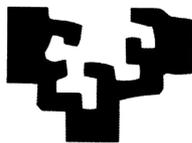




eman la zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



Master en Nuevos Materiales

TRABAJO FIN DE MASTER

Estudio de la corrosión electroquímica en los bronce de aluminio con níquel (NAB)

MEMORIA PRESENTADA POR
Alberto Rey Ruiz

Realizado en:
Universidad de Cantabria
Vienna University of Technology

Bajo la dirección de:
María Victoria Biezma Moraleda

Santander, Febrero de 2014

ÍNDICE

1.1	OBJETIVO Y JUSTIFICACIÓN	4
1.2	BRONCES AL ALUMINIO CON NÍQUEL	5
1.2.1	BRONCES AL ALUMINIO	5
1.2.2	ALEACIONES TERNARIAS DE Cu-Al	7
1.3	CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	9
1.4	TÉCNICAS DE MEDIDA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	14
2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
2.1	PROBETAS DE ENSAYO	19
2.2	MEDIOS DE ENSAYO	23
2.3	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	24
2.3.1	CELDA ELECTROQUÍMICA	25
2.4	PROTOCOLO DE TRABAJO	27
2.4.1	PROTOCOLO DE TRABAJO 1	27
2.4.2	PROTOCOLO DE TRABAJO 2	28
3	RESULTADOS	29
3.1	TRATAMIENTOS TÉRMICOS	29
3.2	MEDICIÓN DE pH DE LOS MEDIOS DE ENSAYO	29
3.3	VOLTAMETRÍAS	30
3.4	PRODUCTOS DE CORROSIÓN	31
4	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	33
4.1	TRATAMIENTOS TÉRMICOS	33
4.2	VOLTAMETRÍAS	33
4.3	PRODUCTOS DE CORROSIÓN	34
5	CONCLUSIONES	36
6	AGRADECIMIENTOS	37
7	BIBLIOGRAFÍA	38
8	ÍNDICE DE FIGURAS	39

RESUMEN

Los bronce al aluminio con níquel, más conocidos como NAB, Nickel Aluminium Bronzes, por sus siglas en inglés, cubren con solvencia un amplio abanico de aplicaciones y soluciones constructivas en el medio marino. En ambientes de agua dulce la familia de materiales predominante son los aceros inoxidable.

En situaciones y ambientes específicos, como pueden ser centrales hidroeléctricas específicas, se debe recurrir a aceros inoxidable especiales u otras familias de materiales como fundiciones dúctiles. En estas situaciones los bronce al aluminio con níquel pueden ser una alternativa muy interesante por su compendio de propiedades químicas-mecánicas, debido a la elevada resistencia a corrosión-erosión y corrosión-cavitación. .

Los NAB presentan un comportamiento muy variable frente a la corrosión electroquímica en función de los parámetros del medio de trabajo, con situaciones donde los daños por corrosión se extienden a velocidades muy altas dejando otras zonas de total inmunidad.

Conocer y controlar los parámetros del medio abren la posibilidad a disponer de una familia de materiales casi inmune a la corrosión en ambientes de agua dulce natural.

ABSTRACT

The nickel-aluminum bronzes, NAB, cover a wide range of applications and construction solutions in the marine environment. Nevertheless the stainless steels family is the main option in freshwater environments.

In specific environments, as can be hydropower plants, is necessary to use special stainless steels or other materials families, as cast iron. In these situations the nickel-aluminum bronzes can be an interesting alternative.

The NAB presents a casuistic behavior against electrochemical corrosion depending on the environment parameters, with situations where corrosion damage extending to very high speeds and another areas of full immunity.

Understand and control the working parameters would provide the ability to have a family of almost immune to corrosion in natural freshwater environments materials.

1.- INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVO Y JUSTIFICACIÓN

Anualmente aparecen datos que denotan que la demanda de energía mundial crece a un ritmo vertiginoso, por lo que es más que evidente que el modelo energético actual, basado en los combustibles fósiles como pilar central de la generación de energía, es cada vez menos sostenible. Actualmente ya es una realidad la implantación de fuentes de energía alternativa, más respetuosas con el medio ambiente, como locomotora del nuevo modelo energético. Las centrales hidroeléctricas se encontrarían dentro de esas fuentes. Pero los esfuerzos no sólo deben estar encaminados a sustituir los combustibles fósiles por fuentes de energía menos contaminantes; también deben centrarse en que esas nuevas fuentes de energía tengan unos niveles de eficiencia muy altos, teniendo como horizonte el menor número de fuentes de energía posible con unos niveles de rendimiento muy elevados.

Las centrales hidroeléctricas se pueden considerar fuentes de energía respetuosas con el medio ambiente, a pesar de que en su construcción se realiza un ataque muy notable, debido a la construcción de la presa que retiene el agua, que posteriormente será impulsadas a altas velocidades para la generación de electricidad. Una central hidroeléctrica tiene una previsión de funcionamiento en torno a los 100 años. En todo ese tiempo, es evidente que se van a tener que realizar trabajos de mantenimiento en gran cantidad de los componentes que la constituyen y, muy particularmente, en el grupo de generación.

En las primeras centrales hidroeléctricas construidas a finales del siglo XIX, los rodets de las turbinas estaban fabricados en una sola pieza de fundición de hierro. A medida que avanzaba la técnica, fue posible construir presas capaces de embalsar mayores volúmenes de agua y, por tanto, era necesario construir turbinas de mayor tamaño, motivo por el cual se fue sustituyendo la fundición, como material de construcción de los rodets de las turbinas, por acero inoxidable, en concreto acero inoxidable martensítico.

En la actualidad en cualquier partida de mantenimiento de una central hidroeléctrica, los daños asociados a la corrosión no suelen ocupar un papel reseñable, frente a los daños más comunes asociados al desgaste de la geometría de las palas, debido a fenómenos como la erosión o la cavitación. Por este motivo, todos los esfuerzos se han visto enfocados a mejorar los aceros inoxidables que, por su propia naturaleza, ya presentaban un excelente comportamiento frente a la corrosión. Esta es una estrategia acertada en la mayor parte de los casos; sin embargo, en los últimos años, en cuatro centrales hidroeléctricas de nueva construcción se han detectado ataques muy virulentos de corrosión sobre las palas de las turbinas hidroeléctricas, poco documentada [1]; a consecuencia de dichos daños, los trabajos de reparación parcial o total resultaron muy costosos.

Aparentemente ningún factor ambiental justificaría dichos ataques, ya que los niveles de cloruros del agua en las turbinas eran bajos y la calidad de acero

empleado era la correcta. Después de múltiples análisis de los depósitos de productos de corrosión, se detectaron elevados niveles de óxido de manganeso, lo cual llevo al descubrimiento de que, en el agua de las cuatro centrales el agua contenía una bacteria oxidante de manganeso. Dicho fenómeno estaba asociado a que los casos habían sido detectados después de periodos relativamente largos de parada de la central hidroeléctricas y habían producido que dichas bacterias hubiesen formado los productos de corrosión a base de un ataque a las fases ricas en manganeso presentes en el acero martensítico.

A la luz de este descubrimiento es evidente que el acero martensíticos, tal como se estaba empleando, no era una alternativa para los trabajos de reparación de dichas centrales. Se abrían dos caminos: uno se podría centrar en usar un acero martensítico inmune al ataque de las bacterias oxidantes de manganeso, y otro consistiría en buscar un nuevo material que cumpliese con las tres premisas fundamentales, esto es, buena resistencia al desgaste, a la erosión y a la corrosión.

La justificación de este Trabajo Fin de Máster está enfocada por ese segundo camino: la búsqueda de un material distinto a los aceros martensíticos con proyección potencial de empleo en las turbinas de las centrales hidroelectricas. Se pensó en los bronce al aluminio con níquel, comúnmente conocidos como NAB, por sus siglas en ingles Nickel Aluminium Bronze, según la designación UNS, Unified Numbering System. Se trata de una familia de aleaciones resistentes y duraderas, que destacan por su excepcional resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica, tenacidad, resistencia al desgaste y buenas características para el moldeo y la soldadura. Estas aleaciones han sido utilizadas con éxito en un amplio abanico de sectores industriales, tales como tuberías marinas, propulsores y cubas para propulsores [2]. Por lo cual lleva a plantear los NAB como una alternativa real y potente como material para construcción de turbinas de centrales hidroeléctricas.

El objetivo fundamental del presente Trabajo Fin de Máster es el acercamiento a las distintas técnicas y ensayos encaminados al estudio de la corrosión electroquímica, con el fin de poder abordar en futuros trabajos específicos sobre aleaciones de NAB.

1.2 BRONCES AL ALUMINIO CON NÍQUEL

1.2.1 BRONCES AL ALUMINIO

Los bronce de aluminio se componen de siete intermetálicos principales entre los que se hallan las combinaciones definidas CuAl_2 , CuAl , Cu_3Al , Cu_4Al .

Las aleaciones binarias cobre-aluminio como se aprecia en el diagrama de fases de la Figura 1, presentan una fase simple, monofásica α , para contenidos de aluminio inferiores al 7,25%. La estructura de esta fase es como la del cobre puro, el aluminio se encuentra en solución sólida. Con contenidos de aluminio

superiores, la estructura pasa de ser homogénea a dúplex (bifásica α/β). Las aleaciones con más de un 8.5% de Al pueden contener mezclas de numerosas fases en estado bruto de colada. La naturaleza y ocurrencia de estas fases se controla por composición, velocidades de enfriamiento y tratamientos térmicos.

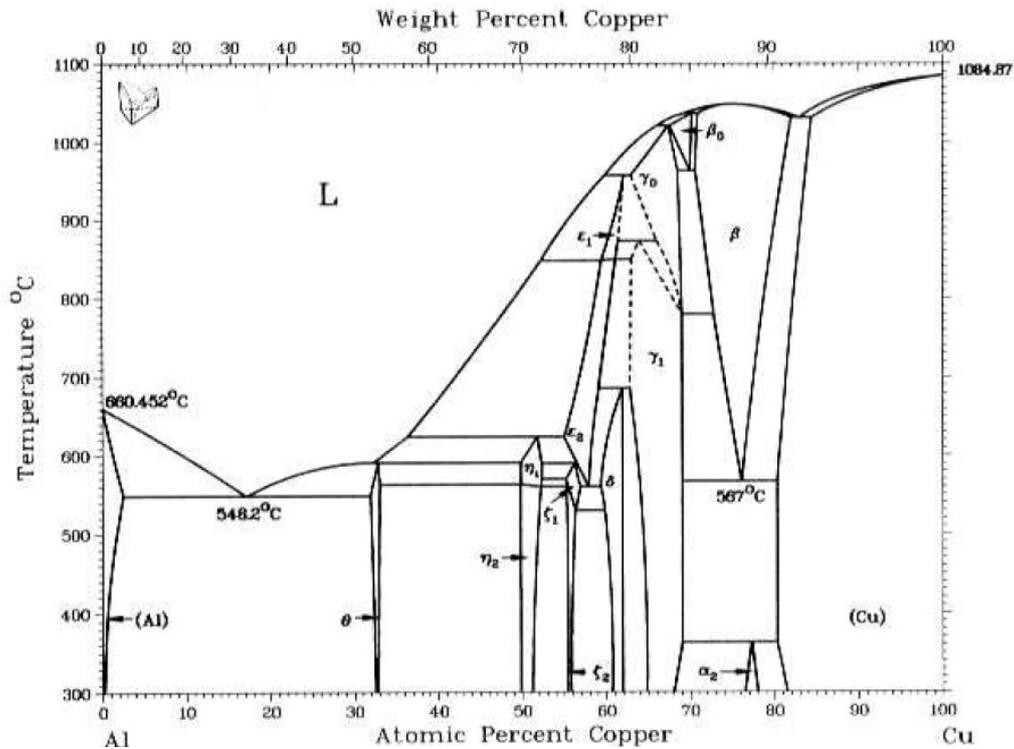


Figura 1. Diagramas de fases del sistema Cu-Al

Las aleaciones de alto contenido de aluminio son difíciles de mecanizar debido a la presencia de alúmina libre. Las aleaciones con menos del 4% de aluminio se pasivan casi tan rápidamente como el cobre y los latones ordinarios, pero sobre el 8% se las evita por su tendencia a la formación de poros que pueden evitarse de manera significativa con controles durante la solidificación.

En general, los bronce de aluminio funden fácilmente, aunque algunas aleaciones presentan dificultades en la colada, por su fuerte contracción al enfriamiento. En estado líquido llenan los moldes más delicados, penetrando fácilmente en las más finas cavidades, siendo comparables con los bronce utilizados para la elaboración de estatuas [3].

Los bronce de aluminio exentos de silicio soportan bien los ensayos de impacto. La resistencia a la tracción va en proporción con el porcentaje de aluminio, aunque el temple aumenta los valores de resistencia mecánica y deformación. [4].

Durante mucho tiempo el principal interés de los bronce al aluminio fue su color dorado; la aleación al 4% de aluminio posee el tono del oro de 14 kilates, mientras que la del 5% posee la del oro del 18 kilates. En la actualidad han remplazado a otras aleaciones de cobre, comunes en componentes de bombas

y válvulas, y otras han demostrado ser una alternativa competitiva frente a los aceros inoxidable y aleaciones de base níquel. La principal aplicación del bronce al 10% de aluminio está en las construcciones para aplicaciones marinas, por su alta resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas, también es adecuada para la fabricación de piezas de maquinaria que exigen una gran precisión y para las que la conservación contra la oxidación por agentes húmedos es muy importante.

