

Conference Paper

Analysis of the Corrosion Resistance of Bronze to Aluminium (ASTM B 824) in a Corrosive Environment Controlled with an Artificial Seawater Solution

Análisis de la Resistencia a la Corrosión de un Bronce al Aluminio (ASTM B 824) en un Ambiente Corrosivo Controlado con una Solución de Agua de Mar Artificial

VII International Congress of
Science, Technology,
Entrepreneurship and
Innovation (SECTEI 2020)

Corresponding Author:
F. M. Tello-Oquendo
fernando.tello@esPOCH.edu.ec

Published: 26 August 2021

Production and Hosting by
Knowledge E

© C. V. Cargua-López
et al. This article is distributed
under the terms of the
Creative Commons
Attribution License, which
permits unrestricted use and
redistribution provided that
the original author and
source are credited.

C. V. Cargua-López¹, D. C. Vásconez-Núñez², and F. M. Tello-Oquendo²

¹Mantenimiento & Construcciones Integrales M&CL. SA, Mariana de Jesús 26-43 y Cordovez, Riobamba, Ecuador

²Grupo de Investigación y Desarrollo en Nanotecnología, Materiales y Manufactura (GIDENM), Facultad de Mecánica, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador

Abstract

This paper presents the analysis of corrosion resistance of bronzes to aluminum in a controlled corrosive environment. Three alloys were studied CuAl4,5; CuAl7,1 and CuAl10,1 (ASTM B824), whose chemical composition was evaluated by spectrometry (OES). To determine its metal phases, chemical attacks were carried out with FeCl₃, HCl in 95% Ethanol and FeCl₃, HCl, CrO₃ in distilled water. The microstructures obtained were characterized by metallography using two microscopes, an optical and a scanning electron (SEM) and the phases obtained were compared. Subsequently, electrochemical corrosion tests were performed on each alloy. The electrolyte used in the tests was artificial seawater (ASTM D1141) with a pH of 10 ± 0.3 . Then, the corrosion products were characterized by EDS and SEM. Once the identification phase was over, the products were removed with a 50% HCl solution. Corrosive attack damage in each microstructural matrix was identified and corrosion rates for each alloy were evaluated. Finally, the corrosion rate data were correlated with the Al and Sn percentages of the alloy. The results show that the higher the increase in aluminum, the lower the corrosion rate, for a maximum limit of Al = 10.11%; Sn = 0.13%; CR = 5,170 mpy; In addition, it was shown that these alloys are effective for marine environments with high salinity. The correlation can be used to estimate the corrosion rate for different pH of the electrolytic medium of any type of ferrous or non-ferrous alloy whose variables are dependent on its chemical composition.

Keywords: corrosion, alloy, metallography, microstructure, spectrometry, electrochemistry.

Resumen

Este artículo presenta el análisis la resistencia a la corrosión de bronzes al aluminio en un ambiente corrosivo controlado. Se estudiaron tres aleaciones CuAl4,5; CuAl7,1 y CuAl10,1 (ASTM B824), cuya composición química fue evaluada por espectrometría (OES). Para determinar sus fases metálicas se realizaron ataques químicos con FeCl₃, HCl en Etanol al 95% y FeCl₃, HCl, CrO₃ en agua destilada. Las microestructuras obtenidas se caracterizaron mediante metalografía empleando dos microscopios, un óptico y un electrónico de barrido (SEM)

 OPEN ACCESS



y se compararon las fases obtenidas. Posteriormente, se realizaron ensayos de corrosión electroquímica a cada aleación. El electrolito utilizado en los ensayos fue agua de mar artificial (ASTM D1141) con un pH 10 ± 0.3 . Sucesivamente, se caracterizaron los productos de la corrosión mediante microscopía SEM. Una vez terminada la fase de identificación, se removieron los productos con una solución al 50% HCl. Los daños del ataque corrosivo en cada matriz microestructural fueron identificados y las tasas de corrosión para cada aleación fueron evaluadas. Finalmente, se correlacionaron los datos de tasas de corrosión con los porcentajes de Al y Sn de la aleación. Los resultados muestran 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, se demostró que estas aleaciones son eficaces para ambientes marinos con alta salinidad. La correlación puede ser utilizada para estimar la tasa de corrosión para diferentes pH del medio electrolítico de cualquier tipo de aleación ferrosa o no ferrosa cuyas variables sean dependientes de su composición química.

