



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**“OPTIMIZACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE  
UN BRONCE AL ALUMINIO EN UN AMBIENTE CORROSIVO  
CONTROLADO.”**

**TRABAJO DE TITULACIÓN**

**TIPO: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

Presentado para optar al grado académico de:

**INGENIERO MECÁNICO**

**AUTOR: CARLOS VINICIO CARGUA LÓPEZ**

**DIRECTOR: Ing.MsC. MARCO HOMERO ALMENDARIZ PUENTE**

Riobamba-Ecuador

2019

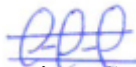
**©2019, Carlos Vinicio Cargua López**

El trabajo de grado que presento, es original y basado en el proceso de investigación y/o adaptación tecnológica establecida en la Facultad de Mecánica de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. En tal virtud, los fundamentos teórico-científicos y los resultados son de exclusiva responsabilidad del autor. El patrimonio intelectual le pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Yo, Cargua López Carlos Vinicio, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 21 de noviembre del 2019



**Cargua López Carlos Vinicio**

**060444290-5**

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA**

El Tribunal del trabajo de titulación certifica que: El trabajo de titulación: Tipo: Proyecto de Investigación, **OPTIMIZACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN BRONCE AL ALUMINIO EN UN AMBIENTE CORROSIVO CONTROLADO**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo de titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza Su presentación.

	<b>FIRMA</b>	<b>FECHA</b>
Ing. MsC. Edwin Fernando Viteri Nuñez <b>PRESIDENTE DEL TRIBUNAL</b>		<u>09/12/2019</u>
Ing. MsC. Marco Homero Almendariz Puente <b>DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN</b>		<u>09.12.2019</u>
Ing. MsC. Mónica Alexandra Moreno Barriga <b>MIEMBRO DEL TRIBUNAL</b>		<u>09/12/2019</u>

## **DEDICATORIA**

El presente trabajo de investigación lo dedico principalmente a Dios, por ser el inspirador y darme fuerza para continuar en este proceso para obtener uno de los anhelos más deseados.

A mi familia por haber sido mi apoyo a lo largo de toda mi carrera universitaria y a lo largo de mi vida. A todas las personas especiales que me acompañaron en esta etapa, aportando a mi formación tanto profesional y como ser humano.

## **AGRADECIMIENTO**

A mi familia por, por haberme dado la oportunidad de formarme en esta prestigiosa universidad y haber sido un apoyo durante todo este tiempo.

De manera especial a los docentes Ing. Julio Villavicencio y Ing. Néstor Ulloa, quien con su experiencia y motivación me orientaron en esta investigación. A mi tutor y miembro de tesis quienes estuvieron guiándome académicamente con su experiencia y profesionalismo.

A todas aquellas personas que hicieron posible la realización de las pruebas mecánicas y químicas del proyecto, en especial al Laboratorio de Química Inorgánica de la facultada de Ciencias de la ESPOCH y a los Laboratorios de Metalurgia y Metalografía de la facultad de Mecánica.

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo y al cuerpo de profesores por la formación brindada durante mi carrera.

## TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xii
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUCCIÓN .....	1
<b>CAPITULO I</b>	
<b>1. MARCO TEORICO REFERENCIAL .....</b>	<b>3</b>
1.1 Problematización.....	3
1.2 Justificación .....	3
1.3 Alcance .....	3
1.4 Objetivos .....	4
1.4.1 <i>Objetivo General</i> .....	4
1.4.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	4
1.5 Marco conceptual .....	4
1.5.1 <i>Microscopia</i> .....	4
1.5.2 <i>Diagrama de fases</i> .....	4
1.5.3 <i>Espectrometría</i> .....	5
1.5.4 <i>Microestructura</i> .....	5
1.5.5 <i>Resistencia a la indentación</i> .....	5
1.6 Marco teórico.....	7
1.6.1 <i>Cobre</i> .....	7
1.6.2 <i>Clasificación de las aleaciones de cobre</i> .....	7
1.6.2.1 <i>Bronces</i> .....	7
1.6.2.2 <i>Latones</i> .....	8
1.6.3 <i>Aluminio</i> .....	9
1.6.4 <i>Bronce al aluminio</i> .....	9
1.6.4.1 <i>Propiedades del Bronce al aluminio.</i> .....	11

1.6.4.2	<i>Efectos de los elementos aleantes en las propiedades de un bronce al aluminio.....</i>	12
1.6.4.3	<i>Resistencia a la corrosión del Bronce al aluminio .....</i>	13
1.6.4.4	<i>Influencia de los tratamientos térmicos.....</i>	14
<b>1.7</b>	<b>Corrosión .....</b>	<b>15</b>
1.7.1	<i>Corrosión electroquímica .....</i>	16
1.7.2	<i>Corrosión localizada.....</i>	18
1.7.2.1	<i>Corrosión por Pitting .....</i>	18
1.7.2.2	<i>Corrosión por Grieta.....</i>	19
1.7.2.3	<i>Corrosión galvánica.....</i>	20
1.7.2.4	<i>Corrosión inducida por microbios .....</i>	22
<b>1.8</b>	<b>Pasividad .....</b>	<b>23</b>
1.8.1	<i>Transpasivación.....</i>	25
<b>1.9</b>	<b>Termodinámica de la corrosión.....</b>	<b>25</b>
1.9.1	<i>Energía libre de Gibbs (<math>\Delta G</math>).....</i>	25
1.9.2	<i>Diagramas de Pourbaix.....</i>	26
<b>1.10</b>	<b>Polarización .....</b>	<b>27</b>
<b>1.11</b>	<b>Curvas de polarización.....</b>	<b>28</b>
<b>1.12</b>	<b>Cinética de la corrosión.....</b>	<b>29</b>
1.12.1	<i>Ley de Faraday para y su aplicación para determinar la tasa de corrosión.....</i>	29
1.12.1.1	<i>Primera regla. ....</i>	29
1.12.1.2	<i>Segunda regla.....</i>	30
1.12.1.3	<i>Aplicación de la primera y segunda ley.....</i>	30
<b>1.13</b>	<b>Técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión.....</b>	<b>31</b>
1.13.1	<i>Generalidades. ....</i>	31
1.13.2	<i>Polarización lineal.....</i>	32
1.13.3	<i>Potencial de circuito abierto (OCP). ....</i>	35
1.13.4	<i>Espectroscopia de impedancia electroquímica.....</i>	36
<b>1.14</b>	<b>Técnicas de caracterización. ....</b>	<b>37</b>
1.14.1	<i>Microscopia electrónica de barrido (SEM).....</i>	37
1.14.1.1	<i>Principio de funcionamiento. ....</i>	38
<b>1.15</b>	<b>Fundamentos de Optimización clásica.....</b>	<b>38</b>
1.15.1	<i>Definición. ....</i>	38



## CAPITULO II

<b>2.</b>	<b>MARCO METODOLÓGICO.....</b>	<b>40</b>
<b>2.1</b>	<b>Tipo y nivel de investigación.....</b>	<b>40</b>
<b>2.2</b>	<b>Descripción de la investigación.....</b>	<b>40</b>
<b>2.2.1</b>	<i>Metodología.....</i>	<i>40</i>
<b>2.2.2</b>	<i>Descripción de la metodología.....</i>	<i>41</i>
<b>2.3</b>	<b>Población y muestra.....</b>	<b>41</b>
<b>2.4</b>	<b>Materiales.....</b>	<b>44</b>
<b>2.5</b>	<b>Elaboración de la aleación.....</b>	<b>49</b>
<b>2.5.1</b>	<i>Evaluación de la masa para las coladas.....</i>	<i>50</i>
<b>2.5.2</b>	<i>Procedimiento para la obtención del bronce aluminio.....</i>	<i>51</i>
<b>2.6</b>	<b>Preparación de los compuestos químicos.....</b>	<b>52</b>
<b>2.6.1</b>	<i>Elaboración del alcalinizante.....</i>	<i>52</i>
<b>2.6.2</b>	<i>Elaboración del limpiador químico de productos de corrosión.....</i>	<i>54</i>
<b>2.7</b>	<b>Alcalinización del electrolito.....</b>	<b>55</b>
<b>2.8</b>	<b>Caracterización de las probetas.....</b>	<b>57</b>
<b>2.8.1</b>	<i>Análisis metalográfico.....</i>	<i>57</i>
<b>2.8.1.1</b>	<i>Caracterización por del bronce al aluminio mediante espectrometría.....</i>	<i>57</i>
<b>2.8.1.2</b>	<i>Microscopia óptica y análisis SEM.....</i>	<i>58</i>
<b>2.8.2</b>	<i>Análisis de resistencia indentación (dureza).....</i>	<i>58</i>
<b>2.8.3</b>	<i>Ensayos electroquímicos.....</i>	<i>59</i>
<b>2.8.4</b>	<i>Celda electroquímica.....</i>	<i>59</i>
<b>2.8.5</b>	<i>Parámetros experimentales.....</i>	<i>60</i>
<b>2.8.6</b>	<i>Mediciones electroquímicas.....</i>	<i>60</i>
<b>2.9</b>	<b>Evaluación de la corrosión.....</b>	<b>61</b>

## CAPÍTULO III

<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>62</b>
<b>3.1</b>	<b>Composición obtenida de los bronce al aluminio.....</b>	<b>62</b>
<b>3.2</b>	<b>Microscopia óptica y SEM.....</b>	<b>63</b>
<b>3.3</b>	<b>Resistencia a la indentación del bronce al aluminio.....</b>	<b>65</b>
<b>3.4</b>	<b>Mediciones de pH y temperatura.....</b>	<b>65</b>

<b>3.5</b>	<b>Voltamperometría de barrido lineal. ....</b>	<b>66</b>
<b>3.6</b>	<b>Evaluación de las tasas de corrosión. ....</b>	<b>68</b>
<b>3.7</b>	<b>Evaluación de los productos de corrosión.....</b>	<b>69</b>
<b>3.8</b>	<b>Evaluación los efectos de la corrosión en la matriz CuAl<sub>3</sub>.....</b>	<b>73</b>
<b>3.9</b>	<b>Análisis de datos y regresión múltiple.....</b>	<b>77</b>
<b>3.10</b>	<b>Optimización.....</b>	<b>82</b>

	<b>CONCLUSIONES Y LINEAS DE INVESTIGACION FUTURAS .....</b>	<b>86</b>
--	---	-----------

	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>88</b>
--	-----------------------------	-----------

## **BIBLIOGRAFÍA**

## **ANEXOS**

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1-1:</b> Escalas durezas Rockwell empleadas más comúnmente son las B y la C.....	6
<b>Tabla 2-1:</b> Tipos de fase de acuerdo al porcentaje de aluminio en una aleación Cu-Al.....	10
<b>Tabla 3-1:</b> Fases estables y metaestables en aleaciones (Cu-Al) ricas en Al.....	11
<b>Tabla 4-1:</b> Propiedades de los Bronces al aluminio (Fundiciones).....	12
<b>Tabla 5-1:</b> Porcentaje de elementos aleantes de mayor concentración en la aleación Cu-Al.....	13
<b>Tabla 6-1:</b> Tratamientos térmicos según la fase del bronce al aluminio. ....	15
<b>Tabla 1-2:</b> Medida promedio para cada composición.....	42
<b>Tabla 2-2:</b> Procedimiento de muestras.....	43
<b>Tabla 3-2:</b> Reactivos y compuestos. ....	44
<b>Tabla 4-2:</b> Equipos de laboratorio. ....	46
<b>Tabla 5-2:</b> Materiales de laboratorio.....	49
<b>Tabla 6-2:</b> Disposición del material a fundir.....	49
<b>Tabla 7-2:</b> Rangos para las aleaciones a fabricar. ....	50
<b>Tabla 8-2:</b> Contenido en masa de Cu y Al, para cada colada. ....	50
<b>Tabla 9-2:</b> Calor necesario para cambio de estado del cobre en las 3 aleaciones. ....	51
<b>Tabla 10-2:</b> Composición del revelador 40 y 35. ....	53
<b>Tabla 11-2:</b> Compuestos para limpieza de productos de corrosión. ....	55
<b>Tabla 12-2:</b> Condiciones necesarias para el intercambio de iones OH <sup>-</sup> .....	56
<b>Tabla 1-3:</b> Composición muestra 1. ....	62
<b>Tabla 2-3:</b> Composición muestra 2. ....	62
<b>Tabla 3-3:</b> Composición muestra 3. ....	63
<b>Tabla 4-3:</b> Composiciones finales obtenidas.....	63
<b>Tabla 5-3:</b> Microscopia óptica convencional del bronce aluminio.....	63
<b>Tabla 6-3:</b> Microscopia SEM del bronce al aluminio. ....	64
<b>Tabla 7-3:</b> Resumen de durezas Brinell. ....	65
<b>Tabla 8-3:</b> Valores de pH y temperatura antes de cada ensayo (Aleación 2).....	65
<b>Tabla 9-3:</b> Valores de pH y temperatura antes de cada ensayo (Aleación 2).....	66
<b>Tabla 10-3:</b> Valores de pH y temperatura antes de cada ensayo (Aleación 3). ....	66
<b>Tabla 11-3:</b> Tasas de corrosión para la aleación 1. ....	69
<b>Tabla 12-3:</b> Tasas de corrosión para la aleación 2. ....	69
<b>Tabla 13-3:</b> Tasas de corrosión para la aleación 3. ....	69

<b>Tabla 14-3:</b> Resultados del ANOVA atreves de RStudio®. ....	78
<b>Tabla 15-3:</b> Matriz Principal para el diseño de superficie de respuesta. ....	80
<b>Tabla 16-3:</b> Análisis de varianza. ....	80
<b>Tabla 17-3:</b> Coeficientes codificados. ....	81
<b>Tabla 18-3:</b> Parámetros e iteraciones para la optimización por RSM. ....	82
<b>Tabla 19-3:</b> Predicción de respuesta múltiple. ....	83
<b>Tabla 20-3:</b> Parámetros optimizados. ....	83

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1-1:</b> Variación del radio de la corrosión con el pH. ....	18
<b>Gráfico 2-1:</b> Curva de polarización catódica.....	29
<b>Gráfico 3-1:</b> Relación $i$ vs. $E$ para un sistema redox con una variación de (10-20mV) de su estado de equilibrio.....	33
<b>Gráfico 4-1:</b> Curva de polarización experimental extrapolación catódica. ....	34
<b>Gráfico 5-1:</b> Open circuit potential vs. time de varios recubrimientos de acero.....	35
<b>Gráfico 6-1:</b> Impedancia trazada en el plano complejo.....	37
<b>Gráfico 1-2:</b> Curvas características para análisis de varianza.....	44
<b>Gráfico 2-2:</b> Diagrama de Pourbaix a 25 °C.....	53
<b>Gráfico 1-3:</b> Curvas de polarización para el bronce aluminio al 4,5%. ....	66
<b>Gráfico 2-3:</b> Curvas de polarización para el bronce aluminio al 7,1%. ....	67
<b>Gráfico 3-3:</b> Curvas de polarización para el bronce aluminio al 10,1%. ....	67
<b>Gráfico 4-3:</b> Espectroscopia de rayos X (EDS) de los productos de corrosión formados en agua de mar a un pH de $10 \pm 0,3$ para una cantidad de aluminio de 4,5%. ....	70
<b>Gráfico 5-3:</b> Espectroscopia de rayos X (EDS) de los productos de corrosión formados en agua de mar a un pH de $10 \pm 0,3$ para una cantidad de aluminio de 7,1%. ....	71
<b>Gráfico 6-3:</b> Espectroscopia de rayos X (EDS) de los productos de corrosión formados en agua de mar a un pH de $10 \pm 0,3$ para una cantidad de aluminio de 10,1%. ....	72
<b>Gráfico 7-3:</b> Espectroscopia de rayos X (EDS) de productos de corrosión retenidos en la matriz para una cantidad de aluminio de 4,5%. ....	74
<b>Gráfico 8-3:</b> Espectroscopia de rayos X (EDS) de productos de corrosión retenidos en la matriz para una cantidad de aluminio de 7,1%. ....	75
<b>Gráfico 9-3:</b> Espectroscopia de rayos X (EDS) en la matriz para una cantidad de aluminio de 10,1%. ....	76
<b>Gráfico 10-3:</b> Interacción elementos en RStudio® (CR Vs. Al+Sn+Pb+Fe+Zn). ....	78
<b>Gráfico 11-3:</b> Residuos de la regresión software Minitab®.....	79
<b>Gráfico 12-3:</b> Efectos principales para la velocidad de corrosión. ....	79
<b>Gráfico 13-3:</b> a) Grafica de superficie, b) Mallado de CR Vs. Al-Sn.....	81
<b>Gráfico 14-3:</b> a) Grafica de interacciones, b) Grafica de efectos principales para la regresión. .	81
<b>Gráfico 15-3:</b> Contorno de superficie 2D (Al-Sn).....	82
<b>Gráfico 16-3:</b> Correlación de variables para un valor óptimo. ....	83

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-1:</b> Marcador piramidal de diamante Vickers. ....	7
<b>Figura 2-1:</b> Porción rica en cobre del sistema de aleación cobre-silicio. ....	8
<b>Figura 3-1:</b> Porción rica en cobre del sistema de aleación cobre-estaño. ....	8
<b>Figura 4-1:</b> Relación entre conductividad, resistencia y transformación térmica en una aleación de aluminio 2014. ....	9
<b>Figura 5-1:</b> Diagrama de estado Cu-Al del lado del cobre. ....	11
<b>Figura 6-1:</b> Bronce al aluminio enfriado en el horno que muestra eutectoide laminar, 500x. ....	14
<b>Figura 7-1:</b> Bronce al 10,7 de aluminio templado que muestra estructura martensítica $\beta$ , 100x. ....	15
<b>Figura 8-1:</b> Comportamiento de un sistema que experimenta corrosión electroquímica. ....	16
<b>Figura 9-1:</b> Metal sumergido en un electrolito de NaCl. ....	17
<b>Figura 10-1:</b> Corrosión por Pitting de un acero inoxidable. ....	18
<b>Figura 11-1:</b> Corrosión por aireación diferencial a) para un acero inoxidable, b) para el cobre. ....	20
<b>Figura 12-1:</b> Mecanismo de corrosión por aireación diferencial en una junta atornillada. ....	20
<b>Figura 13-1:</b> Serie galvánica de comportamiento catódico y anódico. ....	21
<b>Figura 14-1:</b> Serie galvánica y potencial de corrosión en agua de mar. ....	22
<b>Figura 15-1:</b> Condiciones anaeróbicas ideales para albergar colonias de bacterias. ....	23
<b>Figura 16-1:</b> Curva de polarización anódica. ....	24
<b>Figura 17-1:</b> Diagrama Pourbaix para hierro a 25°C. ....	27
<b>Figura 18-1:</b> Representación esquemática de la polarización anódica y catódica. ....	28
<b>Figura 1-2:</b> Diagrama de metodología del proyecto. ....	41
<b>Figura 2-2:</b> Diagrama de la población. ....	42
<b>Figura 3-2:</b> Bronce al aluminio en estado As -cast antes del maquinado. ....	52
<b>Figura 4-2:</b> Envasado de la solución número 40. ....	54
<b>Figura 5-2:</b> Solución C.2.1 de 250 ml. ....	55
<b>Figura 6-2:</b> Electrolito con una solución de 0,1 N de NaOH. ....	56
<b>Figura 7-2:</b> Esquema de funcionamiento del OES de chispa. ....	58
<b>Figura 8-2:</b> Conexión de la celda de corrosión. ....	60
<b>Figura 9-2:</b> Equipo de para ensayos electroquímicos. ....	60
<b>Figura 1-3:</b> Morfología (SEM) de los productos de corrosión formados después de la exposición a ( $\pm 600$ mV Vs. OCP) para 4,5% de aluminio M-1.1. ....	70
<b>Figura 2-3:</b> Morfología (SEM) de los productos de corrosión formados después de la exposición a ( $\pm 600$ mV Vs. OCP) para 7,1% de aluminio M-2.1. ....	71

<b>Figura 3-3:</b> Morfología (SEM) de los productos de corrosión formados después de la exposición a ( $\pm 600$ mV Vs. OCP) para 10,1% de Aluminio M-3.1. ....	72
<b>Figura 4-3:</b> Morfología (SEM) de los productos de corrosión retenidos en la matriz después de haber generado Pitting para una concentración de aluminio de 4,5% M-1.1. ....	74
<b>Figura 5-3:</b> Morfología (SEM) de los productos de corrosión retenidos en la matriz después de haber generado Pitting para una concentración de aluminio de 7,1% M-2.1. ....	75
<b>Figura 6-3:</b> Morfología (SEM) de la matriz para una cantidad de 10,1% de aluminio M-3.1. ....	76

## **LISTADO DE ABREVIACIONES**

ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
EDS	Espectroscopia de Rayos X con Dispersión de Energía
XRD	Difracción de rayos X
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
Ga	Algoritmos Genéticos
MATLAB	Laboratorio de Matrices
RSM	Metodología Superficie de Respuesta
CR	Velocidad de corrosión



## ÍNDICE DE ANEXOS

**Anexo A:** Análisis de composición química de muestras M-1, M-2, M-3.

**Anexo B:** Datos obtenidos del ensayo de dureza Brinell.

**Anexo C:** Programación en RStudio® para una regresión múltiple.

**Anexo D:** Covarianza y Correlaciones Pearson de CR Vs. Composición.

**Anexo E Continuación:** Covarianza y Correlaciones Pearson de CR Vs. Composición.

**Anexo F:** Morfología (SEM) de productos de la corrosión de la muestra M-2.3.

**Anexo G:** Espectro de composición química evidenciando carbonatos para la muestra M-2.3.

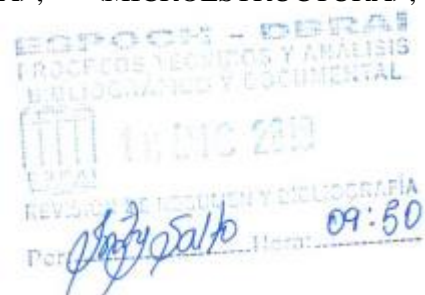
**Anexo H:** Morfología (SEM) de productos de la corrosión de la muestra M-3.2.

**Anexo I:** Espectro de composición química, evidencia de aleado del (Al), en la muestra M-3.2.

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo optimizar la resistencia a la corrosión de un bronce al aluminio en un ambiente corrosivo controlado, con el fin de determinar una aleación de mejores propiedades anticorrosivas para estos tipos de aleaciones. El presente proyecto pretende ser un punto de partida para futuras investigaciones dentro del área de la corrosión. En la investigación se ha estudiado las aleaciones CuAl4,5; CuAl7,1; CuAl10,1 (ASTM B824). Para ello se inició con su manufactura de estas aleaciones. A cada colada se evaluó la composición química por espectrometría (OES) y se obtuvieron pequeñas probetas de cada una de ellas. Se realiza un ataque con reactivos químicos para revelar sus fases metálicas. Para ello se emplean FeCl<sub>3</sub>, HCl en Etanol al 95% y FeCl<sub>3</sub>, HCl, CrO<sub>3</sub> en agua destilada. Las microestructuras obtenidas se caracterizaron mediante metalografía empleando dos microscopios un óptico y un electrónico de barrido (SEM), comparándose las fases obtenidas, que serán diferentes para cada disposición de aluminio. Nuevamente se tomaron pequeñas probetas de cada aleación, se realizaron ensayos de corrosión electroquímica con cada una. En la corrosión se utilizó agua de mar artificial (ASTM D1141) como electrolito a un pH 10±0.3. Sucesivamente se caracterizaron los productos de la corrosión mediante (EDS y SEM). Una vez terminada la fase de identificación, se removieron los productos con reactivos químicos. En la limpieza se emplea una solución al 50% HCl. A continuación, se identificaron los daños del ataque corrosivo en cada matriz microestructural. Ulteriormente se evaluaron las tasas de corrosión para cada combinación. Finalmente se optimizaron los datos por medio del software (RStudio®, MATLAB y Minitab®), se obtuvo la ecuación  $CR = 7.928 - 0.282Al + 4.7Sn$ ; expresando que a mayor aumento de aluminio existe una menor tasa de corrosión para un límite máximo de Al= 10,11%; Sn=0.13%; CR=5,170 mpy, además demuestra que estas aleaciones son eficaces para ambientes marinos con alta salinidad. Se recomienda el uso de esta ecuación para evitar ensayos de corrosión innecesarios únicamente mediante los parámetros de pH citados en el presente proyecto de investigación. En cuanto a la metodología de optimización se recomienda utilizarlos para cualquier tipo de aleación ferrosa o no ferrosa cuyas variables sean dependientes de la su composición química.

**Palabras claves:** <TECNOLOGÍA Y CIENCIAS DE LA INGENIERÍA>, <OPTIMIZAR>, <CORROSIÓN>, <ALEACIÓN>, <METALOGRAFÍA>, <MICROESTRUCTURA>, <ESPECTROMETRÍA>, <ELECTROQUÍMICA>.



## ABSTRACT

The aim of this research was to optimize the corrosion resistance of a bronze to aluminum in a controlled corrosive environment, in order to determine an alloy of better anti-corrosive properties for these types of alloys. This project aims to be a starting point for future research in the area of corrosion. The research has studied the alloys CuAl4, 5; CuAl7, 1; CuAl10, 1 (ASTM B824). For this, it began with its manufacture of these alloys. At each casting, the chemical composition was evaluated by spectrometry (OES) and small test pieces were obtained from each of them. An attack with chemical reagents is performed to reveal its metallic phases. For this FeCl<sub>3</sub>, HCL in 95% Ethanol and FeCl<sub>3</sub>, HCL, CrO<sub>3</sub> in distilled water are used. The microstructures obtained were characterized by metallography using two microscopes, one optic and one scanning electron (SEM), comparing the obtained phases, which will be different for each aluminum arrangement. Small test tubes were again taken from each alloy, electrochemical corrosion tests were carried out on each alloy. In corrosion, artificial seawater (ASTM D1141) was used as electrolyte at pH 10±0.3. The corrosion products were successively characterized by (EDS and SEM). Once the identification phase was over, the products were removed with chemical reagents. A 50% HCL solution is used for cleaning. The corrosive attack damage was then identified in each microstructural matrix. Corrosion rates were subsequently assessed for each combination. Finally, the data were optimized by means of the software (RStudio®, MATLAB and Minitab®), the equation  $CR = 7.928 - 0.282Al + 4.7Sn$  was obtained; expressing that the higher increase in aluminum there is a lower corrosion rate for a maximum limit of Al= 10,11%; Sn=0.13%; CR=5,170 mpy, also demonstrates that these alloys are effective for marine environments with high salinity. The use of this equation is recommended to avoid unnecessary corrosion testing considering the pH parameters cited in this research project. In terms of the optimization methodology it is recommended to use them for any type of ferrous or non-ferrous alloy whose variables are dependent on their chemical composition.

**Key Words** :< TECHNOLOGY AND ENGINEERING SCIENCES >, < TO OPTIMIZE>, <CORROSION>, <ALLOY>, <METALLOGRAPHY>, <MICROSTRUCTURE>, <SPECTROMETRY>, <ELECTROCHEMISTRY>



## INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas a nivel mundial el uso del Bronce al Aluminio y aleaciones de cobre entre sí han ganado gran importancia industrial debido a su excelente combinación de propiedades mecánicas y físicas. Los Bronces al Aluminio han sido utilizados ampliamente para muchos efectos en la industria tales como la naval, química y aeronáutica.

Debido a su alta resistencia a la corrosión también son usados en equipos, partes y cuerpos de bombas, válvulas, tornos engranajes, hélices de barcos y en la producción de algunos componentes como hilos y tuercas.

Según la revista International Journal Of Electrochemical Science, en su artículo publicado, (Kadhum, 2013, pp. 1-12). *Corrosión de aleación de níquel-aluminio-bronce en soluciones de cloruro de sodio aireadas 0,1 M en condiciones hidrodinámicas. Determinaron el comportamiento ante la corrosión de una aleación Bronce-Aluminio y Níquel (NAB), inmerso en un electrolito de agua de mar artificial, haciendo rotar la probeta aleada concluyen: en que a medida que aumenta el flujo de corriente aumenta la velocidad de corrosión, debido a que en la solución salina se presenta cloruro de cobre que afecta significativamente al material por su bajo grado de solubilidad.*

La National Association of Colleges and Employers (NACE Internacional) en su revista Materials Performance, Focus on Seawater Corrosion, habla sobre la importancia que tienen las aleaciones de cobre frente a la corrosión de agua de mar, siendo una está la resistencia inherente a la bioincrustación que contribuye de manera importante a su utilidad como tuberías de condensador, tuberías y otros componentes de los sistemas de enfriamiento de agua de mar, además se cita unas ligeras recomendaciones como:

*Utilizar aleaciones C95500 como la más resistente fabricada por fundición, C72200 la más resistente para condensadores e intercambiadores de calor, C70600 las más resistentes para placas y cascos de barcos (Tuthill, 1987, pp. 1-12).*

Según la National Association of Colleges and Employers (NACE Internacional), en su artículo publicado, *Anodic Characteristics of Copper, Wrought CuNi10, and CuAl10Ni5Fe4 in Seawater: Part 2-Polarizations Below 500 mV at rotating Disc Electrodes*, se evalúan las propiedades anódicas de un bronce al Nickel y bronce al Aluminio utilizando un electrodo de disco giratorio (RDE), con números de Reynolds desde 80 a 3800 (200 rpm hasta 9500 rpm), en un electrolito simulado al agua de mar a un potencial eléctrico de 500mV, concluyen en una RDE que utiliza un número Reynolds de 80 a 470, ambas aleaciones presentan un comportamiento voltamétrico típico del cobre sin aleaciones y a medida que el potencial de los materiales se deriva (400 mV), empieza la formación de películas de superficie cuasi pasivantes, por otro lado la aleación

*cobre-níquel (90-10) no se comportó de manera ideal. Ahora cuando los números Reynolds están entre 710 y 3750, el electrodo NAB exhibió una aparente auto pasivación, que se inició por la rápida disolución del componente de cobre de la aleación, lo que indica el comportamiento extraordinario de la aleación a corrosión (G. Kear, 2009).*

En el Ecuador existen industrias que utilizan máquinas cuyos elementos están constituidos por Bronces al Aluminio, especialmente en las regiones en donde el medio ambiente favorece a la corrosión, por lo que constituyen gastos altos por mantenimiento y reparación de este tipo de maquinaria.

