentaron la pérdida más reducida del conjunto, igualándose en $\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$. En L2, la presencia de Pb, no supuso un detrimiento en su respuesta.

Por último, se observó que incrementar los intervalos entre mediciones aumentaba la pérdida de masa registrada. Esto se atribuye no sólo al arrastre mecánico de depósitos acumulados antes de cada pesada, lo que genera una pérdida aparente mayor [264], sino también a que la permanencia de los productos de corrosión en la superficie puede acelerar la degradación real, al favorecer la retención de humedad y especies agresivas, alterando el microambiente en la interfase metal/producto de corrosión, pudiendo favorecer la corrosión localizada.

5.3.1.2 Inspección visual de los ensayos de corrosión por inmersión

CuNiFer: En la Figura 65, se presenta la imagen de la cara anaeróbica obtenida mediante SEM del CuNiFer tras 224 días de inmersión en BS. Se reveló una morfología heterogénea, con óxidos adheridos de aspecto quebradizo y la presencia de cráteres pronunciados localizados en los bordes de grano. El análisis EDX de los productos de corrosión, arrojó las composiciones que se recogen en la Tabla 42.

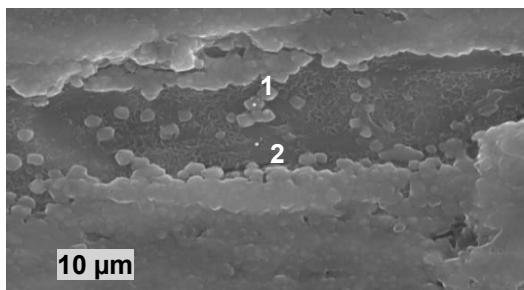


Figura 65. CuNiFer en BS mediante SEM, tras ensayo de corrosión por inmersión, cara anaeróbica, 224 días.

Tabla 42. EDX de los puntos 1 y 2 marcados en la Figura 65 (%wt)

| Punto | O | Mg | S | Cl | Mn | Fe | Ni | Cu |
|-------|-------|-----|------|------|------|------|-------|-------|
| 1 | 7,28 | - | 0,47 | 0,11 | 0,95 | 3,21 | 15,67 | 72,31 |
| 2 | 15,55 | 0,8 | 0,63 | 0 | 0,78 | 3,06 | 15,92 | 63,25 |

Los resultados EDX obtenidos en los puntos 1 y 2 muestran una elevada presencia de Cu (\approx 63-72 %) y O (\approx 7-16 %), lo que indica la formación de productos de corrosión ricos en Cu. La presencia simultánea de otros elementos como Ni (\approx 15-16 %) y Fe (\approx 3 %), sugiere la formación de óxidos de distinta composición, posiblemente espinelas mixtas, ricas en Cu.

NAB: La Figura 66 a), obtenida con MO, presenta la corrosión experimentada por el NAB de la cara aeróbica, después de 186 días de inmersión en SN. La Figura 66 b), con SEM, la misma cara aeróbica, tras 230 días. En ambas se puede apreciar la corrosión selectiva de las fases β por desaluminización como se ha dicho anteriormente. En la Figura 66 a), se aprecian en rojo, las fases K_{II} (aciculares), que quedan expuestas dentro de la fase β , que ha experimentado corrosión selectiva, por ser más electronegativa que la fase α y las fases K_{II} circundantes [265]. En la Figura 66 b), se ven los huecos debidos a la eliminación de las fases K que se encontraban precipitadas dentro de la matriz α . En el

segundo caso, se observa la corrosión selectiva de la fase α con respecto a las fases κ_I , κ_{II} , κ_{III} y la κ_{IV} por su carácter catódico que, con el tiempo de exposición, pierden cohesión (entre α/κ) y se desprenden [266].

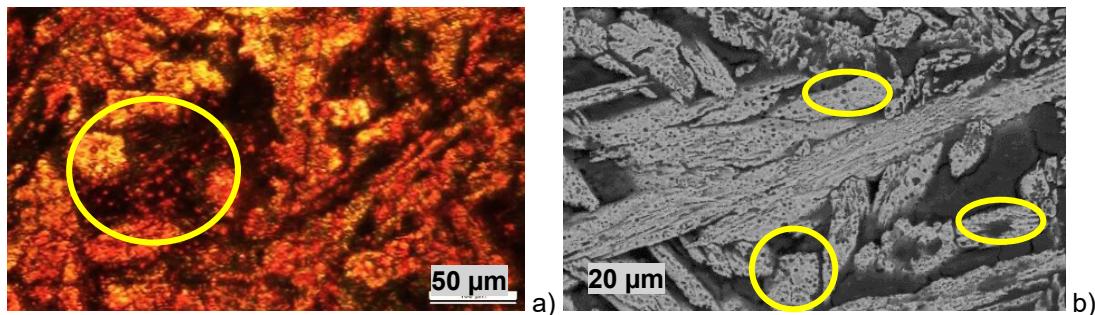


Figura 66. NAB en S.N tras ensayo de corrosión por inmersión, cara anaeróbica a) MO 186 días inmersión b) SEM 230 días.

La Figura 67, muestra el tipo de ataque por corrosión de la cara anaeróbica del NAB, mediante SEM, tras 230 días de inmersión en BS. En la Figura 67 a), muestra que la corrosión selectiva y la generalizada están muy presentes en el material, a pesar de tener una bajísima pérdida de masa ($\sim 1.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$). Se aprecia la corrosión selectiva de las fases α o β ricas en Cu, dejando expuestas las fases κ (en blanco). En la Figura 67 b), se observa una morfología ampollosa e irregular, asociada a la acumulación de productos de corrosión en la superficie del material.

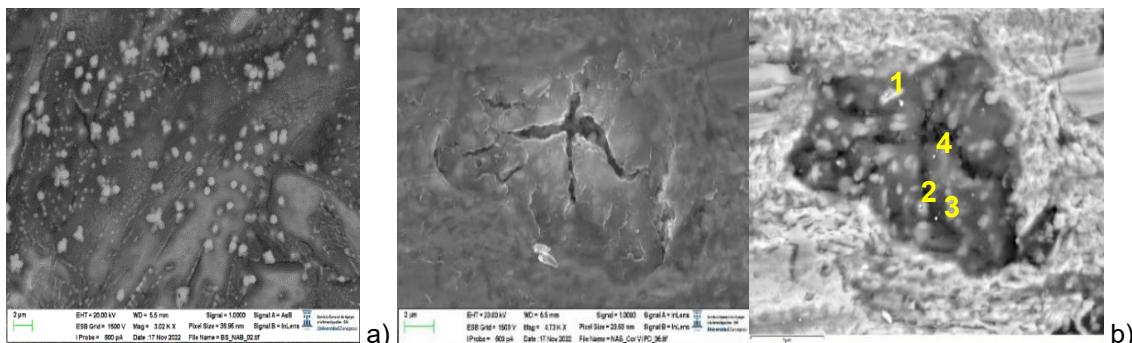


Figura 67. NAB en B.S mediante SEM tras ensayo de corrosión por inmersión durante 230 días de inmersión, cara anaeróbica a) fases κ expuestas tras 230 días de inmersión (x 3020) b) ampolla formada tras 230 días inmersión (x 4730).

Su composición elemental, Tabla 43, indica la presencia predominante de óxidos de Cu y Al, donde, la formación de grietas en la capa de productos de corrosión evidencia su baja cohesión y carácter quebradizo, dejando parcialmente expuestas las fases subyacentes (especialmente las fases κ y fases β).

Tabla 43. EDX de los puntos marcados de la Figura 67 b) (% wt)

| Punto | O | Al | S | Mn | Fe | Ni | Cu |
|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| 1 | 16.75 | 14.97 | 1.11 | 0.94 | 2.71 | 7.49 | 54.17 |
| 2 | 12.11 | 16.64 | 0.81 | 2.97 | 34.27 | 15.36 | 17.85 |
| 3 | 8.13 | 13.13 | 0.5 | 1.43 | 4.32 | 13.03 | 58.46 |
| 4 | 22.05 | 20.42 | 1.46 | 1.24 | 6.09 | 17.92 | 30.05 |

Los análisis EDX muestran composiciones típicas de la matriz α en zonas con alto contenido de Cu ($\approx 54\text{-}58\%$) y Al ($\approx 13\text{-}15\%$), junto con la presencia moderada de Ni y Fe. En otras regiones, el aumento de Al ($\approx 20\%$) y Ni ($\approx 18\%$) junto con una reducción significativa de Cu, sugiere la presencia de fases intermetálicas K_{II} o K_{IV} , sin evidencias en esos puntos de fase K_{III} , dado que el contenido de Ni no supera el 18 % en peso.

MAB: La Figura 68 muestra la cara anaeróbica del MAB tras 186 días de inmersión en SN (SEM). Se observa la corrosión selectiva de la fase β , lo que da una apariencia de una corrosión intergranular, al perderse la continuidad del material en los límites de las fases α y β . Este hecho justificaría a su vez, la mayor pérdida de masa ($\sim 12\text{ mg}\cdot\text{cm}^2$). En la Figura 68 b), se indican los puntos donde se realizaron el análisis EDX, cuyos resultados se presentan en Tabla 44.

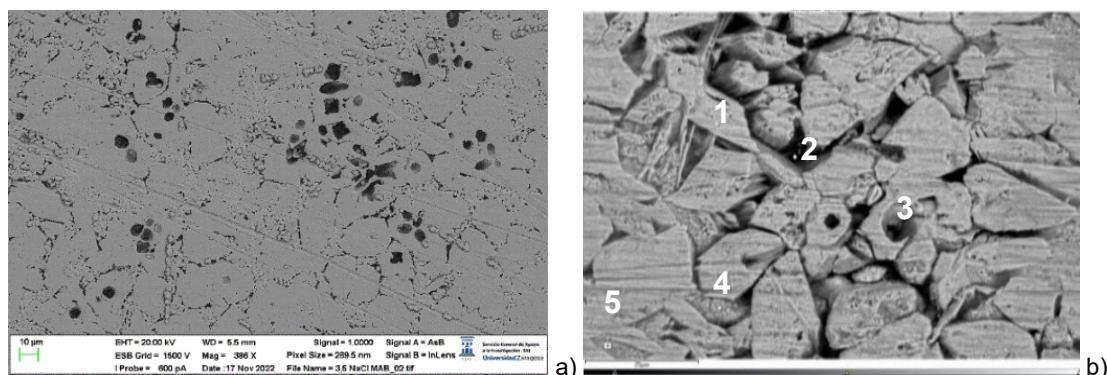


Figura 68. MAB en electrolito S.N. tras 186 días inmersión cara anaeróbica a) x 386, b) x 1050

Tabla 44. EDX de los puntos indicados en la Figura 68 b) (%wt)

| Fase | Punto | O | Al | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn |
|----------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|
| α | 1 | 1.44 | 5.59 | 11.47 | 2.21 | 1.58 | 75.59 | 2.12 |
| α | 2 | 0.44 | 0.3 | 13.02 | 2.96 | 3.56 | 77.39 | 2.34 |
| α | 3 | 1.29 | 1.07 | 9.5 | 1.38 | 1.9 | 82.78 | 2.08 |
| α | 4 | 9.3 | 5.8 | 6.6 | 1.54 | 1.37 | 75.39 | |
| α | 5 | 13.92 | 11.09 | 11.7 | 2.41 | 2.83 | 56.12 | 1.92 |

Los puntos 1, 4 y 5 corresponden a regiones de fase α , con mayor o menor depósito de productos de corrosión, en función del contenido de oxígeno. En el punto 1 (75.59 % Cu, O ≈ 1.44 %) los depósitos son escasos, mientras que en los puntos 4 (9.3 % O) y 5 (13.92 % O) se observa una acumulación más significativa, compuesta principalmente por óxidos de Al, Mn y Cu.

Los puntos 2 y 3 también presentan composiciones de fase α (77.39 % y 82.78 % Cu, respectivamente), con bajo contenido de oxígeno (0.44 % y 1.29 %), lo que sugiere que corresponden a zonas donde se ha producido la corrosión selectiva de las fases β y κ , respectivamente, sin formación significativa de productos de corrosión, dejando expuesta la matriz circundante.

LATÓN L2: La Figura 69, muestra una imagen SEM tras 224 días de inmersión en ASW con su espectro de barrido en la Tabla 45.

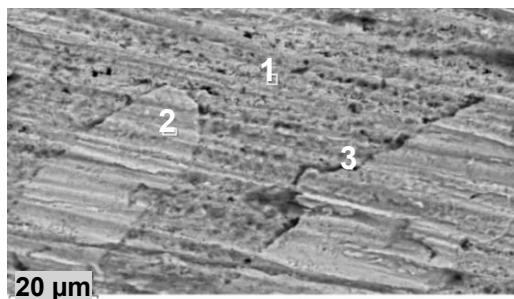


Tabla 45. EDX de los puntos indicados en la Figura 69 (% wt)

| Fase | Punto | O | Cu | Zn |
|----------------|-------|------|-------|-------|
| α | 1 | 6,7 | 88,64 | 4,66 |
| β | 2 | 8,02 | 54,64 | 37,34 |
| α/β | 3 | 9,68 | 84,39 | 5,93 |

Figura 69. L2 en BS mediante SEM tras el ensayo de corrosión por inmersión 224 días

El análisis espectral del punto 1 muestra una ligera corrosión de la fase α , pero el punto 2, indica que la fase β es la más susceptible a la formación de productos de corrosión ricos en Zn, por su corrosión selectiva, siendo el punto 3 representativo de la interfase α/β .

En conjunto, los resultados del ensayo de corrosión por inmersión, ayudado por la gravimetría, confirman la marcada influencia del medio en la cinética y morfología de la corrosión, así como la necesidad de evaluar de forma conjunta la pérdida de masa, la observación superficial y el tipo de ataque para establecer un ranking fiable de resistencia de los materiales.

5.3.2 Ensayos de Corrosión Potenciodinámicos (PD)

Como se indicó en el Capítulo 3, los ensayos de corrosión PD se realizaron para estudiar el comportamiento electroquímico de cada material en diferentes medios, con el objetivo de determinar la velocidad de corrosión según el potencial aplicado, así como su capacidad para formar y mantener una capa protectora. Aunque los detalles experimentales se recogen en el Capítulo 4, cabe destacar que los barridos se realizaron a una velocidad de 20 $\mu\text{V/s}$, partiendo desde el potencial de circuito abierto (E_{oc}), tras 20 minutos de inmersión previa en el electrolito, para favorecer la formación de dicha capa [188, 256].

Los rangos de potencial se ajustaron para cada sistema metálico, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión por inmersión. En ASW, se aplicaron límites más bajos (por ejemplo, hasta 0.05 V en el NAB), mientras que en ABW, el barrido se amplió hasta 0.35-0.40 V en el latón o el CuNiFer, dada la escasez de estudios previos y, por tanto, la necesidad de caracterizar con mayor detalle su comportamiento electroquímico en este medio.

Ensayos PD en ASW y ABW

En este apartado se presentan las curvas de corrosión PD expresadas como i (A/cm^2) vs $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, representadas en escala logarítmica para facilitar su interpretación y comparación. Los resultados se agrupan por sistema metálico en cada electrolito (ASW y ABW), y se recogen en la Figura 70. Destacar que se han identificado puntos clave sobre cada gráfica, de la forma:

- 1) **El círculo rojo** indica el potencial crítico, definido como el valor a partir del cual la corriente supera 100 $\mu\text{A/cm}^2$, marcando el paso del estado de inmunidad al inicio del proceso de corrosión [27]. A partir de este punto sucederá, “*la disolución activa*”, región de la curva donde no se forma capa protectora.
- 2) **El círculo negro** señala una disminución de la corriente anódica pese al aumento del potencial, lo que sugiere la formación o estabilización parcial de una capa protectora.
- 3) **El círculo naranja**, en la curva catódica, marca el punto donde la corriente comienza a disminuir, indicando una posible recuperación del estado de inmunidad o una reducción en la velocidad de corrosión.

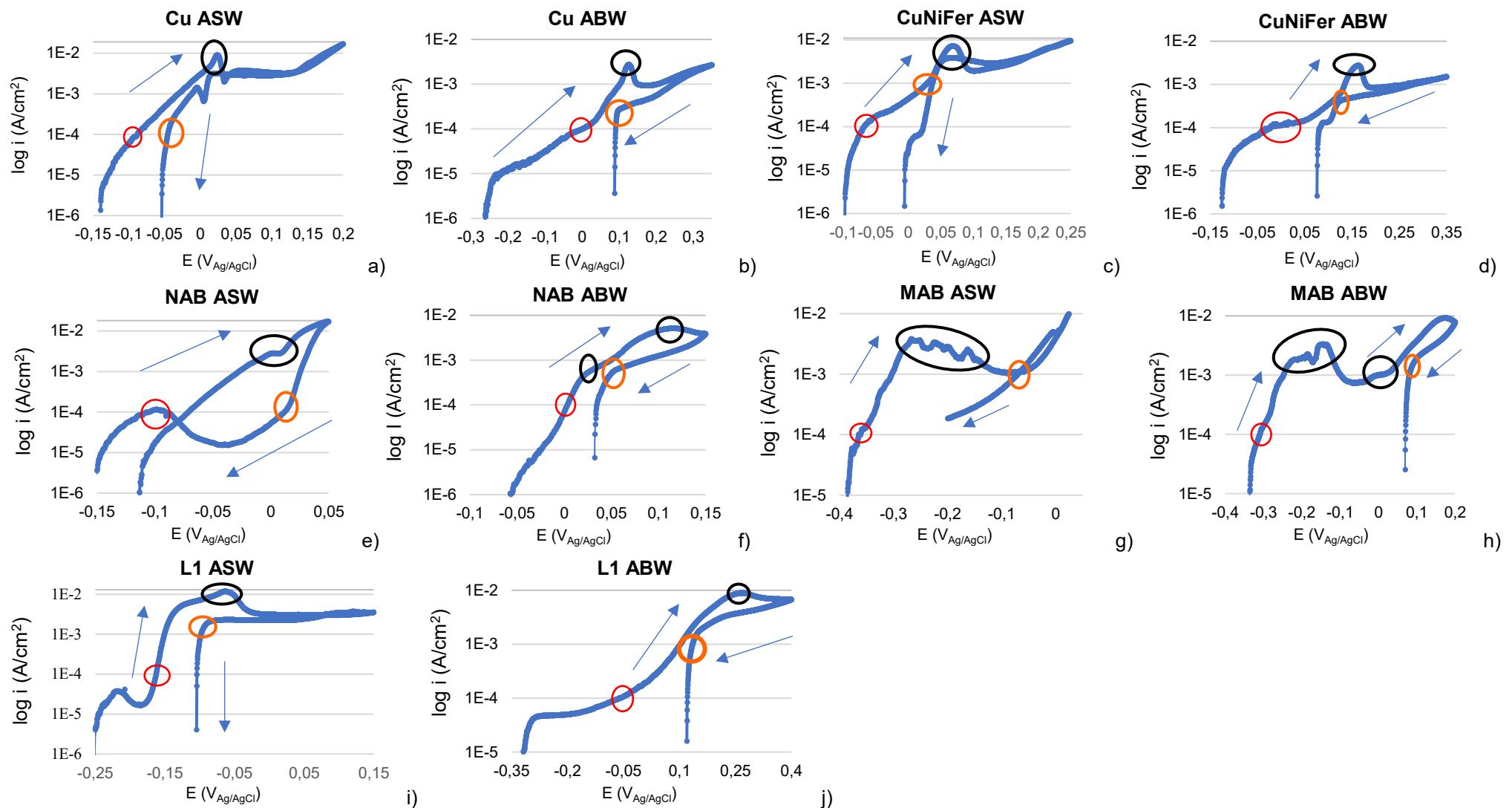


Figura 70. Curvas de polarización del ensayo PD a) ASW Cu, b) ABW Cu, c) ASW CuNiFer, d) ABW CuNiFer, e) ASW NAB, f) ABW NAB, g) ASW MAB h) ABW MAB, i) ASW L1 y j) ABW L1.

En ASW, el Cu presentó un comportamiento intermedio respecto al resto de materiales, con un comportamiento general próximo al CuNiFer, pero menor estabilidad global. La curva anódica mostró el inicio del ataque anódico en -100 mV_{Ag/AgCl}, con pendiente relativamente estable, pero con un área de histéresis poco definida, indicativa de una capacidad limitada para mantener la pasividad. En ABW, la respuesta fue ligeramente más favorable: el potencial crítico se desplazó a 0 mV_{Ag/AgCl}, pero la velocidad de corrosión aumentó ligeramente a partir de este punto.

El CuNiFer mostró uno de los comportamientos más estables en ambos medios. En ASW, el inicio de la corrosión sucedió a -80 mV_{Ag/AgCl}, pero la pendiente de la región anódica fue muy baja incluso con el incremento del potencial. En ABW, ésta pendiente se redujo aún más y el potencial crítico se situó en 0 mV_{Ag/AgCl}, sin evidenciar roturas abruptas en la capa de productos de corrosión.

El NAB en ASW desarrolló una capa protectora bien definida, con un área de histéresis bien definida y un potencial crítico en -70 mV_{Ag/AgCl}. En conjunto, este gráfico es el que más se aproxima al ideal. En ABW, la superficie se mantuvo estable, con tramos de descenso de corriente al aumentar el potencial, pero con un área de histéresis más reducida.

El MAB, en ambos medios, formó capas de productos de corrosión inestables, con tendencia a la rotura local. En ASW presentó un potencial crítico muy negativo (-380 mV_{Ag/AgCl}) y corrientes iniciales elevadas. En ABW, el comportamiento mejoró ligeramente, desplazando el potencial crítico a - 300 mV_{Ag/AgCl}, pero manteniendo corrientes altas y película discontinua. Esta inestabilidad justifica la necesidad de ensayos potencioscópicos para verificar si la película protectora puede estabilizarse en condiciones estacionarias.

En ASW, el L1 mostró el peor desempeño, con una curva anódica poco estable, un potencial crítico en -150 mV_{Ag/AgCl} y área de histéresis reducida, evidenciando una limitada capacidad de recuperar la capa protectora. En ABW, el potencial crítico se desplazó a -100 mV_{Ag/AgCl} y la pendiente anódica fue más estable, alcanzando valores intermedios de corriente frente al resto de aleaciones.

La Figura 71 presenta el comportamiento electroquímico global del Cu, CuNiFer, NAB, MAB y L1 en ASW y ABW, obtenido a partir de las curvas de los ensayos

PD. Las barras representan un índice adimensional (0 = sin corrosión, 10 = peor en corrosión) calculado a partir de tres parámetros clave: El potencial crítico ($E_{crit}=Ec$, indicado sobre cada barra), la pendiente de la curva anódica (indicada con una flecha vertical, cuya longitud es proporcional a la velocidad de corrosión), y la amplitud del rango barrido donde el material estaba en estado de corrosión. Este índice integra la tendencia a la activación, la cinética de corrosión y la estabilidad de la capa protectora, permitiendo la comparación directa entre materiales y medios.

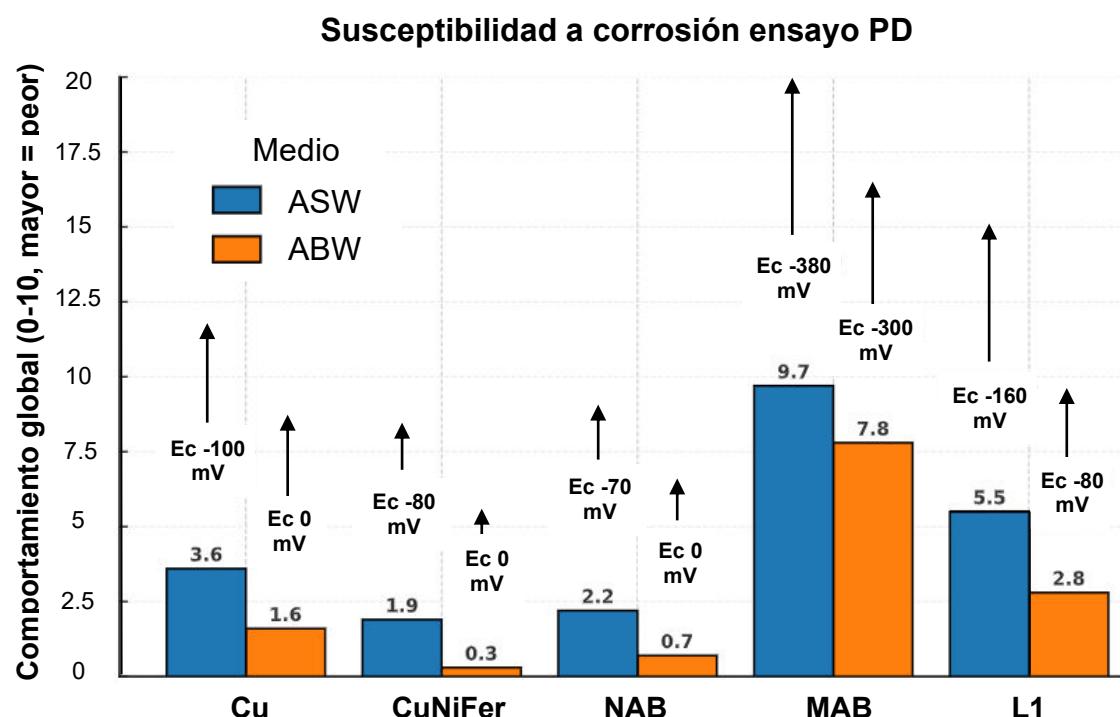


Figura 71. Gráfico resumen de la respuesta global a corrosión de los materiales: 0 sin corrosión y 10 peor corrosión. La longitud de las flechas indica la pendiente de la curva (más largas, más velocidad de corrosión de cada uno de ellos).

Considerando la cinética corrosiva del medio sobre el material, en ASW, el orden de los materiales de mejor a peor respuesta fue: CuNiFer \approx NAB > Cu > L1 > MAB. El CuNiFer y el NAB mostraron las curvas más estables, con E_{crit} menos negativos y pendientes reducidas, lo que indicó una mayor capacidad de recuperar su capa protectora. El Cu presentó un comportamiento intermedio, mientras que L1 y, especialmente, MAB registraron potenciales críticos muy negativos y pendientes elevadas, indicativas de películas protectoras porosas e inestables.

En ABW, la mayoría de las aleaciones obtuvieron una mayor estabilidad, con un desplazamiento de Ecrit hacia valores cercanos a 0 mV_{Ag/AgCl} en Cu, CuNiFer y NAB, y una reducción general de la pendiente anódica. El orden de resistencia se modificó ligeramente a: CuNiFer > NAB > Cu > L1» MAB, manteniéndose este último como el material más susceptible. Aunque estos cambios reflejan una pasivación inicial más temprana y uniforme, las áreas de histéresis fueron en general más pequeñas; este hecho indica una capacidad de recuperación de la capa protectora limitada, y la posible persistencia de productos de corrosión porosos y activos, susceptibles de comprometer la protección a largo plazo.

5.3.3 Ensayos de Corrosión Potencioscáticos (PS)

Como se expuso en los capítulos 3 y 4, los ensayos de corrosión potencioscáticos (PS) consisten en aplicar un potencial fijo y constante al sistema, durante un tiempo determinado, y registrar la evolución de la intensidad de corriente que circula a través del electrodo de trabajo (WE). A diferencia de los ensayos de polarización potenciodinámicos (PD), en los que se realiza un barrido progresivo de potencial, en los ensayos de corrosión PS se estudia la respuesta del sistema en condiciones electroquímicas sostenidas, lo que permite evaluar con mayor precisión la estabilidad de los productos de corrosión y el tipo de ataque predominante, según el medio.

Los ensayos de corrosión PD permitieron identificar, para cada material, el potencial crítico, en donde la intensidad de corriente superaba los $100 \mu\text{A}$, así como aquellas zonas en las que la capa de productos de corrosión resultaba inestable. A partir de estos resultados, se definieron los potenciales de trabajo utilizados en los ensayos de corrosión PS, aplicados en incrementos de $+50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y partiendo desde valores en donde el sistema metálico se encontraba en un estado de inmunidad, hasta regiones donde el material experimentaba corrosión.

En los ensayos de corrosión por inmersión, y en línea con lo descrito en la literatura, el electrolito ABW mostró una clara tendencia a incrementar la velocidad de corrosión en los sistemas metálicos base cobre. Este comportamiento resultó contradictorio con lo observado en los ensayos de corrosión (PD), ya que los mismos materiales presentaron una respuesta más favorable respecto a ASW. Esta discrepancia llevó a replantear la metodología experimental, comenzando con ensayos de corrosión (PS) sobre el NAB, con el objetivo de estudiar en detalle la estabilidad de los productos de corrosión y bajo condiciones prolongadas a potencial constante.

Durante el desarrollo del primer ensayo PS en el NAB, la inspección visual de las muestras reveló la presencia de una capa gruesa, viscosa y adherente de productos de corrosión, distribuidos uniformemente sobre la superficie (Figura 72). A raíz de esta observación y del comportamiento electroquímico previamente descrito, se plantean las siguientes hipótesis: (1) La aparente poca solubilidad de estos productos de corrosión pudo haber actuado como “pantalla”

para la difusión del oxígeno y otras sustancias corrosivas inhibiendo el proceso de corrosión. (2) Podrían ocasionar la pérdida de contacto con el alambre de sujeción. (3) Debido al ciclo de oxidación del azufre, puede derivar en especies menos agresivas (SO_3^{2-} y SO_4^{2-}) o evaporación del H_2S , si no se añade en la disolución justo antes del comienzo del ensayo.

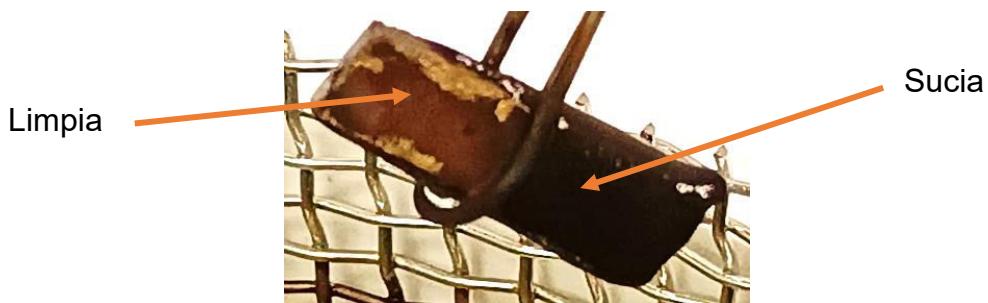


Figura 72. NAB ensayado PD a $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 24 horas. A la derecha, la capa densa de productos de corrosión. A la izquierda, la superficie limpiada manualmente.

Con estas hipótesis planteadas, se diseñaron dos ensayos diferentes para los bronces más empleados en la fabricación de hélices navales, NAB y MAB, empleando el electrolito ABW,

- 1º En idénticas condiciones de potencial que en los ensayos realizados en ASW.
- 2º Se estableció este protocolo, exclusivo e inédito incrementando los potenciales y el número de probetas de la forma:
 - 1) A las 24 horas de ensayo se limpió la probeta con un paño de forma suave (sin abrasivo).
 - 2) A las 48 horas de ensayo, se introdujo un agitador magnético en el electrolito a una velocidad de 500 r.p.m aproximadamente, con el objetivo de promover la difusión del O_2 , y evitar la formación de la capa de producto de corrosión superficial formada en condiciones estacionarias. Se consideró una velocidad que no provocara la excesiva vibración en las muestras y una potencial desconexión.
 - 3) Incrementar en 24 horas el ensayo con respecto a ASW, para analizar la respuesta con agitación.

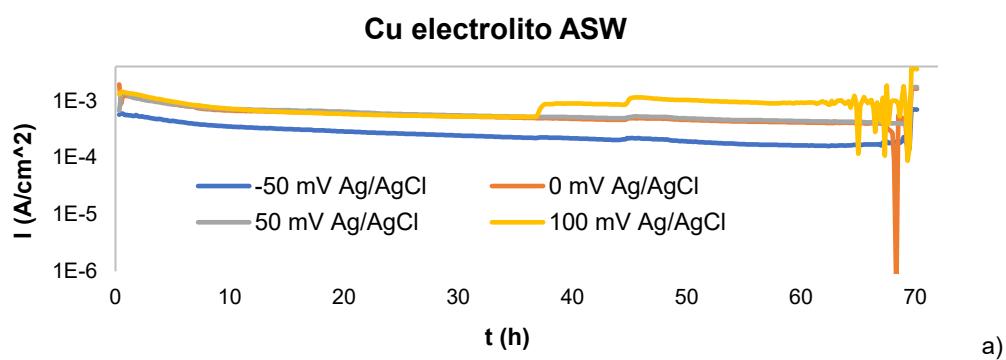
En el ANEXO IV se presentan los siguientes resultados: (1) Gráficos Curvas de polarización PD obtenidos en el análisis de BS para todos los materiales, donde se obtuvieron comportamientos y valores similares a los presentados en ASW.

(2) Ensayo en ABW sin turbulencia solamente para el NAB y MAB que fueron los materiales base del diseño del segundo ensayo con turbulencia (debido a resultados no concluyentes con valores de densidad de corriente negativos, para los potenciales aplicados), como se detalló en el apartado “4.5 Ensayos de corrosión potencióstáticos (PS)”. Sobre este último punto, se presenta a continuación información añadida debido a la aplicación de un mayor número de potenciales y la implementación de protocolos intermedios (limpieza y turbulencia).

En este apartado, por tanto, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión PS representados a escala logarítmica, que relacionan la densidad de corriente i (A/cm^2), frente al tiempo (h). A continuación, se presentan los resultados más significativos que aportan conocimiento relativo al comportamiento a corrosión en estado estacionario o, con la aplicación de turbulencia en este ámbito, para cada uno de los materiales y medios de trabajo.

Cu

El estudio de este material se realizó en los electrolitos BS, ASW y ABW bajo tres condiciones: 1) estado estacionario (48 horas), 2) tras la limpieza de las probetas (72 horas) y 3) con aplicación de turbulencia (hasta 120 horas). La Figura 73, presenta, a modo de ejemplo, las curvas obtenidas en los ensayos con los electrolitos ASW y ABW_T. En ASW, el potencial se polarizó desde -50 mV_{Ag/AgCl} hasta +100 mV_{Ag/AgCl}, mientras que en ABW, debido a lo expuesto anteriormente y, por tratarse del material base, se aplicó un barrido desde -150 mV_{Ag/AgCl} hasta +100 mV_{Ag/AgCl}.



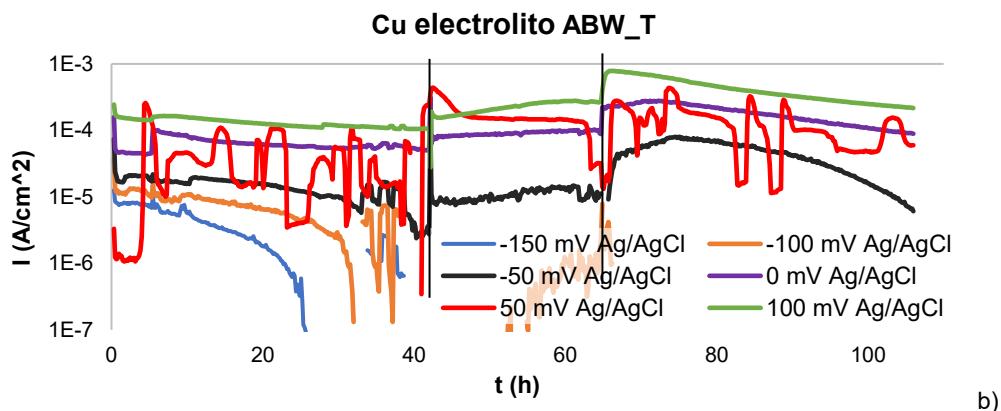


Figura 73. Curvas ensayo corrosión PS Cu. a) ASW con un barrido de potencial desde -50 hasta 100 mV_{Ag/AgCl}. b) ABW con turbulencia, desde -150 hasta 100 mV_{Ag/AgCl}.

Los datos cuantitativos del ensayo de corrosión PS del Cu en ABW_T, bajo condiciones de turbulencia, se presentan adicionalmente en la Tabla 46. Así mismo, la Tabla 47, resume los resultados obtenidos para el Cu en las tres soluciones analizadas, mostrando los valores de densidad de corriente en cada potencial aplicado.

Tabla 46. Densidad de corriente del Cu en ABW_T durante las distintas fases del ensayo

| Cu | 48 h ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 72 h ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 120 h. Turbulencia ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| -150 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| 0 mV _{Ag/AgCl} | Variable | 20 | Variable |
| 50 mV _{Ag/AgCl} | 80 | 100 | 100 |
| 100 mV _{Ag/AgCl} | 120 | 300 | 200 |

Tabla 47. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del Cu en BS, ASW tras 72h y ABW tras 48h

| Cu | BS ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ASW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ABW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| -150 mV _{Ag/AgCl} | - | - | < 0 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | - | < 0 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | 90 | 180 | < 0 |
| 0 mV _{Ag/AgCl} | 300 | 550 | Variable |
| 50 mV _{Ag/AgCl} | 650 | 600 | 80 |
| 100 mV _{Ag/AgCl} | - | 4000 | 120 |

Los resultados muestran que ASW es el medio más agresivo para el Cu, alcanzando las densidades de corriente más altas, especialmente a +100 mV_{Ag/AgCl}, con valores superiores a 4000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En BS y ASW, el potencial crítico se sitúa en torno a -50 mV_{Ag/AgCl}, marcando el inicio del régimen activo. En

ABW, este umbral se desplaza hasta $+100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, lo que refleja un comportamiento más pasivo, con menor susceptibilidad inicial a la corrosión.

La turbulencia en ABW provocó un aumento de la densidad de corriente, pero siendo inferior al régimen sin agitación al mismo potencial de $+100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, en menores tiempos.

La Figura 74 muestra el aspecto superficial de las probetas de Cu tras ser sometidas a los ensayos PS, presentando un aspecto superficial similar en BS y ASW a partir de $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En ABW, la superficie se mantiene brillante hasta $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, con zonas oscuras asociadas a la formación de óxidos [267]. A $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, se observan áreas negras junto a zonas metálicas expuestas. A $+50$ y $+100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la superficie adquiere un tono marrón más oscuro, reflejo de la acumulación de productos de corrosión y, al comienzo de la polarización anódica; resaltar que el “aspecto” no sigue una correspondencia directa con el potencial aplicado.



Figura 74. Superficie de las probetas de Cu tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW y c) ABW turbulencia.

CuNiFer

Con idéntico protocolo al llevado a cabo en el Cu, la Figura 75, muestra las gráficas obtenidas en los electrolitos ASW y ABW_T. En ASW, el rango de potenciales aplicados abarca desde -150 hasta $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, mientras que en ABW el barrido de potencial se extendió hasta $+100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

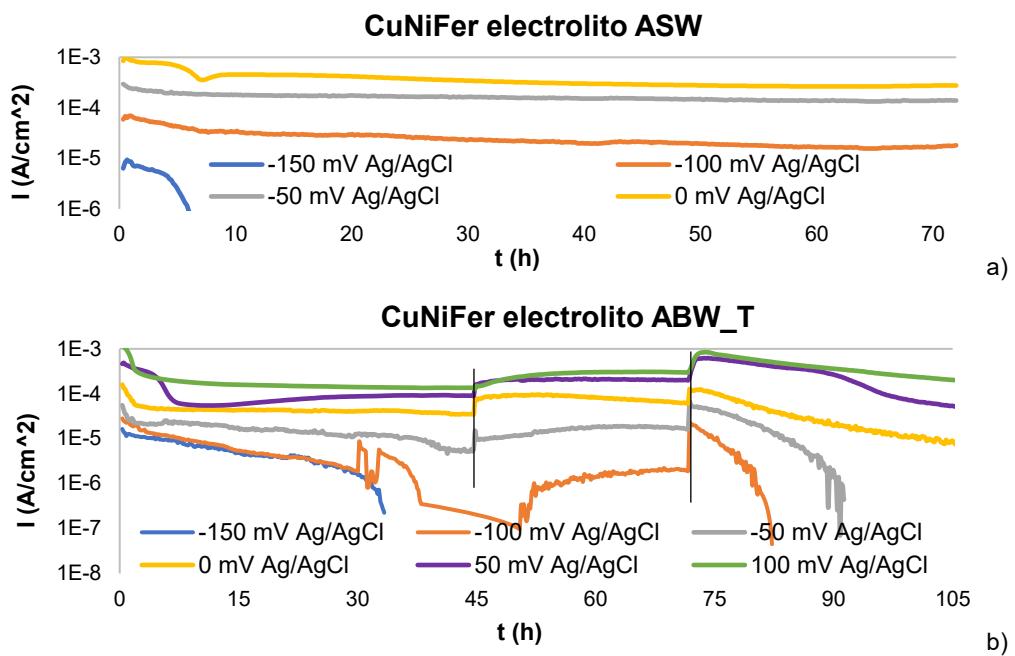


Figura 75. Curvas ensayo corrosión PS CuNiFer. a) ASW con un barrido de potencial desde -150 hasta 0 mV_{Ag/AgCl}. b) ABW con turbulencia, desde -150 hasta 100 mV_{Ag/AgCl}.

Los datos representativos del ensayo de corrosión PS del CuNiFer en ABW_T, bajo condiciones de turbulencia, se presentan en la Tabla 48. Al igual que con el Cu, resumiendo los resultados obtenidos para el CuNiFer en todos los medios, se presenta Tabla 49.

Tabla 48. Densidad de corriente del CuNiFer en ABW_T durante las distintas fases del ensayo

| CuNiFer | 48 h. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 72 h. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 110 h. Turbulencia ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| -150 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | 10 | 20 | < 0 |
| 0 mV _{Ag/AgCl} | 80 | 90 | < 0 |
| 50 mV _{Ag/AgCl} | 100 | 350 | 80 |
| 100 mV _{Ag/AgCl} | 200 | 500 | 200 |

Tabla 49. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del CuNiFer en BS, ASW tras 72h y ABW tras 48h

| CuNiFer | BS ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ASW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ABW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| -150 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | 20 | < 0 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | - | 150 | 10 |
| 0 mV _{Ag/AgCl} | 500 | 400 | 60 |
| +50 mV _{Ag/AgCl} | 1200 – 800* | - | 100 |
| +100 mV _{Ag/AgCl} | - | - | 200 |

*Nota: Dato variable, posiblemente por inestabilidad o interferencias en el contacto eléctrico

En ASW, el CuNiFer presentó su transición del estado pasivo-activo a -50 mV_{Ag/AgCl}. En BS, aunque no se registró el dato por un fallo de contacto, los

valores posteriores lo confirman: a 0 mV_{Ag/AgCl}, la densidad de corriente alcanzó 400–500 µA/cm² en ambos medios. En ABW, la velocidad de corrosión fue significativamente menor y el potencial crítico se produjo en +50 mV_{Ag/AgCl}. Tras la limpieza (72 h), la densidad de corriente aumentó ligeramente, pero con la aplicación de turbulencia disminuyó de forma progresiva. Con la turbulencia se favoreció la formación de una capa protectora, que ayudó a reducir la velocidad de corrosión de forma más notoria con respecto al Cu, acorde a lo observado la literatura [268].

La Figura 76 muestra cómo, en ASW, similar que, en BS, el CuNiFer pasa de un aspecto superficial brillante, a una capa verde intensa bajo potenciales más positivos, característica de productos de corrosión del cobre en medios clorurados [51]. En ABW, la superficie permanece brillante hasta 0 mV_{Ag/AgCl}, y a +50 y +100 mV_{Ag/AgCl}, aparece una película verde oscura con depósitos negros, asociada a la acción combinada de sulfuros y cloruros [157]. Estos cambios reflejan la transición del estado pasivo-activo.

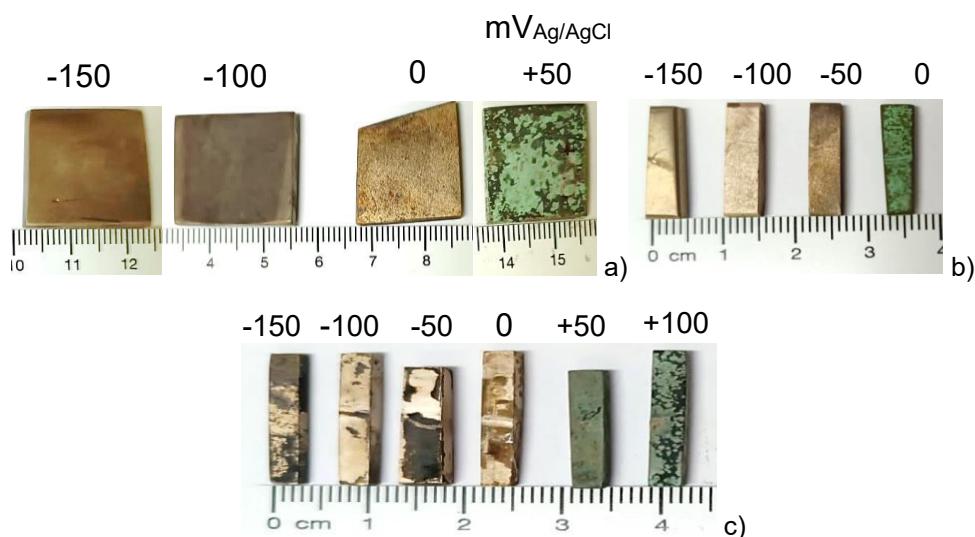


Figura 76. Superficie de las probetas de CuNiFer tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW y c) ABW turbulencia.

NAB

La Figura 77, presenta las curvas obtenidas para los electrolitos ASW y ABW_T con turbulencia. En ASW, el potencial se polarizó desde -200 mV_{Ag/AgCl} hasta -50 mV_{Ag/AgCl}, mientras que en ABW, se aplicó un barrido desde -150 mV_{Ag/AgCl} hasta 0 mV_{Ag/AgCl}.

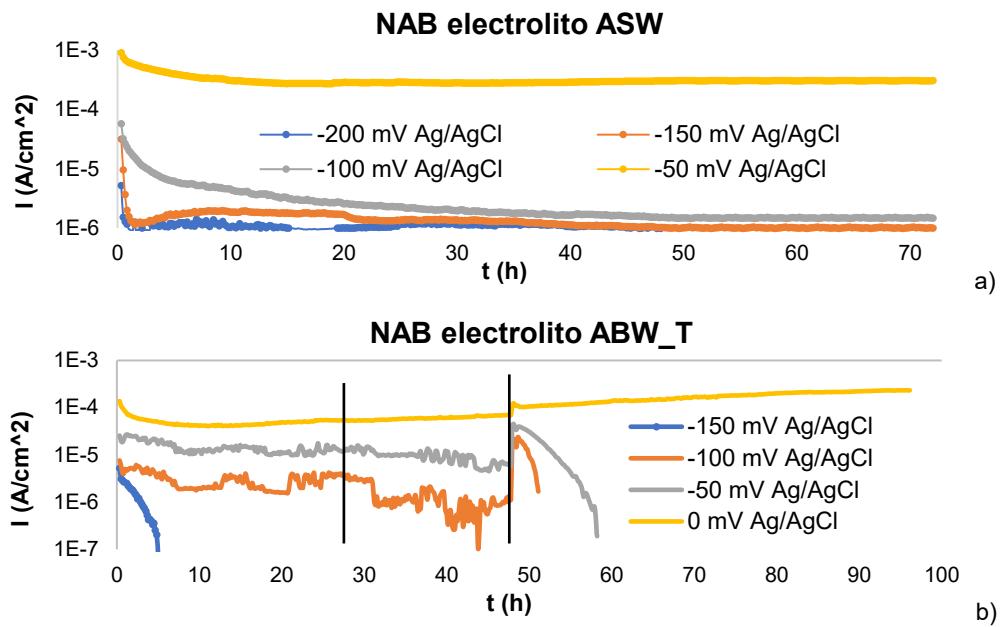


Figura 77. Curvas ensayo corrosión PS NAB. A) ASW con un barrido de potencial desde -200 hasta $-50 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. B) ABW con turbulencia, desde -150 hasta 0 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Del mismo modo que en los casos anteriores, la Tabla 50 recoge los datos cuantitativos del ensayo de corrosión PS del NAB en ABW, bajo condiciones de turbulencia y, en la Tabla 51, se resumen los resultados obtenidos en las tres soluciones analizadas.

Tabla 50. Densidad de corriente del NAB en ABW_T durante las distintas fases del ensayo

| NAB | 24 h. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 48 h. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 96 h. Turbulencia ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| -150 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | ~ 0 | ~ 0 | < 0 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | 20 | 10 | < 0 |
| 0 mV _{Ag/AgCl} | 70 | 90 | 350 |

Tabla 51. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del NAB en BS, ASW y ABW tras 72 h

| NAB | BS ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ASW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ABW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| -200 mV _{Ag/AgCl} | ~ 0 | ~ 0 | < 0 |
| -150 mV _{Ag/AgCl} | ~ 0 | ~ 0 | ~ 0 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | ~ 0 | 40 | ~ 40 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | 600 | 500 | ~ 40 |
| 0 mV _{Ag/AgCl} | - | - | 100 |
| +50 mV _{Ag/AgCl} | - | - | Variable 150 |
| +100 mV _{Ag/AgCl} | - | - | De 190 a 120 |

El NAB mostró un comportamiento similar en BS y ASW, donde el potencial crítico sucedió a $-50 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, experimentando un cambio en la densidad de corriente muy brusca ($500\text{--}600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). En ABW, la respuesta fue más inestable: a partir de $-100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, los valores de densidad de corriente fueron

de $\sim 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, con indicios de formación de picadura a $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). A partir de este punto y, lo más significativo, es que los valores de densidad de corriente (i), no se incrementaron de forma proporcional con el aumento del potencial aplicado (E). Para justificar estas observaciones, se hace necesaria la inspección visual que se plantea en el **punto 5.3.3.1**.

En ABW, la turbulencia, en este caso (a diferencia del Cu y del CuNiFer), incrementó los valores de densidad de corriente, de forma progresiva, hasta $350 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ después de 96 h. La capa de productos de corrosión poco adherente o mecánicamente frágil se desprende fácilmente aumentando la corrosión, como ya ha sido referido [157].

La Figura 78 muestra el estado superficial del NAB tras los ensayos PS. En BS, hasta $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, las superficies presentan una tonalidad marrón homogénea, atribuida a productos de corrosión estables. En ASW, el aspecto superficial permanece brillante, lo que sugiere una película menos desarrollada. A $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, en ambos casos, se distingue macroscópicamente la corrosión selectiva de la fase β . En ABW sin turbulencia, la superficie se mantiene parda clara hasta $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, tornándose verde a potenciales mayores, indicando una evolución del ataque. Con turbulencia, a $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la superficie presentó un color negro mate, asociado a productos más oscuros y menos adherentes, posiblemente relacionados con la formación de sulfuros de cobre.

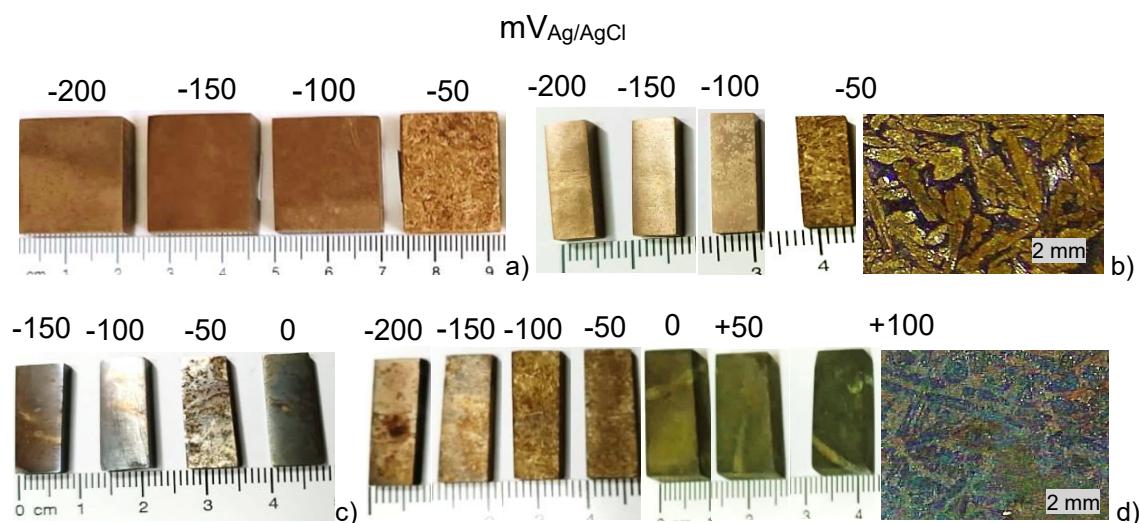


Figura 78. Superficie de las probetas de NAB tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW, c) ABW turbulencia y d) ABW.

Se requiere de un análisis más profundo dado que, los resultados numéricos no son tan determinantes, donde en el apartado “5.3.3.1 Análisis profundidad – tipología de daño ensayo PS”, también se presentarán imágenes tomadas mediante MO y SEM, de la corrosión selectiva de la fase β con más detalle.

MAB

Siguiendo el procedimiento llevado a cabo hasta este punto, en la Figura 79, se muestran los resultados PS en ASW y ABW_T, con turbulencia. En ASW, los barridos de potencial desde -350 hasta 0 mV_{Ag/AgCl} y en ABW_T, los barridos de potencial seleccionados en base a la experimentación anterior, fueron desde -300 mV_{Ag/AgCl} hasta -50 mV_{Ag/AgCl}.

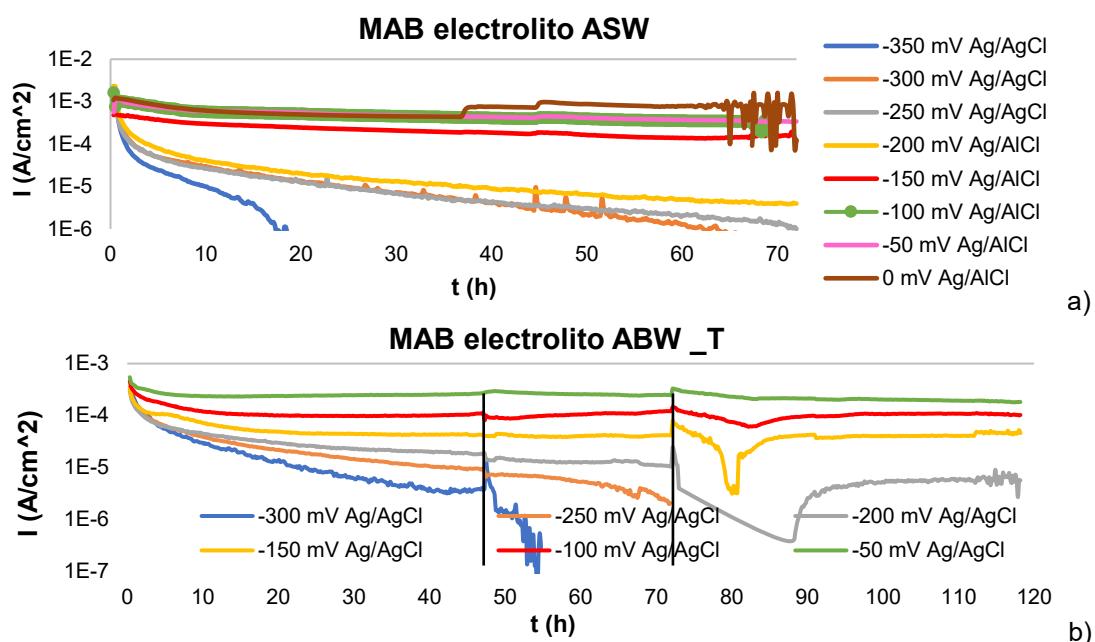


Figura 79. Curvas de corrosión PS MAB. A) ASW con un barrido de potencial desde -350 hasta 0 mV_{Ag/AgCl}. B) ABW con turbulencia, desde -300 hasta -50 mV_{Ag/AgCl}.

Los datos cuantitativos del ensayo de corrosión PD del MAB en ABW, bajo condiciones de turbulencia, se presentan adicionalmente en la Tabla 52. En la Tabla 53, los resultados obtenidos para el MAB en las tres soluciones analizadas.

Tabla 52. Densidad de corriente del MAB en ABW_T durante las distintas fases del ensayo

| MAB | 48 h. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 70 h. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 120 h. Turbulencia ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| -300 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -250 mV _{Ag/AgCl} | ~ 0 | < 0 | < 0 |
| -200 mV _{Ag/AgCl} | 20 | ~ 0 | < 0 |
| -150 mV _{Ag/AgCl} | 60 | 60 | 70 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | 100 | 100 | 100 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | 280 | 280 | 280 |

Tabla 53. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del MAB en BS, ASW y ABW tras 72 h

| MAB | BS ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ASW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ABW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| -350 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -300 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -250 mV _{Ag/AgCl} | ~ 0 | ~ 0 | ~ 0 |
| -200 mV _{Ag/AgCl} | ~ 0 | ~ 0 | ~ 0 |
| -150 mV _{Ag/AgCl} | - | 200 | ~ 0 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | - | 370 | 90 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | - | 390 | 300 |
| 0 mV _{Ag/AgCl} | - | 1000 | - |

El MAB mostró una tendencia creciente de la densidad de corriente con el aumento del potencial en los tres electrolitos. En BS y ASW, el potencial crítico sucedió a -150 mV_{Ag/AgCl} con 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, valores crecientes con el aumento de potencial hasta alcanzar 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en ASW a 0 mV_{Ag/AgCl}, reflejando una alta susceptibilidad a la corrosión muy dependiente del potencial aplicado. En ABW, el potencial catódico del MAB se mantuvo hasta -100 mV_{Ag/AgCl}, con el inicio de la corrosión más tardía (potenciales más positivos), y valores inferiores de densidad de corriente.

La aplicación de turbulencia en ABW_T no modificó los valores de densidad de corriente. Este comportamiento sugiere que, a diferencia de otros materiales, la película de productos de corrosión formada en condiciones estacionarias era relativamente estable, sin alterarse con la agitación aplicada. Estos datos se complementan con la inspección visual del corte transversal en el **punto 5.3.3.1**.

La Figura 80 muestra el aspecto superficial del MAB tras los ensayos PS. En BS, la superficie presentó una tonalidad parduzca uniforme a potenciales negativos, indicativa de una película estable. En ASW, el aspecto superficial fue más brillante, pero a partir de -150 mV_{Ag/AgCl} comenzó a definirse claramente la microestructura, tornando a tono rojizo con el aumento de potencial posiblemente debido a la corrosión selectiva de la fase rica en Al, fase β , con redepósito catódico local del Cu. En ABW, la evolución fue distinta: bajo turbulencia, se formó una película negra compacta, mientras que en condiciones estacionarias aparecieron tonalidades irregulares, con colores grisáceos, verdosos y pardos, según el potencial.

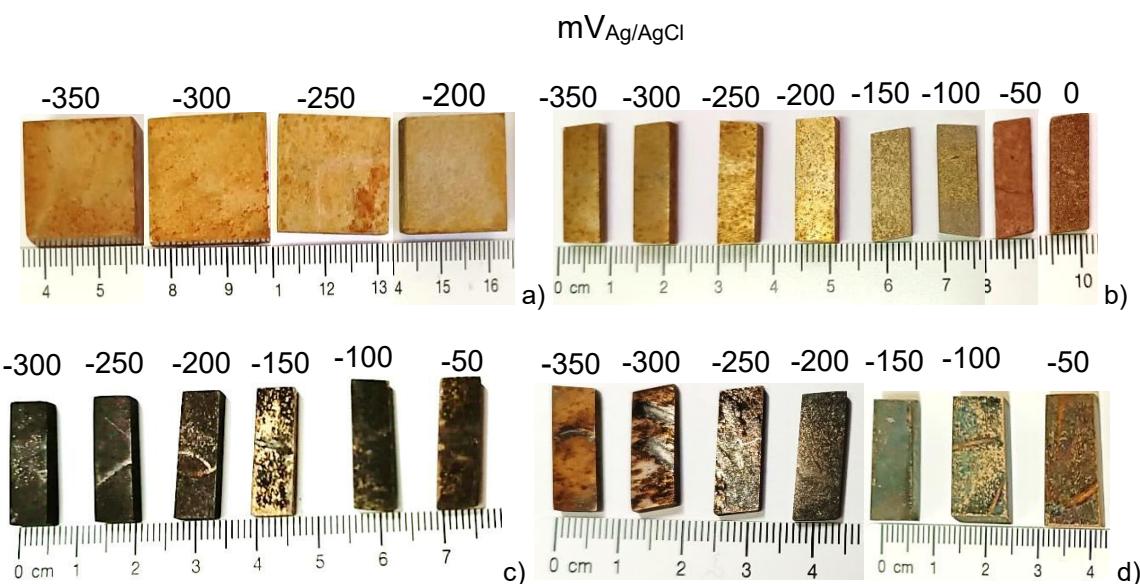


Figura 80. Superficie de las probetas de MAB tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW, c) ABW turbulencia y d) ABW.