Palabras Clave: corrosión, aleación, metalografía, microestructura, espectrometría, electroquímica.

1. Introducción

Durante las últimas décadas, el uso del bronce al aluminio y aleaciones de cobre han ganado gran importancia en la industria a nivel mundial, debido a su excelente combinación de propiedades mecánicas y físicas. Los bronce al aluminio son aleaciones en base cobre, siendo el aluminio el principal elemento de aleación y el níquel, hierro, manganeso y silicio los constituyentes menores [1]. El cobre y sus aleaciones son asociadas con el mar por su excelente resistencia a la corrosión y capacidad de soportar incrustaciones marinas. Por esta razón han sido ocupadas en aplicaciones como la fabricación de válvulas, accesorios, hélices de barcos, bombas y para la producción de algunos componentes como hilos y tuercas [2]. Además, las aleaciones de cobre son utilizadas para la fabricación de tuberías de condensadores, tuberías de servicio y otros componentes de sistemas de enfriamiento de agua de mar [3].

Kadhun *et al.* [4] estudiaron la corrosión de la aleación de níquel-aluminio- bronce en soluciones de cloruro de sodio, aireadas a 0,1 M en condiciones hidrodinámicas. Los autores 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. Se concluyó que a medida que aumenta el flujo de corriente, la velocidad de corrosión aumenta debido a que en la solución salina se presenta cloruro de cobre que afecta significativamente al material, por su bajo grado de solubilidad. La resistencia a la corrosión en un ambiente de agua de mar, se basa en la evolución de una pequeña capa de óxido que crece en la superficie del material de trabajo. En las aleaciones por debajo del 8% wt de aluminio, la capa óxido se presenta únicamente



como Cu_2O , mientras que, para las aleaciones que contienen de un 9% wt de aluminio, la película de óxido es Al_2O_3 . Además, se evidenció una forma de corrosión localizada que está relacionada con la microestructura y un dealeado preferencial en las fases ricas en aluminio.

Con el fin de prevenir el daño por corrosión generado por el ambiente marino en los bronce al aluminio, existen algunas medidas como la utilización de reactivos químicos y sustancias tensioactivas. Los inhibidores o sustancias tensioactivas son uno de los métodos más populares en las investigaciones para proteger a los materiales de la corrosión. En la literatura existen investigaciones centradas en el desarrollo de inhibidores de la corrosión para los bronce al aluminio como el pyrazole y benzotriazole, como inhibidores de los iones de Cl [5, 6]. En tal sentido, pocos trabajos discuten una nueva alternativa para evitar la corrosión general y la corrosión localizada en los bronce al aluminio por medio de la optimización y mejora del material.

Ecuador es un país con una creciente industria. En el informe HOAR se estima que el costo originado por la corrosión es de USD \$1.188 millones al año que representa el 3% del PIB. El 21% de estos costos están ligados al sector industrial marino y el 3% al sector alimenticio (marisqueras y pesqueras) [7]. Los equipos y maquinarias utilizadas en estos sectores industriales, son fabricados con los bronce al aluminio en concentraciones de 4–12%. Por lo tanto, existe la necesidad de profundizar en el comportamiento, análisis y formas de corrosión del material en ambientes marinos. Los resultados presentados en este documento, podrán ser utilizados como una alternativa para la fabricación de nuevos bronce, con mejores propiedades anticorrosivas, en comparación a los existentes en el mercado nacional.

El objetivo de esta investigación es ampliar la información disponible sobre la resistencia a la corrosión de los bronce al aluminio y las formas de evitar la corrosión en el material. Para ello, se estudiaron tres aleaciones de diferente composición química. Se midió la composición química de cada aleación y se realizó la relación entre concentración de aluminio, microestructura y velocidad de corrosión de los bronce en una solución de agua de mar artificial. Finalmente, el estudio prueba la resistencia a la corrosión de diferentes concentraciones de aluminio en el bronce, para proporcionar una alternativa de concentración en los elementos aleantes del material.