## CAPITULO I

### 1. MARCO TEORICO REFERENCIAL

#### 1.1 Problematización

¿De qué manera la optimización de la resistencia a la corrosión, influye en la velocidad de corrosión de un bronce al aluminio?

#### 1.2 Justificación

La investigación tendrá el interés de aportar y generar conocimientos sobre la optimización de la resistencia a la corrosión de un Bronce al Aluminio en un ambiente corrosivo controlado, para lo cual se emplearán métodos experimentales que permitirán encontrar las combinaciones adecuadas de cobre-aluminio más resistentes a corrosión. Para lograr la optimización de la resistencia a la corrosión, se empleará métodos experimentales, análisis cuantitativos, modelos matemáticos, los resultados de esta investigación podrán ser empleados como base para otros trabajos en los que se busquen mejorar otras propiedades del material, y de ser factible un aporte a la industria. Esta investigación se realiza porque existe la necesidad de conocer cuál es la combinación más óptima para resistir la corrosión, mediante experimentación y comparación de resultados.

#### 1.3 Alcance

La investigación se desarrollará con la ayuda de los equipos dispuestos en los laboratorios de materiales de la Facultad de Mecánica de la ESPOCH, se realizaran fundiciones con tres concentraciones de aluminio, se evaluarán las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, así como efectos del ataque corrosivo en cada una de las aleaciones fabricadas, en base a estos resultados se adaptaran a un modelo matemático de optimización para obtener la mejor combinación de cobre aluminio para una menor tasa de corrosión.

## **1.4        Objetivos**

### **1.4.1        Objetivo General**

- Optimizar la resistencia a la corrosión de un Bronce al Aluminio en un ambiente corrosivo controlado.

### **1.4.2        Objetivos Específicos**

- Fundir las probetas a diferentes combinaciones de Bronce al Aluminio.
- Determinar la concentración química de las probetas Bronce al Aluminio con el uso de un espectrómetro.
- Obtener la dureza de las fases presentes en cada combinación del Bronce al Aluminio.
- Determinar la tasa de corrosión utilizando agua de mar en cada combinación de Bronce al Aluminio.
- Adaptar un modelo matemático de optimización para mejorar la resistencia a corrosión de los Bronce al Aluminio.

## **1.5        Marco conceptual**

### **1.5.1        Microscopia**

Es una técnica que estudia a escalas microscópicas las características estructurales de un metal o de una aleación. A través de esta es posible determinar el tamaño de grano, forma y distribución de fases e inclusiones que tienen efecto sobre las propiedades mecánicas del metal.

La experiencia ha demostrado que el éxito del estudio microscópico depende mucho del cuidado que se tenga con la muestra. El último objetivo es obtener una superficie plana, sin rayadura, semejantes a un espejo. (Avner, 1977, pp. 27-28)

### **1.5.2        Diagrama de fases**

Un diagrama de fases es aquel que muestra las fases y sus composiciones para cualquier combinación de temperatura y composición de la aleación. Las sustancias puras presentan diagramas de fase de un solo componente sin embargo si se varía la presión y temperatura pueden

existir en cualquier momento una, dos, o tres fases presentes de un solo elemento. (Askeland, 1998, pp. 234-235)

En las aleaciones que están presentes dos elementos, se puede elaborar un diagrama de fases binario.

### **1.5.3 *Espectrometría***

La espectrometría es la técnica espectroscópica para tasar la concentración o la cantidad de especies determinadas. En estos casos, el instrumento que realiza tales medidas es un espectrómetro o espectrógrafo. La espectrometría a menudo se usa en física y química analítica para la identificación de sustancias mediante el espectro emitido o absorbido por las mismas.

### **1.5.4 *Microestructura***

En ciencia de los materiales la microestructura se define como el conjunto de fases que forman al material. Los materiales están formados por una gran cantidad de cristales y/o zonas amorfas. Un material cristalino puede estar formado por varios cristales los cuales difieren entre sí en sus propiedades físicas. Al conjunto de cristales (o zonas amorfas) que presentan las mismas características se les llama fases. (Callister, 2010, p. 254)

### **1.5.5 *Resistencia a la indentación***

Esta prueba se realiza imprimiendo en la muestra, un marcador o indentador de determinada geometría, bajo una carga estática conocida que se aplique directamente o por medio de un sistema de palanca.

Dependiendo del sistema de prueba, la dureza se expresa por un número inversamente proporcional a la profundidad de la indentación para una carga y marcador especificados, o proporcional a una carga media sobre el área de mella.

Los métodos más comunes para pruebas de dureza indentación son:

- Ensayo de dureza Brinell

La dureza Brinell como un método de ensayo por indentación por el cual, con el uso de una máquina calibrada, se fuerza una bola fabricada de un acero extraduro, o bien, de carburo de tungsteno, de un diámetro "D", bajo condiciones específicas, aplicándole una fuerza "P" contra la superficie del material a ensayar durante un tiempo "t" dado, apareciendo entonces una huella con forma de casquete esférico de diámetro "d" sobre el material ensayado. El valor medido en el ensayo es este diámetro "d" del casquete en la superficie del material. (E10-18, 2012, pp. 1-11)



El procedimiento estándar requiere que la prueba se haga con una bola de 10mm de diámetro bajo una carga de 3000 kg para metales ferrosos a 500 kg para metales no ferrosos el tiempo es de 30seg.

El número de dureza Brinell (HB) es la razón de la carga en kilogramos al área en milímetros cuadrados de la impresión y se calcula mediante la fórmula:

$$HB = \frac{L}{\left(\frac{\pi D}{2}\right) \left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)} \quad (1)$$

Donde:

L = carga de prueba, Kg

D = *diámetro de la bola, mm*

d = *diámetro de la impresión, mm*

- Ensayo de dureza Rockwell

En esta prueba se utiliza instrumentos de lectura directa basados en el principio de medición de profundidad diferencial.

Las escalas Rockwell empleadas más comúnmente son las B y la C

**Tabla 1-1:** Escalas durezas Rockwell empleadas más comúnmente son las B y la C.

Escala	Carga mayor kg	Tipo de marcador de muestras	Materiales típicos probados
B	100	Bola de (1/16) in	Materiales de dureza media, aceros al carbono bajos y medios, latón, bronce, etc.
C	150	Cono de diamante	Aceros endurecidos, aleaciones endurecidas y revenidas (tratadas)

Realizado por: Carlos Cargua, 2019

- Ensayo de dureza Vickers

En este ensayo se utiliza un marcador piramidal de diamante de base cuadrada con un ángulo incluido de 136° entre las caras opuestas. El intervalo de carga esta generalmente entre 1 y 120 kg. El probador de dureza Vickers funciona bajo el mismo principio que el probador de dureza Brinell. (Avner, 1977, p. 45)

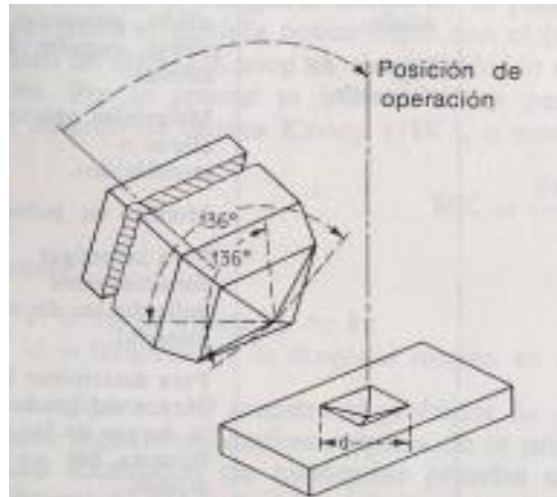
Emplea como penetrador un diamante con forma de pirámide cuadrangular. Para materiales blandos, los valores Vickers coinciden con los de la escala Brinell. Mejora del ensayo Brinell para efectuar ensayos de dureza con chapas de hasta 2mm de espesor. (E92, 2010, pp. 1-12)

$$HV = \frac{1.854L}{d^2} \quad (2)$$

Donde:

L = carga aplicada, en kg

d = longitud diagonal del cuadrado de la impresión, *en mm*



**Figura 1-1:** Marcador piramidal de diamante Vickers.

Fuente: (Avner, 1977, p. 45)

## 1.6 Marco teórico

### 1.6.1 Cobre

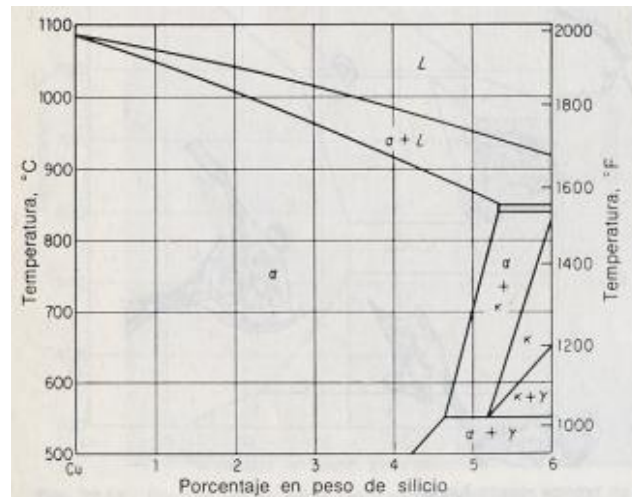
*El cobre posee una densidad de  $8,93 \text{ g/cm}^3$  y una temperatura de fusión de  $1083^\circ\text{C}$ . la conductividad eléctrica es excelente (100 por ciento IACS para el cobre recocido), y se puede mejorar mediante procesos de afino, lo que hace de las aleaciones de cobre un material idóneo para la fabricación de cables eléctricos. Cristaliza en la red fcc, por lo que es fácilmente deformable y tiene una conformabilidad en frío posee una resistencia media (entre 200 y 350 MPa) y se puede obtener alargamientos a rotura de hasta 40 por 100. Además, es un metal criogénico, y a  $-196^\circ\text{C}$  su resistencia se incrementa en un 50 por ciento. Él cobre muestra una excelente resistencia a la corrosión en agua de mar y otros ambientes corrosivos, aunque es atacado por halógenos en húmedo. Siempre esta recubierta por una capa de oxido que aumenta con la temperatura y puede llegar a descamarse. (Shackelford, 1998, pp. 406-407)*

### 1.6.2 Clasificación de las aleaciones de cobre

#### 1.6.2.1 Bronces

Los bronce son aleaciones de cobre, estaño, aluminio, silicio y níquel. Estas aleaciones son más resistentes que los latones y tienen gran resistencia a la corrosión. Generalmente se aplican cuando

requieren elevada resistencia a la corrosión y buena resistencia a tracción. (Callister, 2010, pp. 376-377)

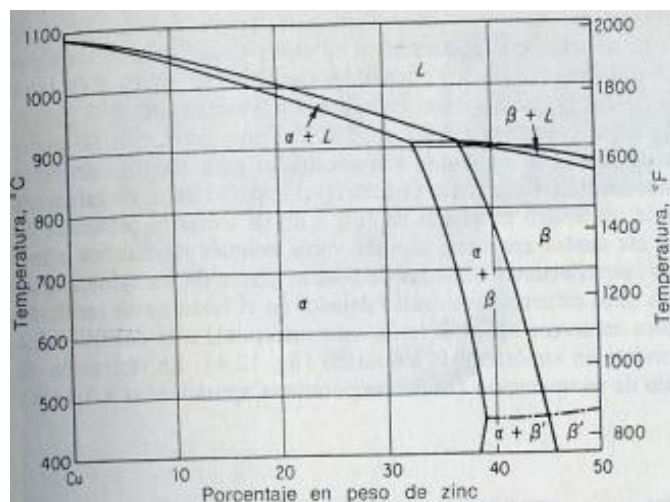


**Figura 2-1:** Porción rica en cobre del sistema de aleación cobre-silicio

Fuente: (Avner, 1977, p. 470)

### 1.6.2.2 Latones

Son aleaciones cobre y zinc, algunas de las cuales tienen pequeñas cantidades de otros elementos, como plomo, estaño o aluminio. Las variaciones en composición darán como resultado las características de color, resistencia, ductilidad, maquinabilidad, resistencia a la corrosión deseadas. La mejor combinación de resistencia y ductilidad se obtiene en un latón (70Cu-30Zn). (Avner, 1977, pp. 460-465)

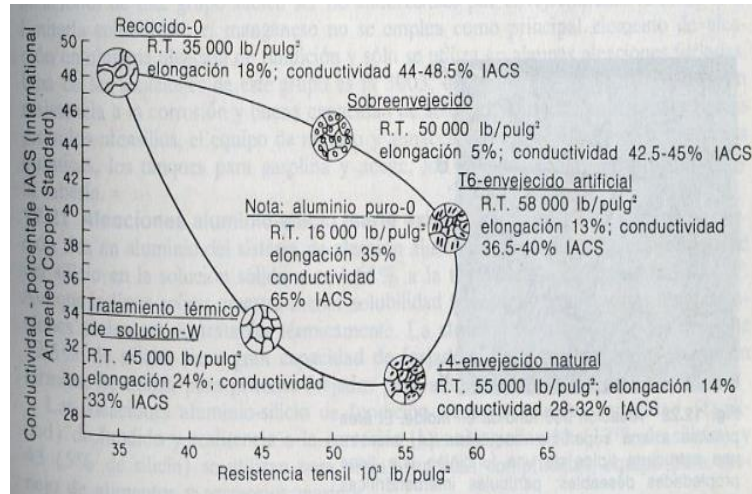


**Figura 3-1:** Porción rica en cobre del sistema de aleación cobre-estaño.

Fuente: (Avner, 1977, p. 461)

### 1.6.3 Aluminio

La característica principal del aluminio es su peso, su densidad es  $2,69 \text{ g/cm}^3$  como una tercera parte de la del acero o de las aleaciones de cobre. Algunas de estas aleaciones tienen mejor proporción resistencia-peso que la de los aceros de alta resistencia. Tiene una resistencia tensil de unas  $13\ 000 \text{ lb/pulg}^2$ , sin embargo, grandes incrementos en resistencia se obtienen mediante trabajo en frío o por aleación. (Avner, 1977, p. 477)



**Figura 4-1:** Relación entre conductividad, resistencia y transformación térmica en una aleación de aluminio 2014.

Fuente: (Avner, 1977, p. 483)

### 1.6.4 Bronce al aluminio

El cuproaluminio es una aleación entre cobre y aluminio en el cual el aluminio predomina como aleante principal, esta aleación también puede contener otros elementos aleantes como son el hierro, níquel, manganeso. En la figura 5-1 se muestra el diagrama de fases de la aleación cobre aluminio del lado del cobre. (Herenguel, 1971, pp. 100-105)

Los bronce al aluminio se componen de siete intermetálicos principales en los que se hallan combinaciones definidas  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{CuAl}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Al}$ .

Las aleaciones de alto contenido de aluminio presentan dificultad a ser mecanizadas por la presencia de alúmina libre. Las aleaciones que contienen menos del 4% de aluminio se pasivan casi completamente con el cobre, pero aquellas que están por encima 8% se las evita debido a que

pueden formar porosidades, esto se lo evita con un riguroso control en la solidificación de la aleación. (Ruiz, 2014, p. 6)

Hoy en día los bronce cuproaluminio han sustituido a ciertas aleaciones de cobre, que están presentes comúnmente en elementos de bombas y válvulas, a su vez presentan una ventaja competitiva a los aceros inoxidable y aleaciones con base níquel. Una principal aplicación del bronce aluminio (10% Al) está en las construcciones para aplicaciones marinas, por su alta resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas, a la vez es precisa para la fabricación de elementos de máquinas que exigen una alta exactitud y para aquellas en las cuales la conservación contra la oxidación por agentes húmedos es muy esencial. (Ruiz, 2014, p. 7)

Las aleaciones que contienen aluminio al 5 y 8% se incluyen en este campo, aunque solo la primera aleación es fácilmente susceptible de operaciones de conformación en frío. La aleación del 8% contiene hasta un 2% de hierro, lo que es responsable del ligero endurecimiento por precipitación, pero esencialmente es una aleación monofásica. (Tuthill, 1987, p. 84)

La resistencia a la corrosión y al choque es excelente en ambas aleaciones. La aleación de aluminio al 8% se ha utilizado ampliamente para placas de tubos de intercambiador de calor en la industria del petróleo, pero la experiencia naval sugiere un rendimiento de corrosión variable cuando se usa junto con tubos de cobre-níquel 70-30 debido a la corrosión galvánica. A pesar de investigaciones exhaustivas, la causa subyacente de la resistencia a la corrosión variable no se ha identificado, pero parece estar relacionada con el historial de trabajo en caliente de la aleación y la distribución de la fase intermetálica  $FeAl_3$ . El agrietamiento por corrosión por tensión intercrystalina se ha experimentado en la aleación del 8% Al en atmósferas de vapor sobrecalentado (Klement J. F., 1960, pp. 10-127), muestran que esto se puede superar con 0,2-0,3% de adiciones de plata o estaño. Otros trabajos sugieren que el agrietamiento por corrosión bajo tensión en el vapor se ve agravado por pequeñas cantidades de zinc en la aleación.

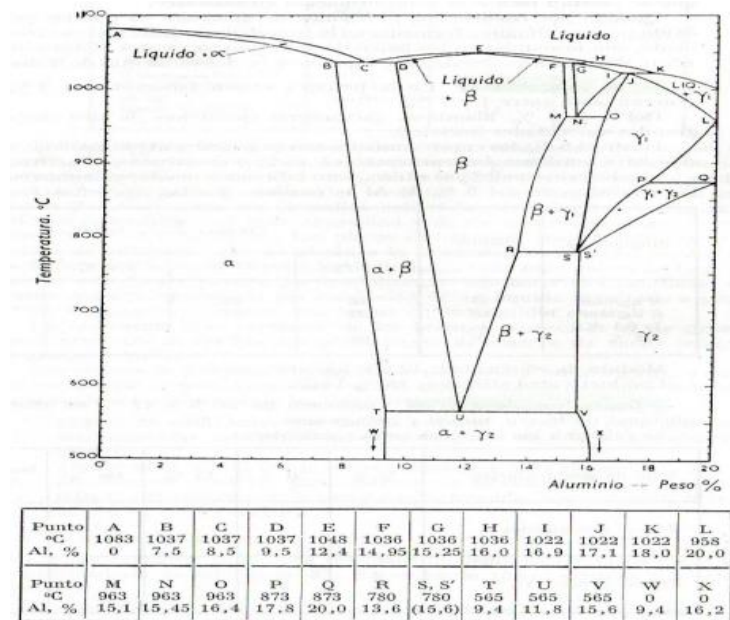
Como se observa en la figura 5-1, la máxima solubilidad del aluminio en solución  $\alpha$  sólida es aproximadamente del 9,5% a 566 °C, la fase  $\beta$  sufre una reacción eutectoide a 566 °C para formar la mezcla ( $\alpha+\gamma_2$ ). (Avner, 1977, p. 467). La mayoría de bronce al aluminio comerciales contienen entre 4 y 11% de aluminio. (Vega, et al., 2009)

**Tabla 2-1:** Tipos de fase de acuerdo al porcentaje de aluminio en una aleación Cu-Al.

Composición en %	Elemento	Numero de fases
Hasta 7,5	Al	Aleación unifásica
7,5-11	Al	Aleación bifásica

**Fuente:** (Avner, 1977, p. 472) (Fases presentes de acuerdo al porcentaje de aluminio)

**Realizado por:** Carlos Cagua, 2019



**Figura 5-1:** Diagrama de estado Cu-Al del lado del cobre.

Fuente: (King, 1992, pp. 15-36)

De acuerdo al diagrama de estado se aprecia que la aleación cuando aumenta el contenido de Aluminio contiene varias fases estables y metaestables las cuales se citan en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1:** Fases estables y metaestables en aleaciones (Cu-Al) ricas en Al.

Fase	Tipo de estructura	Observaciones
$\alpha$	FCC	0 a 9% de Al a Temp. Ambiente
$\beta$	BCC	12,5% Al
$\beta_1$ metaestable	Cubica, ordenada	11,9% Al, 350 °C
$\beta'$ metaestable	FCC	Martensítica
$\beta'_1$ metaestable	Tetragonal ordenada	11,86% Al martensítica
$\gamma_2$ metaestable	Romboédrica	Tipo latones $\gamma$
$\gamma'$ metaestable	Ortorrónica, ordenada	13,6% Al martensítica

Fuente: (Avner, 1977, p. 472) (Fases estables y metaestables en una aleación cobre-aluminio)

Realizado por: Carlos Cagua, 2019

#### 1.6.4.1 Propiedades del Bronce al aluminio.

Debido a que estas aleaciones poseen un 5 a 11% de Al, combinan buenas propiedades mecánicas con una buena resistencia a la corrosión, principalmente intergranular (Shackelford, 1998, pp. 407-408). Son muy estables en contacto de fluidos como el agua de mar, líquidos o aguas residuales, diversos ácidos entre otros, a temperatura ambiente e inclusive temperaturas elevadas (son criogénicos) siempre y cuando no superen los 300°C ya que a una temperatura mayor se inicia la

deformación del material debido a dilatación térmica. La resistencia a la corrosión que presentan es ocasionada por la adición de aluminio al cobre ya que esta forma una capa protectora (pasivación) sobre la aleación actuando como ánodo de sacrificio.

No producen chispas poseen resistencia a fatiga, resistencia al desgaste, fluencia, tenacidad la cual casi es comparable con la del acero, las características y propiedades pueden ser aún mejores e los bronce al aluminio en comparación con las otras aleaciones del cobre como los latones y demás bronce. (Morrall & Jimeo, 1985, pp. 1251-1285)

Dependiendo de la composición química se pueden obtener resistencias a tracción de 31 y 68 kg/mm<sup>2</sup> y durezas Brinell entre 61 y 79 kg/mm<sup>2</sup>. (Morrall & Jimeo, 1985, pp. 1251-1285)

**Tabla 4-1:** Propiedades de los Bronces al aluminio (Fundiciones).

	Composición en %	
Aluminio	10	9
Hierro	1	3
Cobre	89	88
Propiedades		
Resistencia tensil, 1000 lb/in <sup>2</sup>	67	80
Resistencia a la cedencia, 1000 lb/in <sup>2</sup>	32	35
Elongación, %	15	25
BHN, 500 kg 10 mm	140	140

**Fuente:** (Morrall & Jimeo, 1985) (Propiedades de los Cuproaluminio)

**Realizado por:** Carlos Cagua, 2019

#### 1.6.4.2 Efectos de los elementos aleantes en las propiedades de un bronce al aluminio.

**Aluminio:** Tiende a incrementar los valores de resistencia a la tracción y limite elástico sacrificando el alargamiento.

**Hierro:** Afina el grano por efecto mejorará las propiedades mecánicas.

**Níquel:** Por sí solo no afina el grano, pero al aumentar la solubilidad del hierro, se atribuye la propiedad por acción sinérgica.

**Manganeso:** Confiere un mayor grado de colabilidad.

**Titanio:** En mínimas cantidades, ofrece mayor resistencia mecánica y actúa como desoxidante.

Plomo: Mejora las propiedades ante la fricción (lubricante), pero afecta a la resistencia mecánica disminuyéndola drásticamente. El zinc, estaño y silicio también se encuentran presentes, pero en menores cantidades.

**Tabla 5-1:** Porcentaje de elementos aleantes de mayor concentración en la aleación Cu-Al.

Composición en %	Elemento	Propiedad
0,5-5	Fe	Refinamiento de grano y resistencia a la dureza.
5	Ni	Refinamiento de grano y resistencia a la dureza, pero no muy efectiva
2	Si	Mejora la maquinabilidad

Realizado por: Carlos Cagua, 2019

#### 1.6.4.3 Resistencia a la corrosión del Bronce al aluminio

Los bronce al aluminio presentan una excelente resistencia a la corrosión en medios alcalinos, marinos y baja en presencia de ácidos. Debido a la formación de una capa de protectora de óxido sobre la superficie, es decir una auto pasividad, esta película consta de varias capas que principalmente se conforma de óxido de aluminio la primera capa, este se oxida preferencialmente junto a los otros elementos aleantes. (Ruiz, 2014, pp. 8-9)

La corrosión en ambientes marinos relativamente en reposo no se considera un problema en los bronce al aluminio debido a que la película de óxido protector se regenera rápidamente. Pero en el caso de presencia de sulfuros en el agua de mar, que pueda originar una descomposición de la materia orgánica reduciendo así la resistencia a la corrosión. (Ruiz, 2014, pp. 9-10)

Se reconoce que la resistencia a la corrosión en el agua de mar a menudo se basa en la fina película de óxido que consta de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que se repara automáticamente pero su desarrollo es lento y lleva tiempo, generalmente de varias semanas a meses. (Huttunen, et al., 2018, p. 2)

La experiencia naval sugiere que el rendimiento de la corrosión es variable cuando se encuentra en presencia de níquel debido a la corrosión galvánica (Macken & Smith, 1966, p. 118). La corrosión por picadura no afecta a estos tipos de aleaciones como a los aceros inoxidable, aunque no son inmunes a esta. Los Bronce al aluminio y níquel son muy resistentes a la cavitación por lo que entran en la fabricación de propulsores marinos e impulsores de bombeo debido a las propiedades antes mencionadas, de igual manera no se ven afectadas significativamente cuando están en efecto de corrosión bajo tensión (Ruiz, 2014, p. 9).

En ocasiones, se ha informado de corrosión selectiva para el material en presencia de  $\text{NaCl}$ , esto está relacionado con la compleja microestructura multifase de la aleación y la disolución preferencial de la fase rica en cobre en las áreas eutéctoides. (Huttunen, et al., 2018, pp. 3-4)

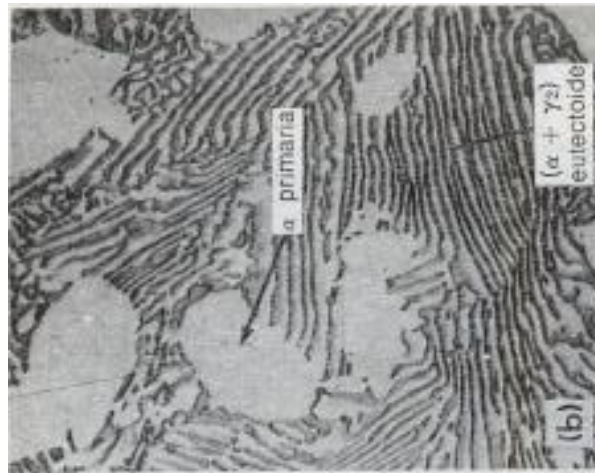


Las aleaciones de cobre y aluminio (bronce de aluminio) tienen una buena resistencia a la corrosión en general, pero la corrosión por des-aluminación es posible en algunos grados en ciertos entornos. (Schofield, 2002, p. 19)

#### 1.6.4.4 Influencia de los tratamientos térmicos

Al igual que algunas aleaciones de cobre, a los bronce al aluminio se les puede tratar térmicamente para mejorar sea sus propiedades mecánicas y físicas.

Los bronce alfa más beta ( $\alpha+\beta$ ) que tratados térmicamente se puede llegar a obtener estructuras semejantes a la del acero (Avner, 1977, p. 472). Cuando son enfriados lentamente desde la región beta ( $\beta$ ) estos tienden a fragilizarse debido a la formación eutectoide en forma laminar con una estructura similar a la perlita ver figura 6-1 a esto se le conoce como auto recocido.



**Figura 6-1:** Bronce al aluminio enfriado en el horno que muestra eutectoide laminar, 500x.

**Fuente:** (Avner, 1977, p. 473)

Si la aleación bifásica se temple entre 1500 a 1600°F se formará una estructura acicular parecida a la martensita ver figura 7-1. Las aleaciones templadas se revienen entre 700 y 1100°F para aumentar la resistencia y la dureza. Los bronce al aluminio tratados térmicamente se utilizan para engranajes, ejes motrices, aletas, piezas de bombas, cojinetes, bujes, y herramientas que no formen chispas.



**Figura 7-1:** Bronce al 10,7 de aluminio templado que muestra estructura martensítica  $\beta$ , 100x.

**Fuente:** (Avner, 1977, p. 473)

A continuación, se muestra algunos tratamientos térmicos del bronce al aluminio según su fase.

**Tabla 6-1:** Tratamientos térmicos según la fase del bronce al aluminio.

Fases del bronce al aluminio	Tratamiento térmico	Temperaturas de tratamiento térmico (°C)
Alfa ( $\alpha$ )	Recocido (para eliminar tensiones)	320
Alfa + beta ( $\alpha+\beta$ )	Temple	De 800 hasta 550
Alfa + beta ( $\alpha+\beta$ )	Revenido	De 370 y 530

**Fuente:** (Morrall & Jimeo, 1985, pp. 1251-1285) (Tratamientos térmicos acorde a cada fase presente en una aleación Cu-Al)

**Realizado por:** Carlos Cargua, 2019

En cuanto a mejoras físicas como la resistencia a corrosión por picadura no ocurre cuando la fase  $\beta$  se descompone suficiente en  $(\alpha+\gamma_2)$ . El tratamiento térmico de temple aumenta la descomposición, y por ello consecuentemente la resistencia a la corrosión por picadura. Se estima que mientras mayor sea la temperatura de temple, mayor será la resistencia a la corrosión.

Los tratamientos térmicos efectivos que influyen en la resistencia a la corrosión en los bronce al aluminio, de mayor a menor difusión, son el templado, normalizado, la extrusión en caliente y recocido.

## 1.7 Corrosión

La forma más común en la que se genera la corrosión es por medio de una reacción electroquímica, en esta se producen dos tipos de reacciones en la parte anódica y catódica de la celda electroquímica.

1. **Reacción de oxidación (Reacción Anódica):** La reacción de oxidación consiste en producir electrones a partir de un metal que tiene electrones libres.



2. **Reacción de Reducción (Reacción Catódica):** La reacción de reducción consiste en el consumo de los electrones generados en la reacción de oxidación.