1.2.2 ALEACIONES TERNARIAS DE Cu-Al

Las aleaciones binarias Cu-Al tienen tendencia a presentar crecimiento de grano y formación de eutectoide, por lo que es común el añadir elementos de aleación.

SISTEMA COBRE-ALUMINIO-HIERRO

El diagrama de equilibrio Cu-Al se modifica ligeramente y parecen precipitados de hierro tanto en la fase α como en la fase β . La adición de hierro a los bronce de aluminio aumenta la resistencia mecánica, afina el grano, disminuye la tendencia a un auto-templado y mejora la calidad de la forja. Estas aleaciones se emplean para fabricación de piezas de moldeo a presión y de alta resistencia al desgaste.

SISTEMA COBRE-ALUMINIO-NIQUEL

No es frecuente encontrar aleaciones de bronce de aluminio con adiciones de níquel sin la presencia de hierro. La adición de níquel desplazan el campo $\alpha+\gamma_2$ del diagrama de equilibrio Cu-Al, mostrado en la Figura 1, hacia la derecha. Estas aleaciones tienen aplicaciones en las aleaciones de memoria de forma

SISTEMA COBRE-ALUMINIO-HIERRO-NIQUEL

Las aleaciones de este sistema suelen denominarse bronce aluminio al níquel y se las conoce como NAB, por sus siglas en inglés (Nickel-Aluminium-Bronze). A nivel comercial estas aleaciones contienen entre 9 y 12 % de aluminio con adiciones de hasta 6% de hierro y de níquel. Son aleaciones bifásicas a las que se aumenta su resistencia mecánica mediante tratamientos térmicos como el temple y el revenido [5].

La Figura 2 muestra una porción del diagrama de fases Cu-Al entre el 0 y el 12% de Al. Se aprecia la existencia de una fase κ , rica en hierro, la cual absorbe aluminio de la matriz α . La precipitación κ de la matriz α tiene un pronunciado efecto en las propiedades, ya que produce un aumento significativo de la resistencia mecánica. En condiciones de equilibrio no existe una fase β por debajo de 600°C, a no ser que el contenido de aluminio exceda el 11%. La ausencia de la fase β elimina el riesgo de la formación del eutectoide para cualquier tratamiento térmico o ciclo de calentamiento-enfriamiento que sufra la aleación.

El níquel se emplea en muchas aleaciones con la intención de aumentar la resistencia a la corrosión [6]. Por esa misma razón se emplea en los bronce de aluminio, especialmente en los que contienen hierro.

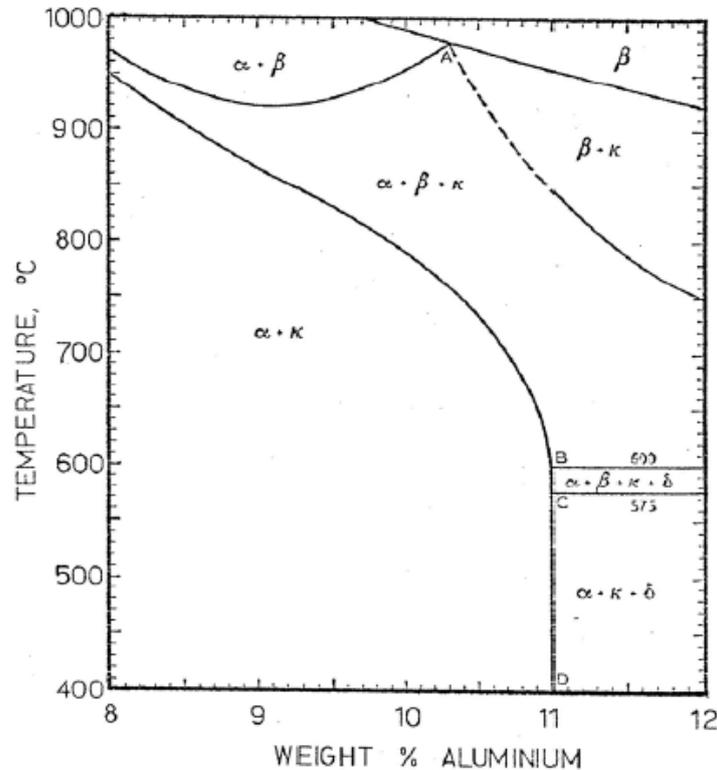


Figura 2. Porción del diagrama de fases de Cu-Al con adición de hierro y níquel

INFLUENCIA DE LOS ALEANTES MINORITARIOS EN LOS NAB

El aluminio tiende a incrementar los valores de resistencia a la tracción y límite elástico en perjuicio del alargamiento.

El hierro afina el grano, por lo que, mejorará las propiedades mecánicas.

El níquel, por sí solo, no es un afinador de grano, pero al aumentar la solubilidad del hierro, se podría atribuir esa propiedad por acción sinérgica.

El manganeso confiere a las aleaciones un mayor grado de colabilidad.

El titanio, en mínimas cantidades, ofrece mayor resistencia mecánica y actúa como desoxidante.

El plomo mejora las características ante la fricción, pero produce una disminución drástica de la resistencia mecánica.

Otros elementos aleantes que pueden estar presentes, en muy pequeñas cantidades, pueden ser el zinc, el estaño y el silicio.

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Los bronce de aluminio níquel poseen en general una excelente resistencia a la corrosión electroquímica en distintos medios conductores debido a la formación de una capa tenaz de óxido protector sobre la superficie del bronce,

que a su vez está formada por varias capas. La más interna es principalmente de óxido de aluminio, el aluminio se oxida de forma preferencial con los otros elementos de aleación.

La corrosión general no es considerada un problema en los NAB en agua de mar relativamente en reposo, debido a una pronta regeneración de su película de óxido protector. La presencia de sulfuros en el agua de mar, que puede originarse por la descomposición de materia orgánica, produce una marcada bajada en la resistencia a la corrosión de los NAB

Los NAB no son tan susceptibles a la corrosión por picaduras como los aceros inoxidable, aunque no son inmunes a ella. Son muy resistentes a la cavitación, motivo este por el cual tienen mucha cabida en la fabricación de propulsores marinos e impulsores de bombeo. De igual manera no se ven afectados significativamente cuando están afectados por corrosión bajo tensión

INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

La corrosión por picadura no ocurre cuando la fase β^* se descompone suficientemente en $\alpha+\kappa$ III. El tratamiento de temple aumenta la descomposición, consecuentemente, la resistencia a la corrosión por picadura. Cuanto mayor sea la temperatura de temple, mayor será la resistencia a la corrosión.

El orden de los tratamientos térmicos que influyen en la resistencia a la corrosión de los NAB, de mayor a menor trascendencia, [7] son el templado, normalizado, la extrusión en caliente y el recocido.

1.3 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

De forma general al empezar a tratar cualquier tema se debe ser dar una definición clara y concisa del mismo. En el caso de la corrosión electroquímica esa tarea resulta difícil debido a la existencia de ocho formas distintas de corrosión [8].

Dentro de estos ocho tipos de corrosión, podríamos agrupar los tipos de corrosión en dos grandes bloques.

Un primer bloque compuesto por la corrosión uniforme, donde los fenómenos de corrosión tienen lugar sobre la superficie del metal, de una manera regular y ,por lo general, a una velocidad definida y relativamente fácil de predecir.

Un segundo bloque, que se podría denominar corrosión localizada. Estaría englobado por el resto de siete tipos de ataques , todos ellos caracterizados por tratarse de ataques heterogéneos, generando situaciones difícilmente predecibles o controlables. En estas situaciones es muy importante contar con técnicas electroquímicas capaces de predecir y simular, de manera fiable, los fenómenos corrosivos para poder anteponerse a sus consecuencias.

La corrosión electroquímica tiene cuatro actores: ánodo, cátodo, metal conductor y electrolito. Es necesaria una interacción simultánea entre ellos para

que la corrosión tenga lugar. De forma simplificada el proceso consistiría en una reacción anódica, debido a la cual los iones metálicos dejan la superficie del metal; estos iones son transportados desde el ánodo hasta el cátodo por el electrolito. El sistema se comporta como un circuito eléctrico sin acumulación de carga, ya que los electrones liberados en la reacción anódica, son conducidos a través del metal hacia el cátodo, donde son consumidos, quedando de esta manera el circuito cerrado. La Figura 3 muestra de forma esquemática el comportamiento de un circuito de corrosión electroquímica.

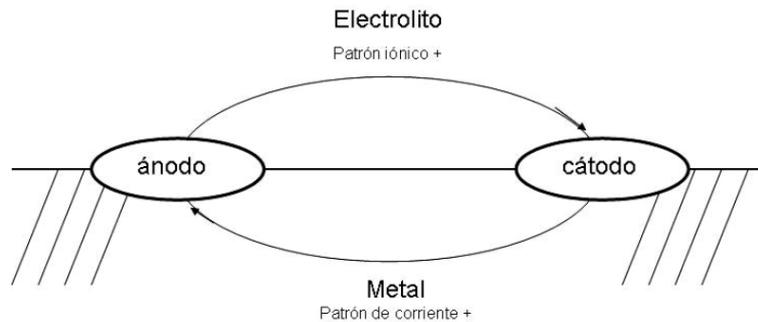


Figura 3. Esquema de comportamiento de un sistema que experimenta corrosión electroquímica

Se emplean fundamentalmente técnicas de voltametría, implicando polarizaciones electroquímicas para medir la rapidez de la reacción anódica y catódica. Esta afirmación, tomada de forma aislada, puede dejar la sensación de que las técnicas de medición de la corrosión electroquímica son sencillas, situación muy alejada de la realidad, ya que hay infinidad de conceptos que deben ser tomados en consideración. A continuación sólo se hará una enumeración de los parámetros básicos de dichos ensayos de corrosión electroquímica en donde se asientan los principios básicos.

POTENCIALES DE ELECTRODO

Un metal es un conjunto de innumerables átomos unidos por fuerzas de atracción mutuas. Cuando se sumerge en un electrolito, algunos de los átomos con mayor energía logran ionizarse, pasan a la solución como cationes, permaneciendo en el metal los electrones cedidos, por lo que se forma una diferencia de potencial en la interfase, que al ir aumentando se opone con más fuerza al paso de nuevos iones. Al alcanzarse un valor característico de potencial para cada combinación metal/electrolito, se alcanza un equilibrio, de forma que, el intercambio entre metal y solución, se realiza a igual velocidad en ambos sentidos,

De esta forma puede expresarse una escala de potenciales normales de electrodo delimitándose zonas de comportamiento noble de otras activas (corrosión).

SERIE DE POTENCIALES ESTANDAR

Resulta imposible la medición directa de la diferencia de potencial entre el metal y la solución. Se resuelve el problema construyendo una pila y midiendo la diferencia de potencial entre electrodos. Por ello es primordial contar con un electrodo patrón con excelente reproductibilidad. En un principio se fijó como base de comparación el electrodo de hidrógeno, pero en la práctica, no es útil debido a su fragilidad y facilidad de contaminación. En investigación suele ser más habitual utilizar electrodos de calomelanos saturados.

POTENCIALES REALES

Para la mayor parte de los metales, salvo los nobles, en su superficie se producen varias reacciones de electrodo, que se desarrollan a un potencial mixto E_{corr} . Cuando se someten diferentes metales a las mismas condiciones adoptan valores específicos de E_{corr} , que pueden ordenarse en series similares a las electroquímicas, denominadas serie galvánicas.

La diferencia entre las series electroquímicas y las galvánicas es que los potenciales de electrodo estándar corresponden a una situación ideal de equilibrio, mientras que las galvánicas se relacionan con los potenciales del proceso global. Son estos E_{corr} los que se miden directamente por comparación con los electrodos de referencia. Son series que informan del peligro real de pares galvánicos formados por acoplamientos de materiales metálicos diferentes

DIAGRAMA DE POURBAIX

Se pueden construir diagramas de potencial en función del pH, los cuales informan de la dirección espontánea de las reacciones y se emplean para estimar los estados de equilibrio hacia los que tiende un sistema, esto es, la naturaleza de los productos de corrosión si los hubiera.

Los Diagramas de Pourboix se relacionan con el fenómeno de pasividad en el que los primeros productos de corrosión confieren una protección al metal, haciendo que descienda de manera drástica la velocidad de corrosión

LEY DE TAFEL

Tafel fue quien estableció la relación existente entre la corriente y el potencial de electrodo; realizó una deducción teórica que se expresa por dos relaciones.

$$\mu_a = a + b \log i, \text{ para } i > 0 \text{ y } b > 0 \quad [1]$$

$$\mu_c = a + b \log |i|, \text{ para } i < 0 \text{ y } b > 0 \quad [2]$$

u: el potencial [V]

i: la intensidad en [A]

a, b: parámetros de la recta

En coordenadas semi-logarítmicas, estas relaciones se representan por dos rectas, como muestra la Figura 4. Si las reacciones anódicas y catódicas

consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema casi reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente i_0 , densidad de corriente de intercambio. Con las mismas coordenadas semi-logarítmicas, la curva de polarización real está constituida por dos ramas, una anódica y otra catódica, siendo cada una una asíntota de la recta de Tafel correspondiente.