2. Materiales y Métodos

Para la presente investigación se fabricaron tres tipos de aleaciones cobre aluminio en formas cilíndricas de 10 cm de altura y 2 cm de diámetro. Primeramente, se cortaron los ejes en 6 piezas pequeñas, de 2 cm de diámetro y 0,5 cm de espesor. Tres muestras fueron utilizadas para obtener su composición química, las cuales fueron etiquetadas como M-1, M-2, M-3. También se utilizaron tres muestras para analizar la microestructura



y la resistencia a la corrosión. Finalmente, se empleó la técnica RSM para relacionar la resistencia a la corrosión con la composición química.

2.1. Fabricación de las aleaciones

Las aleaciones se obtuvieron fundiendo cobre y aluminio de origen reciclado (chatarra), en estado semi puro y libre de impurezas, adquiridos en mercado local (Riobamba). Cada espécimen fue fabricado dentro de un rango de tolerancia que se muestra en la Tabla 1. Las concentraciones de cada elemento aleante fueron verificadas con la norma ASTM B-824 [8].

Table 1

Rangos de composición de las aleaciones utilizadas en el estudio.

Aleación 1 4,5 wt. %Al		Aleación 2 7 wt. %Al		Aleación 3 10 wt. %Al	
Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
Cu	Restante	Cu	Restante	Cu	Restante
Al	4-6	Al	7-9	Al	10-12
Otros	≥2	Otros	≥2	Otros	≥2

2.2. Análisis de la composición química

La composición química de cada material se determinó utilizando la técnica de espectrometría de emisión óptica de chipa (OES), cuyo principio de funcionamiento es generar un espectro por medio de la excitación con arco o chispa eléctrica en un pequeño espacio entre el par electrodo y el paso de corriente. En este espacio se proporciona la energía suficiente para atomizar la muestra y producir iones en estado electrónico excitado. Se utilizó un espectrómetro de emisión óptica de chispa (OES) Q2-ION BRUKER con suministro de argón. Los especímenes probados fueron desbastados mecánicamente con papeles abrasivos de grano grado 50, 80 y 140. Una vez que cada espécimen estuvo libre de porosidades superficiales, uno por uno se colocaron en la apertura de soporte de la chipa para hermetizarlo. Se utilizaron dos mediciones en tres puntos diferentes en un tiempo de 15 min por cada punto, de acuerdo al procedimiento de la norma ASTM E-1251.

2.3. Análisis microestructural

Las muestras se desbastaron con papel abrasivo con tamaño de grano grado 280, 320, 400, 600, 100, 1200, 1500, 2000 y 2500 micras, utilizando un banco de lijas semiautomático. A continuación, las muestras se pulieron mecánicamente con alúmina



Buehler con un tamaño de partícula 1 μm . Cuando todos los ejemplares llegaron a un acabado tipo espejo, se observaron para determinar su composición y morfología. Se emplearon dos microscopios, uno óptico NIKON ECLIPSE E200 con iluminación led para capturar la microestructura y un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-IT100(LA) para capturar las imperfecciones tales como inclusiones y segregaciones. Es importante mencionar que cada muestra fue grabada químicamente usando los compuestos químicos número 35 y 40 de la norma ASTM E-407 detallados en la Tabla 2. En total se registraron y analizaron 18 micrografías.

Table 2

Compuestos para grabar la microestructura de los bronce al aluminio.

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

2.4. Pruebas de corrosión

Se extrajeron muestras de tres en tres para cada aleación descrita previamente. Las muestras se rectificaron a un diámetro final de 1,5 cm y un espesor de 0,3 cm. Se empleó una celda de corrosión de un litro METROHMTM equipada con contraelectrodos de acero inoxidable, un electrodo de referencia Ag/AgCl con KCl a 3M, un porta muestras polimérico y un potenciostato PGSTAT 204 para los ensayos de electroquímica. Las superficies de las muestras se prepararon de acuerdo a la norma ASTM G-1.