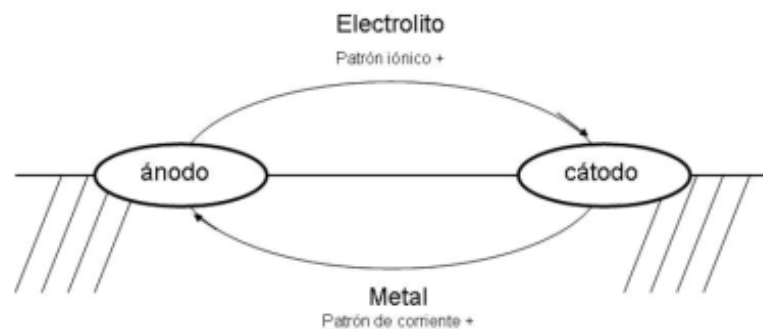


En un solvente ionizante, el ion metálico se desintegra, pero luego puede sufrir una reacción secundaria, combinando con otros elementos presentes en el ambiente para formar una especie molecular insoluble, como el óxido de aluminio. En la oxidación a alta temperatura, el ion metálico se convierte en parte de la red del óxido formado. (Schofield, 2002, pp. 3-4)

### 1.7.1 *Corrosión electroquímica*

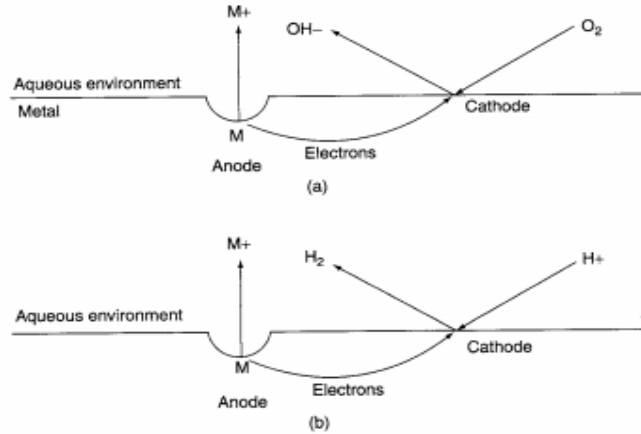
El mecanismo más importante involucrado en la corrosión del metal es la disolución electroquímica. Esta es la base de la pérdida general de metal, corrosión por picadura, corrosión inducida microbiológicamente y algunos aspectos del agrietamiento por corrosión bajo tensión. La corrosión en sistemas acuosos y otras circunstancias en las que está presente un electrólito es generalmente de naturaleza electroquímica. (Schofield, 2002, p. 2)

La corrosión electroquímica tiene cuatro actores: ánodo, cátodo, metal conductor y electrolítico. Es necesario una interacción entre ellos para que la corrosión tenga lugar, 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 dónde son consumidos, quedando de esta manera el circuito cerrado. (Ruiz, 2014, p. 9)



**Figura 8-1:** Comportamiento de un sistema que experimenta corrosión electroquímica.

Fuente: (Ruiz, 2014, p. 8)



**Figura 9-1:** Metal sumergido en un electrolito de NaCl.

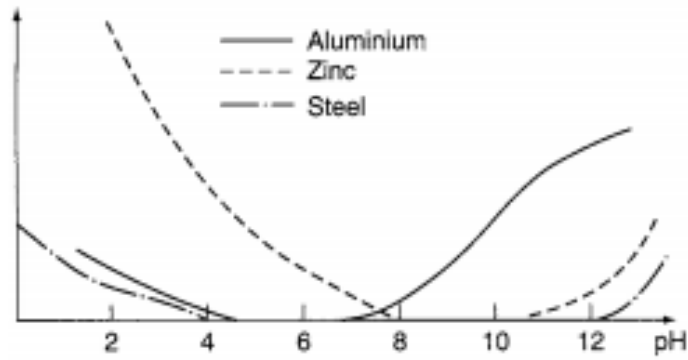
Fuente: (Schofield, 2002, p. 3)

En la figura 9-1, la presencia de iones disueltos (electrolito) facilita el paso de la corriente iónica a través de la solución, algunos aniones primordialmente el cloruro penetran en las películas protectoras que están presentes en forma natural en algunos metales (como aluminio, y sus aleaciones, aceros inoxidable), este puede ser un proceso iniciador de corrosión en especial la corrosión localizada.

El pH del electrolito es una medida de la disponibilidad de uno de los agentes catódicos más importantes  $H^+$  de igual forma es responsable de determinar si la superficie del metal será activa o pasiva. La conductividad del medio ambiente, la baja conductividad dificulta el flujo de la corriente iónica, por lo que el agua destilada es menos corrosiva que una solución de cloruro de sodio con el mismo pH y contenido de oxígeno disuelto.

El pH localmente alto en el cátodo puede precipitar carbonatos insolubles. Con una cobertura completa de la superficie catódica, la corrosión es generalmente detenida, debido a que la reacción catódica por lo general no puede ocurrir a través del depósito. Sin embargo, algunas escalas catódicas (por ejemplo, magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y algunas formas de sulfuros de hierro pueden apoyar la reacción catódica y, como el área anódica es limitada, esto puede resultar en un ataque local intenso que puede generar corrosión por Pitting en zonas descubiertas. (Schofield, 2002, p. 5)

El efecto de la temperatura es generalmente aumentar la tasa de corrosión a medida que aumenta la temperatura. Este es un efecto químico cinético y puede tener efectos físicos como la deposición de escamas.



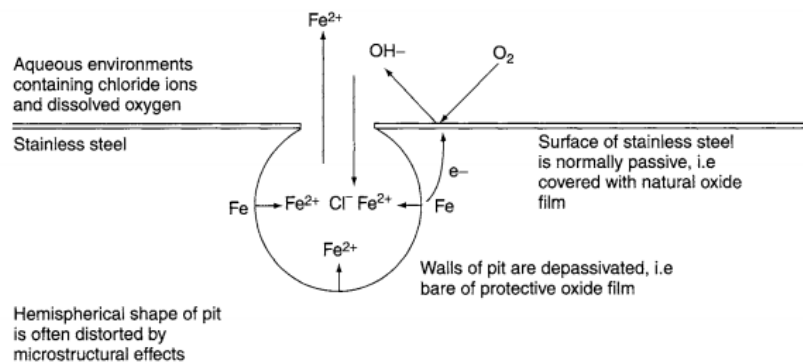
**Gráfico 1-1:** Variación del radio de la corrosión con el pH.

Fuente: (Schofield, 2002, p. 4)

## 1.7.2 Corrosión localizada

### 1.7.2.1 Corrosión por Pitting

La corrosión por Pitting (picadura) es uno de los tipos de corrosión con mayor presencia para el aluminio y acero, este presenta mayor problemática en presencia de un pH casi neutro con presencia de aniones corrosivos, como el Cl u SO<sub>4</sub>. (Volkan & Al-Numan, 2011, p. 8). Es un tipo de corrosión extremadamente insidioso, que a menudo pasa desapercibido y con muy poca pérdida de material hasta que se produce el fallo. En la figura 10-1 se muestra un ejemplo de corrosión por picadura.



**Figura 10-1:** Corrosión por Pitting de un acero inoxidable.

Fuente: (Schofield, 2002, p. 4)

La característica principal es la presencia de hoyos estrechos siendo estos con un radio igual o de menor magnitud que su profundidad como se observa en la figura 10-1. La picadura se origina por la absorción de aniones agresivos, como haluros y sulfuros, estos penetran la película pasiva

a través de irregularidades en la estructura de óxido a la interfaz de óxido del metal (Volkan, 2014, p. 103). En general, el ambiente más propicio para la generación de las picaduras es el ambiente marino. Los iones como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ , en concentraciones apreciables tienden a causar picadura en el acero.

El aluminio de igual forma presenta perforaciones en un entorno generador de la picadura para el acero. Si existen trazas de  $\text{Cu}^{2+}$  presentes en el agua, o iones de  $\text{Fe}^{+3}$ , se depositarán cobre o hierro en la superficie del aluminio y darán inicio a picaduras. Los iones metálicos oxidantes con cloruro, como el cúprico, férrico y mercuríco, causan picaduras severas. (Ahmad, 2006, pp. 150-151)

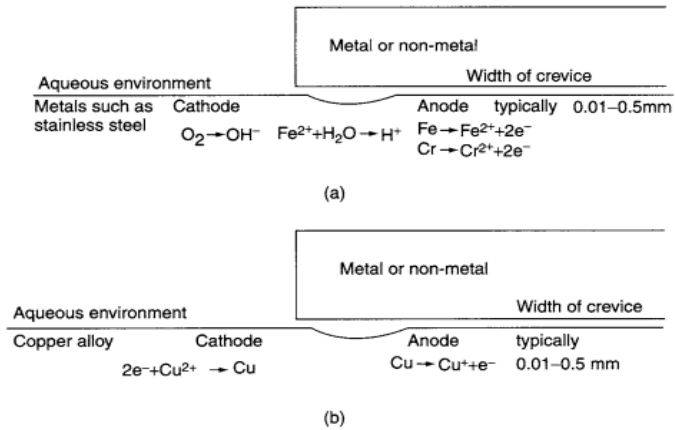
La presencia de polvo o partículas de suciedad en el agua también pueden provocar corrosión por picadura en las tuberías de cobre que transportan agua de mar. Con agua blanda, se producen picaduras en el cobre en la parte más caliente del sistema, mientras que con, aguas duras, se producen en la parte más fría del sistema debido a la termodinámica de la corrosión. (Ahmad, 2006, pp. 151-152)

#### 1.7.2.2 *Corrosión por Grieta.*

Es una forma localizada de corrosión causada por la deposición de polvo, suciedad, lodo y depósitos en una superficie metálica o por la presencia de hoyos, y cavidades entre las superficies adyacentes (Ahmad, 2006, p. 139). Una condición importante es cuando la concentración de iones o de gases disueltos en la disolución electrolítica es diferente de la concentración que se da entre dos regiones de la misma pieza metálica generando una celda de aireación diferencial este fenómeno limita el uso, particularmente de aceros, en el medio marino las industrias químicas y petroquímicas.

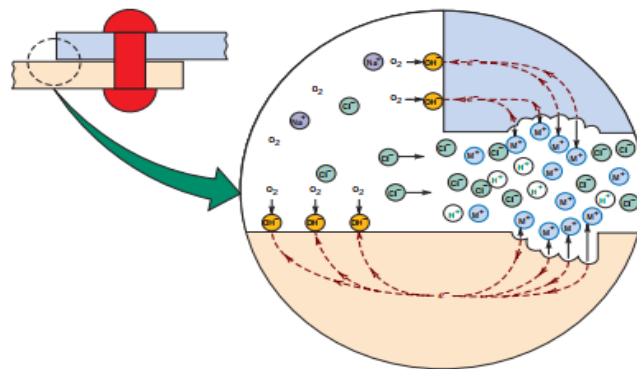
En la figura 11-1, la corrosión por grieta en las aleaciones de cobre es semejante en precio a la de los aceros inoxidable, en esta se establece una celda de concentración de iones metálicos diferenciales en lugar de una celda de concentración de oxígeno diferencia. En la grieta el cobre corroído, forma iones  $\text{Cu}^+$ , estos se difunden hacia fuera de la grieta, para mantener una neutralidad eléctrica general, y se oxidan en iones  $\text{Cu}^{2+}$ , siendo altamente oxidantes y agentes catódicos, reduciéndose a iones  $\text{Cu}^+$  en el sitio catódico fuera de la grieta (Schofield, 2002, p. 6)

La corrosión por aireación diferencial se previene utilizando las uniones soldadas en lugar de uniones atornilladas o remachadas, (ver figura 12-1) una forma de evitar la corrosión por grieta es utilizando rellenos no absorbentes cuando es posible, eliminando frecuentemente los depósitos acumulados y diseñando recipientes sin áreas estancadas y que aseguren un completo drenaje (Callister, 2010, p. 588).



**Figura 11-1:** Corrosión por aireación diferencial a) para un acero inoxidable, b) para el cobre.

Fuente: (Schofield, 2002, p. 6)



**Figura 12-1:** Mecanismo de corrosión por aireación diferencial en una junta atornillada.

Fuente: (Callister, 2010, p. 589)

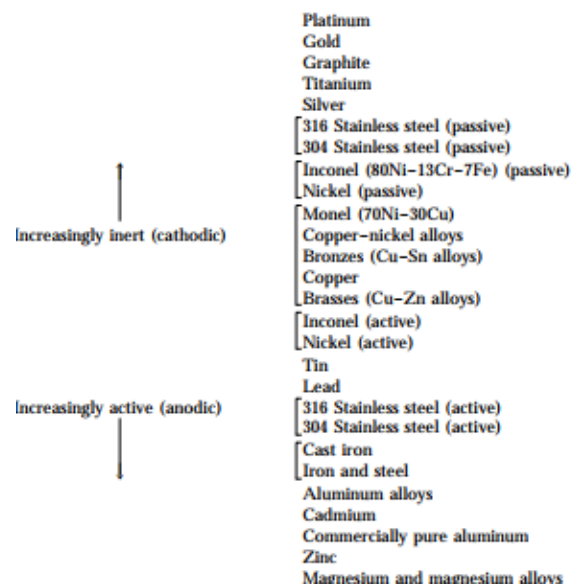
### 1.7.2.3 Corrosión galvánica

La corrosión galvánica se da cuando hay un contacto metálico entre un metal más noble y otro menos noble, según la serie galvánica. Una condición indispensable es cuando existe una condición electrolítica entre los metales, de modo que se establezca un circuito cerrado. (Volkan, 2017, p. 8)

La relación entre el área del cátodo y ánodo es muy importante, así por ejemplo si el material catódico más noble posee un área de superficie grande y el metal menos noble un área relativamente pequeña una reacción catódica grande debe entrar en equilibrio por medio de una

reacción anódica de igual forma es decir grande y concentrada en un área pequeña, lo que resulta en una velocidad de reacción anódica más alta. (Volkan, 2017, p. 8)

La serie de potencial de reducción estándar de varios metales puede explicar el riesgo de corrosión galvánica; sin embargo, estos potenciales expresan propiedades termodinámicas, que no tienen en cuenta los aspectos cinéticos. Esto quiere decir que, si la diferencia de potenciales en una pareja galvánica es demasiado grande, el metal más noble no participa en el proceso de corrosión con sus iones propios.



**Figura 13-1:** Serie galvánica de comportamiento catódico y anódico.

Fuente: (Fontana, 1986, p. 100)

Por lo tanto, en estas condiciones, el potencial de reducción del metal más noble no tiene ningún rol. Debido a esto es necesario establecer una serie galvánica para condiciones específicas, como ejemplo una nueva serie galvánica para diferentes materiales en agua de mar a 10°C y 40°C por *University of Delaware Sea Grant Advisory Grant Program* y otra más detallada por *Army Missile Command*. (Volkan & Al-Numan, 2011, p. 11)



<i>Metal</i>	<i>Corrosion potential<sup>b</sup> (V)</i>
Magnesium and alloys	-1.6
Zinc	-1.0
Aluminum alloys	-0.8/-1.0
Steel (incl. low alloys)	-0.55/ - 0.75
Stainless steels (304, 321, 410, 430)	-0.5 <sup>c</sup>
Stainless steels (316, 317)	-0.4 <sup>c</sup>
Copper	-0.35/-0.2
Bronzes (Si, Sn)	-0.35/-0.25
Stainless steels (410, 430)	-0.3/-0.2 <sup>d</sup>
Lead	-0.25 <sup>e</sup>
Copper nickel alloys	-0.25
Bronze (Ni-Al)	-0.15
Nickel	-0.15
Stainless steels (304, 321, 316, 317)	-0.1 - 0 <sup>d</sup>
Titanium	0/-0.1
Platinum, graphite	+0.2/0.3

**Figura 14-1:** Serie galvánica y potencial de corrosión en agua de mar.

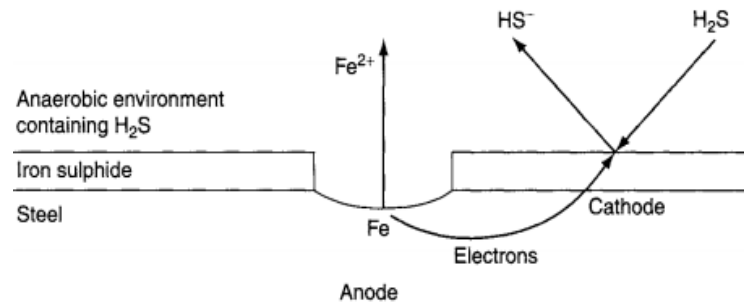
**Fuente:** (Fontana, 1986, p. 115)

#### 1.7.2.4 Corrosión inducida por microbios

Ocurre cuando organismos como los depósitos microbianos producen un flujo de electrones que también forman ácidos inorgánicos y orgánicos, por lo tanto, genera las condiciones para que el ambiente local se vuelva idealmente corrosivo. Esencialmente, la producción de ácidos inorgánicos conduce a la producción de iones de hidrógeno, por lo que contribuiría en posterior a la fragilidad de hidrogeno del metal colonizado. (Volkan & Al-Numan, 2011, p. 14)

Los más importantes son algunos tipos de Thiobacillus (que generan ácido sulfúrico que disuelve el concreto) y bacterias reductoras de sulfato (SRB). SRB son; ubicuo, pero solo crea problemas de corrosión significativos en condiciones adecuadas para un rápido crecimiento. Se desarrollan mejor en condiciones anaeróbicas, con un suministro de iones sulfato y una fuente de carbono.(Schofield, 2002, p. 7)

Los iones de sulfato están ampliamente disponibles, especialmente en el mar y en algunos procesos químicos. Las fuentes de carbono adecuadas incluyen materiales orgánicos tales como ácido acético. Los SRB producen iones sulfuro a partir de iones sulfato. En condiciones tales como debajo de una colonia de estas bacterias, se producen procesos de corrosión, como se ilustra en la Figura 15-1.



**Figura 15-1:** Condiciones anaeróbicas ideales para albergar colonias de bacterias.

Fuente: (Schofield, 2002, p. 7)

Las bacterias (SRB), el sulfuro de hidrógeno ( $\text{HS}^-$ ) se retira de la superficie del metal mientras se reduce, de manera que conduce a un aumento en la disolución anódica del metal y la producción de  $\text{FeS}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . En ambientes que poseen concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$  bajas, la película adhesiva y temporal de  $\text{FeS}$ , disminuye la densidad de corriente de corrosión ( $J_{\text{corr}}$ ); sin embargo, esta película protectora de sulfuro de hierro ( $\text{FeS}$ ), bajo la biopelícula de las bacterias (SRB) no se forman en sistemas con alta concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ . Por lo tanto, se dice que a medida que aumente la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ , también aumenta el número de bacterias reductoras de sulfato (SRB), ya que su medio ideal de reproducción son aquellas con presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ , y esto conlleva un aumento en las densidades de corriente y variación de los potenciales de corrosión a valores anódicos (Volkan, 2014, pp. 132-136).

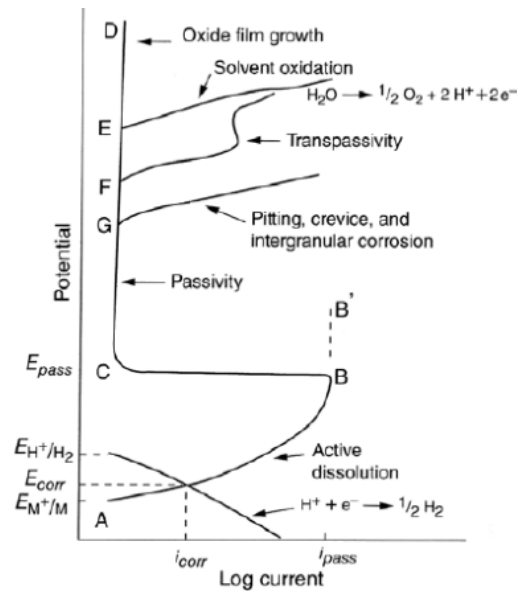
Muchos metales son susceptibles a esta forma de ataque, incluidos el acero, los aceros inoxidable, las aleaciones de cobre y las aleaciones de aluminio. Son posibles velocidades de picadura localizadas de más de 10mm / año en acero y aceros inoxidable de baja aleación, como los tipos 304 y 316 austeníticos y 22% de dúplex de Cr.(Schofield, 2002, p. 7)

## 1.8 Pasividad

Los metales como el cromo, níquel, titanio, aluminio, magnesio y el hierro están por encima del hidrógeno en la serie electroquímica, por lo tanto, se espera que se corroan, debido a las capas de óxido formadas en sus superficies, lo que resulta en pasividad como se observa en los diagramas de potencial-pH. Estos metales se pasivan automáticamente sin la aplicación de alguna corriente externa en condiciones apropiadas. La auto pasivación ocurre cuando la corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) es superior que la corriente necesaria para pasivar el material. Por lo tanto, los materiales pueden protegerse de la corrosión mediante el uso de las aleaciones que tengan corrientes de

pasivación muy bajas o mediante la adición de agentes inhibidores de corrosión (Volkan, 2014, p. 141).

El aluminio es altamente resistente a la corrosión en la mayoría de ambientes porque también se pasiva, si se daña la película protectora normalmente se rehace muy rápidamente, dependiendo sin embargo de un cambio en las características del ambiente el material se puede transformar de pasivo en activo (Callister, 2010, p. 585). 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 16-1:** Curva de polarización anódica.

**Fuente:** (Ruiz, 2014, p. 13)

Cuando el potencial se incrementa en sentido positivo desde el potencial de corrosión  $E_{corr}$ , la corriente aumentará inicialmente siguiendo una relación lineal entre el  $\log i$  vs  $E$  (región Tafel), hasta llegar a un valor de corriente aproximadamente constante debido a las limitaciones en la difusividad o la formación de una capa superficial de productos de corrosión. La sección (A-B) de la curva es característica de la disolución activa del metal. Si se incrementa el potencial, la corriente puede permanecer constante y elevada B-B' o disminuir varios ordenes de magnitud (B-C), 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  $I_{pass}$ . Al aumentar 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 (C-D) y si la película es un buen conductor se produce un aumento significativo de corriente, sección de curva F y se da la transpasivación o rotura de la capa pasiva.

### **1.8.1      *Transpasivación***

Depende de los factores involucrados en la rotura de la pasividad y de la morfología de los ataques, la corrosión localizada puede clasificarse como picadura, galvánica, aireación diferencial, intergranular.

En la figura 16-1 el aumento súbito en la corriente, puede conducir a varias formas de corrosión localizada, en caso que sea corrosión por picadura estas se encontrarán cubiertas de productos de corrosión y serán difíciles de detectar debido al tamaño pequeño.

## **1.9            *Termodinámica de la corrosión***

Se refieren a los parámetros termodinámicos, a las fuerzas electromotoras de metales enlistados en la serie fem (fuerza electromotriz) y galvánica cuando se evalúa la sensibilidad de un metal a corrosión. Estas series incluyen un listado de potenciales de electrodo de reducción, son solamente clasificaciones de materiales metálicos en función de a su predisposición a corroerse al juntarse con otros metales. La serie estándar de fem clasifica de acuerdo a la magnitud de voltaje generado cuando la celda estándar de un metal está montada al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) a 25°C. Como apreciamos en la figura 13-1 los metales cerca de la parte superior son de comportamiento catódico, no reactivos, nobles o químicamente inactivos entre estos se tiene el oro, y platino, mientras que aquellos que se encuentran en la parte inferior son de comportamiento anódico, activo y más propensos a la oxidación y corrosión como el sodio y potasio (Volkan, 2014, p. 137).

### **1.9.1        *Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )***

La energía libre de Gibbs y las reactividades relativas de los metales, es indicada por la serie fem, la fórmula de la fuerza electromotriz se usa para evaluar la espontaneidad de un sistema químico:

$$\Delta G = nFE \tag{5}$$

Donde n es el número de gramos o moles de electrones que fluyen a través de la celda de corrosión, F (constante de Faraday), es la carga de 1 gramo o mol de electrones, es equivalente a 96494 Coulomb, y E es la fuerza electromotriz, que se calcula utilizando la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\text{acción de productos}}{\text{acción de reactivos}} \right) \quad (6)$$

Donde R es la constante de los gases equivalente a 8.314 (Joule/grado.mol), T es la temperatura en Kelvin,  $E^{\circ}$  es la fuerza electromotriz en condiciones estándares, mientras que las acciones de los productos y reactivos es la constante de Ley de Acción de Masas, y se define mediante la ecuación:

$$a = \gamma \cdot c \quad (7)$$

Donde c es la concentración real y  $\gamma$  es el coeficiente de acción. El coeficiente de acción de los sólidos, los electrones y las especies cuya concentración cambia, solventes como el agua, es igual a 1. Para los gases, se usan valores de presión parcial en lugar de los coeficientes de actividad, y entonces  $RT/nF$  es igual a 0.0592 l.atm/mol. K en condiciones estándar.

La ecuación de Nernst es muy útil, ya que facilita calcular el potencial E y así es posible compararlo con el potencial estándar  $E^{\circ}$ , lo cual identifica el sentido en el cual se desplazará la reacción redox cualquiera. Por lo tanto, aplicando las reacciones de corrosión serviría para conocer donde se produce y en cuales no existe riesgo de corrosión (Cruz, 2002, pp. 20-24)

### 1.9.2 *Diagramas de Pourbaix*

Los diagramas de Pourbaix son diagramas de potencial(E) vs. pH desarrollados por Marcel Pourbaix, en este se muestran áreas similares a un diagrama de fases, en donde los metales, iones y óxidos son estables e inestables, y están separados entre sí a través de las propiedades químicas definitorias (pH) y electroquímicas (V). Están preparados para 25°C, se pueden usar a temperaturas superiores como 150°C con errores menores. (Volkan, 2017, p. 109)

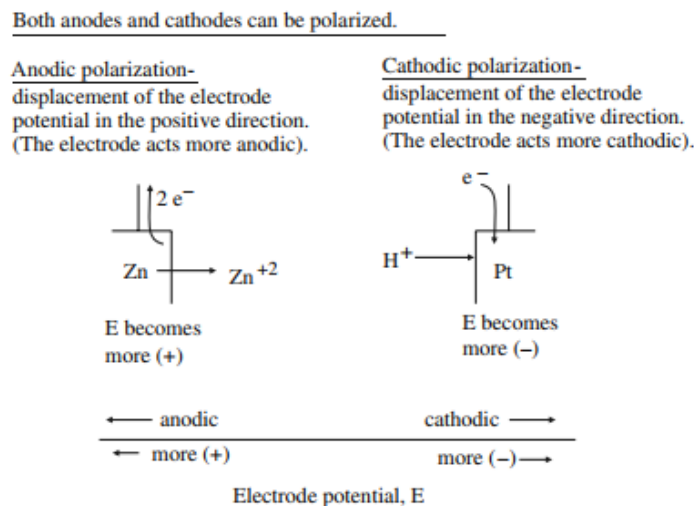
Los diagramas Pourbaix se relacionan con 3 zonas principales en donde el metal permanece en forma metálica sin sufrir corrosión (zona de inmunidad), donde  $\Delta G > 0$ , en esta la corrosión no puede ocurrir, la segunda es donde el material se somete a corrosión (zona de corrosión) donde  $\Delta G < 0$ , y como última una zona en donde los productos de corrosión del metal evitan más corrosión (zona de pasividad), donde  $\Delta G < 0$ , existe una zona más allá de esta la cual se la denomina como zona (trans-pasiva), sin embargo en esta zona se produce también la corrosión por lo que generalmente es otra zona de corrosión. (Volkan, 2014, p. 145)



## 1.11 Curvas de polarización

Para adentrarnos en el estudio de la cinética de la corrosión es necesario conocer cómo se determinan las curvas de polarización, básicamente una curva de polarización expresa la relación que existe entre potencial de electrodo y la intensidad de corriente (Logi vs. E). Estas curvas se obtienen aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo su nuevo potencial para cada caso, otra forma también es aplicar lo inverso es decir aplicar un voltaje constante y medir la forma en que varía la corriente.

Las curvas de polarización que se pueden determinar dependen del tipo de polarización sea potenciodinámica o potencioestática se pueden obtener curvas anódicas o catódicas. Se puede polarizar un ánodo o un cátodo:



**Figura 18-1:** Representación esquemática de la polarización anódica y catódica.

Fuente: (McCaferty, 2010, p. 141)

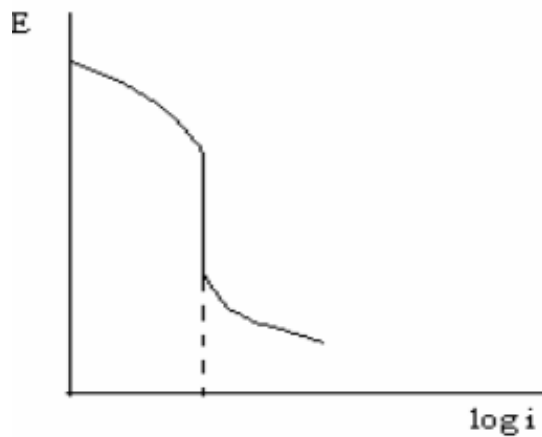
*La polarización anódica:* Es el desplazamiento del potencial del electrodo en la dirección positiva para que el electrodo actúe de manera más anódica.

*La polarización catódica:* Es el desplazamiento del potencial del electrodo en la dirección negativa para que el electrodo actúe más catódicamente.

Las curvas de *polarización anódica* (E-Logi), se puede observar un ejemplo en la figura 16-1, en la cual se observan claramente definidas las zonas de disolución general, pasividad trans pasividad y aquella que indica que, si el óxido pasivante es muy buen conductor los electrones una vez

alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse notándose un incremento de corriente de corrosión indicando que existe una protección anódica.

Las curvas de *polarización catódica* (E-Log*i*), se caracterizan frecuentemente por su estabilidad de densidad de corriente respecto al potencial de electrodo como se muestra en el gráfico 2-1.



**Gráfico 2-1:** Curva de polarización catódica.

Fuente: Cargua, Carlos;2019

## 1.12 Cinética de la corrosión.

Con el fin de analizar la velocidad a la que se va a corroer un metal se necesita incluir factores cinéticos. Por lo cual, la cinética indica la cantidad de metal que se disuelve en un medio a determinado tiempo, cuando un sistema se ha desplazado de un sistema de un punto de equilibrio (Genescá & Ávila, 1996, pp. 31-34)

### 1.12.1 Ley de Faraday y su aplicación para determinar la tasa de corrosión.

#### 1.12.1.1 Primera regla.

La masa de los productos generados por electrolisis en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de corriente que pasa:

$$m \propto It \text{ o } m = Zit \quad (8)$$



Donde,  $I$  es la corriente (A),  $t$  es el tiempo,  $m$  es la masa del producto primario (g),  $Z$  es la constante de proporcionalidad (equivalente electroquímico), esta es la masa de una sustancia liberada en 1 amperio-segundo a una corriente de 1 Coulomb.