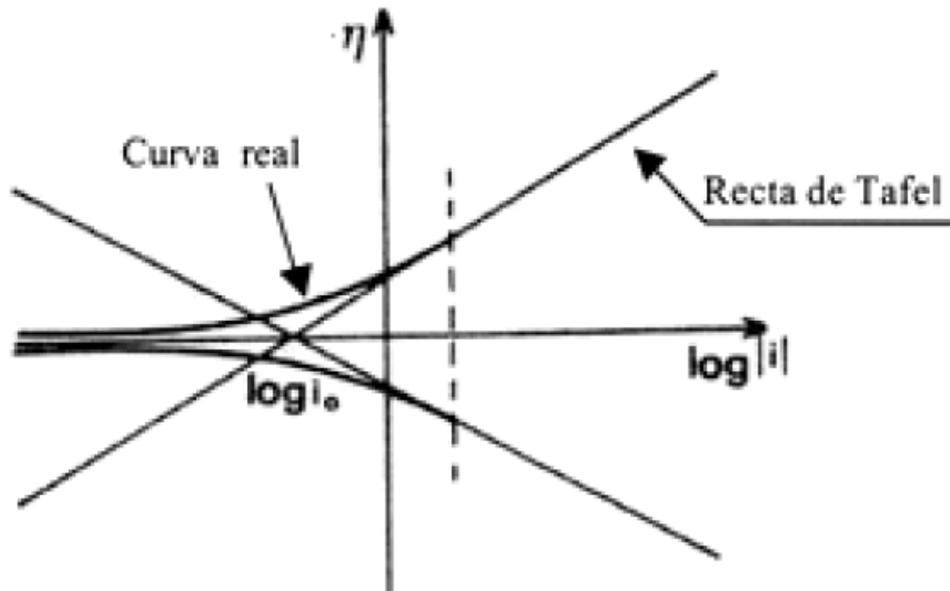


Figura 4. Representación de las curvas de Tafel

PASIVACIÓN

Una superficie metálica se considera pasiva cuando, estando ésta expuesta a condiciones ambientales en las que la disolución del metal pudiera esperarse, permanece esencialmente invariable en el tiempo. El fenómeno de pasividad y el de rotura de la pasividad puede ilustrarse mediante la interpretación de una curva de polarización anódica de los metales en un medio acuoso, Figura 5.

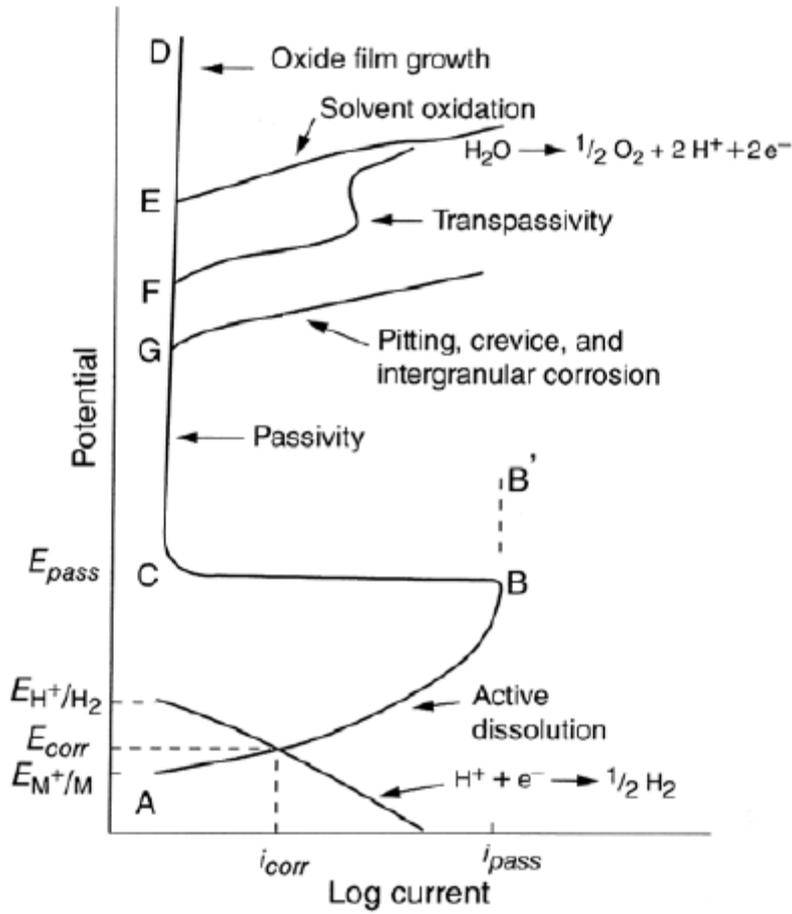


Figura 5. Curva de polarización anódica

Si el potencial se incrementa en el sentido positivo desde el potencial de corrosión E_{corr} , la corriente aumentará inicialmente siguiendo una relación lineal entre el logaritmo de la corriente y el potencial, región de Tafel, hasta llegar a un valor de corriente aproximadamente constante debido a las limitaciones en la difusión o la formación de una capa superficial de productos de corrosión. La curva de A hasta B es característica de la disolución activa de un metal. Si el potencial se incrementa, la corriente puede permanecer constante y elevada BB' o disminuir varios órdenes de magnitud, BC, debido a la formación de una capa pasiva. El potencial al que ocurre este fenómeno se denomina potencial de pasivación E_{pass} y la corriente en B, corriente de pasivación, i_{pass} . Aumentando el potencial a valores muy elevados, el espesor de la capa puede crecer, pero la corriente pasiva i_{pass} permanece constante. Si la película es un conductor pobre, se obtienen potenciales muy altos, CD. Si la película es un buen conductor se produce un aumento significativo de corriente, curva F y se da la transpasivación o rotura de la capa pasiva.

ROTURA DE LA PELICULA PASIVA

Dependiendo de los factores involucrados en la rotura de la pasividad y de la morfología de los ataques, la corrosión localizada puede clasificarse como

picadura o grieta si desarrolla una micro o macro heterogeneidad en la interfase metal disolución.

En la curva de polarización, mostrada en la Figura 5, un aumento súbito de la corriente, representado por la curva G, puede conducir a varias formas de corrosión localizada, como pueden ser las picaduras. Se caracteriza por ser un ataque sobre discretas y pequeñas regiones en la superficie. Las picaduras son difíciles de detectar debido a su pequeño tamaño, a que pueden estar cubiertas por productos de corrosión, a sus periodos inciertos de iniciación e incubación y a que la distribución superficial puede ser muy pequeña.

1.4 TÉCNICAS DE MEDIDA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Para determinar los distintos parámetros que caracterizan la corrosión electroquímica de los metales se utilizan distintas técnicas de medición, tales como: la resistencia de polarización, el potencial en circuito abierto, las voltametrías y ciclo voltametrías.

Estas técnicas se basan en la utilización de una celda electroquímica, compuesta por tres electrodos, esto es electrodo de referencia (RE), electrodo auxiliar (AE) y electrodo de trabajo. Un electrodo de referencia bastante común es el de calomelanos saturado, como se indicó anteriormente. Está basado en la saturación entre el mercurio y el cloruro de mercurio. La fase acuosa en contacto con el mercurio y el cloruro de mercurio, (Hg_2Cl_2 , calomelanos) es una disolución saturada de cloruro de potasio en agua. El electrodo está normalmente conectado por medio de una pieza de cerámica porosa, a la disolución en la que están inmersos los otros dos electrodos. Este material poroso actúa como un conector de puente salino. Como electrodo auxiliar o contra-electrodo, es habitual utilizar filamentos de platino, o barras de grafito. El electrodo de trabajo es la muestra de metal sobre la que se realizan los ensayos.

CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las curvas de polarización constituyen una de las técnicas gráficas más extendidas. Consiste en sumergir en el medio electroquímico, los tres electrodos; trabajo, referencia y contraelectrodo o auxiliar, y con la ayuda de un potencióstato, proceder a realizar un barrido de potencial registrando la corriente que circula por el sistema.

A la hora de diseñar el ensayo se debe prestar atención a tres parámetros: la velocidad de barrido de potencial y los valores iniciales y finales de potencial. Habitualmente, el ensayo se inicia en un potencial inferior al libre, y finaliza a uno superior a éste. Los datos obtenidos se representan en curvas, que pueden estar en escala lineal o en escala semi-logarítmica.

En el paso por el potencial libre, la corriente cambia de dirección y, por tanto, de signo. En la representación semilogarítmica, la intensidad es la que está en esa escala, por lo que se deben emplear sus valores absolutos. Normalmente,

la intensidad “I” se representa como densidad de corriente “i”, dividiéndola por el área aparente del electrodo de trabajo expuesta al electrolito.

Estos ensayos tienen el objetivo de determinar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}) y la resistencia de corrosión (R_p). Estos conceptos se obtienen de hacer un análisis gráfico de las curvas obtenidas. Para obtener la resistencia de corrosión (R_p) nos apoyamos en la representación lineal, calculamos la pendiente de la curva en el entorno del punto de intensidad cero $i=0$, coincidiendo este valor de la pendiente con el potencial de corrosión.

En el caso de la representación semi-logarítmica se deben realizar alguna transformación gráfica para determinar el potencial de corrosión E_{corr} y la densidad de corriente de corrosión i_{corr} . La obtención de este último valor puede presentar dificultades al tener que ajustar rectas a las ramas anódicas y catódicas de la curva obtenida. Estas rectas son las rectas de Tafel, mostradas en la Figura 4 y su medición implican unas condiciones muy específicas, que no siempre se pueden cumplir.

Una de las aplicaciones relevantes de la medida de la resistencia de polarización está en el control de la corrosión al ser ésta sensible a los cambios que ocurren en el metal por variaciones de distintos parámetros, como el pH, la temperatura, o la presencia de inhibidores.

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE RUPTURA O PICADURA

De las curvas de polarización de aleaciones pasivables, es posible determinar el potencial de ruptura, esto es, el punto a partir del cual se produce un aumento importante de la velocidad de corrosión. La experiencia demuestra que dicho potencial aumenta con la velocidad de barrido y que antes de alcanzarse dicho potencial, se producen picaduras metaestables que probablemente repasivan según se van formando, la Figura 6 muestra este fenómeno en una rama anódica.

Otra técnica de voltametría consiste en realizar la curva de voltametría, pero, al alcanzarse un potencial máximo determinado, se hace volver el potencial hacia valores inferiores. Este tipo de voltametría se utiliza en aleaciones pasivables para determinar, en el camino anódico, el potencial de picadura o ruptura y, en la vuelta, determinar el potencial de pasivación, o bien comprobar que el material no sufre picaduras, (Figura 7 a). Si en el camino de vuelta de la polarización no se produce bucle de histéresis, quiere decir que la capa de pasivación no ha sufrido picaduras y ha crecido en espesor, por lo que la velocidad de corrosión decrece. En caso contrario, indica que se han producido picaduras y la velocidad de corrosión crece, como se aprecia en la Figura 7 b).

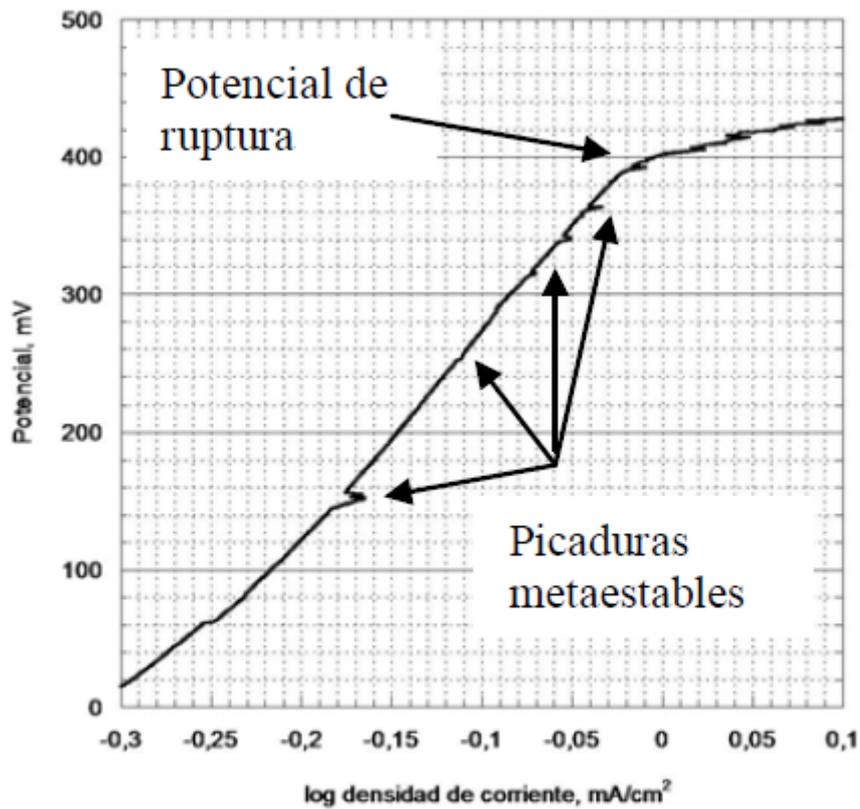


Figura 6. Picaduras metaestables en la rama anódica antes del potencial de ruptura