Como electrolito se utilizó un sustituto de agua de mar alcalinizado con una solución de NaOH 0,1N, cuyos componentes químicos se muestran en la Tabla

3. Se montó en el soporte de la muestra y se expuso un área de superficie de un centímetro cuadrado a la solución sin agitación, abierta al medio ambiente y a una presión de una atmósfera. Las mediciones de pH y temperatura se registraron antes y después de cada ensayo de corrosión. Los valores oscilaron entre 10,13 y 10,36. Las temperaturas registradas del electrolito en los ensayos de corrosión variaron entre 20 y 22°C.

**Table 3**

Composición del sustituto de agua de mar.

Compuesto	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂	NaF
Concentración g/l	24,53	5,20	4,09	1,16	0,695	0,201	0,101	0,027	0,025	0,003

Todas las pruebas se efectuaron en un área libre de otros equipos y fuentes de interferencia. Además, la computadora que se utilizó para la adquisición de datos se colocó distante a la celda corrosión y se verificó que los cables de la celda no cruzaron ningún otro cable eléctrico con el fin de minimizar el ruido y la interferencia. Las mediciones de voltamperometría de barrido lineal fueron ejecutadas en el software NOVA 2.1.1 para determinar las velocidades de corrosión a través de los gráficos de Tafel durante 2,5 hr.

Cabe destacar que, la velocidad de escaneo seleccionada para las pruebas de corrosión fue de 0,6 V/H, y los potenciales de exploración anódico y catódico estuvieron entre ± 600 mV vs OCP. Se realizaron tres pruebas de polarización potencio-dinámica para cada aleación. Una vez culminados los ensayos, los especímenes circulares se retiraron del portamuestras y se colocaron en el soporte de la muestra SEM para realizar el análisis de micro química EDS. La Tabla 4 enumera los parámetros de corrosión aplicados en cada ensayo.

Table 4

Parámetros de voltamperometría de barrido lineal.

Parámetros	Valor
Tiempo para determinar OCP (s)	1800
Voltaje inicial (VOCP)	-0,6
Voltaje final (VOCP)	0,6
Ratio de escaneo (V/s)	1,6667e-4
Paso (V)	0,001
Duración de la prueba	7203,2

2.5. Técnica superficie de respuesta (RSM)

El diseño RSM y la técnica ANOVA se utilizaron en este experimento para analizar estadísticamente los efectos en el análisis de la velocidad de corrosión, a causa de la modificación de sus elementos aleantes. Para el RSM, un rango de factores de valor estrecho es significativo para obtener el valor de respuesta óptimo.

Por lo tanto, a través de los experimentos preliminares de corrosión, se eligió una ventana de valores de composición química más estrecha, como se enumera en la Tabla 5. En base a los valores medidos de velocidad de corrosión causados por las



distintas concentraciones, el ANOVA se realizó para predecir el conjunto más óptimo de concentración y velocidad de corrosión.

Table 5

Matriz de diseño experimental y velocidades de corrosión mediadas de muestras de bronce al aluminio para el análisis de la corrosión.

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

3. Resultados y Discusión

3.1. Análisis de la concentración química

El análisis químico se realizó en tres puntos diferentes de cada aleación. En las muestras se encontraron elementos como zinc y plomo. Una suposición de la presencia de estos elementos químicos fue que, al ser un material semi puro, éste se encontraba contaminado con residuos de estos materiales. La presencia del plomo infirió que el material contaminado fue el aluminio. El plomo y el zinc aportan propiedades lubricantes y anticorrosivas, pero no tuvieron mayor impacto en la investigación debido a su baja concentración en peso. Las medidas químicas preliminares se muestran en la Tabla 6. Además, para un mejor registro cada aleación fue nombrada como M-1, M- 2, M-3, y se muestran en la Tabla 7.

Table 6

Composición química promedio (wt. %) de las aleaciones.