#### 1.12.1.2 Segunda regla.

La diferencia de masas de los productos primarios formado por una cantidad igual de corrientes es proporcional a la relación de masas molar/cantidad de electrones que intervienen en una relación:

$$m_1 \propto \frac{M_1}{n_1} \propto Z_1 \quad (9)$$

$$m_2 \propto \frac{M_2}{n_2} \propto Z_2 \quad (10)$$

Donde: ( $m_1, m_2$ ) masa de los productos primarios en (g), ( $M_1, M_2$ ) es la masa molar en ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), ( $n_1, n_2$ ) son los números de electrones y por último los equivalentes electroquímicos ( $Z_1, Z_2$ ). Al combinar estas igualdades con la ecuación (8) se obtiene:

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} It \quad (11)$$

Siendo  $F$  a la constante de Faraday, esta es la cantidad de corriente para depositar la relación de masa o valencia de cualquier sustancia y expresarla en (C (g equiv.)<sup>-1</sup>) su valor es 96485 coulomb por gramo equivalente. (Ahmad, 2006, p. 58)

#### 1.12.1.3 Aplicación de la primera y segunda ley.

La velocidad de corrosión esta dimensionada por la pérdida de masa en reciprocidad con el tiempo ( $\text{g}\cdot\gamma^{-1}$  o  $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ), en términos de pérdida de peso y tiempo se obtiene:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{MI}{nF} \quad (12)$$

A esta ecuación la dividimos por el área expuesta del material se obtiene:

$$\frac{w}{At} = \frac{MI}{nAF} \quad (13)$$

Ahora sabemos que  $I/A$  es la densidad de corriente  $i$ , por lo cual la ecuación se expresa así:

$$\frac{w}{At} = \frac{Mi}{nF} \quad (14)$$

La tasa de corrosión es evaluada en miligramos por decímetros día ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ ) en la práctica se puede obtener en milímetros por año (mmy) y también en mils por año (mpy).

### 1.13 Técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión.

#### 1.13.1 Generalidades.

Las técnicas de corrosión electroquímica son esenciales para predecir la vida útil de los componentes metálicos utilizados en las industrias químicas y de la construcción. Miden las tasas de corrosión, el poder oxidante del ambiente y evalúan la efectividad de las estrategias de protección contra la corrosión.

Dentro de las técnicas electroquímicas, podemos obtener dos tipos de resultados

- a) **Datos cualitativos:** Aportaran información sobre las cualidades del sistema que estamos ensayando. Buscar una explicación de los aspectos del comportamiento. Responder a las preguntas de porqué y el cómo.
- b) **Datos cuantitativos:** Permiten examinar los datos de manera numérica, apoyándose frecuentemente en la estadística, buscando modelos numéricos. Buscando las preguntas del cual, donde o cuando.

*Técnicas cualitativas* dependiendo de la variación del porcentaje de aluminio se podrán estimar los resultados de resistencia a corrosión, así como de la variación de la morfología de la aleación si esta presenta una o varias fases presentes.

*Técnicas cuantitativas* Las técnicas electroquímicas cuantitativas nos permitirán obtener la velocidad de corrosión a partir de ensayos consecutivos y estas se subdividen de acuerdo a la corriente de trabajo de cada técnica siendo estas las siguientes:

- a. Técnicas en corriente continua
  - Polarización lineal
  - Extrapolación de Tafel
  - Potencial de circuito abierto (OCP)
- b. Técnicas en corriente alterna
  - Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

### 1.13.2 Polarización lineal.

La polarización lineal o resistencia a polarización es un método electroquímico, de estimación de la tasa de corrosión instantánea bajo varias condiciones de proceso. De acuerdo a la ecuación Stern-Geary la corriente de corrosión, es inversamente proporcional a la resistencia de polarización, lo que faculta que la resistencia a la polarización se normalice directamente en la velocidad de corrosión. Según la National Association of Colleges and Employers (NACE International, en su artículo publicado (Rodney, 1973) concluye: Que la técnica de polarización es una herramienta invaluable para la determinación de tasas de corrosión bajas a la vez aclara el hecho de que si las curvas de polarización presentan curvaturas en el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) no niega el valor de la técnica.

*Ecuación de la resistencia de polarización:*

En el gráfico 3-1, se presenta un sistema redox que se aleja levemente (10-20 mV) de su estado de equilibrio. La relación de corriente y potencial aplicado es casi lineal cuando se mide cerca del potencial de equilibrio. En este el sobrepotencial expresado en la ecuación (15), es reducido e igual a la desigualdad.

$$\eta \leq \frac{RT}{nF} \quad (15)$$

$$i = \tilde{i} - \tilde{i} = i^0 \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) \right\}$$

Como describe la teoría de aproximación de campo bajo, los exponentes de la ecuación 15, se expanden usando  $[(e^x - e^{-x})/2 = \sinh x]$  y  $[\sinh x = x, \text{ cuando } x \rightarrow 0]$  tenemos:

$$\exp\left(\frac{-\alpha_n F \eta}{RT}\right) = 1 - \frac{-\alpha_n F \eta}{RT} \quad (16)$$

$$\exp\left(\frac{(1 - \alpha)_n F \eta}{RT}\right) = 1 + \left(\frac{(1 - \alpha)_n F \eta}{RT}\right) \quad (17)$$

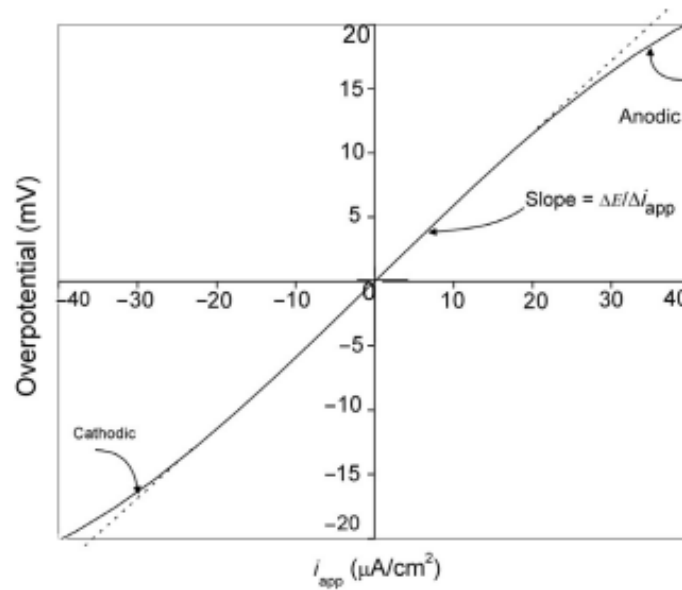
Con sobrevoltaje  $\eta \rightarrow 0$ , la diferencia de densidad de corriente en dirección de avance (reducción) y en dirección reversa (oxidación), por lo tanto, el sobrevoltaje es definido como:

$$\eta = -\frac{RT}{nF i^0} \quad (18)$$

La derivada del sobrepotencial para la corriente,  $\frac{\partial \eta}{\partial i}$  cuando  $\eta \rightarrow 0$ , de la ecuación (18), representa la ley de ohm que se denomina también como transferencia de carga-resistencia o la resistencia de polarización  $R_p$ :

$$R_p = \frac{RT}{nFi^0} \quad (19)$$

Aplicando la resistencia de polarización para el cálculo de la velocidad de corrosión según Stern-Geary se tiene las siguientes ecuaciones:



**Gráfico 3-1:** Relación  $i$  vs.  $E$  para un sistema redox con una variación de (10-20mV) de su estado de equilibrio.

Fuente: (Popov, 2015, p. 183)

$$I_{corr} = \frac{b_c b_a}{2.303(b_c + b_a)} \frac{1}{R_p} \quad (20)$$

Suponiendo que las pendientes anódicas y catódicas tienen un comportamiento constante para un metal en un entorno cierto la ecuación de Stern-Geary se expresa como:

$$I_{corr} = \frac{K}{R_p} \quad (21)$$

Donde:

$$K = \frac{b_c b_a}{2.303(b_c + b_a)} \quad (22)$$

En la ecuación (22);  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente, la constante  $K$  sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y expresa una relación existente entre las pendientes de Tafel.

### 1.1.1. Extrapolación de Tafel.

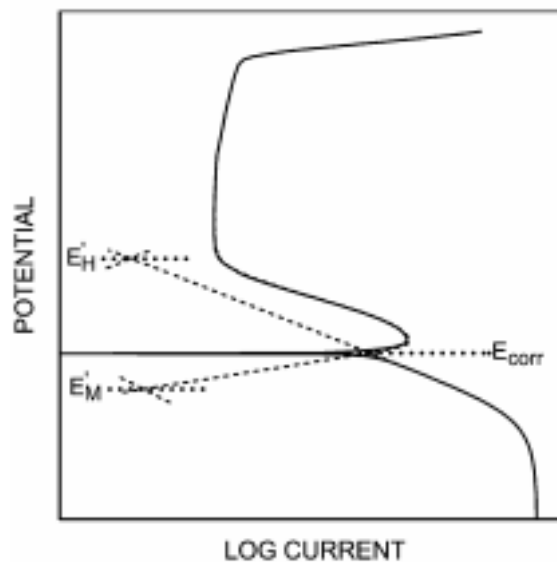
Cuando las polarizaciones son lo suficientemente grandes en sentido catódico, el término anódico de la ecuación (23).

$$i_c = i^0 \exp \frac{-\alpha_c F \eta}{RT} \quad (23)$$

El término anódico de la ecuación de Wagner y Traud se reduce a las ecuaciones de las semirrectas anódicas y catódicas que corresponden con las rectas Tafel respectivas, con pendientes.

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad \text{o bien} \quad b_c = \frac{-2.3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (24)$$

Entonces, para un sistema metal/electrolito,  $j_{\text{corr}}$  tiene un valor y el primero término del segundo miembro que puede englobarse en la constante a la ley de Tafel. Por lo general, se requiere una extrapolación de potencial de  $\pm 300$  mV sobre  $E_{\text{corr}}$  para determinar si existe una sección lineal de al menos 1 decano de corriente, para realizar una extrapolación precisa al potencial de  $E_{\text{corr}}$ . Las curvas de polarización anódica no se usan con frecuencia en este método debido a la ausencia de regiones lineales sobre al menos un 1 decano de corriente para muchas aleaciones y metales que presentan un comportamiento activo-pasivo. (Stansbury & Buchanan, 2000, p. 237)



**Gráfico 4-1:** Curva de polarización experimental extrapolación catódica.

**Fuente:** (Stansbury & Buchanan, 2000, p. 283)

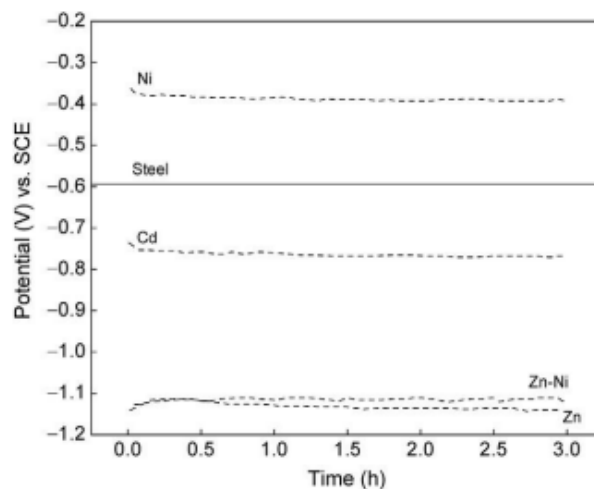
En el gráfico 4-1, se puede apreciar una región anódica que no posee una sección lineal por lo que se ha realizado una extrapolación de la curva catódica, en muchos de los casos, incluso las regiones catódicas no presentan una región lineal esto se debe a que se encuentran bajo control de difusión o que, al reducir el potencial, este ingrese a una región de control de difusión. (Stansbury & Buchanan, 2000, p. 240)

El tiempo requerido para determinar la  $I_{\text{corr}}$  por extrapolación de Tafel es de aproximadamente 3h, para la generación de la curva de polarización catódica se emplea una velocidad de barrido de 0.6 V/h. (Stansbury & Buchanan, 2000, pp. 249-250)

### 1.13.3 *Potencial de circuito abierto (OCP).*

La medida del OCP es una técnica que muestra la evolución en el tiempo del potencial de un electrodo en relación a uno de referencia, ambos en determinado ambiente, sin aplicar ningún potencial o corriente. La electroquímica, establece que el OCP (Open Circuit Potential), sirve para determinar los cambios en las composiciones entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

Las variaciones de OCP, en esta técnica deben ser causadas exclusivamente por la varianza en la intercara electrolito-metal, por lo que el electrodo de referencia debe ser de alta estabilidad. Durante un periodo de tiempo, el potencial debe estabilizarse. Por lo general, un incremento en el OCP indica que se está formando una capa de pasivación sobre el metal que está en contacto directo con el medio (Ruiz, 2014, p. 18).



**Gráfico 5-1:** Open circuit potential vs. time de varios recubrimientos de acero.

**Fuente:** (Popov, 2015, p. 201)

#### 1.13.4 *Espectroscopia de impedancia electroquímica.*

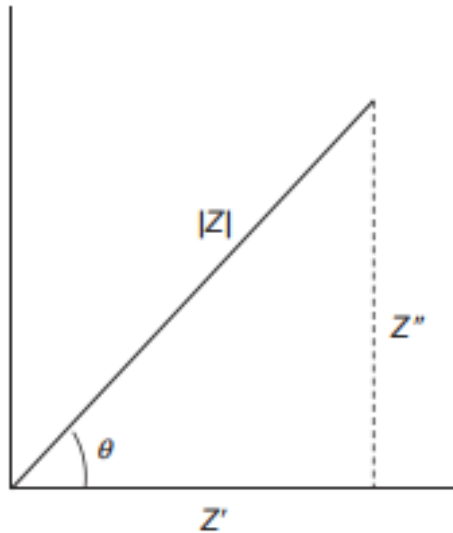
La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica electroquímica que consiste en aplicar una señal de corriente alterna al sistema, y analiza la respuesta a este estímulo, generalmente se aplica una pequeña señal de voltaje y se mide una corriente. Esta técnica es muy utilizada por sus resultados eficaces en cuanto a caracterización superficial de metales, el uso de esta técnica permite obtener información acerca de propiedades del sistema como difusión electrónica, mecanismos de corrosión, formación de productos y películas de corrosión. En ingeniería de corrosión, un diagrama eléctrico sencillo la resistencia  $R$  se encuentra relacionada a la resistencia del electrolito y de las capas superficiales de los productos de corrosión  $R_t$ , es la resistencia de transferencia de carga y está relacionada con las reacciones electroquímicas de corrosión.

Además permite estudiar el comportamiento de la interfaz metal-solución, ofreciendo una visión más completa de los fenómenos corrosivos que se producen dentro de los métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión, el más utilizado es la EIS, su principio de acción se da cuando se aplica una señal de corriente alterna (AC) a un electrodo de trabajo, como resultado de esta excitación de corriente se obtiene una respuesta electroquímica que permite el estudio de la cinética del proceso de electrodo y transferencia de masas (difusión). Para llevar a cabo una medición se puede aplicar un voltaje de +10 mV y un intervalo de frecuencia de 0.01Hz a 10kHz. (Cruz, 2002, pp. 20-24)

La impedancia se define como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (25)$$

Para describir el comportamiento de la ecuación (25), se dice que se aplica un una perturbación a la interfaz de un voltaje armónico  $V_0 \sin(\omega t)$  de amplitud  $E$  de algunos milivoltios y cuya frecuencia se varía desde los mili Hertz hasta mega Hertz, como respuesta se detecta una corriente  $i_0 \sin(\omega t + \varphi)$  de esta forma se puede graficar un diagrama en el plano complejo ( $Z$ ), en el cual nos permite graficar la parte real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ) de la impedancia, la frecuencia angular viene dada por  $\omega = 2\pi f$ .



**Gráfico 6-1:** Impedancia trazada en el plano complejo.

Fuente: (Popov, 2015, p. 215)

De la ecuación (25) se tiene que:  $E_t$  es la amplitud en el tiempo ( $t$ ),  $I_t$  es la corriente registrada en el tiempo ( $t$ ),  $E_0$  o  $I_0$  son la amplitud inicial y la corriente inicial, las cuales multiplicadas por el seno del argumento de la frecuencia angular por el tiempo  $t$  evalúan las amplitudes y corrientes instantáneas. La información del sistema se puede extraer en: *Diagrama bode*: Ayuda a caracterizar la respuesta en el dominio de la frecuencia para un sistema dado. Está conformado por dos gráficas; una corresponde a la magnitud de la respuesta y la otra permite evaluar el desplazamiento en fase de una señal a la salida del sistema con relación a la entrada para una frecuencia dada. (Genescá, 2002, pp. 64-71)

*Diagrama Nyquist*: Este diagrama dan las funciones de transferencia que modelan el comportamiento físico del sistema proporcionando información acerca de la estabilidad de la respuesta ante la excitación externa, es decir este diagrama nos permite saber el circuito equivalente físico LRC o RC. (Genescá, 2002, pp. 64-71)

## 1.14 Técnicas de caracterización.

### 1.14.1 *Microscopia electrónica de barrido (SEM).*

La técnica SEM (Scanning Electron Microscopy) se realiza en microscopios electrónicos, en un microscopio electrónico de barrido la imagen se obtiene a partir de señales emitidas por la muestra



y se va generando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una parte de la superficie. Este barrido (*scanning*) se realiza por sobre una línea pequeña de forma rectangular (*rastrer*). La resolución define la calidad de todo microscopio y se puede definir como la dimensión más pequeña que puede detectar, la resolución se especifica en unidades de dimensión, nanómetros (nm) o unidades Ångstrom (Å), se sabe que ( $1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$ ). una mejor resolución corresponde a un valor menor de esa dimensión. (Ipohorski & Bozzano, 2013, pp. 45-50)

#### *1.14.1.1 Principio de funcionamiento.*

Los electrones se generan por efecto termoiónico en un filamento, que a su vez es un cátodo y generalmente es de tungsteno (w); estos electrones se aceleran a través de un campo eléctrico en un sistema en vacío, por ello, todos los electrones adquieren la misma longitud de onda  $\lambda$ . Se dice que para un voltaje de 100[kV] la longitud de onda asociada es de 0.037 Å, si se aumenta la energía se puede obtener longitudes de onda más refinadas. La técnica SEM utiliza electrones secundarios con baja energía (<50 eV) emitidos por la superficie de la muestra con lo cual se pueden generar una imagen correspondiente nítida. En caso que la muestra no sea conductora de carga, se puede aplicar un recubrimiento fino de un metal conductor como el oro (Au) para facilitar la emisión de electrones por la superficie del material. (Cecil, 1970, p. 20)

### **1.15 Fundamentos de Optimización clásica.**

#### **1.15.1 Definición.**

La programación matemática está conformada por un conjunto de resultados, métodos analíticos y numéricos enfocados a encontrar e identificar a la mejor alternativa entre un conjunto de estas, sin enumerar y evaluar necesariamente todas las alternativas. Por lo tanto, un problema de optimización es un problema de decisión. Se dice que estos pueden presentarse como funciones en busca de un máximo o un mínimo óptimo. (Paredes, 2019, p. 1)

Estos métodos se discuten en detalle en investigación operativa y es fundamental en las áreas de finanzas, ingeniería y problemas económicos. (Steven, 2007, p. 559)

En un problema de decisión se distinguen tres tipos de elementos fundamentales los cuales se explicarán en la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
&\text{maximizar } V(x, y, z) = xyz \\
&\text{sujeta a } 2(xy + yz + zx) = A \\
&x, y, z \geq 0
\end{aligned} \tag{26}$$

Del conjunto de igualdades descritas en la ecuación (26) se tiene:

- a) *Variables de decisión:* La selección de las variables independientes es un elemento clave en la optimización de problemas, estas tienen que ser adecuadas para caracterizar los posibles diseños candidatos y las condiciones del sistema. Las variables independientes se representan mediante vectores columna o fila de  $\mathbb{R}^n$ .

$$\begin{aligned}
x &= \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \\
&\text{o} \\
x^T &= (x_1, \dots, x_n)
\end{aligned}$$

- b) *Restricciones:* Para establecer las relaciones entre las variables de decisión se necesita de ecuaciones o inecuaciones, estas relaciones son debidas a limitaciones en el sistema, pudiendo ser limitaciones tecnológicas o por leyes naturales y son llamadas restricciones (Paredes, 2019, p. 2).

*Restricciones de igualdad:* Se presentan de la forma

$$h(x) = h(x_1, \dots, x_n) = 0$$

donde  $h: A \subseteq \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  es una función real de variables reales definidas sobre un conjunto  $A$  de números reales.

*Restricción de desigualdad:* Son inecuaciones de la forma entre las variables de la forma

$$g(x) = g(x_1, \dots, x_n) \leq 0$$

donde  $h: A \subseteq \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  es una función real de variables reales definidas sobre un conjunto  $A$  de números reales.

- c) *Función objetivo:* El último elemento de un problema de optimización es la función objetivo o índice de rendimiento, también denominado criterio de selección. Este se utiliza para decidir los valores adecuados de las variables de decisión que resuelven el problema de optimización. Además, esta permite escoger los mejores valores para las variables de decisión. (Paredes, 2019, p. 3)

## CAPITULO II

### 2. MARCO METODOLÓGICO

#### 2.1 Tipo y nivel de investigación.

El presente trabajo de titulación realizará una investigación de tipo:

*Experimental:* Se analizarán variables como concentración de aluminio en la aleación, velocidad de corrosión y desgaste superficial.

*Sincrónica:* Se realizará en un segmento de tiempo menor a un año.

*Cuantitativa:* Se recopilarán datos de varias probetas ensayadas a corrosión.

*Cualitativa:* Porque se analizan características específicas de cada tipo de concentración aleada.

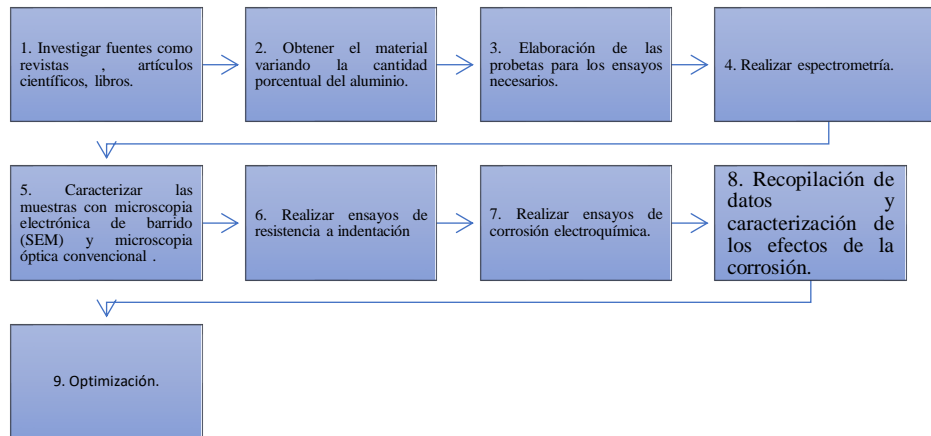
El nivel de este trabajo viene dado por el grado de profundidad y alcance así que el nivel de investigación será aprehensivo ya que se analizaran y compararan datos de desgaste por corrosión y los resultados que se obtengan serán un aporte a la industria metalúrgica.

#### 2.2 Descripción de la investigación.

Las aleaciones de cobre tienen un amplio uso debido a su extraordinario comportamiento de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. Nuestro estudio está centralizado a los bronce al aluminio o cuproaluminio por su gran capacidad de resistencia a corrosión y evaluará las combinaciones más eficientes para mejorar dicha capacidad.

##### 2.2.1 Metodología.

En la figura 1-2, se visualiza el diagrama que se seguirá para la metodología del proyecto.



**Figura 19-2:** Diagrama de metodología del proyecto.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019

### 2.2.2 Descripción de la metodología.

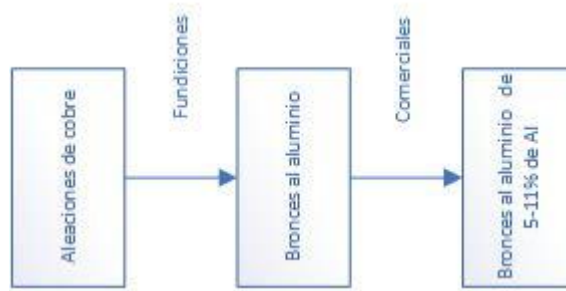
- Para ejecutar este proyecto se investigará información en fuentes como revistas, artículos científicos, libros, entre otros, con el fin de garantizar un desarrollo correcto del problema planteado.

Entre los temas básicos para la investigación se tiene:

- Procesos de manufactura de aleaciones de cobre.
- Diagramas de fase Cu-Al
- Temperaturas promedio Ambientales.
- Máquinas para los ensayos de dureza.
- Caracterización metalográfica de materiales
- Para la experimentación se emplearán los equipos del laboratorio de Materiales y Fundición de la Facultad de Mecánica de la ESPOCH.
- Finalmente se establecerá un modelo matemático idóneo para hallar la resistencia óptima a corrosión del Bronce al Aluminio.

### 2.3 Población y muestra.

Como la investigación está a la optimización de la resistencia a la corrosión los bronce al aluminio en un ambiente controlado, el método de obtención de la aleación será por medio de fundición y sus variaciones serán de acuerdo a las más comerciales de las cuales son aquellas que contienen un porcentaje de entre 4 a 11% de aluminio.



**Figura 20-2:** Diagrama de la población.

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019

Para determinar el tamaño de muestra se realiza un diseño de experimental de varianza unifactorial, ya que en este proyecto se tendrá como única variable independiente el cambio en porcentaje de aluminio. Para esto necesitaremos el promedio de dureza del bronce al aluminio según cada composición sin tratamiento térmico, que se describe en la tabla.

**Tabla 1-2:** Medida promedio para cada composición

%	$\mu$
4,5	35
7,17	43
10,11	88

**Realizado por:** Carlos Cagua, 2019

$$\sum_{i=1}^3 \mu = 166$$

$$\bar{\mu} = \frac{166}{3} = 55,33$$

$$\tau_1 = (\mu_1 - \bar{\mu}) = 35 - 55,33 = -20,33$$

$$\tau_2 = (\mu_2 - \bar{\mu}) = 43 - 55,33 = -12,33$$

$$\tau_3 = (\mu_3 - \bar{\mu}) = 88 - 55,33 = 32,67$$

$$\sum_{i=1}^3 \tau^2 = 1632,67$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 \tau^2}{n - 1}}$$

$$s = 14,286$$

$$\Phi^2 = \frac{n \sum_i^a \tau^2}{a s^2}$$

n= número de probetas.

a= 2 Técnicas de caracterización.

con un error de  $\alpha=0,01$

$$\Phi^2 = \frac{n \times 1632,67}{2 \times 14,286^2} = 3,999n$$

En la Tabla 2-2, se describen los valores para procedimiento de muestra

**Tabla 2-2:** Procedimiento de muestras.

n	$\Phi^2$	$\Phi$	a(n-1)	$\beta$	Potencia (1- $\beta$ )
2	7,999	2,880	2	-	-
3	11,999	3,464	4	-	-
4	15,997	3,999	6	0.068	0.932

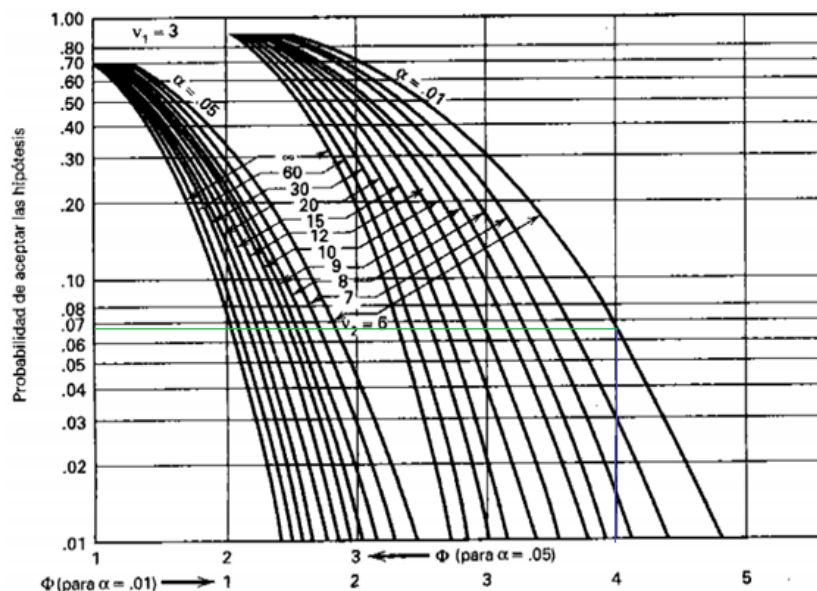
Realizado por: Carlos Cagua, 2019

Para encontrar los valores de la potencia se necesita el valor de la probabilidad de aceptar la hipótesis  $\beta$  que se encuentra localizando las curva con un erro  $\alpha=0,01$ , con el valor  $a(n-1)$  se traza una línea vertical con el valor de  $\Phi$  y la horizontal nos dará como resultado el valor  $\beta$ .

Hay que tener en cuenta que la figura se escoge de acuerdo al grado de libertad que se expresa de la siguiente forma:

$$V_1 = \text{Grado de libertad } V_1 = (n-1) = (4-1) = 3$$

De esta forma se determina que el número de probetas necesarias para realizar las dos técnicas de caracterización y estas son 4, de las cuales se dividirán tres para ensayos a corrosión acelerada y una para resistencia a indentación.