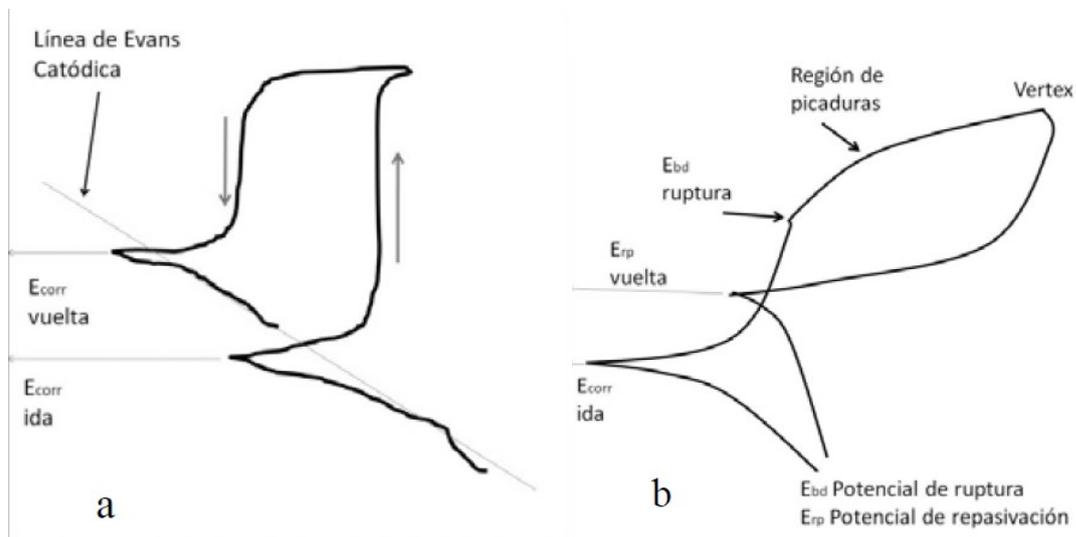


Figura 7. Curvas de voltametría a) Ensayo sin aparición de picaduras. b) Ensayo donde se forma picaduras y el material sufre una re-pasivación.

VOLTAMETRIA CÍCLICA

La voltametría cíclica consiste en aplicar un potencial linealmente creciente o decreciente al electrodo de trabajo, desde un potencial V_1 hasta otro potencial V_2 , a una determinada velocidad de barrido y, tras alcanzar ese potencial, la dirección de la señal se revierte y se hace regresar al sistema al potencial inicial V_1 . El comienzo puede hacerse desde donde se desee, pero el ciclo del potencial debe volver donde comenzó. En el caso de realizarlo en condiciones de corrosión del electrodo de trabajo, el potencial de corrosión o de circuito abierto del electrodo de trabajo, está entre esos dos valores extremos, pero pueden elegirse barridos de potencial en otras zonas de las curvas de polarización que no comprendan dicho potencial de corrosión.

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

En un voltograma cíclico tanto en el camino de ida como en el de vuelta se producen uno o varios picos de corriente a unos determinados potenciales, que corresponden, en el camino de subida, a reacciones concretas de oxidación, y en la vuelta, a sus correspondientes reacciones de reducción. Para una correcta interpretación es preciso un conocimiento previo de las posibles reacciones involucradas. La Figura 8 muestra las curvas obtenidas en un ensayo de voltametría cíclica.

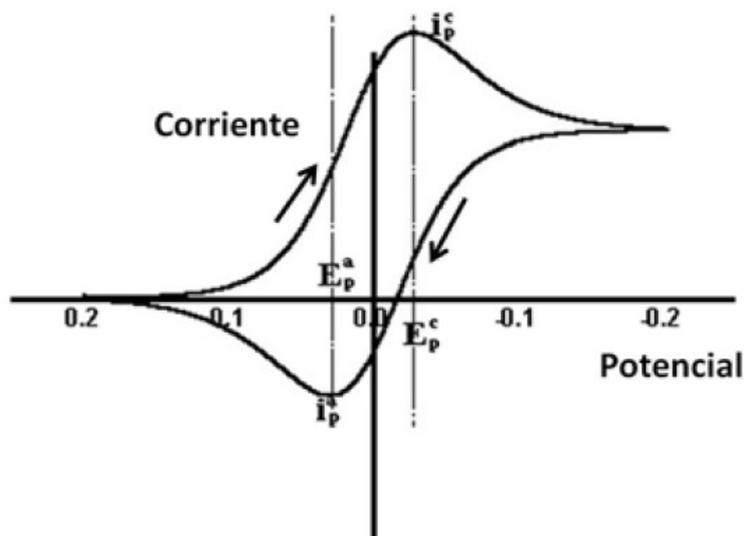


Figura 8. Voltograma obtenido por una voltametría cíclica. Se parte de un potencial de 200mV y se va hasta los -200mV. Las flechas indican la dirección de barrido.

POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO

La medida del potencial en circuito abierto es una técnica que indica la evolución en el tiempo del potencial de un electrodo con relación a uno de referencia, ambos en un determinado electrolito, sin que se aplique al sistema ningún potencial o corriente. Desde el punto de vista electroquímico, el OCP, Open Circuit Potential, tiene interés para determinar los cambios composicionales entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

En esta técnica las variaciones en el OCP deben ser debidas exclusivamente a variaciones en la intercara electrolito-metal, por lo que el electrodo de referencia debe ser de alta estabilidad. Tras un cierto periodo de tiempo, el potencial tiende a estabilizarse. Normalmente un incremento de OCP indica que se está formando una capa de pasivación sobre el metal en contacto con el medio.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Cumpliendo con el objetivo marcado para este Trabajo Fin de Máster se van a realizar una serie de ensayos de comportamiento frente a la corrosión. Estos ensayos se pueden dividir en varias etapas.

Una primera etapa se desarrolló en la Universidad de Cantabria en el Grupo de Corrosión y Deterioro de Materiales. Durante la misma, los ensayos estuvieron centrados en el material de las probetas, los bronce al aluminio con níquel, NAB, corte y preparación de probetas, así como el diseño y aplicación de los tratamientos térmicos.

La segunda etapa se desarrolló en la Universidad de Viena, en el Institut für Chemische Technologien und Analytik, centrándose los trabajos en la familiarización con los equipos de medición de corrosión electroquímica, puesto que en la actualidad se está desarrollando un Proyecto conjunto entre ambas Universidades .

Una tercera etapa se desarrollará de nuevo en la Universidad de Cantabria, de nuevo en el grupo de Corrosión y Deterioro de Materiales, consistente en la puesta en marcha de un equipo de corrosión electroquímica y realización de distintos ensayos sobre probetas de bronce al aluminio. Esta tercera etapa queda excluida del presente Trabajo Fin de Máster, pero debido a su íntima relación y apoyo en las anteriores etapas debe ser nombrada.

2.1 PROBETAS DE ENSAYO

Para la obtención de las probetas utilizadas en los distintos ensayos llevados a cabo, se partió de un lingote de bronce al aluminio de sección trapezoidal con unas dimensiones de 210 x 65 x 60 mm, cuyo aspecto general muestra la Figura 9, el cual fue obtenido mediante moldeo de la aleación fundida en molde de arena por la empresa cántabra Casuso Propellers S.A. La Tabla 1 muestra la composición de la colada con la que se obtuvo dicho lingote, donde los elementos predominantes, como es habitual en las aleaciones NAB son cuatro; cobre, Cu, 80.6%, hierro, Fe, 4.5%, aluminio, Al, 8,86% y níquel, Ni, 4.52%.

Tabla 1. Composición química de la colada de bronce NAB utilizada para fabricar el lingote del que se obtuvieron las probetas de los ensayos

elemento	Cu	Zn	Mn	Fe	Al	Ni	Sn	Pb	Si
%	80.60	0,10	1.14	4,50	8,86	4,52	0,050	0,007	0,225

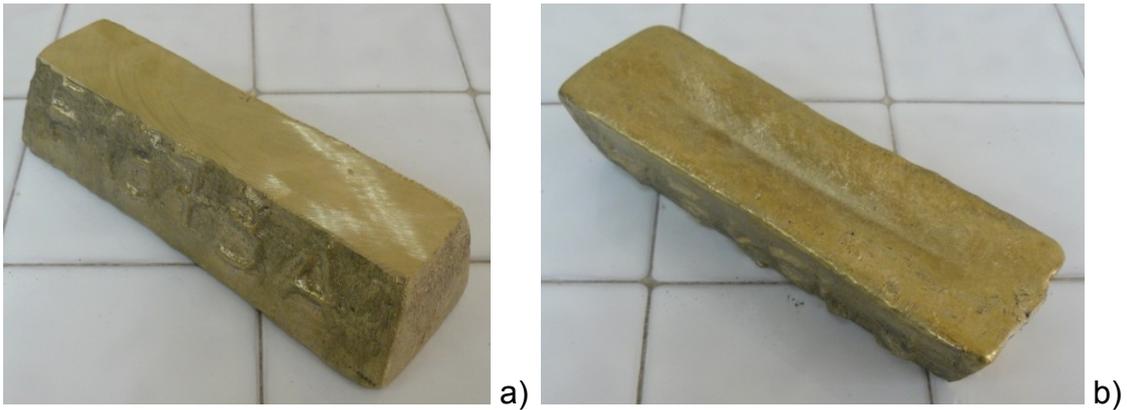


Figura 9. Lingote de bronce al aluminio NAB de donde se obtuvieron las probetas para los ensayos. a) Vista superior b) Vista inferior con zona de rechupe característica del moldeo en arena

El lingote se cortó a lo largo de su eje longitudinal en rebanadas de sección cuadrada de 40 x 40 mm, de espesor constante de 5 mm, dicha operación se realizó con la cortadora, Struers Secotom-15, mostrada en la Figura 10 a), con 0.150 mm/s de velocidad de avance, con una velocidad de giro de 2200 rpm, refrigerante líquido y un disco de óxido de aluminio.

Se debe destacar que, debido a las características del NAB, el corte fue muy costoso ya que la viruta del corte, al mezclarse con el líquido refrigerante, formaba una pasta, Figura 10 b), que llegaba a producir el freno del disco de corte. Se intentó evitar dicho fenómeno realizando los cortes sin refrigeración, pero el resultado era la rotura del disco. Las condiciones de giro y avance se fueron variando hasta llegar a los valores expuestos anteriormente, donde se producía el compromiso entre un buen resultado en el corte deseado y el mantenimiento de los parámetros de funcionamiento de la máquina, dentro de sus rangos óptimos.

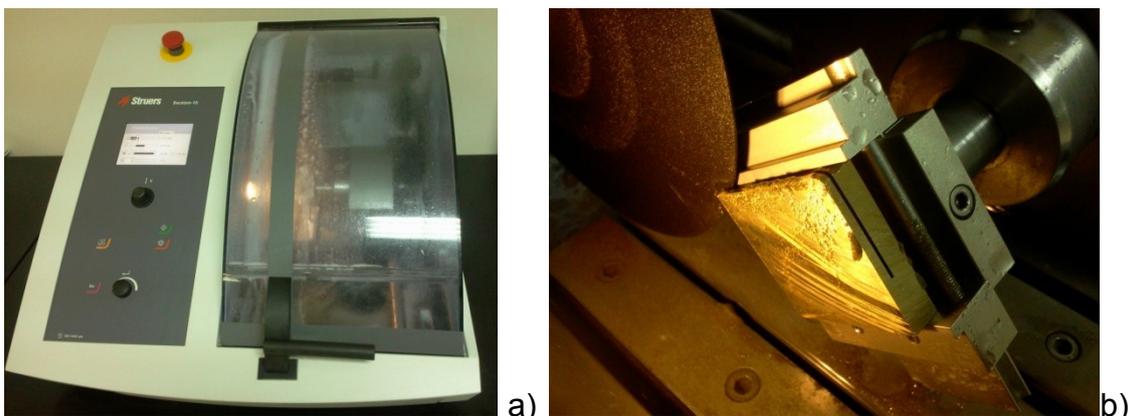


Figura 10. Cortadora metalográfica Struers Secotom 15 a) Vista general b) Detalle de corte de las probetas de espesor 5mm donde se aprecia la pasta que forma la viruta de corte al mezclarse con el refrigerante

Para el desarrollo de los ensayos se obtuvieron un total de 12 probetas, las cuales se dividieron en tres grupos iguales de 4 probetas. Un primer grupo está compuesto por probetas de bruto de colada. Los otros dos grupos fueron sometidos a distintos tratamientos térmicos. Para dichos tratamientos se empleó el horno eléctrico Carbolite Furnaces CSF 1200, tal como muestra la Figura 11 a). Un grupo de probetas fue sometido a un tratamiento de temple a 850 °C durante dos horas, con enfriamiento rápido en agua, la Figura 11 b) muestra una probeta en el instante antes de ser extraída del horno para realizar el temple. Al tercer grupo de probetas se le sometió a un tratamiento de temple en las mismas condiciones que el segundo grupo seguido de un tratamiento de revenido, consistente en mantener a una temperatura de 600 °C durante dos horas, seguido de un enfriamiento lento en el interior del horno.