LATÓN-L1

Para finalizar este apartado, la Figura 81 presenta las curvas obtenidas para los electrolitos ASW y ABW. En ASW, el potencial se polarizó desde $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ hasta $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, mientras que en ABW_T, se aplicó un barrido desde $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ hasta $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

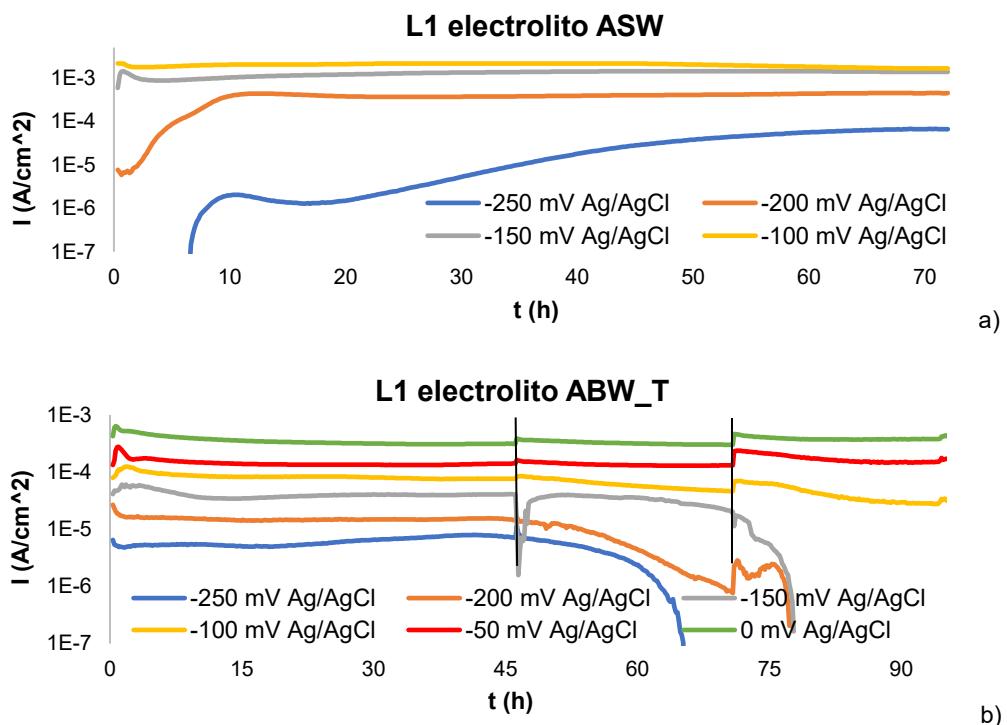


Figura 81. Curvas de corrosión PS L1 A) ASW con un barrido de potencial desde -250 hasta $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. B) ABW con turbulencia, desde -250 hasta $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Con idéntico protocolo nuevamente, en la Tabla 54 se presentan los datos cuantitativos del ensayo de corrosión PD del L1 en ABW_T. En la Tabla 55, los resultados obtenidos de densidad de corriente para el L1 en las tres soluciones analizadas.

Tabla 54. Densidad de corriente del L1 en ABW_T durante las distintas fases del ensayo

| L1 | 48 h. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 72 h. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 96 h. Turbulencia ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| -250 mV _{Ag/AgCl} | < 0 | < 0 | < 0 |
| -200 mV _{Ag/AgCl} | 20 | < 0 | < 0 |
| -150 mV _{Ag/AgCl} | 70 | < 0 | < 0 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | 90 | 70 | 30 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | 150 | 150 | 200 |
| 0 mV _{Ag/AgCl} | 450 | 450 | 500 |

Tabla 55. Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de L1 en BS, ASW tras 72h y ABW tras 48h

| L1 | BS ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ASW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ABW ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| -250 mV _{Ag/AgCl} | 10 | 60 | < 0 |
| -200 mV _{Ag/AgCl} | 300 | 600 | 10 |
| -150 mV _{Ag/AgCl} | 900 | 1100 | 70 |
| -100 mV _{Ag/AgCl} | 1100 | 1200 | 90 |
| -50 mV _{Ag/AgCl} | - | - | 150 |
| 0 mV _{Ag/AgCl} | - | - | 450 |

El L1, experimentó un aumento progresivo de densidad de corriente, en todos los electrolitos, y con el aumento del potencial aplicado. En ASW, los valores fueron superiores a los obtenidos en BS, salvo a -100 mV_{Ag/AgCl}, donde en ambos medios, mostró resultados similares. Esta diferencia podría estar influenciada por la diferente composición química entre BS y ASW, pero, la relación de áreas entre las fases α y β , diferente en cada muestra, podría modificar la respuesta electroquímica de L1. La turbulencia produjo un ligero aumento del valor de densidad de corriente.

La Figura 82 muestra el aspecto superficial de L1 tras los ensayos PS en ASW, bajo un potencial creciente de izquierda a derecha. A potenciales negativos, la superficie mantiene un aspecto brillante, similar al estado inicial. Al aumentar el potencial, aparecen tonalidades pardas y manchas oscuras, indicativas de procesos donde el material experimenta la corrosión. En ABW_T, se observa la formación progresiva de una película grisácea con puntos negros, más adherente con el aumento del potencial, que podría estar relacionada con una mayor estabilización de los productos de corrosión bajo la turbulencia.

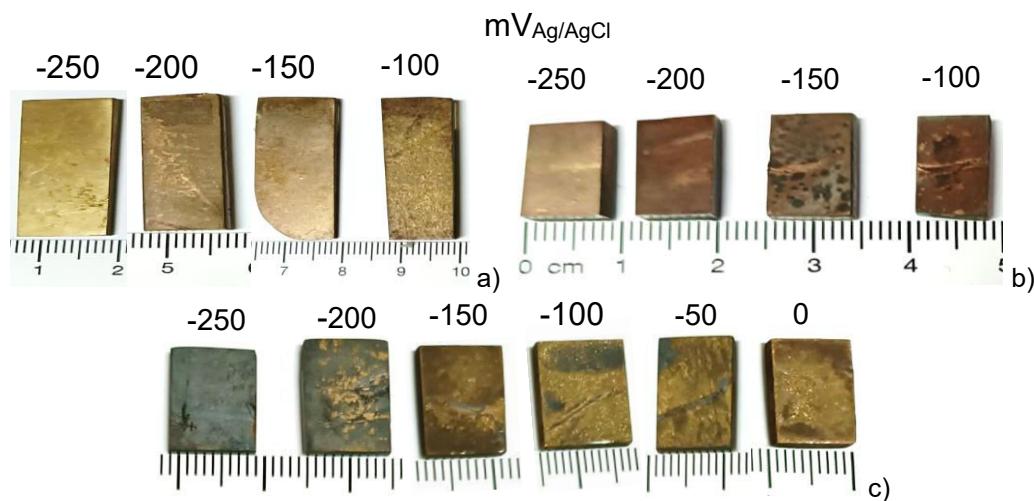
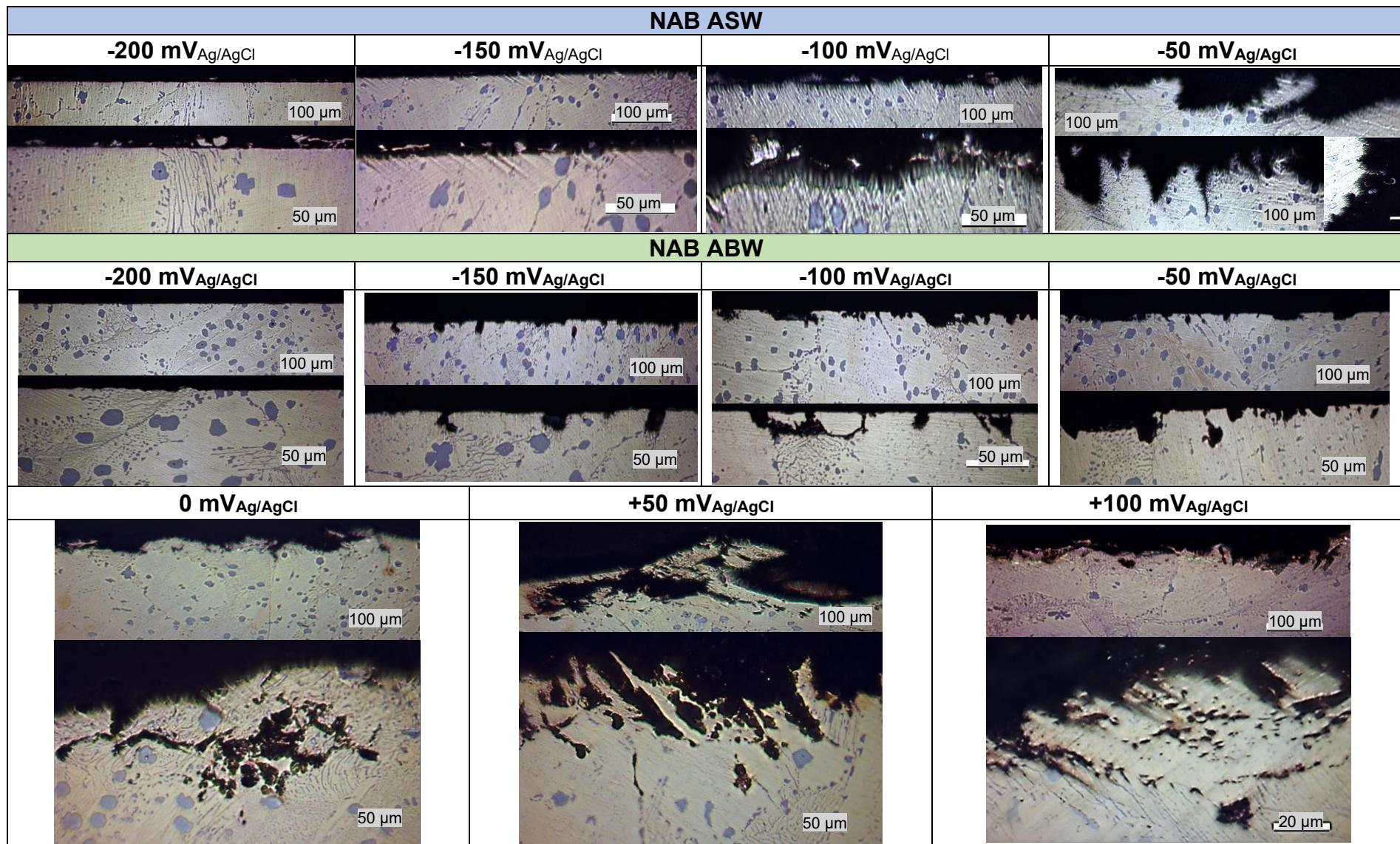


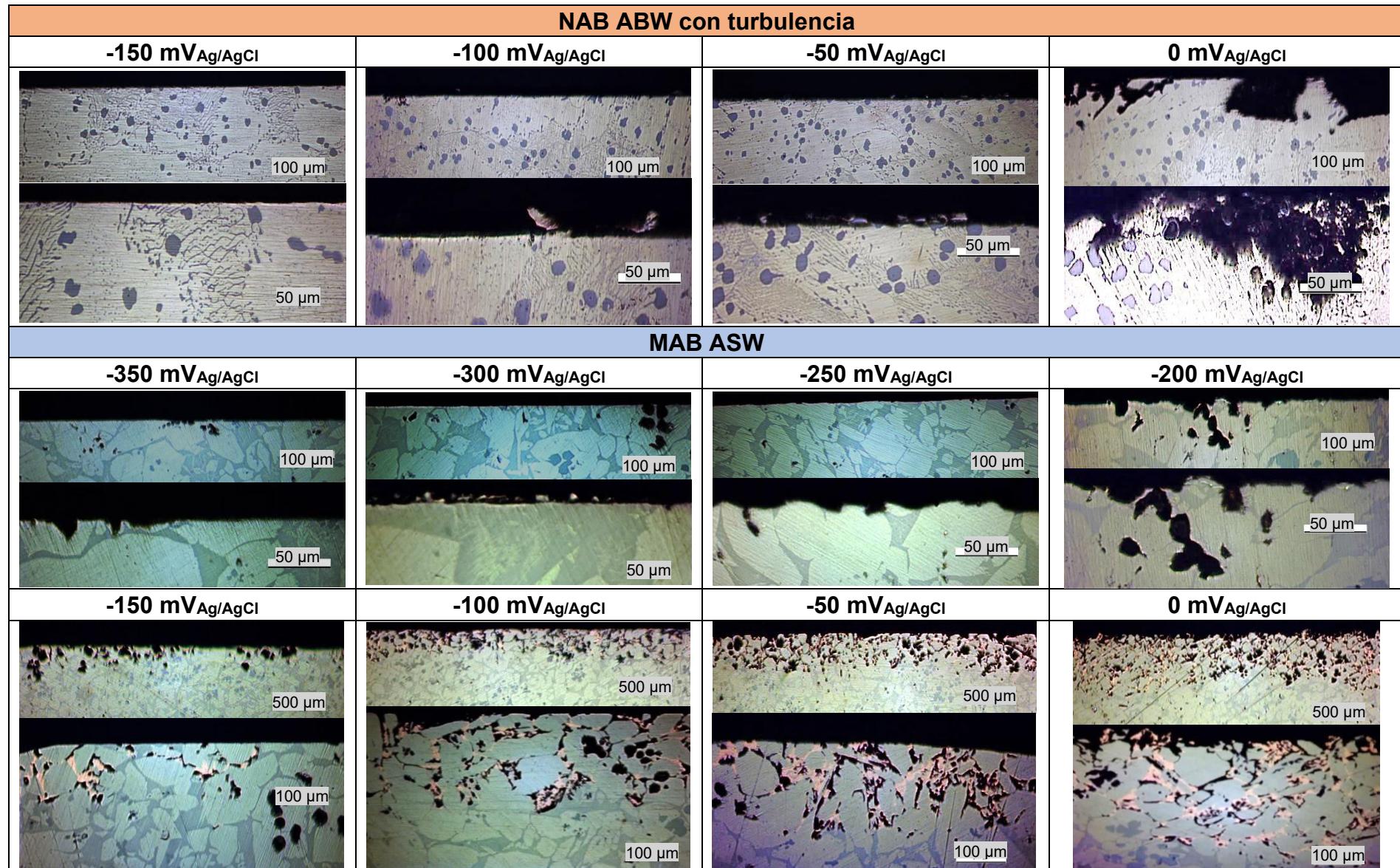
Figura 82. Superficie de las probetas de L1 tras ser sometidas a ensayos PS. a) BS, b) ASW y c) ABW turbulencia.

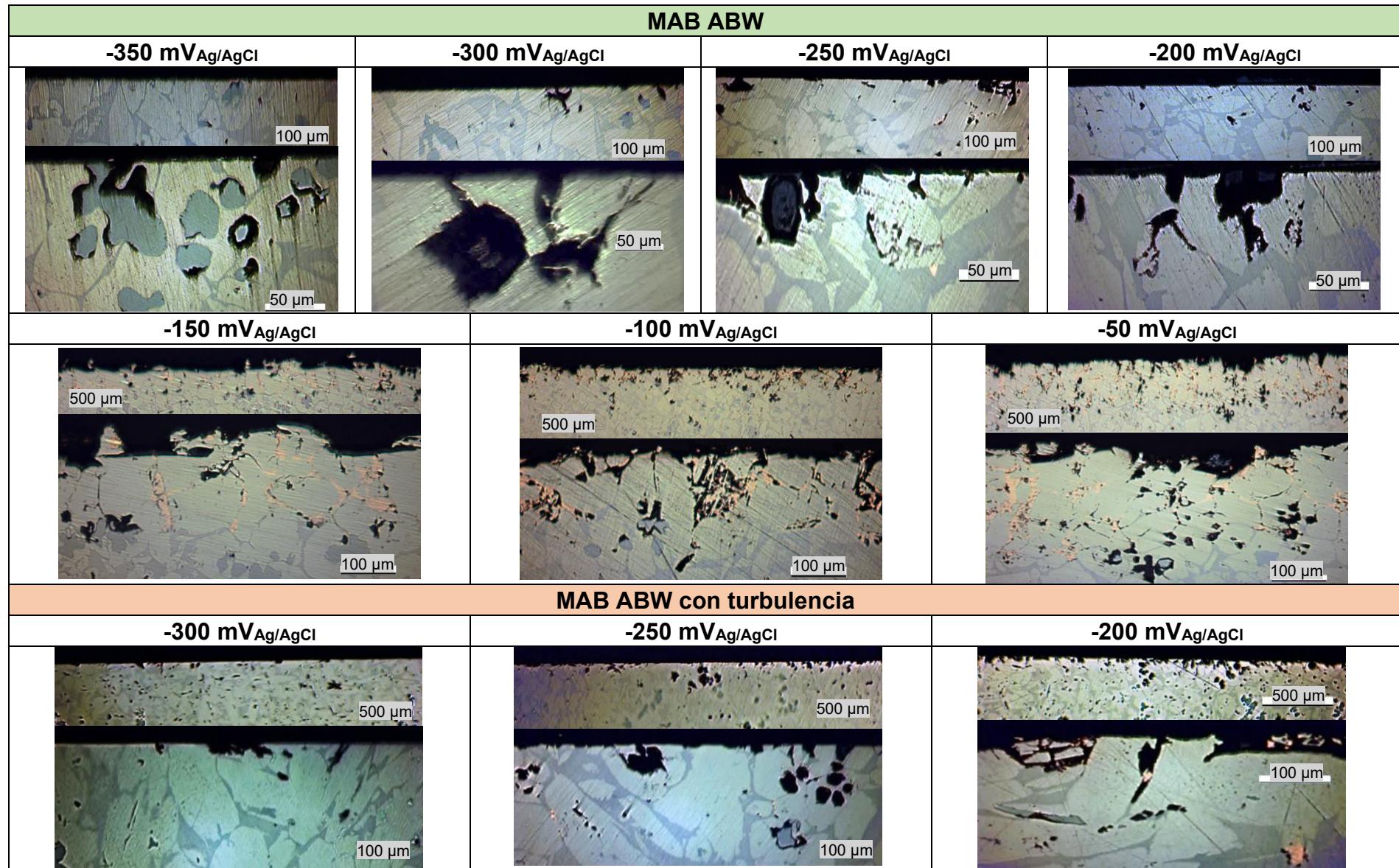
Dado que BS y ASW ofrecieron resultados numéricos y comportamientos corrosivos similares, el BS se descarta en los siguientes ensayos, al tratarse de un medio natural no reproducible por la variabilidad de sólidos en suspensión, contaminantes y posible carga microbiológica (a veces se inició el ensayo de forma inmediata tras la toma de agua del mar y, otras veces, tras 4 días de almacenamiento).

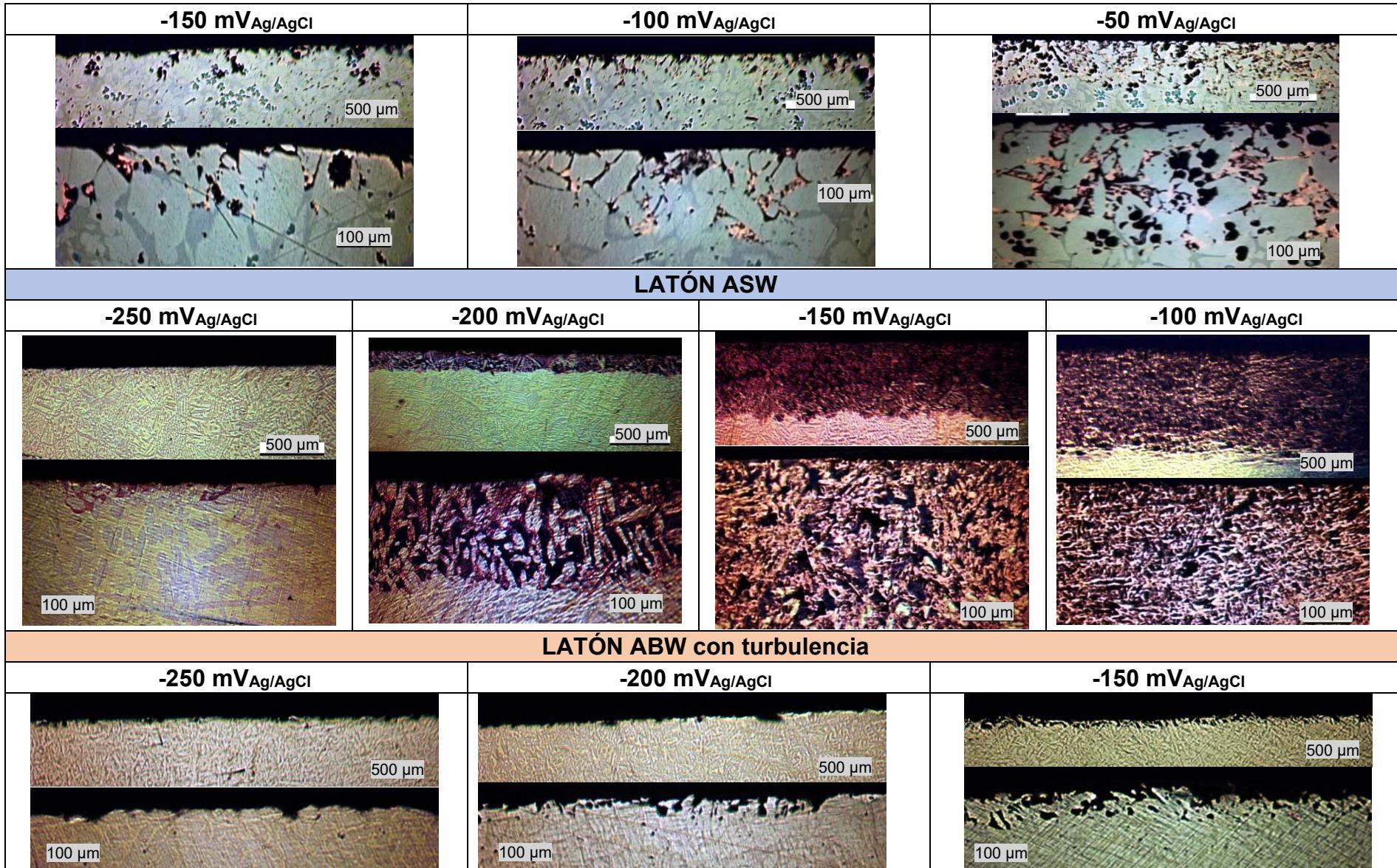
Para analizar la tipología de corrosión y la profundidad del daño experimentado por los materiales NAB, MAB y L1, la Tabla 56, presenta las imágenes obtenidas mediante MO del corte transversal (CT) de las probetas ensayadas a diferentes potenciales, condiciones de turbulencia y en los electrolitos ASW y ABW, que sirven de base para el bloque siguiente. El Cu y CuNiFer no se incluyeron, ya que la evaluación visual con MO no permitió determinar con claridad, la profundidad del ataque y, al tratarse de materiales monofásicos, sin relevancia en la “preferencia” del ataque corrosivo.

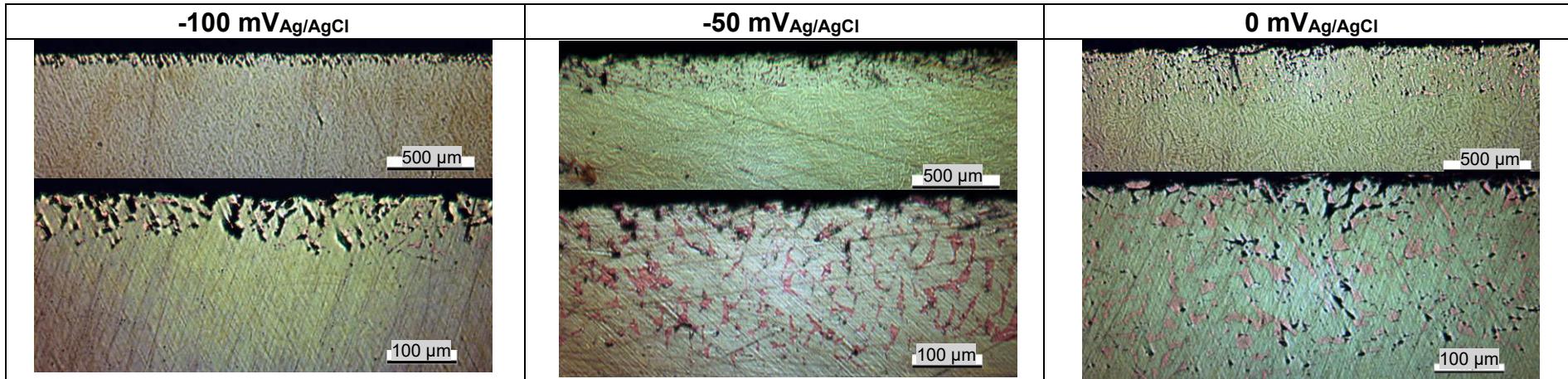
Tabla 56. Corte transversal del NAB, MAB, Latón en ensayos PS a diferentes potenciales, en los electrolitos ASW y ABW











5.3.3.1 Análisis profundidad – tipología de daño ensayo PS

Tras la inspección visual de las probetas, se procedió a cuantificar la profundidad de daño (d), expresada en micras, en función del potencial aplicado y el electrolito, como se ve en la Tabla 56, presentada anteriormente. Esta evaluación permitió establecer comparativas entre materiales, medios y condiciones de polarización, como se resume en las gráficas de la Figura 83 para el NAB, MAB y L1.

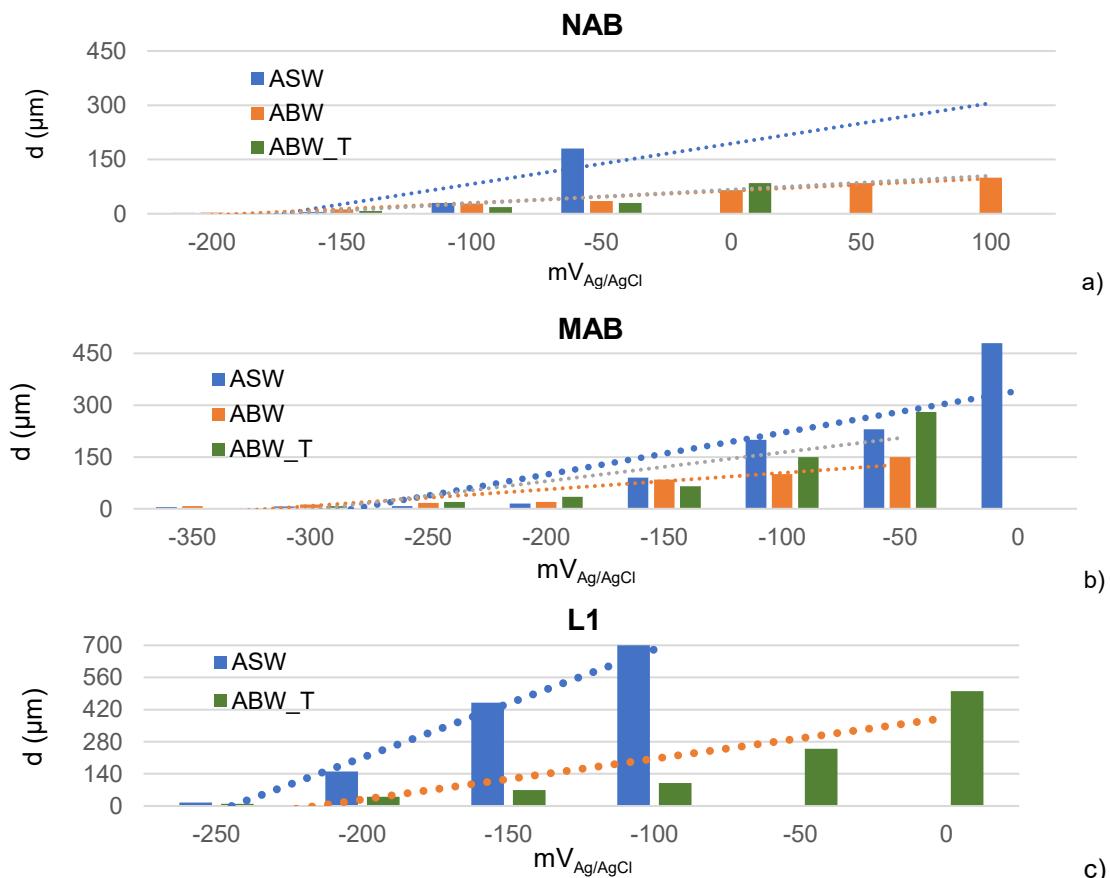


Figura 83. Estudio de la profundidad de daño en función del material de estudio y el potencial de trabajo aplicado en ensayos PS.

En todos los casos se observa que, a medida que se incrementa el potencial, también aumenta la profundidad del daño en las probetas. Esta relación es coherente con la intensificación de los fenómenos de corrosión bajo condiciones más agresivas y, es dependiente del material y del medio de trabajo, en régimen estacionario, ASW se comporta como el medio más agresivo; bajo turbulencia, ABW puede igualar o superar localmente la profundidad de daño (p. ej., en MAB), aun con densidades de corriente contenidas. A continuación, se presentan los aspectos más relevantes de cada material de estudio.

1. NAB: En ASW, el daño crece de forma abrupta, alcanzando $\sim 180 \mu\text{m}$ a $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, con la mayor pendiente (Figura 84 a)). En ABW, la profundidad de daño es más progresiva en sentido horizontal, sin superar $100 \mu\text{m}$ a $+100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Sin embargo, los datos de densidad de corriente son constantes, no aumentan proporcionalmente con respecto a la inspección visual (Figura 85 a)). En ABW_T, el daño es estable hasta $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, pero a $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se incrementa bruscamente ($\sim 90 \mu\text{m}$), igualándose al valor de ABW a $+50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y propagándose en sentido vertical (Figura 85b)).

2. MAB: La profundidad se mantiene baja hasta $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en todos los medios. ASW registra los mayores valores ($480 \mu\text{m}$ a $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), pero entre -100 y $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se estabiliza (200 – $230 \mu\text{m}$) (Figura 87). En ABW, el daño no supera $150 \mu\text{m}$ y en ABW_T, se mantiene hasta $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; sin embargo, la turbulencia eleva la profundidad a $\sim 300 \mu\text{m}$, superando a ASW pese a una menor densidad de corriente.

3. L1: En ASW, alcanza el máximo daño registrado ($700 \mu\text{m}$ a $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). En ABW_T, la progresión es más gradual, con un valor máximo cercano a $500 \mu\text{m}$.

Se plantea una controversia respecto a la influencia de la turbulencia moderada ($\sim 500 \text{ rpm}$), puesto que, si bien en el NAB y, ligeramente, en el L1, se registra un aumento del valor de la intensidad de corriente y, en MAB, se mantiene prácticamente constante, en todos los casos se observa un incremento en la profundidad del daño.

En NAB y L1, la turbulencia pudo haber eliminado películas poco adherentes o mecánicamente frágiles por la acción mecánica del flujo y, además, haber facilitado la difusión de oxígeno y otras especies oxidantes hacia el metal base, incrementando la actividad electroquímica. Se ha documentado que, las capas compactas y continuas resisten mejor la acción del flujo y limitan la difusión, manteniendo o incluso reduciendo la densidad de corriente [269, 270].

En el MAB, la densidad de corriente se mantuvo constante en los ensayos PS, pero la profundidad de daño se duplicó bajo turbulencia. Este comportamiento, descrito previamente en otros sistemas metálicos [271, 272], se asocia a la fragmentación mecánica de la película protectora bajo un flujo, permitiendo una

mayor penetración del ataque sin incrementar proporcionalmente la respuesta electroquímica. Así, la susceptibilidad podría verse potenciada por su microestructura, ya que el perfil analizado contenía aproximadamente, un porcentaje triple de fases κ respecto a otras probetas del mismo material; la agitación pudo favorecer su desprendimiento. De aquí se infiere la fuerte dependencia del comportamiento a corrosión con la microestructura, hecho que se mantiene como hito a demostrar en el presente estudio (véase la Tabla 56, “MAB ABW con turbulencia; -50 mV_{Ag/AgCl}”)

En el NAB, se observó un comportamiento similar en ABW, donde el aumento del potencial no produjo un incremento proporcional en la densidad de corriente, pero sí en la profundidad de daño. Este hecho confirma que la correlación entre los datos electroquímicos y la penetración real del daño no siempre es directa, y que la evaluación de la estabilidad mecánica de la película es esencial para interpretar su capacidad protectora. Esta respuesta, condicionada por la microestructura, determina el grado de degradación frente a cada medio, lo cual se analiza a continuación, junto con la tipología de daño y las fases más afectadas según los análisis EDX realizados (“5.3.3.3 Análisis de productos de corrosión ensayo PS”). En la superficie, no se reveló la microestructura como sí sucedió en el ASW, manteniendo un acabado más uniforme en tonos azul oscuro-negro (Figura 78).

El NAB en ASW, Figura 84 a), manifiesta un daño abrupto por la eliminación de la fase β (rica en Al) en su interfase α/β , debido a la desaluminización, proceso que reduce el contenido de Al y precipita el Cu de la fase α . A potenciales elevados, Figura 84 b), se observa la corrosión selectiva de la fase α , rica en Cu, debido a su comportamiento anódico respecto a las fases κ_1 (Fe_3Al), quedando restos de éstas [175, 179].

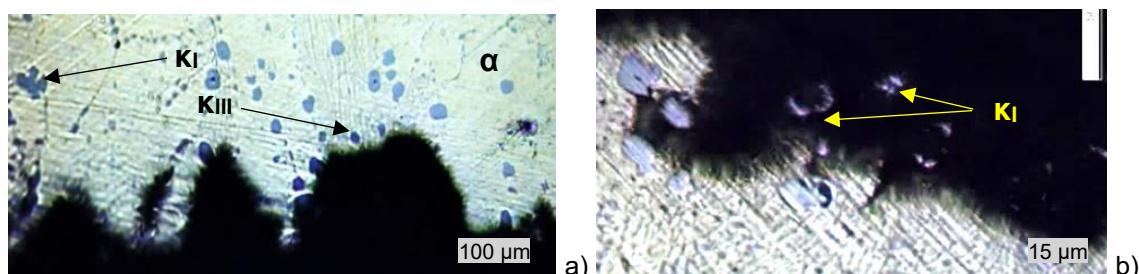


Figura 84. NAB ensayo PS en ASW -50 mV_{Ag/AgCl} a) Daño global b) Corrosión fases β y α , restos de fases κ_1

En la Figura 85 a) (ABW estático), se observa la progresión del daño de manera estratificada y la formación de capas porosas relativamente adherentes, que podrían limitar la penetración del electrolito. En la Figura 85 b) (ABW con turbulencia), las capas de productos de corrosión son removidas, lo que expone el metal base y favorece un ataque más profundo, en concordancia con los resultados numéricos obtenidos. Sin embargo, este comportamiento presenta cierta controversia, ya que depende de la naturaleza de la capa protectora formada, como ha sido reportado previamente [157, 268].

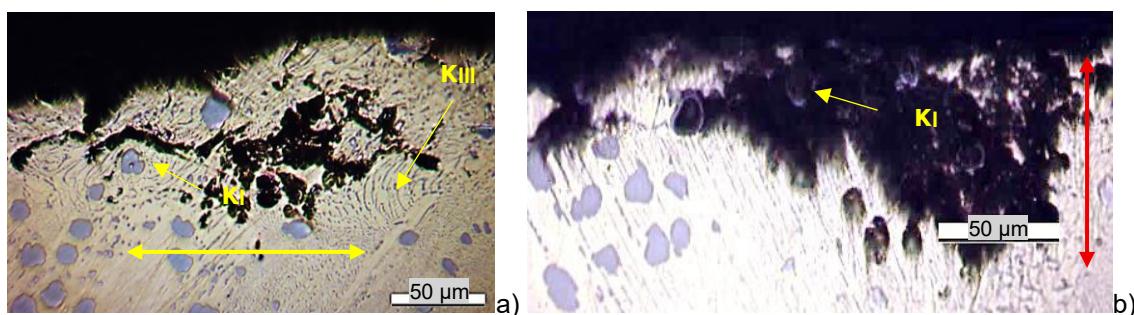


Figura 85. NAB ensayo corrosión PS a 0 mV_{Ag/AgCl} a) ABW b) ABW con turbulencia

En ABW, el daño está dominado por la corrosión selectiva de la fase β (rica en Al), donde la matriz α (rica en Cu) sufre un ataque localizado en las interfas es con las fases K_I y K_{II} (ricas en Fe) y K_{III} (rica en Ni y Al) (Figura 86 a) y b)), quedando expuestas en la superficie. Hasta donde alcanza la bibliografía consultada, este patrón no se ha descrito específicamente para NAB en ABW. La baja adherencia de la capa de productos de corrosión en ABW, favorece la iniciación de corrosión por picadura evolucionando en la formación de galerías interconectadas (Figura 86 c)). En estas cavidades, las fases K_I , K_{II} y K_{IV} pueden permanecer retenidas, aunque con el tiempo tienden a desprenderse por rotura o pérdida de cohesión.

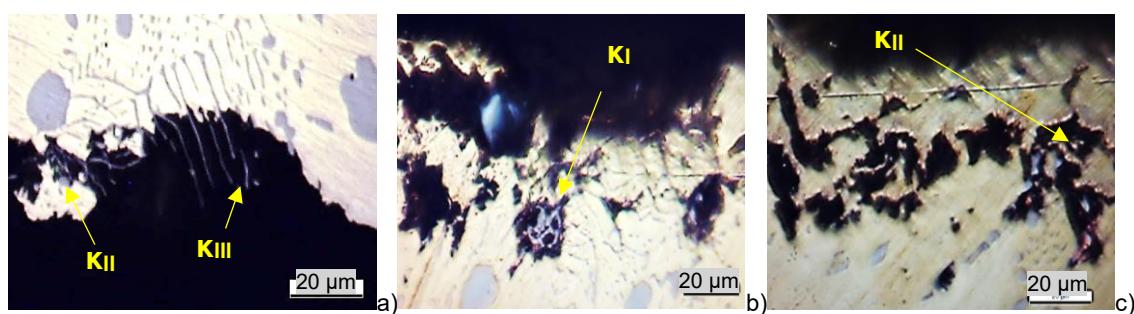


Figura 86. NAB ensayo corrosión PS en ABW +100 mV_{Ag/AgCl}. a) Exposición fases K_{III}, (corrosión fase α alrededor). b) Exposición fases K_{II} c) Formación de galerías quedando retenidas las fases K_{II} y K_{IV}.

El MAB muestra una tipología de daño más similar entre ASW y ABW, aunque con menor profundidad en este último. La Figura 87 presenta el MAB en ASW, bajo el potencial de trabajo $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ observándose corrosión selectiva de la fase β por desaluminización y dejando grandes huecos, (flecha roja). Además, se forman grietas a lo largo de los granos, principalmente en la fase α (flecha amarilla), lo que, en su conjunto, sugiere que la capa protectora es quebradiza y porosa, no ejerce su efecto barrera, provocando un desprendimiento extensivo de material.

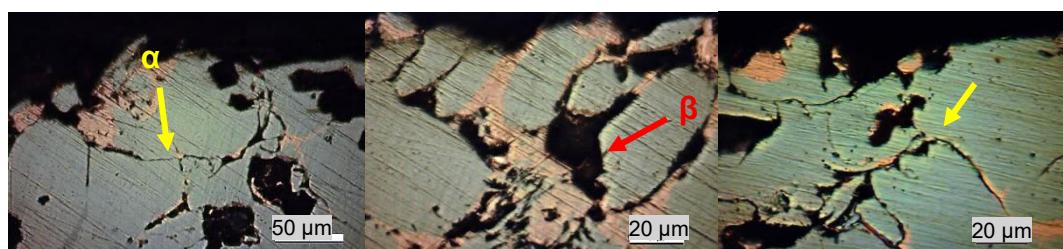


Figura 87. MAB ensayo corrosión PS en ASW $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Como se mostró en la Figura 57 d) y se profundizará a continuación, las fases κ tienen diferentes gradientes en su composición, lo que puede justificar su rápida corrosión en su interfase con la matriz de fase α , de carácter más anódico. En la Figura 88, se muestra cómo las fases κ quedan dispuestas concéntricamente a la cavidad (ABW/ $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$).



Figura 88. MAB ensayo corrosión PS en ABW $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

En la Figura 89, se presenta el daño en L1 en ASW, detallando una descincificación severa de la fase β , dejando una matriz de fase α , porosa y debilitada (Figura 89 a) y b)). A potenciales desde $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, Figura 89 b), la fase β desaparece completamente, observándose redepositos catódicos de Cu [58]. La Figura 89 c) muestra, en una probeta de L1 en ASW a $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la compleja relación de áreas α/β derivada del enfriamiento en la colada, la cual condiciona la corrosión al favorecer con distinta cinética la formación de pares galvánicos entre la fase α (más noble), y la fase β (más activa) [273].

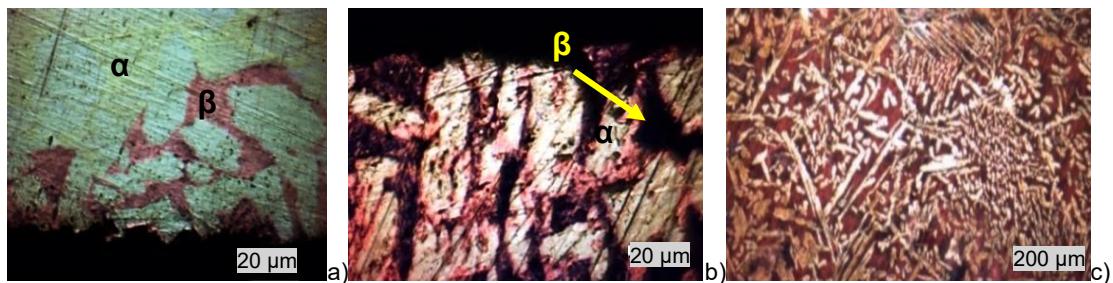


Figura 89. L1-3S ensayo corrosión PS en ASW a) -250 mV_{Ag/AgCl}, b) y c) -200 mV_{Ag/AgCl} CT y Frontal

En ABW, el daño en L1 es menor y, al igual que en el NAB, progresa horizontalmente de forma estratificada, con una capa superficial quebradiza y galerías interconectadas originadas en múltiples puntos de iniciación. La fase β no se elimina completamente y su morfología resulta determinante: en la Figura 90 a) (-250 mV_{Ag/AgCl}) es más globular, y aunque presenta un potencial más noble, muestra un inicio de daño más evidente; en cambio, en las Figuras 90 b) y c) (-100 mV_{Ag/AgCl}), donde la β es más alargada y fina, el daño parece más retenido, posiblemente por la acción barrera de la fase α circundante.

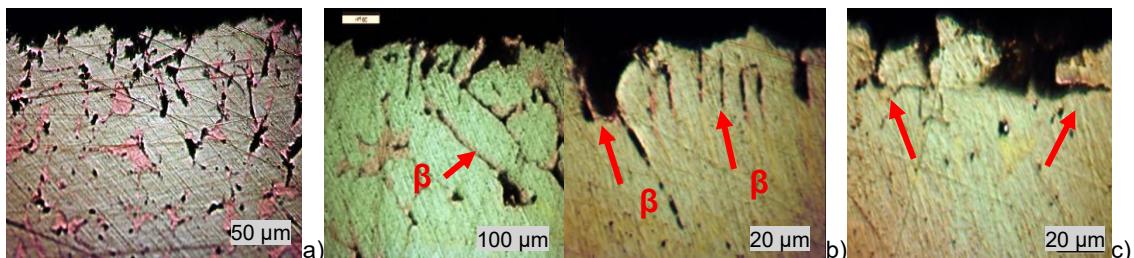


Figura 90. L1-3S ensayo corrosión PS en ABW a) -250 mV_{Ag/AgCl}, b) y c) -100 mV_{Ag/AgCl}

5.3.3.2 Análisis de productos de corrosión ensayo PS

En este apartado se analizan los productos de corrosión superficiales de las probetas, así como los sedimentos depositados tras realizarse los ensayos PS. Las probetas estudiadas son el NAB y MAB, por ser los materiales más empleados en la industria, en el electrolito agua salubre simulada (ABW). Los resultados obtenidos en el electrolito agua de mar simulada (ASW), se han obtenidos previamente [27].

Se utilizaron tres técnicas para la caracterización de los productos de corrosión: DRX (Difracción de Rayos X) mediante análisis de Rietveld para identificar porcentajes de cada fase cristalina; XRF (Fluorescencia de Rayos X) para determinar la composición elemental general de los productos de corrosión y

EDX (Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X) asociado al SEM, para establecer la distribución espacial de los elementos, mapeados, y su relación con las diferentes morfologías observadas. Los resultados más relevantes se muestran a continuación.

Análisis cuantitativo DRX - Rietveld

Ha permitido identificar y estimar las fases cristalinas presentes en los productos de corrosión formados sobre la superficie de las probetas y, en menor medida, debida a la interferencia con el papel de filtro, de los productos de corrosión presentes en el residuo. Esta técnica, basada en la Difracción de Rayos X (DRX), proporciona no sólo la identificación de compuestos, sino también su proporción relativa en la muestra.

En la Figura 91 se presentan los resultados obtenidos de la superficie de la probeta NAB, tras los ensayos de corrosión PS en ABW a +100 mV_{Ag/AgCl}. Se identificaron principalmente compuestos ricos en Cu, en concreto oxicloruros de Cu de diferente estequiométría; Clinoatacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) y atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (65%), seguida de Iron alpha (Fe_2O_3) (20%), cuprita (Cu_2O) (14%), y, Nantokita (CuCl) (1%). Esto indica una intensa interacción del Cu con iones cloruro del medio, así como la participación de elementos de la aleación (Ni, Fe, Al) en la formación de productos secundarios.

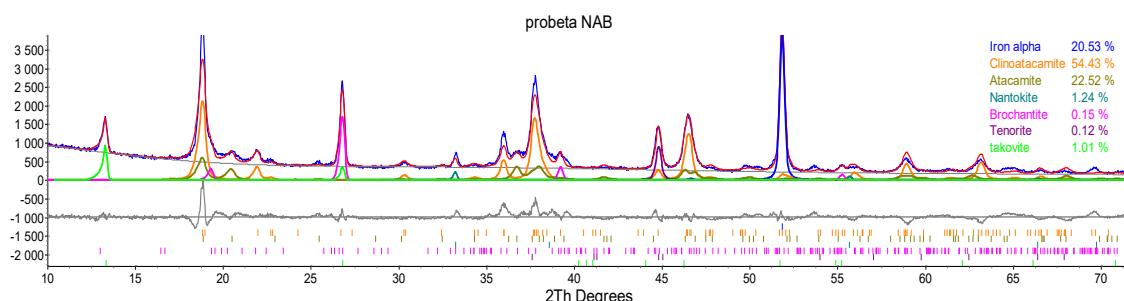


Figura 91. DRX-Rietveld probeta NAB ensayo PS ABW +100 mV_{Ag/AgCl}

En los residuos de dicho ensayo de corrosión, se identificó como fase principal covalita (CuS) (72%), acompañado de cuprita (Cu_2O) (11%), tal y como se muestra en la Figura 92. La elevada proporción de CuS coincide con la coloración oscura que se ha caracterizado y, por tanto, sugiere un entorno local reductor, en donde el S desempeña un papel central en la precipitación de sulfuros de Cu [274].

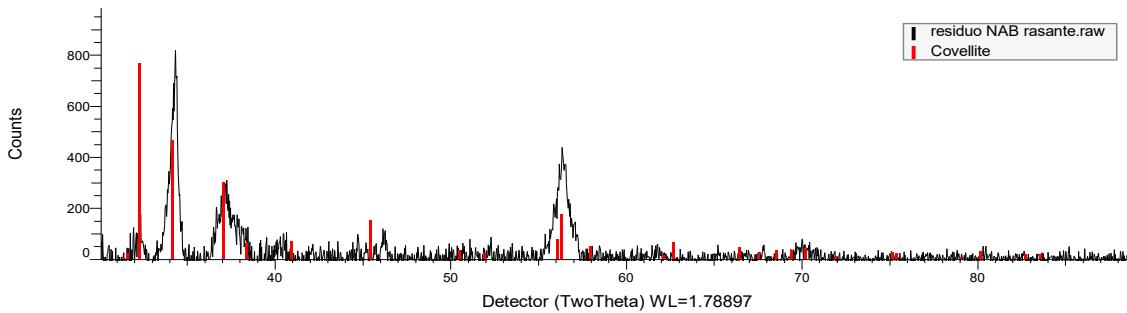


Figura 92. DRX-Rietveld sedimentos NAB ensayo PS ABW +100 mV_{Ag/AgCl}

En la Figura 93, se presentan los resultados obtenidos de la superficie de la probeta MAB, tras los ensayos de corrosión PS en ABW, bajo un potencial de -50 mV_{Ag/AgCl}. Se identificó CuZn (54%), cuprita (Cu₂O) (21%), aleación cobre-hierro (FeCu₄) (15%) y óxido de zinc (ZnO) (10%), lo que refleja una mezcla de productos de corrosión y restos de fases metálicas remanentes.

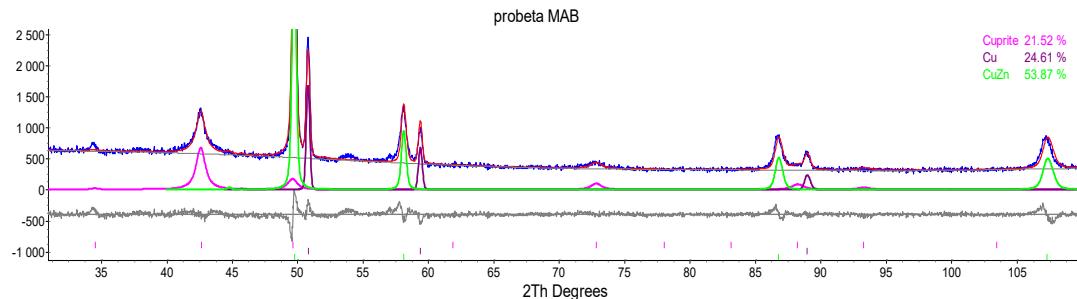


Figura 93. DRX-Rietveld probeta MAB ensayo PS ABW -50 mV_{Ag/AgCl}

En los residuos generados durante dicho ensayo, se identificó como fase mayoritaria paratacarrite ($K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$) (54%), junto con fases metálicas de CuZn (21%), óxido de aluminio (Al_2O_3) (15%) y restos de Cu metálico (10%), como se observa en la Figura 94. Esta combinación evidencia la coexistencia de productos de corrosión poco adherentes con partículas metálicas desprendidas de la superficie, donde la presencia de K, es debida a la contaminación del papel de filtro.

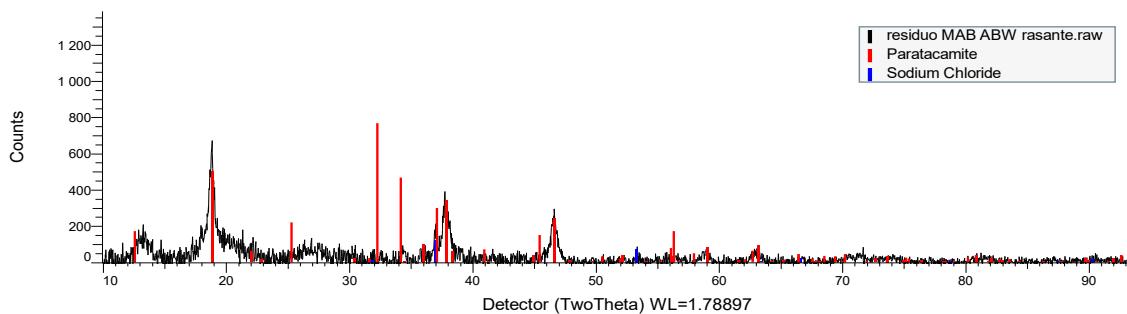


Figura 94. DRX-Rietveld sedimentos MAB ensayo PS ABW -50 mV_{Ag/AgCl}

En la Tabla 57, se agrupan todos los productos de corrosión encontrados en la superficie de la probeta y en los residuos/sedimentos. Los datos de ASW, se tomaron de estudios previos [27].

Tabla 57: Productos/fases encontradas sobre la superficie de la probeta y en los residuos/sedimentos del NAB y MAB, en los electrolitos ASW y ABW, en ensayos PS

| Probeta | Medio | Productos / Fases encontradas |
|------------------|--------------|---|
| NAB | ASW [27] | $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ / Cu_2O / NaFeO_2 / $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / $\text{FeSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$ / $\gamma\text{-FeO(OH)}$ / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ / FeOOH / $\text{CuAl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{123}(\text{H}_2\text{O})$ / $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ / $\text{Cu}_8(\text{SO}_4)_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ |
| NAB | ABW | $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ / Cu_2O / CuCl / CuO / $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ / $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| MAB | ASW [27] | $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ / $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / NaCl / $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ / $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ / $\text{FeSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$ / $\beta\text{-FeOOH}$ / Fe_2O_3 / $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ |
| MAB | ABW | Cu_2O / ZnO / CaSO_4 / Cu metálico / FeCu_4 / CuZn (aleación) |
| Sedimento | Medio | Productos identificados |
| NAB | ASW [27] | NaCl / $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ / $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / NaFeO_2 / Cu_2O |
| NAB | ABW | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / ZnO / $\text{Cu}(\text{OH})_2$ / posibles sulfatos de Fe / CuS |
| MAB | ASW [27] | $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ / $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / NaCl |
| MAB | ABW | Cu / NaCl / CFe / CuZn / Al_2O_3 / $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |

Los resultados evidencian la formación de una amplia gama de productos de corrosión, cuya naturaleza está fuertemente condicionada por el material, el medio y las condiciones de potencial aplicado durante los ensayos. En todos los casos se identificaron compuestos característicos de aleaciones base cobre (incluyendo cloruros, óxidos, hidróxidos y sulfatos) así como fases mixtas con Fe, Al, Ni o Zn. Los productos más recurrentes correspondieron a tonalidades verdosas brillantes (p. ej., atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), brochantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)) y parduzcas (óxidos e hidróxidos de Fe y Cu), predominantes en ASW y ABW, respectivamente, lo que refleja la influencia entre la química del electrolito y la microestructura del material en la formación y estabilidad de la capa superficial.

La Tabla 58, relaciona los productos de corrosión analizados (en la superficie y sedimentos), con la colorimetría observada en las superficies de las probetas ensayadas tras los ensayos de corrosión PS. Como se mencionó anteriormente, en ABW predominaron las tonalidades negras y azul muy oscuro, mientras que en ASW se observaron principalmente colores pardos. En el caso del MAB (Figura 80), se observa claramente cómo, la capa formada de productos de corrosión se vuelve más opaca e intensa en su coloración, adquiriendo un aspecto progresivamente más oscuro, a medida que aumenta el potencial aplicado donde, en negrita se marcan los más frecuentes.

Tabla 58: Colorimetría de los productos/fases encontradas en los ensayos PS [34,275]

| Compuesto | Fórmula química | Color característico |
|--------------------------------|---|--------------------------------------|
| Atacamita | $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ | Verde brillante / verde esmeralda |
| Cuprita | Cu_2O | Rojo ladrillo / anaranjado |
| Tenorita | CuO | Negro |
| Covalita | CuS | Azul oscuro a negro |
| Óxido férrico | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Rojo oscuro / marrón rojizo |
| | CFe15.1, FeCu4, Fe_3Si | Gris metálico |
| | $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Azul verdoso (cristalino) |
| Sulfato cúprico pentahidratado | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Azul intenso / azul vívido |
| Hidróxido cúprico | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | Azul claro / azul celeste |
| Sulfato cálcico hidratado | $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | Blanco / blanco grisáceo |
| Brochantita | $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ | Verde azulado / turquesa |
| Óxido de zinc | ZnO | Blanco a gris claro |
| Hidroxinitrato de níquel | $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ | Verde pálido a verde / verde-azulado |
| Sal común | NaCl | Blanco |
| Óxidos de manganeso | $\text{MnO}_2 / \text{Mn}_3\text{O}_4 / \text{etc.}$ | Negro / marrón / púrpura oscuro |
| Goetita o lepidocrocita | FeOOH | Amarillo pardo / anaranjado |
| Óxido sódico férrico | NaFeO_2 | Gris oscuro / negro (poco definido) |

Análisis por XRF

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) permitió identificar los iones metálicos liberados durante el proceso de corrosión desde la superficie de las probetas, así como su acumulación en los sedimentos, tras los ensayos PS en ABW para las aleaciones NAB y MAB. La Tabla 59 presenta los resultados obtenidos para el NAB a +100 mV_{Ag/AgCl} y del MAB a -50 mV_{Ag/AgCl} en ABW.

Tabla 59. Análisis XRF de la probeta NAB y del residuo de productos de corrosión en ABW

| | NAB | | MAB | |
|----|---------|---------|---------|-----------------------------------|
| | PROBETA | RESIDUO | PROBETA | RESIDUO (promedio de 3 puntos) |
| E | % peso | % peso | % peso | % peso |
| Cu | 67.6 | 21.6 | 75.7 | ~ 38 |
| Cl | 15.9 | 4.0 | 2.8 | ~16 |
| Ni | 5.9 | - | 1.0 | ~1 |
| Fe | 5.1 | 2.7 | 1.9 | ~ 5 |
| Al | 3.2 | - | 3.5 | ~2.1 |
| Mn | 0.7 | - | 8.7 | - |
| S | - | 44.8 | 3.4 | ~3 |
| Ca | - | 23.5 | 1.3 | ~4.3 |
| Zn | - | 1.3 | 2.1 | ~ 19 |

En NAB, la superficie presentó una elevada proporción de Cu (67,6 %) y Cl (15,9 %), coherente con la formación de óxidos y cloruros básicos de cobre, adherentes. Ni, Fe y Al aparecieron en concentraciones moderadas, lo que sugiere su retención en fases poco solubles o protectoras. En contraste, los sedimentos mostraron un alto contenido de S (44,8 %), asociado a compuestos sulfurados o sulfatados poco adherentes, y un 21,6 % de Cu, indicativo de desprendimiento parcial (*spallation*) de la capa de productos de corrosión en la superficie [276]. El cloruro, menor en el residuo (4,0 %), apunta a su permanencia en la capa superficial.

En MAB, la superficie estuvo dominada por Cu (75,7 %), Mn (8,7 %) y Al (3,5 %), asociados a óxidos estables y de baja solubilidad [44, 277]. El Cl (2,8 %) y Zn (2,1 %) superficiales fueron bajos, indicando una interacción limitada con el electrolito. Sin embargo, los sedimentos mostraron incrementos marcados de Cl (~16 %) y Zn (~19 %), evidenciando la transferencia de estos elementos hacia productos secundarios no adherentes. De forma complementaria, en SN,

estudios previos caracterizaron la composición iónica del electrolito, identificándose la presencia predominante de Cu⁺ en NAB y de Fe²⁺ en MAB, lo que resulta coherente con los productos detectados en la superficie y los residuos sólidos, en ambos casos [179].

La comparación superficie–residuo refleja que en NAB, el cloruro se mantiene en la capa de productos de corrosión formada, con carácter semiprotector, mientras que los sulfuros migran a productos inestables; en MAB, predomina la migración de cloruro y Zn y la menor retención superficial, lo que sugiere capas menos cohesivas. Ni, Al y Mn muestran baja movilidad en ambas aleaciones, permaneciendo en óxidos o fases intermetálicas estables.

En conjunto, la naturaleza y distribución de los iones metálicos liberados durante la corrosión, así como, su reincorporación en capas superficiales o en los sedimentos, dependen de la aleación, el medio y el potencial aplicado, definiendo un equilibrio entre la formación de capas adherentes y la precipitación de productos poco estables o no protectores. El análisis comparativo entre superficie y residuo mediante XRF, aplicado simultáneamente a NAB y MAB en ABW, no se documenta en la bibliografía, aunque sí en SN [179], lo que aporta datos novedosos sobre la movilidad y retención de especies corrosivas bajo un potencial controlado en este electrolito [278].

Análisis SEM-EDS NAB y MAB en ABW

La Figura 95 presenta el *mapping* de elementos químicos en los cortes transversales del NAB (+100 mV_{Ag/AgCl}), y MAB (+50 mV_{Ag/AgCl}) tras ser sometidos a ensayos PS en ABW tras 72 horas. En el ANEXO V, se incluye la distribución de los elementos químicos en el material, mediante el análisis EDS.