Cu	Al	Sn	Pb	Fe	Zn
Resto	4,536	0,135	0,094	0,082	-
Resto	7,170	0,247	0,102	0,099	0,072
Resto	10,110	0,232	0,119	0,075	0,648



Es importante acotar que la presencia de estaño en todas las aleaciones fue valor considerable. El estaño es un material noble al igual que el aluminio, la unión de estos incrementa considerablemente la resistencia a la corrosión. Para un 0,2–0,3 wt% de aporte en estaño, aumentara la resistencia al agrietamiento por corrosión [9].

Table 7

Composición química promedio (wt. %) final.

Aleación No.	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

3.2. Cambios microestructurales

La modificación en los elementos aleantes causaron varios cambios microestructurales. Primero la Figura 1a muestra la microestructura de una aleación con un contenido de 4,5 wt% aluminio. También fue posible observar la presencia de inclusiones de óxido o de la piel que se expande a través del límite de grano; además, se observaron inclusiones de punto duro a consecuencia del moldeo. En la Figura 1b se observa una fase alfa primaria (α) común para bronce al aluminio con concentraciones menor al 8 wt% aluminio.

De forma semejante, en las Figuras 1c y 1d, se observaron un número de fases similares al igual que en las aleaciones 4,5 wt% Aluminio, puesto que su concentración 7,1wt% no excede la capacidad suficiente para producir un cambio de fase. La Figura 1d muestra un tamaño de grano muy grande debido al enfriamiento muy lento. Del mismo modo, se encontraron fases intermedias de tipo kappa. Finalmente, de la Figura 1e a la Figura 1f muestran unas microestructuras bifásicas, una fase primaria α y una fase martensítica β similar a las citadas por el referencia [10].

La microscopía electrónica análogamente confirmo la presencia de las fases observadas con la microscopía óptica convencional, de igual forma fue posible observar imperfecciones de fusión y solidificación. En la Figura 2a se observó partículas globulares de precipitados kappa. La Figura 2b se observa segregación de cobre en forma de bandas. Las Figuras 2c y 2d muestran defectos metalúrgicos como porosidades y fisuras a causa de las contracciones en el moldeo. Finalmente, de la Figuras 2e a la 2f muestran de mejor forma las agujas de la fase β (martensita) y la distribución de la fase alfa. Además, se observó una segregación de aluminio en forma de costra dentro de la solución sólida β .

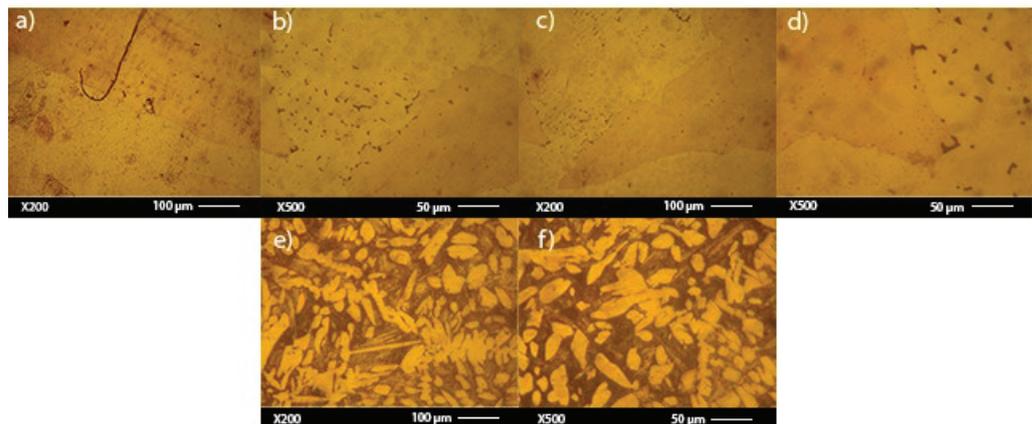


Figure 1

Microscopias con grabado del bronce al aluminio (a, b) Cu-4,5 wt% Al; (b, c) Cu-7 wt% Al; (e, f) Cu-10 wt% Al.