Como se ha indicado anteriormente, el corte de las probetas fue muy costoso y la superficie de las probetas así lo denota con la presencia de múltiples marcas. Para poder observar la estructura metalográfica de las probetas, sometidas a distintos tratamientos térmicos, como para realizar distintos ensayos de corrosión electroquímica, la superficie de las probetas deben presentar una superficie pulida y sin marcas, la cual se consiguió utilizando la lijadora metalográfica marca Struers, mostrada en la Figura 12 a), utilizando papel de lija de distintos tamaños de grano, iniciando con 220, 320, 500, 1000 y 4000, posteriormente se pulieron con pasta de alúmina hasta llegar a obtener superficie especular.

Para la observación de la microestructura se utilizó un microscopio óptico Leica DM4000M, que tiene acoplado un sistema de captura digital de imágenes LEICA DFC320, mostrado por la Figura 12 b). Se realizaron micrografías utilizando los cinco objetivos de aire de los que dispone el microscopio: 5x, 10x, 20x, 50x, 100x (aumentos desde 50 hasta 1000 respectivamente)

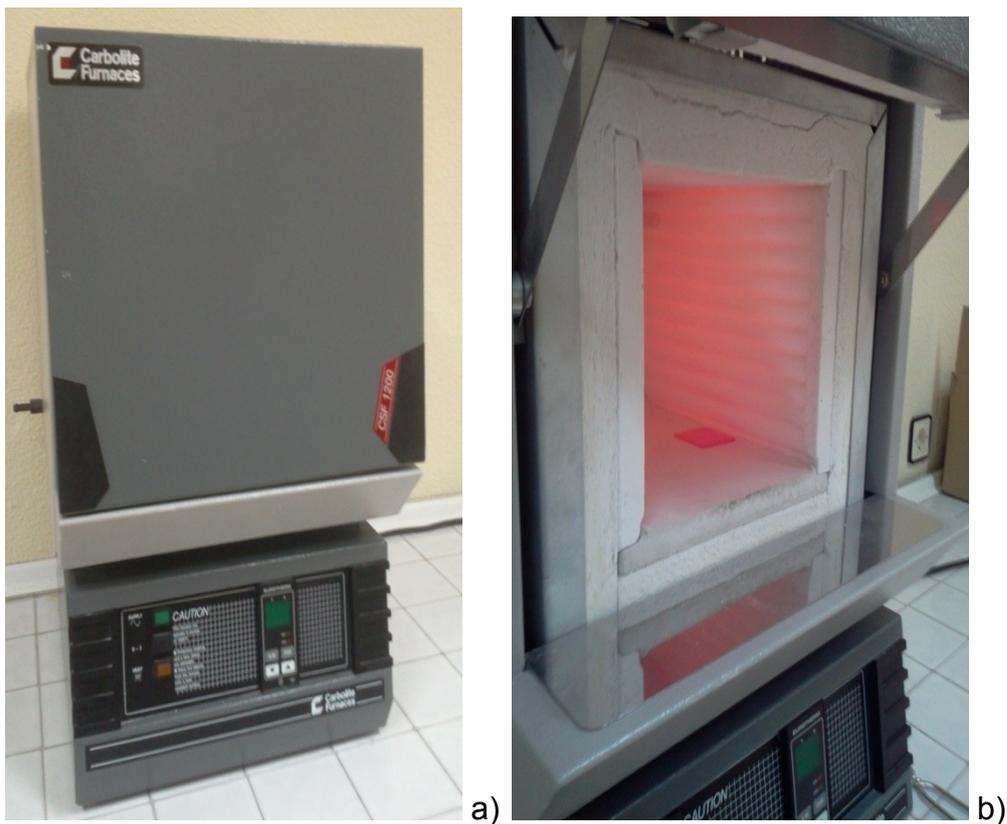


Figura 11. Horno eléctrico de tratamientos térmicos Carbolite Furnaces CSF 1200 a) Vista general b) Vista interior con probeta en el interior instantes antes de ser extraída para templar en agua

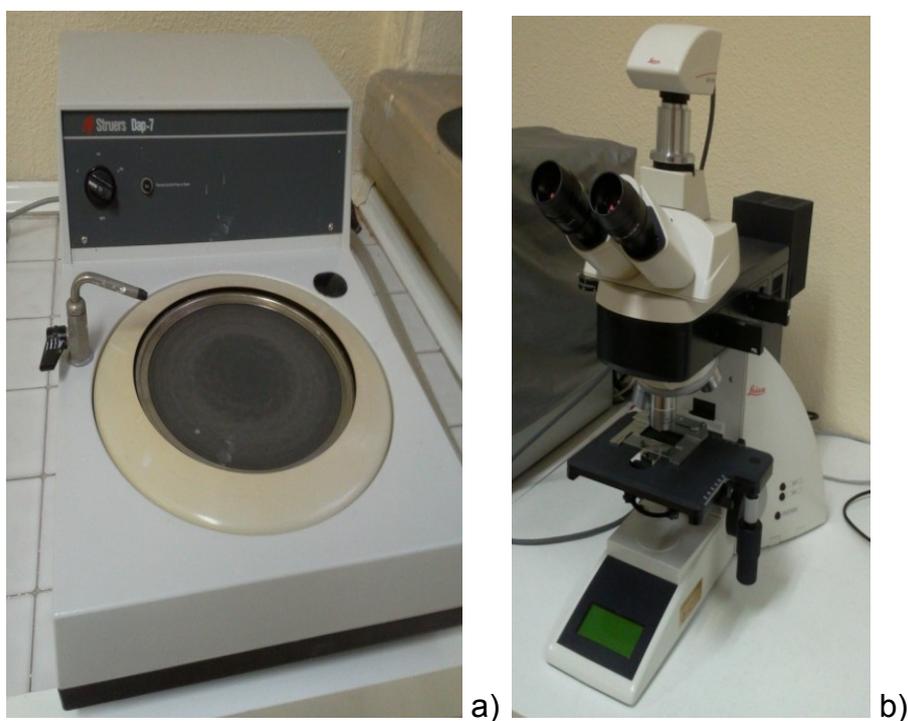


Figura 12. Equipos utilizados en la determinación de la microestructura a) Lijadora metalográfica Struers b) Microscopio óptico Leica

2.2 MEDIOS DE ENSAYO

Como se indicó en distintos puntos de presente trabajo los bronce al aluminio han sido utilizados con éxito en un medio tan agresivo como el marino. Uno de los medios de ensayo seleccionados fue agua de mar natural recogida en la Bahía de Santander, Cantabria, cuya composición química se muestra en la Tabla 2. Como segundo medio de ensayo se seleccionó agua dulce natural.

Como se indico en el primer capítulo la motivación de este trabajo estuvo marcada por los daños sufridos en las turbinas de acero martensítico de las centrales hidroeléctricas presentadas en [1], cuyo punto en común era la presencia en el agua turbina de una bacteria oxidante de manganeso. Hubiese sido una situación excepcional poder contar como medio de ensayo para este trabajo Fin de Máster con muestras de agua de alguna de esas centrales pero, como parece evidente, las compañías explotadoras de dichas centrales hidroeléctricas quieren llevar dicho tema con discreción.

Gracias al trabajo de investigación [9] se tuvo conocimiento de que este tipo de bacterias eran las responsables de la formación de un nuevo tipo de agregado mineralógico de color negro, debido a las concentraciones de óxido de manganeso, llamadas estromatolitos. Estas formaciones habían sido encontradas en el cauce de un rio subterráneo en la Cueva del Soplao, (Cantabria). Gracias a la colaboración del director de la cueva del Soplao, Alfredo Argumosa Suárez, se pudieron recoger muestras de agua del rio subterráneo de una zona muy profunda de la cueva, fuera de la zona de visitas y donde hay múltiples formaciones de estromatolitos. La Tabla 3 muestra la composición química de dicho agua, un análisis en profundidad de las muestras no denota la presencia de bacterias oxidantes de manganeso, aunque, es evidente que en algún momento si las hubo debido a la presencia de estromatolitos

Tabla 2. Parámetros químicos del agua de mar natural de la Bahía de Santander, Cantabria

DENSIDAD	1,025 g/ml
TURBIDEZ	≤ 1 U.N.F.
CONDUCTIVIDAD	18-22 mS/cm
ACIDEZ	0,06-0,18 mEq/l
ALCALINIDAD	2,36-2,72mEq/l
DUREZA	6,4-6,8 g CaCO ₃ /l
AMONIO	0-50 µg N-NH ₄ ⁺ /l
CALCIO	320-680 mg Ca/l
NITRITIOS	0-25 µg N-NO ₂ ⁻ /l
NITRATOS	100- 125 mg N -NO ₃ ⁻ /l
SULFATOS	720 – 900 mg S- SO ₄ ⁻² /l
FOSTATOS	0-23 µg P-PO ₄ ⁻³ /l
CLORUROS	17,6 -19,2 g Cl ⁻ /l
OXÍGENO DISUELTO	SATURACIÓN

Tabla 3. Composición química del agua dulce natural recogida en la Cueva del Soplao, Cantabria

CONDUCTIVIDAD	320 μ S/cm
ACIDEZ	0,06-0,18 mEq/l
ALCALINIDAD	2,36-2,72mEq/l
DUREZA	6,4-6,8 g CaCO ₃ /l
AMONIO	<0,01 mg NH ₄ /l
CALCIO	mg Ca/l
NITRITIOS	<0,01 mg NO ₂ /l
NITRATOS	6.3 mg NO ₃ /l
SULFATOS	9,8 mg SO ₄ /l
FOSTATOS	μ g P-PO ₄ ⁻³ /l
CLORUROS	6,3 mg Cl/l

Como ya se indicó en distintos puntos de documento, el fenómeno de la corrosión electroquímica puede ser favorecido por cambios en el pH del electrolito. Por tal motivo se registraron los valores del pH de cada electrolito al inicio y al final de los ensayos mediante el medidor Precisa pH 900, mostrado en la Figura 13 que, además del pH, también registra el valor de temperatura y potencial instantáneo al que se mide el pH.



Figura 13. Medidor de pH Precisa pH 900

2.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Los ensayos de corrosión electroquímica, que se engloban en la segunda etapa de este Trabajo Fin de Máster, se llevaron a cabo en el Instituto de Ensayos e Investigación de Tecnología de Materiales, TVFA, bajo la supervisión del Prof. Linhardt durante una estancia en la Universidad Tecnológica de Viena.

2.3.1 CELDA ELECTROQUÍMICA

Una celda electroquímica que responda a las características de las norma está compuesta por cinco elementos fundamentales.

- Un recipiente, con la doble función de hacer de contenedor de los medios de ensayo y soporte del resto de elementos.
- Un portamuestras, es el soporte fabricado de material aislante cuya función es servir de soporte para exponer al medio de ensayo una superficie siempre igual en las probetas de ensayo.
- El electrodo de trabajo, WE, es la probeta de ensayo colocada sobre el porta-muestras y conectada eléctricamente con el potencióstato.
- El electrodo de referencia, RE, está formado por una material cuyo comportamiento frente a la corrosión electroquímica; se utiliza como patrón para medir los fenómenos electroquímicos
- El electrodo auxiliar, AE, constituido por un material inerte.

En las pruebas y ensayos realizados en la segunda etapa se construyó una celda electroquímica artesanal, pero que mantiene los mismos principios que los exigidos por la norma.

En la tercera etapa se seguirá el camino hay iniciado en la segunda etapa, pero realizando modificaciones en el equipo marcado por la norma, para adaptarse a las características concretas de las probetas a ensayar.

La Figura 14 a) presenta el aspecto de la celda electroquímica empleada en la segunda etapa. La probeta que constituye el electrodo de trabajo, WE, haría las veces de soporte físico, ya que sobre su superficie se adhirieron tres cilindros de metacrilato de un 1 cm^2 de sección con silicona que actúan como contenedores del medio de ensayo. La Figura 14 b) muestra el aspecto de tres contenedores adheridos sobre el electrodo de trabajo, cada uno de los cuales contiene un medio de ensayo.