**Gráfico 1-2:** Curvas características para análisis de varianza.






Fuente: (Montgomery, 2004, p. 654)

## 2.4 Materiales.



Los materiales, equipos y compuestos químicos utilizados para elaborar la fundición del bronce al aluminio, así como químico revelador de microestructura, el estabilizante de los niveles de pH, el electrolito y limpieza de productos de corrosión se muestran en las Tablas 9-2, Tabla

**Tabla 3-2:** Reactivos y compuestos.

Reactivos y Compuestos	Ilustración	Propiedades
1. Cloruro férrico		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formula: <math>FeCl_3</math></li> <li>• Densidad: <math>2,9 \text{ g/cm}^3</math></li> <li>• Masa Molar: <math>162,2 \text{ g/mol}</math></li> <li>• Pureza: <math>40 \%</math></li> </ul>
2. Ácido clorhídrico		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formula: <math>HCl</math></li> <li>• Densidad: <math>1,179 \text{ g/cm}^3</math></li> <li>• Masa Molar: <math>36,458 \text{ g/mol}</math></li> <li>• Concentración: <math>11,64 \text{ M}</math></li> <li>• pH: <math>-1,1</math></li> </ul>




Reactivos y Compuestos	Ilustración	Propiedades
3. Trióxido de cromo		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formula: <math>\text{CrO}_3</math></li> <li>• Densidad: <math>2,7 \text{ g/cm}^3</math></li> <li>• Masa Molar: <math>36,458 \text{ g/mol}</math></li> <li>• Pureza: <math>99,7 \%</math></li> <li>• pH: <math>&lt; 1</math></li> </ul>
4. Hidróxido de sodio		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formula: <math>\text{NaOH}</math></li> <li>• Densidad: <math>2,13 \text{ g/cm}^3</math></li> <li>• Masa Molar: <math>40,01 \text{ g/mol}</math></li> <li>• Pureza: <math>99,7 \%</math></li> <li>• pH: <math>14</math>; Solución <math>5\%</math></li> </ul>
5. Alúmina		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formula: <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>• Densidad: <math>3,961 \text{ g/cm}^3</math></li> <li>• Masa Molar: <math>101,96 \text{ g/mol}</math></li> <li>• Pureza: <math>99 \%</math></li> </ul>
6. Bórax		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formula: <math>\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>• Densidad: <math>1,73 \text{ g/cm}^3</math></li> <li>• Masa Molar: <math>381,4 \text{ g/mol}</math></li> <li>• Pureza: <math>90 \%</math></li> </ul>
7. Agua de mar		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formula: <math>\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{NaHCO}_3-\text{KBr}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{SrCl}_2-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>• Densidad: <math>1,0267 \text{ g/cm}^3</math></li> <li>• pH: <math>7,65</math></li> </ul>










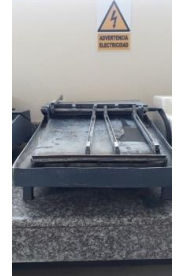

Reactivos y Compuestos	Ilustración	Propiedades
8. Agua destilada		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formula: H<sub>2</sub>O</li> <li>• Densidad: 1 g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Masa Molar: 18,015 g/mol</li> </ul>
9. Etanol		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formula: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</li> <li>• Densidad: 0,789 g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Masa Molar: 46,07 g/mol</li> </ul>

Realizado por: Carlos Cagua, 2019

**Tabla 4-2:** Equipos de laboratorio.

Equipos	Ilustración	Características
1. Balanza analítica.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: OHAUS Corporation.</li> <li>• Modelo: EX224</li> <li>• Capacidad máxima: 220 g.</li> <li>• Precisión: 0,0001 g.</li> <li>• T. Recomendada: 21,9 °C.</li> </ul>
2. pH metro		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: Oakton™</li> <li>• Modelo: pH 700</li> <li>• Rango de pH: -2-16.</li> <li>• Rango temperatura: 0-100 °C.</li> <li>• Punto neutro: pH 7.</li> <li>• Tiempo respuesta: &lt;1 seg.</li> </ul>
3. Agitador magnético		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: SONICA Sweep System.</li> <li>• Modelo: 500 WATT MODEL.</li> <li>• Rango temperatura: 5-40 °C.</li> <li>• Humedad relativa: 20-90% sin condensación.</li> </ul>

Equipos	Ilustración	Características
4. Celda de corrosión		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: Metrohm Autolab.</li> <li>• Norma: ASTM</li> <li>• Tipo de muestra: Circular.</li> <li>• Capacidad: 1000 ml</li> <li>• Superficie expuesta: 1.0 cm<sup>2</sup>.</li> <li>• Junta de estanqueidad: PTFE</li> </ul>
5. Potenciostato/ Galvanostato.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: Metrohm Autolab.</li> <li>• Modelo: Autolab PGSTAT204.</li> <li>• Rango potencial: ±10V.</li> <li>• Rango corriente: 100 mA-10nA.</li> <li>• Corriente máxima: ±400 mA.</li> <li>• Interfaz: Tipo USB.</li> </ul>
6. Espectrómetro de argón.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: Bruker</li> <li>• Modelo: Q2 ION.</li> <li>• Cobertura de espectro completo: 170-685 nm.</li> <li>• Frecuencia: 50-1000 Hz.</li> <li>• Consumo argón: 2,5 l/min.</li> </ul>
7. Balanza digital		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: OHAUS</li> <li>• Modelo: Scout Pro.</li> <li>• Capacidad: 1000 g.</li> <li>• Precisión: 0.01 g.</li> </ul>
8. Horno de fundición		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: S/N.</li> <li>• Tipo: Circular.</li> <li>• Capacidad: 10 kg</li> <li>• Potencia: 80000 Btu</li> <li>• Quemador: Tipo DFC.</li> </ul>

Equipos	Ilustración	Características
9. Durómetro		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: Huayin.</li> <li>• Modelo: HB-3000 B.</li> <li>• Rango de medición: 8-650 HBW.</li> <li>• Prueba de fuerza: 187,5-1000 kgf.</li> </ul>
10. Microscopio óptico de adquisición de datos.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: Nikon.</li> <li>• Modelo: Eclipse E200.</li> <li>• Distancia parafocal: 60 mm.</li> <li>• Campo de visión: 10X ((FOV)20), 15x((FOV)12).</li> <li>• Iluminación: Led</li> </ul>
11. Microscopio electrónico de barrido (SEM)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: Jeol SEM</li> <li>• Modelo: JSM-IT100</li> <li>• Resolución: 3nm(30kv), 4nm(20kv), 8nm(3kv), 15nm(1kv).</li> <li>• Aumento: x5 a x300.000.</li> <li>• Tamaño de imagen: (128x96).</li> </ul>
12. Porta lijas		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: S/N.</li> <li>• Capacidad: 3 lijas.</li> <li>• Tipo: Banco.</li> </ul>
13. Pulidora		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: MoPao160.</li> <li>• Numero de platos: 1.</li> <li>• Diámetro del plato: 200/250.</li> <li>• Velocidad de rotación:150/300 (dual-Speed).</li> </ul>

Realizado por: Carlos Cagua, 2019

**Tabla 5-2:** Materiales de laboratorio.

1. Vasos de precipitación de 50,100,200,1000 ml.	2. Pipeta de 10 ml.
3. Piceta	4. Pera de succión
5. Termómetro.	6. Espátula
7. Vidrio reloj	8. Balón aforo 1000 ml.
9. Crisol grafito	10. Pinzas para crisol.
11. Moldes de acero.	12. Pirómetro.
13. Contraelectrodos (Acero Inox).	14. Electrodo de referencia Ag/AgCl con KCl a 3M.
15. DummyCell 2.0	16. Paños abrasivos de 1µm

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

## 2.5 Elaboración de la aleación.

Para la obtención de las probetas, antes de iniciar con la parte experimental, previamente se va calcular el material necesario para obtener las probetas que serán utilizadas para corrosión, y resistencia a indentación. Estos cálculos parten de la ecuación de densidad:

$$\rho = \left(\frac{m}{v}\right) \quad (27)$$

Donde:  $\rho$ , densidad del material; m, masa; v, siendo el volumen a ocupar.

Las probetas se realizaran de acuerdo a las especificaciones de diámetro igual al porta muestras de la celda de corrosión, a una longitud de 110 mm como dimensiones iniciales, se estima que los efectos de contracción volumétrica con un 4% en la fundición. Por lo tanto, se sobredimensiona este porcentaje a cada eje a obtener.

Diámetro total = Diámetro porta muestras + 4%.

Longitud total = Longitud inicial + 4%.

Diámetro total = 14 mm + (14 mm x 0,4) = 1.96 mm  $\approx$  2 mm.

Longitud total = 110 mm + (110 mm x 0,4) = 154 mm  $\approx$  160 mm.

A continuación, se enlista la disposición del material a obtener para cada composición:

Como las aleaciones son diferentes se realizarán cálculos para cada una de estas y así obtener tres coladas una para cada porcentaje requerido. En la Tabla 10-2, se presentan un rango a obtener para cada composición.

**Tabla 6-2:** Disposición del material a fundir.

Ensayos por composición	Numero de ejes	Diámetro de eje (cm)	Longitud de eje (cm)	Volumen de los ejes (cm <sup>3</sup> )
Probetas corrosión, resistencia a indentación y metalografía.	1	2	16	50,265
Total				50,265

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 7-2:** Rangos para las aleaciones a fabricar.

Aleación 1		Aleación 2		Aleación 3	
Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
Cu	Restante	Cu	Restante	Cu	Restante
Al	4-6	Al	7-9	Al	10-12
Otros	≥ 2	Otros	≥ 2	Otros	≥ 2

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

Para asegurarnos lo ideal es realizar los cálculos con el porcentaje más alto del aleante ya que el aluminio es más vulnerable a sufrir pérdidas por fusión, debido a su punto de fusión bajo respecto al cobre.

### 2.5.1 Evaluación de la masa para las coladas.

Una vez que se sabe el volumen a fundir para cada aleación y los porcentajes de cada elemento, se procede a calcular la masa requerida de cada elemento según su porcentaje de aleación para cada eje. A partir de la ecuación (27), se despeja la masa:

$$m = \rho \times v$$
$$m_{elem} = \rho_{elem} \times (\%_{elem} \times v_{total\ alea})$$

sabiendo que:

$$\rho_{Al} = 2,7 \frac{g}{cm^3}$$

$$\rho_{Cu} = 8,89 \frac{g}{cm^3}$$

Para las tres coladas se obtienen los valores que se citan en la Tabla 8-2:

**Tabla 8-2:** Contenido en masa de Cu y Al, para cada colada.

Colada	1	2	3
Masa Cu (g)	424,30	410,76	397,22
Masa Al (g)	8,14	12,21	16,29

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

### 2.5.2 Procedimiento para la obtención del bronce aluminio.

Se sabe que el cobre necesita una gran cantidad de energía para llegar a su punto líquido, debido a esto se calcula el calor necesario para que la masa de cobre y aluminio lleguen a hacerse líquido.

$$Q = m \times L_F \quad (28)$$

Donde: Q es el calor necesario para que una sustancia de masa m cambie su estado, y  $L_f$  es el calor latente de fusión de la sustancia, el calor se expresa en J (Joules). Se sabe que el cobre se funde a los 1083°C con un calor latente de fusión igual a 214 kJ/kg.

**Tabla 9-2:** Calor necesario para cambio de estado del cobre en las 3 aleaciones.

Aleación	1	2	3
Calor (kJ)	90,950	87,954	85,000

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

El calor que se requiere para fundir el cobre es grande, los hornos eléctricos que se tienen en el laboratorio no abastecen esa energía, por lo que se necesita un horno de crisol con una capacidad de carga de 10 kg con combustible fósil (glp). Las ecuaciones y valores de calor latente fueron proporcionadas por el libro. (Cengel & Boles, 2012, pp. 60-62)

En la tabla 13-2, solo se calculó el calor para el cobre debido a que el punto de fusión del aluminio es menor, esto quiere decir que el aluminio se fundirá mucho antes que el cobre, y para esto es necesario agregar al metal fundido un excedente de aluminio de 8% a 10% de la masa ya precalentado para evitar choques térmicos (explosión). Por lo tanto, se deben realizar los siguientes pasos:

- *Primero:* Cargar dos tercios de la masa total del cobre en el crisol.
- *Segundo:* Agitar el baño para verificar que todo el cobre este fundido.
- *Tercero:* Agregar el aluminio en la colada, en este paso hay que tener en cuenta que este elevara la temperatura de la colada por efecto exotérmico, por producto del rápido cambio de estado, por lo que se recomienda precalentarlo antes de agregar directamente a la colada.
- *Cuarto:* Agregar un tercio restante de cobre sin que haya pasado mucho tiempo después de haber agregado el aluminio, si la colada presenta escoria se recomienda colocar 4g de bórax y retirarla con la espátula.

Para colar el metal liquido se utilizó un molde de acero previamente precalentado a 400 °C, para evitar el rebote y solidificación prematura en el embudo.



**Figura 3-2:** Bronce al aluminio en estado As -cast antes del maquinado.

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019.

## 2.6 Preparación de los compuestos químicos.

Los compuestos requeridos para dar inicio a la experimentación son: Una solución de 1 litro de NaOH 0,1 N, que servirán para subir de pH al agua de mar, 110 ml del revelador 35 y 90 ml del revelador 40.

### 2.6.1 *Elaboración del alcalinizante.*

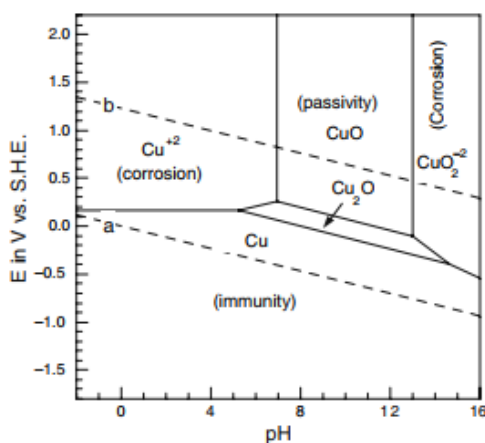
Se sabe que los bronce al aluminio tienen un excelente comportamiento a corrosión, un pH de 7 que posee el agua de mar no será suficiente para analizar los efectos corrosivos de este electrolito en la aleación. De acuerdo al diagrama de Pourbaix se tiene que el cobre es afectado a un pH de 9-11, por lo que se decidió alcalinizar el agua de mar a un pH de 10.

Por lo tanto, según la ASTM D 1141 – 98: para ajustar el pH se necesita elaborar una solución de de NaOH 0,1 N, de acuerdo a la normalidad recomendada se establece la siguiente ecuación:

$$N = \frac{eq}{L_{solucion}} = \frac{moles\ de\ NaOH}{L_{solución}} \quad (29)$$

$$0,1 = \frac{moles\ de\ NaOH}{1L_{solución}}$$

$$moles\ de\ NaOH = 0,1\ mol\ NaOH \times \frac{39,997g}{1\ mol\ NaOH} = 3,999\ mol\ NaOH\ (puro)$$



**Gráfico 2-2:** Diagrama de Pourbaix a 25 °C.

Fuente: (McCaferty, 2010, p. 121)

Donde: N, es la normalidad; eq, es el número de moles equivalentes.

De esta forma se dice que, para preparar una solución de 1 litro de NaOH a una concentración de 0,1 N, se necesitan añadir 4g de NaOH (puro). Para preparar la solución de NaOH a 0.1 N se hizo el siguiente procedimiento:

- *Primero:* Pesar 4g de NaOH y disolverlos en una porción de 50 ml de H<sub>2</sub>O con ayuda del agitador magnético.
- *Segundo:* Colocar los 50 ml en un un balón de 1000 ml.
- *Tercero:* Aforar hasta el volumen requerido.

### 1.1.2. *Elaboración de los reveladores.*

Para una de las técnicas de experimentación denominada microscopia es necesario revelar la microestructura del material con el fin de analizar y diferenciar las fases presentes en cada porcentaje de aluminio en cada aleación.

Para la preparación de estos compuestos se detallan los reactivos químicos utilizados en la Tabla 9-2, estos están de acuerdo a la norma ASTM E 407-07. Cabe recalcar que la gravimetría de cada reactivo viene expresada en el estándar mencionado.

De acuerdo a la composición indicada en la Tabla 10-2, se mezclaron el soluto y el solvente utilizando un vaso de precipitación de 150 ml, un vidrio reloj, un mortero debido a que el cloruro férrico se encontraba en estado sólido dificultando la disolución



**Tabla 10-2:** Composición del revelador 40 y 35.

Número	Reactivo	Cantidad	Procedimiento
40	FeCl <sub>3</sub>	5 g	Sumerja o frote unos pocos segundos a la vez.
	HCl	16 ml	
	Etanol al 95%	60 ml	
35	FeCl <sub>3</sub>	20 g	Utilice mascarilla sumerja o frote unos pocos segundos a la vez hasta obtener los resultados deseados.
	HCl	5 ml	
	CrO <sub>3</sub>	1 g	
	Agua destilada	100 ml	

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.



**Figura 4-2:** Envasado de la solución número 40.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

Posterior a esto se almacenaron en el laboratorio de la Facultad de Mecánica, cabe recalcar que para la preparación de estas soluciones se utilizaron los laboratorios de química inorgánica de la Facultad de Ciencias.

### 2.6.2 *Elaboración del limpiador químico de productos de corrosión.*

Las muestras que se ensayan a corrosión, por lo general presentan productos de corrosión generadas por la auto pasividad del material, esto impide la evaluación de la superficie afectada, por lo que es necesario aplicar una limpieza de estos productos de corrosión. Para ello existen dos métodos que sugiere el estándar ASTM G1-90, por limpieza química y por limpieza electrolítica, para el material los componentes se enuncian en la Tabla 11-2.

En la investigación se decide utilizar la designación C.2.1, las probetas ensayadas tienen dimensiones pequeñas se prepara una solución de 250 ml.

**Tabla 11-2:** Compuestos para limpieza de productos de corrosión.

Remoción de productos de corrosión mediante proceso químico.					
Designación	Material	Solución	Tiempo	Temperatura	Observaciones
C.2.1	Cobre y sus aleaciones.	500 ml de HCl	1 a 3 min.	20 a 25 °C	La desaireación de la solución con nitrógeno purificado disminuirá la eliminación del metal base.
		500 ml de agua destilada			
Remoción de productos de corrosión mediante proceso electrolítico.					
E.3.1	Cobre y sus aleaciones.	7,5 g de KCl	1 a 3 min.	20 a 25 °C	Tratamiento catódico con una densidad de corriente de 100 A/m <sup>2</sup> . Use ánodo de carbono o platino.
		Aforar a 1000 ml de agua destilada.			

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.



**Figura 5-2:** Solución C.2.1 de 250 ml.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

## 2.7 Alcalinización del electrolito.

Para subir el pH del electrolito es necesario saber a qué pH se requiere estabilizar, de acuerdo a esto se procede a realizar el cálculo respectivo.

Según sugiere el diagrama de Pourbaix los efectos de corrosión y pasivación son observables a partir de un pH de 8-13, por lo tanto, se escogió un nivel de pH intermedio de 10 debido a que las

propiedades físicas de la celda electroquímica del laboratorio recomiendan no utilizar un electrolito excesivamente ácido o básico, conocido el valor de pH se procede a calcular los OH<sup>-</sup> necesarios para subir.

$$pH = 14 + \log[OH^-] \quad (30)$$

Donde: OH<sup>-</sup>, son los iones necesarios para una concentración de pH de valor n.

**Tabla 12-2:** Condiciones necesarias para el intercambio de iones OH<sup>-</sup>

Condiciones	Concentración de OH <sup>-</sup>	Diferencia	Neutralización
Inicial	$1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol OH}^-}{\text{l}}$	$9,99 \times 10^{-5} \frac{\text{mol OH}^-}{\text{l}}$	100ml de NaOH a 0,1N, para aforar 1000 ml de electrolito.
Final	$1 \times 10^{-4} \frac{\text{mol OH}^-}{\text{l}}$		

**Realizado por:** Carlos Cagua, 2019.

La ecuación (30), es tomada de las reacciones de neutralización para una base fuerte, debido a que se trabaja con el NaOH, que es una base (sustancia capaz de donar iones OH<sup>-</sup>) fuerte por lo que se disocian al 100% es decir cede todos sus OH<sup>-</sup>. (Chang & College, 2002, pp. 660-668)



**Figura 6-2:** Electrolito con una solución de 0,1 N de NaOH.

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019.

## **2.8 Caracterización de las probetas.**

Para caracterizar las aleaciones obtenidas se usa dos técnicas experimentales : metalografía convencional y resistencia a indentación (dureza).

### **2.8.1 Análisis metalográfico.**

Para iniciar con el análisis metalográfico es necesario que las muestras se preparen adecuadamente acorde al estándar de cada procedimiento.

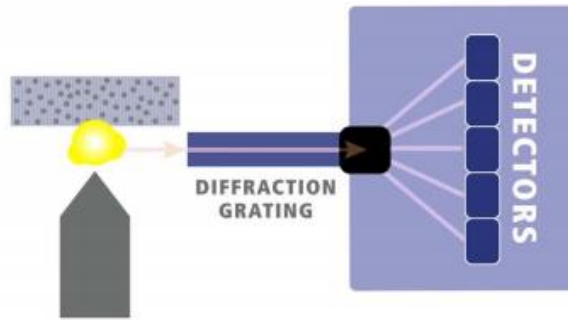
Para la preparación de la muestra se hace en base al estándar ASTM E3-11, antes de proceder acorde a la normativa se realiza un rectificado dejándo el diámetro requerido, posterior a esto se realizan cortes transversales de 5 mm de espesor a un diámetro requerido de 14,4 mm, luego de obtener las probetas en el tamaño adecuado se realizan desbastes de forma en los bancos de lijas con un tamaño de grano inicial de 280,320,400,600,100,1200,1500, 2000 y 2500 micras orientando en cada cambio de lija a un ángulo de 90° respecto al anterior.

Para el acabado tipo espejo es necesario pulir las probetas en una pulidora metalográfica a una velocidad de 150 rpm, con un paño y una suspensión de alúmina de 1 $\mu$ .

#### *2.8.1.1 Caracterización por del bronce al aluminio mediante espectrometría.*

Con el fin de cuantificar los elementos presentes en cada aleación se procede a aplicar espectrometrías a cada aleación. La espectrometría de emisión óptica de chispa(OES) es uno de los primeros métodos instrumentales empleados en la década de los veinte, se basa en la obtención del espectro por un elemento de excitación con arco o chispa eléctrica, esta se produce en un pequeño espacio entre el par electrodo, el paso de corriente entre este espacio proporciona la energía suficiente para atomizar la muestra y producir iones en estado electrónico excitado. La del espectro magnético que comprende OES, el UV cercano y el espectro visible (130-800 nm).(Escudero, 2016, pp. 7-9)

Según el estándar ASTM 1251, es necesario aplicar la chispa en 3 puntos diferentes para obtener un promedio adecuado de la composición en aproximadamente un tiempo de 15 min en cada punto, para luego observar la tabla de composición en % peso.



**Figura 7-2:** Esquema de funcionamiento del OES de chispa.

**Fuente:** (Escudero, 2016, p. 11).

### 2.8.1.2 Microscopia óptica y análisis SEM.

Antes de analizar microscópicamente las muestras es necesario realizar un ataque químico que permita revelar la microestructura de cada aleación. El ataque químico de los bronce al aluminio se realiza acorde al estándar ASTM 407-07, según los compuestos que se citan en la Tabla 14-2, el tiempo estimado de exposición al ataque químico de cada muestra es de 2-5 segundos, para detener el proceso corrosivo se lava la probeta con alcohol etílico tiempo seguido se somete a un baño de aire forzado para secar la muestra metalográfica.

Las muestras serán observadas a 100x ,200x, 500x con ayuda del microscopio óptico Nikon E200 y el microscopio electrónico Jeol se utilizará para identificar fases y un análisis EDS.

### 2.8.2 Análisis de resistencia indentación (dureza).

El equipo empleado para el ensayo de dureza es el durómetro Huayin®, se realizan 3 tomas de dureza en estado as-cast para cada composición. Las mediciones se hacen bajo los parámetros descritos a continuación.

- Carga aplicada: 62,5 Kgf.
- Tiempo de aplicación: 30 segundos.
- Distancia entre cada aplicación: 5 veces la diagonal mayor.

### 2.8.3 *Ensayos electroquímicos.*

Los análisis electroquímicos, que se engloban en la segunda etapa de este proyecto de investigación, se llevan a cabo en el laboratorio de Metalografía de la Facultad de Mecánica, bajo la supervisión del MsC. Julio Villavicencio y MsC. Néstor Ulloa, durante su estancia en la Facultad.

### 2.8.4 *Celda electroquímica.*

Las celdas electroquímicas están compuestas por cinco elementos fundamentales que obedecen a una construcción característica de las normas y son:

- Elemento 1: Un recipiente, que posee una doble función la de contener el electrolito de ensayo y a la vez de soporte para los elementos restantes.
- Elemento 2: Un portamuestras, es utilizado como soporte para exponer al electrolito una superficie estándar en las probetas a ensayar, es fabricado de un material aislante (polímeros).
- Elemento 3: Un electrodo de trabajo (WE), este es la probeta que se monta sobre el portamuestras y se conecta eléctricamente al Potenciostato/Galvanostato.
- Elemento 4: Un electrodo de referencia (RE), está construido por un material que frente a la corrosión tiene un comportamiento que es útil como patrón de medición para los fenómenos electroquímicos.
- Elemento 5: Contraelectrodos (CE), como medio de conexión eléctrica al electrolito para aplicar una corriente al electrodo de trabajo.

En las pruebas los componentes de trabajo son:

- Recipiente 1 L ASTM (ASTM G5).
- Porta muestras: Área de trabajo de 1cm<sup>2</sup>.
- Electrodo de trabajo (WE): Bronce al aluminio en sus diferentes composiciones.
- Electrodo de referencia (RE): Electrodo de Ag/AgCl.
- Contraelectrodos (CE): 2 de acero inoxidable.
- Accesorios: Termómetro de 0-100° C.

### 2.8.5 *Parámetros experimentales.*

Para estabilizar los potenciales de las muestras se sumergieron en el electrolito para determinar un potencial constante denominado OCP (Mansfeld, et al., 1998). Para la experimentación se trabajó con un tiempo de 1 hora de acuerdo a pruebas iniciales realizadas en el laboratorio de la Facultad de Mecánica y según los investigadores (Genrengi\*, et al., 2012).

Las curvas de polarización (LSV) con un potencial anódico y catódico de ( $\pm 600$  mV Vs. OCP) según varios estudios similares con bronce al aluminio (El Mouaden, et al., 2018). Algunos investigadores como (Macdonald, et al., 1991) concluyen: que mientras las velocidades de barrido sean menores a 200 mV/s la resistencia de polarización no se verá afectada.

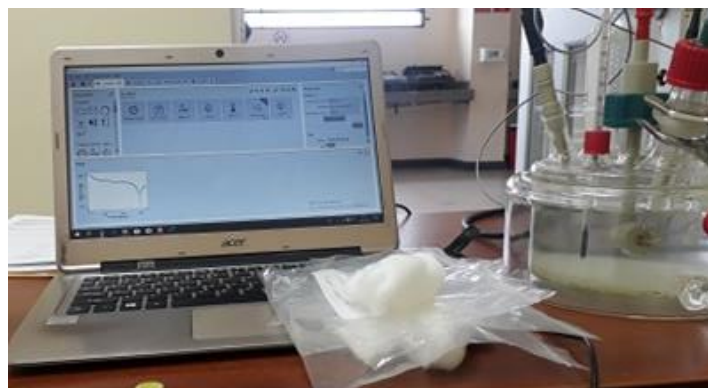


**Figura 8-2:** Conexión de la celda de corrosión.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

### 2.8.6 *Mediciones electroquímicas.*

Las mediciones electroquímicas se realizan aplicando un Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 204 Metrohm Autolab y NOVA 2.1 Software.



**Figura 9-2:** Equipo de para ensayos electroquímicos.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

## **2.9 Evaluación de la corrosión.**

Las muestras corroídas se inspeccionan mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), para observar la superficie, después de haber sufrido el ataque corrosivo, con el fin de observar si existen productos de corrosión para ser analizados mediante análisis de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), para un microanálisis químico.

Una vez realizada la inspección (SEM/EDS), se retiran los productos de corrosión con los compuestos citados en la Tabla 11-2.



## CAPÍTULO III

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los resultados de todo el protocolo de trabajo descrito en el anterior capítulo, siendo esto, composición química de las 3 aleaciones, microestructura y fases presentes, resistencia a indentación, curvas de polarización y tasas de corrosión para cada tipo de aleación, composición química de los productos de corrosión, y optimización de resistencia a corrosión mediante el método numérico de algoritmos genéticos básico con ayuda del software RStudio®, Minitab® y MATLAB®.

#### 3.1 Composición obtenida de los bronce al aluminio.

Las composiciones químicas de las aleaciones Cu-Al se obtuvieron mediante el espectrómetro de emisión óptica de chispa Bruker Q2 ION de la Facultad de Mecánica (Anexo 1), y los resultados obtenidos fueron:

**Tabla 1-3:** Composición muestra 1.

Elemento	%
Cu	95,140
Al	4,536
Otros	0,324

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 2-3:** Composición muestra 2.

Elemento	%
Cu	92,300
Al	7,170
Otros	0,53

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 3-3:** Composición muestra 3.

Elemento	%
Cu	88,790
Al	10,110
Otros	1,100

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

Se puede evaluar que las muestras 1,2,3 están dentro de los rangos establecidos para las aleaciones. Para fines prácticos las aleaciones fueron nombradas como Aleación 1,2 y 3 respectivamente como se indica en la Tabla 4-3.