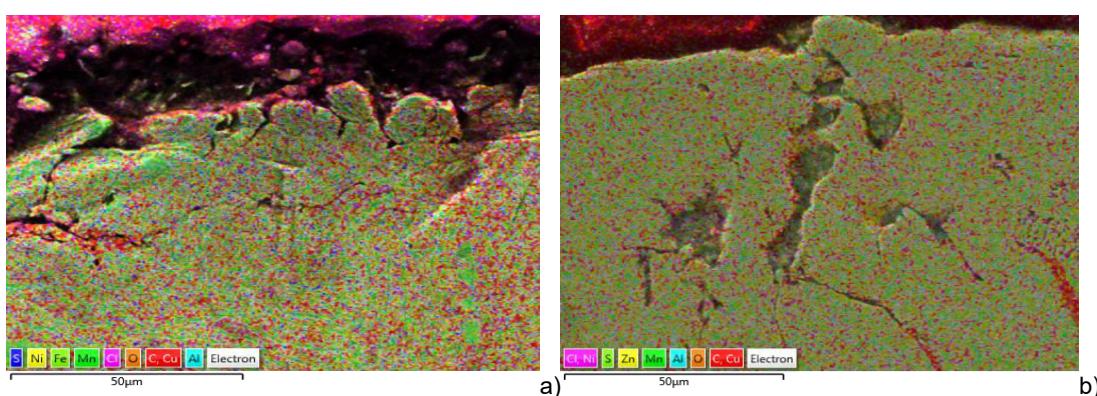


Figura 95. Mapping con EDS, ensayo PS en ABW. a) NAB +100 mV_{Ag/AgCl} b) MAB +50 mV_{Ag/AgCl}

En conjunto, el NAB presenta un daño estratificado, donde las fases K_{III} quedan retenidas (identificado también mediante MO), y los cloruros se distribuyen homogéneamente en toda la superficie. En las grietas y poros formados, se concentran pequeñas cantidades de S [196]. En el MAB, en cambio, el ataque progresiva en sentido vertical, con la eliminación completa de las fases κ y β , mientras que el contenido superficial de cloruros resulta considerablemente menor (1,6 %: 0,15 % vs. NAB: MAB). Asimismo, se observa una cantidad ligeramente superior de productos de corrosión compuestos de azufre (~0,05 %: ~0,10 % vs. NAB: MAB), los cuales, al igual que en el NAB, se concentran en los defectos o discontinuidades y no de forma continua en la capa de productos de corrosión [242].

En el siguiente apartado se presenta un resumen del comportamiento electroquímico de los materiales evaluados mediante ensayos de corrosión PS, en los medios ABW y ASW, destacando las diferencias en su respuesta frente a cada entorno y su repercusión sobre los mecanismos de degradación.

5.3.3.3 Resumen del ensayo de corrosión PS en ASW y ABW

El comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones base cobre estudiadas en ASW y ABW, presenta diferencias claras en función de la microestructura, el potencial aplicado y la química del medio. A potenciales más positivos, todas las aleaciones experimentan una pérdida progresiva de integridad superficial, aunque con mecanismos y severidades diferentes, que se trasladan al interior del material.

En ASW, la densidad de corriente y la profundidad de daño mantienen una relación aproximadamente lineal, coherente con un régimen controlado por la polarización. En ABW, esa correspondencia no se mantiene. Aparecen profundidades elevadas con densidades de corriente casi estacionarias, lo que indica un control dominado por la química del medio, y por la formación de películas estratificadas, porosas y de baja cohesión, si bien cada material presenta su casuística:

En MAB, una vez superado el umbral de potencial crítico en ASW, la densidad de corriente no se incrementa de forma reseñable con el potencial aplicado,

mientras que en ABW sí lo hace, de forma contraria a lo observado en el resto de los materiales. L1, por otro lado, presenta el daño más dependiente del electrolito; en ASW sufre el deterioro más severo entre todos los materiales estudiados, debido a la susceptibilidad de la fase β a la corrosión selectiva por descincificación; en cambio, en ABW el potencial aplicado no incrementa significativamente el daño.

La Figura 96 sintetiza, mediante un diagrama de barras, los valores de densidad de corriente obtenidos para cada material a -100 y -50 mV_{Ag/AgCl} en ASW y ABW.

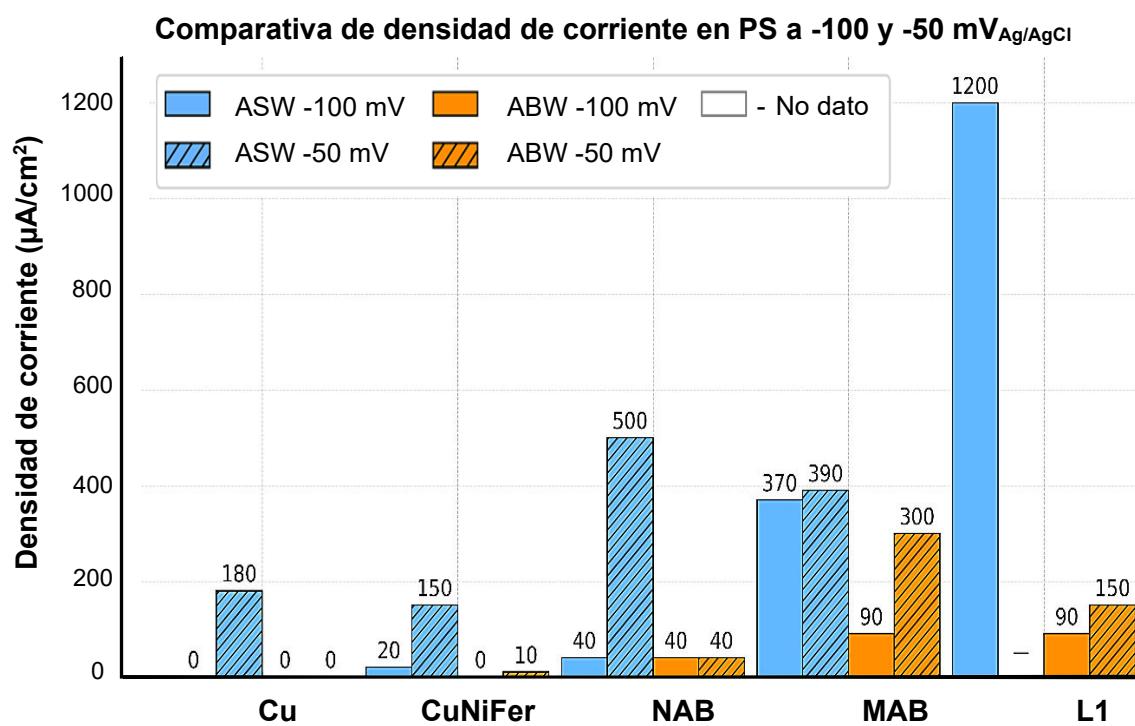


Figura 96. Gráfico comparativo de barras del Cu, CuNiFer, NAB, MAB y L1 en ASW y ABW bajo potenciales de polarización de -100 y -50 mV_{Ag/AgCl}.

NOTA: Los valores reportados < 0 se han representado como 0.

En el NAB, la elevada retención de cloruros en la película superficial sugiere la formación de capas parcialmente protectoras, lo que explicaría las menores densidades de corriente registradas y el retraso en el inicio de la corrosión, favoreciendo un estado pasivo relativamente estable. El azufre, en cambio, migra mayoritariamente hacia el sedimento; su ausencia en la interfase activa confirma su carácter no protector en la película. La película superficial resultante en ABW es porosa y de baja cohesión; no obstante, su estratificación podría introducir cierta limitación en la difusión de especies aportando un carácter ligeramente

protector. Las galerías y cavidades se desarrollan alrededor de los precipitados κ ($\kappa_I-\kappa_{IV}$), condicionando la morfología del daño sin que el S participe activamente en la superficie, lo que limita su papel en la corrosión por resquicio y degradación posterior.

En el MAB, por el contrario, la baja retención de cloruros y la migración de Zn hacia el sedimento, indican la gran corrosión selectiva de la fase β y debilitan la protección superficial, mientras que el S queda retenido en la película/subsuperficie, lo que favorece el desprendimiento y la propagación interna del daño selectivo. Bajo estas condiciones en el MAB, el aumento del potencial se traduce en un rápido incremento de la densidad de corriente y en una mayor susceptibilidad a la corrosión localizada.

En ASW, de acuerdo con [27], ambos materiales desarrollan óxidos y oxicloruros como productos mayoritarios. El MAB mantiene una mayor resistencia inicial a bajos potenciales, pero en el NAB una vez superado el potencial crítico, la velocidad de corrosión aumenta de forma acusada por el ataque preferencial de la fase β . En la Tabla 60 se resumen los resultados electroquímicos obtenidos en Cu, CuNiFer, L1, NAB y MAB en ambos medios, ordenados en este caso por su microestructura (monofásica, bifásica y multifásica).

Tabla 60: Datos obtenidos en los ensayos de corrosión PS en Cu, CuNiFer, L1, NAB y MAB

| Cu | | | | | |
|---------|-------------------------------|----------------------------|-----------|---|---|
| Medio | E (mV _{Ag/AgCl}) | i (μA/cm ²) | d (μm) | Tipología de Daño | Productos CORR [51, 153, 159] |
| ASW | -300 a -100 | 0 | — | Inicio de picaduras | Cu_2O / $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ / CuCl / $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / CuO / $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ |
| ASW | -50 a +100 | 180 / 600 / 4000 | — | Picaduras profundas y coalescentes; capa inestable y discontinua | |
| ABW | -300 a -50 | 0 | — | Ataque generalizado; descomposición parcial de la capa | Cu_2O / $\text{Cu}(\text{OH})_2$ / CuS $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ / CuS / posibles sulfatos mixtos con Fe o Ca |
| ABW | 0 a +100 | 70 - 100 | — | Formación de pátina azul/negra; pérdida de masa por corrosión continua | |
| CuNiFer | | | | | |
| Medio | E (mV _{Ag/AgCl}) | i (μA/cm ²) | d (μm) | Tipología de Daño | Productos CORR [134, 204, 206] |
| ASW | -150 a -100 | 0 | — | Sin picaduras visibles | Cu_2O / NiO_2 / $\text{Cu}(\text{OH})_2$ / CuCl $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / posibles óxidos mixtos Cu-Ni |
| ASW | -50 a +50 | 150 / 400 / 1200 | — | Inicio de picaduras; capa discontinua recubrimiento verde turquesa | |
| ABW | -300 a 0 | 0 - 60 | — | Superficie lisa; sin corrosión localizada | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ / sulfuros metálicos (Cu-Ni) Cu_2O / $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ / $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / CuS |
| ABW | +50 a +100 | 100 -200 | — | Película superficial continua y estable; sin formación de picaduras | |
| L1 | | | | | |
| Medio | E (mV _{Ag/AgCl}) | i (μA/cm ²) | d (μm) | Tipología de Daño | Productos CORR [58, 195, 199] |
| ASW | -200 a -100 | 600-1200 | 500 - 650 | Descincificación severa Matriz Cu porosa Eliminación total fase β Redepósitos catódicos Cu | ZnO / Cu_2O / CuO |
| ABW | -250 a -100 | 0-90 | 200 - 300 | Preservación parcial β Descincificación moderada | Cu_2O / CuO / CuS / ZnO |
| ABW | -50 a 0 | 200-500 | 500 | Capa superficial quebradiza Galerías interconectadas | |

Tabla 60: Datos obtenidos en los ensayos de corrosión PS en Cu, CuNiFer, L1, NAB y MAB (bis)

| NAB | | | | | |
|-------|-------------------------------|----------------------------|-----------|--|---|
| Medio | E (mV _{Ag/AgCl}) | i (μA/cm ²) | d (μm) | Tipología de Daño | Productos CORR (ASW [27]) |
| ASW | -200 a -100 | ~0 | <50 | Inicio corrosión selectiva fase β (desaluminización) | Cu ₂ (OH) ₃ Cl / Cu ₂ O / NaFeO ₂ / CuSO ₄ ·5H ₂ O / CuCl ₂ ·2H ₂ O / FeSO ₄ (7H ₂ O) / γ-FeO(OH) / α-Fe ₂ O ₃ / FeOOH / Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₆ / |
| ASW | -50 | 550 | 230 | Daño vertical + abrupto Corrosión selectiva intensa β Ligera exposición fases K _{II} | |
| ABW | -100 a 0 | 60 - 100 | 50-75 | Daño horizontal estratificado Formación de galerías; inicio de picaduras Exposición inicial fase K | Cu ₂ (OH) ₃ Cl / Cu ₂ O / CuCl / CuO / CuSO ₄ ·5H ₂ O / Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ / Ni ₃ (OH) ₄ (NO ₃) ₂ / α-Fe ₂ O ₃ |
| ABW | +50 a +100 | 120 - 130 | 100 | Pérdida severa de las capas estratificadas Picaduras profundas Corrosión selectiva fase α (exposición K _I , K _{II} , K _{III}) Rotura superficial | CaSO ₄ ·xH ₂ O / ZnO / Cu(OH) ₂ / posibles sulfatos de Fe y Ca / CuS |
| MAB | | | | | |
| Medio | E (mV _{Ag/AgCl}) | i (μA/cm ²) | d (μm) | Tipología de Daño | Productos CORR (ASW [27]) |
| ASW | -150 | 200 | ~100 | Inicio corrosión selectiva fase β (desaluminización) | |
| ASW | -100 a -50 | 370 - 390 | 200-230 | Corrosión selectiva fase β más marcada. Valores de densidad y daño, mantenido con el incremento de potencial | Cu ₂ (OH) ₃ Cl / CaSO ₄ ·xH ₂ O / CuSO ₄ ·5H ₂ O / NaCl / Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₆ / FeSO ₄ (7H ₂ O) / β-FeOOH / Fe ₂ O ₃ / Cu ₄ Al ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂ |
| ASW | -100 a 0 | 370 - 1000 | 200-480 | Daño vertical abrupto Corrosión selectiva severa fase β Grietas interfásicas Corrosión por resquicio | |
| ABW | -150 a -100 | 0-90 | <100 | Daño similar a ASW Inicio de daño fase β | Cu ₂ O / ZnO / CaSO ₄ / Cu metálico / FeCu ₄ / CuZn (aleación) |
| ABW | -50 | 300 | ~200 | Corrosión selectiva fase K, quedan retenidas concéntricas | Cu sintético / NaCl / CFe / Al ₂ O ₃ / K ₂ CuCl ₄ ·2H ₂ O |

Este análisis comparativo para Cu, CuNiFer, NAB, MAB y L1, que incorpora datos cuantitativos de densidad de corriente con turbulencia, representa un enfoque novedoso. En la Tabla 61 se resumen los cambios observados para cada material.

Tabla 61: Influencia de la turbulencia en ABW en los ensayos de corrosión PS

| Material | Efecto | Descripción |
|-----------------|-----------------------|---|
| Cu | Ligera disminución | De 300 → 200 µA/cm² a 100 mV _{Ag/AgCl} (48 h → 120 h, turbulencia). Incremento sostenido vs. estático; consolidación de la capa de productos de corrosión en turbulencia. |
| CuNiFer | Reducción | De 500 → 200 µA/cm² a 100 mV _{Ag/AgCl} (72 h → 110 h, turbulencia); también de 350 → 80 µA/cm² a 50 mV _{Ag/AgCl} . La turbulencia estabiliza la capa de productos de corrosión. |
| NAB | Aumento significativo | De 90 → 350 µA/cm² a 0 mV _{Ag/AgCl} (48 h → 96 h, turbulencia). Eliminación de capa poco adherente → exposición metal base. |
| MAB | Se mantuvo | ≈ 280 µA/cm² constante a -50 mV _{Ag/AgCl} (48 h → 120 h, turbulencia). Los mayores valores de profundidad de daño de entre el NAB y L1. Posible influencia en la eliminación de las fases κ por el efecto mecánico de la turbulencia [271, 272]. |
| L1 | Aumento moderado | De 450 → 500 µA/cm² a 0 mV _{Ag/AgCl} (72 h → 96 h, turbulencia). Favorece propagación de galerías y a la descincificación. |

5.3.4 Comparativa de los ensayos de corrosión PD y PS

En la Figura 97, se presentan conjuntamente las curvas de intensidad de corriente I (A) obtenidas para cada material en ASW y ABW, en función del potencial aplicado, integrando los datos de los ensayos de corrosión potenciodinámicos (PD) y potencióstáticos (PS) con el fin de facilitar la comparación directa entre ambas técnicas.

En general, los ensayos (PS) registran densidades de corriente inferiores a los ensayos de corrosión (PD) para un mismo potencial, lo que indica una mayor estabilidad de la capa de productos de corrosión bajo un potencial constante. Esta condición retrasa el potencial crítico, y permite valorar con mayor precisión la capacidad protectora de la película. En los ensayos de corrosión PD, sucede lo contrario, pues se favorece el inicio de la corrosión temprana, generando inestabilidad electroquímica; esto es debido a la interrupción de los procesos de recuperación de la capa de productos de corrosión, asociado a una desestabilización superficial.

En el caso del MAB, las diferencias entre técnicas son especialmente marcadas: en ambos electrolitos, el estado de inmunidad se prolonga hasta potenciales entre 200 y 250 mV_{Ag/AgCl} más positivos que en PD, lo que resalta la utilidad de la técnica PS para caracterizar su comportamiento real en condiciones estacionarias. En este modo, el material logra desarrollar una película de productos de corrosión más protectora y estable, retardando de forma significativa el inicio del ataque anódico. En el NAB, en ABW, las corrientes medidas en PS se mantuvieron prácticamente nulas en rangos de potencial en los que, en PD, ya se registraba un incremento notable de la actividad anódica. En Cu y CuNiFer, las diferencias fueron menos acusadas, manteniendo tendencias similares entre ensayos PD y PS. Estas variaciones están directamente relacionadas con la casuística composicional y microestructural de cada aleación, y en relación con la formación y mantenimiento de una película protectora estable, cuya eficacia depende, de manera crítica, del electrolito usado.

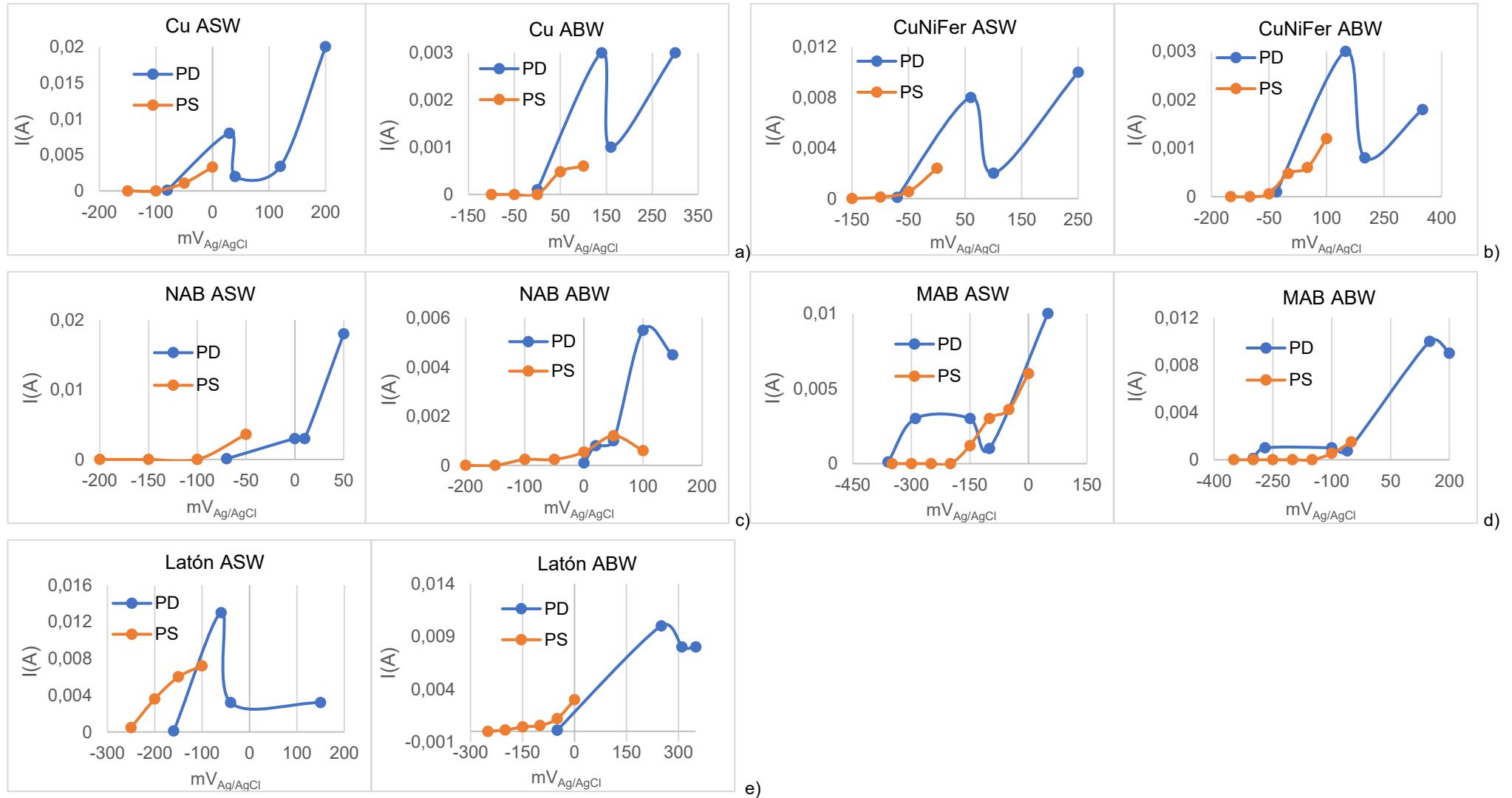


Figura 97. Comparativa entre los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión PS y PD en a) Cu, b) CuNiFer, c) NAB, d) MAB y e) L1 en ASW y ABW.

En la Tabla 62 se describe más detalladamente la comparación entre los diferentes materiales y su comportamiento en los electrolitos ASW y ABW.

Tabla 62. Resultados comparativos entre los ensayos PS y PD para todos los materiales en ASW y ABW

| M | E | Ensayo PD: Comportamiento | Ensayo PS: Comportamiento | Comentarios relevantes |
|-------------------------|-----|---|--|---|
| Cu y CuNiFer | ASW | Similar PS | Similar PD | Curvas comparables |
| | ABW | Incremento lineal sin cambios significativos | I(A) muestra escalones crecientes con potencial | PS rompe la linealidad. En PD no se forma capa estable |
| NAB | ASW | Corrosión notable a -50 mV _{Ag/AgCl} | Comportamiento y corrosión similares | Concordancia entre PS y PD. Datos insuficientes |
| | ABW | Corrosión inicia cerca de -100 mV _{Ag/AgCl} | Potencial crítico adelantado en ~100 mV _{Ag/AgCl} respecto a PD | PS a +100 mV _{Ag/AgCl} , I = 0.006 A < PD. Respuesta contradictoria |
| MAB | ASW | Ecrit y picadura desde -300 mV _{Ag/AgCl} ; inestabilidad en I(A) | Ecrit desplazado a -150 mV _{Ag/AgCl} ; capa protectora estable | En PS I ≈ 380 µA/cm ² entre -100 y -50 mV _{Ag/AgCl} . En PD I ≈ 150 µA/cm ² a -100 mV _{Ag} . |
| | ABW | Datos limitados; Ecrit en PD ≈ -280 mV _{Ag/AgCl} | Ecrit PS ≈ -150 mV _{Ag/AgCl} ; I(A) < en PD | Insuficiente información a potenciales elevados |
| L1 | ASW | Ecrit. se presenta después que en PS | Ecrit se adelanta entre 50 y 100 mV _{Ag/AgCl} | A -100 mV _{Ag/AgCl} , I similar en ambos ensayos |
| | ABW | Similar PS | Similar a PD | Curvas comparables |

5.3.5 Estudio del efecto del azufre sobre el NAB – PD y PS

Los resultados obtenidos en los apartados anteriores sugieren que la presencia de tioacetamida (CH_3CSNH_2) en el electrolito ABW, podría estar asociada a la aparente disminución de la velocidad de corrosión en todos los sistemas metálicos estudiados. Debido a que el NAB, es uno de los materiales protagonistas de esta Tesis Doctoral, este apartado se dedicará a un estudio detallado del mismo. Además, como se ha comentado en el “**Capítulo 3. Estado del Arte**” en la literatura científica, hay una controversia establecida al respecto, en cuanto a la inhibición o aceleración de la corrosión en presencia de sulfuros [11, 157, 167]. A partir de esta observación, se plantearon las siguientes hipótesis con el objetivo de comprender mejor el comportamiento del NAB en medios ricos en azufre:

1. **Efecto inhibidor de la tioacetamida:** Al tratarse de un compuesto orgánico, la tioacetamida podría estar actuando como inhibidor de la corrosión, interfiriendo en los mecanismos electroquímicos del sistema [169].
2. **Limitaciones del Na_2S como reactivo comparativo:** La adición de Na_2S como fuente de sulfuros en medios sintéticos, aunque ampliamente empleada en la literatura [154–157], no siempre reproduce con exactitud el comportamiento del azufre en condiciones reales de servicio. Las diferencias entre el origen (orgánico o inorgánico), solubilidad, cinética de disociación, y reactividad en los productos de corrosión pueden limitar su validez como reactivo de referencia para estudios comparativos.
3. **Influencia de las condiciones experimentales:** Las variaciones en parámetros como concentración, pH, potencial aplicado o tiempo de exposición pueden condicionar significativamente la respuesta electroquímica del material. La mayoría de los estudios disponibles analizan estos factores de forma independiente [11].

5.3.5.1 Ensayo del efecto del azufre sobre el NAB en el ensayo de corrosión PD

Considerando que las concentraciones de las soluciones empleadas son diferentes (ASW-1L y ABW-5L), como se indicó de forma detallada en el punto

"4.4.2 Electrolitos seleccionados", se sustituyó la tioacetamida, CH_3CSNH_2 , por tres concentraciones diferentes de sulfuro, en forma de Na_2S , acorde con lo descrito en la literatura estudiada [157]. Además, debido a la presencia de citrato sódico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) en el agua salubre simulada (ABW), y la posible influencia de éste en los procesos de corrosión, se reemplazó por el bicarbonato de sodio (NaHCO_3), (que pudiera actuar como elemento más corrosivo), presente en ASW (Tabla 16).

La Figura 98, muestra los ensayos PD llevados a cabo sobre la probeta de NAB en los electrolitos definidos cómo; (1) ASW, se ensayó con un barrido de potencial desde $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a $+50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, (2) $\text{ASW}_{\text{Citrato}} (0.2 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ se evaluó en el rango de $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a $+200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, mientras que el (3) $\text{ASW}_{[50\text{ppmS}]}$ desde $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ hasta $+200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

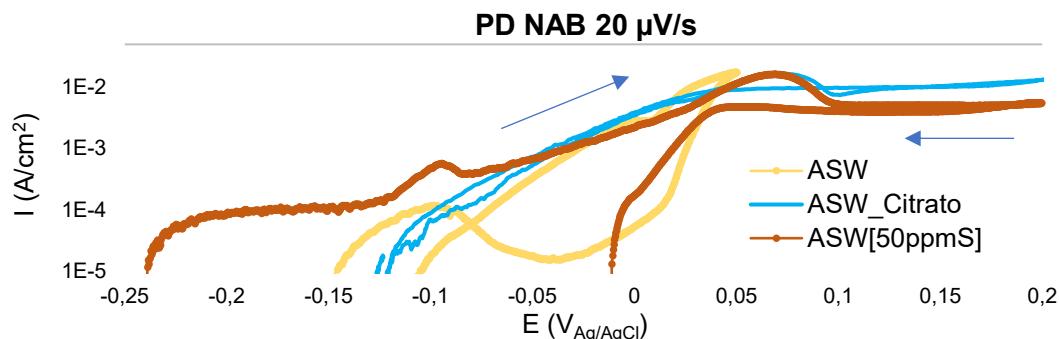


Figura 98. Ensayo de corrosión PD del NAB: ASW, $\text{ASW}_{\text{Citrato}}$ y $\text{ASW}_{[50 \text{ ppmS}]}$

La tendencia a corroerse del NAB, siguió la secuencia: $\text{ASW}_{[50\text{ppmS}]} > \text{ASW} > \text{ASW}_{\text{Citrato}}$.

En $\text{ASW}_{[50 \text{ ppmS}]}$, el NAB inició la corrosión a potenciales más negativos y la densidad de corriente se mantuvo prácticamente constante en un amplio rango, lo que convierte al medio en el más agresivo y con mayor velocidad de corrosión. En $\text{ASW}_{\text{Citrato}}$, el potencial crítico se adelantó $\sim 30 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ respecto a ASW; sin embargo, la pendiente anódica fue menor y la rama catódica mostró una notable reducción de la densidad de corriente, indicando una limitada capacidad para formar capas protectoras. En conjunto, tanto Na_2S como citrato sódico modifican la cinética del NAB, pero el Na_2S tiene un efecto corrosivo más constante adelantando el potencial crítico.

La Figura 99, muestra los ensayos PD llevados a cabo sobre la probeta de NAB, en cinco electrolitos descritos en la Tabla 21; $\text{ABW}_{\text{No-TiO}}$ donde el barrido de

potencial se realizó desde $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ hasta $+400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. ABW, que comenzó en $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y finalizó en $+150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, $\text{ABW}_{[10 \text{ ppmS}]}$, donde el rango fue de $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a $+200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, mientras que en el $\text{ABW}_{[50 \text{ ppmS}]}$ se extendió desde $-550 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ hasta $+200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En el caso de $\text{ABW}_{[100 \text{ ppmS}]}$, el barrido se efectuó desde $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ hasta $+200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

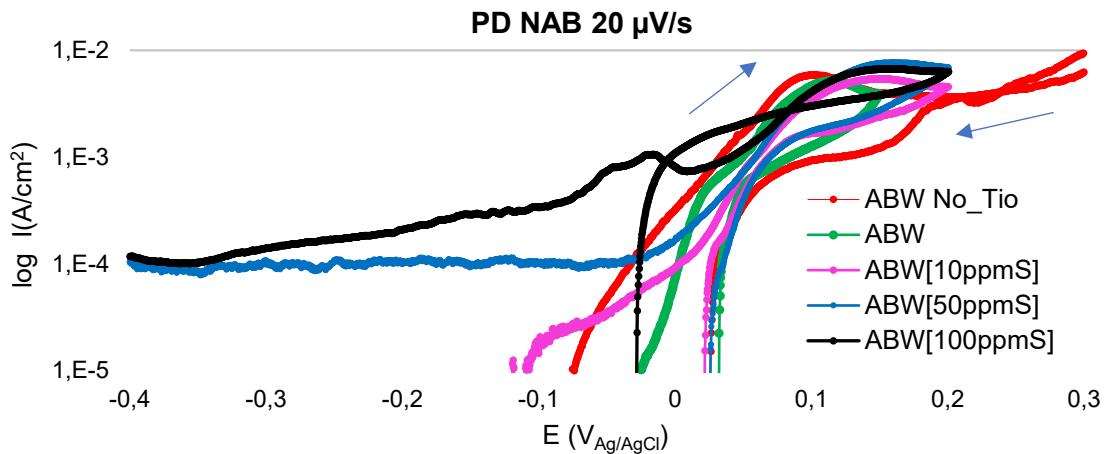


Figura 99. Ensayo de corrosión PD del NAB: ABW, $\text{ABW}_{\text{No_Tio}}$, $\text{ABW}_{[10 \text{ ppmS}]}$, $\text{ABW}_{[50 \text{ ppmS}]}$ y $\text{ABW}_{[100 \text{ ppmS}]}$.

Si se considera el inicio de la corrosión a potenciales más negativos, la magnitud de la intensidad y la pendiente de la curva anódica, el orden de la tendencia corrosiva del medio sobre el NAB, de mayor a menor, es: $\text{ABW}_{[100 \text{ ppmS}]} > \text{ABW}_{[50 \text{ ppmS}]} > \text{ABW}_{\text{No_Tio}} > \text{ABW}_{[10 \text{ ppmS}]} \approx \text{ABW}$.

La comparación de las curvas PD evidencia diferencias claras en el comportamiento del NAB en ABW, en función de la presencia, cantidad y compuesto en el que aparece el S. Con 100 ppm de sulfuros, el potencial crítico del NAB sucede en valores muy negativos ($-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) y mantiene elevadas corrientes anódicas en todo el rango evaluado, lo que lo refleja que es el medio más desfavorable. Con 50 ppm de S, el potencial crítico también se adelanta respecto al NAB en ABW, lo que indica la corrosión prematura; aunque la corriente se mantiene más estable durante más tiempo, pero es el segundo medio más agresivo. En ABW sin tioacetamida, el NAB alcanza el potencial crítico a $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, una pendiente anódica pronunciada y un área de histéresis pequeña, lo que denota una pasividad limitada.

El comportamiento del NAB es similar en ABW y ABW con 10 ppm de sulfuro mediante Na_2S , formando pendientes anódicas más suaves, corrientes menores

y bucle de histéresis más estrecho, indicativos de una película más estable y con mayor capacidad de recuperación La tioacetamida muestra un efecto inhibidor: en ABW_No Tio el potencial crítico se adelanta \sim 50 mV_{Ag/AgCl}, y la rama anódica se acentúa. Los resultados confirman que la forma química en la que se encuentra el azufre condiciona la formación y estabilidad de la capa protectora; se corroborará mediante ensayos PS (véase 5.3.5.3).

5.3.5.2 Influencia de la velocidad de barrido en los ensayos PD

En este apartado se comparan los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión PD realizados sobre la probeta de NAB en los electrolitos de la Tabla 21 (excepto ABW_No_Tio y ASW_Citrato), empleando dos velocidades de barrido: 20 y 90 μ V/s. Los resultados a 20 μ V/s se presentaron en el apartado anterior 5.3.5.1, mientras que los obtenidos a 90 μ V/s, se incluyen en el Anexo III.

La Figura 100 muestra el comportamiento electroquímico global del NAB en los medios; ASW_[50ppmS], ASW (sin modificar), ABW; ABW_[100ppmS], ABW_[50ppm], ABW_[10ppmS] y ABW (sin modificar), obtenidos a partir de las curvas de los ensayos PD con una diferencia de 70 μ V/s en las velocidades de barridos. En el gráfico se indica el valor de potencial crítico ($E_c=E_{crit}$) sobre la barra, la intensidad de corriente máxima alcanzada (I_{max}) y la pendiente de la curva anódica, representada mediante una flecha cuya longitud es proporcional a la velocidad de corrosión.

El incremento de la velocidad de barrido además de adelantar el potencial crítico (E_{crit}), reduce la capacidad del NAB para desarrollar una capa protectora estable, formando curvas anódicas con mayor valor de intensidad de corriente (I_{max}), pendientes más pronunciadas y áreas de histéresis reducidas. Este comportamiento refleja una menor estabilidad de la capa de productos de corrosión y una mayor actividad electroquímica, poniendo de manifiesto la influencia decisiva de la velocidad de polarización en la respuesta del material y en la comparabilidad de resultados obtenidos, entre las diferentes condiciones de ensayo [169].

Se aprecia además que, el incremento de la concentración de sulfuros de 10 a 100 ppm apenas altera la cinética de corrosión del NAB, lo que sugiere la existencia de un umbral a partir del cual la adición de sulfuros es irrelevante. El

efecto es más acusado en ASW, que en ABW sin sulfuros, lo que ratifica el carácter inhibidor de la tioacetamida en este último medio, al favorecer la estabilización de las películas superficiales. Esta respuesta es coherente con la correlación entre el desplazamiento del potencial crítico (E_{crit}) y la velocidad de corrosión. Asimismo, el incremento de la velocidad de barrido no solo adelanta E_{crit} , sino que también limita la capacidad del NAB para desarrollar películas protectoras estables, generando curvas anódicas con mayor I_{max} , pendientes más pronunciadas, y áreas de histéresis reducidas. Dicho comportamiento confirma la menor estabilidad de los productos de corrosión, y la marcada dependencia de la respuesta electroquímica de la velocidad de polarización, condicionando la comparabilidad entre las distintas condiciones de ensayo [169].

Resultados obtenidos en ensayos PD a 20 y 90 μ V/s en medios base ASW y ABW

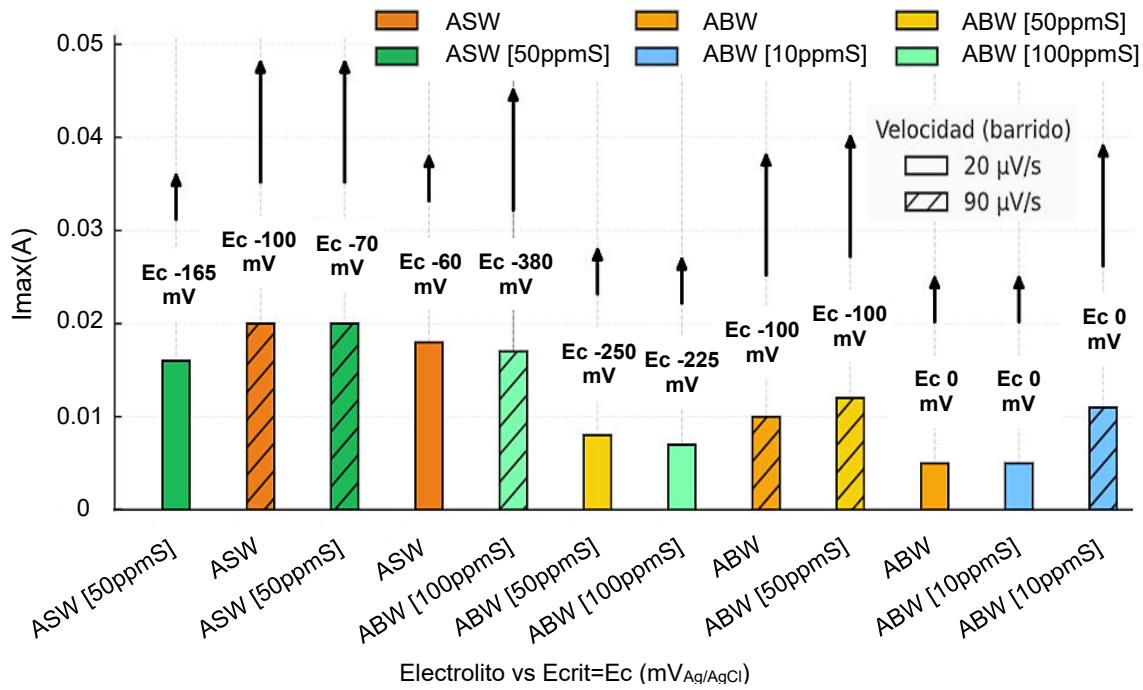


Figura 100. Tendencias de los resultados globales con las velocidades de barridos a 20 y 90 μ V/s para el NAB.

5.3.5.3 Ensayo del efecto del azufre sobre el NAB ensayo corrosión PS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión PS del NAB, en los electrolitos descritos en la Tabla 23 y, desarrollados en el apartado anterior “**5.3.5.2 Ensayo del efecto del azufre sobre el NAB ensayo corrosión PS**”

La Tabla 63, presenta los valores de densidad de corriente obtenidos en el NAB en función del potencial aplicado, comparando en distintas disoluciones: ABW sin tioacetamida (NoTio), ABW y ABW con diferentes concentraciones de azufre: (en forma de Na_2S) 10, 50 y 100 ppm. El potencial se polarizó desde -150 mV_{Ag/AgCl} hasta +100 mV_{Ag/AgCl}. Los gráficos PS de donde se han obtenido estos datos, se recogen en el **ANEXO III**.

Tabla 63. Resultados ensayos PS del NAB en los electrolitos ABW_{No_Tio}, ABW, ABW_[10ppmS], ABW_[50ppm], y ABW_[100ppmS], (relación densidad de corriente y potencial aplicado)

| NAB / mV _{Ag/AgCl} | ABW _{NoTIO} i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ABW i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ABW _[10ppmS] i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ABW _[50ppmS] i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | ABW _[100ppmS] i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|-----------------------------|---|--|--|--|---|
| -150 | < 0 | < 0 | < 0 | < 0 | < 0 |
| -100 | < 0 | ~ 40 | < 0 | < 0 | < 0 |
| -50 | < 0 | ~ 40 | < 0 | < 0 | < 0 |
| 0 | 210 | 100 | 130 | 90 | 160 |
| +50 | 280 | ~150 | 170 | 180 | 160 |
| +100 | 380 | De 190 a 120 | 130~170 | 190 | 180 |

En la región de potenciales negativos (-150 a - 50 mV_{Ag/AgCl}), la densidad de corriente es prácticamente nula en todas las disoluciones, excepto en ABW ($\approx 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Esto sugiere el inicio temprano de la corrosión del NAB en presencia de tioacetamida, lo que indica un inicio anticipado del proceso de corrosión, aunque con baja intensidad. Para el potencial más positivo (+100 mV_{Ag/AgCl}), se observa la dependencia de la presencia de S, ya que en la disolución sin azufre (No_TIO), el NAB presenta un aumento lineal de la densidad de corriente, hasta alcanzar $380 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, con el incremento de potencial. En cambio, las disoluciones con presencia de S muestran una pendiente más suave y una estabilización entre 120 y $190 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indica que las especies sulfuradas modifican la cinética del proceso y reducen la velocidad de corrosión respecto al medio exento de S.

En ABW, la densidad de corriente inicial ($190 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) descendió hasta $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ tras 35 horas, indicando la formación gradual de una película protectora en la superficie limitando las reacciones anódicas. Su comportamiento en ABW_[10ppmS] fue similar, con valores y tendencias comparables, la agresividad del medio no depende sólo de la cantidad de sulfuro, sino de su forma química. En

forma de Na_2S el ataque es más severo que en la forma de CH_3CSNH_2 , coherente con lo observado en los ensayos PD.

En $\text{ABW}_{[50\text{ppmS}]}$ y en $\text{ABW}_{[100\text{ppmS}]}$, el NAB presentó densidades de corriente significativamente superiores a las registradas en ABW ($\sim 190 \mu\text{A/cm}^2$). Su similitud en los valores de densidad de corriente, bajo potenciales positivos, indica un efecto de saturación superficial de especies sulfuradas (posiblemente debido a la formación de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuS}$), que actúan como una barrera protectora y limitan las posteriores reacciones electroquímicas [279]. El incremento del potencial podría acelerar este fenómeno estabilizando la respuesta anódica.

En la Figura 101, el NAB muestra, en $\text{ABW}_{\text{NoTiO}}$, a bajos potenciales ($-150 / -100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), tonos pardo-rojizos compatibles con la formación de Cu_2O y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; al aumentar el potencial, la superficie se oscurece, acorde con la mayor formación de CuO . En $\text{ABW}_{[10\text{ppmS}]}$, la superficie del NAB permanece amarillenta hasta un potencial de $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, y evoluciona después a marrón oscuro. Con 50 ppm S, se observa un aspecto metálico hasta $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (película incipiente), y negro intenso a potenciales más positivos, indicativo de la posible formación de CuO/CuS ; con 100 ppm S, en la superficie del NAB predominan los colores rojizos-pardos a bajos potenciales, y marrones claros desde $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En conjunto, una mayor polarización y concentración de sulfuros favorecen la transición desde óxidos rojizos hacia óxidos/sulfuros oscuros (CuO , CuS), en línea con las Tablas 57 y 58.

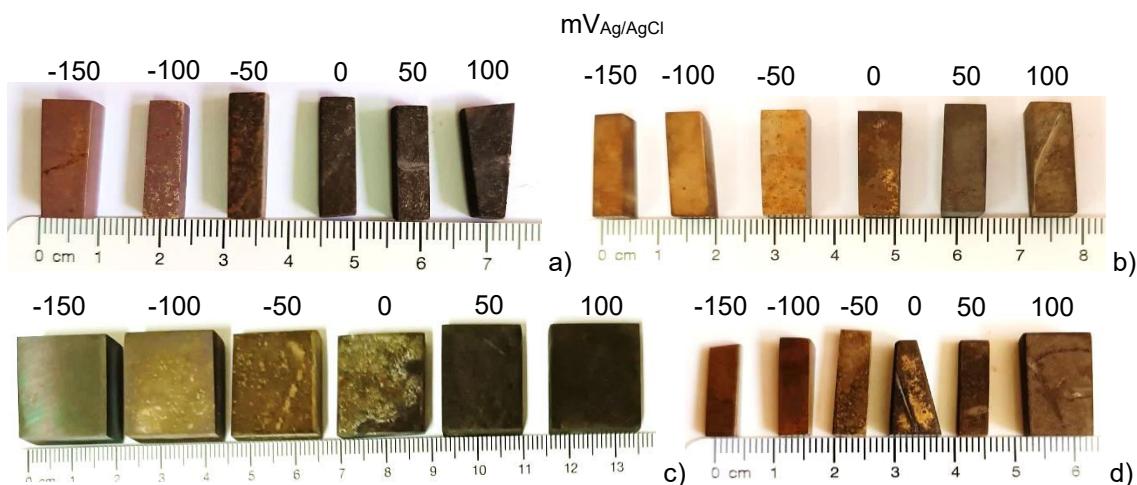


Figura 101. Probetas NAB tras ensayos PS a) $\text{ABW}_{\text{NoTiO}}$, b) $\text{ABW}_{[10\text{ppmS}]}$, c) $\text{ABW}_{[50\text{ppmS}]}$ y d) $\text{ABW}_{[100\text{ppmS}]}$.

En conjunto, los resultados de los ensayos PS muestran que la presencia de especies ricas en S, modifica de manera sustancial la cinética corrosiva del medio sobre el NAB, no solo en función de su concentración, sino también de su forma química y mecanismo de interacción con la superficie. La tioacetamida tiende a estabilizar la corriente en el tiempo, favoreciendo la formación parcial de películas protectoras, mientras que el Na₂S, provoca corrientes más elevadas y mayor agresividad, con un efecto de saturación superficial para concentraciones superiores de 50 ppm.

Finalmente, la comparación con los ensayos PD y PS confirma que el método de polarización influye notablemente en la respuesta del NAB. En los ensayos PD, la corrosión se inicia a potenciales más negativos, con una pendiente más acusada de la curva anódica, indicando que el material no tiene tiempo a estabilizar la capa protectora. En los ensayos PS (bajo un potencial constante), algunos medios, y especialmente el ABW (CH₃CSNH₂) permitieron mantener los valores de densidad de corriente estables, mejorar la protección superficial y retrasar el inicio de la corrosión.

Para comparar las disoluciones con la concentración de S equivalente, realizados en dos electrolitos distintos, a) ABW_[50ppmS] y b) ABW polarizados ambos a +100 mV_{Ag/AgCl}. Las Figura 102 a) y b), presentan la sección transversal del NAB con el mapeo de elementos (EDS). Es importante aclarar que, el contenido en C detectado corresponde a la resina utilizada durante la preparación metalográfica (ANEXO I).

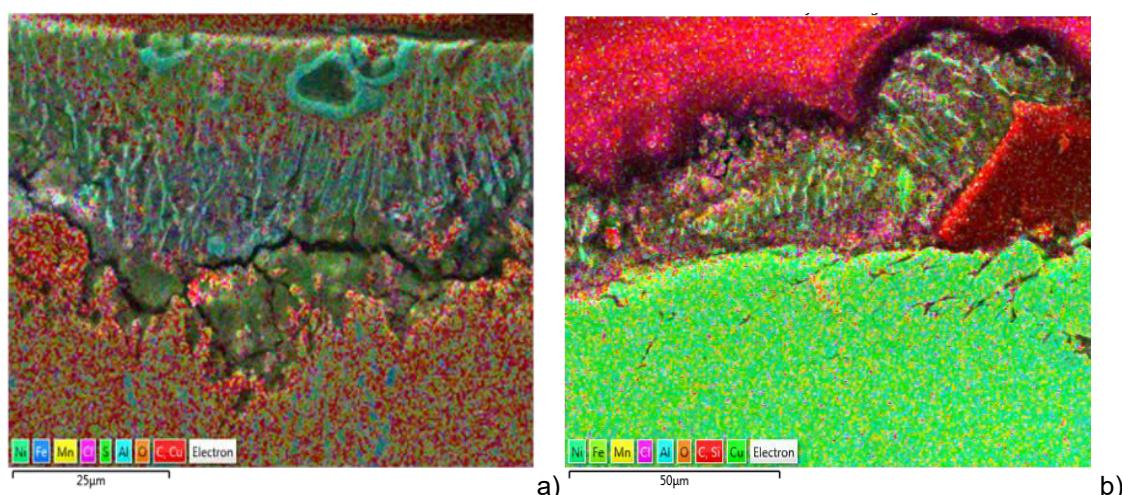


Figura 102. EDS CT del NAB tras ensayo PS. a) ABW_[50ppmS] +100 mV_{Ag/AgCl}. b) ABW +100 mV_{Ag/AgCl}.

Los resultados evidencian diferencias significativas, tanto en la morfología como en la composición de los productos de corrosión generados bajo cada condición. En el caso de ABW_[50ppmS], la profundidad de daño es más severa (~ 200 µm a +100 mV_{Ag/AgCl}) con una capa de productos de corrosión altamente porosa, estratificada y de baja cohesión. El análisis EDS revela una elevada presencia de O (16.59 %) y S (1.08 %) que, junto con la disminución del Cu, es compatible con la formación de óxidos y sulfuros de cobre de bajo carácter protector (Cu₂O, Cu₂S) y Al. La presencia relativa de Ni y Fe indica que las fases K_{II}/K_{III} permanecen como remanentes “esqueléticos” tras la disolución preferencial de la matriz α y la corrosión selectiva de β en la interfase α/β.

Por el contrario, en ABW -50 mV_{Ag/AgCl} apenas se detecta S en la superficie (~0,08 %) y se observa una película más densa y continua, coherente (según DRX) con la formación de Cu₂(OH)₃Cl, y CuCl. De forma simultánea, el S se deposita en el residuo como CuS (~72 %). Este resultado es coherente con lo observado en el apartado “5.3.3.3 Análisis de productos de corrosión ensayo PS”. Aunque la capa presenta cierta porosidad, no se observan signos de corrosión severa, lo que sugiere una función protectora parcial frente a la progresión del ataque.

5.3.5.4 Inspección visual del efecto del S en el NAB tras ensayos PS

Para evaluar el estado superficial de las probetas de NAB tras los ensayos PS a +100 mV_{Ag/AgCl} en las disoluciones ABW_{No_Tio}, ABW, ABW_[10ppmS], ABW_[50ppmS] y ABW_[100ppmS], se realizó en primer lugar una inspección visual mediante lupa estereoscópica (LE). Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 103, donde se aprecia la morfología y extensión del daño, así como la naturaleza y distribución de los productos de corrosión en cada condición cuya coloración se ha descrito anteriormente. El medio más agresivo (ABW_{No_Tio} y ABW_[100ppmS]) intensifica la corrosión selectiva de la fase β, favoreciendo la formación de productos de corrosión más oscuros.



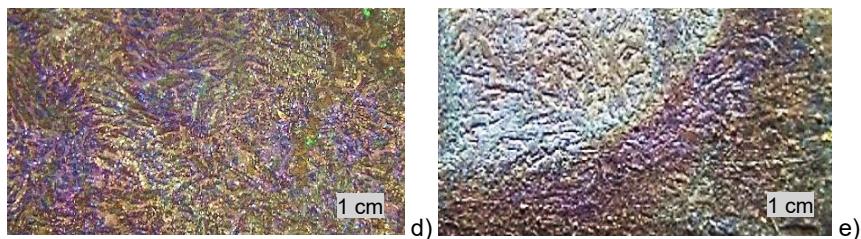


Figura 103. Probetas de NAB tras los ensayos de corrosión PS. a) ABW_{No_TiO}, b) ABW, c) ABW_[10ppmS], d) ABW_[50ppmS], e) ABW_[100ppmS].

A continuación, en la Tabla 64, se muestran adicionalmente los cortes transversales (CT) obtenidos mediante MO de las mismas probetas en las disoluciones referidas. La inspección visual revela variaciones significativas en la morfología y profundidad del daño, en función de la presencia o concentración de especies ricas en azufre en el medio, permitiendo establecer cuatro aspectos clave:

1º Diferencia en la tipología de daño sin presencia de S: El NAB expuesto ABW_{No_TiO} (Figura 103 a)) presenta el ataque vertical más pronunciado y profundo. La corrosión selectiva afecta principalmente a la fase β (rica en Al), que se corroe progresivamente, mientras que las fases κ (κ_I , κ_{II} y κ_{III}), inicialmente más resistentes, desaparecen casi por completo a igual potencial que en las soluciones con azufre, bien por el avance de la corrosión selectiva o por la pérdida de continuidad tras el aislamiento de la matriz α . La superficie resultante muestra un deterioro acusado y escasa formación de productos de corrosión.

2º Formación de capas porosas y “esqueletos” en presencia de S: El daño se desarrolla de forma estratificada y con la formación de galerías o cavidades internas que avanzan hacia el interior. En la superficie se forma una capa de productos de corrosión más gruesa y aparentemente más densa, aunque porosa. Además de la corrosión selectiva de la fase β (Figura 103 b-e), este cambio de morfología tiene implicaciones notables: la fase α , se vuelve susceptible al ataque, y su disolución deja expuestas las fases κ , que permanecen relativamente estables y forman estructuras con aspecto de “esqueletos metálicos”. Estas fases κ quedan interconectados pero aislados de la matriz α , lo que implica una pérdida significativa de integridad estructural.

3º Evolución del daño con la concentración de S: El NAB presenta un aumento de la severidad del ataque al incrementar la concentración de S en la disolución.

Con 10 ppmS, la profundidad del daño es comparable a la observada en ABW, pero la corrosión selectiva de la fase α es más intensa, dejando expuestas un mayor número de fases κ , junto con zonas de ataque vertical. Esto confirma que el Na₂S es más agresivo que la CH₃CSNH₂, incluso a concentraciones moderadas. Con 50 ppmS, el patrón de ataque se mantiene vertical, con “esqueletos” de fases κ más definidos. A 100 ppmS, el corte transversal presenta una profundidad daño equivalente al producido en 50 ppmS, pero con la eliminación temprana de las fases κ durante el proceso de corrosión, impidiendo que se formen estructuras residuales (Figura 103 d) y 103 e)).

4º Comparativa ABW y ABW_[50ppmS]: La comparación visual y del corte transversal del NAB entre ambos medios, muestra diferencias claras en la estructura y distribución de los productos de corrosión. En ABW_[50ppmS], la capa superficial aparece más granular y porosa, con una mayor exposición de fases κ (mayor corrosión selectiva de la matriz de fase α). En ABW, en cambio, la capa es más continua y menos porosa, y las fases κ quedan más cubiertas, o parcialmente embebidas, en productos ricos en Cu, Cl y O.

Tabla 64. Corte transversal probetas NAB en ensayos PD y en electrolitos: ABWNo_Tio, ABW[10ppmS], ABW[50ppmS], ABW[100ppmS]

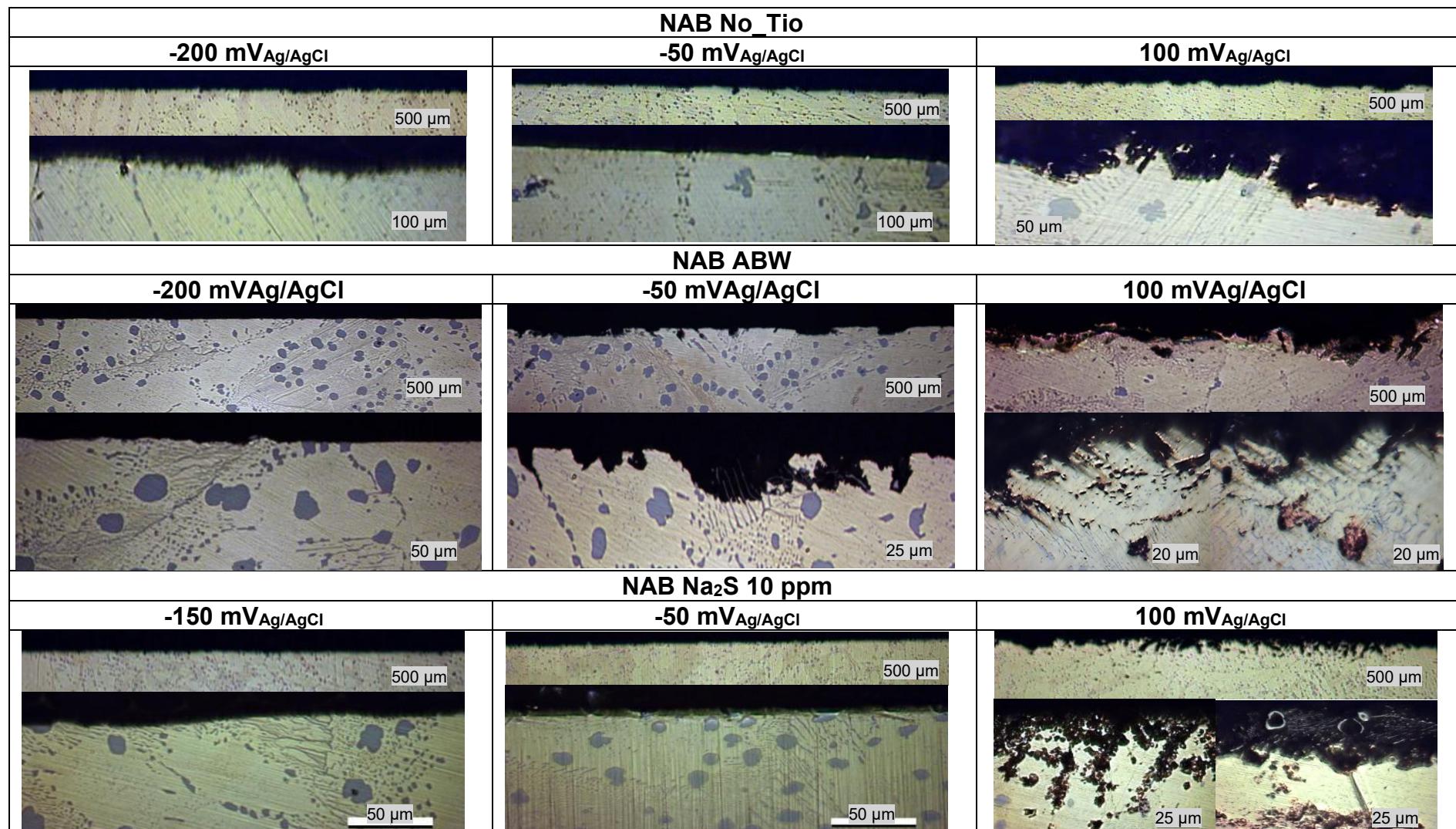
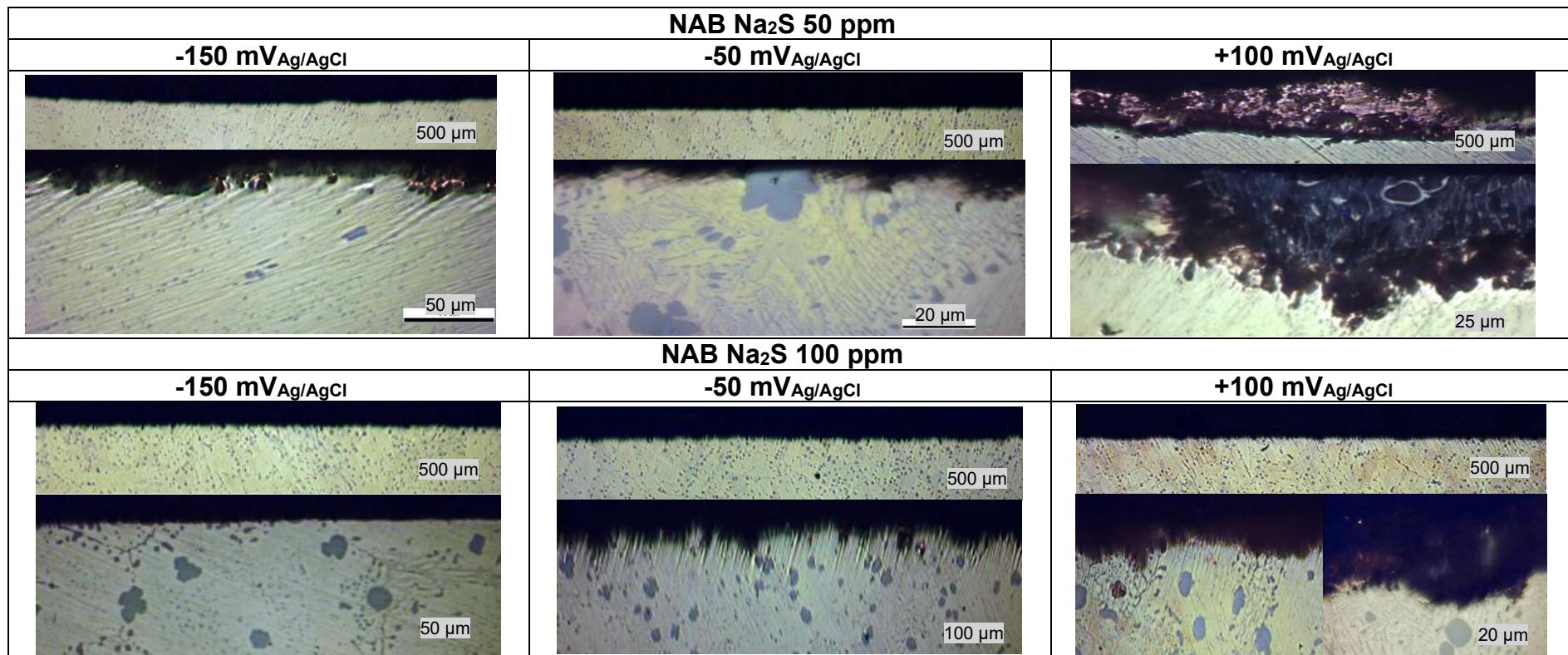


Tabla 64. Corte transversal probetas NAB en ensayos PD y en electrolitos: ABWNo_Tio, ABW[10ppmS], ABW[50ppmS], ABW[100ppmS] (bis).