ELECTRODO DE REFERENCIA, RE

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado. Debido a la particularidad del contenedor del medio de ensayo, el diámetro del electrodo de referencia, un electrodo comercial, es mucho mayor por lo que físicamente es imposible introducirlo en el contenedor. La solución tomada fue introducir el electrodo de referencia en el extremo de un tubo flexible que se conectó con una doble toma que está unida al extremo grueso de un tubo capilar; en la segunda toma hay conectada un jeringuilla. De esta manera, introduciendo el extremo fino del capilar en el contenedor del medio de ensayo, y succionando con la jeringuilla, se pondría en contacto el medio de ensayo con

el electrodo de referencia. En la Figura 14 a) se aprecia el montaje anteriormente descrito

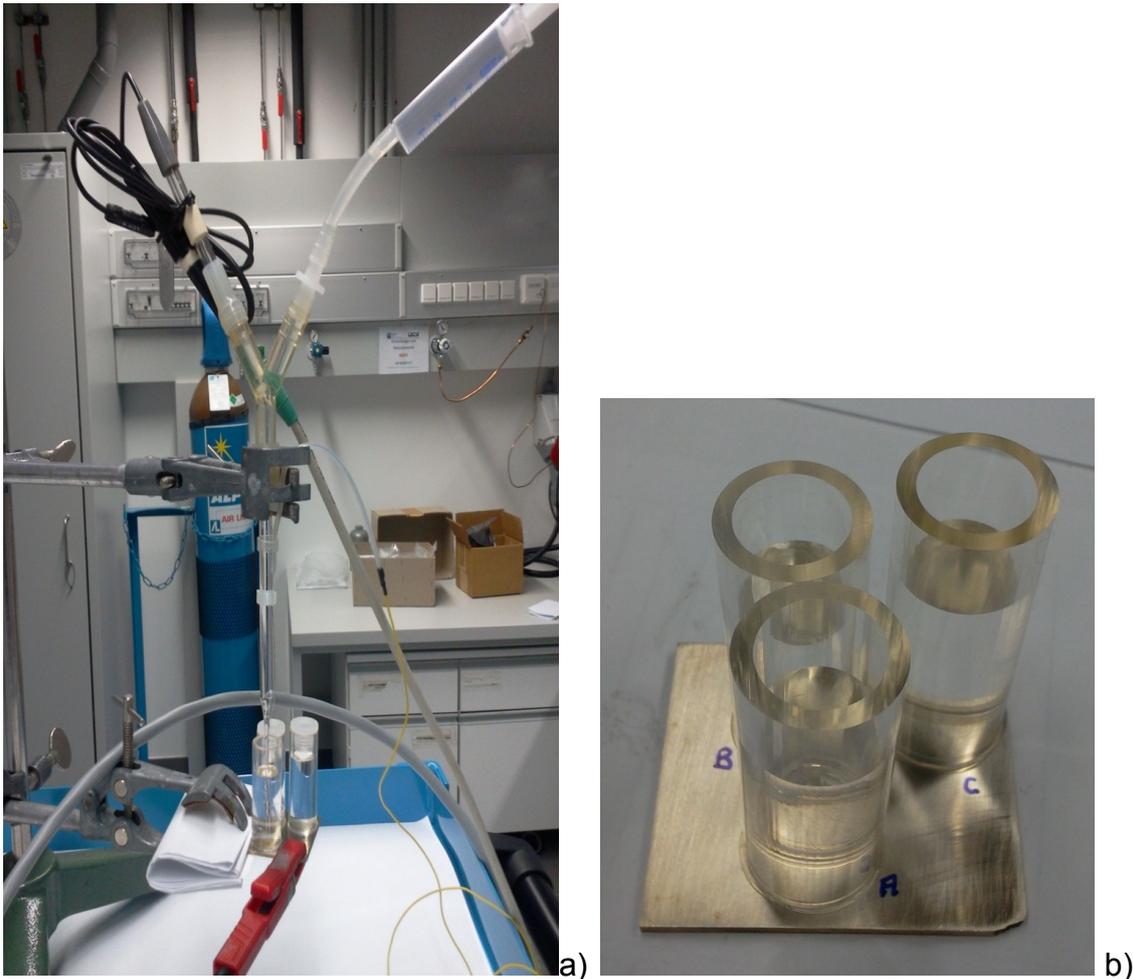


Figura 14. a) Vista general de toda la celda electroquímica con el electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar b) Aspecto del soporte contenedor de los distintos medios de ensayo en contacto con el electrodo de trabajo, WE

ELECTRODO AUXILIAR O CONTRAELECTRODO, AE

Como electrodo auxiliar, AE, se utilizó un fino filamento de platino. Dicho filamento se enrolló en torno al capilar que sirve para conectar el recipiente del medio de ensayo con el electrodo de referencia, se puede apreciar en detalle en la Figura 15.

ELECTRODO DE TRABAJO, WE

Como electrodo de trabajo se utilizaron las propias probetas de sección cuadrada, ya mostradas en la Figura 10 b).

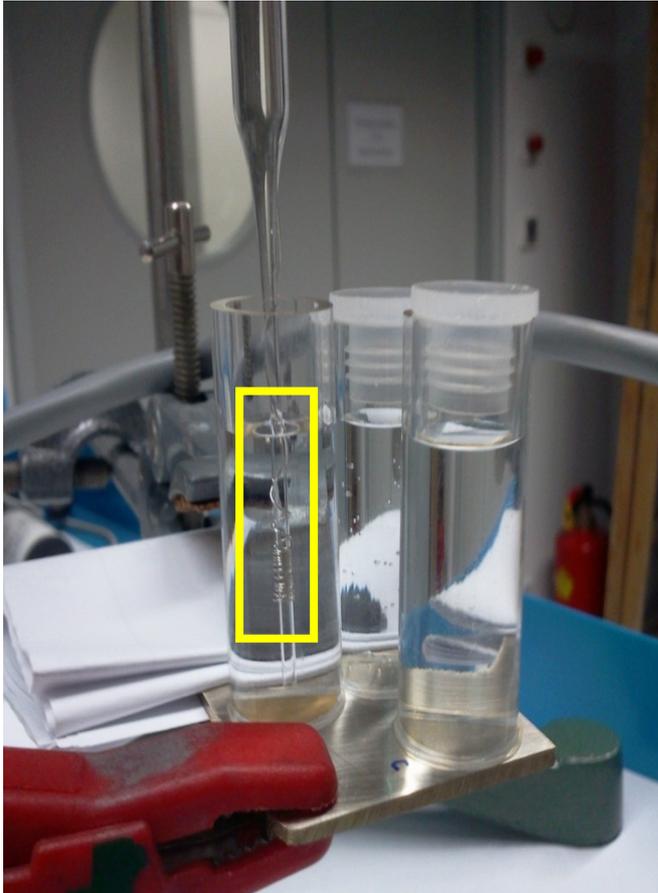


Figura 15. Detalle de electrodo auxiliar consistente en un filamento de platino enrollado en torno al capilar que une la celda con el electrodo de referencia

2.4 PROTOCOLO DE TRABAJO

Como se indicó en puntos anteriores, este Trabajo Fin de Máster consta de tres etapas, por lo que habrá dos protocolos de trabajo.

El primer protocolo de trabajo abarcará las dos primeras etapas. El segundo protocolo tiene como base el primer protocolo y añade las tareas propias de la tercera etapa, que actualmente se plantea como trabajo futuro.

2.4.1 PROTOCOLO DE TRABAJO 1

- Obtención de las probetas de ensayo a las medidas deseadas (40x40x5 mm).
- Realización de tratamientos térmicos, temple a 850 °C durante dos horas y temple seguido de revenido a 600°C durante dos horas.
- Medición de pH de los medios de ensayo.

- Preparación del electrodo de trabajo de la celda electroquímica, pulido con distintos números de lijas hasta conseguir brillo espejo.
- Pruebas de funcionamiento de celda electroquímica

2.4.2 PROTOCOLO DE TRABAJO 2

El protocolo de trabajo 2 se apoya en los cuatro primeros puntos del protocolo de trabajo 1, y se añaden los siguientes puntos:

- Estudio de la estructura metalográfica de las probetas en estado bruto de colada y con distintos tratamientos térmicos.
- Adecuación de la celda electroquímica de la norma a las particularidades de las probetas ensayadas.
- Realización de ensayos de corrosión electroquímica sobre las distintas probetas.

3 RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados del protocolo de trabajo uno descrito anteriormente, esto es, realización de tratamientos térmicos sobre las probetas de ensayo, medición del pH de los medios de ensayo, curvas de las distintas pruebas de corrosión electroquímica sobre las probetas, aspectos de los productos de corrosión generados por dichas pruebas.

3.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Como se indicó en el anterior capítulo el corte de las probetas a partir del lingote de fundición, planteó muchos problemas por lo que sobre cada una de las probetas quedaron muchas marcas del disco de corte, como se aprecia en la Figura 16 a), por ese motivo se pulieron todas las probetas con lijas de distinta densidad hasta conseguir una superficie lo más cercana al brillo espejo, Figura 16 b). En el caso de las probetas sometidas a los tratamientos térmicos de temple, Figura 16 c), y temple seguido de revenido Figura 16 d), se realiza un segundo pulido para eliminar la capa superficial producida por el tratamiento, que, en el caso del temple, es uniforme, pero en el caso del temple más revenido presenta un aspecto más heterogéneo.

3.2 MEDICIÓN DE pH DE LOS MEDIOS DE ENSAYO.

Las variaciones de pH influyen mucho en los resultados de los ensayos de corrosión electroquímica. La Tabla 4 presenta los valores del pH, temperatura y potencial instantáneo al realizar la medición de los medios de ensayo antes de realizar ningún ensayo.

Tabla 4. Valores de pH, temperatura y potencial instantáneo al realizar la medición de los medios de ensayo: agua de mar natural y agua dulce natural

	pH	T [°C]	E [mV]
Agua de mar natural	7.92	23.8	-54
Agua dulce natural	7.63	23.4	-37

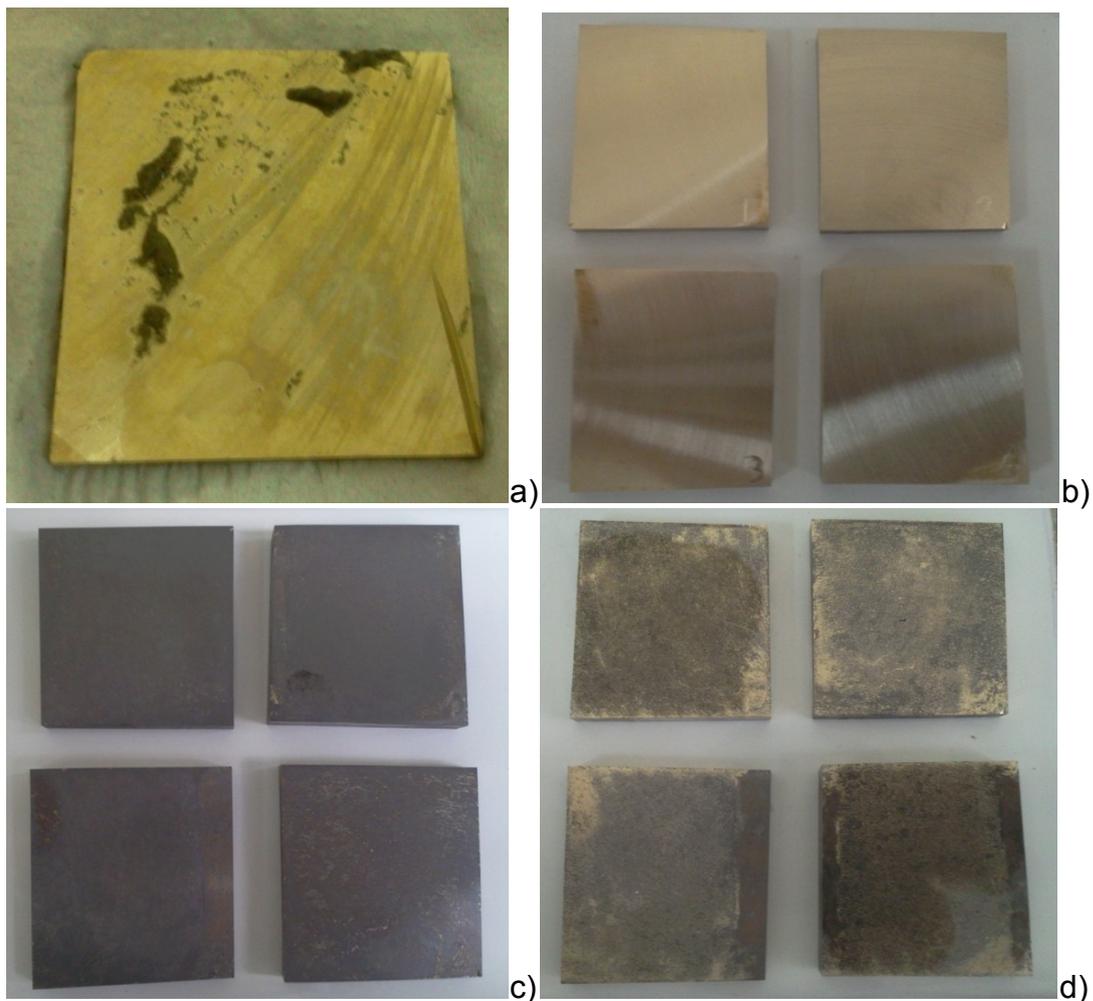


Figura 16. Vista de las probetas utilizadas en los ensayos. a) Bruto de colada pulidas listas para el ensayo a) Templadas sin pulir c) Tratamiento de temple seguido de revenido sin pulir d) Bruto de colada recién cortada

3.3 VOLTAMETRÍAS

Se realizaron una serie de series de mediciones con los medios de ensayo anteriormente descritos con la intención de familiarizarse con la rutina de ejecución de los mismos; estos ensayos se desarrollaron durante una estancia en la Universidad Tecnológica de Viena.