**Tabla 4-3:** Composiciones finales obtenidas.

Aleación N. °	Nombre de la muestra	%Cu	%Al	%Sn	%Otros elementos
Aleación 1	M-1	95,140	4,536	0,132	0,192
Aleación 2	M-2	92,300	7,170	0,247	0,283
Aleación 3	M-3	88,790	10,110	0,232	0,868

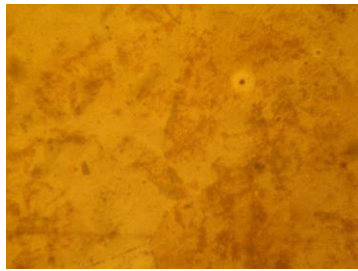
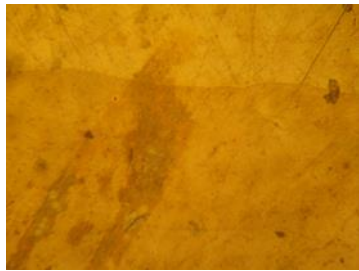
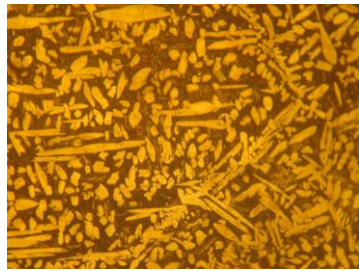
Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

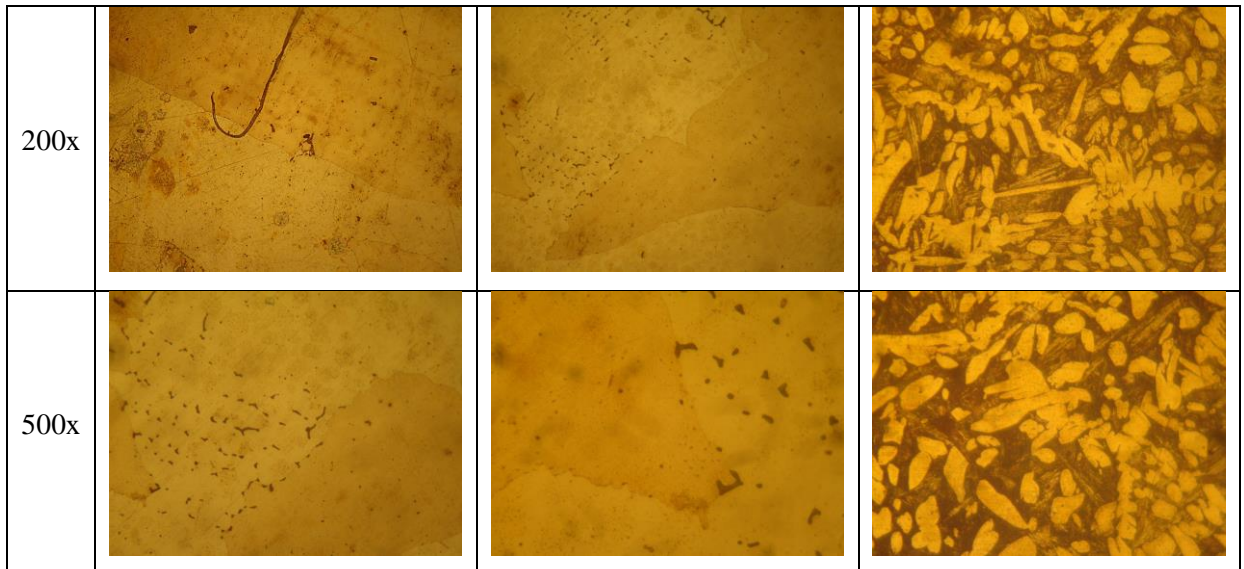
Como se puede apreciar las 3 muestras poseen un porcentaje de estaño no muy considerable además que la muestra M-3, presenta de igual forma un excedente de zinc, esto se debe a las impurezas que por defecto llegan en la industria del aluminio en el país.

### 3.2 Microscopia óptica y SEM.

Se sabe que las aleaciones cobre aluminio tienen una microestructura muy similar a las que presentan los aceros, de esta forma, es que a algunas de estas microestructuras de bronce al aluminio se nombran de igual forma siendo la más representativa la martensita.

**Tabla 5-3:** Microscopia óptica convencional del bronce aluminio.

N. °	Aleación 1	Aleación 2	Aleación 3
100x			



Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 6-3:** Microscopia SEM del bronce al aluminio.

Aleación N. °	1.5Kx	2.5Kx
Aleación 1		
Aleación 2		
Aleación 3		

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

En bronce con un contenido mayor al 8% de aluminio la fase  $\beta$  se transforma en una microestructura tipo martensita, cuya propiedad es aumentar la resistencia a tensión y dureza a

indentación, en las micrografías se encuentran dos tipos de fases, la alfa ( $\alpha$ ) y la ( $\beta$ ) según la bibliografía.(Morrall & Jimeo, 1985)

### 3.3 Resistencia a la indentación del bronce al aluminio.

La medición de la dureza se hace bajo los parámetros establecidos en el capítulo 2, como las probetas no fueron tratadas térmicamente las mediciones que se tomaron fueron en estado As-cast, y se resumen en la Tabla 7-3.

**Tabla 7-3:** Resumen de durezas Brinell.

Aleación 1:	Al	4,536	Aleación 2:	Al	7,170	Aleación 3:	Al	10,110
		Sn		0,132			Sn	0,247
	Cu	Restante		Cu	Restante		Cu	Restante
Promedio Brinell (HBW5/62,5)			Promedio Brinell (HBW5/62,5)			Promedio Brinell (HBW5/62,5)		
35			43			88		

**Realizado por:** Carlos Cagua, 2019.

### 3.4 Mediciones de pH y temperatura.

Antes de iniciar cada ensayo se toman mediciones de pH y temperatura, ya que según la termodinámica de la corrosión un incremento en la temperatura o pH, causan efectos en la tasa de corrosión. Se presenta un leve incremento de pH en cada muestra ensayada en las Tabla 8-3, Tabla 9-3 y Tabla 10-3, se presenta la medición de pH y temperatura.

**Tabla 8-3:** Valores de pH y temperatura antes de cada ensayo (Aleación 1).

Electrolito	Nombre de la muestra	pH	T [°C]
Agua de mar	M-1.1	10,13	22
	M-1.2	10,20	22
	M-1.3	10,13	22

**Realizado por:** Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 9-3:** Valores de pH y temperatura antes de cada ensayo (Aleación 2).

Electrolito	Nombre de la muestra	pH	T [°C]
Agua de mar	M-2.1	10,13	22
	M-2.2	10,20	22
	M-2.3	10,13	22

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

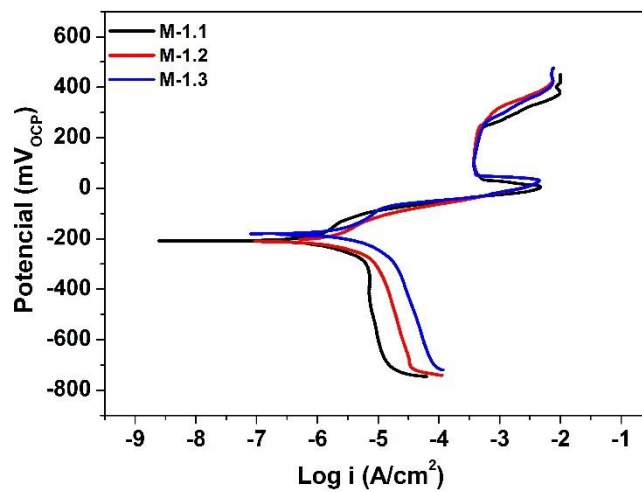
**Tabla 10-3:** Valores de pH y temperatura antes de cada ensayo (Aleación 3).

Electrolito	Nombre de la muestra	pH	T [°C]
Agua de mar	M-3.1	10,36	22
	M-3.2	10,30	22
	M-3.3	10,34	22

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

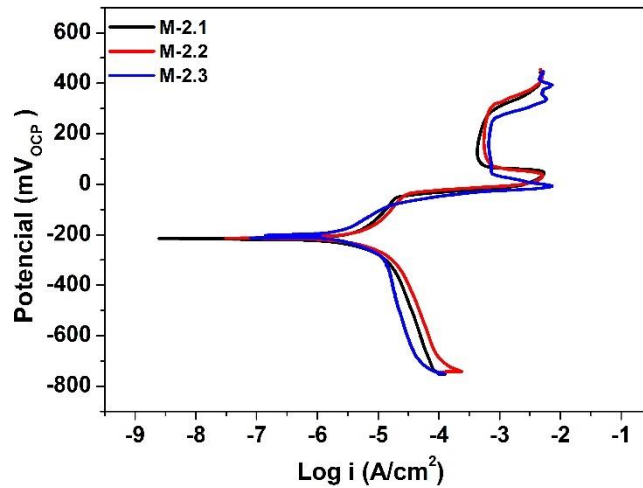
### 3.5 Voltamperometría de barrido lineal.

Las voltamperometrías lineales se realizaron tres por cada aleación, a potenciales señalados en el antes en el inciso 2.9.



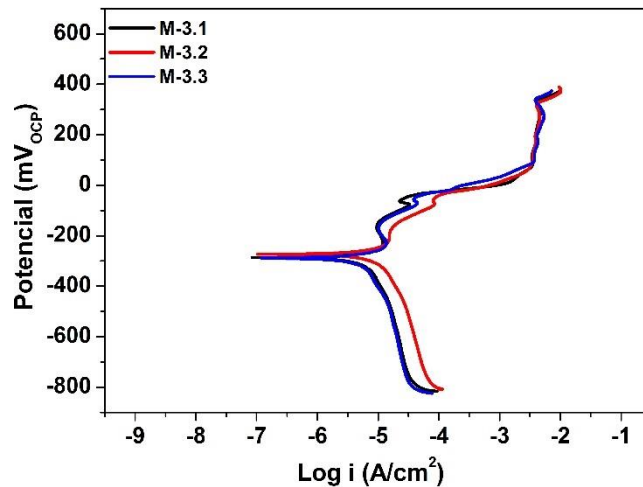
**Gráfico 1-3:** Curvas de polarización para el bronce aluminio al 4,5%.

Realizado por: Cagua, Carlos; 2019.



**Gráfico 2-3:** Curvas de polarización para el bronce aluminio al 7,1%.

Realizado por: Cagua, Carlos; 2019.



**Gráfico 3-3:** Curvas de polarización para el bronce aluminio al 10,1%.

Realizado por: Cagua, Carlos; 2019.

En el Gráfico 1-3, se tiene un valor de 4,5% en aluminio esto denota claramente como la región activa es bien extensa y presenta un máximo de densidad de corriente en  $-2,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  de igual forma sucede con el Gráfico 2-3 incluso llegando este, a un pico máximo de  $-2,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , estas dos aleaciones tienen un comportamiento casi igual debido a que su microestructura posee únicamente una fase microestructural y según los autores (Montecinos\* & Simison, 2010) concluyen; que en ambientes con presencia de iones de cloro los bronce al aluminio berilio con una microestructura monofásica sufren una disolución preferencial del aluminio en zonas donde la corrosión fue más grave.

Por el contrario, el Gráfico 3-3 muestra una entrada a la zona de pasivación primaria a una densidad de corriente de  $-4,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , lo que asegura la pronta formación de una película protectora.

Claramente se aprecia como la concentración o el aumento de aluminio en cada aleación desplaza a la curva de polarización anódica hacia una región de pasivación primaria es decir a medida que aumenta el elemento aleante (Al), en este punto existe una la inflexión donde aumenta la densidad de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ) para dar inicio a una región de pasivación en esta zona el material reacciona creando óxidos  $\text{Cu}_2\text{O}$  para autoprotgerse de la corrosión.

### 3.6 Evaluación de las tasas de corrosión.

Como bien se observa en las curvas de polarización no existe una región de Tafel adecuada en la curva anódica debido a la ausencia de regiones a partir de los  $-150 \text{ mV}$  para la aleación 1,  $-200 \text{ mV}$  para la aleación 2 y  $-250 \text{ mV}$  para la aleación 3. Para evaluar la tasa o velocidad de corrosión, se necesita alrededor de 1 decano de densidad de corriente y al menos  $100 \text{ mV}$  en cada una de las curvas.

Por lo tanto, según los autores (Stansbury & Buchanan, 2000): recomiendan evaluar las tasas de corrosión en la curva catódica, para esto se necesitó evaluar dos puntos que tengan una región lineal aproximada de 1 decano y con ayuda de aproximaciones lineales mediante el software Minitab® se estimaron las tasas de corrosión que se muestran en las subsecuentes Tablas.

Para el cálculo de las tasas de corrosión se estimó de acuerdo a la ecuación (14), las constantes que intervienen en la ecuación, se describen a continuación cada una con su valor respectivo. Para el estado de oxidación se toma el intercambio en la oxidación del cobre de  $1 e^-$ , la densidad de  $8,96 \text{ g}/\text{cm}^3$  (debido a que el cobre es el metal con mayor concentración), el peso equivalente de igual forma tiene un valor de  $63,54$  y la constante de Faraday  $96485 \text{ C}/\text{eq}$ .

La ecuación (14), se reduce a la siguiente expresión:

$$CR(\text{mpy}) = \frac{0,129 \times I_{\text{corr}} \times EW}{d} \quad (31)$$

Siendo:  $EW = \text{peso equivalente} = M/n$ ;  $d = \text{densidad}$ . En función a la ecuación 31 se procede con el cálculo de las tasas de corrosión.

**Tabla 11-3:** Tasas de corrosión para la aleación 1.

$E_{\text{corr, obs}}(\text{V})$	$I_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	mpy
-0,20757	0,0000072	7,15444	6,54492
-0,20973	0,0000075	7,47576	6,83886
-0,18112	0,0000075	7,49307	6,85471

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 12-3:** Tasas de corrosión para la aleación 2.

$E_{\text{corr, obs}}$	$I_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	mpy
-0,21783	0,0000068	6,79556	6,21662
-0,21350	0,0000061	6,12761	5,60557
-0,21556	0,0000065	6,51047	6,34618

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 13-3:** Tasas de corrosión para la aleación 3.

$E_{\text{corr, obs}}$	$I_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	mpy
-0,28686	0,0000061	6,05411	5,53833
-0,27521	0,0000063	6,25248	5,63461
-0,28861	0,0000052	5,17210	4,73146

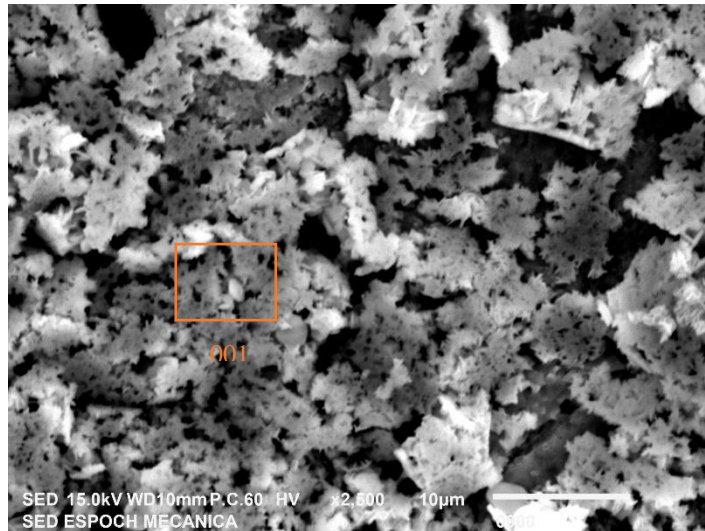
Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

Al analizar el valor de las tasas de corrosión se aprecia una variación en cada medición debiéndose a un incremento en la corriente de corrosión que se debe a dos factores, la variación en las concentraciones de aluminio en cada muestra y la variación del pH, aunque es pequeña denota un claro ruido en la medición del voltaje de corrosión. Se denota que a medida que se aumentan los valores de aluminio empezamos a ver reducción de la velocidad de corrosión lo que denota un comportamiento casi lineal y nos da una pequeña noción del método numérico a aplicar.

### 3.7 Evaluación de los productos de corrosión.

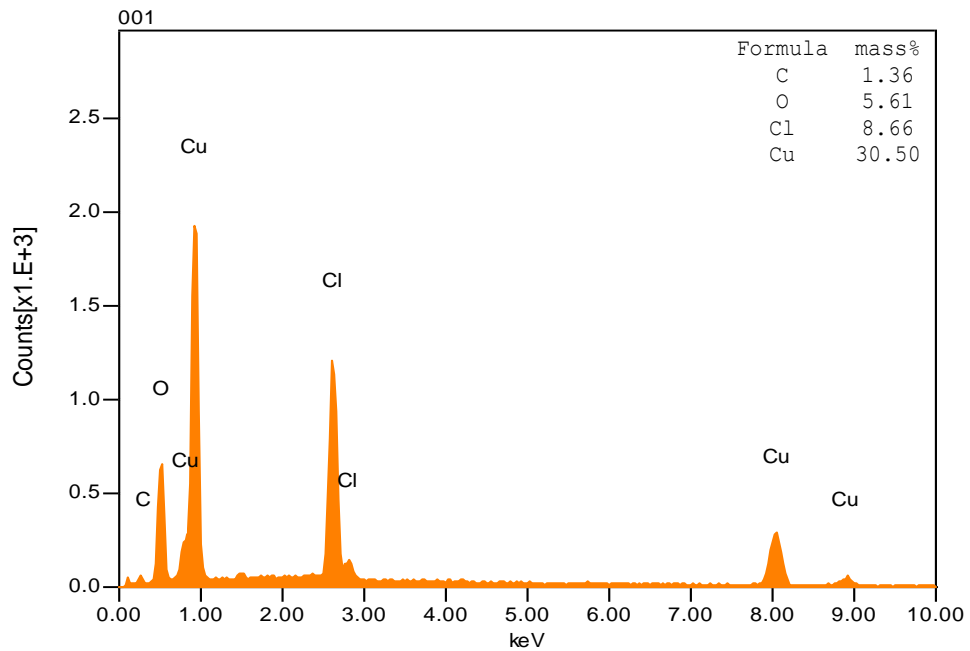
La evaluación de los productos de corrosión se llevó a cabo en el microscopio electrónico Jeol de la Facultad de Mecánica, en este punto se utilizó la técnica de microanálisis químico espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS).





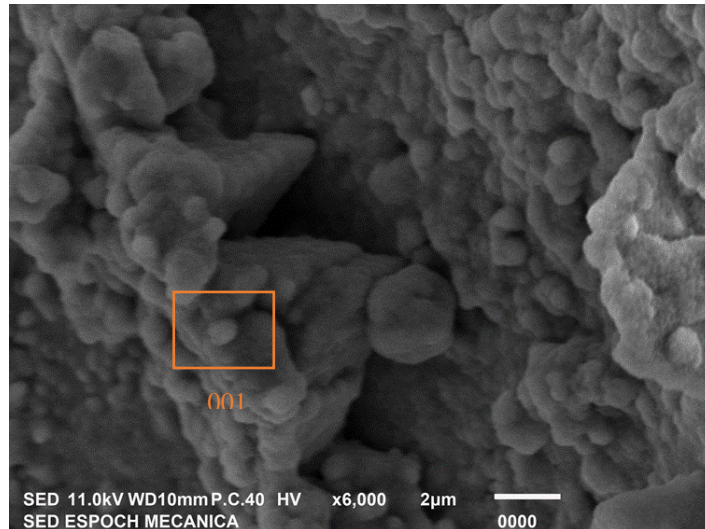
**Figura 1-3:** Morfología (SEM) de los productos de corrosión formados después de la exposición a ( $\pm 600\text{mV}$  Vs. OCP) para 4,5% de aluminio M-1.1.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.



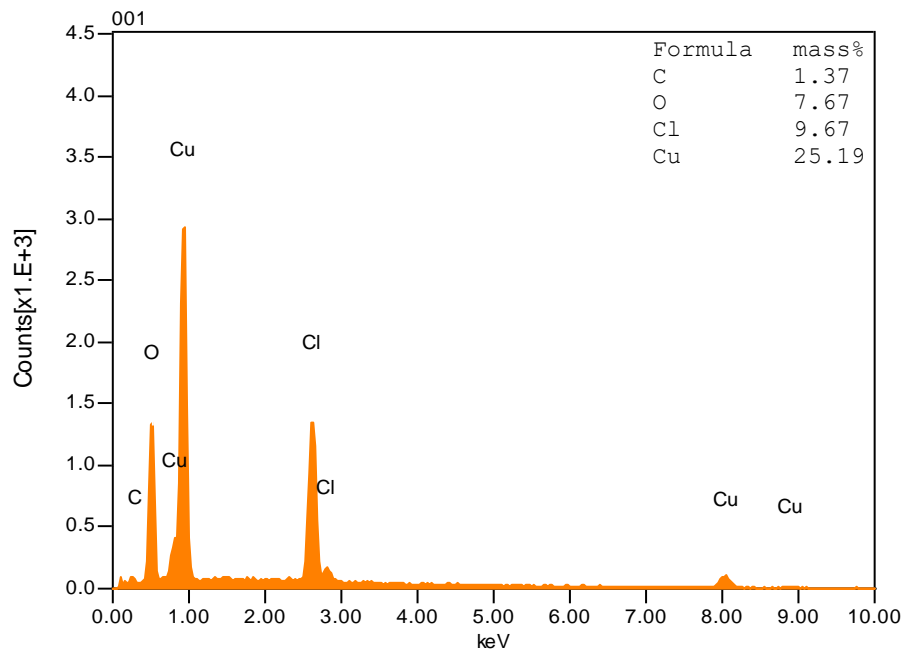
**Gráfico 4-3:** Espectroscopia de rayos X (EDS) de los productos de corrosión formados en agua de mar a un pH de  $10 \pm 0,3$  para una cantidad de aluminio de 4,5%.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.



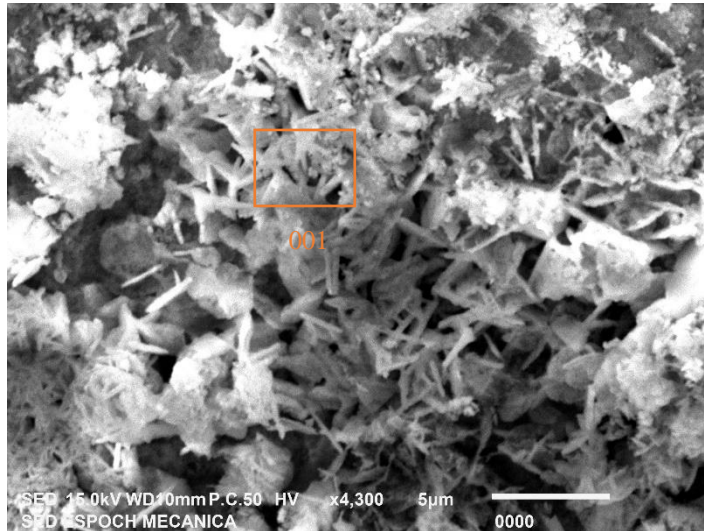
**Figura 2-3:** Morfología (SEM) de los productos de corrosión formados después de la exposición a ( $\pm 600\text{mV}$  Vs. OCP) para 7,1% de aluminio M-2.1.

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019.



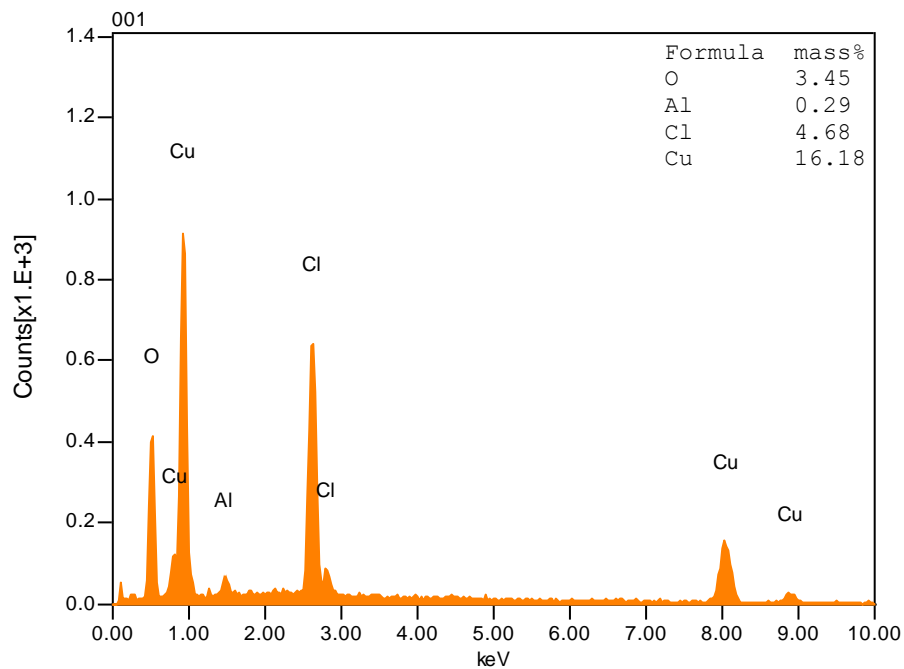
**Gráfico 5-3:** Espectroscopia de rayos X (EDS) de los productos de corrosión formados en agua de mar a un pH de  $10 \pm 0,3$  para una cantidad de aluminio de 7,1%.

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019.



**Figura 3-3:** Morfología (SEM) de los productos de corrosión formados después de la exposición a ( $\pm 600\text{mV}$  Vs. OCP) para 10,1% de Aluminio M-3.1.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.



**Gráfico 6-3:** Espectroscopia de rayos X (EDS) de los productos de corrosión formados en agua de mar a un pH de  $10 \pm 0,3$  para una cantidad de aluminio de 10,1%.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

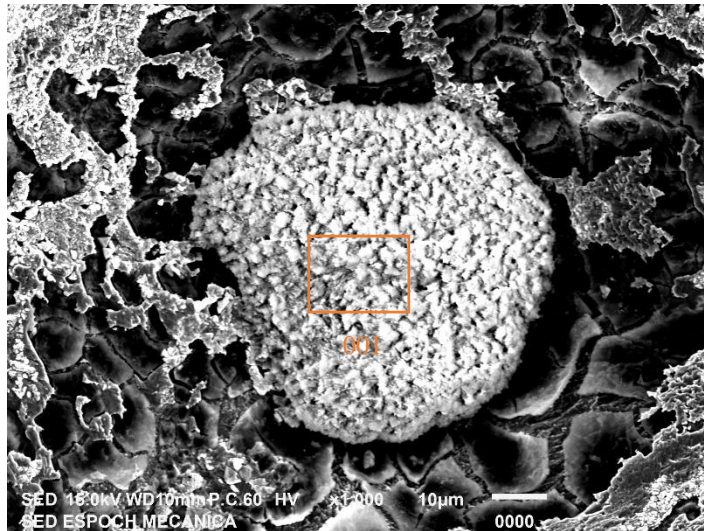
De acuerdo a la espectroscopía de cada aleación se observa la presencia de él ion cloruro en todas las probetas examinadas, esto se debe a que los compuestos del agua de mar en su mayoría son cloruros sobresaliendo a esto el *NaCl* debido a su mayor concentración, la electroquímica de las aleaciones bronce aluminio en agua de mar describen algunas reacciones, debido a estas reacciones se producen compuestos como el *CuCl*. Este compuesto al encontrarse en un ambiente con más iones de cloruro forma el compuesto  $CuCl_2^-$ , (Shalaby & Osman, 2009), a medida que avanza el proceso de oxidación este compuesto se absorbe los  $OH^-$  generados por la reducción del oxígeno y se transforma en una capa protectora denominada cuprita inicial ( $Cu_2O$ ), (Fateh, et al., 2017), esto causa una disminución de la densidad de corriente como se apreció en las curvas de polarización, es decir el fenómeno que se aprecia en las curvas de polarización es debido a la creación de una capa protectora inicial, la aparición de este compuesto libera  $4Cl^-$  al electrolito (Mansfeld & Litte, 1991), que con el hidrogeno darán un compuesto más agresivo que a posterior generara Pitting en la matriz  $CuAl_3$ .

Según los EDS correspondientes a las Figuras 1-3 y 2-3, existe una medición de  $1,36 \pm 1$  % en masa de carbono, la presencia de este carbono se origina a partir de los compuestos básicos de agua de mar como el bicarbonato, que al momento que el oxígeno se reduce y da origen a  $4OH^-$ , esto genera una alcalinización local, a causa de esto se originan pequeñas precipitaciones de carbonato de calcio o carbonato básico de cobre o malaquita cuya formula es  $CuCO_3.Cu(OH)_2$ , que son las mediciones de carbono que se detectan mediante la espectroscopia. (Park & Kim, 2011)

A medida que sigue subiendo la concentración de aluminio se puede encontrar mediciones como lo es en el EDS 3, que corresponde a la Figura 3-3, se observa la presencia de *CuCl*,  $Cu_2O$ ,  $CuO$  y posiblemente pequeñas cantidades de alúmina  $Al_2O_3$  (Sullivan & Wong, 1985), tomando a consideración la presencia de alúmina por el aumento en su porcentaje de masa y que debido al proceso de oxidación del aluminio su cantidad es poca, ya que la presencia del Aluminio por electronegatividad genera que el cobre se oxide más rápido dando origen así a la cuprita en menor tiempo y densidad de corriente como demuestra la curva de polarización 3.

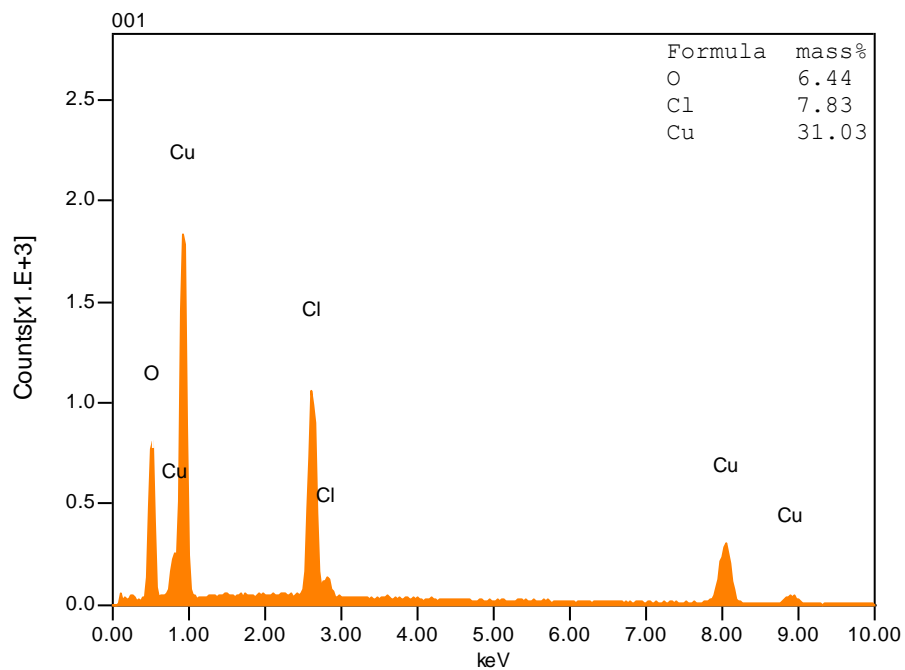
### **3.8 Evaluación los efectos de la corrosión en la matriz $Cu_3Al$ .**

Antes de efectuar la espectroscopia EDS, en las muestras corroídas se procede a aplicar el removedor de los productos de corrosión con la solución que se detalla en la Tabla 15-2.