5.4 Tercera Etapa: Ensayo de Cavitación-Corrosión Bajo Control de Potencial (PS)

En este apartado se analiza el comportamiento de las probetas de Cu, CuNiFer, NAB, MAB y L1 bajo condiciones de cavitación ultrasónica, en los electrolitos ASW y ABW, y bajo distintos potenciales de polarización PS seleccionados a partir de los ensayos del apartado “5.3.3 *Ensayos de Corrosión PS*”. Al finalizar cada ensayo de cavitación-corrosión, se compararon las densidades de corriente con las obtenidas en ensayos PS para: (1) cuantificar la sinergia entre los efectos químicos y mecánicos (incrementos absolutos y relativos de la densidad de corriente (i)), (2) evaluar la capacidad de formar, mantener o recuperar películas protectoras bajo el daño mecánico, y (3) identificar desplazamientos del Ecrit ($i \geq 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e inicio de corrosión. Con ello se determina, para cada material y medio, si predomina el componente mecánico de la cavitación o el electroquímico asociado a la corrosión.

El capítulo se organiza en dos secciones principales según el medio de ensayo (ASW y ABW). Para cada aleación se presenta de forma comparativa su respuesta en ambos medios, integrando el análisis electroquímico y la caracterización superficial frente al efecto combinado de cavitación–corrosión. En la sección 5.4.2 se incluyen además los ensayos realizados en condiciones de sobreprotección catódica (-800 mV_{Ag/AgCl}) sobre las aleaciones MAB y NAB, con el objetivo de evaluar su papel en escenarios extremos de polarización negativa, relevantes para el servicio de hélices de propulsión naval [81–84].

Finalmente, se presentan los ensayos realizados en agua destilada (DW), durante 90 minutos de cavitación, tanto bajo condiciones de protección catódica (PC) (-350 mV_{Ag/AgCl}) como a potencial en circuito abierto, (Eoc) [268, 278]. Esta comparación permite contrastar los resultados obtenidos en medios salinos con los de un entorno neutro, estableciendo así una correlación directa que proporciona una visión integral del comportamiento de las aleaciones frente a la cavitación–corrosión, en función del electrolito y el potencial aplicado.

Los resultados muestran una marcada dependencia del comportamiento de cada aleación respecto al potencial aplicado y al electrolito, definiéndose tres regímenes principales: (i) régimen catódico (no corrosión), con $i \approx 0$ e inferior a

Ecrit; (ii) disolución anódica sostenida, tras pérdida o inestabilidad de la capa formada, con $i \geq$ Ecrit y oscilaciones bajo cavitación; y (iii) corrosión localizada, la cavitación activa promueve la corrosión por resquicio o selectiva. El análisis de las curvas de densidad de corriente fue registrado durante 300 minutos, con una flecha azul se indica el patrón oscilatorio debido a la cavitación.

5.4.1 Ensayos de Cavitación-Corrosión (PS)

Los resultados que se presentan a continuación muestran que, la cavitación incrementa la densidad de corriente para todos los potenciales aplicados, intensificando los regímenes electroquímicos previamente descritos de los ensayos PS (véase Capítulo 4.6.2). A continuación, se presenta el análisis comparativo del Cu, CuNiFer, NAB, MAB y L1 en ASW y ABW.

Cu

La Figura 104 muestra el comportamiento electroquímico del Cu en ensayos PS con intervalos de cavitación en ASW (-150, -50 y 0 mV_{Ag/AgCl}), y el ABW; -200, 0 y 50 mV_{Ag/AgCl} en ABW).

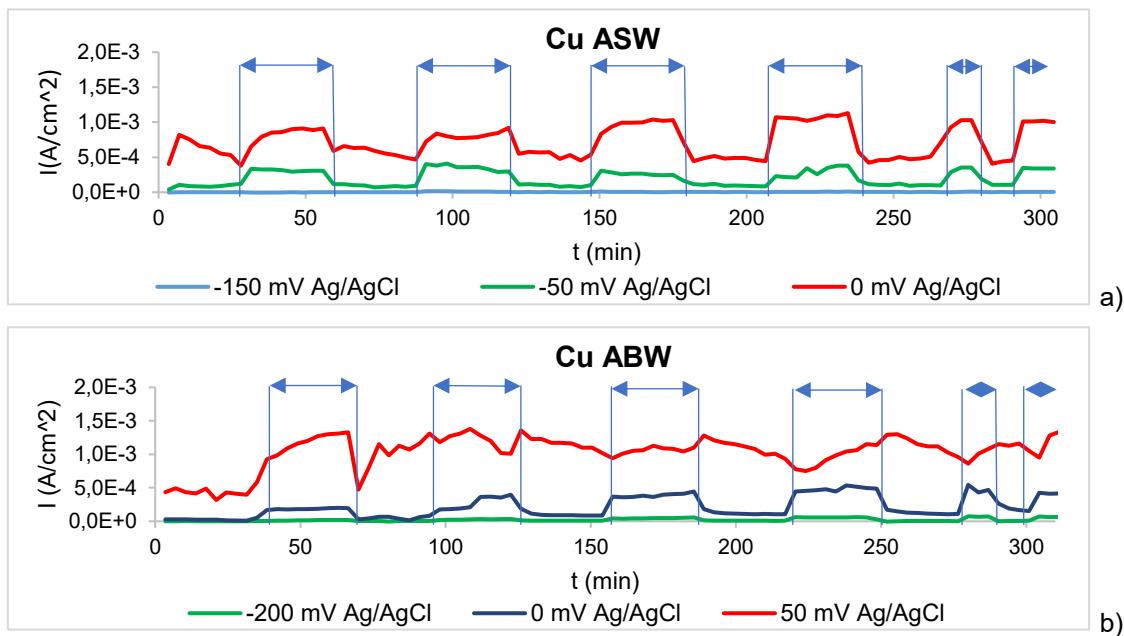


Figura 104. Evolución temporal de la densidad de corriente del Cu bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: a) -150, -50 y 0 mV_{Ag/AgCl} en ASW y b) -200, 0 y 50 mV_{Ag/AgCl} en ABW.

Bajo cavitación, en ABW el Cu, muestra una mayor sinergia cavitación–corrosión que con respecto a ASW. La densidad de corriente crece de forma rápida y

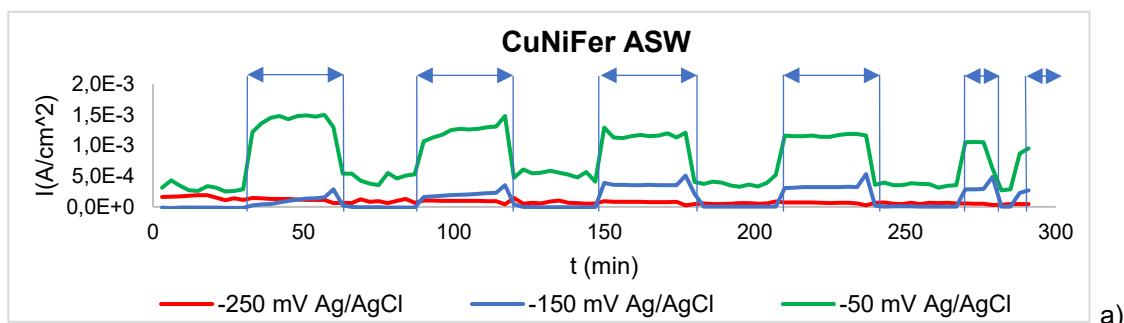
sostenida cerca de 0 mV_{Ag/AgCl} y a +50 mV_{Ag/AgCl}, sin la capacidad de recuperación ni siquiera, tras el cese de la cavitación. En ASW, la intensificación de la respuesta electroquímica bajo cavitación se desplaza hacia el potencial de -50 mV_{Ag/AgCl}, donde aún se observan ciclos de rotura y formación de la capa protectora. En régimen estacionario (ensayos PS), en ABW, se retrasó el inicio de la corrosión con respecto a ASW, pero con la cavitación, se invierte esta tendencia (la activación de la corrosión del Cu es antes en ABW y más intensa con el incremento del potencial aplicado). Coherente con la eliminación de una capa rica en azufre frágil y poco adherente.

En ASW a -150 mV_{Ag/AgCl}, el Cu permanece protegido catódicamente incluso durante la cavitación. A -50 mV_{Ag/AgCl} la cavitación eleva la densidad de corriente (~160 %), con la rotura y formación posterior de la capa protectora. Bajo 0 mV_{Ag/AgCl}, la cavitación eleva la densidad de corriente (~150 %), pero al cesar desciende hacia el nivel anódico de reposo (corrosión elevada pero inferior a la de la cavitación), coherente con formación parcial de la película.

En ABW a -200 mV_{Ag/AgCl}, se producen signos incipientes de corrosión al final del ensayo. A 0 mV_{Ag/AgCl} aparecen oscilaciones con cada ciclo que delatan el inicio de corrosión y recuperación solo parcial de la película; a +50 mV_{Ag/AgCl} la densidad de corriente aumenta de forma sostenida (350 %) y no hay períodos de recuperación tras el cese, se evidencia la incapacidad de la formación de una capa protectora en estas condiciones.

CuNiFer

La Figura 105 muestra el comportamiento electroquímico del CuNiFer en ensayos PS con intervalos de cavitación en ASW y ABW, bajo diferentes potenciales aplicados (-250, -150 y -50 mV_{Ag/AgCl} en ASW; -250, 0 y 50 mV_{Ag/AgCl} en ABW).



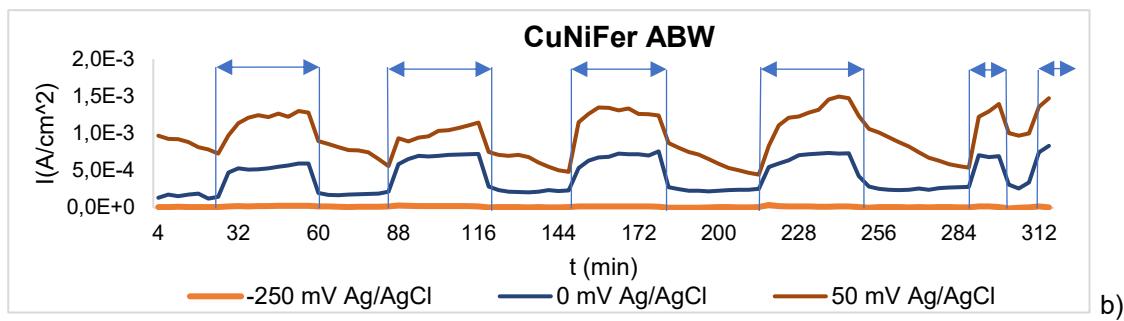


Figura 105. Evolución temporal de la densidad de corriente del CuNiFer bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: a) -250, -150 y -50 mV_{Ag/AgCl} en ASW y b) -250, 0 y 50 mV_{Ag/AgCl} en ABW.

Bajo cavitación, el CuNiFer muestra una sinergia cavitación–corrosión que aumenta con el potencial aplicado y es más acusada en ABW que en ASW. En ASW, el comportamiento catódico se mantiene hasta un potencial de -50 mV_{Ag/AgCl}. En ABW, el inicio de la corrosión bajo cavitación sucede en torno a 0 mV_{Ag/AgCl} y se consolida a +50 mV_{Ag/AgCl}, donde la recuperación de la capa protectora es prácticamente nula. Comparativamente con los ensayos PS, pequeños desplazamientos anódicos en cavitación, provocan saltos de uno o más órdenes de magnitud en la densidad de corriente. Se confirma que, la sinergia cavitación–corrosión se amplifica con el potencial aplicado, especialmente en ABW, donde domina el componente electroquímico.

En ASW a -250 mV_{Ag/AgCl}, el CuNiFer permanece bajo protección catódica (PC) incluso durante la cavitación. A -150 mV_{Ag/AgCl} el sistema sigue estable, con oscilaciones de baja amplitud que no comprometen la recuperación de la capa protectora. A -50 mV_{Ag/AgCl}, la acción mecánica incrementa la densidad de corriente un 833% respecto a PS, el medio se vuelve claramente más reactivo y la formación de la capa protectora entre ciclos es incompleta.

En ABW a -250 mV_{Ag/AgCl} se mantiene bajo PC durante todo el ensayo. A 0 mV_{Ag/AgCl} la densidad de corriente crece de forma progresiva y oscilante, el sistema no conserva una capa protectora estable. A +50 mV_{Ag/AgCl} se produce un aumento sostenido de la corrosión (1400%), sin períodos de recuperación, reflejando un estado de disolución activa. Los ciclos de cavitación incrementan la corrosión progresivamente en el sistema.

El análisis EDS del corte transversal (CT) del CuNiFer en ASW a -50 mV_{Ag/AgCl}, Figura 106, revela una película superficial fracturada y discontinua, Enriquecida

en O y Cu y Fe, compatible con la formación de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ y óxidos mixtos ricos en Fe. Su morfología quebradiza, el espesor irregular y la discontinuidad lateral justifican las oscilaciones de corriente, evidenciando una recuperación de la capa protectora, incompleta y transitoria bajo cavitación. En ABW, aunque no se dispone de microanálisis, la química del medio sugiere la formación de sulfuros y óxidos tipo espinela de baja adherencia y alta porosidad, con un desprendimiento frecuente por impacto de burbujas, coherente con la mayor reactividad registrada.

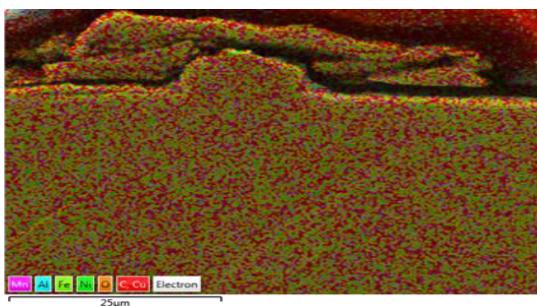


Figura 106. CuNiFer polarizado a $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en CAV-CORR durante 300 min en ASW

NAB

La Figura 107, muestra el comportamiento electroquímico del Cu en ensayos PS, con intervalos de cavitación en ASW y ABW, bajo diferentes potenciales aplicados (-300 , -100 y $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$).

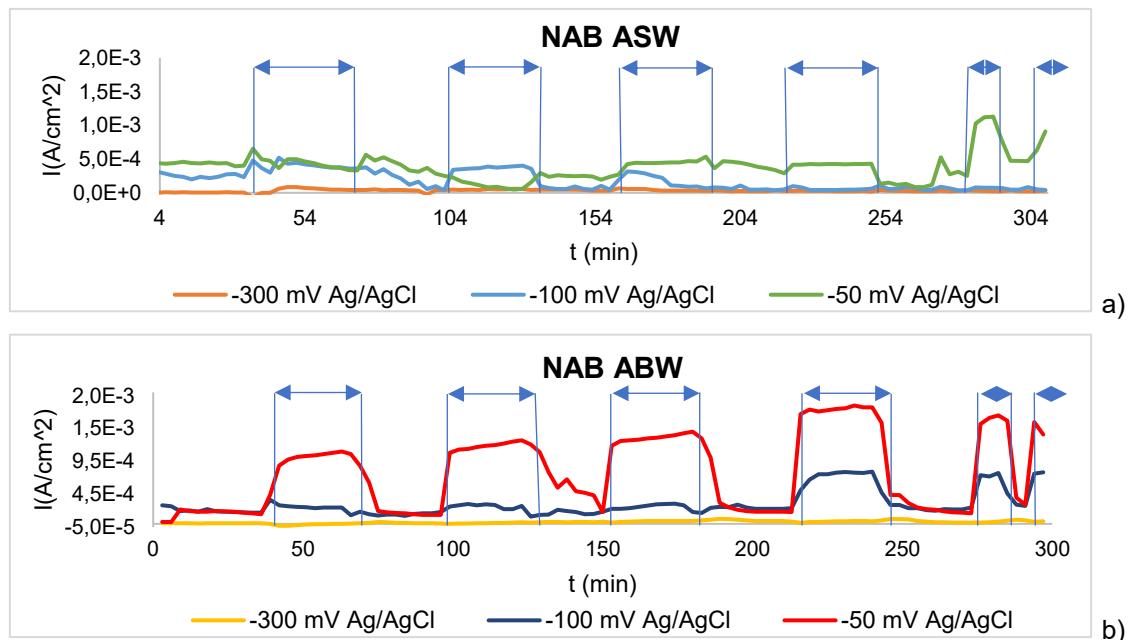


Figura 107. Evolución temporal de la densidad de corriente del NAB bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: -300 , -100 y $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en a) ASW y b) ABW.

Bajo cavitación la respuesta del NAB está gobernada por; el potencial aplicado, la química del medio y la morfología, cantidad y cohesión de las fases κ. En ABW, uexhibe una mayor sinergia cavitación–corrosión que con respecto a ASW. A potenciales anódicos, la película sulfurada es inestable y la densidad de corriente crece de forma sostenida, mientras que en ASW, aún se observa la capacidad de la formación de la capa de productos de corrosión protectora (oxicloruros de Cu/Al), al cese de la cavitación. A $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la densidad de corriente en ABW se multiplica $\times 42,5$, frente a $\times 2,4$ en ASW (salvo el final del ensayo, donde asciende hasta un orden de magnitud con la cavitación). Este contraste es coherente con que, bajo cavitación, en ABW predomine la contribución electroquímica de la sinergia, mientras que en ASW la respuesta está más condicionada por el componente mecánico. De acuerdo con estudios previos [57], a determinados potenciales, la cavitación compromete la protección catódica y pasa a dominar la respuesta del sistema.

En ASW, a $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se mantiene la PC sin inestabilidades. A $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la densidad de corriente desciende progresivamente hasta valores próximos a cero; la cavitación no rompe la capa de productos de corrosión, sino que favorece su reorganización. A $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, al acortarse los intervalos cavitación–corrosión en los últimos 30 min, la densidad aumenta $\sim 69 \%$. Este patrón evidencia un efecto acumulativo de la cavitación y el daño mecánico producido: la reducción del tiempo entre ciclos (menor periodo estacionario), impide la recuperación de la capa protectora.

En ABW a $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se mantiene la PC todo el ensayo. A $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ la densidad de corriente aumenta sostenidamente $\sim 250 \%$ respecto al valor inicial, reflejando la incapacidad para recuperar una película estable en presencia de sulfuro. A $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ la respuesta es más crítica: la densidad de corriente aumenta $\sim 400 \%$, con oscilaciones amplias y sin restablecimiento eficaz de la capa, la sinergia cavitación–corrosión es muy acusada. Además, a este potencial la densidad crece ciclo a ciclo (tendencia ascendente), lo que delata un efecto acumulativo: el daño mecánico eleva la reactividad y, en consecuencia, intensifica la corrosión.

Las tendencias observadas en las curvas de densidad de corriente a $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ encuentran correlación directa en el aspecto superficial revelado por las

micrografías SEM y mapas EDS (Figura 108 a-d), donde se pone de manifiesto que la respuesta superficial está condicionada por la distribución, morfología y estabilidad de las fases κ presentes en la aleación.

En ambos electrolitos, se observan cráteres formados por la implosión de burbujas y la aparición de grietas en las interfasas α/κ y α/β, que actúan como zonas preferenciales de iniciación y propagación del daño. Las fases K_I, K_{II} y K_{IV} han sido eliminadas o severamente dañadas, mientras que la fase K_{III}, de morfología laminar, tiene un comportamiento más estable, aunque con signos de erosión parcial. Esta respuesta sugiere que se comporta como un refuerzo mecánico local frente al daño por cavitación, retrasando el deterioro superficial donde la matriz α circundante ya ha sido eliminada.

La distribución del daño, por otro lado, no es homogénea y difiere notablemente en función del electrolito. En ASW (Figura 108 a)), se observan áreas donde tanto las fases κ, como la matriz α se mantienen intactas, lo que explica la capacidad parcial del NAB para recuperar su capa protectora, tal como refleja la respuesta electroquímica registrada. La resistencia frente a la cavitación en este medio se debe, a la integridad de las fases intermetálicas que, en distinta medida, actúan como refuerzo mecánico de la superficie. Análogamente, en ABW (Figura 108 c)), la matriz α aparece intensamente erosionada con gran deformación plástica, y las fases K_I, K_{II} y K_{IV} han sido prácticamente eliminadas, debido al impacto de las burbujas. Sólo quedan restos de fases K_{III}, confirmando que constituyen el principal soporte mecánico, aunque de manera insuficiente para frenar la progresión del daño en medios sulfurados.

El análisis del corte transversal (CT) mediante EDS apoya estas diferencias. En ASW (Figura 108 b)) los elementos presentes en la superficie del NAB, confirma la formación de una película de óxidos y oxicloruros mixtos de Cu, Al y Fe, pero de forma irregular y discontinua. Esto indica que la cavitación pudiera interrumpir la formación la capa de productos de corrosión o romperla, favoreciendo la exposición local del substrato, aunque, a su vez, aporta una protección parcial. Explicaría la disminución de la densidad de corriente al cese de la cavitación, pero, sin estabilizarse a largo plazo. En ABW (Figura 108 d)), en cambio, la superficie es más porosa con una gran cantidad de sulfuros y óxidos de Cu y Al tipo espinela [30, 164], frágiles y poco adherente, que son eliminados fácilmente

bajo el impacto de las burbujas. Coherente con la ausencia de la recuperación electroquímica y el incremento sostenido de la densidad de corriente [190,153].

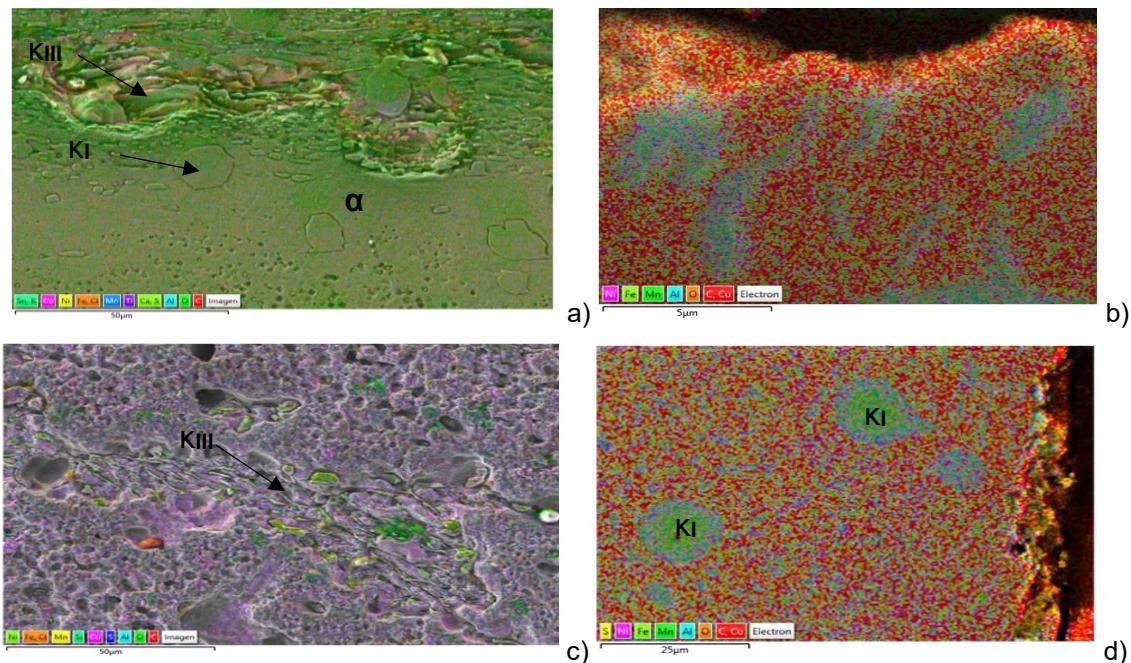
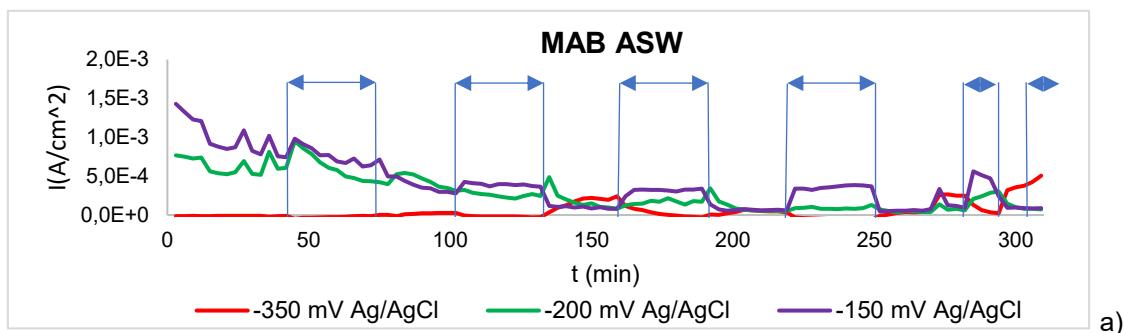


Figura 108. SEM-EDS del NAB polarizado a $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en CAV-CORR durante 304 min. a) ASW Superficie, b) ASW Perfil (CT), c) ABW Superficie y d) ABW Perfil (CT).

MAB

La Figura 109 muestra el comportamiento electroquímico del MAB en ensayos PS con intervalos de cavitación, bajo diferentes potenciales aplicados (-350 , -200 y $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en ASW; -400 , -250 y $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en ABW). Lo más reseñable en el MAB es que, a diferencia de lo observado hasta ahora, en ASW la densidad de corriente a -200 y $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ desciende de forma sostenida tanto durante la aplicación de la cavitación, como en los intervalos de sólo corrosión; en ABW, por el contrario, a $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ la cavitación incrementa tras cada ciclo la corrosión del sistema metálico.



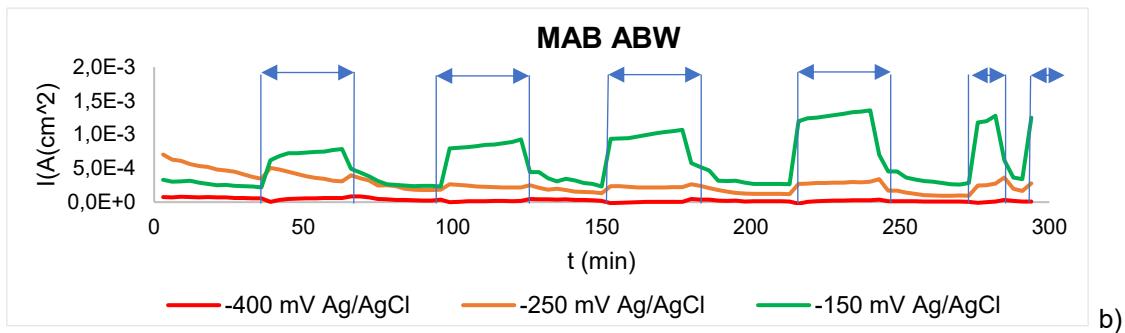


Figura 109. Evolución temporal de la densidad de corriente del MAB bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: a) -350, -200 y -150 mV_{Ag/AgCl} en ASW y b) -400, -250 y -150 mV_{Ag/AgCl} en ABW.

Bajo cavitación, la respuesta del MAB está gobernada por el potencial aplicado, la química del medio y la distribución, tamaño y morfología de las fases κ (al igual que en el NAB), con la influencia reseñable de la fase β en este caso. En ABW, la cavitación compromete la protección catódica a potenciales menos anódicos y la densidad de corriente crece de forma sostenida ciclo a ciclo. En ASW, la sinergia es más limitada; destaca al comienzo del ensayo, la formación de una capa de productos de corrosión de diferentes características y, aparentemente más protectora, durante los ciclos de cavitación establecidos. En el potencial más anódico, la reducción del tiempo entre estos ciclos impide la recuperación de la capa, y refuerza el carácter acumulativo del daño mecánico experimentado por el material.

En conjunto, en ABW predomina la contribución electroquímica de la sinergia, mientras que en ASW es más determinante el componente mecánico [57]. Con rasgo diferencial, el MAB forma orificios de mayor tamaño que el resto de los materiales; estos resquicios impiden el restablecimiento de una capa protectora estable.

En ASW, a -350 mV_{Ag/AgCl} se mantiene la PC; en el segundo intervalo de cavitación aparecen picos de la densidad y, al acortar los períodos sin cavitación, la densidad aumenta, señalando el inicio de la corrosión. A -200 mV_{Ag/AgCl} la densidad desciende con los ciclos (~70–80 %), la cavitación ayuda a remover elementos críticos de la aleación que dan lugar a la formación localizada de productos de corrosión (halos de coloración) [258]. A -150 mV_{Ag/AgCl}, la densidad de corriente se reduce ~50 %; sin embargo, en el cuarto ciclo de cavitación, se intensifican las oscilaciones y la recuperación de la densidad de corriente en

reposo es incompleta. El daño mecánico pasa a dominar el sistema y, reducir el tiempo entre ciclos, impide el restablecimiento de la capa protectora.

En ABW, a $-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se mantiene la PC durante todo el ensayo. A $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ la densidad media se mantiene prácticamente constante y la cavitación apenas la incrementa. A $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la disolución anódica crece de forma marcada con respecto a ASW y, con la repetición de los ciclos, incrementa la densidad de corriente progresivamente (~225 %); la corrosión tiene un gran sinergismo e impide consolidar una película protectora estable.

En ambos electrolitos, Figura 110 a) y c), la superficie revela una erosión severa concentrada en la interfase α/κ o α/β y en las fases intermetálicas κ_1 de gran tamaño ($753 \pm 65 \mu\text{m}^2$), con geometrías globulares o de roseta [179]. Estas zonas presentan un daño profundo y las fases κ_1 , presentan evidencias claras de rotura por clivaje en su interior con la propagación de grietas, denotando su carácter frágil. El desprendimiento puede ser parcial o total, según la cohesión/unión interfacial en α/κ y de la morfología la fase κ_1 [122, 179]. Es plausible que los fragmentos desprendidos se comporten como partículas sólidas y agraven la remoción por impacto (mecanismo “proyectil” secundario descrito en erosión–cavitación con partículas) [142, 187, 218]. Una vez producida la eliminación de la fase κ_1 no se regenera la capa de productos de corrosión. Estudios previos de los halos de productos de corrosión, circundantes a las áreas degradadas por el impacto mecánico, determinaron la presencia elevada de Fe y Mn [258]. Este patrón sugiere que, una vez comprometida la fase κ , el entorno confinado entre los restos intermetálicos y la matriz puede favorecer la aparición de fenómenos de corrosión por resquicio, exacerbando la degradación localizada [259].

Analizando las superficies del MAB bajo un potencial de $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$: En ASW Figura 110 a), el daño es más disperso y poco profundo: las fases α y β apenas presentan erosión y los huecos debidos a la eliminación de las fases κ_1 , presentan bordes nítidos y grietas cortas y menos conectadas. Se aprecia una película más compacta y adherente de óxidos/oxicloruros Cu–Al (mapas EDS superficiales), compatible con la aparente recuperación de la capa protectora, como se indicó anteriormente. En ABW Figura 110 b), la superficie está más erosionada, con coalescencia de cráteres y surcos a lo largo de las interfaces α/β y α/κ . El desprendimiento de las κ_1 origina fracturas irregulares, con grietas

largas e interconectadas; además, la película es porosa y quebradiza, formada por S, Fe y Mn (formando sulfuros/espinelas), lo que impide su consolidación y reduce la capacidad de recuperación entre los ciclos de cavitación.

En ASW, Figura 110 b), el CT muestra daño preferente en los límites de fase α/β y la formación de resquicios en la interfase α/κ , que conducen a la eliminación completa de κ_I . Las cavidades resultantes, evidencian la pérdida total de material. En ABW, Figura 110 d), se desarrollan galerías más profundas a lo largo de los límites de fase α/β debido a la disolución selectiva de la fase β , junto con el inicio de la corrosión en las fases κ_I . Los bordes de las cavidades están enriquecidos con O y S, compatibles con la formación de compuestos ricos en Cu-Fe-Mn, mientras que los remanentes internos de κ presentan alta concentración de Fe y bajo contenido en O. Este gradiente composicional sugiere la presencia de microceldas entre α/κ , donde, en presencia de S, la fase κ_I actúa como ánodo local frente a la matriz α , favoreciendo condiciones para la corrosión por resquicio y el avance del socavado interfacial. Asimismo, se aprecia para ambos electrolitos, diferente composición de los productos de corrosión sobre la matriz y fase alfa, con un gradiente composicional en las fases κ , que se erosiona y/o disuelve desde la interfase α/κ hasta su interior (Figura 110 d)).

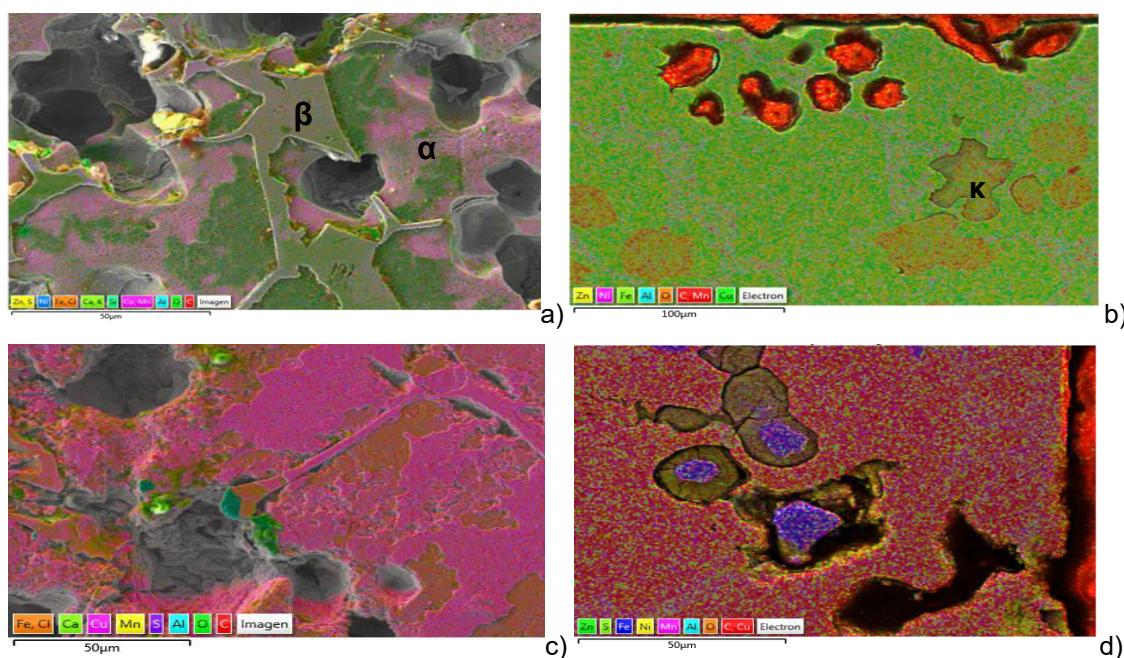


Figura 110. MAB polarizado a $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en CAV-CORR durante 304 min. a) ASW Superficie, b) ASW Perfil (CT), c) ABW Superficie y d) ABW Perfil (CT).

En conjunto, el corte transversal (CT) confirma que la cavitación no sólo elimina fases κ mediante erosión, sino que también deja residuos de fases sin remoción total, sin anclaje a la matriz rica en Cu; asimismo, facilita la acumulación de productos de corrosión en dichas regiones, afectando tanto a la integridad microestructural, como la estabilidad superficial del material.

Latón - L1

La Figura 111 muestra el comportamiento electroquímico del MAB en ensayos PS con intervalos de cavitación, y bajo diferentes potenciales aplicados (-300, -250 y -200 mV_{Ag/AgCl} en ASW; -300, -200 y -150 mV_{Ag/AgCl} en ABW).

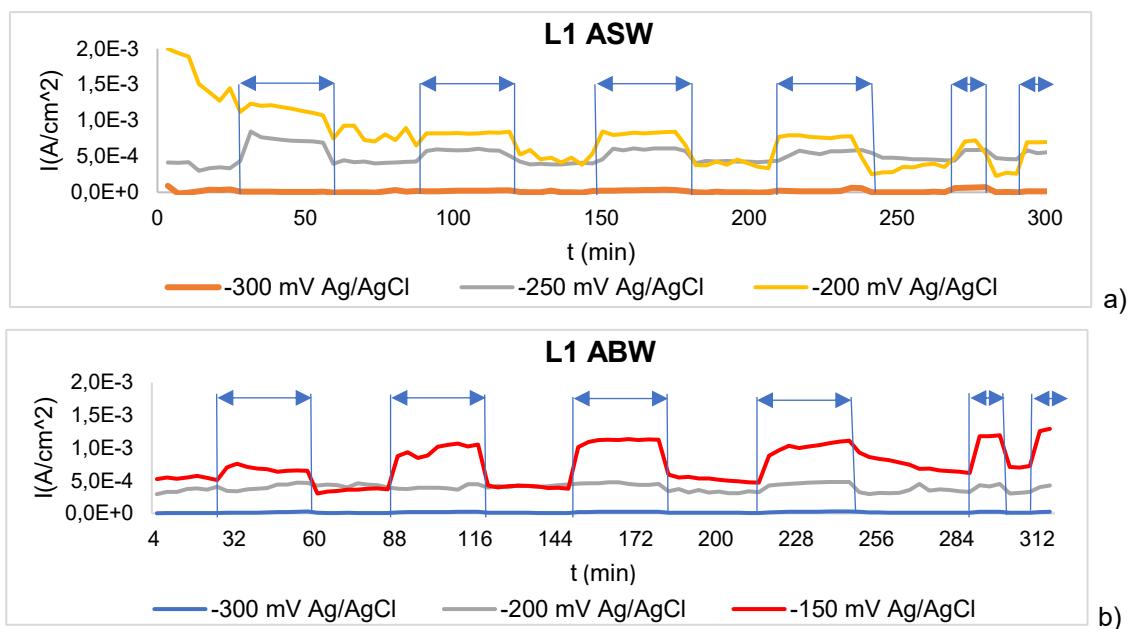


Figura 111. Evolución temporal de la densidad de corriente de L1 bajo efecto US a diferentes potenciales de polarización: a) -300, -250 y -200 mV_{Ag/AgCl} en ASW y b) -300, -200 y -150 mV_{Ag/AgCl} en ABW.

Bajo cavitación, L1 muestra una respuesta fuertemente dependiente del potencial y del medio. A -300 mV_{Ag/AgCl}, tanto en ASW como en ABW, se mantiene la protección catódica sin oscilaciones. Al desplazar el potencial a valores menos negativos, en ASW la corrosión sucede de forma constante sin consolidar una película protectora eficaz; en cambio, en ABW, este comportamiento se manifiesta a potenciales más catódicos y se agrava con la repetición de los ciclos (películas más frágiles/porosas implican un mayor desprendimiento y exposición del metal base). Reducir el tiempo entre ciclos (menor periodo estacionario), impide la recuperación de la capa de productos de

corrosión demuestrando que, el daño mecánico es acumulativo y, dificulta la estabilidad electroquímica.

En ASW, a $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ el sistema se mantiene en PC mientras que a $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la corrosión es constante. A $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, los primeros ciclos de cavitación (al igual que en el MAB), favorecen la formación de productos de corrosión que reducen los valores de la densidad de corriente. A partir del tercer ciclo, la densidad aumenta durante la cavitación y disminuye en reposo, lo que indica la rotura y formación parcial de la película protectora entre ciclos.

En ABW, a $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se observa el mismo patrón, aunque más moderado que en ASW a $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. A $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ la densidad aumenta ciclo a ciclo y, disminuir los periodos sin cavitación, limita la recuperación de la capa protectora. La sinergia cavitación–corrosión y el efecto de la corrosión, es ligeramente mayor en ABW, aunque, hacia el final del ensayo se amplifica, además, por el daño mecánico acumulado.

El corte transversal (CT) de L1 en ABW ($-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), en la Figura 112, muestra una película superficial heterogénea y porosa (óxidos de Cu con contribución de SnO_x), y una subsuperficie esponjosa rica en Cu. Se observan microgalerías a lo largo de los límites α/β y un resquicio originado por rotura localizada. El mapeo EDS confirma descincificación severa de la fase β (empobrecimiento de Zn) y enriquecimiento en O con trazas de Cl/S en el borde del resquicio, compatibles con la acumulación localizada de productos de corrosión y entrada de aniones, lo que favorece la propagación de la corrosión por resquicio y, por tanto, es coherente con la densidad de corriente sostenida que se ha registrado en ABW.

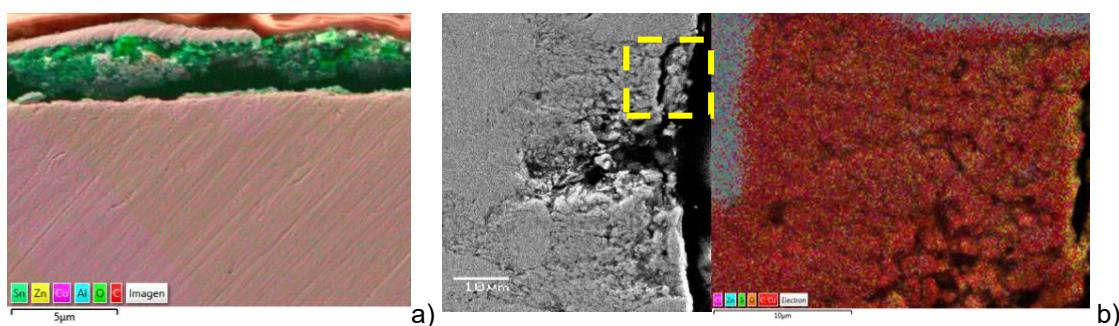
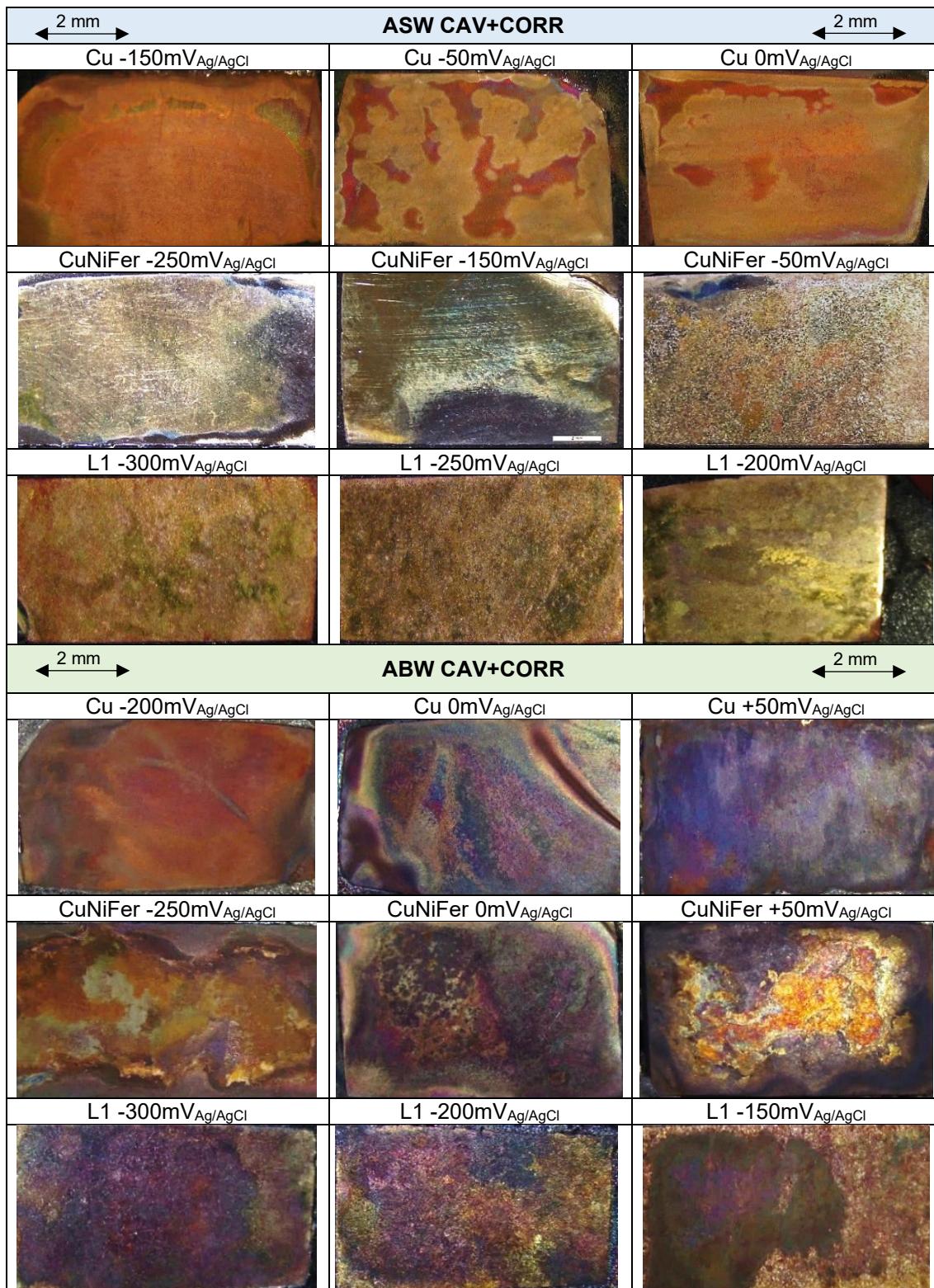


Figura 112. CT de L1 tras el ensayo de CAV-CORR a $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en ABW. a) Capa de productos de corrosión porosa y heterogénea. b) Zona con socavado interfacial; el recuadro indica el área ampliada y su mapeo EDS, con borde enriquecido en O y S y núcleo rico en Cu.

A continuación, se presenta la Tabla 65 mostrando la coloración superficial y el grado de daño observado en las probetas de Cu, CuNiFer y L1 tras el ensayo de cavitación-corrosión. Las imágenes están organizadas según el tipo de aleación y el potencial electroquímico aplicado, en ambos electrolitos, ASW y ABW. Esta información visual permite identificar cómo el potencial influye en los mecanismos de degradación superficial y en la formación de productos de corrosión, junto con el efecto de la cavitación aplicada mediante un baño de ultrasonidos. Las aleaciones NAB y MAB no se incluyen en esta sección, ya que serán estudiadas posteriormente para evaluar el efecto de la SPC (Tabla 68-69).

En las Tablas 66 y 67, se muestra el daño superficial observado en CuNiFer, NAB, MAB y L1 mediante MO, cuyos mecanismos de degradación predominantes han sido analizado anteriormente.

Tabla 65. Superficie del Cu, CuNiFer y L1 mediante LE en ASW y ABW tras el ensayo de cavitación-corrosión bajo diferentes potenciales de trabajo



Expuesta la superficie, se constató la aparición de picaduras en la Tabla 65.

Tabla 66. Superficie del CuNiFer, NAB, MAB y L1 mediante MO en ASW tras el ensayo de cavitación-corrosión bajo diferentes potenciales de trabajo

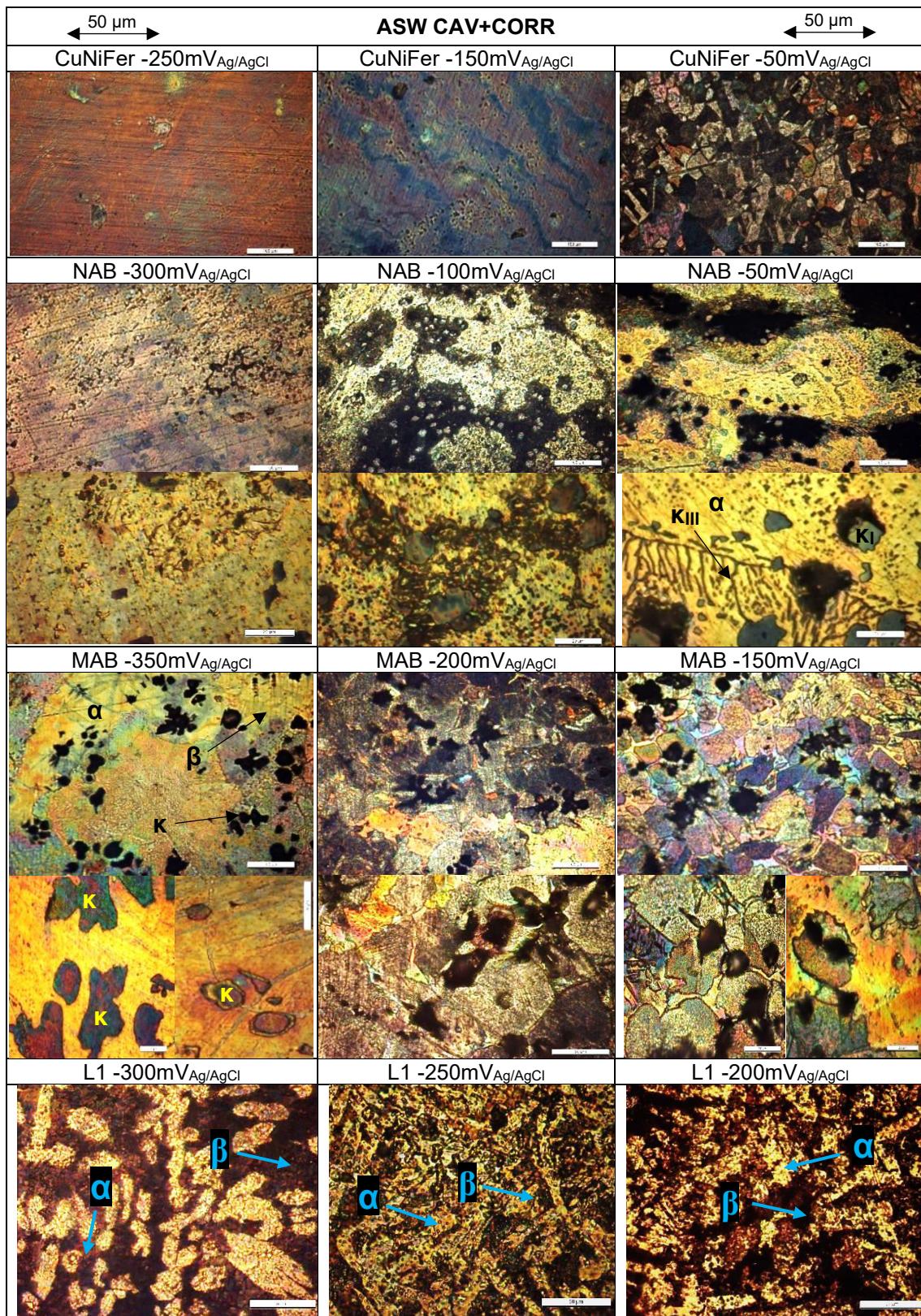
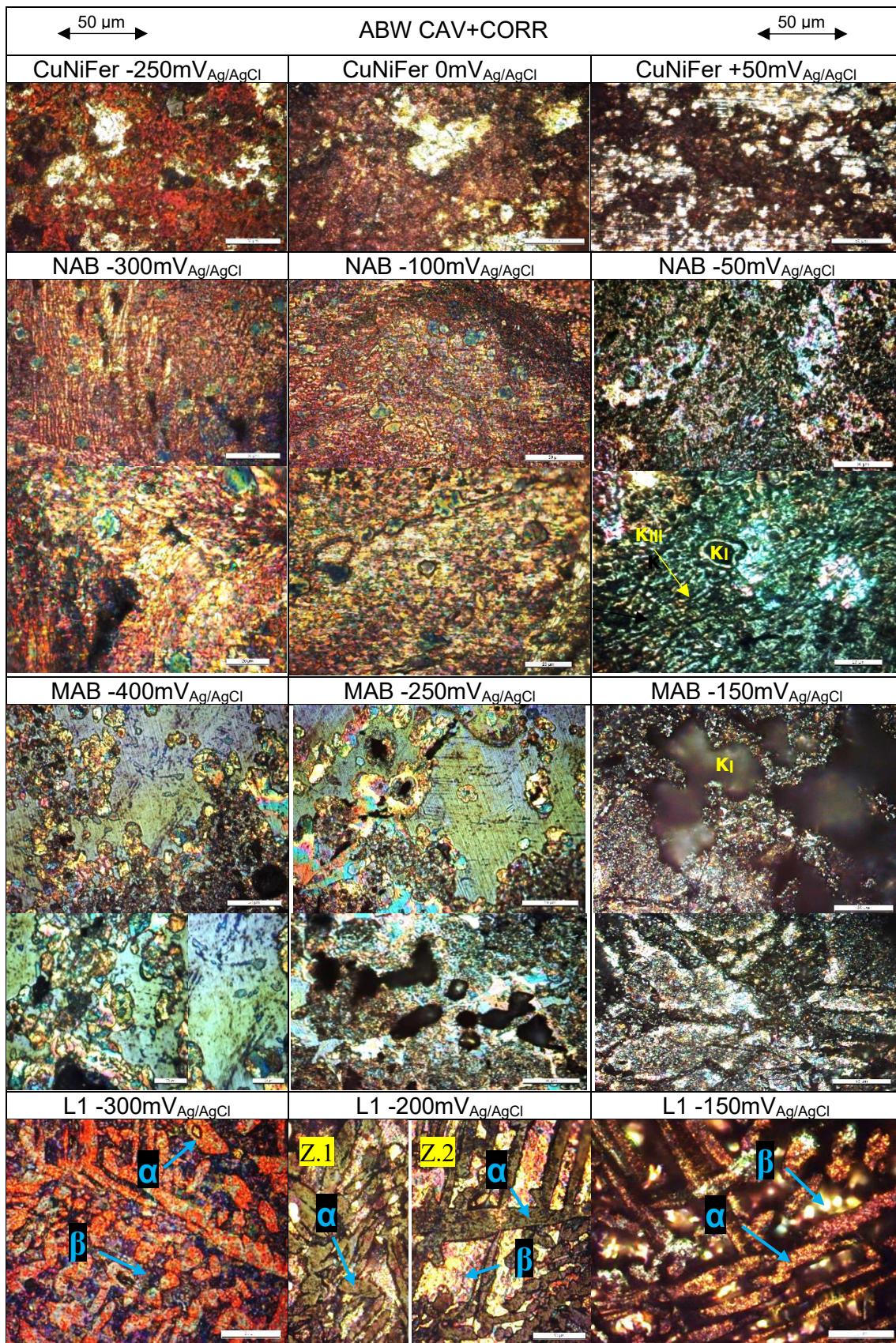


Tabla 67. Superficie del CuNiFer, NAB, MAB y L1 mediante MO en ABW tras el ensayo de cavitación-corrosión bajo diferentes potenciales de trabajo



5.4.1.1 Resumen comparativo del ensayo CAV-CORR en ASW y ABW

En este epígrafe se sintetiza la respuesta a cavitación-corrosión de los materiales estudiados. En este punto se evidencia la pertinencia de determinar un criterio que recoge la participación de cada material, fijando; el umbral de pérdida de protección catódica (potencial, mV), la tendencia del valor de la intensidad de corriente (i) durante los ciclos y la capacidad de formación de una nueva capa protectora al cesar la cavitación, considerando además el efecto de acortar los tiempos de los ciclos al final de los ensayos. Esto permitirá comparar cuantitativamente la susceptibilidad de estos materiales en las condiciones definidas.

En ASW, la cavitación intensifica la corrosión a medida que aumenta el potencial aplicado, pero suele existir formación parcial de la película protectora en los períodos de reposo (la densidad de corriente desciende tras el cese). El daño mecánico predomina en el sinergismo.

En ABW, la cavitación activa antes la corrosión, aumentando la densidad de corriente de forma sostenida a lo largo de los ciclos; bajo potenciales anódicos, no se restablece una película protectora eficaz, lo que evidencia la formación de capas poco compactas y con baja adherencia. Así, aunque en condiciones estacionarias (PS) ABW resulte menos severo que ASW, bajo cavitación la tendencia se invierte. En este medio, además, el efecto de la corrosión en el sinergismo es dominante, de modo que los incrementos de potencial intensifican drásticamente la densidad de corriente en los ciclos de cavitación y, en consecuencia, el daño corrosivo resulta más acusado que en ASW.

En definitiva, el daño por corrosión se puede inhibir, pero el daño mecánico puede afectar la respuesta del material e incrementar la corrosión, impidiendo la formación de una capa uniforme protectora y propiciando la corrosión por resquicios.

Cu, CuNiFer (Monofásicos). Bajo cavitación, en ASW se mantiene la protección catódica a potenciales negativos y, cuando se aplica cavitación, la densidad de corriente aumenta, pero se restablece en el cese. Esto indica la rotura y formación de la película protectora. En ABW, la corrosión sucede a potenciales más negativos y la densidad de corriente se sostiene ciclo a ciclo, señal de

películas sulfuradas frágiles y poco adherentes. En ABW, CuNiFer presenta un rango catódico más amplio y una amplificación de la densidad de corriente menor a +50 mV_{Ag/AgCl} que el Cu; en ASW, la pauta es comparable y, a -50 mV_{Ag/AgCl}, el CuNiFer no mejora la respuesta de Cu.

NAB, MAB (α , β y κ). La respuesta está condicionada por la distribución, morfología y cohesión de las fases κ y, en MAB, de forma más marcada por la fase β . En ASW, a potenciales intermedios, la cavitación puede disminuir la densidad de corriente a lo largo de los ciclos, al inducir la formación de una capa de productos de corrosión con características distintas y de naturaleza protectora O/Cl; sin embargo, al acortarse los periodos de reposo, se pierde la capacidad de recuperación de dicha capa.

El daño mecánico acumulado al final del ensayo merma la capacidad de reconstrucción de la película y agrava la corrosión. En ABW, la película formada es estratificada, porosa y poco adherente; la cavitación elimina parcialmente la fase κ (y la fase β especialmente en MAB), abre resquicios e incrementa la corrosión. En este medio predomina el efecto electroquímico, y la corrosión sucede a potenciales más negativos, a diferencia de lo observado en PS, donde el ASW resultó el medio más agresivo.

L1 (α/β). La descincificación de β y la heterogeneidad α/β dificultan la continuidad de una película protectora. En ASW y ABW, se ha observado la corrosión sostenida; en ABW, con una mayor intensificación progresiva con los ciclos. La cavitación promueve galerías por resquicio y, en ABW, una capa de productos de corrosión más quebradiza y poco cohesionada, con escasa capacidad de recuperación entre intervalos.