Como medios de ensayo se utilizó el agua de mar y agua dulce en ambos casos se mantuvo el medio dentro de la celda de corrosión con esta desactivada durante 24 horas para que desarrollara la aleación su capa de pasivación, posteriormente se programaron ensayos de unas 12 horas de duración. Dichos ensayos consistieron en ciclo-voltametrías que fueron desde los $-0,1V$ hasta los $0.8 V$ con un rango de medición de $0,02 mV/s$, limitando la intensidad registrada entre los $0,001 A$ de límite superior hasta los $-1,1 e^{-5} A$ de límite inferior. Bajos estas condiciones se obtienen las curvas de voltametría mostradas en la Figura 18.

Figura 17. Micrografías ópticas de distintas probetas de NAB en distintos estados a) Bruto de colada b) Templado c) Templado seguido de un revenido [2]

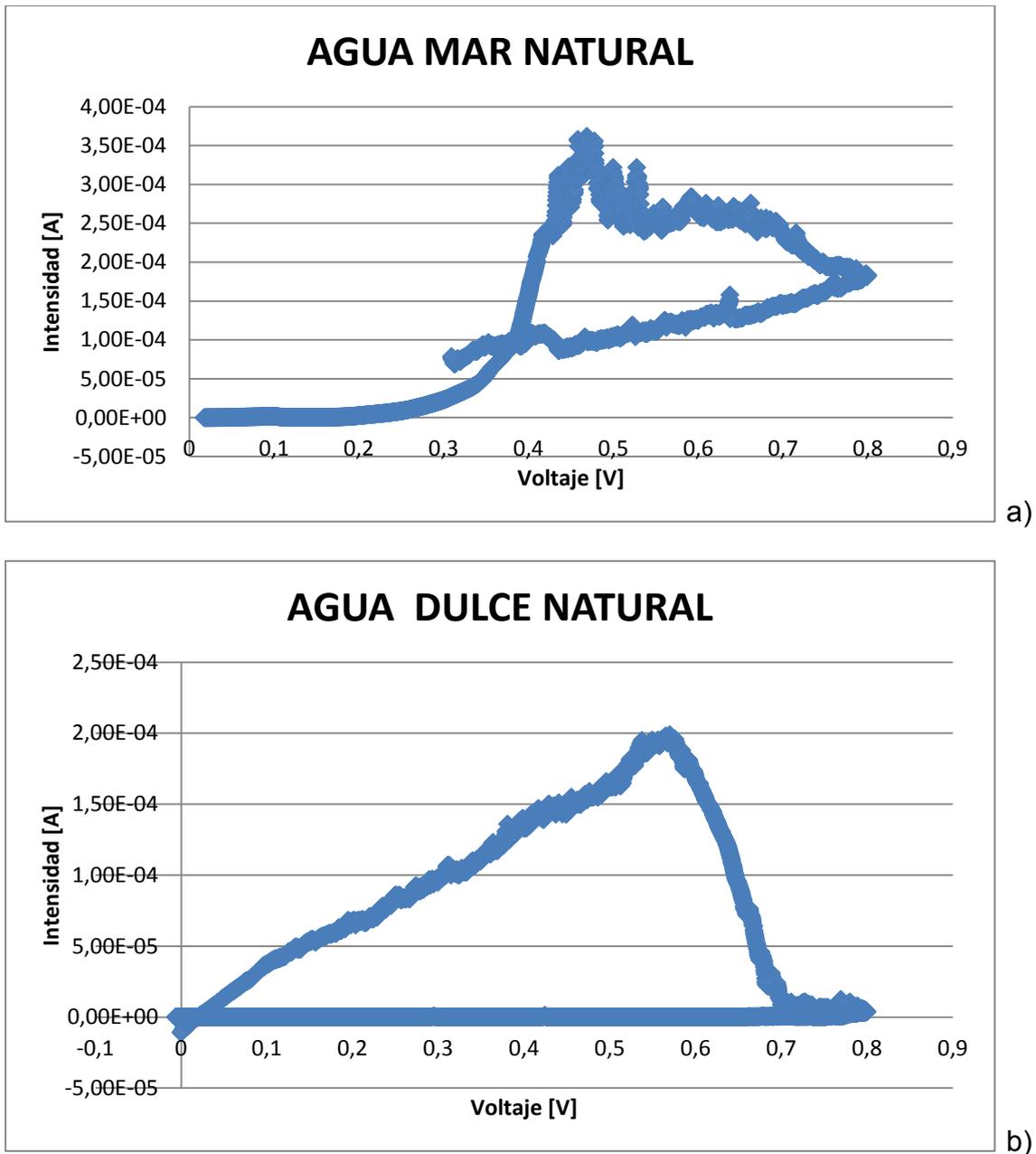


Figura 18. Curvas de ciclovoltametría. a) Medio de ensayo agua de mar natural b) Medio de ensayo agua dulce

3.4 PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Durante la realización de los ensayos de corrosión electroquímica, sobre la superficie de las probetas se formaron productos de corrosión, estos productos eran muy voluminosos y ocupan parte de la celda electroquímica, como se

aprecia en la Figura 19 a). Una vez concluidos el ciclo de ensayos, se procedió a despegar los tubos de metacrilato, que formaban la celda electroquímica, de la superficie de la probeta, pudiéndose apreciar que aspecto de los productos de corrosión del ensayo con agua de mar natural Figura 19 b) y el ensayo de agua dulce natural Figura 19 c), era totalmente diferente.

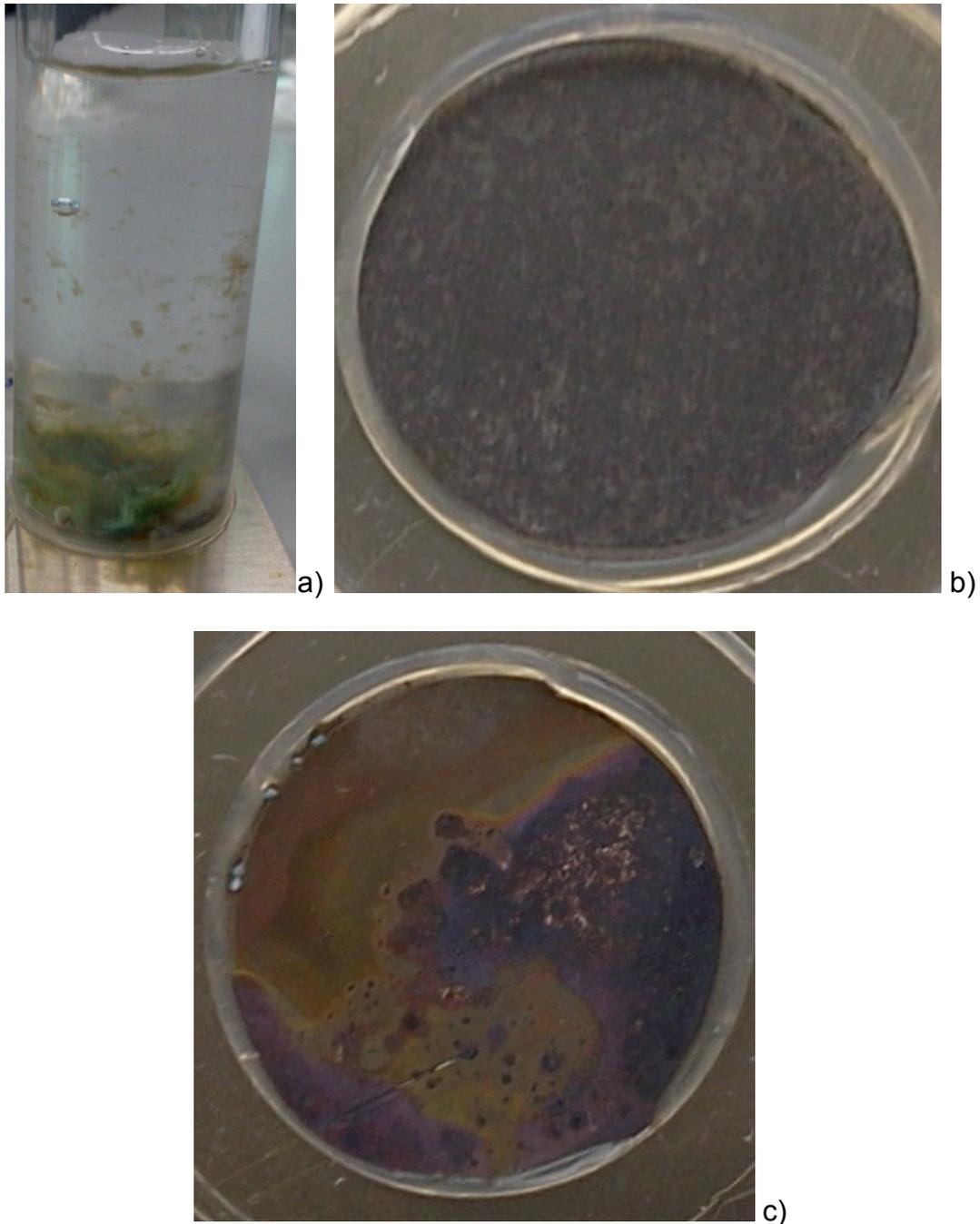


Figura 19. Productos de corrosión en ensayo de corrosión electroquímica a) Aspecto de celda electroquímica b) Productos de corrosión en medio de ensayo agua de mar natural c) Productos de corrosión medios de ensayo agua dulce natural.

4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

4.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los tratamientos térmicos de temple en agua a 850°C y de temple seguido de revenido a 600°C producen una variación notable de la microestructura de los bronce al aluminio con níquel que tiene como consecuencia una homogeneización en el tamaño y la forma de las distintas fases del material.

4.2 VOLTAMETRÍAS

Las curvas de voltametrías obtenidas sobre los bronce al aluminio con níquel sobre los medios de ensayo, agua de mar natural y agua dulce natural reflejan un comportamiento muy diferente.

Por un lado, en el caso del agua de mar natural en una primera etapa la curva es casi asintótica con el eje del potencial, hasta un valor aproximado de 0,3 V en el que experimenta un crecimiento muy rápido con una gran pendiente llegando en el entorno de los 0,5V a su máximo de intensidad de $3,5 \text{ e}^{-4} \text{ A}$. Tras alcanzar su máximo comienza un descenso irregular con gran acumulación de picos, cuando llega al valor máximo de 0,8V se registra una intensidad menor de $2 \text{ e}^{-4} \text{ A}$. Durante la primera etapa se produjeron productos de corrosión de muy pequeño espesor que afectan a toda la superficie de la probeta, continuando con un aumento rápido del espesor de los mismos durante la rampa de llegada al punto máximo y la gran cantidad de picos después del máximo, cada uno de los cuales se corresponden con la formación de picaduras. En el camino de vuelta continua el descenso, hasta que en el entorno de 0,3V con una intensidad menor de $1 \text{ e}^{-4} \text{ A}$ se acaba el ensayo debido a la saturación del medio de ensayo, la probeta estaba cubierta en su totalidad por una capa gruesa y uniforme de productos de corrosión.

En el caso de la voltametría realizada con agua de dulce natural, desde el inicio del ensayo la curva va creciendo con una pendiente uniforme hasta llegar al entorno de los 0,6V donde alcanza su máximo de $2 \text{ e}^{-4} \text{ A}$. Durante ese periodo distintos puntos de probeta se están formando productos de corrosión. Tras el máximo se produce una rápida caída hasta los 0,7 V donde la intensidad es casi nula, manteniéndose en esa situación durante todo el camino de vuelta hasta la finalización del ensayo en los con valores de intensidad negativos. Esta situación es debido a una pasivación de la superficie de la probeta, las zonas que no fueron atacadas en la primera etapa de crecimiento no se ven afectadas, mantienen su aspecto original.

4.3 PRODUCTOS DE CORROSIÓN

La voltametría cíclica realizada con el medio de ensayo agua de mar natural, produce en los bronce de aluminio con níquel unos productos de corrosión uniformes y homogéneamente repartidos por la superficie de la probeta como se aprecia en la Figura 20 a). Los productos de corrosión tienen una tonalidad ocre, como se aprecia en las distintas micrografías ópticas mostradas en la Figura 20 b) c) d).

En el caso de la voltametría realizada con medio de ensayo agua dulce natural produce unos productos de corrosión que se distribuyen de manera aleatoria por la superficie de la pieza, Figura 21a). Se combinan zonas con gran concentración, denotando un ataque muy intensivo, con zonas libres de productos de corrosión y que tras el ensayo han mantenido su aspecto original de bruto de colada. En la micrografía grafica tomada a 20x Figura 21b), se destaca una zona encuadrada en rojo, de la cual se muestra una ampliación a 100x, Figura 21c), y una zona encuadrada en amarillo tomada de 200x. La Figura 21e) muestra un detalle a 500x, donde se aprecia como los productos de corrosión son de un color ocre en la periferia y de una tonalidad más oscura casi negra en el interior, que coincide con la zona en donde los productos de corrosión han profundizado en la probeta formando un cráter. La Figura 21f) muestra a 1000x el interior de esa zona central.