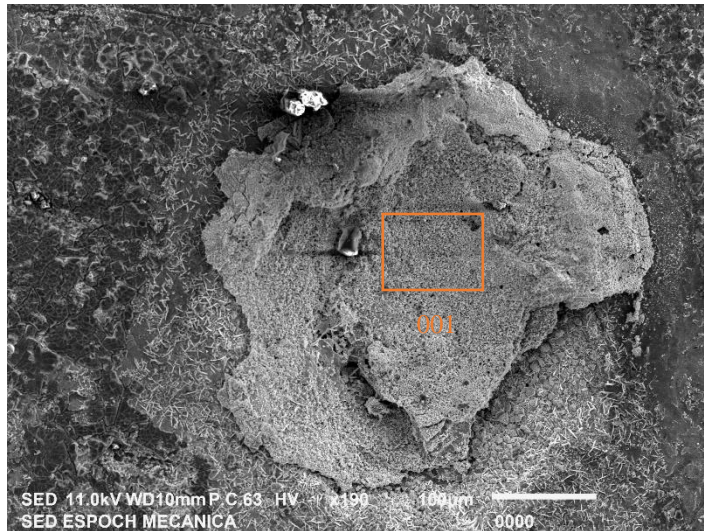
**Figura 4-3:** Morfología (SEM) de los productos de corrosión retenidos en la matriz después de haber generado Pitting para una concentración de aluminio de 4,5% M-1.1.

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019



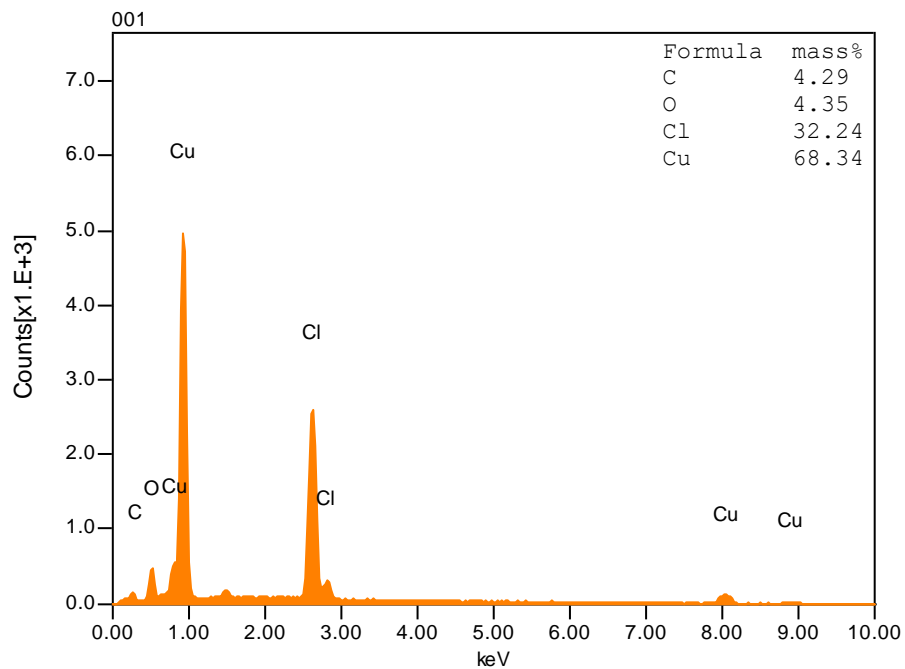
**Gráfico 7-3:** Espectroscopia de rayos X (EDS) de productos de corrosión retenidos en la matriz para una cantidad de aluminio de 4,5%.

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019.



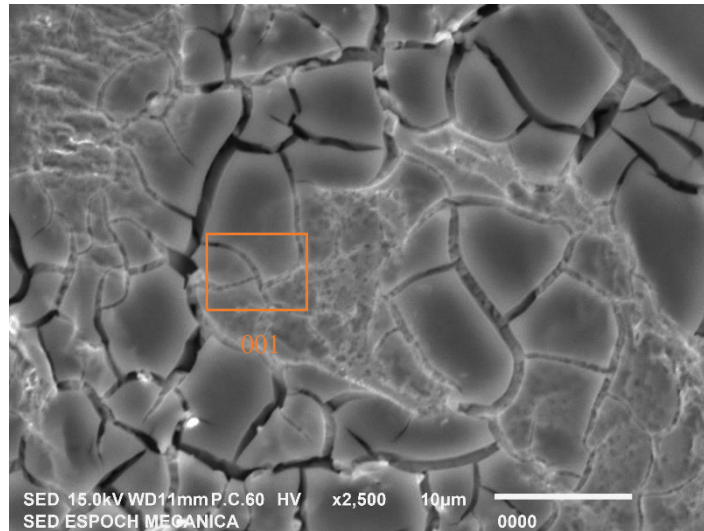
**Figura 5-3:** Morfología (SEM) de los productos de corrosión retenidos en la matriz después de haber generado Pitting para una concentración de aluminio de 7,1% M-2.1.

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019.



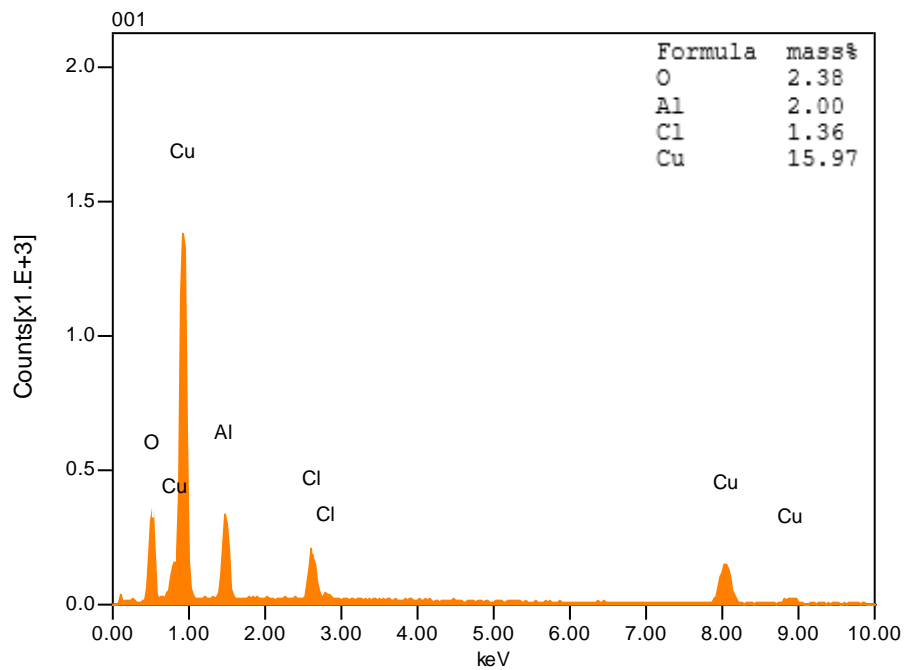
**Gráfico 8-3:** Espectroscopia de rayos X (EDS) de productos de corrosión retenidos en la matriz para una cantidad de aluminio de 7,1%.

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019.



**Figura 6-3:** Morfología (SEM) de la matriz para una cantidad de 10,1% de aluminio M-3.1.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.



**Gráfico 9-3:** Espectroscopia de rayos X (EDS) en la matriz para una cantidad de aluminio de 10,1%.

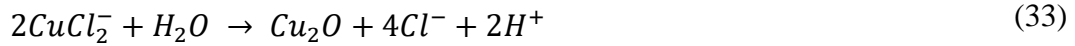
Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

Las figuras 4-3 y 5-3, evidencian pruebas de corrosión localizada, se sabe que el Pitting es producido por la presencia de los iones  $Cu^+ + Cl^-$  estos reaccionan en lugares aleatorios o en aquellos donde la concentración de  $Cl^-$  es mayor.

(Cornwell, et al., 2013), propusieron que el mecanismo picadura ocurre por la reacción anódica del cobre con el cloro en ambientes marinos, se toma el proceso de corrosión del cobre ya que es el elemento principal de la aleación.



Este producto al sufrir hidrólisis da origen a:



Este compuesto al sufrir una oxidación adicional del CuO da origen a la siguiente reacción:



El óxido cúprico Cu (II) conocido como tenorita, forma una capa protectora débil y permite el paso de iones de cobre a la solución. (Tromans & Sun, 1996)

De acuerdo a lo citado, en las figuras 4-3 y 5-3, encontramos el CuCl en forma de pequeños nódulos o montículos muy característico del Pitting, además se evidencia la presencia de cuprita  $Cu_2O$  como elemento protector.

En la figura 6-3, ya no existe presencia de Pitting o alguna evidencia de corrosión localizada, de acuerdo al EDS la matriz ha sufrido el efecto de dealado manifestándose así la presencia del compuesto  $Al_2O_3$  como elemento protector, además se observa que la matriz está compuesta en su mayoría de  $Cu_2O$  adherido a la matriz como una capa gruesa en respuesta a la corrosión, se puede decir que nuestra estructura de aleación 3.

Hay que evidenciar también que a medida que aumenta la cantidad de aluminio la capa de cuprita  $Cu_2O$  disminuye en su espesor, conforme al análisis EDS y SEM de los productos de corrosión los productos de corrosión secundarios como la malaquita es  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$  se depositan en los poros de la cuprita.

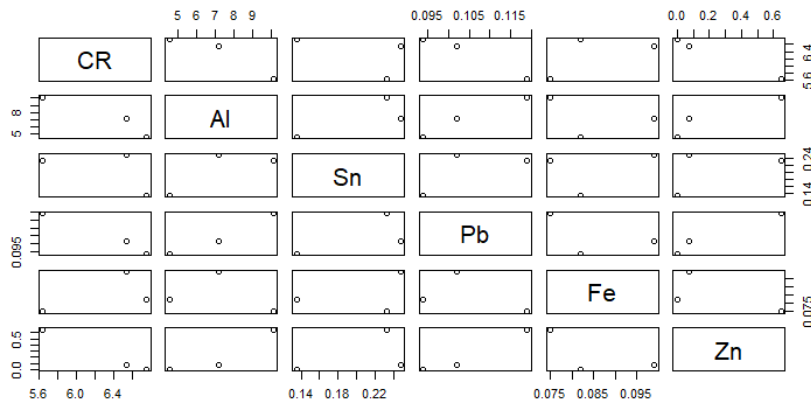
### 3.9 Análisis de datos y regresión múltiple.

Una vez acabadas las pruebas se determina la regresión multidimensional que permita evaluar los efectos de la composición química de cada aleación, en la propiedad anticorrosiva analizada.

$$Y_i = b_{i0} + b_{i1}f_{i1}X_n + \dots + b_{ik}f_{ik}X_n \quad (35)$$



De acuerdo a los datos de corrosión a distinto nivel de % en masa de aluminio recopilados, y a las variables que interviene se realizó un diagrama de dispersión, para ubicar los puntos.



**Gráfico 10-3:** Interacción elementos en RStudio® (CR Vs. Al+Sn+Pb+Fe+Zn).

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019.

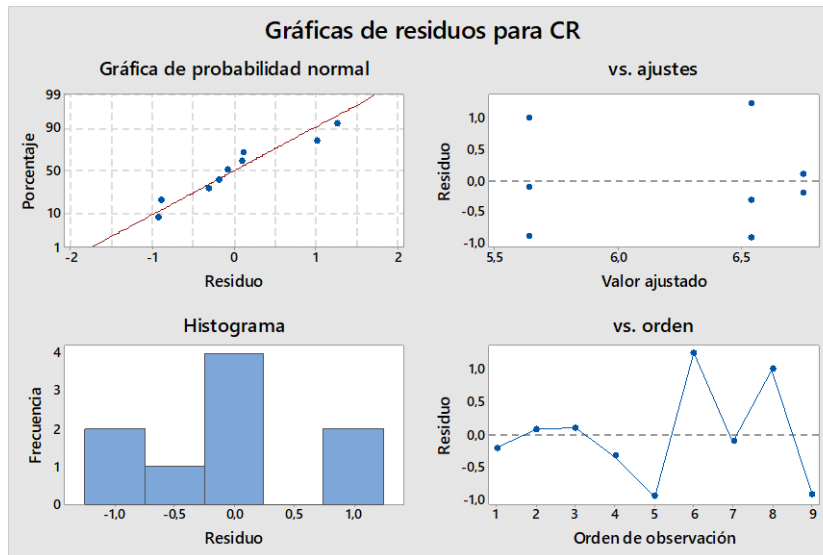
Se inició con un escaneo Anova de linealidad sin tomar en cuenta el pH estos resultados son satisfactorios como se detallan a continuación. Se utilizó el software RStudio® ver Anexo A, se determinó la siguiente ecuación.

**Tabla 14-3:** Resultados del ANOVA a través de RStudio®.

Coefficients: (3 not defined because of singularities)				
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	7.38374628500487872884	0.0000000000000048808	15128001102127980	<0.0000000000000002 ***
Al	-0.28220512272567027656	0.0000000000000008047	-3507142178023077	<0.0000000000000002 ***
Sn	4.75926227910192967130	0.00000000000000369046	1289610855500865	<0.0000000000000002 ***
<b>Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1</b>				
Residual standard error: 0.000000000000003451 on 6 degrees of freedom				
Multiple R-squared: 1, Adjusted R-squared: 1				
F-statistic: 8.778e+30 on 2 and 6 DF, p-value: < 0.0000000000000022				

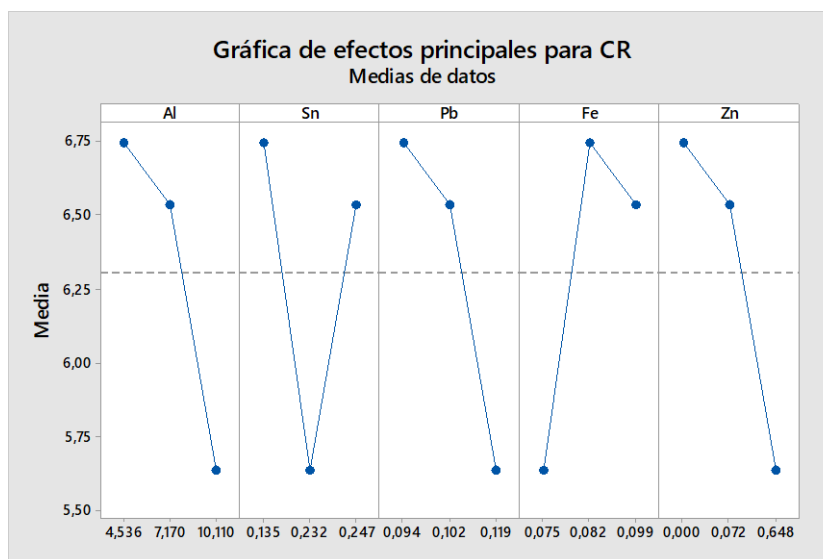
**Realizado por:** Carlos Cagua, 2019.

La tabla anterior describe el comportamiento y la incidencia que tiene cada elemento a la velocidad de corrosión por lo cual descarta a 3 (Fe, Pb, Zn) de ellos debido a que su incidencia es nula, si el valor p-value <0,05 indica que se puede desechar la hipótesis nula de que el coeficiente es igual a cero (no tiene incidencia) (Montgomery & Runger, 2018). Por lo tanto, a la tabla anterior se observa un p-value<0,05, lo que afirma que los valores de Al y Sn tienen una alta incidencia en el comportamiento de CR, además la correlación múltiple al cuadrado R<sup>2</sup> es confiable y los dos compuestos son significativos de acuerdo a las pruebas t-value y p-value mencionadas anteriormente, la ecuación de significancia queda expresada de la siguiente forma.



**Gráfico 11-3:** Residuos de la regresión software Minitab®.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.



**Gráfico 12-3:** Efectos principales para la velocidad de corrosión.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

La Tabla 14-3, presenta una linealidad completa entre los valores de aluminio y estaño, para comprobar el análisis anova, se aplicará la técnica RSM.

Suponiendo que cada valor de  $Y_i$  buscado se pueda aproximar con alta precisión en función a un diseño de superficies (RSM), definiendo para un modelo cuadrado completo:

$$\begin{aligned}
 Y_i = & a_{01} + a_{1i}x_1 + a_{2i}x_2 + a_{3i}x_3 + a_{4i}x_4 + a_{5i}x_5 + a_{6i}x_1x_2 + a_{7i}x_1x_3 \\
 & + a_{7i}x_1x_4 + a_{8i}x_1x_5 + a_{9i}x_1^2 + a_{10i}x_2^2 + a_{11i}x_2x_3 + a_{11i}x_2x_3 + a_{12i}x_2x_4 \\
 & + a_{13i}x_2x_5 + a_{14i}x_3^2 + a_{15i}x_3x_4 + a_{16i}x_3x_5 + a_{17i}x_4^2 + a_{18i}x_4x_5 + a_{19i}x_5^2
 \end{aligned}
 \tag{36}$$

La ecuación (36), expresada a un multinomial con interacción cuadrática, la metodología de respuesta de superficie ha sido ampliamente adoptada en textos sobre quimiometría. RSM consiste en un grupo de técnicas estadísticas y matemáticas que se basan en un ajuste de modelos empíricos a los datos experimentales obtenidos en un diseño experimental.

Con este objetivo, se emplean funciones polinómicas lineales o cuadradas para describir una aproximación del sistema estudiado y, en consecuencia, explorar (modelar y desplazar) las condiciones experimentales hasta su optimización. (Almeida, et al., 2008)

El principal propósito de aplicar la metodología RSM al proyecto es encontrar al modelo matemático y estadístico que mejor se ajuste para optimizarlo a través de un algoritmo genético continuo GA.

**Tabla 15-3:** Matriz Principal para el diseño de superficie de respuesta.

Elementos químicos (%)					Tasa de corrosión (mpy)
Al	Sn	Pb	Fe	Zn	CR
4,536	0,135	0,094	0,082	0,000	6,54492
4,536	0,135	0,094	0,082	0,000	6,83886
4,536	0,135	0,094	0,082	0,000	6,85471
7,170	0,247	0,102	0,099	0,072	6,21662
7,170	0,247	0,102	0,099	0,072	5,60557
7,170	0,247	0,102	0,099	0,072	7,78543
10,110	0,232	0,119	0,075	0,648	5,53833
10,110	0,232	0,119	0,075	0,648	6,63461
10,110	0,232	0,119	0,075	0,648	4,73146

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

Se procede a encontrar la regresión de superficie de respuesta, inicialmente ajustando a un modelo totalmente cuadrado. A continuación, se muestran las tablas de varianzas y coeficientes codificados para un análisis RSM.

**Tabla 16-3:** Análisis de varianza.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	2	2,0913	1,0456	10,86	0,010
Lineal	2	2,0913	1,0456	10,86	0,010
Al	1	1,4652	1,4652	8,44	0,027
Sn	1	0,1981	0,1981	0,00	0,979
Error	6	0,86575	0,86575		
Total	8	3,99856			

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 17-3:** Coeficientes codificados.

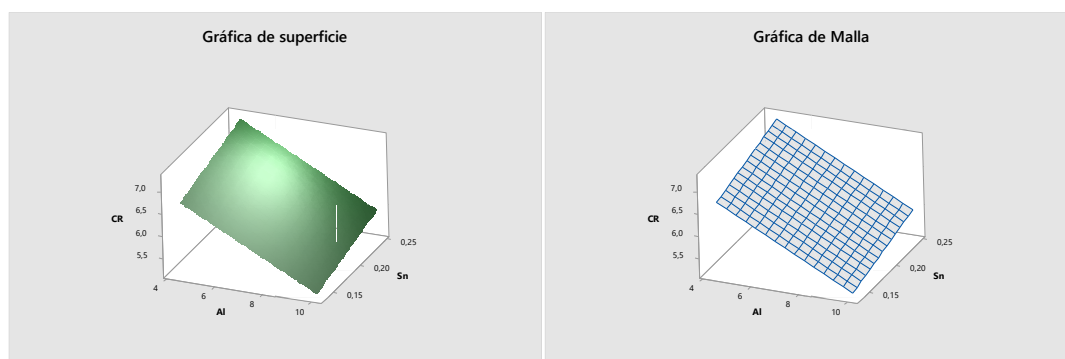
Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	6,023	0,316	43,10	0,000	
Al	-0,787	0,557	-2,90	0,0207	2,54
Sn	-0,267	0,514	-0,03	0,622	2,54

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

Las dos tablas anteriores, denotan la ecuación (37), cuyos valores se asemejan al análisis Anova realizado en RStudio® de igual forma los p- valores son >0,05 mostrando gran significancia la regresión de superficie de respuesta.

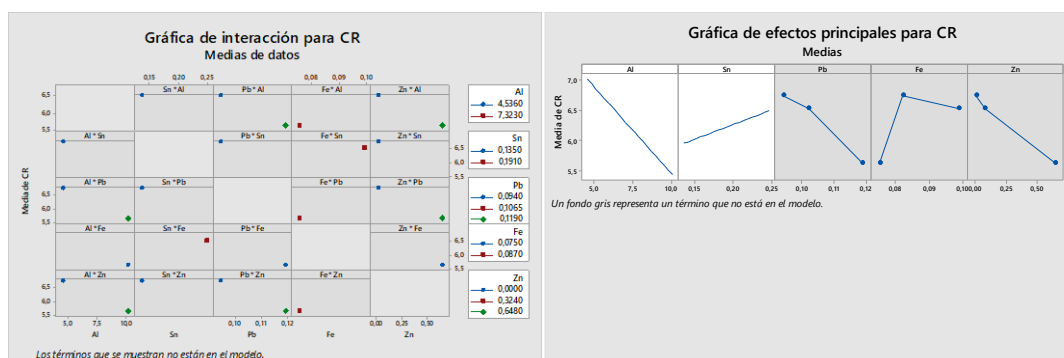
$$CR = 7,928 - 0,282 Al + 4,76 Sn \quad (37)$$

En las gráficas siguientes se muestran los diagramas de contorno, función resultado, efectos principales e interacción de los elementos para la ecuación (37).



**Gráfico 13-3:** a) Grafica de superficie, b) Mallado de CR Vs. Al-Sn.

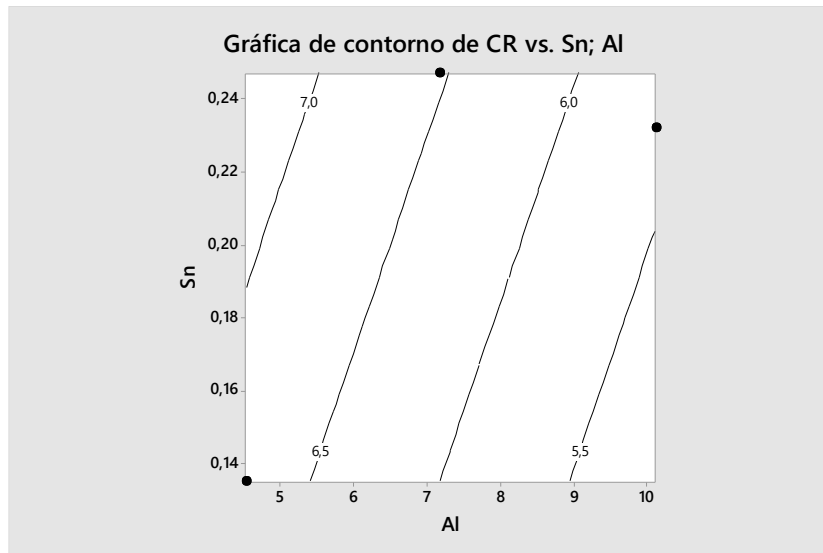
Fuente: Cagua, Carlos; 2019.



**Gráfico 14-3:** a) Grafica de interacciones, b) Grafica de efectos principales para la regresión.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

Los elementos que se encuentran con una marca de agua gris no se muestran en el modelo.



**Gráfico 15-3:** Contorno de superficie 2D (Al-Sn).

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

### 3.10 Optimización.

De igual manera para optimizar los valores de mi función de regresión se realizará bajo dos métodos por medio de Minitab® y Matlab®. Para optimizar en Matlab se utiliza un código de algoritmo genético, por otro lado, en Minitab se analiza bajo la misma RSM.

**Tabla 18-3:** Parámetros e iteraciones para la optimización por RSM.

Parámetros						
Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
CR	Mínimo		13,5	14,5	1	1
Soluciones						
Solución	Al	Sn	CR Ajuste	Deseabilidad compuesta		
1	10,1100	0,135000	5,17315	0,949628		
2	10,1100	0,136608	5,18081	0,948755		
3	10,0320	0,135509	5,19760	0,946840		
4	9,8215	0,135286	5,25594	0,940187		
5	7,323	0,191	6,02298	1		

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 19-3:** Predicción de respuesta múltiple.

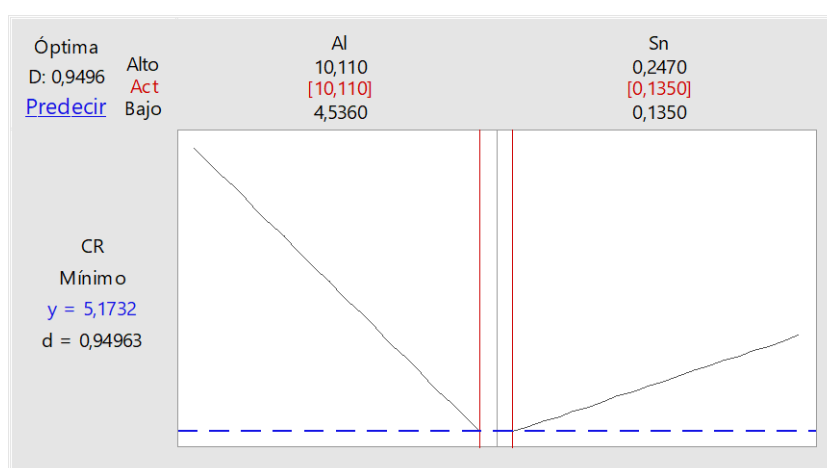
Variable	Valor de configuración
Al	10,11
Sn	0,135

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.

**Tabla 20-3:** Parámetros optimizados

Respuesta	Ajuste	EE de ajuste	IC de 95%	IP de 95%
CR	5,17	1,17	(2,30; 8,04)	(1,62; 8,73)

Realizado por: Carlos Cagua, 2019.



**Gráfico 16-3:** Correlación de variables para un valor óptimo.

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

Con el fin de predecir los valores de velocidad de corrosión se implanto el modelo a un algoritmo a travez de MATLAB®.

Fusión objetivo:  $CR = 7.3837 - 0.2822 * x + 4.7592 * y$ ; Numero de variables: 2 variables x e y; Rango de búsqueda o límites de la función: [0.1 13.5]; Población: 200 para mejores resultados; Número de genes:100; Mutación: 0.2; Cruce:0.8.

```
function[x,f]=contgaf(func,nv,range,pop,gens,mu,matenum)
pops=[];fitv=[];nc=pop;
chrom=rand(nc,nv);%generacion de cromosomas con distribucion uniforme
a=range(1); b=range(2);
pops=(b-a)*chrom+a;
for MainIter=1:gens %calculo de fitness values
    for i=1:nc
        fitv(i)=feval(func,pops(i,:));
    end
    [sfit,indexf]=sort(fitv);
```

```

nb=round(matenum*nc);
%seleccionar el mejor matnum
if nb/2~=round(nb/2)
    nb=round(matenum*nc)+1;
end
fitbest=sfit(1:nb);
prob=@(n)(nb-n+1)/sum(1:nb);
rankv=prob([1:nb]);
for i=1:nb
    cumprob(i)=sum(rankv(1:i));
end
%cruce de parejas de poblacion
mp=round(nb/2);
randpm=rand(1,mp); randpd=rand(1,mp);
mm=[];
for j=1:mp
    if randpm(j)<cumprob(1)
        mm=[mm,1];
    else
        for i=1:nb-1
            if (randpm(j)>cumprob(i))&&(randpm(j)<cumprob(i+1))
                mm=[mm i+1];
            end
        end
    end
end
md=[];
md=setdiff([1:nb],mm);
xp=ceil(rand*nv);
addpops=[];
%cruce de hijos
for i=1:mp
    pd=pops(indexf(md(i),:));
    pm=pops(indexf(mm(i),:));
    beta=rand;
    popm(xp)=pm(xp)-beta*(pm(xp)-pd(xp));
    popd(xp)=pd(xp)+beta*(pm(xp)-pd(xp));
    if xp==nv
        ch1=[pm(1:nv-1),pd(nv)];
        ch2=[pd(1:nv-1),pm(nv)];
    else
        ch1=[pd(1:xp),pm(xp+1:nv)];
        ch2=[pm(1:xp),pd(xp+1:nv)];
    end
    ch1(xp)=popm(xp);
    ch2(xp)=popd(xp);
    addpops=[addpops;ch1;ch2];
end
%nueva poblacion
npops=[]; npops=[pops(indexf(1:nc-nb,:),:);addpops];
Nmut=ceil(mu*nv*(nc-1));
%localizacion de la mutacion
for k=1:Nmut
    mui=ceil(rand*nc); muj=ceil(rand*nv);
    if mui~=indexf(1)

```

```

        npops(mui,muj)=(b-a)*rand+a;
    end
end
pops=newpops;
end
f=sfit(1); x=pops(indexf(1),:);
figure(1)%plot del mejor valor de fitness
plotfitness=plot(fitbest,'ro');
set(plotfitness,'MarkerSize',10);
xlabel('generacion','FontSize',16)
ylabel('fitbest','FontSize',16)

```

De acuerdo a estos parámetros el modelo de optimización nos muestra una predicción de composición ideal para una menor tasa de corrosión donde:

$x= 13.4927$ ;  $y=0.1029$ ;  $z=4.0656$



## CONCLUSIONES Y LINEAS DE INVESTIGACION FUTURAS

La aleación óptima para resistir la corrosión es aquella que contiene un: Al=10,11%, Sn= 0.135% para un CR= 5,17 mpy. Y para una predicción máxima de Al=13,4927%, Sn= 0.1029% para un CR= 4,0656 mpy.

Las aleaciones bronce aluminio que se fabricaron en el presente proyecto evidencian metalográficamente una estabilidad microestructural para concentraciones en masa del 4% y 7% de aluminio presentándose como aleaciones (Cu-Al) de estructura monofásica alfa ( $\alpha$ ), por otro lado, la aleación con mayor concentración de aluminio tiende a generar una microestructura martensítica beta ( $\beta$ ).

Las propiedades de dureza en estos bronce son de proporción lineal a la dureza es decir presentan una linealidad en su comportamiento ante la indentación, claro hay que recalcar que estas fundiciones al ser únicamente cobre aluminio no presentan durezas altas, debido a que su tamaño de grano en especial las aleaciones con 4,5 -7,1% son muy grande, y necesariamente para subir su resistencia a la indentación requiere de un elemento aleante extra que refine su grano como lo es el hierro que es escaso en estas aleaciones.