A continuación, se detalla la diferente susceptibilidad según los parámetros principales:

ASW, predominando el daño mecánico. Considerando la rotura superficial por el impacto y la dificultad de “recuperación” entre ciclos: MAB > L1 > CuNiFer \gtrsim NAB > Cu

ABW, predomina la corrosión. Considerando los saltos en el valor de i con la cavitación y la estabilidad de la capa de productos de corrosión: NAB > MAB \gtrsim L1 > Cu \gtrsim CuNiFer

La Figura 113 presenta un diagrama de barras que resume la susceptibilidad relativa de cada material al daño en los electrolitos ASW y ABW, de acuerdo con los mecanismos descritos previamente. La altura de cada barra es proporcional al nivel de degradación observado:

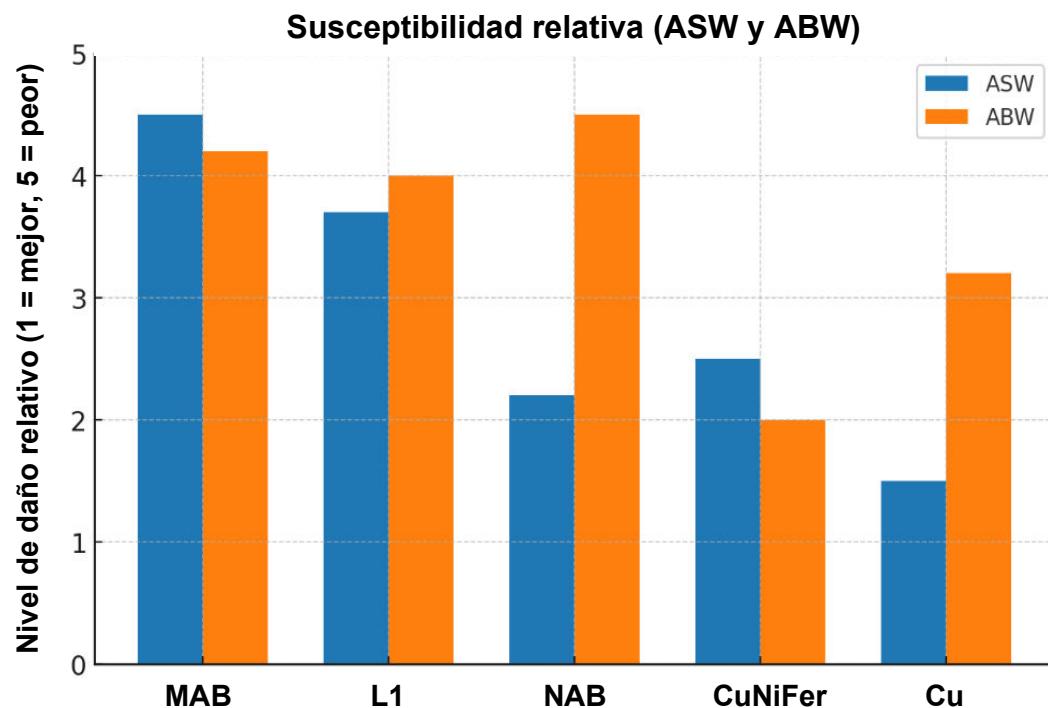


Figura 113. Susceptibilidad del daño mecánico de Cu, CuNiFer, NAB, MAB y L1 en los electrolitos ASW y ABW ordenados de mayor a menor.

NOTA: En ASW, el NAB apenas mostró cambios durante la mayor parte del ensayo bajo cavitación; el aumento del valor de i aparece solo al final, coherente con daño acumulativo de una aleación multifásica. En contraste, el CuNiFer exhibe un incremento sostenido durante los intervalos con cavitación. No obstante, es probable que, de haberse prolongado el ensayo, el NAB hubiera continuado con la tendencia que empezaba a experimentar.

5.4.4.2 Influencia de la geometría de las fases κ en la respuesta a cavitación-corrosión

En el apartado correspondiente a cavitación-corrosión sin control de potencial (Eoc), se describió el comportamiento individual de cada una de las fases, presentes en cada material. En este apartado se analizan y se discuten únicamente las fases más relevantes frente al sinergismo, cavitación-corrosión, del NAB y MAB, bien por aportar una mayor integridad estructural al material

(fase κ_{III}), o por ser más vulnerables y críticas tras su eliminación (fases κ_1 , κ_{II} y κ_{IV}).

La respuesta de los broncees NAB y MAB, frente al sinergismo cavitación-corrosión (CAV-CORR) está condicionada por su microestructura multifásica (matriz α , fase β y precipitados de fase κ). En MAB, las fases κ_1 y κ_{II} son de mayor tamaño relativo, pudiendo alcanzar la fase κ_1 tamaños de $753 \pm 65 \mu\text{m}^2$ [179], con morfología globular o de roseta. En NAB se identifican las fases κ_1 , κ_{II} , κ_{III} y κ_{IV} , con morfologías más variadas (como se verá a continuación) y con tamaños, en promedio, sensiblemente inferiores ($253 \pm 34 \mu\text{m}^2$), acordes a lo observado en estudios previos [122,124]. Además del tamaño y la morfología, cada una presenta durezas distintas: matriz $\alpha \approx 120\text{--}180 \text{ HV}$ [60,129]; en MAB y NAB κ_1 y $\kappa_{\text{II}} \approx 270\text{--}400 \text{ HV}$ [124,135]; y en NAB $\kappa_{\text{III}} \approx 250\text{--}410 \text{ HV}$ [122,128]. Estudios recientes por nanoindentación (GPa) reportan una fase κ globalmente más dura en NAB ($\sim 7,4 \pm 0,6 \text{ GPa}$) que en MAB ($\sim 3,3 \pm 0,5 \text{ GPa}$), [180], probablemente debido a gradientes de composición, asociada a la incertidumbre de las medidas HV en ese tipo de microestructuras.

El análisis para la realización de los esquemas, que se presentan a continuación, está basado en la inspección visual mediante MO y SEM, y se ha tratado de respaldar mediante estudios de materiales compuestos [280-283]. La fase β es la más afectada por la corrosión selectiva, por lo que no se ha considerado.

Se postula que el sistema metálico mantiene su integridad estructural, principalmente, debido a la matriz α y la interacción-cohesión de las fases κ , que actúan como inclusiones-refuerzos; su geometría y distribución controlan cómo se disipa la energía del colapso cavitacional de las burbujas, en las interfaces α/κ y α/β (esta última, como se ha señalado, no se considera aquí).

Las fases κ_1 , κ_{II} y κ_{IV} se presentan con morfologías circulares o quasi-circulares y, en muchos casos, evolucionan hacia formas más irregulares o amorfas [166]. Las geometrías cercanas a la circularidad favorecen una disipación de la energía radial e isotrópica; las configuraciones amorfas concentran la energía en muescas e irregularidades, elevando la concentración local de tensiones y facilitando la inestabilidad interfacial (rotura prematura), Figura 114 [139 y 239].

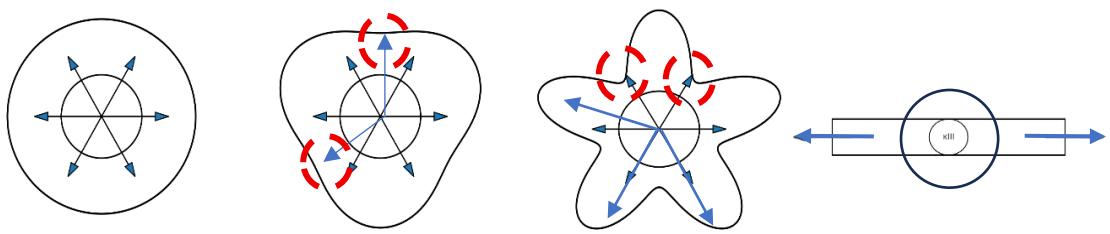


Figura 114. Esquema comparativo de morfologías de fase κ globulares, amorfas y κ_{III} laminar, y rutas de disipación de la energía. Fuente: Propia.

Además de la forma en vista plantar, la geometría del perfil y la profundidad de las fases κ son determinantes. En la Figura 115 a–c), se muestra el CT de tres fases κ representativas [258]. De forma simplificada: en geometrías tipo “cuenco” abiertas y someras (Figura 115 c–d)) la energía se distribuye uniformemente cerca de la superficie; cuando el cuenco es cerrado y profundo, (Figura 115 a y e), la energía se canaliza hacia la base, generando focos tensionales que favorecen la propagación interna de las grietas y aumentan la severidad del daño. Las fases κ circulares de gran tamaño tienden a sustentarse sobre sí mismas, con una cohesión menos eficaz por parte de la matriz α , lo que facilita su eliminación por cavitación. El esquema global aparece en las Figuras 115 d) y e).

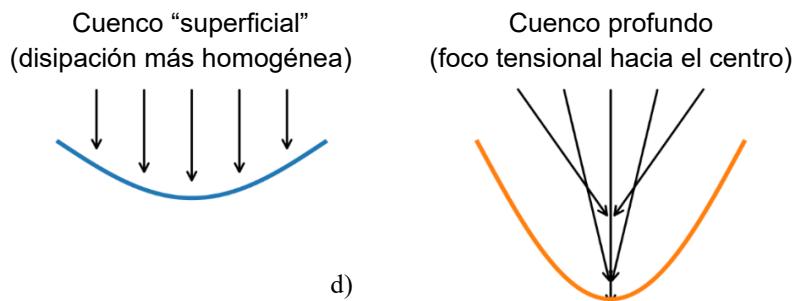
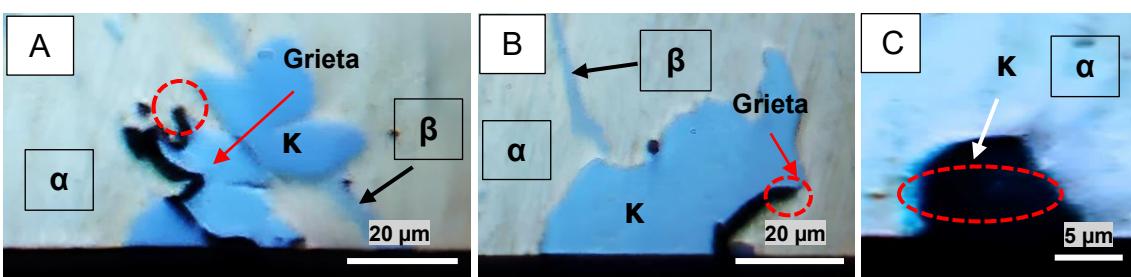


Figura 115. CT de probeta MAB a), b) y c). Representación del “efecto cuenco”: comparación entre perfil somero y profundo y focos tensionales d) y e). Fuente: Propia.

Las discontinuidades topográficas entre la matriz α y las fases secundarias (β y $\kappa_{\text{I-IV}}$ en NAB) y, de forma más marcada, en el MAB (Figura 110), incrementan la

vulnerabilidad de las fases κ como puntos de inicio de la cavitación [1,3, 187]. Esto incrementa el efecto de los micropares galvánicos y el sinergismo cavitación-corrosión [191], donde la eliminación temprana de estas fases κ genera cavidades críticas que concentran tensiones adicionales. Además, su desprendimiento libera fragmentos que pueden comportarse como proyectiles sólidos impulsados por el microchorro cavitacional. La eliminación prematura de fases globulares e irregularidades impide la formación de una capa pasiva continua, favoreciendo la corrosión por picadura o por resquicio [152,242,274]

La fase κ_{III} , por su parte, presenta una morfología alargada y laminar; su orientación favorece una disipación anisotrópica de la energía, principalmente a lo largo del eje mayor, reduciendo la concentración puntual de esfuerzos. Al estar embebida en la matriz α , su profundidad de ataque es uniforme, y la matriz actúa como barrera que absorbe y redistribuye la energía tras el impacto, limitando la propagación del daño hacia el interior. κ_{III} muestra mayor longitud de contorno interfacial por unidad de área (mejor anclaje mecánico) y una menor energía específica de interfase $\alpha/\kappa_{\text{III}}$ respecto a α/κ_{I} , $\alpha/\kappa_{\text{II}}$ y $\alpha/\kappa_{\text{IV}}$; esto incrementa la adhesión y reduce la tendencia a la decohesión. En conjunto, mayor dureza local ($\approx 250\text{--}410$ HV), mejor anclaje interfacial y menor energía de interfase, se traduce en la menor susceptibilidad de la fase κ_{III} a la eliminación por impacto cavitacional [71, 267].

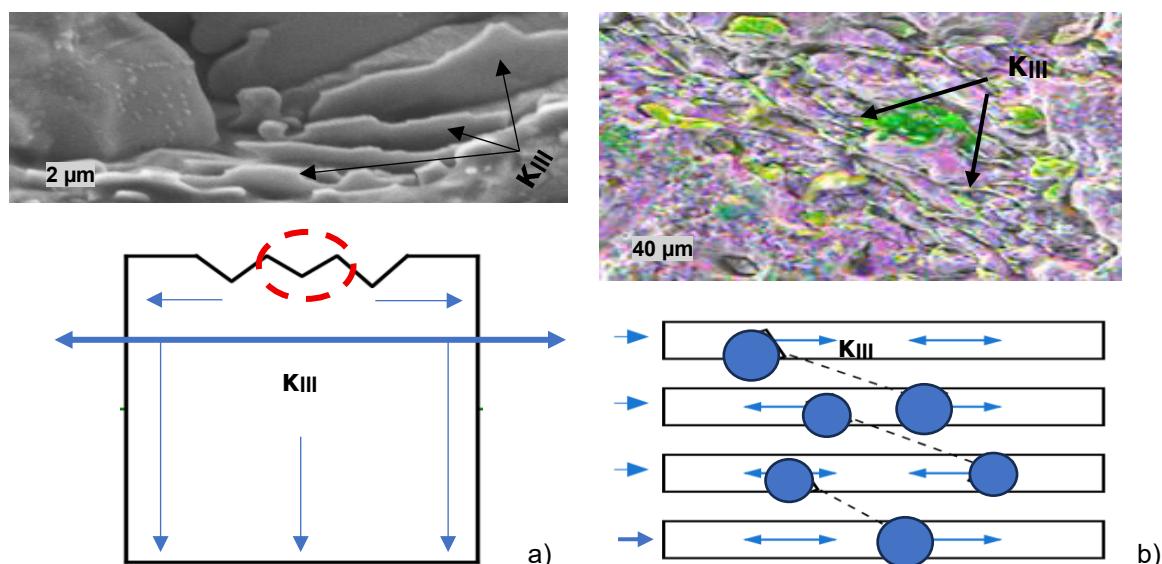


Figura 116 a) Vista lateral de fase κ_{III} donde, el daño de la burbuja origina “mordiscos”, indicando la propagación de energía. b) Vista frontal del efecto mallado y disipación de la energía por pequeñas inclusiones o irregularidades de la fase κ_{III} . Fuente: Propia.

El daño en la fase κ_{III} se manifiesta como erosiones superficiales (“mordiscos”), pero la fase permanece embebida y desvía las trayectorias de la grieta (deflexión de grieta, “*crack deflection*”) (Figura 116 a), micrografía FE-SEM del NAB, bajo CAV+CORR 5 h en ASW a $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). Las ramificaciones continuas y agrupadas de las fases κ_{III} conforman una malla (Figura 116 b), consistente con lo observado en el NAB de la Figura 108, análoga al refuerzo por fibras, que potencia la disipación colectiva y favorece mecanismos de deflexión y puenteo (*crack bridging*).

A escala local, estos mecanismos generan apantallamiento en la punta de grieta: la trayectoria efectiva se alarga y se forman ligamentos de cierre que ejercen fuerzas de cierre y frenan la propagación (Figura 117 a)) [281–283]. En regiones dominadas por fases κ globulares y/o interfaces menos adherentes, el apantallamiento es limitado y las inclusiones tienden a desprenderse en bloque, aumentando la vulnerabilidad frente a CAV–CORR (Figura 117 b), donde a modo de ejemplo, se muestra una imagen FE-SEM del MAB, bajo CAV+CORR 5 h en ASW, a $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$).

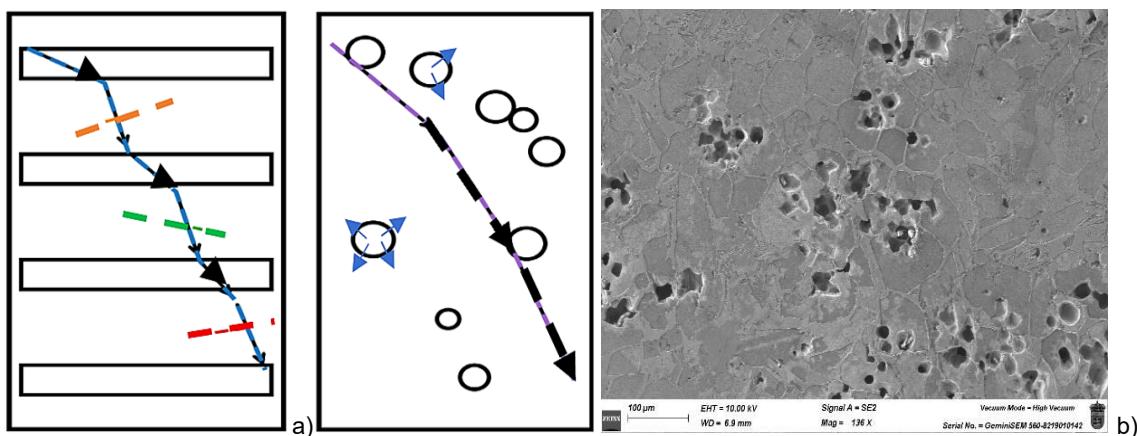


Figura 117. a) Deflexión y puenteo de grieta en presencia de κ_{III} . b) Avance rectilíneo sin apantallamiento hacia inclusiones globulares de fases κ del MAB. Fuente: Propia

La orientación relativa del microchorro respecto a la morfología también puede gobernar el modo de carga en la interfase y, por tanto, el tipo de daño (Figura 118). Si el colapso incide aproximadamente paralelo al eje mayor de la fase κ_{III} (impacto “vertical” respecto a la planta), Figura 118 a), la fuerza dominante es cortante tangencial y se distribuye a lo largo de la lámina: la energía se reparte homogéneamente y se activan mecanismos de deflexión y puenteo, reduciendo

la probabilidad de desprendimiento en bloque. En cambio, si el impacto es normal a la cara expuesta (impacto “horizontal”), Figura 118b), se genera una tensión normal con efecto de palanca en el borde, lo que favorece la apertura de la interfase $\alpha/\kappa_{\text{III}}$ y acelera la decohesión y la propagación interfacial [31, 85, 108, 226, 283].

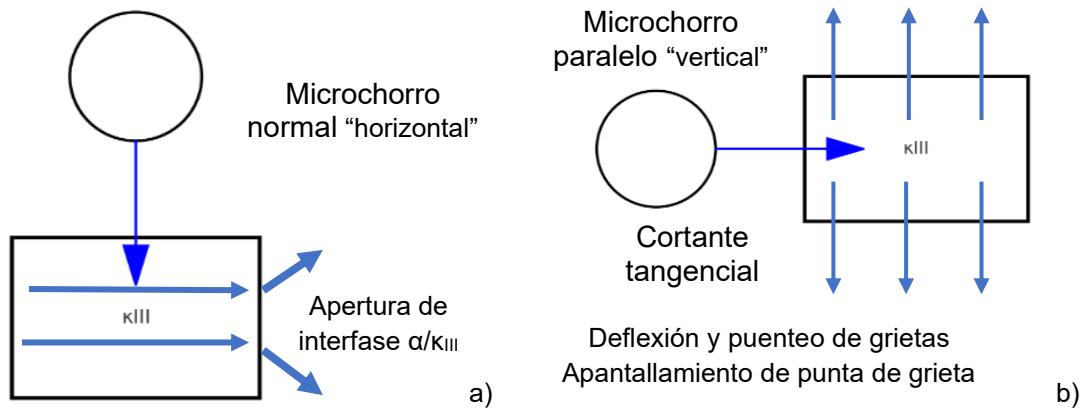


Figura 118. Impacto horizontal sobre κ_{III} (impacto directo y mayor desprendimiento). Impacto vertical sobre κ_{III} (deslizamiento y menor eliminación). Fuente: Propia

Las fases κ_{III} , por tanto, resisten mejor por: (1) mayor longitud de contorno y anclaje mecánico que distribuyen la tensión; (2) menor energía específica de interfase, que aumenta el trabajo de adhesión [124,137,145]; y (3) dureza superior ($\approx 250\text{--}410$ HV frente a $\alpha \approx 120\text{--}180$ HV), que limita la fluencia plástica local y reduce la apertura interfacial [60,122,128,129]. (4) La orientación del impacto en dirección vertical favorece la resistencia, mientras que las fases globulares no muestran ventaja direccional.

Observaciones con SEM, de materiales expuestos a cavitación, confirman que las fases duras y alargadas favorecen la deflexión frente al desprendimiento en bloque de las inclusiones globulares [31, 142]. Las fases $\kappa_{\text{I}}/\kappa_{\text{II}}/\kappa_{\text{IV}}$ (NAB) y $\kappa_{\text{I}}/\kappa_{\text{II}}$ (MAB) son más proclives a eliminarse, generando cavidades críticas y discontinuidades en la película; mientras que la fase κ_{III} (NAB) disipa la energía de forma anisotrópica, presenta mayor cohesión y desvía la propagación de grietas, dado que su agrupación refuerza el conjunto. El control microestructural es crucial para incrementar la resistencia a CAV-CORR, especialmente en medios donde la química del electrolito tiende a generar películas frágiles o porosas [271, 272, 274].

5.4.2 Ensayo cavitación-corrosión sobreprotección catódica (SPC)

Tal como se indicó en el apartado “2.2.4 Protección Catódica (PC)”, la protección catódica del casco de las embarcaciones se establece mediante la aplicación de un potencial de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ [82-84]. No obstante, la presencia de corrientes impresas puede dar lugar a su derivación hacia la hélice, lo que hace necesario el desarrollo de este apartado para abordar dicha condición. Este potencial puede derivarse hacia componentes como la hélice, lo que podría generar condiciones de sobreprotección en los materiales empleados para su manufactura.

La Figura 119 presenta los resultados obtenidos durante los ensayos de cavitación-corrosión en SPC ($-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) después de 300 minutos, y la aplicación de intervalos de cavitación (indicados con una flecha azul), para las aleaciones NAB y MAB en ASW y ABW (ambientes marinos con y sin contaminación por S).

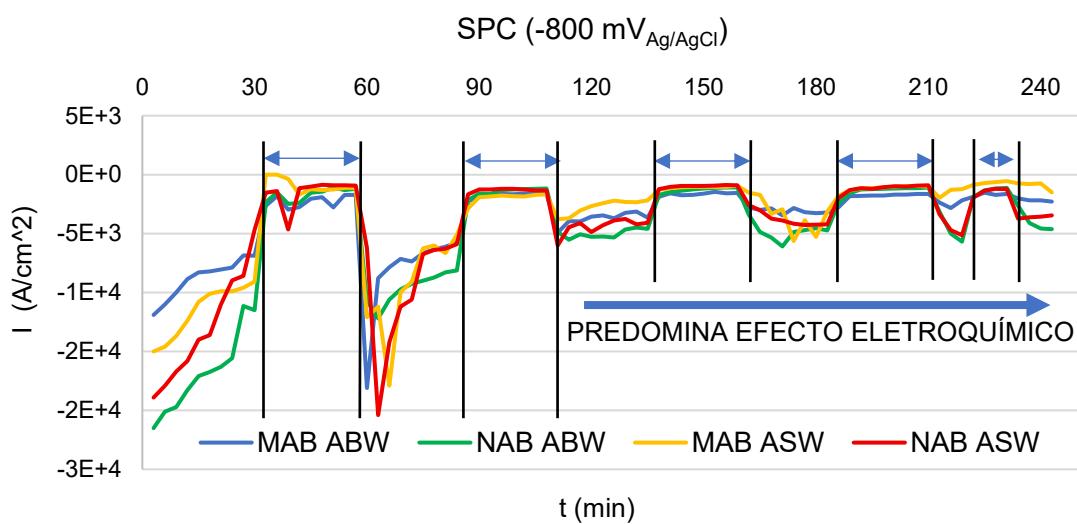


Figura 119. Gráficos resultados CAV-CORR en SPC para el NAB y MAB en ASW y ABW.

Los resultados muestran que, al inicio del ensayo, la densidad de corriente parte de valores altamente negativos, indicativos de un régimen de inmunidad o protección catódica estricta. A partir del segundo ciclo, se observa una estabilización parcial de la densidad de corriente, que se mantiene en torno a $-1 \times 10^3 \text{ A}/\text{cm}^2$ durante el resto del ensayo. No obstante, estos valores siguen siendo representativos de un régimen de protección catódica constante, en el que no se detectan signos electroquímicos de activación anódica.

Es particularmente destacable que las curvas de densidad de corriente, para los materiales ensayados y condiciones, presentan tendencias muy similares, caracterizadas por incrementos transitorios al aplicar la cavitación, y recuperaciones rápidas, al cesar el estímulo mecánico. Esta repetitividad en la respuesta sugiere un comportamiento óptimo del sistema electroquímico bajo condiciones de sobreprotección catódica, independientemente del electrolito o del material, siempre dentro del régimen de inmunidad o protección pasiva.

Los resultados numéricos, no obstante, son insuficientes para establecer conclusiones definitivas sobre el daño superficial inducido. Esto pone de manifiesto la necesidad de estudios complementarios que profundicen en la caracterización del deterioro mecánico, químico y microestructural producido bajo estas condiciones. El análisis superficial de las muestras, realizado al finalizar el ensayo mediante lupa estereoscópica (LE), se presenta en las Tablas 68 y 69, donde se detallan las siguientes observaciones:

Tabla 68. Superficie de las probetas de NAB en los electrolitos ASW y ABW bajo diferentes condiciones de polarización

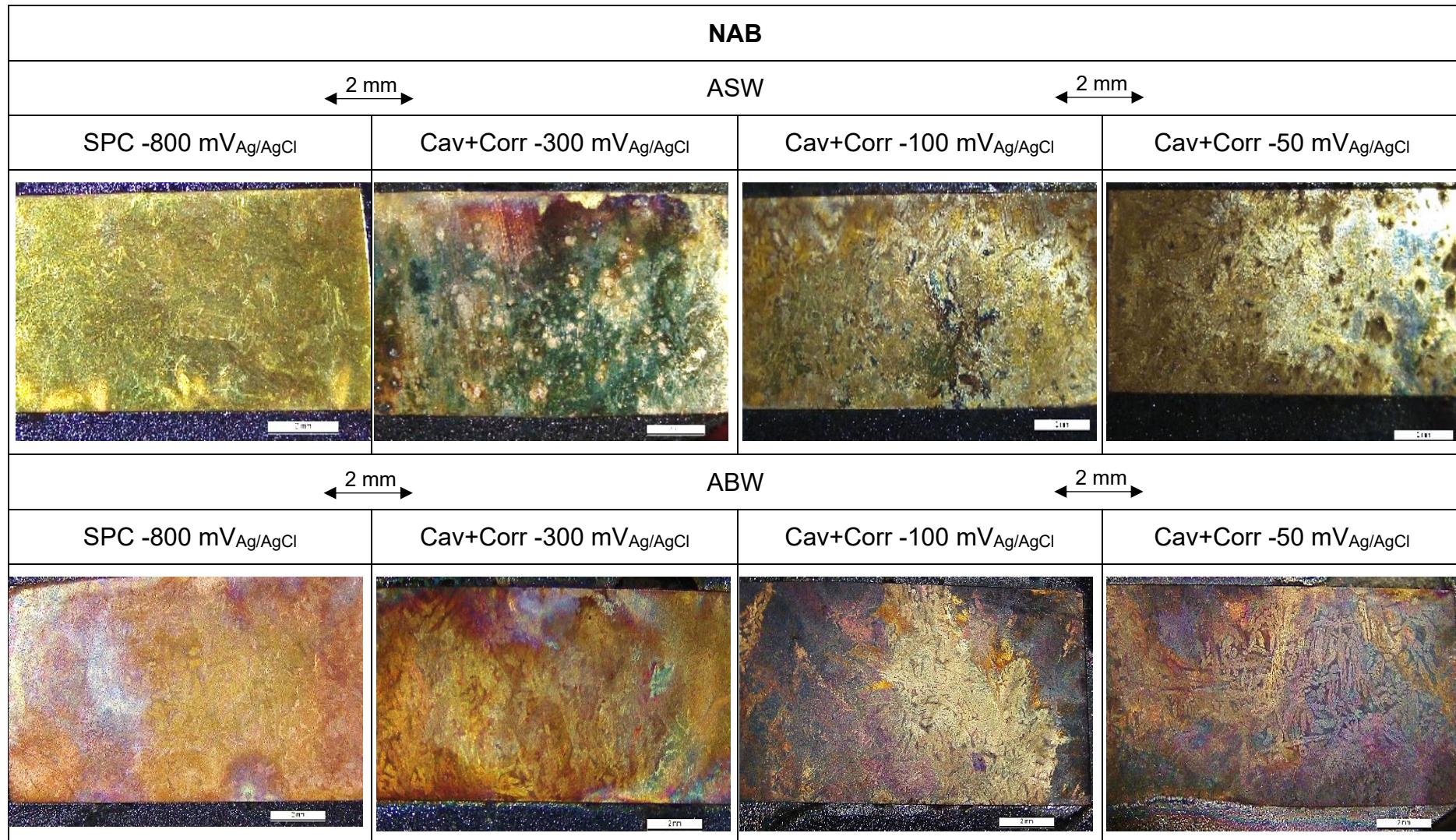
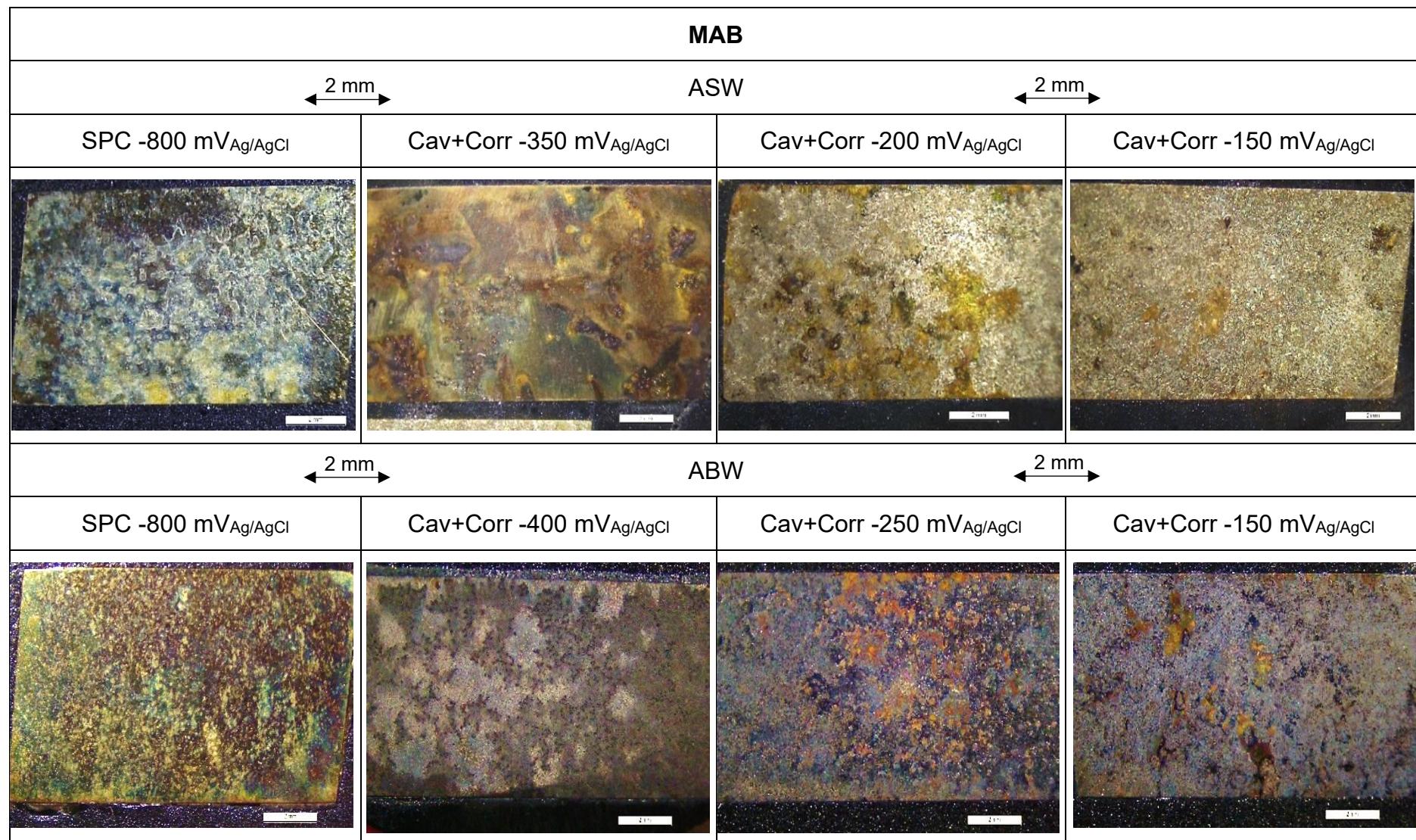


Tabla 69. Superficie de las probetas de MAB en los electrolitos ASW y ABW bajo diferentes condiciones de polarización



NAB - Inspección superficial en ASW vs ABW

En ASW, el NAB presenta un comportamiento más estable, desde el punto de vista electroquímico. Bajo SPC, la superficie con una tonalidad verdosa y metálica se mantiene limpia o sin depósitos masivos, lo cual permite observar la microestructura. Sin embargo, el patrón superficial revela abrasión por cavitación y microgrietas, que pueden ser atribuidas a la evolución de hidrógeno o simplemente al daño mecánico inducido por las burbujas [285]. A potenciales más anódicos (-300 a -50 mV_{Ag/AgCl}), obtenidos en el apartado “5.4.1 Ensayos de Cavitación-Corrosión (PS)”, la superficie se torna más heterogénea, con una progresiva exposición del metal base y aparición de picaduras, lo que indica que la cavitación erosiona puntualmente la capa de productos de corrosión formada.

En ABW, el daño superficial es más agresivo y complejo. Incluso a -800 mV_{Ag/AgCl}, la superficie presenta tonalidades iridiscentes (púrpura, azul, dorado), asociadas a alteraciones morfológicas provocadas por cavitación, sin formación aparente de capas protectoras estables. A potenciales menos negativos, la superficie revela mayor rugosidad, coloración multicolor y patrones de ataque claramente visibles. A -50 mV_{Ag/AgCl}, se distingue claramente la microestructura, siendo la fase β más atacada, lo que sugiere una sinergia activa entre la cavitación y la corrosión selectiva.

Así, se concluye que en ASW domina el daño mecánico, con bajo efecto corrosivo. En ABW se intensifica el daño electroquímico, con pérdida progresiva de protección superficial. La cavitación actúa como desencadenante de la degradación, incluso en condiciones de PC.

MAB - Inspección superficial en ASW vs ABW

En ASW, la aleación MAB bajo -800 mV_{Ag/AgCl} presenta una superficie homogénea azul-grisácea, pero con picaduras y mayor formación de grietas profundas visibles con respecto a la que muestra bajo el potencial de -350 mV_{Ag/AgCl}, que pudiera ser el resultado del daño mecánico inducido por la cavitación o nuevamente efecto de la fragilización por hidrógeno [286]. A medida que el potencial se vuelve menos negativo (-350 a -150 mV_{Ag/AgCl}), la superficie cambia (tanto con o sin productos de corrosión), indicativa de la eliminación o rotura progresiva de la película formada. A -150 mV_{Ag/AgCl}, la superficie forma una

capa de productos de corrosión más uniforme, pero no protectores: la cavitación ha dejado expuesto el substrato, lo que compromete su integridad.

En ABW, el daño se acentúa desde el inicio. A $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la superficie es rugosa y opaca, sin brillo metálico, con zonas de desgaste claras. A potenciales más anódicos (-400 a $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), se observan productos de corrosión localizados, manchas naranjas y negras, y posible desaluminización, especialmente en las zonas donde se observó redepósito catódico de Cu. La presencia de manchas rojas y negras a $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ indica corrosión activa y selectiva de las fases β , con un deterioro superficial avanzado.

Así, se afirma que el MAB es altamente vulnerable en ambos electrolitos. En ASW predomina el daño mecánico con la formación de picaduras en la superficie; en ABW se activa la singergia entre el daño mecánico y la corrosión, siendo ésta la variable predominante, con evidencias de corrosión selectiva y ataque intergranular, incluso en condiciones de protección catódica. Este material en SPC ha evidenciado una superficie más dañada, respecto al ensayo de PC.

5.4.3 Resultados comparativos cavitación-corrosión durante 90'

En este apartado se presenta, en la Figura 120, la evolución de la densidad de corriente obtenida durante los ensayos de cavitación-corrosión tras 90 minutos, bajo protección catódica (PC) constante de $-350 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ [51]. Se incluyen el Cu, L1, MAB, NAB y CuNiFer cavitados en agua destilada (DW), considerada un medio de referencia no corrosivo por su baja conductividad y carencia de iones agresivos, con el fin de discriminar el daño estrictamente mecánico.

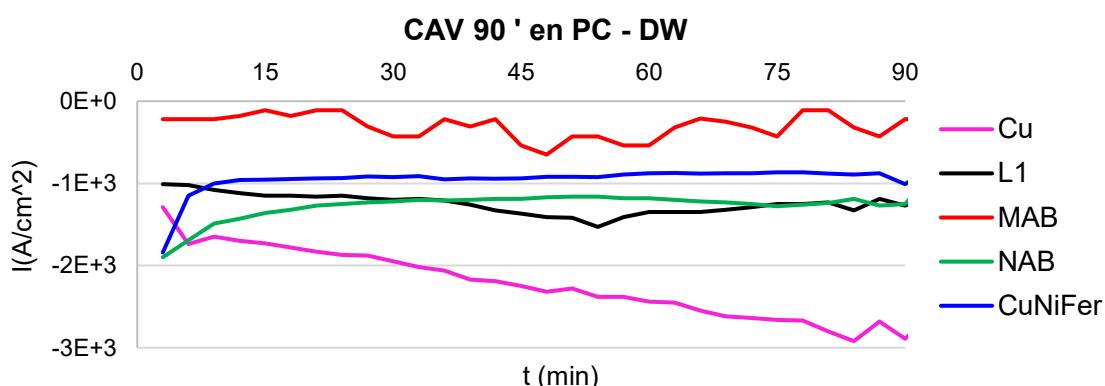


Figura 120. Evolución de la densidad de corriente durante 90 minutos de cavitación bajo PC ($-350 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) en DW para Cu, L1, MAB, NAB y CuNiFer.

Los resultados indican que todos los materiales mantuvieron la densidad de corriente en valores negativos durante todo el ensayo, lo que confirma que permanecieron dentro del régimen de protección catódica efectiva, sin evidencias de la activación anódica. Sin embargo, el comportamiento del MAB, línea roja superior, resulta particularmente reseñable: su curva de corriente presenta fluctuaciones marcadas y discontinuidades notables a lo largo del ensayo, en contraste con la estabilidad relativa observada en el resto de los materiales.

Aunque los valores se mantienen por debajo de cero, esta irregularidad sugiere una limitada capacidad del MAB para mantener las condiciones de inactividad electroquímica, bajo este potencial. Este comportamiento podría estar relacionado con fenómenos transitorios en la interfase metal-electrolito, o a inestabilidades inducidas por la morfología de las fases κ_1 , especialmente bajo cavitación.

En la Tabla 70 se presenta la apariencia superficial de los materiales ensayados en DW, ASW y ABW. Para evaluar si el agua destilada (DW) introduce o no un componente corrosivo, se ha incluido el ensayo con protección catódica (PC) a $-350 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en este medio.

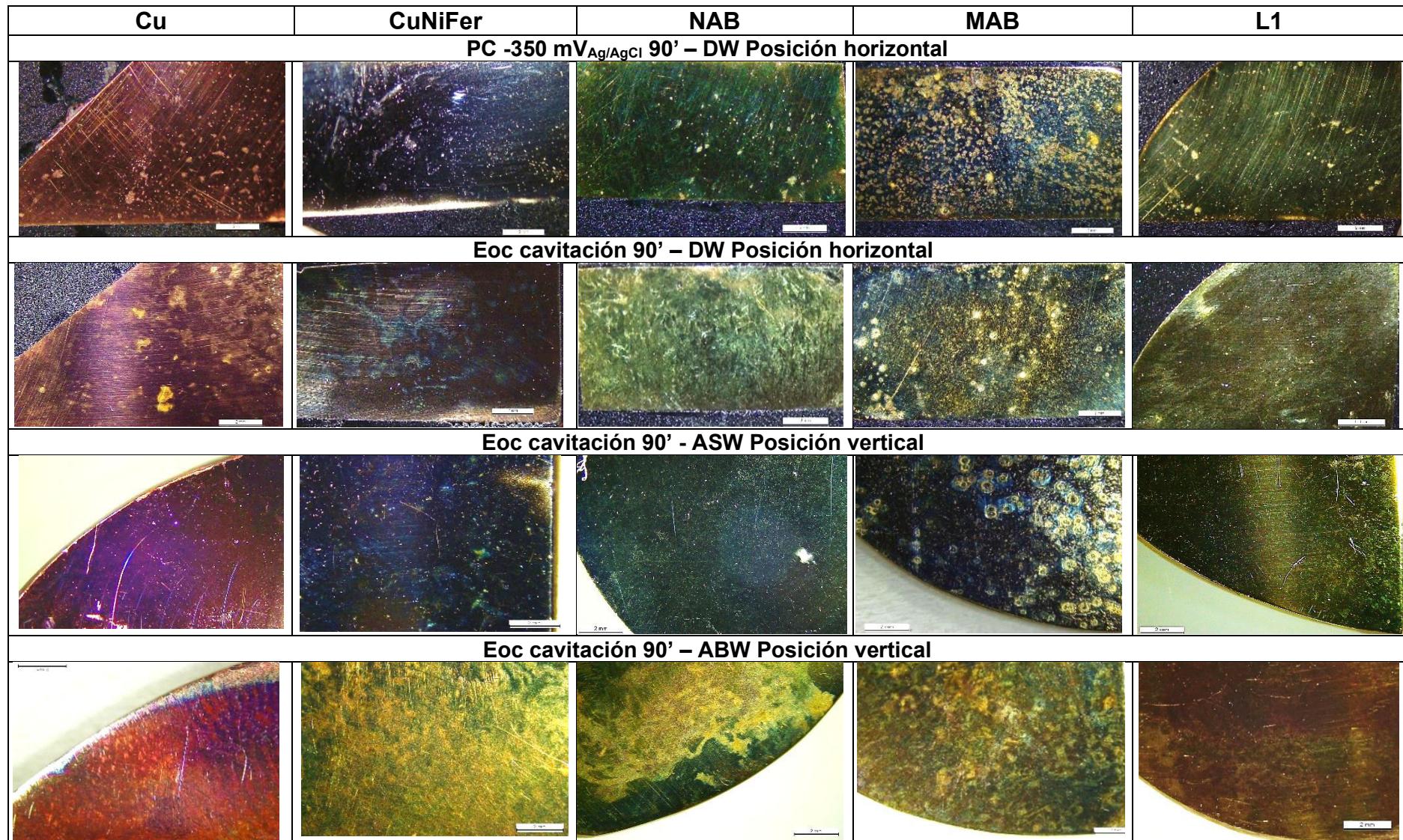
En los ensayos realizados con ASW y ABW, las probetas fueron posicionadas verticalmente respecto a los transductores del baño ultrasónico, lo que modifica la dinámica de impacto de las burbujas sobre la superficie. Esta configuración reduce parcialmente el daño mecánico directo, aunque no lo elimina, permitiendo una comparación más representativa de la respuesta de los materiales frente al sinergismo cavitación–corrosión. A diferencia de la orientación horizontal, esta disposición favorece un daño superficial más disperso, pero potencialmente más profundo (Figura 28).

El análisis de los sistemas metálicos base cobre pone de manifiesto el efecto de la orientación de las probetas sobre el patrón de daño. En ASW, los ensayos de cavitación-corrosión a circuito abierto (Eoc) el daño es relativamente moderado, con picaduras localizadas y escasa formación de productos de corrosión. En cambio, en condiciones equivalentes en DW, pero con las probetas dispuestas en posición horizontal frente al flujo de burbujas, (debido a la necesidad de

conectar las probetas al OCTOPOTI), se observa mayor abrasión superficial, indicativa de un mayor impacto mecánico. Esta comparación evidencia que, más allá del medio y del potencial, el ángulo de incidencia de la cavitación condiciona la distribución, morfología e intensidad del daño.

La PC en DW se utilizó como referencia para aislar el componente químico del daño, minimizando la influencia de la corrosión. En esta condición, todas las aleaciones muestran picaduras localizadas por la implosión de las burbujas. NAB y L1 resultan menos susceptibles a la cavitación, presentando superficies limpias con abrasiones finas, mientras que Cu y MAB exhiben zonas más marcadas, reflejando mayor sensibilidad al daño mecánico, incluso con la mínima contribución de la corrosión. En ABW, la abrasión superficial aumenta, dejando el substrato más expuesto, y amplificando la sinergia e interacción de la cavitación y la corrosión.

Tabla 70. Superficie de las aleaciones base cobre en cavitación-corrosión durante 90 min. en diferentes disoluciones y potenciales de trabajo



5.4.4 Comparación entre Ensayo Cavitación Eoc vs Ensayos Cavitación-Corrosión (PS)

En este apartado se comparan los resultados obtenidos en la primera etapa “*Ensayos de cavitación Eoc*” con respecto a los obtenidos en “*Ensayos de cavitación-corrosión PS*” (Tabla 71). Aunque en la primera parte no se incluyó el electrolito ABW, los datos obtenidos en ASW, permiten establecer una buena correlación general.

Se confirma, por tanto, la validez metodológica de la primera etapa, especialmente para los materiales más sensibles, como el MAB, que registró elevados valores de %ZA y un daño generalizado de gran profundidad sobre toda la superficie expuesta. La única discrepancia significativa se observa principalmente en el caso del NAB, que, aunque en la primera etapa (y también, en ensayos de CAV+CORR bajo control de potencial, en ASW), se comportó como uno de los materiales más resistentes, en ABW, evidenció una acusada susceptibilidad electroquímica, atribuida a la presencia de S (tioacetamida) en el electrolito. Durante la primera etapa, la sinergia podía “intuirse”, pero no cuantificarse. Así, se consideró relevante el empleo complementario de ensayos PS.

Tabla 71. Comparación entre Ensayo de Cavitación Eoc (ASW) vs Ensayos CAV-CORR (PS)

| Material | 1 ^a Etapa (ASW) | 3 ^a Etapa – Mecanismo dominante (ASW / ABW) | Coincidencia entre la Etapa 1 y Etapa 3 (1–10) |
|----------|--|---|---|
| MAB | 58 % ZA; $\Phi m_1 = 45 \mu\text{m}$; $\Phi m_2 = 57 \mu\text{m}$ | ASW: daño mecánico alto (eliminación κ_1). ABW: sinergia fuerte; pérdida de PC y corrosión sostenida. | 10 · Daño severo en ambas etapas; evolución temporal y morfología coherentes. |
| L1 | 26 % ZA; $\Phi m_1 = 16 \mu\text{m}$; $\Phi m_2 = 17 \mu\text{m}$ | ASW: pit α/β . ABW: la corrosión es dominante (descincificación fase β ; película porosa). | 8 · Niveles compatibles; mayor expresión electroquímica en ABW. |
| Cu | 29 % ZA; $\Phi m_1 = 17 \mu\text{m}$; $\Phi m_2 = 22 \mu\text{m}$ | ASW: daño moderado. ABW: incremento de i con cavitación; película menos estable. | 7 · Daño moderado en ambos; tendencia creciente en medio sulfurado. |
| CuNiFer | 28 % ZA; $\Phi m_1 = 18 \mu\text{m}$; $\Phi m_2 = 20 \mu\text{m}$ | ASW: incremento de i (ciclos rotura/recuperación). ABW: respuesta más estable (óxidos/espinelas adherentes). | 9 · Baja degradación global; ligera sobreestimación mecánica en 1 ^a etapa. |
| NAB | 22 % ZA; $\Phi m_1 = 11 \mu\text{m}$; $\Phi m_2 = 13 \mu\text{m}$ | ASW: buen comportamiento (estable en gran parte del ensayo). ABW: corrosión domina la sinergia. | 6 · Muy coincidente en ASW; en ABW no se pudo evaluar la influencia del sulfuro en 1 ^a etapa. |

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

A lo largo de esta Tesis Doctoral se han estudiado diversas aleaciones base cobre, apoyado en un enfoque experimental complejo, que ha incluido; ensayos de corrosión por inmersión (gravimetría), ensayos de corrosión PD, ensayos de corrosión PS, así como, ensayos de cavitación-corrosión bajo condiciones de potencial libre, polarización catódica (protección y sobreprotección) y diferentes ciclos de cavitación. Los estudios se han realizado principalmente en agua de mar artificial (ASW) y agua salubre artificial (ABW) aunque, en etapas previas, también se emplearon otros electrolitos. Esta metodología ha permitido analizar la influencia de la microestructura y del medio en los mecanismos de degradación observados. A continuación, se exponen las principales conclusiones obtenidas a lo largo del desarrollo de este trabajo:

6.1 Conclusiones parciales

6.1.1 Conclusiones del Estado del Arte

Del estudio bibliográfico sobre los mecanismos de corrosión y cavitación-corrosión, se vislumbra la influencia de las condiciones ambientales y del comportamiento electroquímico localizado, en la respuesta del material, en distintos medios, a partir de lo cual se identifican las siguientes conclusiones:

- Se evidencian discrepancias notables en los escasos estudios sobre corrosión y cavitación-corrosión. Las divergencias en los resultados electroquímicos, atribuibles a la sensibilidad del sistema a parámetros como pH, temperatura, concentración de cloruros o sulfuros y velocidad de flujo, reflejan la complejidad intrínseca de los mecanismos involucrados, subrayando la necesidad de investigaciones más profundas y sistematizadas.
- Se ha identificado una carencia significativa de estudios que aborden de forma sistemática la influencia morfológica (tamaño, geometría y distribución), especialmente las fases κ en NAB y MAB, y su papel en la respuesta sinérgica frente a la cavitación.
- Los estudios sobre la influencia de sulfuros muestran resultados contradictorios en cuanto a la mejor o peor respuesta del MAB y NAB, en corrosión pura, donde, bajo condiciones combinadas de CAV-CORR apenas hay estudios, especialmente en el MAB. No se han encontrado estudios del

efecto del azufre, en aleaciones base cobre, en medios simulados de agua salubre con compuestos orgánicos como la tioacetamida. En relación a esto, a pesar de que el CuNiFer es una aleación muy empleada en la industria, no se han encontrado apenas estudios a corrosión y ninguno a CAV-CORR.

- Existe una escasez de estudios comparativos entre agua de mar natural, en donde se prioriza la actividad microbiológica y ASW que, aunque contiene también carbonatos y sulfatos, otorga un mayor control de la química del medio, dificultando la estandarización de resultados y la extrapolación a condiciones reales de servicio.
- El acabado superficial influye de forma crítica en la resistencia a la degradación. Su ausencia de normalización en los estudios revisados impide la comparación de resultados entre autores, por lo que se recomienda su estandarización conforme a aplicaciones industriales.

6.1.2 Conclusiones parciales Metodología Experimental

La metodología propuesta aborda vacíos identificados en la literatura mediante el diseño de ensayos modelo que replican de forma más precisa las condiciones reales de servicio. Las variables integradas han sido la selección de electrolitos minuciosamente justificado, la caracterización microestructural, el acabado superficial, la orientación de las probetas, los tiempos de exposición y los intervalos y técnicas que ayuden a un correcto análisis de resultados, permitiendo obtener las siguientes conclusiones:

- La preparación superficial metalográfica mediante pulido con pasta de diamante hasta 0.25 µm, permitió el revelado de la microestructura de los materiales (excepto en el Cu), sin la aplicación de reactivos químicos.
- Aunque es físicamente imposible replicar con exactitud las condiciones reales de cavitación en servicio, los ensayos deben diseñarse para asemejarse lo más posible a dichas condiciones. Cualquier cambio en la variable experimental, interfiere en el resultado.
- Las mediciones gravimétricas presentan limitaciones técnicas debido a la alta sensibilidad de las balanzas, y la dificultad para diferenciar entre pérdida de material por la acción mecánica de la limpieza o, por el efecto de la corrosión.

Surge la necesidad de métodos como el análisis superficial avanzado o la caracterización *in-situ*.

- La unificación de los procedimientos experimentales en ocasiones limita la posibilidad de evaluar otras posibles respuestas del material en el medio de trabajo. Por ejemplo, el estudio de los puntos de nucleación requiere de menos tiempo en el MAB respecto al NAB.

6.1.3 Conclusiones parciales ensayo cavitación-corrosión sin control de potencial (Eoc)

Del análisis exhaustivo de los resultados obtenidos, se derivan las siguientes conclusiones sobre el comportamiento de las aleaciones frente a cavitación-corrosión, bajo condiciones de potencial de circuito abierto (Eoc), en los distintos medios evaluados.

- Se establece un orden general de resistencia a cavitación-corrosión (de mejor a peor) en BS y ASW en función de %Z.A de la forma: NAB > CuAlFer > L1 > CuNiFer > CuAl > Cu > L2 > MAB
- El comportamiento de los materiales varía notablemente con el electrolito seleccionado para los ensayos. En BS y ASW predomina el daño mecánico, mientras que, en ABW, se observa un mayor efecto sinérgico cavitación-corrosión, con cambios de coloración más evidentes, mayor formación de grietas, abrasión, desgaste y aparición de picaduras profundas. En BS, el daño ha sido más severo que en ASW, atribuido a la presencia de sólidos en suspensión, que actúan como puntos de nucleación de burbujas y aumentan la erosión superficial.
- Los tiempos de 90 minutos de ensayo, permiten localizar las regiones de la microestructura más susceptibles al ataque mecánico de la cavitación y caracterizar su tipología. A medida que aumenta el tiempo de exposición, la evolución del daño (lineal o exponencial), varía según el material y, una vez la superficie se homogeniza, el análisis visual pierde representatividad.
- Las aleaciones multifásicas CuAl, CuAlFer, NAB y MAB presentan una microestructura que combina fases duras intermetálicas (fases κ), fases β y una matriz blanda y dúctil (fase α). Los compuestos intermetálicos, si bien incrementan la dureza general, también introducen zonas de alta

vulnerabilidad a la cavitación-corrosión, así como la presencia de interfas es inestables por ajustes espaciales, α/κ y α/β . En el MAB, debido al mayor tamaño y complejidad morfológica de las fases κ , la erosión es más significativa y se genera más cavitación *pit*, con la eliminación significativa de material en superficie.

- La fase α disipa plásticamente el daño en etapas iniciales, pero no detiene la progresión bajo impactos repetidos y en sinergia de medios agresivos, especialmente el ABW. Aquí presenta más susceptibilidad a la cavitación superficial, cavitación-erosión y deformación plástica. La fase β , es especialmente vulnerable a la abrasión, debido a la combinación del efecto mecánico de la cavitación y su elevada propensión a la corrosión selectiva.
- La resistencia a cavitación-corrosión está condicionada por la microestructura, en particular por la cantidad, tamaño, morfología y distribución de las fases κ . En las interfas α/κ se ha concentrado la cavitación *pit* y la formación de grietas, asociadas a la discontinuidad entre fases y la diferente dureza entre las mismas impidiendo la dissipación homogénea del impacto.
- La formación de capas protectoras estables parecen ser también un factor determinante en el comportamiento de los materiales frente a cavitación-corrosión. Éstas son dependientes de la interacción con el electrolito, la presencia de sólidos en suspensión y el tiempo de exposición al daño.
- El contenido de Pb en el latón ha afectado negativamente la respuesta del material frente a la cavitación-corrosión en BS y ASW. Las partículas de Pb actúan como catalizadores del daño, favoreciendo la formación de cavitación *pit* y la propagación de grietas. En ABW, además, la fase β ha sido eliminada de forma selectiva, descincificación, generando hendiduras profundas como resultado del sinergismo entre el daño mecánico y la acción corrosiva del medio.

6.1.4 Conclusiones parciales ensayo corrosión por gravimetría

- La pérdida de masa de los materiales estudiados, así como su morfología del daño dependen íntimamente de la interacción entre; la composición química del electrolito, la microestructura del material y las condiciones del ensayo (cara aeróbica o anaeróbica). El medio ABW se confirma como el más

agresivo, mientras que el ASW ofreció las menores pérdidas de masa para todos los materiales.

- En el CuNiFer, la pérdida de masa fue la más elevada del estudio en ABW ($\sim 95 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$) y se mantuvo como la peor respuesta tanto en BS ($\sim 16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$) como SN ($\sim 13 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$). Se produjo la rotura localizada de la capa protectora, con la formación de cráteres en los bordes de grano y óxidos quebradizos.
- El Cu presentó una elevada sensibilidad al medio, con pérdidas máximas en ABW ($\sim 40 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$) y valores intermedios en BS ($\sim 4,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$) y ASW ($\sim 9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$). En medios sólo clorurados, se mostró susceptible a la corrosión por picadura.
- En NAB, la pérdida de masa fue baja en todos los medios ($< 2,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$), excepto en ABW ($\sim 30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$), observándose una capa de productos de corrosión estratificada, muy poco adherente. Se observó tanto, una corrosión selectiva de la fase β (desaluminización) como, en la fase α en interfase con las fases K_I, K_{II} y K_{III}. En BS y SN, además de la corrosión selectiva, se formaron productos de corrosión más adherentes.
- El MAB mostró un comportamiento similar al NAB en ABW ($\sim 30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$), pero fue más vulnerable en SN ($\sim 12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$) y ASW ($\sim 3,8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$), con ataque selectivo severo de la fase β , y corrosión de fases κ . En ABW, la morfología evidenció corrosión intergranular asociada a la pérdida de continuidad en límites de fase α/β .
- L1 y L2 mostraron la mayor resistencia a la corrosión en todos los medios, registrando pérdidas bajas incluso en ABW ($\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$). En SN y ASW, L1 presentó descincificación moderada, mientras que L2 mostró corrosión ligera en la fase α , y mayor susceptibilidad de la fase β , a la formación localizada de óxidos de Zn en su superficie. La mayor proporción de fase α en la microestructura del L2, podría contribuir a su mejor comportamiento frente a L1.
- El ranking final de resistencia a la corrosión de los materiales, estimado por pérdida de masa y electrolito, se establece así de la forma:

ABW: L1 ≈ L2 > NAB ≈ MAB > Cu > CuNiFer

ASW: L1 > L2 > MAB > Cu ≈ CuNiFer > NAB

BS: L2 > L1 > MAB > Cu > NAB > CuNiFer

SN: L2 > L1 > Cu > MAB > NAB > CuNiFer

6.1.5 Conclusiones parciales de los ensayos de corrosión PD

- El comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones evaluadas mostró, una marcada dependencia de la interacción entre el material y el medio, con respuestas diferenciadas entre ASW y ABW.
- El CuNiFer y NAB, fueron los materiales con mayor estabilidad y mejor transición pasivo-activa, lo que evidencia un comportamiento más favorable frente corrosión en medios marinos, con y sin estancamiento del electrolito.
- El Cu presentó una respuesta similar al CuNiFer, pero con una menor capacidad de recuperación de la capa protectora e inicio de la corrosión a potenciales más negativos en ASW; a partir de +150 mV_{Ag/AgCl} en ABW, su comportamiento a corrosión fue más progresivo y controlado.
- En particular, el NAB en ASW presentó una capa protectora continua, amplia histéresis y buena capacidad de recuperación de la capa protectora, mientras que en ABW, aunque, mantuvo su estabilidad, experimentó menor capacidad de recuperación de la capa protectora.
- El MAB fue el material más propenso a la corrosión e inestable, con un potencial crítico muy negativo en ASW y fuertes oscilaciones de corriente asociadas a la formación de picaduras metaestables. En ABW mejoró ligeramente, pero persistió la inestabilidad y ausencia de histéresis. L1 mostró una respuesta muy desigual; en ASW registró la peor estabilidad de la capa protectora, mientras que en ABW mejoró notablemente, con una pendiente anódica más estable y una película protectora más cohesionada.
- En ABW, aunque las densidades de corriente medidas fueron menores que en ASW, la limitada definición del ciclo de histéresis y la persistencia de corrientes residuales, sugieren un “efecto memoria”, asociado a la presencia de productos de corrosión porosos que permiten el acceso del electrolito al substrato.
- El análisis comparativo de las curvas PD, permitió identificar potenciales de trabajo y zonas críticas de inestabilidad de la capa protectora, lo que justifica la necesidad de ensayos de corrosión PS para evaluar la capacidad real de mantener una película protectora, bajo condiciones de polarización constante.

6.1.6 Conclusiones parciales del ensayo corrosión PS y profundidad de daño

- En todos los materiales, la profundidad de daño aumenta con el potencial aplicado, aunque la magnitud y la pendiente de crecimiento dependen del medio, la microestructura y el tipo de ataque.
- Según la profundidad máxima registrada (excluyendo Cu y CuNiFer), el orden de menor a mayor susceptibilidad de daño en ASW fue: NAB < MAB < L1 repitiéndose en ABW, con diferencias absolutas menores.
- El NAB en ASW, mostró el incremento más brusco de profundidad de daño, asociado a un ataque vertical, debido a la corrosión selectiva de la fase β (desaluminización). En ABW, el daño del NAB fue menor y de propagación horizontal (estratificado), experimentando la corrosión selectiva tanto de la fase β , como de la matriz α circundante, junto con las fases K_I , K_{II} y K_{III} , quedando estas libres y expuestas.
- El MAB en ASW, presentó valores de profundidad de daño más altos, debido a la corrosión por resquicios y la eliminación completa de fases β y K . En ABW, los valores alcanzados fueron inferiores en condiciones estáticas, pero el daño se duplicó bajo turbulencia, pese a que la densidad de corriente se mantuvo prácticamente constante. Esta respuesta se asocia a la fragmentación mecánica de la película protectora, y a una mayor proporción local de fases K .
- En ASW L1 alcanzó la máxima profundidad de daño consecuencia de la eliminación casi total de la fase β (descincificación). En ABW con turbulencia, la progresión fue más gradual con la preservación parcial de la fase β .
- La resistencia a corrosión de cada aleación según los valores de Ecrit e i (A/cm^2), siguió el orden:

ASW: CuNiFer \approx Cu > NAB > MAB > L1;

ABW: Cu > CuNiFer > NAB > L1 > MAB.