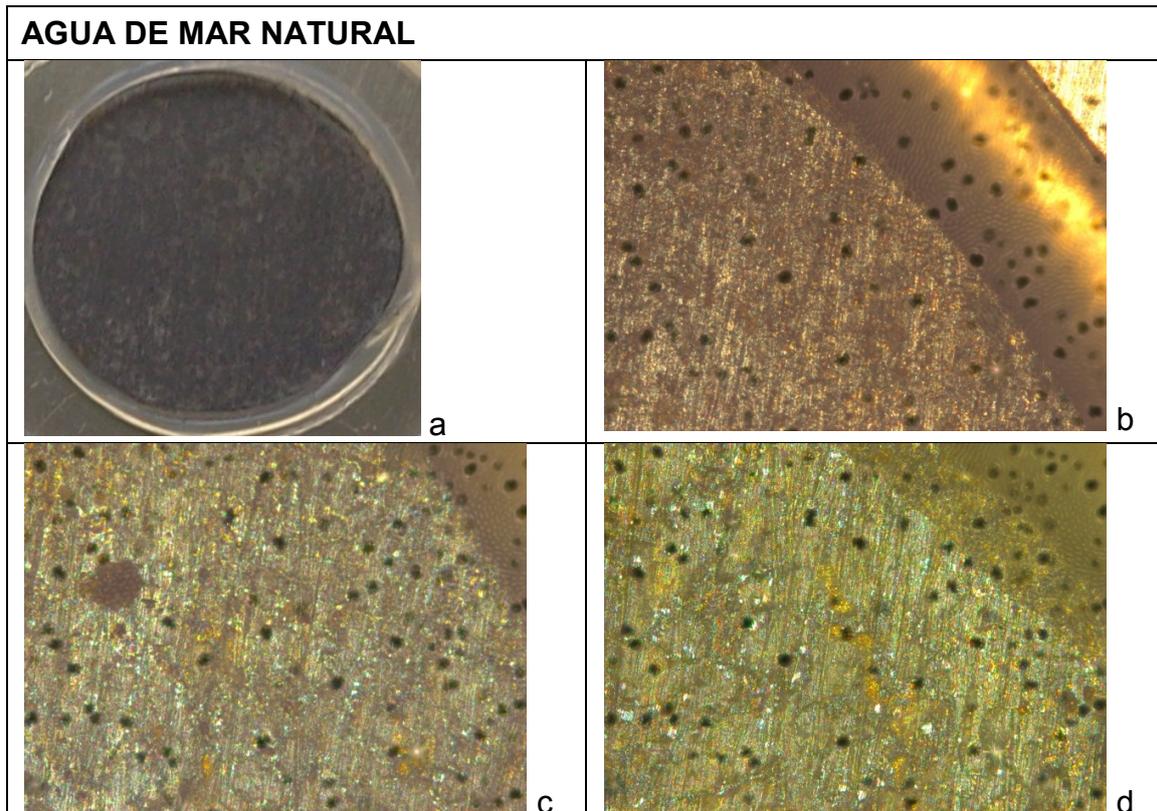


Figura 20. Productos de corrosión Productos de corrosión en probeta de NAB tras voltametría en agua de mar natural a) Vista general b) Detalle a 20X c) Detalle a 100x d) Detalle a 200x

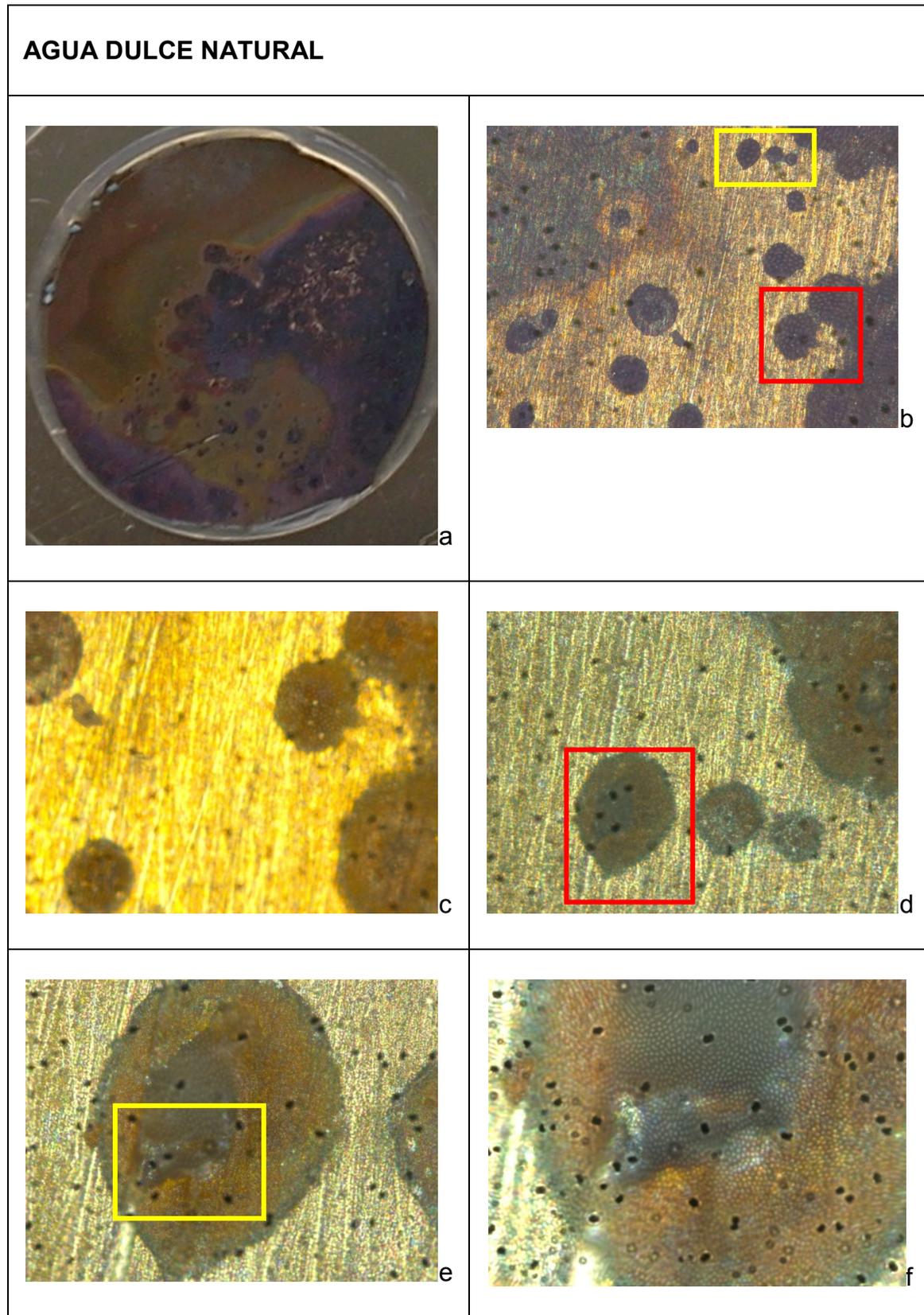


Figura 21. Productos de corrosión en probeta de NAB tras voltametría en agua dulce natural a) Vista general b) Detalle a 20X c) Detalle a 100x d) Detalle a 200x e) Detalle a 500x f) Detalle a 1000x

5 CONCLUSIONES

Los bronce al aluminio con níquel sometidos a corrosión electroquímica en ambientes de agua de mar natural producen productos de corrosión homogéneos con un crecimiento uniforme, por lo que sus efectos de deterioro pueden llegar a ser predichos con cierta precisión.

Lo bronce al aluminio con níquel que, en un ambiente de agua dulce natural se ven sometidos a corrosión electroquímica, presentan un comportamiento muy aleatorio frente a la corrosión, con zonas de rápida formación de productos de corrosión y zonas de total inmunidad.

Teniendo un control exhaustivo de las condiciones de trabajo de los bronce al aluminio con níquel en un ambiente de agua dulce natural se puede conseguir que sean inmunes a los ataques de la corrosión electroquímica. Cualquier variación en esas condiciones de trabajo puede desencadenar una situación que tiene como consecuencia unos daños muy localizados e intensos sobre el material, fundamentalmente por corrosión por picadura debido a los hidróxidos mixtos de cobre, níquel y aluminio que forman perfiles estratificados, a modo de espinelas, y en donde se pueden formar pilas de corrosión "in situ".

6 AGRADECIMIENTOS

La realización de este Trabajo Fin de Máster ha sido posible gracias a la contribución y ayuda de muchas instituciones y personas. No sería capaz de expresar las adecuadas palabras de agradecimiento que merece cada uno de ellos, por lo que sólo me limito a nombrarlo.

Prof. María Victoria Biezma Moraleda, Universidad de Cantabria.

Prof. Paul Linhardt, Vienna University of Technology.

Alfredo Argumosa Suárez, director de la Cueva El Soplao, Cantabria.

Empresa Casuso Propellers, Cantabria.

Grupo LADICIM, Universidad de Cantabria.

Dirección y profesorado del Máster Nuevos Materiales.

Mis padres Ana y Fernando.

Mi mujer Sonia.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Linhardt, "MIC in Hydroelectric Power Plants and Approaches for Risk Assessment", Vienna University of Technology (2013)
- [2] G. E. Pérez Mayta, "Caracterización de las Susceptibilidad a la Corrosión de Bronces de Aluminio y Níquel. Determinación de Parámetros Electroquímicos", Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, (2011)
- [3] ASM Non Ferrous Alloys and Special Purpose Materials, Ohio,ASM Int, (1990)
- [4] J.R. Davis, ASM Specialty Handbook Tool Materials, Ohio, ASM Int, (1995)
- [5] G. Joseph, Copper its Trade, Manufacture, Use and Environment Status. ICA. Ohio, ASM (1999)
- [6] I. Cenoz-Echeverria, "Influencia de la composición y el tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de aleaciones de bronce al aluminio" Tesis Doctoral, Universidad Pública de Navarra, España (2007)
- [7] R.P. Chen, "Effect of the Heat Treatment on Microstructure and Properties of Nickel Aluminum Bronzes". Trans. Nonferrous Metal Soc. 17, China Science Press,(2007), pp.1254-1258
- [8] M.G. Fontana, N.D. Green, "Corrosion Engineering", Mc Graw Hill New York (1989),
- [9] C.Rossi, R. P.Lozano, N.Isanta, J.Hellstrom, "Manganese Stromatolites in Caves:El Soplao (Cantabria,Spain)",Geology,12, (2010), pp.1119-1122

8 ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagramas de fases del sistema Cu-Al	6
Figura 2. Porción del diagrama de fases de Cu-Al con adicción de hierro y níquel.....	8
Figura 3. Esquema de comportamiento del sistema de corrosión electroquímica	10
Figura 4. Representación de las curvas de Tafel	12
Figura 5. Curva de polarización anódica	13
Figura 6. Picaduras metaestables en la rama anódica antes del potencial de ruptura	16
Figura 7. Curvas de voltametría a) Ensayo sin aparición de picaduras. b) Ensayo donde se forma picaduras y el material sufre una re-pasivación.	16
Figura 8. Voltagrama obtenido por una voltametría cíclica. Se parte de un potencial de 200mV y se va hasta los -200mV. Las flechas indican la dirección de barrido.....	17
Figura 9. Lingote de bronce al aluminio NAB de donde se obtuvieron las probetas para los ensayos. a) Vista superior b) Vista inferior con zona de rechupe característica del moldeo en arena	20
Figura 10. Cortadora metalográfica Struers Secotom 15 a) Vista general b) Detalle de corte de las probetas de espesor 5mm donde se aprecia la pasta que forma la viruta de corte al mezclarse con el refrigerante	20
Figura 11. Horno eléctrico de tratamientos térmicos Carbolite Furnaces CSF 1200 a) Vista general b) Vista interior con probeta en el interior instantes antes de ser extraída para templar en agua	22
Figura 12. Equipos utilizados en la determinación de la microestructura a) Lijadora metalográfica Struers b) Microscopio óptico Leica	22
Figura 13. Medidor de pH Precisa pH 900	24
Figura 14. a) Vista general de toda la celda electroquímica con el electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar b) Aspecto del soporte contenedor de los distintos medios de ensayo en contacto con el electrodo de trabajo, WE.....	26
Figura 15. Detalle de electrodo auxiliar consistente en un filamento de platino enrollado en torno al capilar que une la celda con el electrodo de referencia.....	27
Figura 16. Vista de las probetas utilizadas en los ensayos. a) Bruto de colada pulidas listas para el ensayo a) Templadas sin pulir c) Tratamiento de temple seguido de revenido sin pulir d) Bruto de colada recién cortada	30
Figura 17. Micrografías ópticas de distintas probetas de NAB en distintos estados a) Bruto de colada b) Templado c) Templado seguido de un revenido [2].....	31
Figura 18. Curvas de ciclovoltametría. a) Medio de ensayo agua de mar natural b) Medio de ensayo agua dulce.....	31
Figura 19. Productos de corrosión en ensayo de corrosión electroquímica a) Aspecto de celda electroquímica b) Productos de corrosión en medio de ensayo agua de mar natural c) Productos de corrosión medios de ensayo agua dulce natural	32

Figura 20. Productos de corrosión en probeta de NAB tras voltametría en agua de mar natural a) Vista general b) Detalle a 20X c) Detalle a 100x d) Detalle a 200x e) Detalle a 500x f) Detalle a 1000x.....	34
Figura 21. Productos de corrosión en probeta de NAB tras voltametría en agua dulce natural a) Vista general b) Detalle a 20X c) Detalle a 100x d) Detalle a 200x e) Detalle a 500x f) Detalle a 1000x.....	35