En las aleaciones que presenta únicamente una fase alfa ( $\alpha$ ), no sufren de aleado cuando la formación del compuesto  $CuCl_2$  se ha formado debido a que esta capa impide el transporte de iones entre los electrodos a comparación del CuCl.

El oxígeno presente en el electrolito es esencial para que se produzca la transformación del  $CuCl_2$  en capas protectoras de  $Cu_2O$ , se evidencia la presencia de cuprita al momento que la densidad de corriente desciende debido a la disminución en la conductividad del electrodo de trabajo por la presencia de estos dos compuestos.

Cuando se ha iniciado la estabilidad del CuCl, el desplazamiento de los iones  $Cu^+$  es similar para las tres aleaciones, el CuCl es un producto de corrosión insoluble con un color blanco muy característico este compuesto, inicialmente forma una capa protectora delgada debido a que aún se permite una difusión de iones lo que causaría corrosión localizada a medida que avanza el ataque corrosivo.

Para las aleaciones con matriz microestructural alfa de 4,5% de aluminio, el ataque corrosivo es mayor debido a la poca cantidad de aluminio presente, no obstante, este se daña reduce a media aumenta el porcentaje de aluminio como se puede apreciar en las morfologías SEM, para un porcentaje de 7,1% el impacto es leve y para un porcentaje de 10,1 se reduce a cero.

Morfologías SEM: Se demuestra que la incidencia de la corrosión no es uniforme, por el contrario, se producen ataques corrosivos localizados (Pitting) y con mayor profundidad, a medida que transita el tiempo para aquellas con contenido de aluminio bajo, demostrando así que los bronce con mayor porcentaje de aluminio son de alta eficacia en ambientes marinos con pH básicos.

El procedimiento básico de optimización plateado predice claramente una linealidad entre los elementos aleantes y la tasa de corrosión, además de que confirma los ensayos que a  $<\%Al$ , mayor resistencia a corrosión, este modelo se ajusta a cualquier tipo de variable lineal o no lineal y a futuras investigaciones podría adaptarse con simplicidad a una optimización en la cual haya más elementos con una alta significancia como un modelo predictor. Además de que facilita al fabricante proyectándole una noción de los porcentajes adecuados de cada elemento para tener un resultado efectivo en propiedades anticorrosivas y así evitar gastos en ensayos de laboratorio.

## RECOMENDACIONES

Debido a la dificultad que presentan estas aleaciones con altas pérdidas por los distintos niveles de fusión son difíciles de obtener, para ello es necesario ajustar la aleación para los rangos deseados, llevando así a un incremento en el gasto de producción.

En la fabricación de estas aleaciones es necesario usar desoxidantes debido a la formación de óxidos que pueden afectar no sólo a las propiedades anticorrosivas sino también a las propiedades mecánicas por lo cual se sugiere utilizar boro o bórax, para evitar óxidos como la alúmina.

Según los voltajes aplicados los productos de corrosión denotados y detectados por la espectroscopia EDS, existen 4 incluido la malaquita, pero no se descarta la presencia del compuesto atacamita ( $Cu_2Cl(OH)_3$ ), debido a que en la espectroscopia es imposible detectar los grupos OH, siendo el caso de existir su concentración no debe ser apreciable debido a que los átomos de oxígeno detectados no son un número apreciable, sin embargo, debería aplicarse un XRD para descartarlos completamente.

Para futuras investigaciones podría adentrarse en el campo de los tratamientos térmico, con su influencia en la microestructura y su comportamiento a la corrosión en electrodos de disco rotatorios con el fin de sustituirlos en piezas de elementos móviles o para medios agitados.

## BIBLIOGRAFÍA

**Ahmad, Z.** *Principles of Corrosion Engineering And Corrosion Control*. Boston : El Sevier, 2006. p. 673. ISBN-13: 978-0-7506-5924-6.

**Almeida, M. B., et al.** *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*. 2008,5(76), Talanta, pp. 965-977.

**Askeland, Donald R.** *Ciencia e Ingenieria de los materiales*. Mexico : Thomson, International editors, 1998, pp. 380-384.

**ASTM E10-18.** *Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials.*, 2012, pp. 2-3.

**ASTM E92** *Standard Test Method for Macroindentation Hardness of Materials*. 2010, pp. 2-3.

**Avner, Sydney H. 1977.** *Introducción a la metalurgia física*. Mexico : Mc Graw Hill, 1977,pp.470-473.

**Callister, W. D. Jr.** *Ciencia e Ingenieria de los Materiales*. Séptima. Mexico : Reverte, S.A., 2010. p. 407. Vol. 1. ISBN 978-0-470-41997-7.

**Cecil, E. H.** *Microscopía Electrónica*. Barcelona : Editorial Urmo, 1970, p.40

**Cengel, Y. A. and Boles, M. A.** *Termodinámica*. Séptima. D. F. : McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A., 2012. p. 1041. ISBN 978-607-15-0743-3.

**Cornwell, F. J; et al.** "Pitting Corrosion in Copper Tubes in Cold Water Service". *British Corrosion Journal* [en línea], 2013, 8(5), pp. 202-209, [Consulta: 25 marzo del 2019]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/000705973798321973>.

**Chang, R. and College, W.** *Química*. Séptima. D.F : McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A., 2002. p. 1004. ISBN 970-10-3894-0.

**Cruz, I. E.** *Evaluacion del recubrimiento metalico Zn-Al mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquimica y Difraccion de Rayos X*. [en línea](Tesis de licenciatura), Poza Rica de Hidalgo,2002,[Consulta: 2 septiembre 2019], Disponible en: [doi:10.5006/1.3585261](https://doi.org/10.5006/1.3585261).

**El Mouaden, Kh; et al.** "Chitosan polymer as a green corrosion inhibitor for copper in sulfide-containing synthetic seawater". *International Journal of Biological Macromolecules*[en línea], 2018, 07(29), pp.1311-1323, [Consulta: 10 marzo del 2019]. ISSN 0141-8130. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181301831448X>.

**El-Sayaed, M; et al.** “Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole”. *Journal of Colloid and Interface Science* [en línea], 2007, 309, pp. 470-477, [Consulta: 20 febrero del 2019]. ISSN 0021-9797. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707000227>.

**Escudero, M. E.** *Introducción a las Técnicas de Análisis por Chispa-OES y XRF*. Madrid : Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. 2016. Seminario PARALAB-CENIN (CSIC). p. 36.

**Fateh, A., Aliofkhaezai, et al.** “Review of Corrosive Environments for Copper and its Corrosion Inhibitors”, *Arabian Journal of Chemistry* [en línea], 2017, pp. 1-194 , [Consulta: 20 febrero del 2019]. ISSN 1878-5352. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535217301090>.

**Fontana, M. G.** *Corrosion Engineering*. 3ª ed .D.F-México : McGraw Hill Book Company, 1986, p 160.

**Genrengi\*, H; et al.** “Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and polarization studies to evaluate the inhibition effect of benzotriazole on copper-manganese-aluminium alloy in artificial seawater”. *Materials and Corrosion* [en línea], 2013, 64, p. 63, [Consulta: 25 marzo del 2019]. Disponible en: [10.1002/maco.201206565](https://doi.org/10.1002/maco.201206565).

**G. Kear, B.D; et al.** “Anodic Characteristics of Copper, Wrought CuNi10, and CuAl10Ni5Fe4 in Seawater: Part 2—Polarizations Below 500 mV at Rotating Disc Electrodes”. *Corrosion* [en línea], 2009, 65(2), pp. 96-104, [Consulta: 19 marzo del 2019]. Disponible en: <https://doi.org/10.5006/1.3319124>.

**Genescá, J. and Ávila, J.** *Más Allá de la Herrumbre*. D.F-México: Fondo de Cultura Económica, 1996.

**Genescá, J.** *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. D.F- Mexico : UNAM, 2002.

**Herenguel, Jean.** *Metalurgia Especial*. Editorial Urmo, 1971. pp. 100-102. ISBN 9788431400941.

**Huttunen, E; et al.** “Tribocorrosion behaviour of aluminium bronze in 3.5 wt.% NaCl solution”. *Corrosion Science* [en línea], 2018, 144 , p. 207-223, [Consulta: 7 mayo del 2019]. ISSN 0010-938X. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X18310916>.

**Ipohorski, M. and Bozzano, P. B.** “Microscopía Electrónica de Barrido en la Caracterización de Materiales”. *Ciencia e Investigación* , 2013, 63(3) , p. 11, [Consulta: 8 mayo del 2019].

**Kadhum, Abdul Amir H.** “Corrosion of Nickel-Aluminum - Bronze Alloy in Aerated 0.1 M Sodium Chloride Solutions under Hydrodynamic Condition”. *International Journal of Electrochemical Science* [en línea], 2013, (Malasia)8(4), , p. 11. [Consulta: 10 junio del 2019]. ISSN 1452-3981. Disponible en: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84876086613&origin=inward&txGid=1a25f5850a3758e074df75fc20d8aa7d>.

**King, Frank.** *El aluminio y sus aleaciones*. Mexico : Limusa, 1992. ISBN 9681843746.

**Klement J. F., Maersch R. E.** “Use of Alloy Additions to Prevent intergranular Stress Corrosion Cracking In Aluminum Bronze”, *Corrosion* [en línea], 1960, 16(10), pp. 519t-522t, [Consulta: 15 junio del 2019]. Disponible en: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-16.10.127>.

**Montecinos\*, S. and Simison, S. N.** “Influence of the microestructure on corrosion behaviour of a shape memory Cu-Al-Be alloy in marine environment”. *Applied Surface Science* [en línea].2011, 257, pp. 2737-2744, [Consulta: 19 junio del 2019]. ISSN 0169-4332. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210014200>.

**Macdonald, D. D; et al.** “Determination of the polarization resistance of rebar in reinforced concrete”, *Corrosion* [en línea],1991,47(5), pp. 330-335. [Consulta: 19 junio del 2019]. Disponible en: <https://doi.org/10.5006/1.3585261>.

**Macken, P. A. and Smith, A.A.** *The Aluminum Bronzes - Properties and Production Processes*. London,CDA Publication : 1966, Cooper Development Assoc, pp. 1-263.

**Mansfeld, F., et al.** “Comparison of electrochemical impedance and noise data in the frequency domain”. *Electrochimica Acta* [en línea], 1998,43(3-4), pp. 435-438, [Consulta: 25 junio del 2019]. ISSN 0013-4686. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00060-1).

**Mansfeld, F and Litte, B.J.** “The Corrosion Behavior of Stainless Steels and Copper Alloys Exposed to Natural Seawater”. *Corrosion Science* [en línea],1994,36(12), pp. 2063-2095, [Consulta: 28 junio del 2019]. ISSN 0010-938X. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X94900086>.

**Montgomery, D. C. and Runger, G. C.** *Applied Statidtics and Probability for Engineers.:* Limusa Wiley, 2018.

**Montgomery, D. C.** *Diseño y Análisis de Experimentos*. Segunda. D.F : Limusa, 2004. ISBN 968-18-6156-6.

**Morral, F. R. and Jimeo, E y Molera, P.** *Metalurgia general*. Barcelona : Reverté, S.A, 1985. ISBN 978-970-17-0257-4.

**McCaferty, E.** *Introduction to Corrosion Science*. New York : Springer, 2010. p. 583. ISBN 978-1-4419-0454-6.

**Paredes, S.** Universidad Politécnica de Cartagena. *Departamento de Matemática Aplicada y Estadística*. [en línea], 2019,10(20). [Consulta: 28 junio del 2019]. Disponible en: <http://www.dmae.upct.es/~paredes/oco.htm>.

**Park, K. S. and Kim, Sunjung.** “Corrosion and Corrosion Fatigue Characteristics of Cast NAB Coated with NAB by HVOF Thermal Spray”. *Journal of The Electrochemical Society* [en línea], 2011,158(10), pp. C335-C340, [Consulta: 03 julio del 2019]. ISSN 0010-938X. Disponible en: <http://jes.ecsdl.org/content/158/10/C335.full.pdf+html>.

**Popov, B. N. 2015.** *Corrosion Engineering Principles and Solved Problem*. Oxford : Elsevier, 2015. p. 813. ISBN: 978-0-444-62722-3.

**Rodney, L. L.** “The range of validity of de linear polarization method for measurement of corrosion rates”. *Corrosion* [en línea], 1973,29(7), pp. 272-275, [Consulta: 03 julio del 2019]. Disponible en: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-29.7.272>.

**Ruiz, Alberto Rey.** Estudio de la corrosión electroquímica en los bronce de aluminio con níquel (NAB)(Tesis).(maestría)Univerisad de Cantabria, Madrid, España. 2014, pp. 5-30, [Consulta: 03 julio del 2019]. Disponible en : <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/4489>.

**Sullivan, J. D. and Wong, L. F.** “Wear of Aluminium Bronze on Steel under Conditions of Boundary Lubrication”. *Tribology International* [en línea],1985, 18(5), pp. 275-281, [Consulta: 08 julio del 2019]. ISSN 0301-679X. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(85\)90106-9](https://doi.org/10.1016/0301-679X(85)90106-9).

**Schofield, M. J.** *Corrosión* [en línea].2<sup>da</sup> ed, Butterworth-Heinemann: Plant Engineer's Reference Book, 2002, p. 33, [Consulta: 10 julio del 2019]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-075064452-5/50088-2>.

**Shackelford, James F.** *Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros*. Madrid : Pearson Educacion, S.A, 1998, pp. 673-680.

**Shalaby, M. N. and Osman, M. M.** “Protection of Copper Surface Against Corrosion by Cationic Surfactant in Seawater”, *Journal of Dispersion Science and Technology* [en línea], 2009,30(5), pp. 677-683, [Consulta: 15 julio del 2019]. Disponible en: [10.1080/01932690802598986](https://doi.org/10.1080/01932690802598986).

**Stansbury, E. E. and Buchanan, R. A.** *Fundaments of Electrochemical Corrosion*. Tennessee : ASM International, 2000. p. 500. ISBN: 0-87170-676-8.

**Steven, T. K.** *Numerica Analysis Using MATLAB and Excel*. 3<sup>ra</sup> ed: Orchard Publications, 2007. p. 627. SBN-13: 978-1-934404-04-1.

**Tromans, D. and Sun, R. H.** “Intergranular/transgranular fatigue of copper: Influence of environment on crack path and propagation rates”, *Materials Science and Engineering* [en línea], 1996, 129(1-2), pp. 56-65, [Consulta: 15 julio del 2019], ISSN 0921-5093, Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10422-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10422-6).

**Tuthill, Arthur H.** *Materials Performance Focus on Seawater Corrosion* [en línea]. NACE international, 1987.[Consulta: 19 julio del 2019]. Disponible en: [https://www.copper.org/publications/pub\\_list/pdf/A7032-seawater-corrosion.pdf](https://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/A7032-seawater-corrosion.pdf).

**Vega, C., et al.** “Mejoramiento De La Aleación De Bronce Al Aluminio, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* [en línea], 2009, pp. 1311-1312. [Consulta: 25 julio del 2019]. Disponible en: <http://www.rlmm.org/archives.php?f=/archivos/S01/N3/RLMMArt-09S01N3-p1311.pdf>.

**Volkan, C. and Al-Numan, Bayan.** *Corrosion Chemistry*. 10. New Jersey : Jhon Wiley, 2011. p. 192. ISBN 978-0-470-94307-6 .

**Volkan, C.** *Corrosion Engineering*. New Jersey : Scrivener Publishing LLC, 2014. p. 456. ISBN 978-1-118-72089-9.

*Corrosion Engineering and Cathodic Protection Handbook*. John Wiley. Hoboken : Scrivener Publishing LLC, 2017. ISBN 978-1-119-28375-1.



## ANEXOS

### Anexo A: Análisis de composición química de muestras M-1, M-2, M-3.

#### Bruker Analysis Report



Sample:

Analysis Time: 06.06.2019 15:15:34

Method: Cu170

	Zn [%]	Pb [%]	Sn [%]	Mn [%]	Fe [%]
∅	<0,0100	0,094	0,135	<0,0030	0,082
	Ni [%]	Al [%]	As [%]	Cu [%]	
∅	<0,0100	4,536	0,0089	95,14	

#### Bruker Analysis Report



Sample:

Analysis Time: 25.02.2019 09:11:03

Method: Cu170

	Zn [%]	Pb [%]	Sn [%]	Mn [%]	Fe [%]
∅	0,072	0,102	0,247	<0,0030	0,099
	Ni [%]	Al [%]	As [%]	Cu [%]	
∅	<0,0100	7,170	0,015	92,30	

#### Bruker Analysis Report



Sample:

Analysis Time: 22.03.2019 14:24:18

Method: Cu170

	Zn [%]	Pb [%]	Sn [%]	Mn [%]	Fe [%]
∅	0,648	0,119	0,232	<0,0030	0,075
	Ni [%]	Al [%]	As [%]	Cu [%]	
∅	<0,0100	10,11	0,026	88,79	

Fuente: Laboratorio de metalurgia-ESPOCH-Ecuador.

**Anexo B:** Datos obtenidos del ensayo de dureza Brinell.

Estado de la muestra	Aleación 1:		Aleación 2:		Aleación 3:	
	Al	4,536	Al	7,170	Al	10,110
Sn	0,132	Sn	0,247	Sn	0,232	
Cu	Restante	Cu	Restante	Cu	Restante	
	(HBW5/62,5)	PROMEDIO	(HBW5/62,5)	PROMEDIO	(HBW5/62,5)	PROMEDIO
	37,1666	35	36,0123	43	84,2102	88
(As-Cast)	31,8833		50,7378		93,7292	
	34,5532		42,0553		86,4504	

**Fuente:** Carlos Cargua, 2019.

**Anexo C:** Programación en RStudio® para una regresión múltiple.

```
attach(RMM)
pairs(,1,2,3,4,5,6)
options(scipen = 999)
cor(CR,A1)
cov(CR,A1)
cor.test(CR,A1)
cor.test(CR,Sn)
cor.test(CR,Pb)
cor.test(CR,Fe)
cor.test(CR,Zn)
modelo<-lm(CR~A1+Sn+Pb+Fe+Zn)
summary(modelo)
plot(modelo)
residuos<-residuals(modelo)
hist(residuos)
plot(residuos)
plot(RMM)
```

**Fuente:** Cagua, Carlos; 2019.

**Anexo D:** Covarianza y Correlaciones Pearson de CR Vs. Composición.

```
> cor(CR,A1)
[1] -0.951457
> cov(CR,A1)
[1] -1.174724
> cor.test(CR,A1)

Pearson's product-moment correlation

data: CR and A1
t = -8.1789, df = 7, p-value = 0.00007912
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -0.9900088 -0.7805549
sample estimates:
      cor
-0.951457

> cor.test(CR,Sn)

Pearson's product-moment correlation

data: CR and Sn
t = -1.7295, df = 7, p-value = 0.1273
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -0.8884421 0.1837123
sample estimates:
      cor
-0.5471679

> cor.test(CR,Pb)

Pearson's product-moment correlation

data: CR and Pb
t = -18.827, df = 7, p-value = 0.0000002964
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -0.9980284 -0.9526994
sample estimates:
      cor
-0.9902694
```

Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

**Anexo E Continuación:** Covarianza y Correlaciones Pearson de CR Vs. Composición.

```
> cor.test(CR,Fe)

Pearson's product-moment correlation

data: CR and Fe
t = 1.9374, df = 7, p-value = 0.09389
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -0.1206462  0.9012931
sample estimates:
      cor
0.5908137

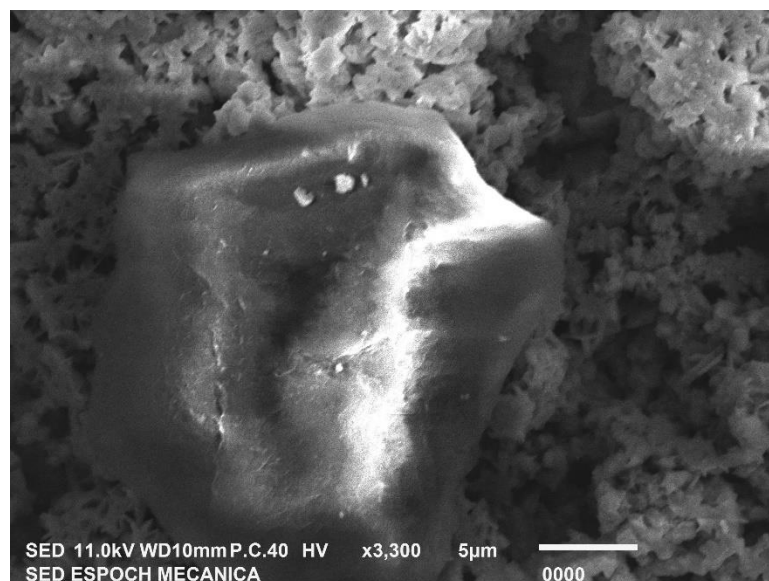
> cor.test(CR,Zn)

Pearson's product-moment correlation

data: CR and Zn
t = -34.062, df = 7, p-value = 0.000000004872
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -0.9993931 -0.9852090
sample estimates:
      cor
-0.9969969
```

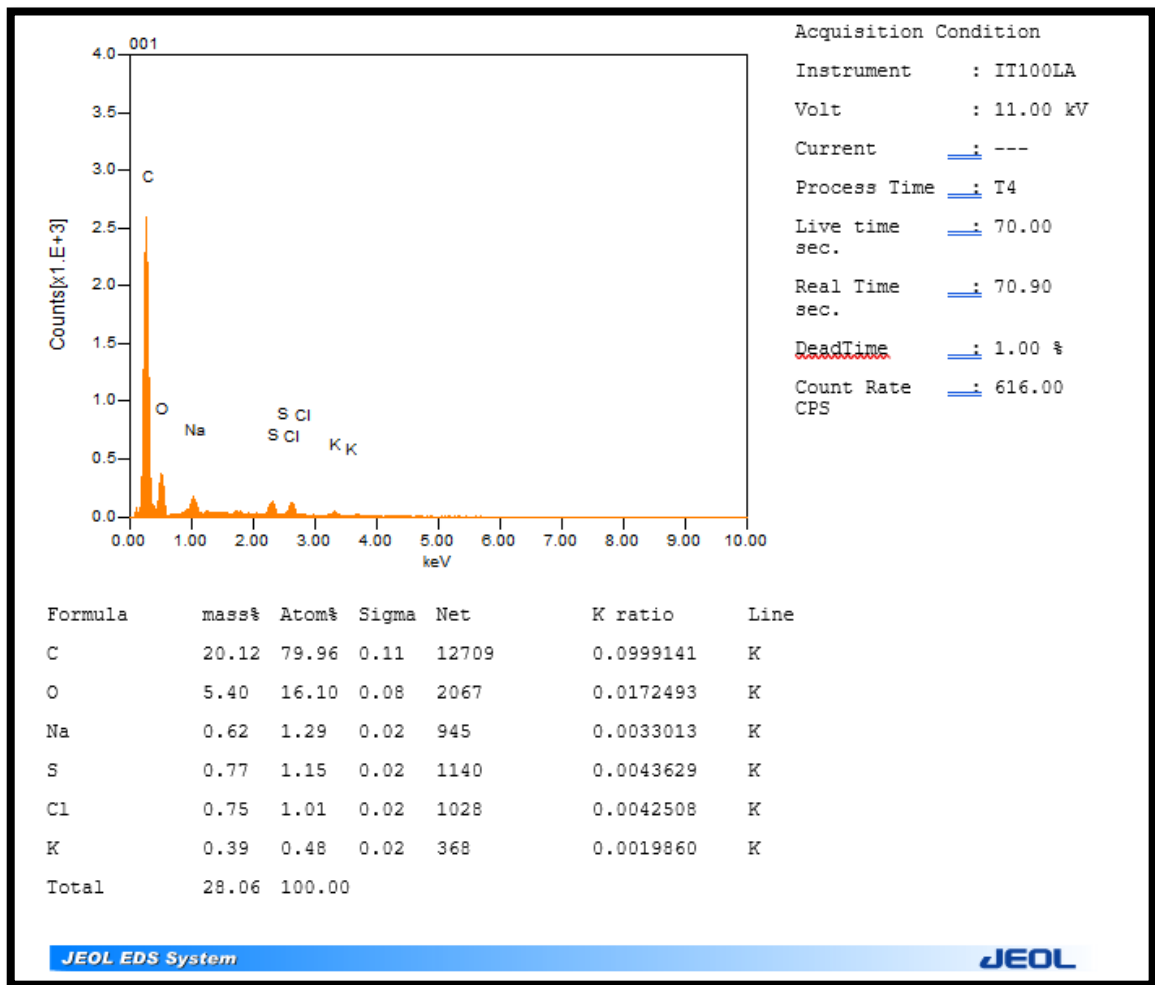
Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

**Anexo F:** Morfología (SEM) de productos de la corrosión de la muestra M-2.3.



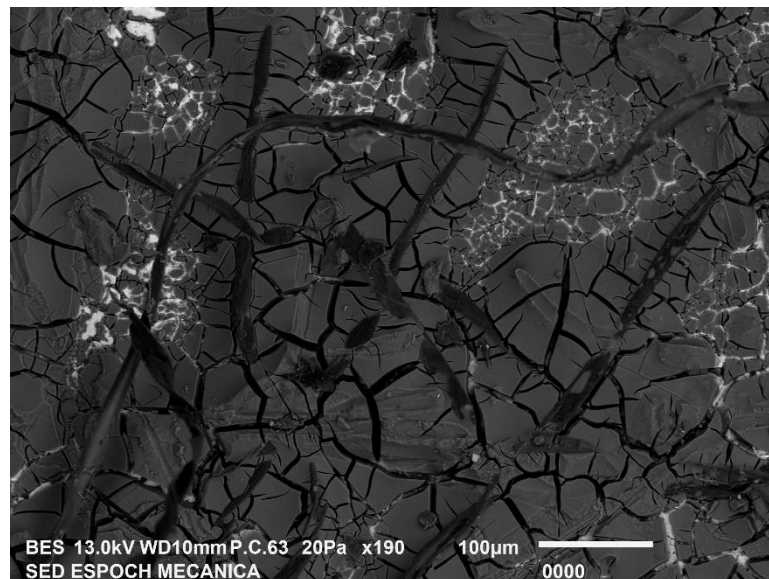
Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

**Anexo G:** Espectro de composición química evidenciando carbonatos para la muestra M-2.3.



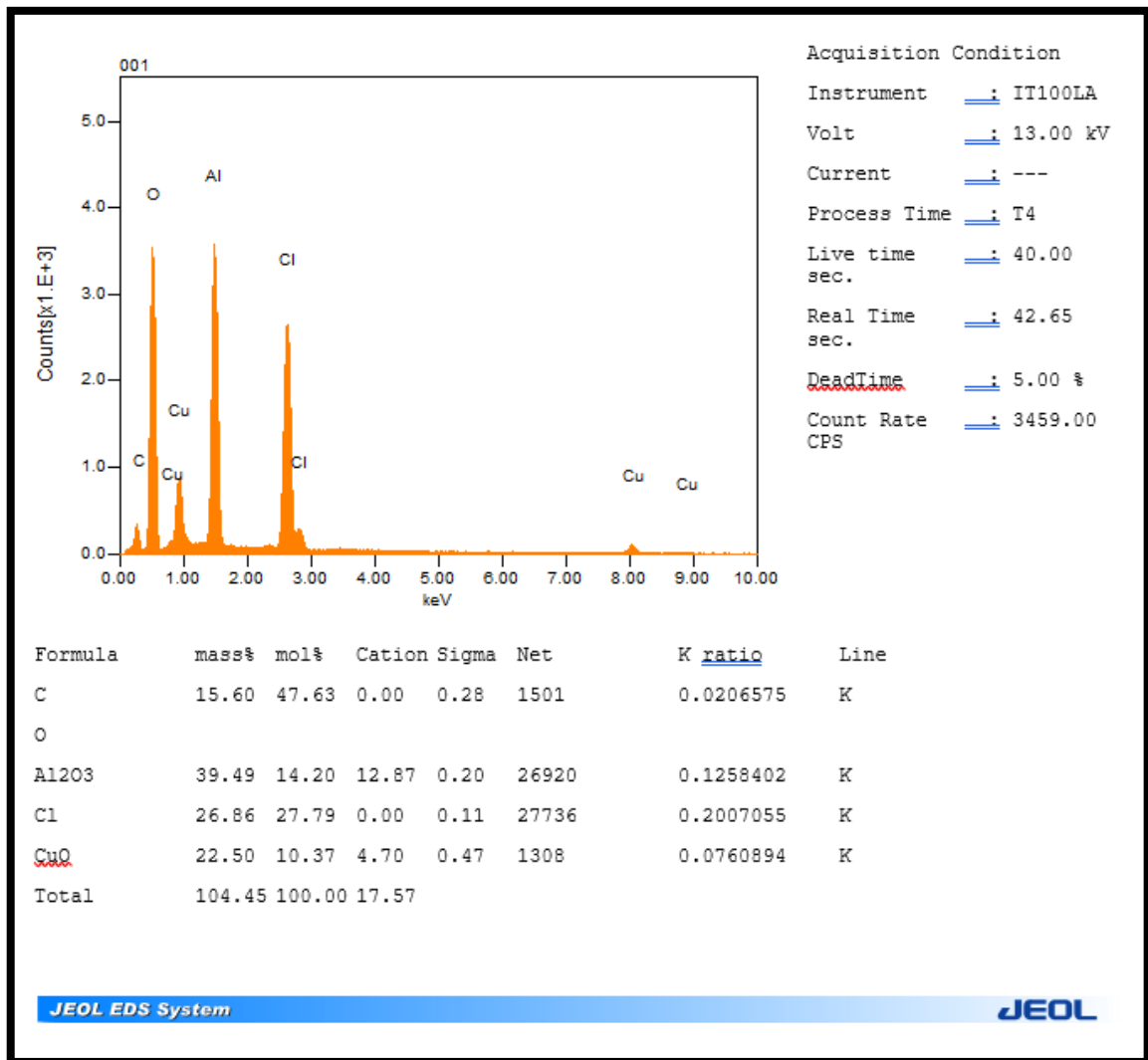
Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

**Anexo H:** Morfología (SEM) de productos de la corrosión de la muestra M-3.2.



Fuente: Cagua, Carlos; 2019.

**Anexo I:** Espectro de composición química, evidencia de aleado del (Al), en la muestra M-3.2.



Fuente: Cagua, Carlos; 2019.