En este caso, el NAB mostró una respuesta peor en ABW, en comparación con ASW, mientras que, en el MAB, se invirtió el comportamiento: la densidad de corriente se mantuvo estable en ASW, pero aumentó progresivamente en ABW. Esta discrepancia confirma que un menor valor numérico de ese parámetro no siempre implica menor penetración del ataque, y que la respuesta depende de

la microestructura, y de la interacción de cada fase con el medio; éste, condiciona la estabilidad mecánica y química de la película superficial.

En ASW, al superar Ecrit, el proceso fue gobernado por un control de depolarización. En ABW, en cambio, la densidad de corriente se mantuvo constante, pero se observaron grandes profundidades de ataque.

6.1.7 Conclusiones parciales análisis de productos de corrosión DRX, XRF y EDS

- El estudio combinado de DRX–Rietveld, XRF y SEM–EDS, en ABW, permitió establecer un patrón diferenciado entre el NAB y el MAB, tanto en la composición y distribución de los productos de corrosión, como en su capacidad protectora.
- En el NAB, la capa superficial de productos de corrosión está dominada por $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y Cu_2O , con elevada retención de cloruros y práctica ausencia de sulfuros en la interfase metal-electrolito, precipitando en el sedimento como CuS. La morfología estratificada del daño, y la formación de una capa gruesa, aunque porosa, con exposición de precipitados K_I, K_{II} y K_{III}, proporcionan una barrera parcial frente al electrolito.
- En el MAB, la película superficial estuvo compuesta principalmente por Cu_2O y ZnO, con fases intermetálicas ricas en Cu. El bajo contenido de cloruros se asoció a un recubrimiento discontinuo y poco protector. El ataque progresó verticalmente, con eliminación de las fases β y κ , acumulación localizada de sulfuros en cavidades y grietas, y una película poco adherente y propensa a la corrosión localizada.
- De forma comparativa, entre el NAB y MAB, se apreció una diferencia en la estequeometría y concentración de cloruros y sulfuros, tanto en las capas superficiales, como en los sedimentos analizados.
- La caracterización DRX–Rietveld, XRF y SEM–EDS respalda las hipótesis planteadas sobre retención/migración de especies y configuración de la película (superficie vs. sedimento), explicando porqué la correlación entre parámetros electroquímicos (potencial/densidad) y la profundidad real del daño difiere entre ASW y ABW.

6.1.8 Conclusiones parciales de la comparativa entre ensayos de corrosión PD y PS

- En general, los ensayos PS mostraron densidades de corriente menores, y un retraso de Ecrit, por la formación de capas más estables bajo un potencial constante, mientras que, en PD, el barrido progresivo impide su estabilización. Las diferencias entre ASW y ABW son significativas, con mayor variabilidad y sensibilidad a la polarización en ABW, especialmente en PS.
- En MAB, las diferencias entre los resultados de los ensayos PD y PS fueron las más acusadas; en ambos electrolitos, el estado de inmunidad se prolongó en PS, hasta 250 mV, desarrollando una película más protectora y estable. Este contraste subraya la utilidad del ensayo PS, para caracterizar su comportamiento real en condiciones estacionarias.
- En el NAB, y en ABW, las corrientes registradas en PS se mantuvieron prácticamente nulas en rangos de potencial en los que, en PD, ya se detectaba un incremento significativo de la actividad anódica. En Cu y CuNiFer, las diferencias fueron mínimas, conservando tendencias similares entre ambos métodos.

6.1.9 Conclusiones parciales del empleo conjunto de los diferentes ensayos de corrosión

- El empleo conjunto de técnicas gravimétricas, electroquímicas (PD y PS), así como la determinación del perfil de daño y caracterización de productos de corrosión, ha permitido obtener una visión más completa del comportamiento de los materiales frente a ambientes marinos. Cada método aporta información parcial: la gravimetría refleja la pérdida de masa global de material; los ensayos electroquímicos, la estabilidad de la película protectora bajo polarización; la perfilometría, la penetración real del ataque, y la caracterización superficial, la naturaleza y cohesión de los productos de corrosión. Su integración ofrece una lectura más precisa de los mecanismos dominantes y de la influencia de la microestructura, y del medio.
- Sin embargo, esta combinación también pone en evidencia controversias entre resultados, que solo se aclaran mediante un análisis cruzado. En el caso particular del **CuNiFer**, los ensayos electroquímicos mostraron una respuesta

estable y una aparente buena resistencia a la corrosión; no obstante, la gravimetría reveló unas cinéticas de corrosión elevadas. Esta discrepancia avala, aún más, el estudio del comportamiento frente a corrosión de sistemas metálicos capaces de desarrollar productos de corrosión muy diversos, atendiendo a las químicas particulares. Así, se propone el empleo de técnicas electroquímicas frente a las gravimétricas, por su mejor reproducibilidad.

- No obstante, la aplicación combinada de diferentes técnicas no es solo recomendable, sino esencial para obtener conclusiones más sólidas y extrapolables, permitiendo validar los resultados, detectar inconsistencias y establecer criterios más fiables de evaluación.

6.1.10 Conclusiones parciales de la influencia del S en el electrolito sobre el NAB

- El incremento de la velocidad de barrido modifica, de forma significativa la respuesta electroquímica del NAB, desplazando el potencial crítico (E_{crit}), hacia valores más negativos. Al mismo tiempo, genera curvas anódicas con intensidades de corriente más elevadas, lo que indica una menor estabilidad de la película pasiva.
- Los ensayos de corrosión PS y PD confirman que la presencia de azufre ejerce, en general, un efecto inhibidor en la corrosión del NAB, ya que, en todas las concentraciones y formas químicas evaluadas, se registraron densidades de corriente inferiores a las medidas en ABW_{No_Tio}. No obstante, la magnitud de este efecto depende de la fuente de azufre (tioacetamida o Na₂S); en particular, el Na₂S induce corrientes de corrosión más elevadas, con una corrosión más selectiva de las fases α y β. En términos generales, ABW con tioacetamida, se comporta como el medio menos agresivo y ABW_{No_Tio} como el más perjudicial.

6.1.11 Conclusiones parciales de los ensayos cavitación-corrosión bajo control de potencial (PS)

- La resistencia frente a cavitación–corrosión está condicionada por la morfología y distribución de fases. Una distribución de fases no homogénea y discontinua propicia una distribución de daño dependiente de la

microestructura ensayada, donde los límites de fase son puntos propensos al daño mecánico por la cavitación.

- Uno de los hallazgos más relevantes es el papel determinante de la morfología y de la distribución de las fases intermetálicas κ (κ_I , κ_{II} , κ_{III} y κ_{IV}). La geometría globular (κ_I , κ_{II} y κ_{IV}), en el NAB, crea discontinuidades abruptas en la superficie, que actúan como concentradores de tensión y zonas preferentes para el inicio de daño por colapso de burbujas. Esto se agrava si son de mayor tamaño y con geometrías más complejas, como sucede en las fases κ del MAB.
- En cambio, las fases κ_{III} del NAB (alargadas, finas y conformando un “mallado” superficial), dependen, en mayor medida, del ángulo de ataque de la burbuja, pudiendo distribuir o disipar mejor el impacto mecánico; funcionando como refuerzos estructurales que retrasan la propagación de grietas, y favorecen la regeneración de capas protectoras.
- Este comportamiento es coherente con su mayor dureza local frente a la matriz α , que limita la fluencia plástica en el borde α/κ_{III} y reduce la apertura interfacial durante el impacto; con papel protagonista de las fases κ , en NAB (frente al MAB), que canalizan una mejor propagación de las grietas.
- Los resultados revelan una marcada dependencia respecto al potencial aplicado y al medio empleado en cada ensayo. En ASW, la mayoría de las aleaciones base cobre mantienen capas pasivas resistentes al ataque mecánico a potenciales catódicos (-300 y -400 mV_{Ag/AgCl}); al desplazar el potencial hacia valores positivos, aparecen oscilaciones intensas y picos de densidad de corriente, indicativos de roturas cíclicas de la película.
- En ABW, la cavitación elimina las capas porosas y frágiles de productos de corrosión, provocando una degradación progresiva, incluso en potenciales que, en condiciones estáticas (PS), parecían ofrecer protección [259]; ello se hace más patente en MAB y L1, en ASW. En ABW, la densidad aumenta ciclo a ciclo; además, el acortamiento de los períodos sin cavitación provoca un efecto acumulativo de daño mecánico.
- En términos generales, y particularizando para sistemas multifásicos, en la sinergia CORR+CAV predomina el daño mecánico en ASW, y la variable

electroquímica en ABW. Los sistemas monofásicos (Cu y CuNiFer) presentan una respuesta más estable y continua con el tiempo de exposición.

- L1 ofrece mejor comportamiento en ASW, de forma llamativamente contraria a los ensayos de corrosión aislados, mientras que, en ABW, la fase β se descincifica con gran facilidad, comprometiendo la integridad superficial del material.
- Se confirma que la acción sinérgica entre la cavitación y corrosión depende de la microestructura, y es decisiva en la evolución del daño. El colapso de burbujas, y la presencia de agentes agresivos, como el azufre en ABW, producen efectos acumulativos que no pueden preverse únicamente a partir de datos obtenidos en los ensayos PS, subrayando la importancia de ensayos con diferentes protocolos de trabajo, para evaluar la respuesta del material en condiciones próximas a las de servicio.
- La sobreprotección catódica ($-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) no asegura una reducción del daño superficial asociado a la cavitación. Tanto en NAB como en MAB, y en ambos electrolitos, se observaron patrones de abrasión y microgrietas, especialmente pronunciadas en el MAB. En protección catódica (PC) se aísla, predominantemente, la acción de la cavitación (DW). Esto demuestra que el daño por corrosión puede controlarse, pero el daño mecánico es un mecanismo persistente que afecta a todos los materiales estudiados.
- La orientación vertical de las probetas atenúa, parcialmente, el daño mecánico, como se evidencia al comparar los ensayos en ASW y DW a Eoc. La interacción entre orientación, potencial aplicado, electrolito y tiempo de exposición define la respuesta tribo-electroquímica global del material.
- La comparación entre DW, ASW y ABW permite discriminar con claridad, la contribución mecánica y electroquímica al sinergismo. Este contraste valida el uso de diferentes electrolitos como herramienta fundamental para interpretar, con mayor realismo, la susceptibilidad de las aleaciones en condiciones de servicio.

6.2 Conclusiones globales de la Tesis Doctoral

1. El conjunto de los ensayos demuestra que no es posible establecer, de forma absoluta, qué variable (mecánica o electroquímica), domina en el

sinergismo cavitación–corrosión. La respuesta depende de múltiples factores: electrolito, potencial aplicado, microestructura y la composición química de la aleación, así como las condiciones específicas del ensayo. La cavitación–corrosión es un proceso altamente sinérgico; la interacción entre ambos fenómenos provoca una degradación mucho más severa que de forma aislada.

2. En todos los ensayos, la microestructura del material gobierna la respuesta de los sistemas metálicos estudiados, independientemente del número de fases que contenga, y del electrolito empleado. No obstante, este efecto es mucho más patente en el NAB y MAB (más de tres fases).

3. Los límites α/β y α/κ de la microestructura actúan como zonas preferenciales de inicio y avance de grietas, mientras que la morfología y el tamaño de las fases κ condicionan la gravedad del ataque. En MAB, las fases κ_I y κ_{II} de gran tamaño, y forma de roseta, favorecen la iniciación del daño, y la fase β experimenta corrosión selectiva por desaluminización. En NAB, la presencia de fases κ_{III} laminares, confiere un “efecto malla” que redistribuye la energía del colapso de burbujas y retrasa la rotura interfacial.

4. En ASW se forman películas transitorias, basadas en óxidos y oxicloruros de cobre, con cierta capacidad de recuperación después de los ciclos de cavitación, que atenúan parcialmente el impacto mecánico; en ABW, las películas de productos de corrosión, ricas en azufre, son frágiles y porosas, y la cavitación las elimina fácilmente.

5. La disolución con Na_2S resulta más agresiva que la que contiene tioacetamida (CH_3CSNH_2), comportándose este compuesto como un inhibidor de la corrosión.

6. En el fenómeno de CAV+CORR, el potencial aplicado gobierna la variable mecánica del proceso sinérgico, en los tiempos estudiados en esta Tesis Doctoral. No obstante, el efecto del potencial no es tan acusado en ASW como en ABW.

7. Desde el punto de vista electroquímico, los ensayos potenciodinámicos (PD) permiten identificar umbrales de inicio de corrosión y la susceptibilidad general, pero no disponen de tiempo suficiente para consolidar una película estable; por ello, la evaluación rigurosa del efecto del potencial requiere ensayos potenciostáticos (PS).

8. El efecto del electrolito se hace especialmente patente en los ensayos PS, con y sin cavitación, ya que en ABW se muestra mucho más agresivo en CAV+CORR. Este hecho se justifica por la poca adherencia mecánica de los productos de corrosión.

9. La interpretación fiable, y transferible a servicio, exige integrar la respuesta electroquímica (PD, PS) con la caracterización microestructural y química realizada en esta Tesis Doctoral.

6.3 Cumplimiento de objetivos

La presente investigación ha permitido dar respuesta a las cuestiones planteadas en el apartado “1.3 Objetivos y metodología de trabajo” realizada en esta Tesis Doctoral:

1. ¿Cuál es el mecanismo particular de cavitación en diferentes aleaciones

base cobre? Se ha demostrado que la cavitación se inicia en discontinuidades microestructurales: la fase α sufre deformación plástica y erosión, la fase β experimenta corrosión preferencial y selectiva, y los límites de fase entre α/β , α/κ , y las fases κ , en los broncees y, las inclusiones de Pb, en latones, actúan como focos críticos y preferenciales de nucleación de las burbujas.

2. ¿Cómo influye la geometría y la posición del material en la manifestación del daño por cavitación? La orientación de las probetas condiciona la distribución del daño y el ángulo de impacto de las burbujas; asimismo, la morfología de las fases κ es decisiva en función del ángulo de impacto: las fases globulares concentran tensiones, mientras que las fases κ_{III} alargadas pueden disipar parcialmente el impacto y retrasar la propagación de grietas. En las fases α , en posición vertical se produce frecuentemente la cavitación superficial, mientras que, en posición horizontal, es propensa a la cavitación profunda y la erosión superficial.

3. ¿Cómo influye el acabado superficial del material en el comportamiento frente a la cavitación? La rugosidad inicial y el grado de pulido influyen notablemente en la reproducibilidad y en el inicio del daño, confirmando la necesidad de estandarizar protocolos de preparación superficial.

4. **¿El medio de trabajo o el electrolito puede acentuar el daño corrosivo del material?** Sí, de forma decisiva: en ASW predominan los mecanismos mecánicos, mientras que en ABW la tioacetamida, inhibidora en estático, se convierte bajo cavitación en un factor desestabilizador que acelera la degradación.
5. **¿Cuál variable condiciona más el comportamiento de las aleaciones frente a la corrosión?** El medio de exposición y el potencial aplicado son las variables más determinantes, al definir la estabilidad y adherencia de las capas superficiales.
6. **¿Existe un patrón de ataque por cavitación y cavitación-corrosión en todos los materiales?** Sí: el daño se inicia en discontinuidades microestructurales y progresiona hacia la pérdida de fases menos nobles, siendo la fase α la que finalmente se conserva como soporte estructural en medios muy agresivos a priori, como el ABW.
7. **¿Se da realmente una sinergia entre corrosión y cavitación? ¿Cómo se justifica?** Sí, demostrada experimentalmente: bajo cavitación, la relación corriente–potencial pasa de lineal a exponencial, confirmando que el colapso mecánico destruye las capas protectoras y multiplica el efecto electroquímico.
8. **¿Qué variable condiciona más el comportamiento de las aleaciones de forma sinérgica?** La combinación de potencial aplicado y tipo de medio controla la magnitud del sinergismo; en ABW y bajo potenciales positivos, la aceleración del deterioro es máxima.
9. **¿Qué impacto tienen la composición química y la microestructura de los materiales en estos comportamientos?** Se ha comprobado que la composición y la morfología de fases κ definen la resistencia: las globulares actúan como puntos de inicio de daño, las κ_{III} alargadas ofrecen cierta capacidad de disipación y, la matriz α, permanece parcialmente más estable durante más tiempo siendo la menos propensa a la corrosión selectiva. En este contexto, el CuNiFer, presenta la mejor respuesta en corrosión (PS y PD) y en CAV-CORR, mientras que los latones, debido al proceso de descincificación, junto con, la presencia de Pb, son muy dependientes del medio y del potencial aplicado, pero, en ASW, son los que más daño han experimentado a lo largo del desarrollo de esta Tesis Doctoral.

6.4 Líneas de investigación futuras

Una de las líneas principales a desarrollar en trabajos futuros es el estudio en profundidad de la influencia de la sobreprotección catódica en sistemas metálicos base cobre. Debido a limitaciones de tiempo, no fue posible realizar el análisis sistemático de los cortes transversales bajo estas condiciones, por lo que constituye un punto de partida claro para ampliar el estudio.

Se propone la prolongación de los tiempos de estudio, y una mayor combinación en los ciclos de cavitación, para determinar, con mayor exactitud, qué parámetro es más relevante en el sinergismo cavitación–corrosión, en función del electrolito.

Asimismo, resulta fundamental profundizar en el análisis físico-mecánico del comportamiento frente a cavitación–corrosión de cada una de las fases constituyentes de las aleaciones. Esto incluye el estudio sistemático de su geometría, distribución y respuesta local al daño, lo cual podría evaluarse bajo condiciones controladas mediante tratamientos térmicos específicos que modifiquen intencionalmente la microestructura, así como estudios destinados a determinar la adherencia de fases intermetálicas al sustrato.

Otro aspecto clave es el estudio morfológico de las fases κ, evaluando su propensión a la iniciación del daño según su forma, tamaño y distribución, así como su papel en la propagación de grietas y en el colapso interfacial bajo cavitación.

Finalmente, se propone una línea de investigación centrada en la formación y evolución de las capas de productos de corrosión, abordando su composición química, resistencia mecánica, estabilidad, adhesión y posible estratificación. Un estudio detallado debería considerar si estas capas presentan una composición y un comportamiento uniformes a lo largo de toda la superficie o si, por el contrario, varían significativamente según la fase o microzona donde se desarrollan. Esto permitiría responder interrogantes como:

- ¿La película protectora presenta diferencias locales según la fase subyacente?

- ¿Contribuye, en condiciones de cavitación, a acelerar los gradientes de composición química, con el consecuente incremento de las cinéticas de corrosión?

CAPTÍULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Basumatary, J., Nie, M. & Wood, R.J.K. (2015) 'The synergistic effects of cavitation erosion–corrosion in ship propeller materials', Wear, 320, pp. 258–268. <http://dx.doi.org/10.1007/s40735-015-0012-1>
- [2] Carlton, J.S. (2007) 'Marine propellers and propulsion', 2nd edn., Bay Propeller, pp. 382–393. <https://maritimeexpert.wordpress.com/wp-content/uploads/2018/03/marine-propellers-and-propulsion-carlton.pdf>
- [3] Kwok, C.T., Cheng, F.T. & Man, H.C. (2000) 'Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3.5% NaCl solution', Materials Science and Engineering: A, 290(1–2), pp. 145–154. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00899-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00899-6)
- [4] Laguna-Camacho, J.R., Lewis, R., Vite-Torres, M. & Méndez-Méndez, J.V. (2013) 'A study of cavitation erosion on engineering materials', Wear, 301, pp. 467–476. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.026>
- [5] Arora, M., Ohl, C.D. & Lohse, D. (2007) 'Effect of nuclei concentration on cavitation cluster dynamics', The Journal of the Acoustical Society of America, 121(6), 3432–3436. <https://doi.org/10.1121/1.2722045>
- [6] Martínez, I. (2020) 'Estudio comparativo de dos aleaciones NAB sometidas a tratamientos térmicos', Trabajo Fin de Máster, Universidad de Pamplona, Pamplona. <https://academica-e.unavarra.es/handle/2454/38669>
- [7] Zhang, B.B., Wang, J.Z. & Yan, F. (2018) 'Load-dependent tribocorrosion behaviour of nickel–aluminium bronze in artificial seawater', Corrosion Science, 131, pp. 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.028>
- [8] Wood, R.J.K. (2006) 'Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials', Wear, 261(9), pp. 1012–1023. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.033>
- [9] Biezma, M.V. & San Cristóbal, J.R. (2004) 'Análisis económico de la corrosión', Ingeniería Química, 36(418), pp. 93–96. <https://www.researchgate.net/publication/288478384>
- [10] Wharton, J.A., et. al. (2005) 'The corrosion of nickel–aluminium bronze in seawater', Corrosion Science, 47(12), pp. 3336–3367. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.053>
- [11] Tanaka, D.K., Wolynec, S. & Fairfield, F.B. (1982) 'Corrosion protection of copper and copper alloys', in ASM Handbook, Vol. 13: Corrosion, ASM International, pp. 740–748.
- [12] Yang, L. & Wei, Y. (2023) 'Corrosion evolution of nickel aluminum bronze in clean and sulfide-polluted solutions', Coatings, 13, p. 846. <https://doi.org/10.3390/coatings13050846>
- [13] Qin, Z., Li, X., et al. (2022) 'Effect of compressive stress on cavitation erosion–corrosion behavior of nickel–aluminum bronze alloy', Ultrasonics Sonochemistry, 89, 106143. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106143>
- [14] Berlanga-Labari, C., Claver, A., Biezma-Moraleda, M.V. & Palacio, J.F. (2023) 'Study of effect of nickel content on tribocorrosion behaviour of nickel–aluminium–bronzes', Lubricants, 11(2), 43. <https://doi.org/10.3390/lubricants11020043>
- [15] Linhardt, P., et. al. (2023) 'Influence of cavitation in seawater on the etching attack of manganese–aluminum–bronzes', Solid State Phenomena, 341, pp. 25–30. <http://dx.doi.org/10.4028/p-7nbo00>
- [16] Cobo, I., Biezma, M.V. & Linhardt, P. (2022) 'Corrosion evaluation of welded nickel–aluminum bronze and manganese–aluminum bronze in synthetic sea water', Materials and Corrosion, 73(11), pp. 1788–1799. <https://doi.org/10.1002/maco.202213328>

- [17] Liu, H., Deng, Z., Chen, J., Kang, C. & Li, B. (2021) 'Synergetic effect of corrosion and ultrasonic cavitation erosion on leaded brass', *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(4), pp. 3174–3184. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-021-06435-3>
- [18] Zhang, B., et. al. (2019) 'Assessing the tribocorrosion performance of nickel–aluminum bronze in different aqueous environments', *Tribology Transactions*, 62(2), pp. 314–323. <https://doi.org/10.1080/10402004.2018.1557775>
- [19] Jin, T., et. al. (2019) 'Surface characterization and corrosion behavior of 90/10 copper-nickel alloy in marine environment.' *Materials*, 12(11), 1869. <https://doi.org/10.3390/ma12111869>
- [20] Wood, R.J.K. & Hutton, S.P. (1990) 'The synergistic effect of erosion and corrosion: trends in published results.', *Wear*, 140(2), pp. 387–394. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(90\)90098-U](https://doi.org/10.1016/0043-1648(90)90098-U)
- [21] Al-Hashem, A. & Tarish, H. (2006) 'The effect of ultrasonically induced cavitation conditions on the behaviour of copper and nickel base alloys in seawater', Kuwait Institute for Scientific Research, Corrosion Nacexpo Report, C2006-06299, pp. 1–16 <https://doi.org/10.5006/C2006-06299>
- [22] Song, Q.N., et. al. (2022) 'Corrosion and cavitation erosion behaviors of the manganese–aluminum–bronze cladding layer prepared by MIG in 3.5% NaCl solution', *Materials Today Communications*, 31, 103566. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103566>
- [23] Yao, C., et. al. (2024) 'Microstructural transformation and corrosion–cavitation behavior of ultrasonic nanocrystal surface modified nickel aluminum bronze (NAB).', *Materials Today Communications*, 40, 109697. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109697>
- [24] Biezma Moraleda, M.V., Haubner, R. & Linhardt, P. (2022) 'Ataque por corrosión en aleaciones NAB y MAB expuestas a condiciones de cavitación', XVI Congreso Nacional de Materiales (CNMAT 2022), Ciudad Real, 28 June–1 July 2022, SOCIEMAT.
- [25] Zheng, Y., Luo, S. & Ke, W. (2008) 'Effect of passivity on electrochemical corrosion behavior of alloys during cavitation in aqueous solutions', *Wear*, 262(11–12), pp. 1308–1314. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.006>
- [26] Chen, Y., et. al. (2015) 'Corrosion behavior of aluminum bronze under thin electrolyte layers containing artificial seawater', *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (11), pp. 9056–9072. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11160-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11160-6)
- [27] Cobo, I. (2021) 'Evaluación de los efectos de corrosión en los broncees de aluminio y níquel, NAB, y los broncees de aluminio y manganeso, MAB, provocado por aguas naturales', Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, España. <http://hdl.handle.net/10902/24241>
- [28] Shifler, D.A. (2005) 'Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life', *Corrosion Science*, 47(10), pp. 2335–2352. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.027>
- [29] UNE-EN 1982:2018 'Cobre y aleaciones de cobre. Lingotes y piezas de fundición', AENOR.
- [30] Song, Q.N., et. al. (2019) 'Corrosion and cavitation erosion behaviours of cast nickel–aluminium bronze in 3.5% NaCl solution with different sulphide concentrations', *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 32(12), pp. 1470–1482. <https://doi.org/10.1007/s40195-019-00963-7>
- [31] Choi, J.K., Jayaprakash, A. & Chahine, G.L. (2012) 'Scaling of cavitation erosion progression with cavitation intensity and cavitation source', *Wear*, 278–279, pp. 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.01.008>
- [32] Karimi, A. & Martin, J.L. (1986) 'Cavitation erosion of materials', *International Metals Reviews*, 31(1), pp. 1–26. <https://doi.org/10.1179/imtr.1986.31.1.1>

- [33] Burstein, G.T. & Vines, S.P. (2001) 'Repetitive nucleation of corrosion pits on stainless steel and the effects of surface roughness', *Journal of the Electrochemical Society*, 148(12), pp. 504–516. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1416503>
- [34] Davis, J.R. (2001) 'Copper and Copper Alloys', ASM International, Materials Park, OH. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.aub.t61170457>
- [35] Welding Copper S.L. (2023) 'Datos técnicos y suministro de cobre electrolítico C10100', Reocín, Cantabria, España. (Comunicación personal/empresa colaboradora). <https://weldingcopper.es/empresa/>
- [36] Wärtsilä Ibérica S.A. (2023) 'Suministro de materiales CuAl y CuAlFer para ensayos tribocorrosivos', Maliaño, Cantabria, España. (Comunicación personal/empresa colaboradora). <https://www.wartsila.com/latinamer/es/sobre-nosotros/historia>
- [37] JC Navalips S.L. (2023) 'Provisión de bronce NAB y MAB fundidos según norma UNE-EN 1982:2017', Maliaño, Cantabria, España. (Comunicación personal/empresa colaboradora). <https://jcnavalips.com/es/>
- [38] ASTANDER – Astilleros de Santander S.A. (2023) 'Facilitación de probetas de CuNiFer C70600', Astillero, Cantabria, España. (Comunicación personal/empresa colaboradora). <https://www.astander.es/es/contactenos/>
- [39] Latones del Carrión S.A. (2023) 'Suministro de latones CB773S y CB771S según norma EN 12164:2016', Jaén, España. (Comunicación personal/empresa colaboradora). <https://www.latonesdelcarrion.es/>
- [40] Merino Galván, L. (2017) 'Estudio de fallos en tuberías vintage de la industria petroquímica y gasera', Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria, España, junio 2017. <http://hdl.handle.net/10902/12467>
- [41] Merino Galván, L. (2020) 'Estudio de fallos por corrosión en tuberías en el sector naval mediante mapa causal', Trabajo Fin de Máster, Universidad Politécnica de Cartagena, España, noviembre 2020.
- [42] Cobo, I., Biezma, M.V. & Sánchez, L. (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.
- [43] Cobo, I., Biezma, M.V. & Sánchez, L. (2017) 'Estudio microestructural de bronces de aluminio y níquel (NAB) y bronces de aluminio y manganeso (MAB): Efecto de dos reactivos químicos', Material-ES, 1, pp. 56–59.
- [44] Ocejo, I., Moraleda, M.V. & Linhardt, P. (2022) 'Corrosion behavior of heat-treated nickel–aluminum bronze and manganese–aluminum bronze in natural waters', *Metals*, 12(3), 380. <https://doi.org/10.3390/met12030380>
- [45] Moriarty, M., Wu, Y., Murray, T. & Hutchinson, C. (2021) 'The effect of phase fraction, size and shape on the dezincification of duplex brasses', *Corrosion Science*, 184, 109366. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109366>
- [46] Brennen, C.E. (2013) 'Cavitation and bubble dynamics', Cambridge University Press.
- [47] Kim, J.H. & Lee, M.H. (2010) 'A study on cavitation erosion and corrosion behavior of Al-, Zn-, Cu-, and Fe-based coatings prepared by arc spraying', *Journal of Thermal Spray Technology*, 19, pp. 1224–1230. <https://doi.org/10.1007/s11666-010-9521-0>
- [48] Kwok, C.T., Cheng, F.T. & Man, H.C. (2000) 'Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3.5% NaCl solution', *Materials Science and Engineering: A*, 290(1–2), pp. 145–154. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00899-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00899-6)
- [49] Osorio, F.A. (2016) 'Diseño de una hélice supercavitante', Trabajo Fin de Grado, Universidad de Barranquilla.

- [50] Noon, A.A. & Kim, M-H. (2021) 'Sediment and cavitation erosion in Francis turbines—review of latest experimental and numerical techniques.', *Energies*, 14(6), 1516. <https://doi.org/10.3390/en14061516>
- [51] Kear, G., Barker, B.D., & Walsh, F.C. (2004) 'Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media a critical review.', *Corrosion Science*, 46(1), pp. 109-135. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00257-3)
- [52] Basumatary, J. & Wood, R.J.K. (2017) 'Different methods of measuring synergy between cavitation erosion and corrosion for nickel aluminium bronze in 3.5% NaCl solution', *Tribology International*, 147, 104843. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.08.006>
- [53] Chen, J., et al. (2025) 'Microstructure evolution and improvement of cavitation erosion resistance of MnCu alloy treated with high current pulsed electron beam', *Surface and Coatings Technology*, Article 132276. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132276>
- [54] Scopus (2025) 'Sources'. Disponible en: <https://www.scopus.com/sources>. Visitada: 22/04/2025.
- [55] Liang, Z., Jiang, K., Zhang, T. & Dou, Z. (2019) 'Corrosion behavior of Cu–Sn bronze alloys in simulated archeological soil media', *Materials and Corrosion*, 71(4), pp. 619–627. <https://doi.org/10.1002/maco.201911338>
- [56] Zhang, L.M., et. al. (2019) 'Correlation of microstructure with cavitation erosion behaviour of a nickel-aluminum bronze in simulated seawater', *Tribology International*, 136, pp. 250-258. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.03.071>
- [57] Biezma, M.V. & Linhardt, P. (2022) 'Characterization of cavitation corrosion behavior of different copper systems in artificial seawater', IBERTRIB 2022, Setúbal, Portugal, pp. 96–98. <https://ibertrib2022.tecnico.ulisboa.pt/programme.html>
- [58] Sarver, E., Zhang, Y. & Edwards, M. (2010) 'Review of Brass Dezincification Corrosion in Potable Water Systems', *Corrosion Reviews*, 28(3–4), pp. 155–190. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2010.28.3-4.155>
- [59] Collini, L. (ed.) (2012). 'Copper alloys – early applications and current performance – enhancing processes', InTech. ISBN 978-953-51-0160-4. <http://dx.doi.org/10.5772/1912>
- [60] Böhm, J., et al. (2016) 'Microstructure of a Heat-Treated Nickel-Aluminum Bronze and Its Corrosion Behavior in Simulated Fresh and Sea Water', *Materials Performance and Characterization*, 5(5), pp. 689–700. <http://dx.doi.org/10.1520/MPC20160029>
- [61] Oka, Y. & Ohkubo, M. (1990) 'Mechanism of inhibitory effect on cavitation erosion-corrosion for iron in a 3% sodium chloride solution', *Corrosion*, 46(8), pp. 651–658. <https://content.amp.org/corrosion/article/46/8/687/5270>
- [62] Zhou, P. & Ogle, K. (2018) 'The corrosion of copper and copper alloys', *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Elsevier, 6, pp. 478–489. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13429-8>
- [63] Schweitzer, P.A. (2009) 'Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods', CRC Press. ISBN 9781420067705
- [64] Yedra, D. (2018) 'Estudio y diseño de una hélice para el yate Viudes 45', Trabajo Fin de Grado, Universitat Politècnica de Catalunya. <https://hdl.handle.net/2117/119369>
- [65] Peters, A., Lantermann, U. & Moctar, O. (2018) 'Numerical prediction of cavitation erosion on a ship propeller in model- and full-scale', *Wear*, 408–409, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.04.012>
- [66] Cenoz Echeverría, I. & Fernández-Carrasquilla, J. (2007) 'Influence of the composition and heat treatments in the mechanical properties of aluminium bronze alloys', *Revista Metalurgia*, 43(4), pp. 272–283. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2007.v43.i4.73>

- [67] Roberge, P.R. (2008) 'Corrosion Engineering: Principles and Practice', McGraw-Hill Professional. ISBN: 978-0071482431. DOI: 10.1036/0071482431
- [68] Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.W. & Buchheit, R.G. (2003) 'Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering', Marcel Dekker Inc. ISBN: 0-8247-9917-8 <https://doi.org/10.1201/9780203909133>
- [69] Marcus, P. (2002) 'Corrosion Mechanisms in Theory and Practice', 2nd ed. New York: CRC Press. ISBN 9780429221668 <https://doi.org/10.1201/9780203909188>
- [70] Chun, Y.G., Pyun, S.I. & Chang-Ha, K. (1994) 'Effect of aluminium content on the anodic behaviour of copper–aluminium alloys in 3.5 wt% NaCl solution', Materials Letters, 20(5–6), pp. 265–270. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(94\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0167-577X(94)90027-2)
- [71] Landolt, D. (2007) 'Corrosion and Surface Chemistry of Metals', 2nd ed., EPFL Press. ISBN: 9780849392862. <http://www.crcpress.com>
- [72] Tian, B.R. & Cheng, Y.F. (2008) 'Electrochemical corrosion behavior of X-65 steel in the simulated oil sand slurry. I: Effects of hydrodynamic condition', Corrosion Science, 50(3), pp. 773–779. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.008>
- [73] Trethewey, K.R., Sargeant, D.A., Marsh, D.J. & Tamimi, A.A. (1993) 'Applications of the scanning reference electrode technique to localized corrosion', Corrosion Science, 35(1–4), pp. 127–134. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90142-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90142-4)
- [74] Coull, J.D. & Hodson, H. (2011) 'Blade loading and its application in the mean-line design of low pressure turbines.', ASME 2011 Turbo Expo: Turbine Technical Conference and Exposition. Vancouver, Canada, 6–10 June 2011. Journal of Turbomachinery, 135(2). <https://doi.org/10.1115/GT2011-45238>
- [75] Woodford, D.A. (1972) 'Cavitation-erosion-induced phase transformations in alloys', Metallurgical Transactions, 3(5), pp. 1137–1145. <https://doi.org/10.1007/BF02642445>
- [76] MultiBriefs (2024) 'Corrosion Chemistry and Scopes: Electrochemistry in practice'. Disponible en: https://www.multibriefs.com/briefs/exclusive/corrosion_chemistry_and_scopes.html [Consultado el 22 Jul. 2025].
- [77] Cagnolino, G.A. (2021) 'Corrosion fundamentals and characterization techniques', en L. Yang (ed.), Techniques for Corrosion Monitoring, 2nd ed., Woodhead Publishing, pp. 7–42. ISBN: 9780128193569. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-103003-5.00002-3>
- [78] Bard, A.J. & Faulkner, L.R. (2001) 'Electrochemical methods: Fundamentals and applications', 2nd ed., John Wiley & Sons. ISBN 0-471-04372-9.
- [79] Fontana, M.G. (2005) 'Corrosion Engineering', 3rd ed., McGraw-Hill Education. ISBN: 9780070214637. <https://books.google.es/books?id=YILALB8g3c0C>
- [80] Frankel, G.S. (1998) 'Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors', Journal of the Electrochemical Society, 145(6), pp. 2186–2198. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1838615>
- [81] Schüssler, A. & Exner, H.E. (1993) 'The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater I. Protective layer formation and the passivation mechanism', Corrosion Science, 34(11), pp. 1793–1802. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90017-B](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90017-B)
- [82] Kim, Y-S., Kim, K-M., Lee, S. & Kim, J-G. (2017) 'Effect of Temperature and Flow Velocity on the Cathodic Protection of Ships and Underwater Electromagnetic Signatures', Korean Journal of Metals and Materials, 55(5), pp. 348–356. <https://doi.org/10.3365/KJMM.2017.55.5.348>.
- [83] Mekki, I.E.K., Kessar, A. & Mouaz, R. (2023) 'Design of a printed circuit board for real-time monitoring and control of pipeline's cathodic protection system via IoT and a cloud platform.' International Journal of Engineering, Transactions C: Aspects, 36(9), 1667–1676. <http://dx.doi.org/10.5829/IJE.2023.36.09C.11>

- [84] Lorenzi, S., Pastore, T., Bellezze, T. & Fratesi, R. (2016) 'Cathodic protection modelling of a propeller shaft', *Corrosion Science*, 108, pp. 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.035>
- [85] Franc, J-P. & Michel, J-M. (2005) 'Fundamentals of Cavitation', Springer. ISBN: 978-1402041744. <https://doi.org/10.1007/1-4020-2233-6>
- [86] Plesset, M.S. & Prosperetti, A. (1977) 'Bubble dynamics and cavitation', *Annual Review of Fluid Mechanics*, 9, pp. 145–185. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.09.010177.001045>
- [87] Brennen, C.E. (1995) 'Cavitation and Bubble Dynamics', Oxford University Press. <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781107338760>
- [88] Leighton, T.G. (1994) 'The Acoustic Bubble', Academic Press. ISBN: 9780124419209. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-441920-9.X5001-9>
- [89] Singhal, A.K., Athavale, M.M., Li, H. & Jiang, Y. (2002) 'Mathematical Basis and Validation of the Full Cavitation Model'. *Journal of Fluids Engineering*, 124(3), pp. 617–624. <http://dx.doi.org/10.1115/1.1486223>
- [90] Pham-Thanh, N., Tho, H.V. & Yum, Y.J. (2015). 'Evaluation of cavitation erosion of a propeller blade surface made of composite materials.', *Journal of Mechanical Science and Technology*, 29, 1629–1636. <https://doi.org/10.1007/s12206-015-0334-4>
- [91] Shams, E. & Apte, S. (2009) 'Large eddy simulation of cavitation inception in a high speed flow over an open cavity.' 7th International Symposium on Cavitation (CAV2009), Ann Arbor, Michigan, 16–22 August 2009, University of Michigan. <https://www.researchgate.net/publication/253396884>
- [92] Vilarroig, J. (2021) 'Diseño y análisis de un sistema de cavitación hidrodinámica mediante el uso de técnicas CFD para su utilización en sistemas de pretratamiento de fangos en las estaciones de aguas residuales', Tesis Doctoral, Universidad Jaume I, Castellón de la Plana. <http://hdl.handle.net/10803/672635>
- [93] Young, F.R. (1999) 'Cavitation', Imperial College Press, London, pp. 419. <https://doi.org/10.1142/p172>
- [94] Shi, H. (2020) 'Hydrodynamic cavitation phenomenon in multi-phase flows.', Doctoral thesis, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta. <https://doi.org/10.7939/r3-p35p-7c54>
- [95] Plesset, M.S. & Chapman, R.B. (1971) 'Collapse of an initially spherical vapor cavity in the neighborhood of a solid boundary', *Journal of Fluid Mechanics*, 47(2), pp. 283–290. <https://doi.org/10.1017/S0022112071001058>
- [96] Sauer, J. & Schnerr, G.H. (2000) 'Unsteady cavitating flow—a new cavitation model based on bubble dynamics', *Journal of Computational Physics*, 169(2), pp. 296–321. <https://www.researchgate.net/publication/295743779>
- [97] Carlton, J. (2018) 'Marine Propellers and Propulsion', 4th edn., Elsevier. ISBN: 978-0-08-100366-4. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-01177-X>
- [98] Blount, D. & Fox, D. (1978) 'Design considerations for propellers in a cavitating environment', *Marine Technology and SNAME News*, 15(2), pp. 144–156. <https://doi.org/10.5957/mt1.1978.15.2.144>
- [99] Antony, J. & Cahyono, S. (2022) 'Design of Experiments for Engineers and Scientists', 2nd ed. Oxford: Elsevier. ISBN 978-0-08099417-8.
- [100] Arndt, R.E.A. (2003) 'Cavitation in fluid machinery and hydraulic structures', *Annual Review of Fluid Mechanics*, 13, pp. 228–273. <https://www.researchgate.net/profile/Roger-Arndt/publication/234150877>

- [101] Dular, M. & Coutier-Delgosha, O. (2013). 'Numerical modelling of cavitation erosion'. International Journal for Numerical Methods in Fluids, 71(8), pp. 939-963. <https://doi.org/10.1002/fld.2003>
- [102] Caccese, V., Light, K. H. & Berube, K. A. (2006). 'Cavitation erosion resistance of various material systems'. Ships and Offshore Structures, 1(4), pp. 309–322. <http://dx.doi.org/10.1533/saos.2006.0136>
- [103] Hao, Y., et. al. (2022). 'Review of the hydraulic and structural design of high-speed centrifugal pumps.', Frontiers in Energy Research. 10:899093 <http://dx.doi.org/10.3389/fenrg.2022.899093>
- [104] Coutier-Delgosha, O., et. al. (2005). 'Numerical simulation of cavitating flow in 2D and 3D inducer geometries'. International Journal for Numerical Methods in Fluids, 48(2), pp. 135-167. <https://doi.org/10.1002/fld.820>
- [105] Brennen, C.E. (2011). 'Hydrodynamics of pumps'. Concepts ETI and Oxford University Press. ISBN 0-933283-07-5.
- [106] Avellan, F. (2004). 'Introduction to cavitation in hydraulic machinery'. Proceedings of the 6th International Conference on Hydraulic Machinery and Hydrodynamics, Timisoara, Romania, 21–22 October 2004. Scientific Bulletin of the Politehnica University of Timisoara, Transactions on Mechanics, Special Issue. <https://www.researchgate.net/publication/313526026>
- [107] Cui, Y., Guo, F., Ding, Q. & Cheng, B. (2025) 'Investigation of cavitation damage patterns in centrifugal pump blades under rotating flow fields', Journal of Pipeline Science and Engineering, In press, 100288. <https://doi.org/10.1016/j.jpse.2025.100288>
- [108] Dular, M., Požar, T., Zevnik, J. et al. (2019). 'High speed observation of damage created by a collapse of a single cavitation bubble'. Wear, 418-419, pp. 13-23. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.11.004>
- [109]. González, J., et. al. (2009). 'Modelado numérico de una máquina centrífuga trabajando como bomba y turbina'. Tecnología Y Ciencias Del Agua, 24(1), 33–39. Recuperado a partir de <https://revistatyca.org.mx/index.php/tyca/article/view/81>
- [110] UNE (2025). 'Catálogo de normas UNE'. Disponible en: <https://www.une.org>. Visitado: 10/03/2025.
- [111] Talbot, D.E.J. & Talbot, J.D. (2018). 'Corrosion science and technology'. 3rd edn. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781351259910>
- [112]. ASTM International (2022). 'Standard specification for aluminum-bronze sand castings (B148–22)'. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [113] Ochoa-Lara, M.T., Flores-Zúñiga, H. & Ríos-Jara, D. (2006) 'Study of γ_2 precipitation in Cu-Al-Be shape memory alloys.'. Journal of Materials Science, 41, pp. 5455–5461. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0295-1>
- [114] Mondolfo, L.F. (1976). 'Aluminum alloys: structure and properties'. Butterworths. ISBN 978-0-408-70932-3 <https://doi.org/10.1016/C2013-0-04239-9>
- [115] Chávez Amaya, E.E. & Ramírez Craz, L.E. (2016). 'Efecto del tiempo de temple y tiempo de revenido sobre la dureza, resistencia a la tensión y ductilidad en una aleación cuproaluminio cobre - 10% aluminio'. Tesis de Grado. Universidad Nacional de Trujillo, Perú. <https://hdl.handle.net/20.500.14414/3148>
- [116] Fang, Y., et al. (2022). 'Thermodynamic description of metastable fcc/liquid phase equilibria and solidification kinetics in Al–Cu alloys'. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 380, 20200327. <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0327>

- [117] Brady, G.S., Clauser, H.R. & Vaccari, J.A. (2002). 'Materials handbook'. 15th ed., McGraw-Hill, New York.
- [118] Recarte, V. et al. (2002). Influence of Al and Ni concentration on the Martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape-memory alloys'. Metallurgical and Materials Transactions A, 33, pp. 2581–2591. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0379-8>
- [119] Massalski, T.B. (1990). 'Binary alloy phase diagrams'. 2nd ed., ASM International. <https://doi.org/10.1002/adma.19910031215>
- [120] Sakamoto, H. & Shimizu, K. (1989) 'Effect of heat treatments on thermally formed martensite phases in monocrystalline Cu–Al–Ni shape memory alloy', ISIJ International, 29(5), pp. 395–404. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.29.395>
- [121] ASM International Handbook Committee (eds.) (1990) ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Materials Park, OH: ASM International. ISBN 978-0-87170-378-1. Disponible en: <https://www.asminternational.org/>
- [122] Tavares, S.S.M., et. al. (2021). 'Microstructure, mechanical properties, and brittle fracture of a cast nickel-aluminum-bronze (NAB) UNS C95800'. *Engineering Failure Analysis*, 128, 105606. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105606>
- [123] Totten, G.E. & Mackenzie, D.S. (2003). 'Handbook of aluminum: vol. 1 physical metallurgy and processes'. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203912591>
- [124] Hasan, F., Jahanafrooz, A., Lorimer, G.W. & Ridley, N. (1982). 'The morphology, crystallography and chemistry of phases in as cast nickel-aluminium bronze'. Metallurgical Transactions A, 13(5), pp. 1337-1345. <https://doi.org/10.1007/BF02642870>
- [125] Turchanin, M.A.. (2001). 'Thermodynamics of liquid alloys, and stable and metastable phase equilibria in the copper–iron system'. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 40(7), pp. 337–353. <https://doi.org/10.1023/A:1013825102788>
- [126] Callister, W.D. & Rethwisch, D.G. (2014). 'Materials science and engineering: and introduction'. 9th ed., Wiley. ISBN: 978-1-118-32457-8
- [127] Qin, Z., et. al. (2020). 'Microstructure modification and improving corrosion resistance of laser surface quenched nickel–aluminum bronze alloy'. Corrosion Science, 174, 108744. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108744>
- [128] Nusen S., et. al. (2022). 'Nickel-aluminium bronze cast into 3D sand printed moulds: Kappa II phase and segregation of phosphorus'. Materialia, 26, 101631. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101631>
- [129] Jahanafrooz, A., Hasan, F., Lorimer, G.W. & Ridley, N. (1983). 'Microstructural development in complex nickel-aluminum bronzes'. Metallurgical Transactions A, 14(10), pp. 1951-1956. <https://doi.org/10.1007/BF02662362>
- [130] Sriraksasin, K., Tareelap, N. & Srisukhumbornchai, N. (2025). 'Corrosion characteristics of beta prime in nickel aluminum bronze'. Journal of Alloys and Compounds, 1017(3), 179108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179108>
- [131] Schultheiss, F., Johansson, D., Bushlya, V., Zhou, J., Nilsson, K. & Ståhl, J.E. (2016). 'Machinability of CuZn21Si3P brass'. Materials Science and Technology, 32(17), pp. 1744–1750. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1189199>
- [132] Scott, D.A. (1991) 'Metallography and microstructure of ancient and historic metals.', Los Angeles: The J. Paul Getty Trust, in association with Archetype Books. ISBN 0-89236-195-6.
- [133] Vassiliou, G.E. (2001) The erosion-corrosion behaviour of copper-nickel alloys. PhD thesis, University of Glasgow. Disponible en: <https://eleanor.lib.gla.ac.uk/record=b2042109>

- [134] Kear, G., Barker, B.D., Stokes, K.R. & Walsh, F.C. (2004). 'Electrochemical corrosion behaviour of 90–10 Cu–Ni alloy in chloride-based electrolytes'. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(7), pp. 659–669. <http://dx.doi.org/10.1023/B:JACH.0000031164.32520.58>
- [135] Lorimer, G.W., Hasan, F., Iqbal, J. & Ridley, N. (1986). 'Observation of microstructure and corrosion behaviour of some aluminium bronzes'. *British Corrosion Journal*, 21(4), pp. 244–248. <https://doi.org/10.1179/000705986798272046>
- [136] Oldfield, J.W. (1988). 'Electrochemical theory of galvanic corrosion'. In: *Galvanic Corrosion*, ASTM STP 978, pp. 5–22. <https://doi.org/10.1520/STP26188S>
- [137] Wharton, J.A. & Stokes, K.R. (2008). 'The influence of nickel–aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion'. *Electrochimica Acta*, 53(5), pp. 2463–2473. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.047>
- [138] Niu, J. et al. (2023). 'Exceptional combination of mechanical properties and cavitation erosion-corrosion resistance in a Fe23.7Co23.8Ni23.8Cr23.7Mo5 alloy'. *Tribology International*, 180, 108261. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109691>
- [139] Dyakonov, G.S., et. al. (2017) 'Microstructure evolution of titanium alloy VT8M-1 with globular-lamellar structure during deformation in temperature range of 650–800 °C', *Inorganic Materials: Applied Research*, 8, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1134/S2075113317010129>
- [140] Luna-Ramírez, A. et al. (2012). 'Corrosion behavior of Fe3Al intermetallics with addition of lithium, cerium and nickel in 2.5 % SO₂+N₂ at 900 °C'. *Revista de Metalurgia*, 48, pp. 405–413. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1149>
- [141] Fuller, M.D., Swaminathan, S., Zheng, A.D. & Hutchinson, B. (2007). 'Microstructural transformations and mechanical properties of cast NiAl bronze: Effects of fusion welding and friction stir processing'. *Materials Science and Engineering: A*, 463 (1-2), pp. 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.157>
- [142] Tian, Y., et. al. (2022). 'Behavior of the hard phases of copper alloys subjected to cavitation erosion investigated by SEM observation'. *Tribology International*, 174, 107771. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107771>
- [143] Richardson, I. (2016). 'Guide to nickel aluminum bronze for engineers'. Copper Development Association, London. <https://copper.org/applications/marine/nickel-al-bronze/pub-222-nickel-al-bronze-guide-engineers.pdf>. Visitada: 25-09-2022.
- [144] Iqbal, J., Hasany, F. & Ahmad, F. (2006). 'Characterization of phases in an as-cast copper-manganese-aluminum alloy'. Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of Engineering and Technology, Lahore, Pakistan.
- [145] Lv, Y., et. al. (2022). 'Insights into the selective phase corrosion of as cast NiAl bronze alloy: effect of electrical properties of each phase's protective film'. *Journal of Alloys and Compounds*, 891, 162008. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162008>
- [146] Laz Pavón, M.M. (1993). 'Comportamiento electroquímico del cobre en disoluciones acuosas de iones perclorato, cloruro y fosfato, y en presencia de inhibidores de su corrosión'. Tesis Doctoral en Ciencias y Tecnologías, Universidad de la Laguna. <http://riull.ull.es/xmlui/handle/915/12451>
- [147] Jeon, B., Sankaranarayanan, S.K.R.S., van Duin, A.C.T. & Ramanathan, S. (2011) 'Atomistic insights into aqueous corrosion of copper', *The Journal of Chemical Physics*, 134(23), 234706. <https://doi.org/10.1063/1.3599090>
- [148] Heredia, Ávalos (2010). 'Experiencias sobre corrosión en metales de uso cotidiano'. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, 8, pp. 466–475. E-ISSN:1697-011X. <https://revistas.uca.es/index.php/eureka/article/view/2740>

- [149] Walsh, F.C., Barker, B.D., Stokes, K.R. & Kear, G. (2024) 'Corrosion of Copper, Cupronickel, Nickel Aluminium Bronze and Super-Duplex Stainless Steel Rotating Cylinder Electrodes in Seawater under Turbulent Flow Conditions'. *Journal of The Electrochemical Society*. 171(10), 101503. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ad81b5/pdf>
- [150] ISO (1992) 'ISO 9223: Corrosion of Metals and Alloys. Classification of Corrosivity of Atmospheres'. Geneva: International Organization for Standardization.
- [151] Jones, D.A. (1996) 'Principles and Prevention of Corrosion'. 2th edn. Upper Saddle River: Prentice Hall. ISBN: 9780133599935.
- [152] El Warraky, A., El Shayeb, H.A. & Sherif, E.M. (2004) 'Pitting corrosion of copper in chloride solutions'. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 51(1), pp. 52–61. <http://dx.doi.org/10.1108/00035590410512735>
- [153] Rahmouni, K., Keddam, M., Srhiri, A. & Takenouti, H. (2005) 'Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions'. *Corrosion Science*. 47 (12), pp. 3249–3266. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.06.017>
- [154] De Sanchez, S.R. & Schiffrian, D.J. (1982) 'The flow corrosion mechanism of copper base alloys in sea water in the presence of sulphide contamination'. *Corrosion Science*. 22(6), pp. 585–607. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(82\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(82)90057-9)
- [155] Mor, E.D. & Beccaria, A.M. (1975) 'Behaviour of copper in artificial sea water containing sulphides'. *British Corrosion Journal*. 10(1), pp. 33–38. <https://doi.org/10.1179/bcj.1975.10.1.33>
- [156] Bolzán, A.E., et. al. (2001) 'Anodización de cobre en solución ácida que contiene disulfuro de tiourea y formamidina. Parte I. Identificación de productos y vía de reacción'. *Revista de Química Electroanalítica*. 500(1-2), pp. 533–542. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00217-5)
- [157] Syrett, B.C. (1981) 'The mechanism of accelerated corrosion of copper-nickel alloys in sulphide-polluted seawater'. *Corrosion Science*. 21(3), pp. 187–209. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(81\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(81)90030-5)
- [158] García, J., Martínez, A. & López, S. (2024) 'Effects of sulfide ions on the intergranular corrosion of copper in saline water: A dissolution study and product analysis'. *Corrosion Science*. 189, 109–121. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad3fed>
- [159] Collisi, U. & Strehblow, H.-H. (1990) 'The formation of Cu₂O layers on Cu and their electrochemical and photoelectrochemical properties'. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 284(2), pp. 385–401. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85046-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85046-8)
- [160] Zhong, W., et. al. (2015) 'Effect of heat treatment on microstructure evolution and erosion-corrosion behavior of a nickel-aluminum bronze alloy in chloride solution'. *Corrosion Science*. 98, pp. 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.037>
- [161] Badawy, W.A., Al-Kharafi, F.M. & El-Azab, A.S. (1999) 'Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions'. *Corrosion Science*. 41(4), pp. 709–727. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00145-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00145-0)
- [162] Zhao, X., et al. (2020) 'Effect of weld and surface defects on the corrosion behavior of nickel aluminum bronze in 3.5% NaCl solution'. *Metals*. 10, 1227. <https://doi.org/10.3390/met10091227>
- [163] Badr, G.A., et al. (1994) 'Corrosion of α-Al bronze in saline water'. *Journal of The Electrochemical Society*. 141(71). <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2054712>
- [164] Ding, Y., Zhao, R., et al. (2019) 'Evolution of the corrosion product film on nickel-aluminum bronze and its corrosion behavior in 3.5 wt % NaCl solution'. *Materials*. 12(2), 209. <https://doi.org/10.3390/ma12020209>

- [165] Yang, F., et. al. (2018) 'The role of nickel in mechanical performance and corrosion behaviour of nickel–aluminium bronze in 3.5 wt.% NaCl solution'. *Corrosion Science*. 139, pp. 333–345. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.012>
- [166] Zhao, B., et. al. (2018) 'The grain refinement mechanisms of various phases in shot-peened nickel–aluminum bronze (NAB) alloy'. *Materials Characterization*. 144, pp. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.07.002>
- [167] Syrett, B.C., MacDonald, D.D. & Wing, S.S. (1979) 'Corrosion of copper-nickel alloys in sea water polluted with sulphide and sulphide oxidation products'. *Corrosion*. 35(9), pp. 409–422. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-35.9.409>
- [168] Tian, Y., et al. (2022) 'Effects of *Bacillus* sp. adhesion on cavitation erosion behaviour of nickel–aluminium bronze in artificial seawater'. *Wear*. 498–499, 204344. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204344>
- [169] Neodo, S., Carugo, L. & Wharton, J.J. (2013) 'Electrochemical behaviour of nickel–aluminium bronze in chloride media: Influence of pH and benzotriazole'. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 695, pp. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.02.007>
- [170] Culpan, E.A. & Rose, G. (1979) 'Corrosion behaviour of cast nickel aluminium bronze in sea water'. *British Corrosion Journal*. 14(3), pp. 160–166. <https://doi.org/10.1179/00070597979827568>
- [171] Zhang, C., et al. (2022) 'Research progress in corrosion behavior of nickel aluminum bronze alloys in seawater'. *Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection*. 42(1), pp. 25–33. DOI [10.11902/1005.4537.2020.221](https://doi.org/10.11902/1005.4537.2020.221)
- [172] Song, H., et al. (2021) 'Morphology and fracture of oxide bifilm defects in nickel–aluminium bronze'. *Journal of Materials Research and Technology*. 10, pp. 926–934. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.104>
- [173] Yang, F., et al. (2019) 'Electrochemical corrosion mechanisms of nickel–aluminium bronze with different nickel contents using the rotating disc electrode'. *Corrosion Science*. 157, pp. 438–449. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.06.018>
- [174] Mota, N.M., et al. (2021) 'Failure analysis of a butterfly valve made with nickel aluminum bronze (NAB) and manganese aluminum bronze (MAB)'. *Engineering Failure Analysis*. 129. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105732>
- [175] Süry & Oswald (1972) 'On the corrosion behaviour of individual phases present in aluminium bronzes'. *Corrosion Science*. 12 (1), pp. 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(72\)90581-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(72)90581-1)
- [176] Culpan, E.A. & Rose, G. (1978) 'Microstructural characterization of cast nickel aluminium bronze'. *Journal of Materials Science*. 13(8), pp. 1647–1657. <https://doi.org/10.1007/BF00548728>
- [177] Ma, J., Haobo, C., An, Y., et al. (2022) 'Why does seawater corrosion significantly inhibit the cavitation erosion damage of nickel–aluminum bronze?'. *Corrosion Science*. 209, 110700. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110700>
- [178] Nakhaie, D., Davoodi, A. & Imani, A. (2015) 'The role of constituent phases on corrosion initiation of NiAl bronze in acidic media studied by SEM–EDS, AFM and SKPFM'. *Corrosion Science*. 90, pp. 391–403. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.017>
- [179] Berlanga-Labari, C., Claver, A., Biezma-Moraleda, M.V. & Fernández-Palacio, J. (2025) 'The effect of kappa phases on tribocorrosion behaviour of nickel aluminum bronze (NAB) and manganese aluminum bronze (MAB)'. *Lubricants*. 13(7), p. 290. <https://doi.org/10.3390/lubricants13070290>

- [180] Gonçalves, C.A.R., Amorim, C.L., Barbosa, L.A. & Rocha, A.S. (2020) 'Effect of Ti on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of a nickel–aluminum bronze alloy'. Materials Research. 23(5), pp. 1–11. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0335>
- [181] Zheng, J., Liu, R. & Ning, L. (2022) 'Selective corrosion of cast nickel–aluminum bronze in seawater'. Materials and Corrosion. 74(3), pp. 364–372. <https://doi.org/10.1002/maco.202213482>
- [182] Iannuzzi, M., Vasanth, K.L. & Frankel, G.S. (2017) 'Unusual correlation between SKPFM and corrosion of nickel aluminum bronzes'. Journal of The Electrochemical Society. 164(9), pp. C488–C497. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0391709s>
- [183] Brezina, P. (2013) 'Heat treatment of complex aluminium bronzes'. International Metals Reviews. 27(1), pp. 77–120. <https://doi.org/10.1179/imr.1982.27.1.77>
- [184] Ding, Y., et. al. (2018) 'Effects of microstructure on the stress corrosion cracking behavior of nickel–aluminum bronze alloy in 3.5% NaCl solution', Materials Science and Engineering: A, 733, pp. 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.07.066>
- [185] Biezma, M.V., Gómez de la Rasilla, O., Haubner, R. & Linhardt, P. (2022) 'Etching of manganese aluminum bronze by ultrasound in seawater'. Practical Metallography. 59(5), pp. 236–250. <https://doi.org/10.1515/pm-2022-0027>
- [186] Haubner, R., et. al. (2024) 'Effects of heat treatment on the microstructure and corrosion behavior of manganese aluminum bronzes'. Practical Metallography. 61(9-10), pp. 769. <https://doi.org/10.1515/pm-2024-0068>
- [187] Song, Q.N., et. al. (2019) 'Effect of sulfide concentration on the corrosion and cavitation erosion behavior of a manganese–aluminum bronze in 3.5% NaCl solution'. Journal of Materials Engineering and Performance. 28, pp. 4053–4064. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04150-8>
- [188] Linhardt, P., Strobl, S., Böhm, J., Biezma-Moraleda, M.V. & Haubner, R. (2021) 'Heat treatment effect on the microstructure and the corrosion resistance of manganese–aluminum bronzes'. Practical Metallography. 58(2), pp. 72–82. <https://doi.org/10.1515/pm-2020-0004>
- [189] Tang, C.H., Cheng, F.T. & Man, H.C. (2007) 'Effect of laser surface melting on the corrosion and cavitation erosion behaviors of a manganese–nickel–aluminium bronze'. Surface and Coatings Technology. 201(12), pp. 5574–5580. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.016>
- [190] Song, Q.N., et al. (2020) 'Synergistic effect between cavitation erosion and corrosion for various copper alloys in sulphide-containing 3.5% NaCl solutions'. Wear. 450–451, 203258. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203258>
- [191] Song, Q.N., et al. (2017) 'Corrosion and cavitation erosion behaviors of two marine propeller materials in clean and sulfide-polluted 3.5% NaCl solutions'. Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 30(8), pp. 712–720. <https://doi.org/10.1007/S40195-017-0602-7>
- [192] Turhan, H., Aksoy, M., Kuzucu, V. & Yıldırım, M.M. (2001) 'Effect of manganese on microstructure and corrosion behavior of a modified aluminum bronze'. Journal of Materials Processing Technology, 114(3), pp. 207–211. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00569-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00569-6)
- [193] Deng Q. et. al. (2024) 'Effect of seawater salinity on the fretting corrosion behavior of nickel-aluminum bronze (NAB) alloy'. Tribology International. 193, 109357 <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109357>
- [194] Moghabeli, F. et al. (2025) 'Electrochemical behavior of laser powder bed fused nickel aluminum bronze: As-built and tempered alloys', Corrosion Science, 244, 112627. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112627>
- [195] Ateya, B.G., Al Kharafi, F.M. & Ghayad, I.M. (2009) 'Dezincification of brass in hot, concentrated salt water'. Corrosion. 65(7), pp. 419–426. <https://doi.org/10.5006/1.3319146>

- [196] Kumar, S., Sankara Narayanan, T.S.N., Manimaran, A. & Suresh Kumar, M. (2006) 'Effect of lead content on the dezincification behaviour of leaded brass in neutral and acidified 3.5% NaCl solution'. *Materials Chemistry and Physics.* 106(1), pp. 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.030>
- [197] Lazar, I., et al. (2019) 'Evaluation of the brass CuZn39Pb3 resistance at vibratory cavitation erosion'. *Materials Science & Engineering.* 477, 012002. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/477/1/012002>
- [198] Karunaratne, D.J., et. al. (2022) 'Corrosion inhibition effect of pyridine-2-thiol for brass in an acidic environment'. *Molecules.* 27(19), p. 6550. <https://doi.org/10.3390/molecules27196550>
- [199] Challa, B. & Srinivasa Rao, S. (2021) 'Study of mechanical properties and microstructural behaviour of alpha–beta brass at elevated temperature', E3S Web of Conferences, 309, 01146. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202130901146>
- [200] Uhlig, H.H. (1979) 'Passivity in metals and alloys'. *Corrosion Science.* 19(11), pp. 777–791. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(79\)80075-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(79)80075-X)
- [201] García, P., Rivera, S., Palacios, M. & Belzunce, J. (s.f.) 'Estudio comparativo de los parámetros influyentes en la maquinabilidad de los latones al plomo'. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/238796052>
- [202] Nadimi, M., Song, J., Cheng, L. & Fu, Y. (2025) 'Corrosion evaluation and microstructural characteristics of 70/30 copper-nickel alloy fabricated by laser powder bed fusion'. *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*, 9, 100155. <https://doi.org/10.1016/j.jalmes.2025.100155>
- [203] Cristiani, P., Carvalho, M.L. & Perboni, G. (2012) 'Copper alloys corrosion and passivation monitoring by electrochemical integrated probes in chlorinated condenser cooling circuits'. ECS Meeting Abstracts, MA2012-02(22), p. 2226. <https://doi.org/10.1149/MA2012-02/22/2226>
- [204] Badawy, W.A., Ismail, K.M. & Fathi, A.M. (2005) 'Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions'. *Electrochimica Acta*, 50(18), pp. 3603–3608. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.030>
- [205] Popplewell, J.M., Hart, R.J. & Ford, J.A. (1973) 'The effect of iron on the corrosion characteristics of 90-10 cupro nickel in quiescent 3.4% NaCl solution'. *Corrosion Science*, 13(4), pp. 295–309. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(73\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(73)90007-3)
- [206] Ekerenam, O., et al. (2018) 'Evolution of the corrosion product film and its effect on the erosion–corrosion behavior of two commercial 90Cu–10Ni tubes in seawater'. *Acta Metallurgica Sinica*, 31, pp. 1148–1170. <https://doi.org/10.1007/s40195-018-0745-1>
- [207] Meng, H., Hu, X. & Neville, A. (2007) 'A systematic erosion–corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design'. *Wear*, 263(1–6), pp. 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.007>
- [208] Dalmau, A., et. al. (2016) 'Tribocorrosion behavior of new martensitic stainless steels in sodium chloride solution'. *Wear*, 368–369, pp. 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.09.002>
- [209] Nedelcu, D., Nedeloni, M.D. & Lupinca, C.I. (2014) 'Cavitation erosion research on the X3CrNi13-4 stainless steel'. *Materials Science Forum*, 782, pp. 263–268. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.782.263>
- [210] Aribo, S., Barker, R., Hu, X. & Neville, A. (2013) 'Erosion–corrosion behaviour of lean duplex stainless steels in 3.5% NaCl solution'. *Wear*, 302(1–2), pp. 1602–1608. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.12.007>
- [211] Guo, H.X., Lu, B.T. & Luo, J.L. (2005) 'Interaction of mechanical and electrochemical factors in erosion–corrosion of carbon steel'. *Electrochimica Acta*, 51(2), pp. 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.032>

- [212] Nejneru, C., et al. (2019) 'Studies on galvanic corrosion of metallic materials in marine medium'. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 572, 012106. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012106>
- [213] Potoceanu, N., Nedeloni, M.-D., Chiruș, D. & Florea, D. (2014) 'Cavitation erosion behavior of the antifriction alloy YSn83'. Materials Science Forum, 782, pp. 257–262. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.782.257>
- [214] Yang, Z., Yu, G. & Zhao, Q. (2025) 'Experimental Study and Numerical Simulation of Sediment's Promoting Effect on Cavitation Based on Flow Field Analysis'. Processes, 13(5), 1299. <https://doi.org/10.3390/pr13051299>
- [215] Kunpeng S., et. al. (2019) 'Particle size distribution effects on cavitation erosion in sediment suspensions'. Wear, 518-519, 204629 <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204629>
- [216] Malka, R., Nešić, S. & Gulino, D.A. (2007) 'Erosion–corrosion and synergistic effects in disturbed liquid-particle flow'. Wear, 262(7–8), pp. 791–799. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.08.029>
- [217] Sun, J., et. al. (2022) 'Effects of sediment diameter and concentration on cavitation characteristics and mechanism'. Tribology International, 171, 107543. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107543>
- [218] Hattori, S. & Nakao, E. (2001) 'Cavitation erosion mechanisms and quantitative evaluation based on erosion particles'. Wear, 249, pp. 839–845. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00308-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00308-2)
- [219] Karimi, A. (1987) 'Cavitation erosion of a duplex stainless steel'. Materials Science and Engineering, 86(C), pp. 191–203. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90452-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90452-6)
- [220] Ni, D.R., et. al. (2010) 'Corrosion properties of friction-stir processed cast NiAl bronze'. Corrosion Science, 52(5), pp. 1610–1617. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.026>
- [221] Cheng, X., et al. (2024) 'Advanced cavitation erosion-corrosion resistance of nickel-aluminum bronze prepared by directed energy deposition'. Corrosion Science, 231, 111982. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111982>
- [222] Teran, L.A., Laín, S. & Rodríguez, S.A. (2023) 'Prediction of the particle's impact velocity due to the bubble–particle interaction causing synergic wear'. Tribology International, 180, 108261. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108261>
- [223] Barker, R., Hu, X., Neville, A. & Cushnaghan, S. (2013) 'Inhibition of flow-induced corrosion and erosion-corrosion for carbon steel pipe work from an offshore oil and gas facility'. Corrosion, 69(2), pp. 193–203. <http://dx.doi.org/10.5006/0422>
- [224] Tini, S.C., et. al. (2024) 'Cavitation erosion behaviour of MAB-CU4 alloy: influences of cavitation number, attack angle, time, and stand-off distance'. Materials Research Express, 11, 116506. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ad8d34/>
- [225] Stack, M.M., Corlett, N. & Zhou, S. (1999) 'Impact angle effects on erosion–corrosion: transition boundaries for several metallic materials'. Wear, 225–229, pp. 190–198. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00050-2)
- [226] Wang, J. et al. (2025) 'Effects of jet impact angle on cavitation erosion intensity and cavitation cloud dynamics'. Ocean Engineering, 315, 119832. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2024.119832>
- [227] Lu, H., et. al (2018) 'Effects of heat treatment on the microstructure and properties of a cast nickel-aluminum bronze alloy'. Metals 2022, 12, 2176. <https://doi.org/10.3390/met12122176>
- [228] Song, Q.N., et. al. (2024) 'Comparison of the corrosion and cavitation erosion behaviors of the cast and surface-modified manganese-aluminum bronzes in sodium chloride solution'.

Journal of Materials Research and Technology, 30, pp. 4310–4321.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.04.140>

- [229] Song, Q.N., et al. (2023) 'Effect of pre-corrosion on the cavitation erosion performance of two aluminum bronzes in 3.5% NaCl solution'. Materials Today Communications, 37, 107265. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107265>
- [230] Basumatary, J. & Wood, R.J.K. (2017) 'Synergistic effects of cavitation erosion and corrosion for nickel aluminium bronze with oxide film in 3.5% NaCl solution'. Wear, 376–377, pp. 1286–1297. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.047>
- [231] Luo, Q., et. al. (2018) 'The synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of nickel-aluminum copper surface layer on nickel-aluminum bronze alloy', Journal of Alloys and Compounds, 747, pp. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.103>
- [232] Song, Q.N., et. al. (2019) 'Effect of sulphide concentration on the corrosion and cavitation erosion behavior of a manganese-aluminum bronze in 3.5% NaCl solution'. Journal of Materials Engineering and Performance, 28, pp. 4053–4064. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04150-8>
- [233] Li, J., et. al. (2024) 'Deformation mechanisms of β-Li in Mg–Li dual-phase alloy and effects of surface oxide layer'. Materials Science and Engineering: A, 889, 145856. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145856>
- [234] Neville, A., Hodgkiss, T. & Dallas, J.T. (1995) 'A study of the erosion–corrosion behaviour of engineering steels for marine pumping applications'. Wear, 186, pp. 497–507. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)07145-8](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)07145-8)
- [235] Hattori, S. & Kitagawa, T. (2010) 'Analysis of cavitation erosion resistance of cast iron and nonferrous metals based on database and comparison with carbon steel data'. Wear, 269 (5–6), pp. 443–448. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.04.031>
- [236] Liu, J., Miao, Y., Wang, Z. & Zhao, Y. (2024) 'Effect of heat treatment on microstructure and properties of additively manufactured aluminum bronze–steel bimetallic structures'. Materials Characterization, 207, 113462. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113462>
- [237] Li, Y., Lian, Y. & Sun, Y. (2019) 'Cavitation erosion behavior of friction stir processed nickel aluminum bronze'. Journal of Alloys and Compounds, 795, pp. 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.302>
- [238] Li, X.Y., Yan, Y.G., Ma, L., Xu, Z.M. & Li, J.G. (2004) 'Cavitation erosion and corrosion behavior of copper-manganese-aluminum alloy weldment'. Materials Science and Engineering: A, 382(1–2), pp. 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.032>
- [239] Puertas Peláez, L. (2024) 'Estudio del comportamiento a corrosión y a cavitación en aceros de alta aleación y bronzes de alta aleación: Influencia de la microestructura'. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de Cantabria, Facultad de Ciencias. <https://hdl.handle.net/10902/34241>
- [240] Li, D.G., Song, S.L., Chen, D.R. & Liang, P. (2022) 'Effects of Ce, Sm and Yb on cavitation erosion of NAB alloy in 3.5% NaCl solution'. Ultrasonics Sonochemistry, 88, 106093. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106093>
- [241] Biezma Moraleda, M.V., Merino Galván, L., & Linhardt P. (2023) 'Cavitation of some copper alloys for naval propellers: electrolyte effect'. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1288, 012056. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1288/1/012056>
- [242] Song, Q., et. al. (2023) 'Selective phase corrosion and cavitation erosion behaviors of various copper alloys in 3.5% NaCl solutions with different pH values'. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 33, pp. 3039–3053. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66316-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66316-2)
- [243] Auret, J.G., Damm, O.F.R.A., Wright, G.J. & Robinson, F.P.A. (1993) 'The influence of water air content on cavitation erosion in distilled water'. Tribology International, 26(6), pp. 431–433. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(93\)90083-D](https://doi.org/10.1016/0301-679X(93)90083-D)

- [244] Krogstad, H.N. & Johnsen, R. (2017) 'Corrosion properties of nickel-aluminium bronze in natural seawater – Effect of galvanic coupling to UNS S31603'. *Corrosion Science*, 121, pp. 43–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.03.016>
- [245] Biezma, M.V., Strobl, S., Linhardt, P., Ball, G. & Haubner, R. (2023) 'Dezincification in cast and heat-treated alpha-beta brass samples'. *Practical Metallography*, 60(10), pp. 632–642. <https://doi.org/10.1515/pm-2023-1053>
- [246] YouTube (2023) 'Video sobre cavitación'. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=j8URMjzhCec>
- [247] Biezma Moraleda, M.V., et al. (2023) 'Sustainable microstructural characterization: specific case of NAB, MAB and duplex brass'. *Revista de Metalurgia* (pending review).
- [248] DIN 50905-4 (2018) 'Testing of metallic materials. Part 4: cavitation erosion test by vibratory method'. Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [249] Instituto Español de Oceanografía (2023) 'Página oficial del IEO Santander'. Disponible en: <https://www.ieo-santander.net/>
- [250] ASTM G32-10 (2016) 'Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus'. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [251] ASTM G119-09 (2016) 'Standard guide for determining synergism between wear and corrosion'. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [252] Sobrino Alonso-Villalobos, J. (2023) 'Estudio del comportamiento frente a corrosión-cavitación en broncees al aluminio y al manganeso'. Trabajo de Fin de Máster, Universidad de Cantabria. Repositorio UC. <https://hdl.handle.net/10902/30364>
- [253] ASTM G31-21 (2021) 'Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals'. ASTM International, West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/G0031-21>
- [254] Linhardt, P., et al. (2023) 'Hollow wire corrosion of stainless steel ropes in a marine mooring system and its relation to microstructure'. *Materials and Corrosion*, 74(6), pp. 818–830. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.202213699>
- [255] Biezma Moraleda, M.V., Linhardt, P., Strobl, S. & Haubner, R. (2021) 'Influence of annealing treatments on welded CuNi sheets on the corrosion behaviour in sea water'. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 166(9), pp. 434–442. <https://doi.org/10.1007/s00501-021-01131-0>
- [256] Linhardt, P., Kührer, S., Ball, G. & Biezma, M.V. (2017) 'Design of a multichannel potentiostat and its application to corrosion testing of a nickel-aluminum bronze'. *Materials and Corrosion*, 69(12), pp. 1565–1572. <https://doi.org/10.1002/maco.201709781>
- [257] Linhardt, P., Kührer, S., Ball, G. & Biezma, M.V. (2015) 'Efficient potentiostatic corrosion testing of bronze by a multichannel potentiostat'. *EUROCORR 2015*, pp. 1.
- [258] Biezma Moraleda, M.V., Merino Galván, L. & Linhardt, P. (2023) 'Comportamiento en cavitación de sistemas aleados base cobre: caso particular de los broncees NAB y MAB'. *Anales de Ingeniería Mecánica*, 23(1), pp. 190. <https://publicaciones.asoc-aeim.es/anales/article/download/31/208/2590>
- [259] Merino Galván, L., Biezma Moraleda, M.V. & Linhardt, P. (2023) 'Cavitation typology in the marine environment in copper-based alloys: particular case of copper, brass, NAB and MAB'. IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería Naval y 27º Congreso Panamericano COPINAVAL. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-031-49799-5_27
- [260] Liu, B. & Liu, Y. (2020) 'Study on mechanism of differential concentration corrosion'. *Scientific Reports*, 10, 19236. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75166-7>

- [261] Traverso, P., Beccaria, A.M. & Poggi, G. (1994) 'Effect of sulphides on corrosion of Cu–Ni–Fe–Mn alloy in sea water'. *British Corrosion Journal*, 29(2), pp. 110–114. <https://doi.org/10.1179/000705994798267881>
- [262] Li, G., Xing, H., Du, M., Sun, M. & Ma, L. (2024) 'Accelerated corrosion of 70/30 copper–nickel alloys in sulfide-polluted seawater environment by sulfide'. *Journal of Materials Research and Technology*, 30, pp. 8620–8634. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.05.212>
- [263] Féron, D. (2007) 'Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater'. European Federation of Corrosion Series, Vol. 50. Woodhead Publishing/Elsevier. ISBN 9781845692414.
- [264] Abdurakhmanova, E.D., Khafizova, E., Polenok, M. & Yilmazer, H. (2024) 'Effect of the test regimes on the corrosion resistance of the Zn-1Fe-1Mg alloy'. *Materials Technologies Design*, 6(1), pp. 80–90. https://doi.org/10.54708/26587572_2024_611680
- [265] Orzolek, S.M., Semple, J.K. & Fisher, C.R. (2022) 'Influence of processing on the microstructure of nickel aluminum bronze (NAB)'. *Additive Manufacturing*, 56, 102859. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102859>
- [266] Deng, Q., et.al. (2025) 'κ-phase precipitation in nickel-aluminum bronze alloy fabricated by oscillating laser wire additive manufacturing'. *Journal of Alloys and Compounds*, 1012, 178484. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.178484>
- [267] Fernandes, J. S., & Montemor, F. (2014). Corrosion. *Materials for Construction and Civil Engineering*, 679–716. https://doi.org/10.1007/978-3-319-08236-3_15
- [268] Benzarti, Z., el. Al. (2024) 'Copper corrosion mechanisms, influencing factors, and mitigation strategies for water circuits of heat exchangers: critical review and current advances'. *Corrosion Reviews*, 43(4):429-455. <http://dx.doi.org/10.1515/correv-2024-0001>
- [269] Melchers, R.E. (2019) 'Predicting long-term corrosion of metal alloys in physical infrastructure'. *NPJ Materials Degradation*, 3(1), 4. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0066-x>
- [270] Yadla, S.V., et. al. (2012) 'A review on corrosion of metals and protection'. *International Journal of Engineering Science & Advanced Technology (IJESAT)*, 2(3), pp. 637–644. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:18139917>
- [271] Xu, Y. & Tan, M.Y. (2019) 'Probing the initiation and propagation processes of flow accelerated corrosion and erosion corrosion under simulated turbulent flow conditions'. *Corrosion Science*, 151, pp. 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.028>
- [272] Islam, M.A. & Farhat, Z.N. (2015) 'Mechanical and electrochemical synergism of API X42 pipeline steel during erosion–corrosion'. *Journal of Bio- and Triboro-Corrosion*, 1, 26. <https://doi.org/10.1007/s40735-015-0027-7>
- [273] Lobo, F.G., et. al. (2023) 'Effects of thermal variables of solidification on the microstructure and hardness of the manganese bronze alloy Cu-24Zn-6Al-4Mn-3Fe'. *Metals*, 13(4), 716. <https://doi.org/10.3390/met14101186>
- [274] Li, L., et. al. (2023) 'Understanding the corrosion behavior of nickel–aluminum bronze induced by cavitation corrosion using electrochemical noise: selective phase corrosion and uniform corrosion'. *Materials*, 16(2), 669. <https://doi.org/10.3390/ma16020669>
- [275] Scott, D.A. (2002) 'Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation'. Getty Conservation Institute, Los Angeles. ISBN 0-89236-638-9. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:192147662>
- [276] Kurdyumov, D., et. al. (2022) 'Stochastic model for high temperature oxidation of Cr–Ni austenitic steels assisted by spallation'. *Oxidation of Metals*, 98, pp. 239–254. <https://doi.org/10.1007/s11085-022-10120-8>

- [277] Cestaro, R. & Schmutz, P. (2024) 'Chemical stability and reactivity of electrochemically grown manganese oxide films'. *Electrochimica Acta*, 487, 144097. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144097>
- [278] Pedferri, P. (2018) 'Corrosion science and engineering'. Springer Nature, Cham. ISSN 1868-1212
- [279] Smith, J., Qin, Z., King, F. & Shoesmith, D.W. (2007) 'Sulfide film formation on copper under electrochemical and natural corrosion conditions'. *Corrosion*, 63(2), pp. 135–145. <https://doi.org/10.5006/1.3278338>
- [280] Zhang, Z. & Chen, D.L. (2006) 'Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites'. *Materials Science and Engineering: A*, 483-484(15), pp. 148–152. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.184>
- [281] Kelly, A. & Tyson, W.R. (1965) 'Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum'. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(6), pp. 329–350. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(65\)90035-9](https://doi.org/10.1016/0022-5096(65)90035-9)
- [282] Chawla, K.K. (2012) 'Metal matrix composites'. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-0-387-74365-3_6
- [283] Suresh, S. (Ed.). (2013). Fundamentals of metal-matrix composites. Elsevier.
- [284] Lauterborn, W. & Vogel, A. (2013) 'Shock wave emission by laser generated bubbles'. In: 'Bubble dynamics and shock waves'. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 67–103. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34297-4_3
- [285] Brennen, C.E. (2014) 'Cavitation and bubble dynamics'. Cambridge University Press. ISBN: 9781107057575. www.cambridge.org/9781107644762
- [286] Williams, D.C., Riahi, A., Carcea, A.G., Newman, R.C. et al. (2024) 'Hydrogen embrittlement and strain rate sensitivity of electrodeposited copper: part I – the effect of hydrogen content'. *NPJ Materials Degradation*, 8(1), 79. <https://doi.org/10.1038/s41529-024-00498-y>
- [287] Pérez Gómez, G., Pérez Sobrino, M. & González Adalid, J. (2006) 'Un hito español en la propulsión naval. Rentabilidad de un amplio programa de I+D+I'. Canal de Experiencias Hidrodinámicas, El Pardo. Ministerio de Defensa, Madrid.
- [288] Kuiper, G. (1997) 'Cavitation research and ship propeller design'. *Applied Scientific Research*, 58, pp. 33–50. <https://doi.org/10.1023/A:1000754928962>

ANEXOS

ANEXO I. Lista de Publicaciones (Revistas y Congresos)

1. Biezma Moraleda, M.V., Merino Galván, L., Fernandez Palacio, J. & Berlanga Labari, C. (en prensa) 'Sustainable metallographic preparation: Specific case of Nickel Aluminium Bronze (NAB), Manganese Aluminium Bronze (MAB) and a Duplex Brass'. Revista de Metalurgia.
2. Merino Galván, L., Biezma Moraleda, M.V. & Linhardt, P. (2025) 'Comportamiento a cavitación del Bronce al Aluminio y Manganeso en agua de mar'. Comunicación a congreso. En: XII Congreso Nacional de I+D en Defensa y Seguridad (DESEi+d 2025).
3. Merino Galván, L., Biezma Moraleda, M.V. & Linhardt, P. (2024) 'Cavitation typology in the marine environment in copper-based alloys: particular case of copper, brass, NAB (Nickel Aluminium Bronze) and MAB (Manganese Aluminium Bronze)'. Comunicación a congreso. Proceedings of the IV Iberoamerican Congress of Naval Engineering and 27th Pan-American Congress of Naval Engineering, Maritime Transportation and Port Engineering (COPINAVAL). Springer Series on Naval Architecture, Marine Engineering, Shipbuilding and Shipping, vol. 17. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, pp. 181–187. doi:10.1007/978-3-031-49799-5_27.
4. Biezma Moraleda, M.V., Merino Galván, L. & Linhardt, P. (2023) 'Cavitation of some copper alloys for naval propellers: electrolyte effect'. Comunicación a congreso. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1288, 012056. doi:10.1088/1757-899X/1288/1/012056.
5. Biezma Moraleda, M.V., Merino Galván, L. & Linhardt, P. (2023) 'Comportamiento en cavitación de sistemas aleados base cobre: caso particular de los broncees NAB y MAB'. Comunicación a congreso. Anales de Ingeniería Mecánica: Revista de la Asociación Española de Ingeniería Mecánica, 23(1), p. 190.

ANEXO II. Diseño de una hélice naval y su relación con la cavitación

Blade o número de palas de la hélice: La configuración de las hélices son monopalas o multipalas. Un número adecuado de palas puede distribuir mejor la carga y reducir la velocidad local del flujo, disminuyendo el riesgo de cavitación. Un exceso de palas puede aumentar la resistencia y reducir la eficiencia.

Paso (P) o pitch: Distancia que avanza la generatriz a lo largo de la directriz durante una revolución completa. Un pitch más alto genera mayor velocidad de avance, aumentando la velocidad del flujo sobre las palas y provocar cavitación.

Ángulo de paso (ϕ): Ángulo que forma la tangente a una línea en un punto de la hélice, con la tangente a la sección recta del cilindro que contiene al punto. Describe cómo la cara de presión de la pala se orienta a lo largo de la línea de paso con respecto al plano de rotación de la hélice y afecta a la eficiencia de la hélice. Un ángulo de paso demasiado aumenta la probabilidad de cavitación.

Ángulo de lanzamiento (ϵ), ángulo de caída de la pala o “rake”: Ángulo formado por la generatriz y la perpendicular a la directriz. Describe la inclinación de la pala en relación con su núcleo. Un mayor ángulo de rake (hacia atrás) puede mejorar la cavitación especialmente en las puntas. La Figura 121, presenta gráficamente la diferencia entre ambos ángulos y los principios básicos para el diseño de una hélice [287].

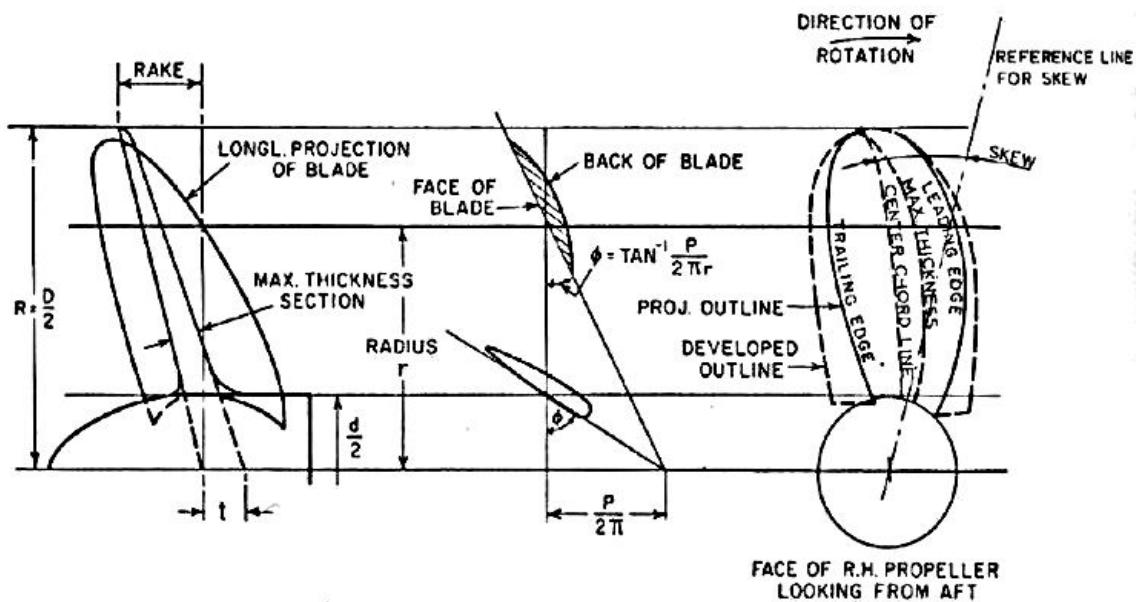


Figura 121. Representación gráfica de la diferencia entre el ángulo de paso y el rake, así como diferentes parámetros de pala que hay que considerar en el diseño de la hélice [287].

La cavitación también está influenciada por la relación área-disco, conocida como "*Disk Area Ratio*", que se calcula dividiendo el área de las palas y el área del disco y compara cuánto espacio ocupan las palas en relación con el círculo que forman al girar.

El tipo de perfil es determinante, pues la fuerza generada depende del área entre las curvas de presión de la cara de succión y la de presión. Para mantener el empuje fuera del rango de cavitación ($\sigma = \frac{\Delta P}{q}$), se utilizan palas de mayor longitud.

Los perfiles con distribución uniforme de presión a lo largo de la cuerda son menos propensos a cavitarse.

Las relaciones espesor/cuerda (t/c) y curvatura/cuerda (f/c) permiten identificar zonas de inicio de cavitación. Si estas exceden el rango admisible, debe aumentarse A_E/A_0 , el número de palas o reducir el espesor, manteniendo la resistencia mecánica. Finalmente, el tamaño de la hélice depende del diámetro, peso de palas, inclinación y la relación paso-diámetro (H/D), que varía radialmente por lo que la ciencia de materiales es fundamental [288].

ANEXO III. Aumento de la velocidad de barrido en los ensayos PD

Velocidad de barrido de 90 $\mu\text{V/s}$ para el NAB

Se ensayaron probetas de NAB en los electrolitos ASW, ASW_[50ppmS], ABW y ABW_[10, 50 y 100 ppms], para su estudio comparativo de la velocidad de barrido en los ensayos PD. Los barridos comenzaron desde el potencial de circuito abierto, E_{oc}, habiendo estado la probeta sumergida durante 20 min hasta los potenciales que se indican en la Tabla 72. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 122.

Tabla 72. Potenciales de barrido iniciales y finales (desde E_{oc})

| NAB-Barrido de 20 $\mu\text{V/s}$ | | |
|-----------------------------------|---|---|
| Electrolito | E _o (mV _{Ag/AgCl}) | E _f (mV _{Ag/AgCl}) |
| ASW | - 130 | 50 |
| ASW [50ppmS] | - 160 | 50 |
| ABW | - 190 | 200 |
| ABW [10ppmS] | - 160 | 200 |
| ABW [50ppmS] | - 170 | 200 |
| ABW [100ppmS] | - 450 | 200 |

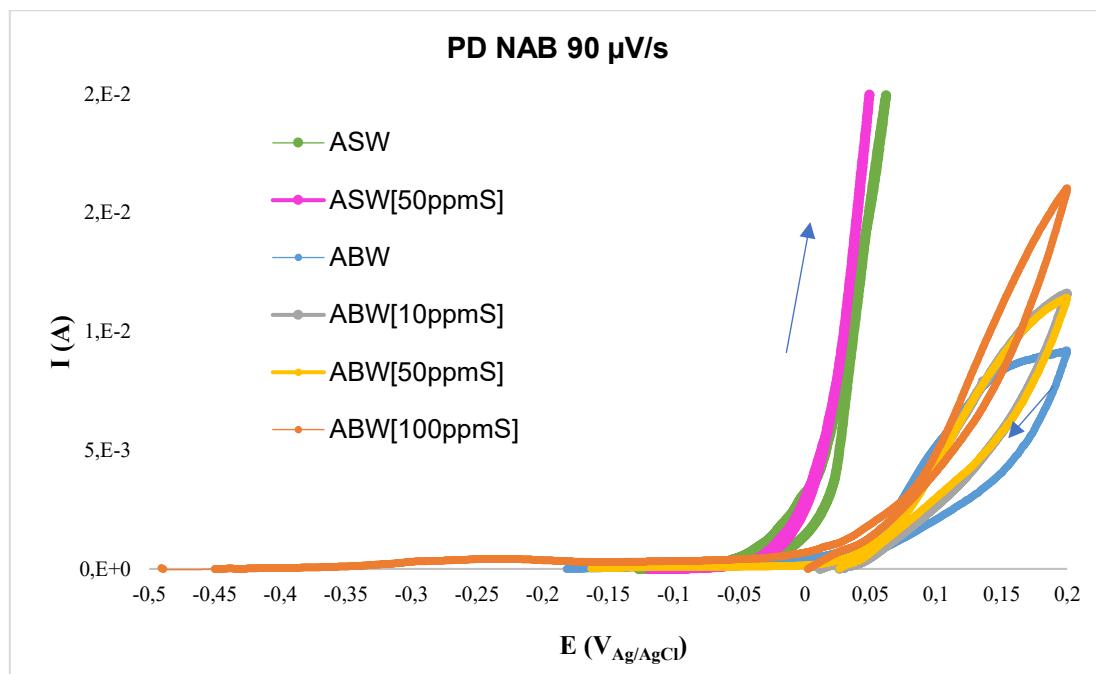


Figura 122. Curva de polarizado PD a una velocidad de barrido de 90 $\mu\text{V/s}$ del NAB en los electrolitos ASW, ASW_[50ppm], ABW, ABW_[10ppm], ABW_[50ppm], ABW_[100ppm].

ANEXO IV. Ensayos de corrosión PD

Resultados PD obtenidos en BS en condiciones estacionarias

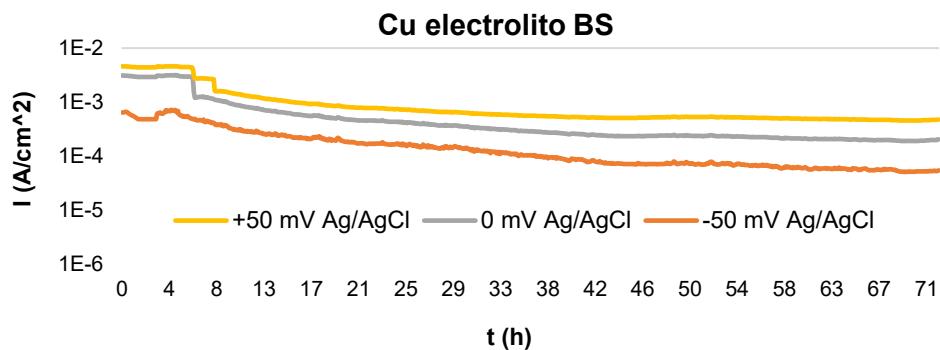


Figura 123. Cu polarizado desde 50 hasta -50 mV_{Ag/AgCl} en BS.

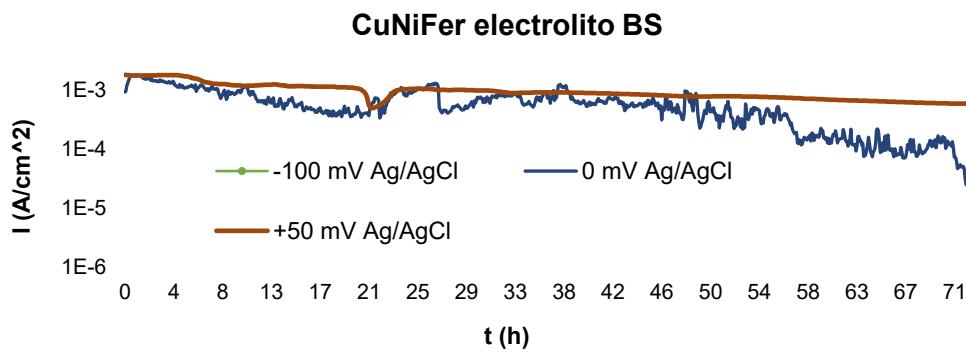


Figura 124. CuNiFer polarizado desde 50 hasta -100 mV_{Ag/AgCl} en BS.

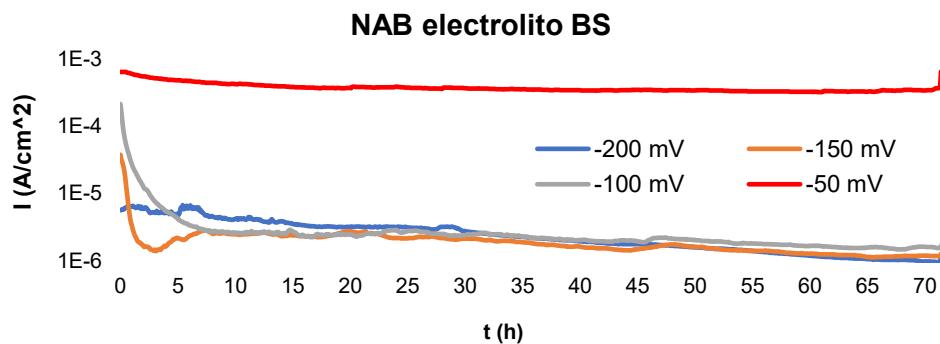


Figura 125. NAB polarizado desde -50 hasta -200 mV_{Ag/AgCl} en BS.

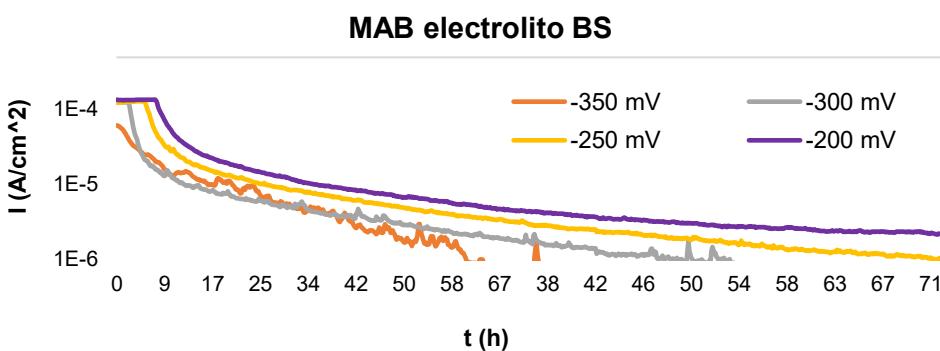


Figura 126. MAB polarizado desde -200 hasta -350 mV_{Ag/AgCl} en BS.

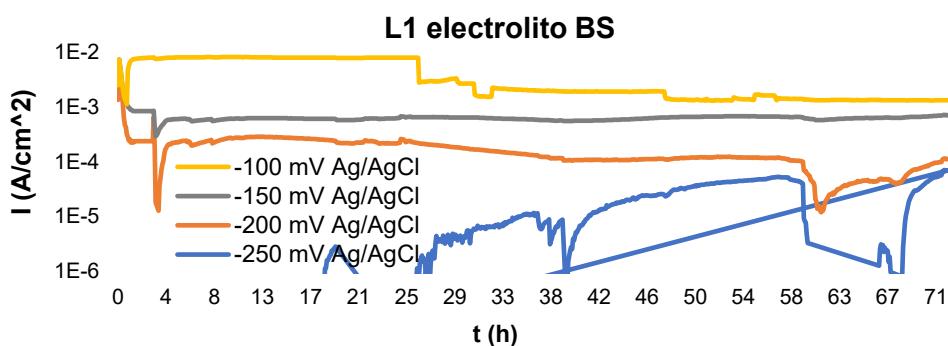


Figura 127. L1 polarizado desde -100 hasta -250 mV_{Ag/AgCl} en BS

Resultados PD obtenidos en ABW condiciones estacionarias

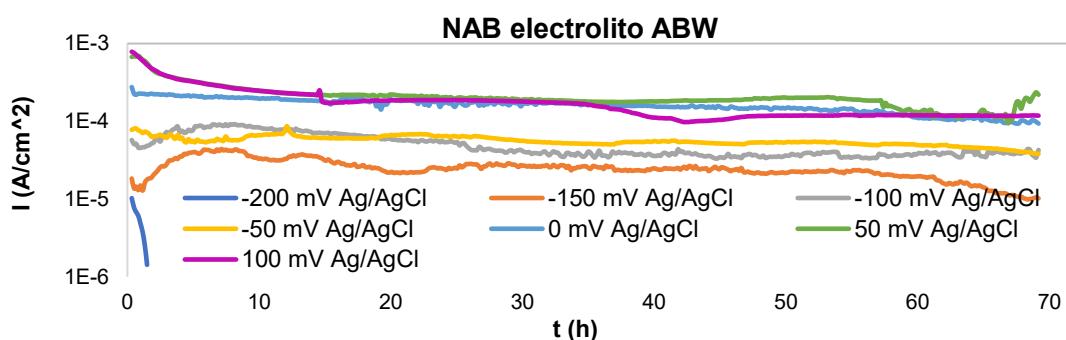


Figura 128. NAB polarizado desde 50 hasta -200 mV_{Ag/AgCl} en ABW.

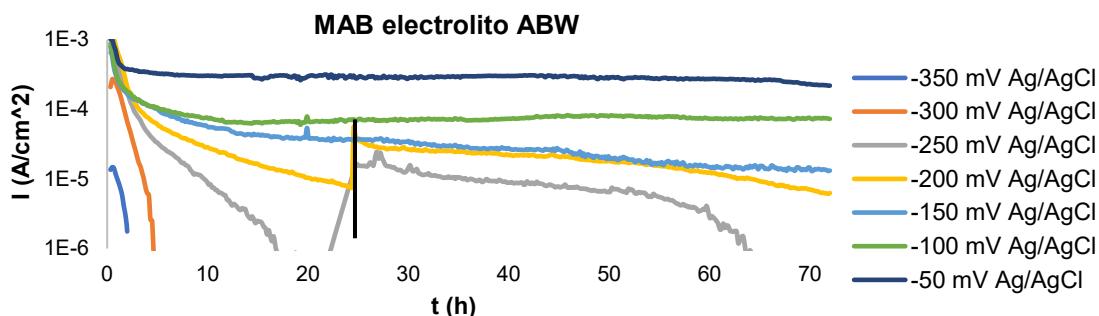


Figura 129. MAB polarizado desde -50 hasta -350 mV_{Ag/AgCl} en ABW.

Ensayos PD del efecto del sulfuro en NAB

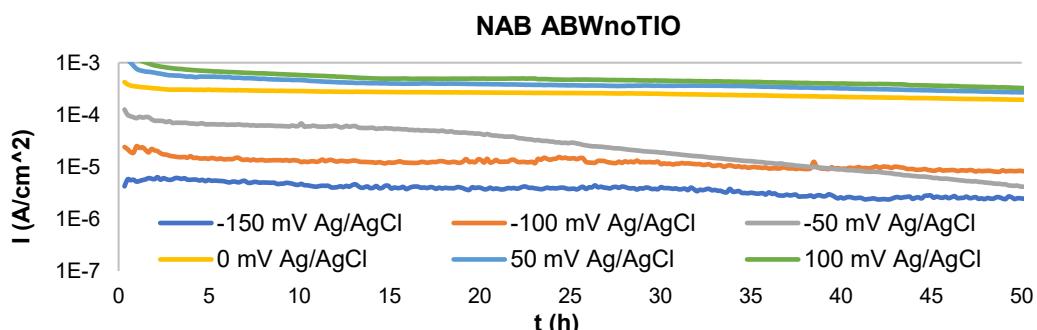


Figura 130. NAB polarizado desde 100 hasta -150 mV_{Ag/AgCl} en ABW sin la adición de tioacetámida.

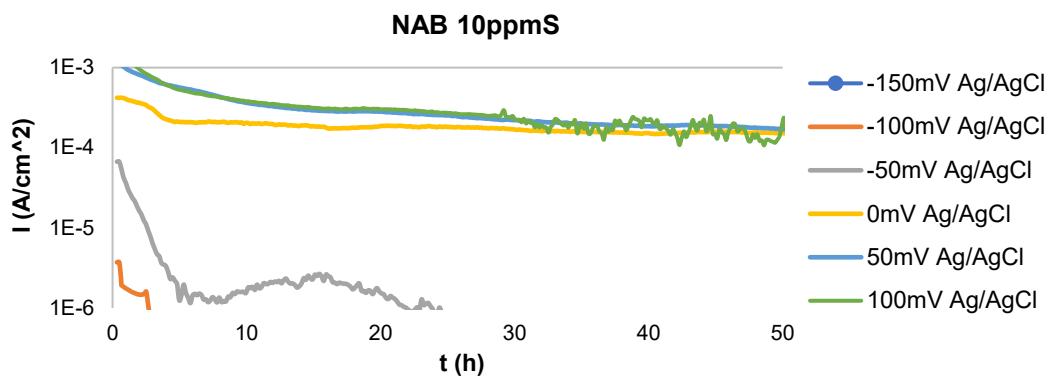


Figura 131. NAB polarizado desde 100 hasta $-150\text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en ABW 10 ppm S en forma de Na_2S .

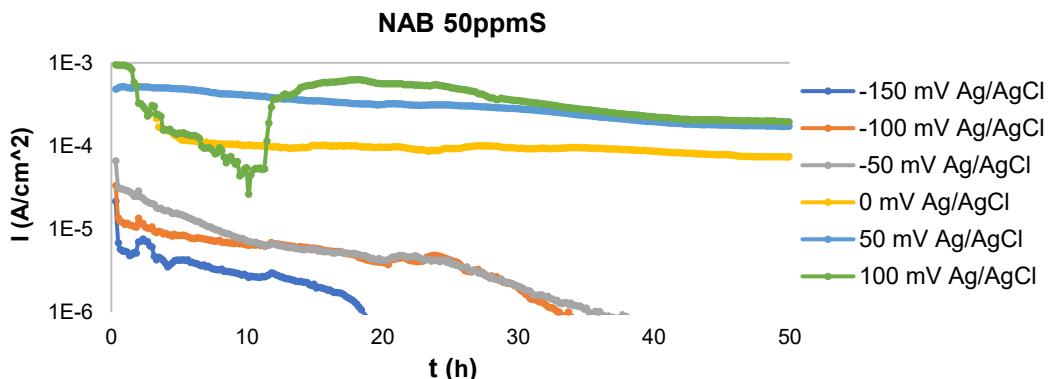


Figura 132. NAB polarizado desde 100 hasta $-150\text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en ABW 50 ppm S en forma de Na_2S .

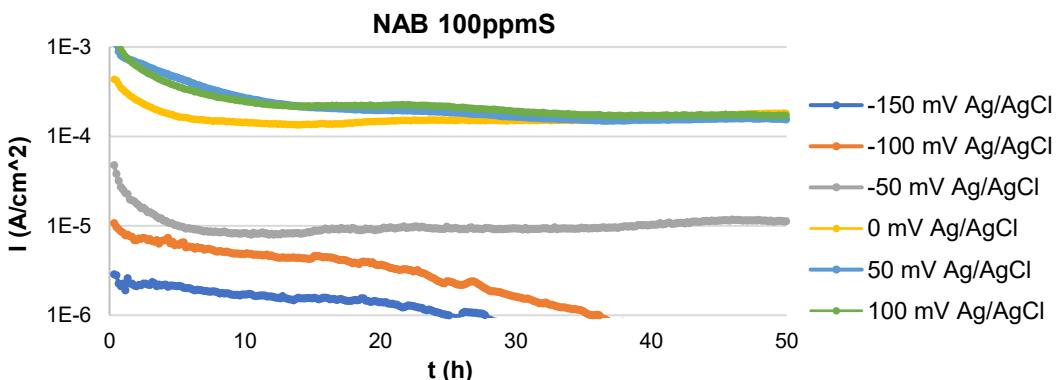
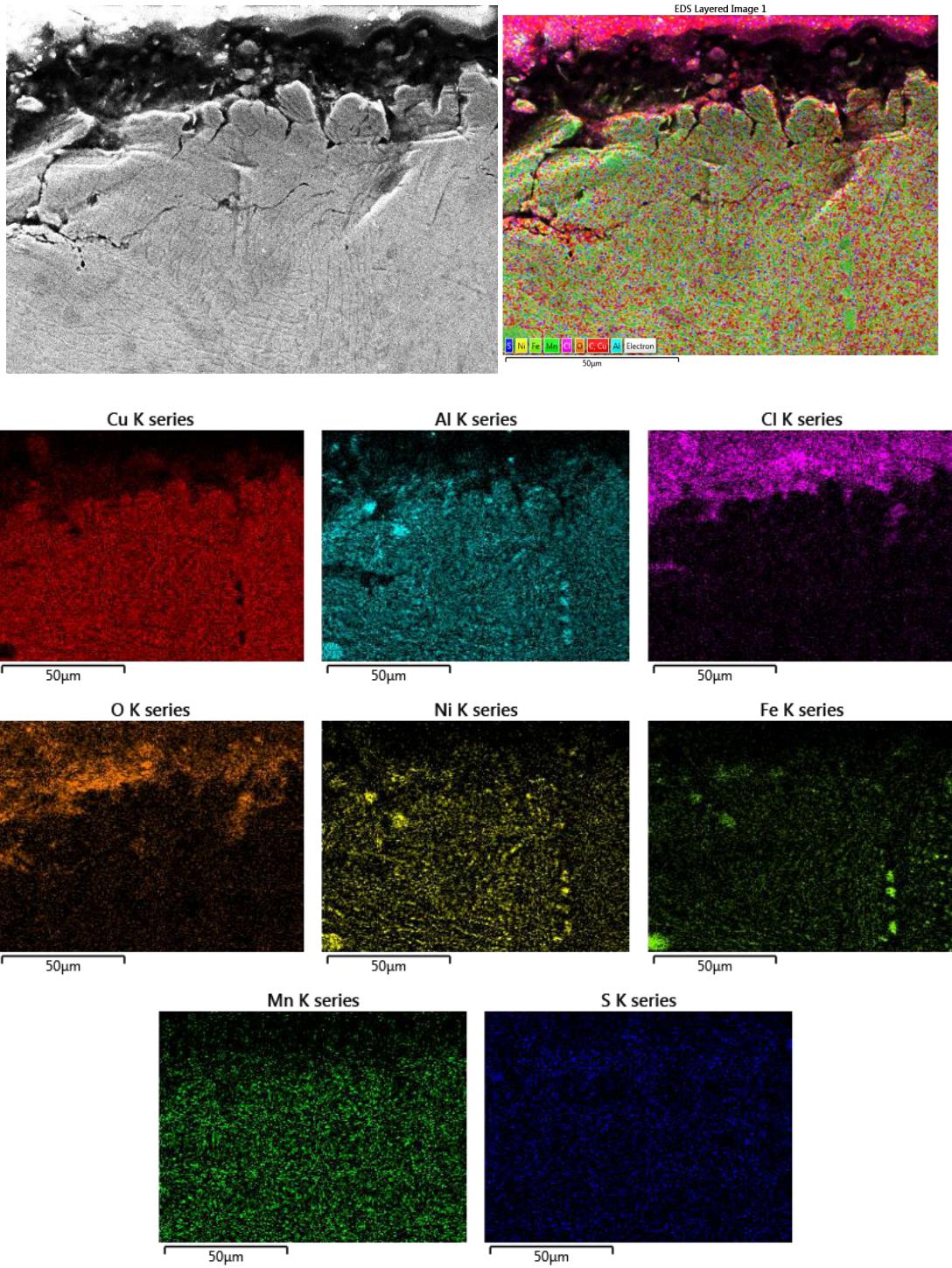


Figura 133. Probetas NAB polarizadas nominalmente desde 100 hasta $-150\text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en ABW con 100 ppm S en forma de Na_2S .

ANEXO V. Micrografías SEM y distribución de elementos químicos en la superficie de los materiales estudiados tras ensayos de corrosión PS

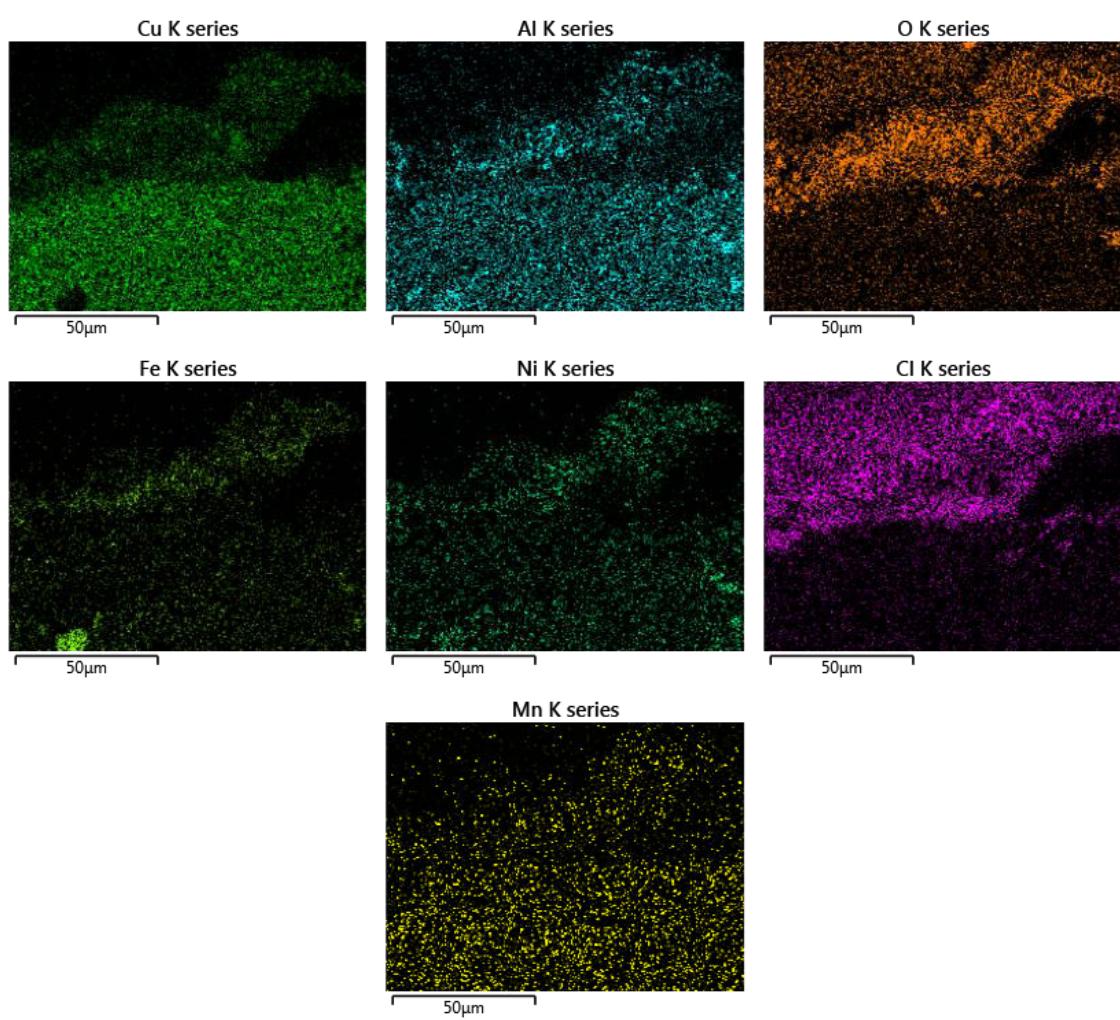
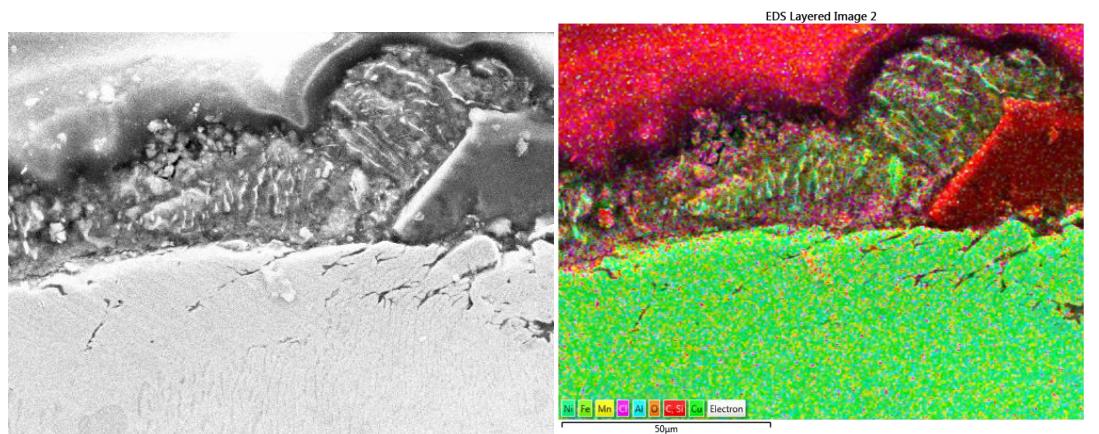
NAB

Electrolito ABW a +100 mV_{Ag/AgCl}



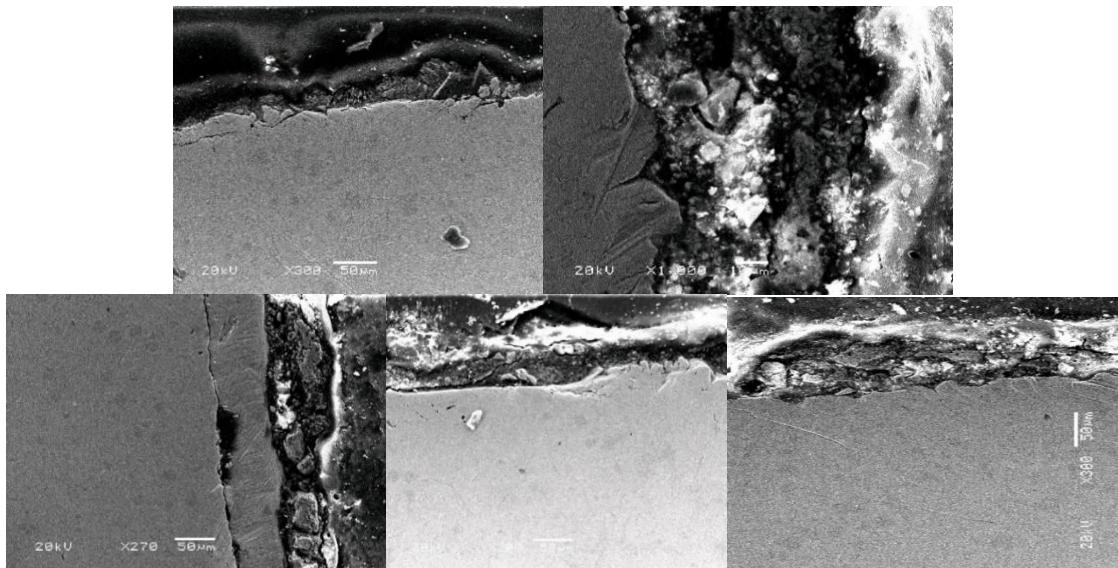
NAB

Electrolito ABW a +100 mV_{Ag/AgCl}

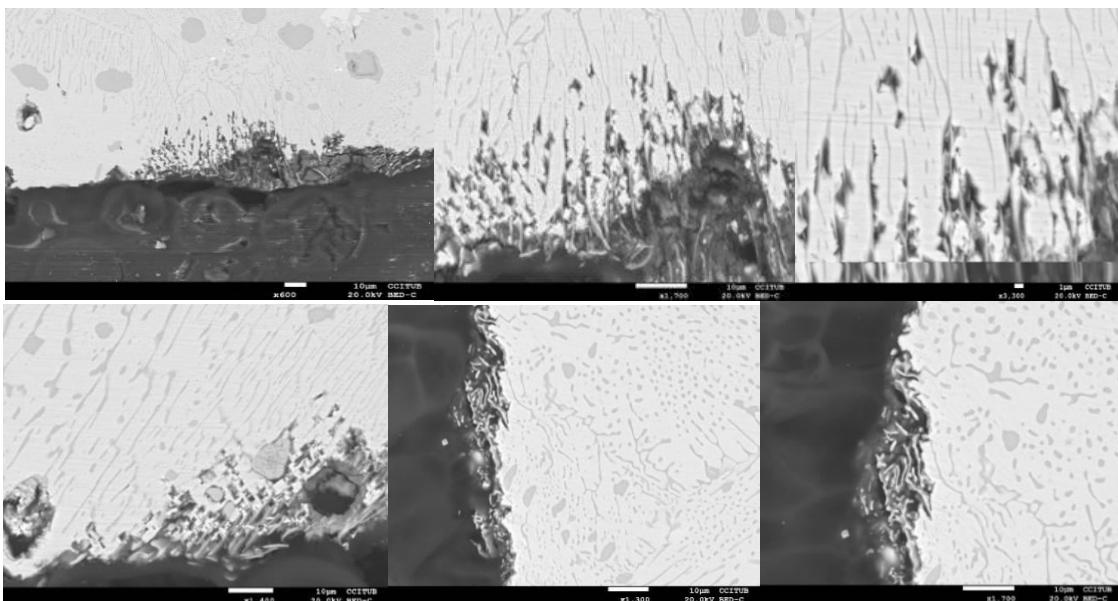


NAB

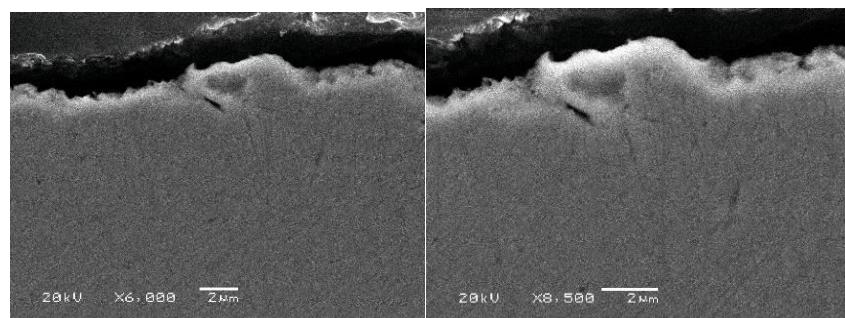
Electrolito ABW a +100 mV_{Ag/AgCl}



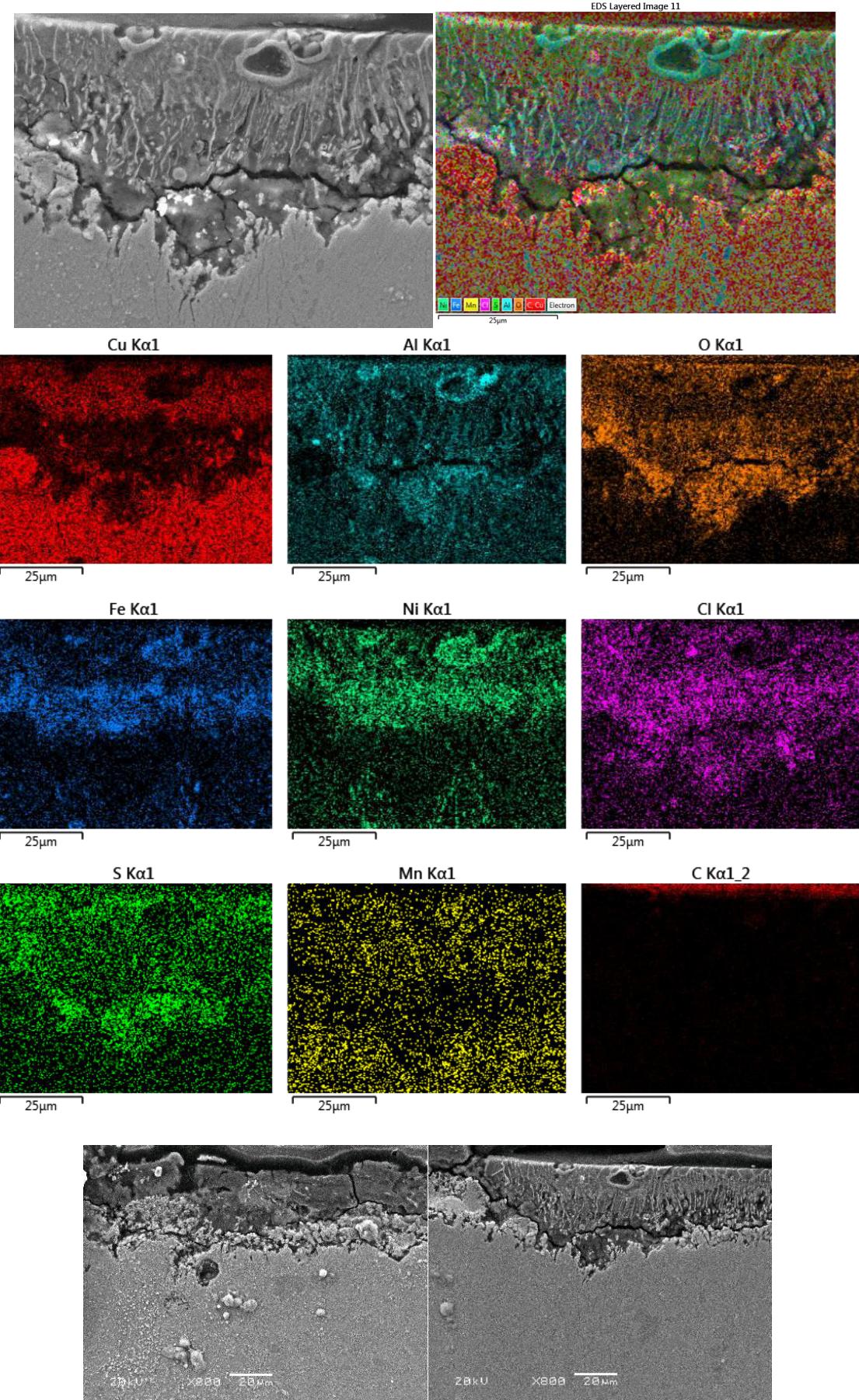
Electrolito ABW_[10ppmS] a +100 mV_{Ag/AgCl}



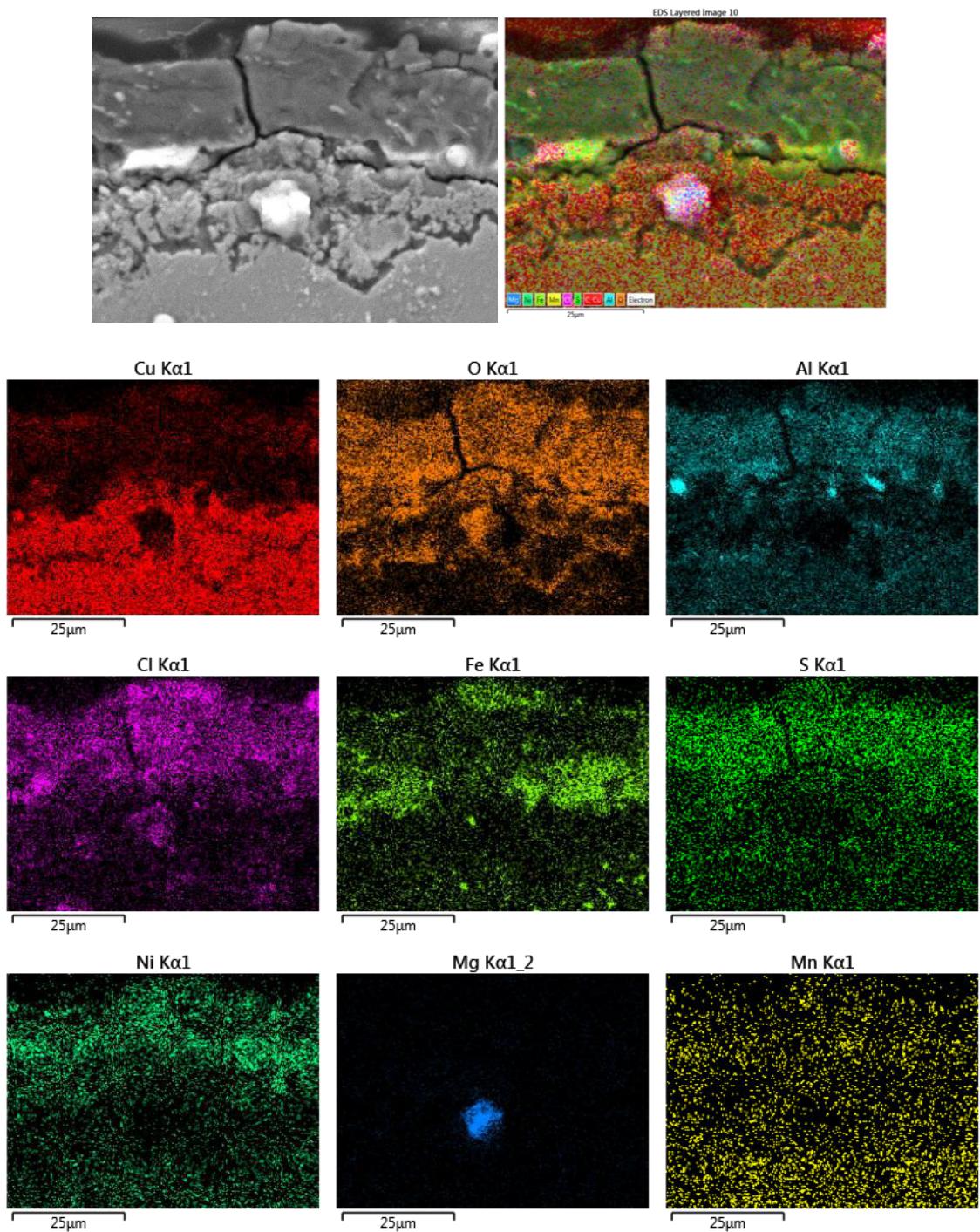
Electrolito ABW_[100ppmS] a +100 mV_{Ag/AgCl}



Electrolito ABW[50ppmS] a +100 mV_{Ag/AgCl}

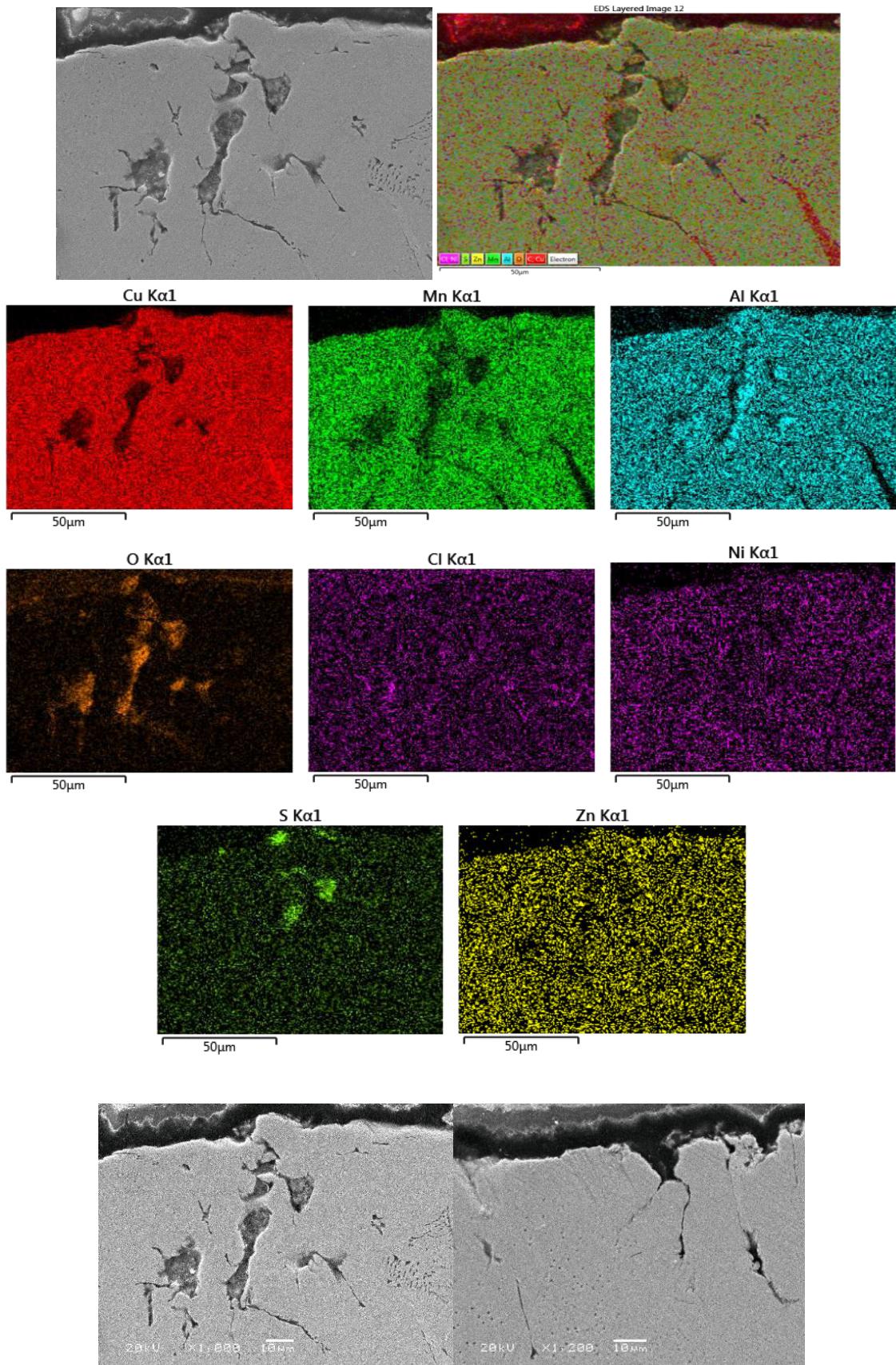


Electrolito ABW[50ppmS] a +100 mV_{Ag/AgCl}



MAB

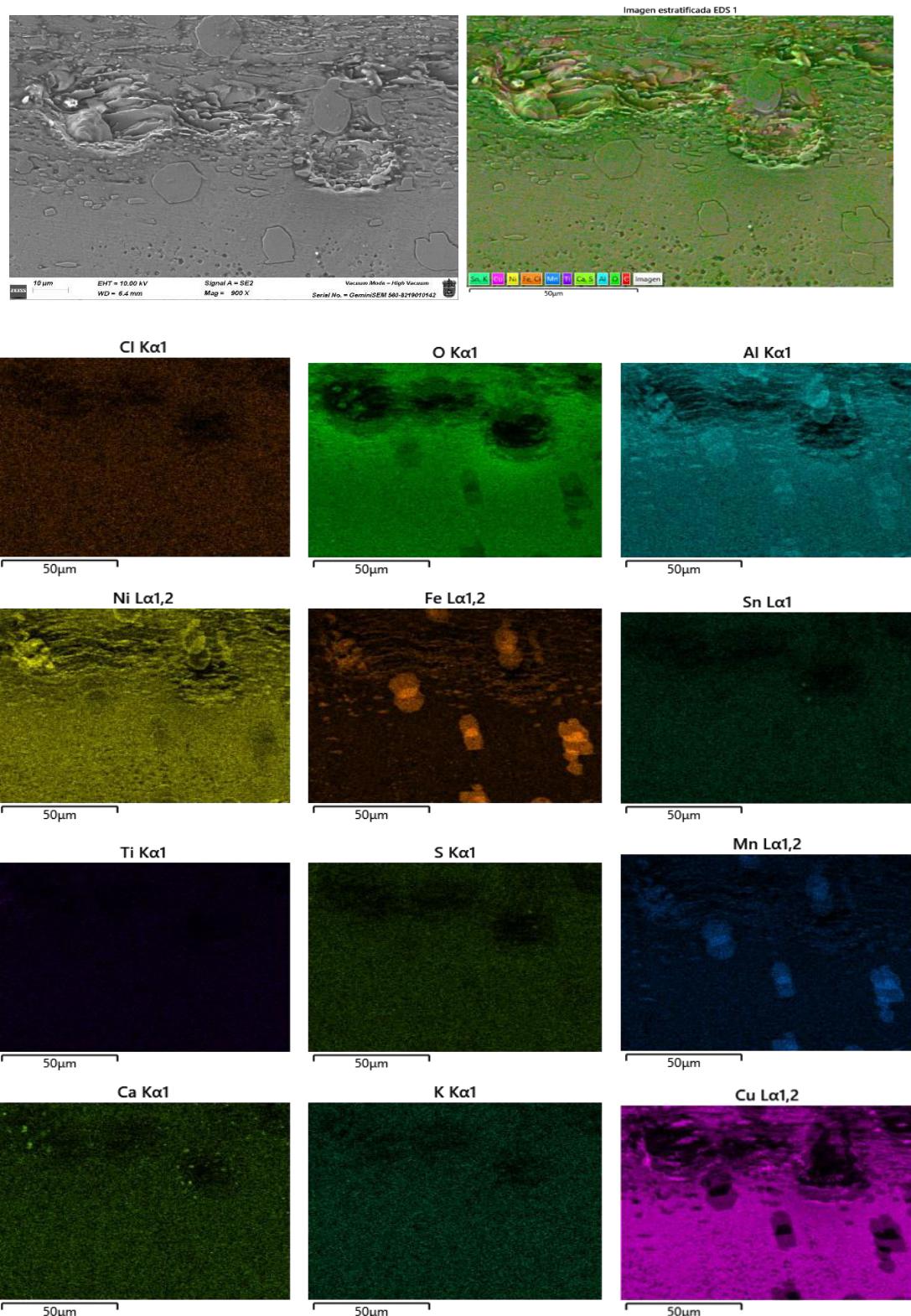
Electrolito ABW a -50 mV_{Ag/AgCl}



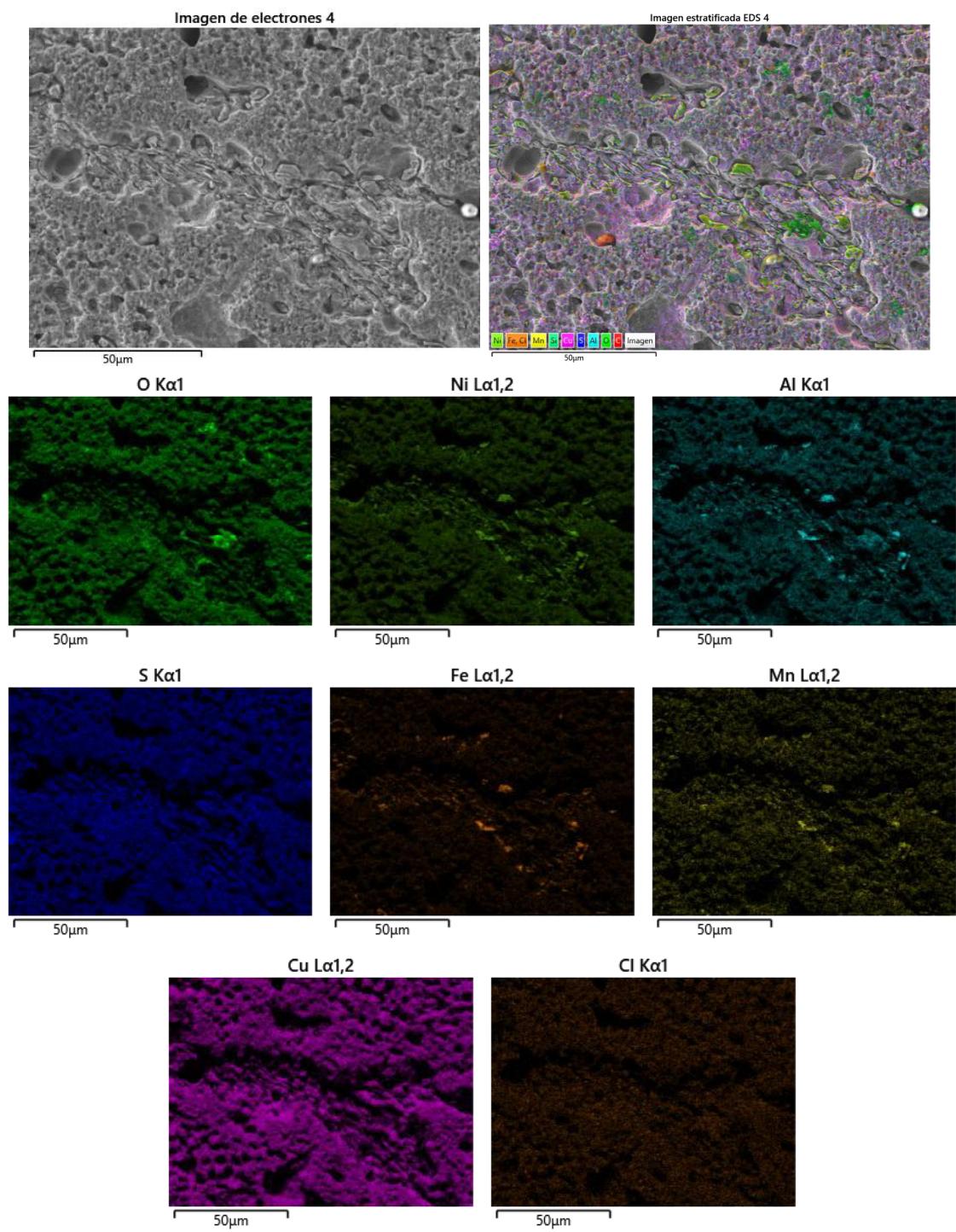
ANEXO VI. Micrografías SEM y distribución de elementos químicos en la superficie de los materiales estudiados tras ensayos de CAV + CORR

NAB

Electrolito ASW a -50 mV_{Ag/AgCl}

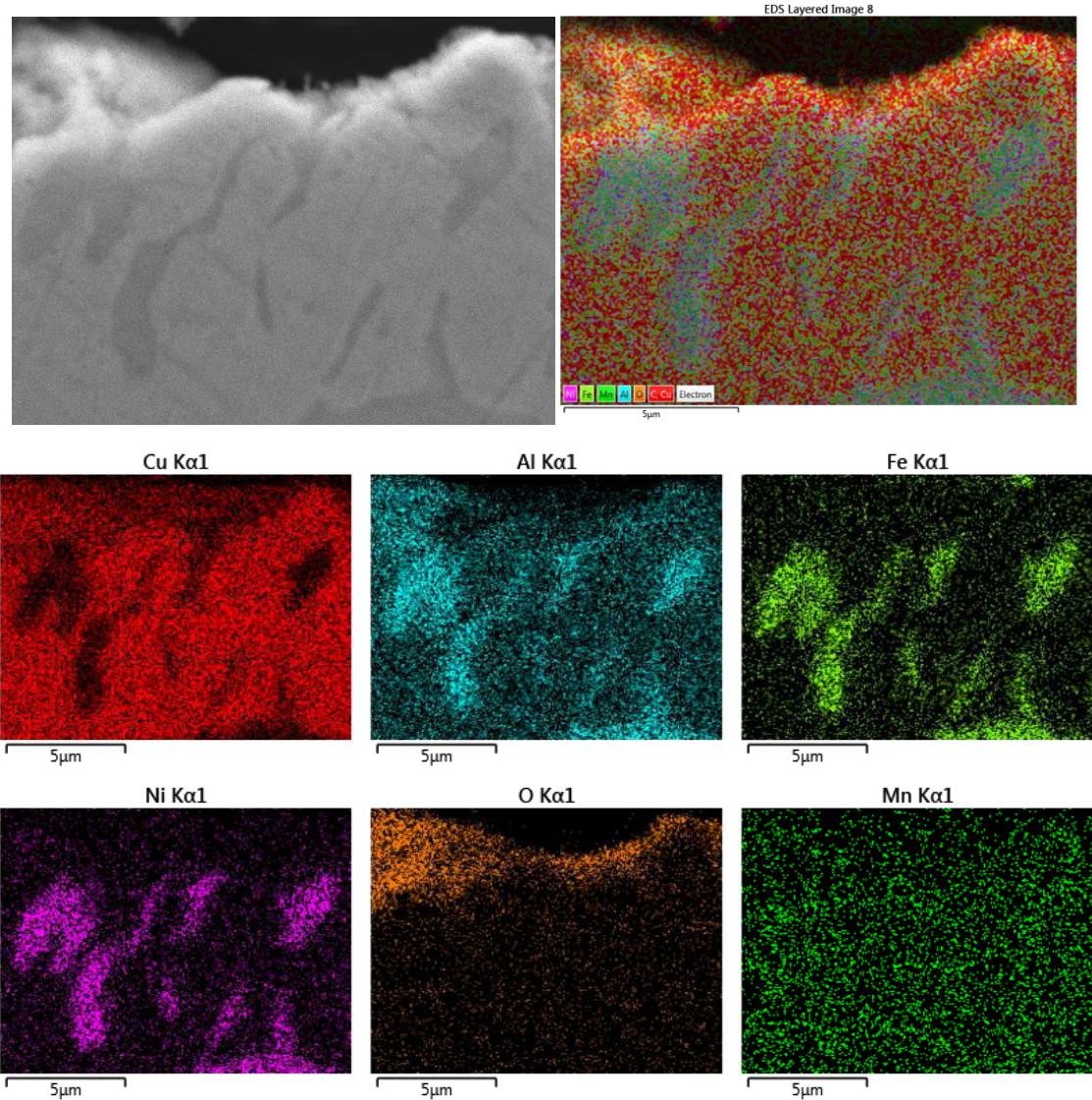


Electrolito ABW a -50 mV_{Ag/AgCl}

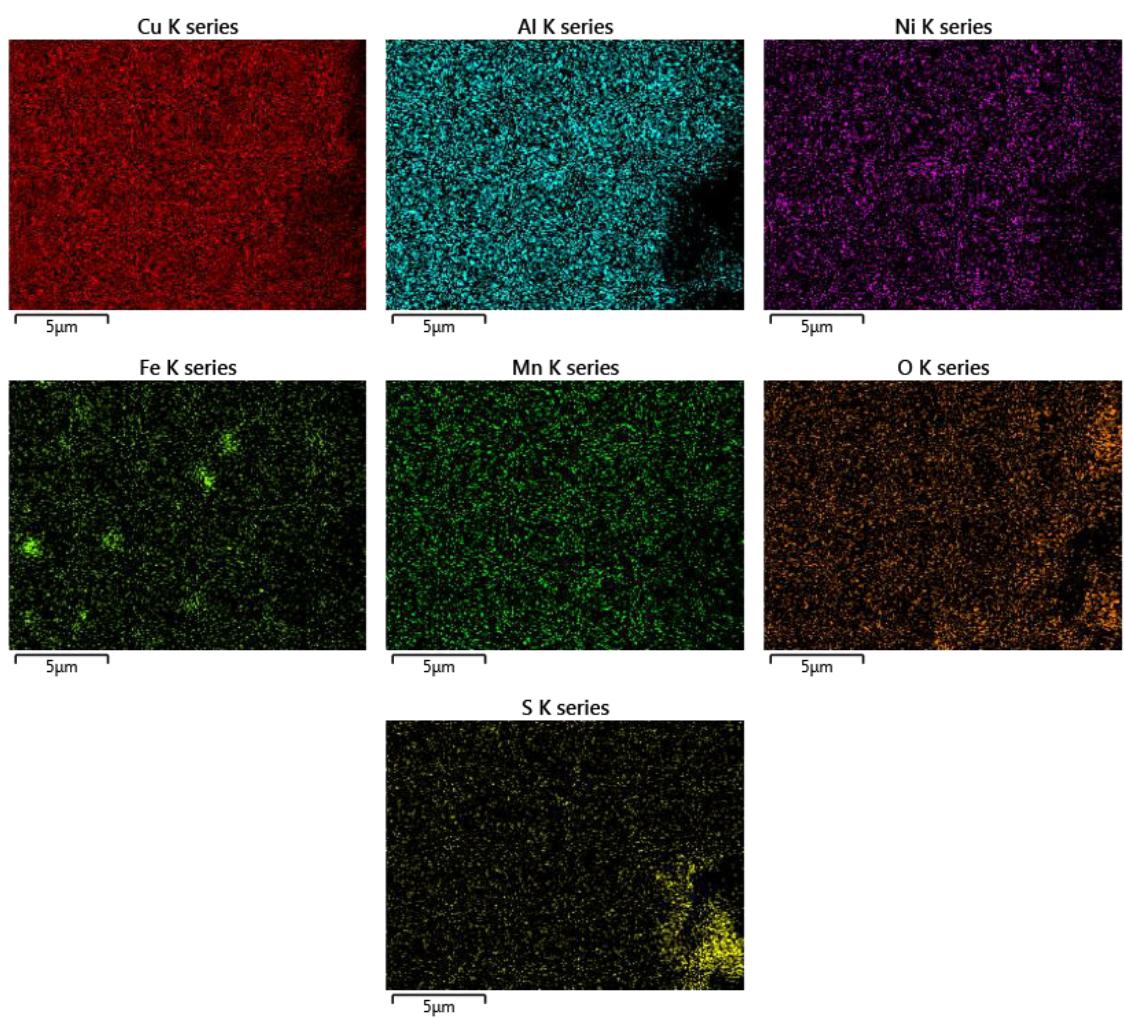
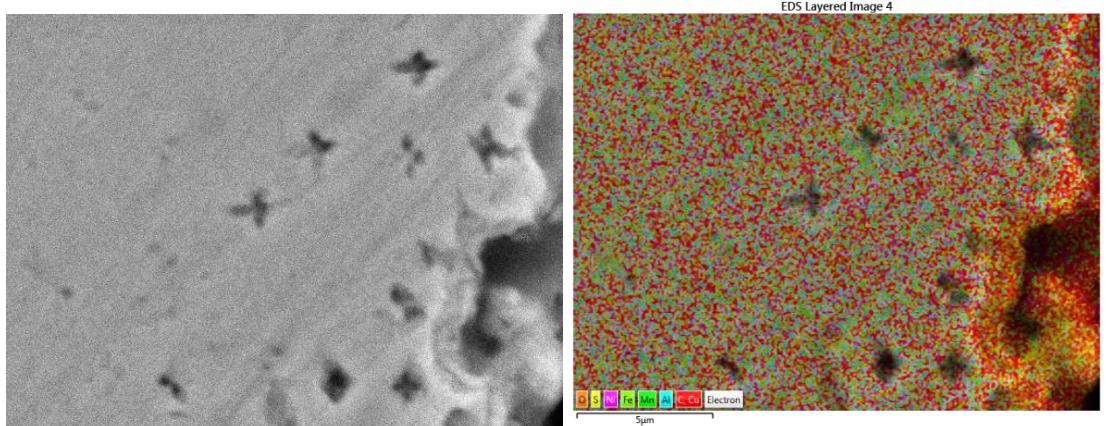


NAB

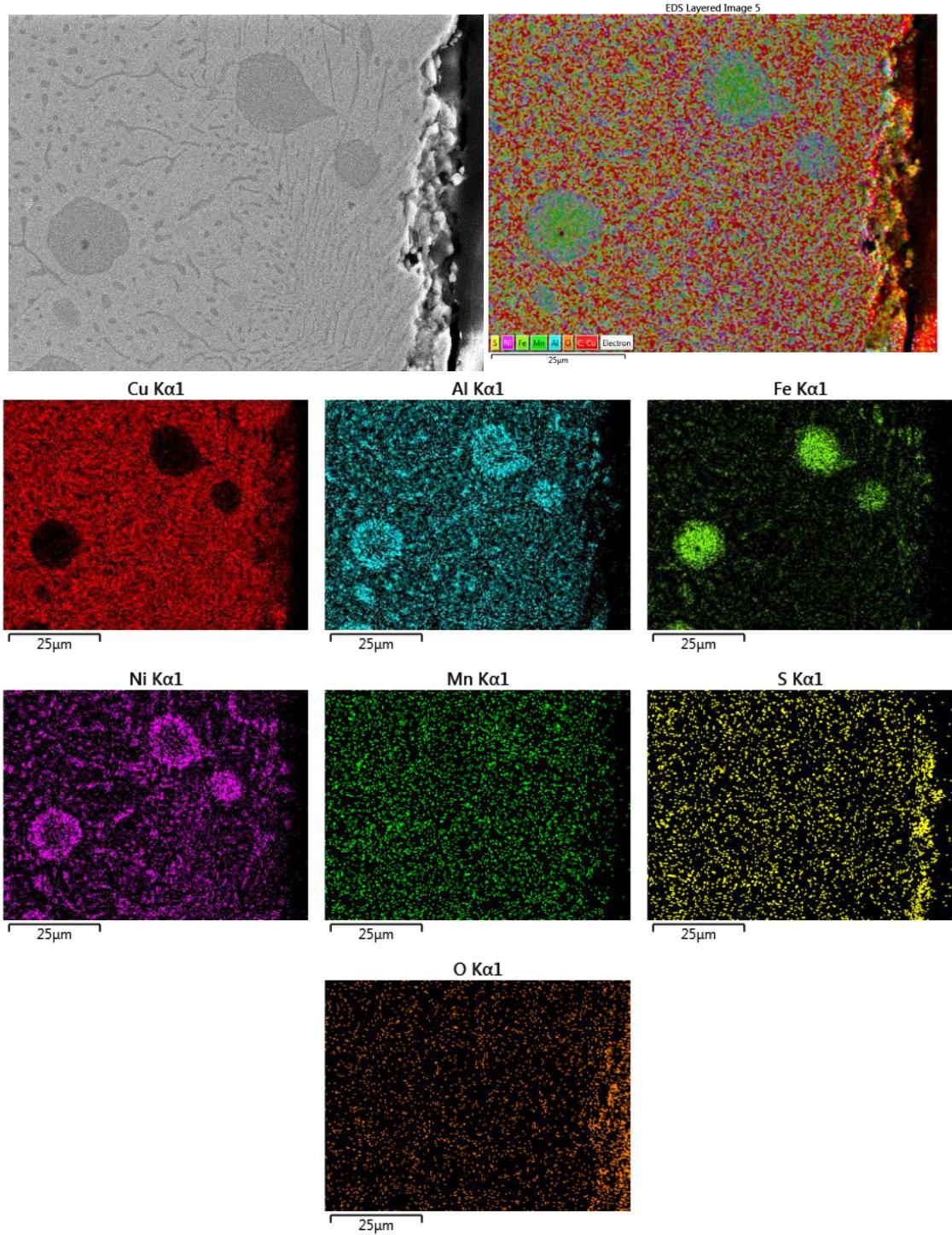
Electrolito ASW a -50 mV_{Ag/AgCl}



Electrolito ABW a -50 mV_{Ag/AgCl}

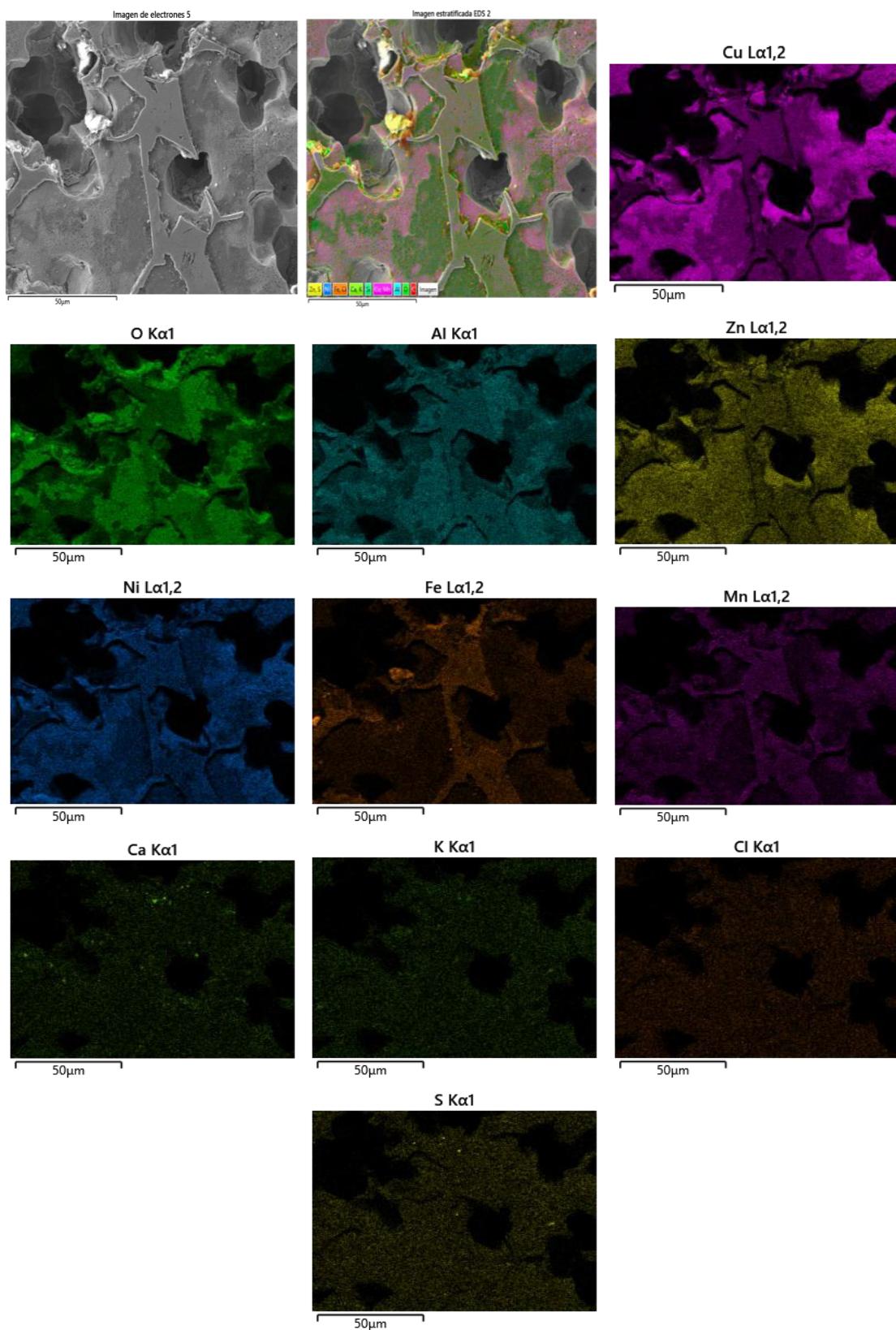


Electrolito ABW a -50 mV_{Ag/AgCl}

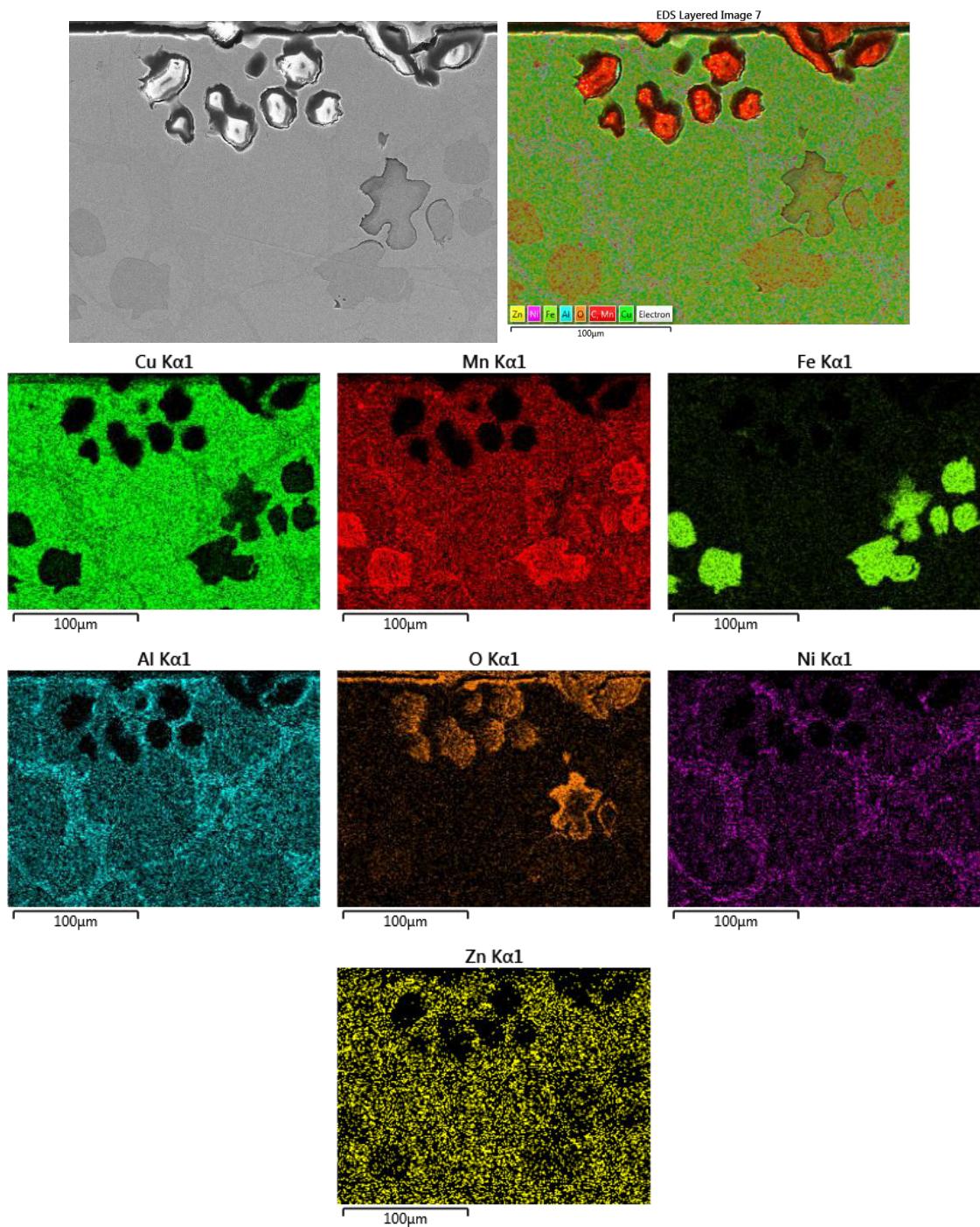


MAB

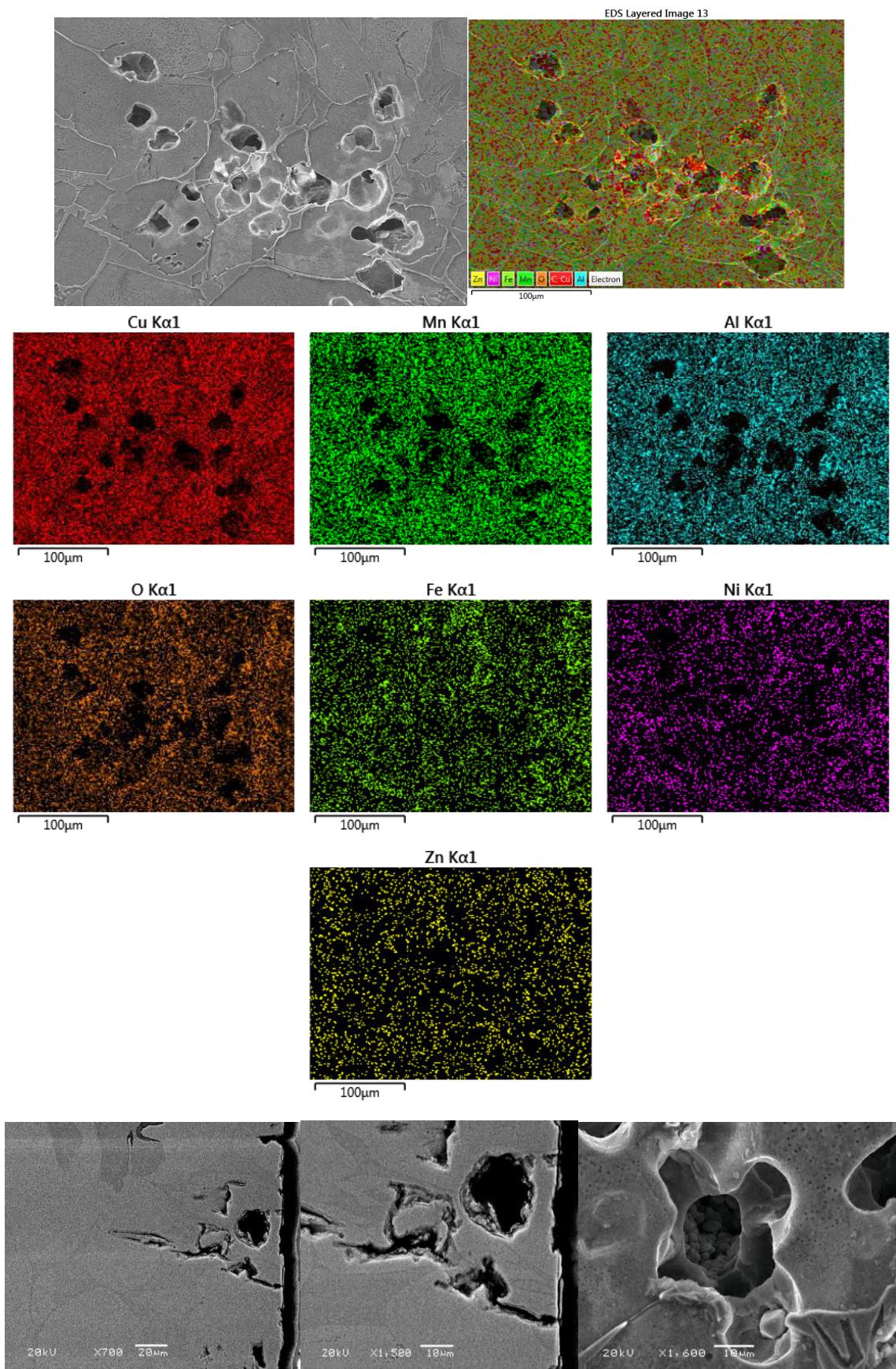
Electrolito ASW a -150 mV_{Ag/AgCl}



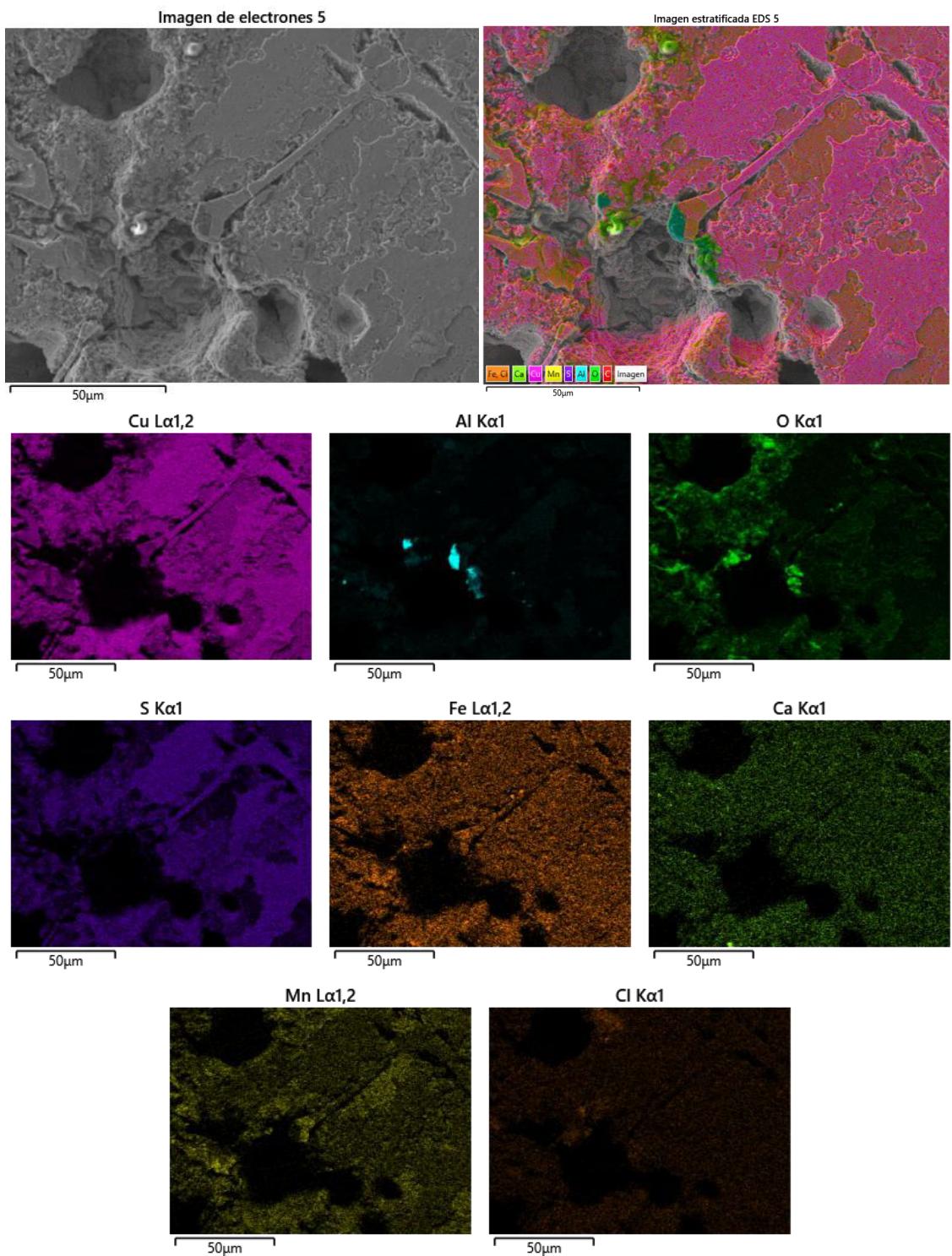
Electrolito ASW a -150 mV_{Ag/AgCl}



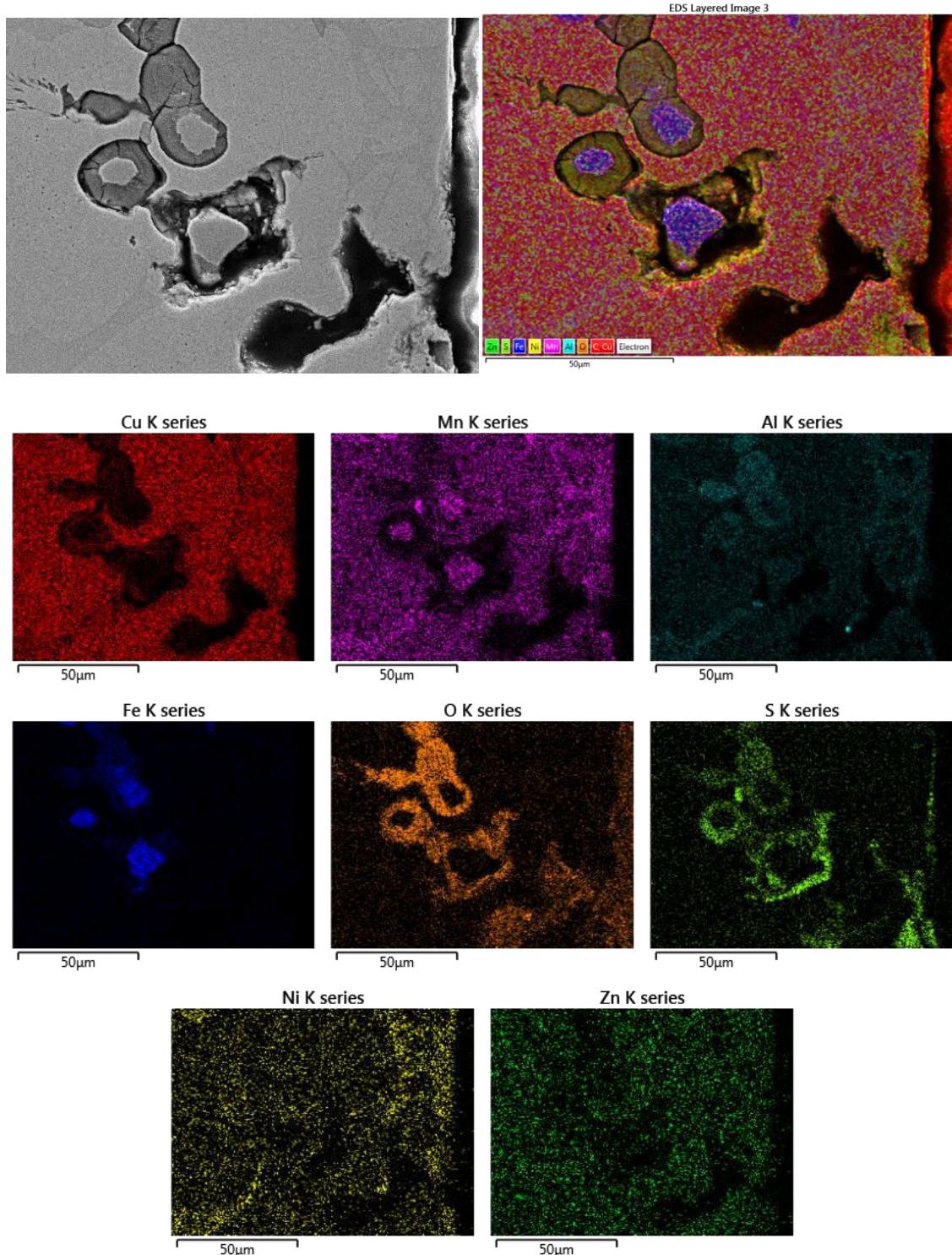
Electrolito ASW a -150 mV_{Ag/AgCl}



Electrolito ABW a -150 mV_{Ag/AgCl}

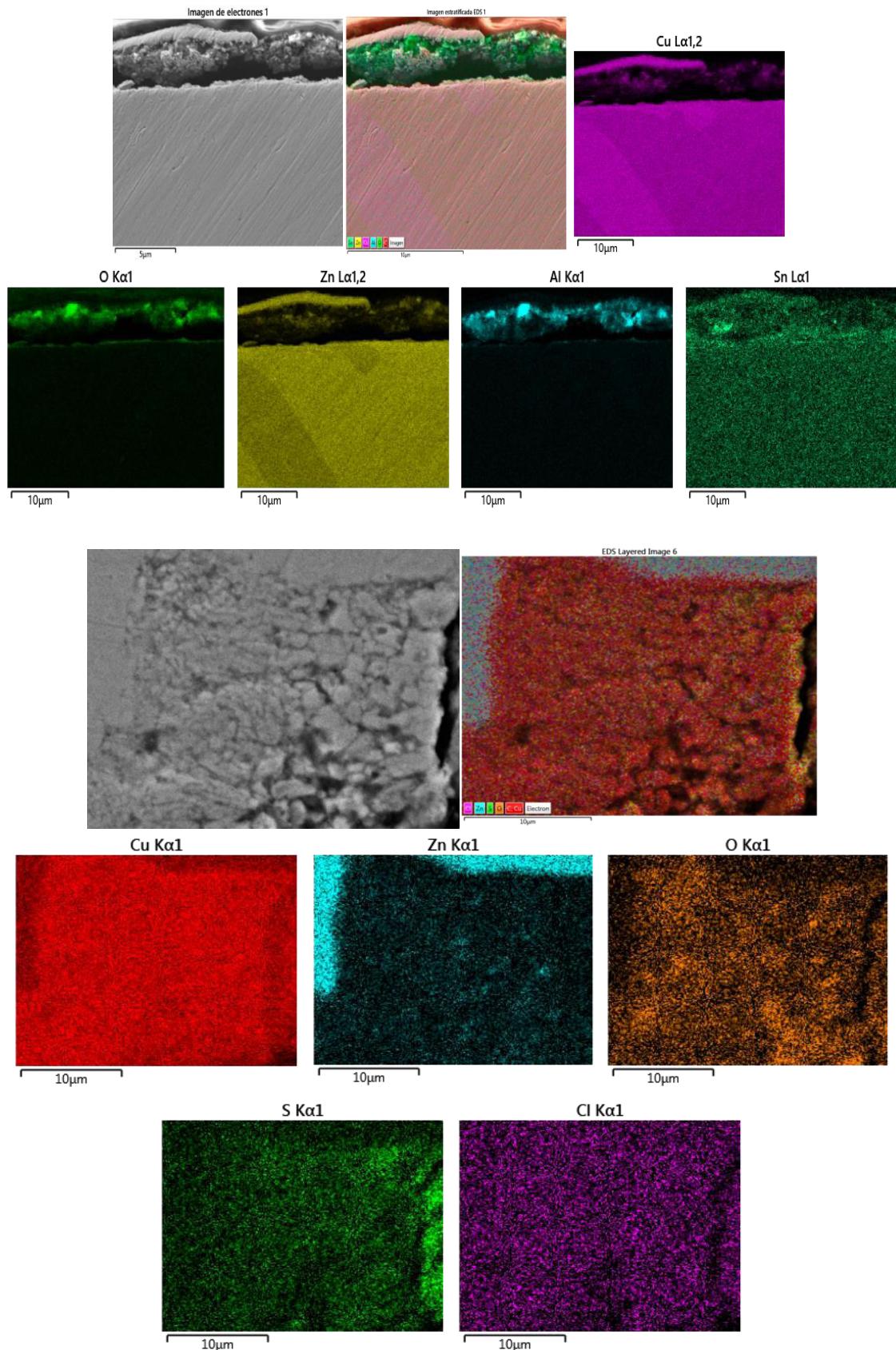


Electrolito ABW a -150 mV_{Ag/AgCl}



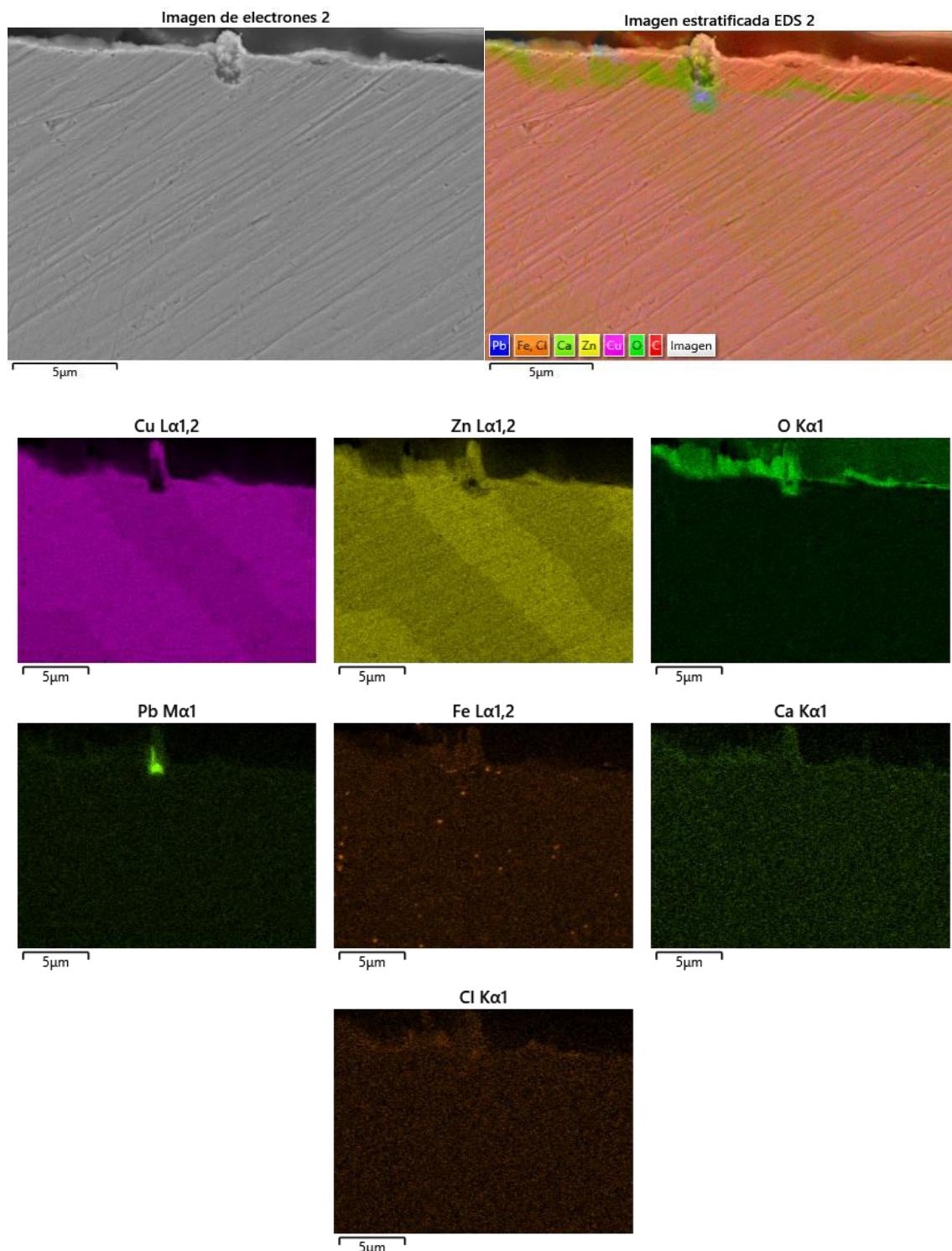
L1

Electrolito ABW a -150 mV_{Ag/AgCl}



L1

Electrolito ABW a -200 mV_{Ag/AgCl}



CuNiFer

Electrolito ASW a 0 mV_{Ag/AgCl}