3.3. Corrosión electroquímica

Las mediciones tasas de corrosión se evaluaron a partir de las curvas de polarización de la Figura 3. Primeramente, se determinaron los valores de potencial de circuito abierto (OCP). Los niveles de OCP registraron en cada aleación un ligero cambio de baja significancia. Cada medición que se obtuvo fue baja y denotaban una gran fuerza electromotriz (fem) para la corrosión. Las mediciones del OCP muestran un cambio a consecuencia del aumento en la concentración de aluminio en cada aleación, sin embargo, las mediciones del OCP fueron similares a las reportadas por [11], en una solución de agua de mar.

La Figura 3a pertenece a la aleación M-1 cuyo valor en aluminio es de 4,5 wt% y muestra claramente como la región activa es extensa y presenta un máximo de densidad de corriente en $-2,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para la Figura 3b la densidad de corriente llega a un pico máximo de $-2,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estas dos aleaciones tienen un comportamiento similar, esto se debió a que su microestructura posee únicamente una fase sólida alfa. Resultados similares se registran en la referencia [12], en donde se concluye 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 es más grave. Asimismo, la Figura 3c muestra una entrada a la zona de pasivación primaria a una densidad de corriente de $-4,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, asegurando una pronta formación de una película protectora.

La disminución en la densidad de corriente en las curvas anódicas se debió principalmente al aumento del aluminio en cada aleación. En otras palabras, a medida que se aumentó el aluminio las curvas de polarización se desplazaron hacia una región de pasivación primaria. En este punto se observó un aumento en la densidad de corriente

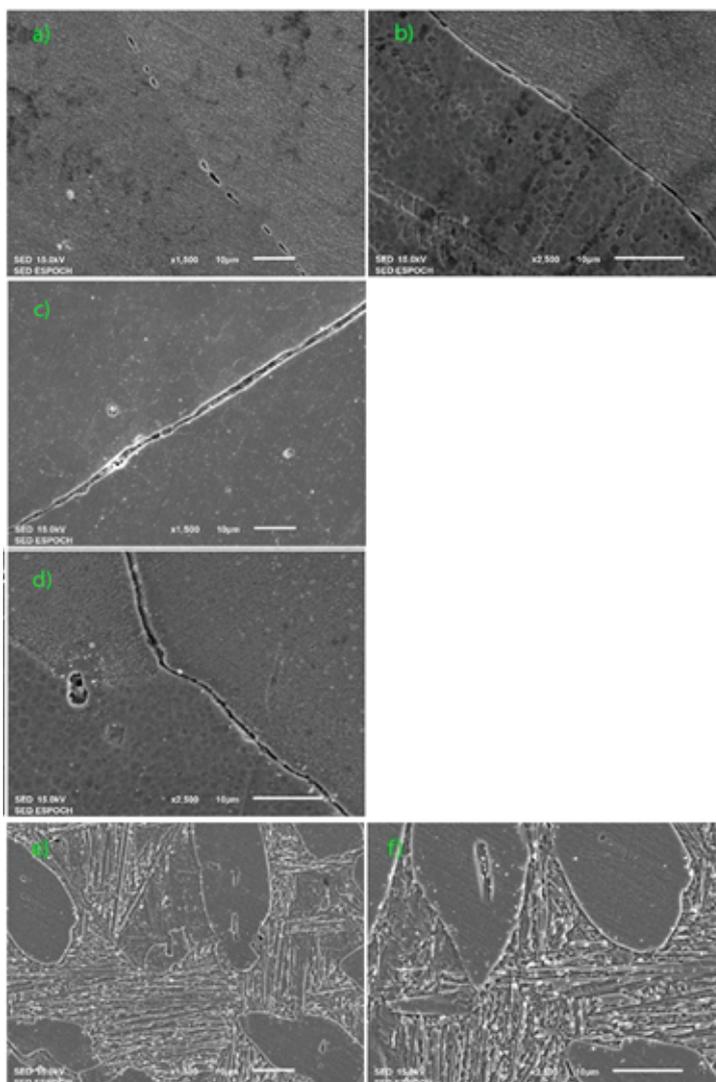


Figure 2

Microscopia SEM (a, b) Cu-4,5 wt% Al; (b, c) Cu-7 wt% Al; (e, f) Cu-10 wt% Al.

(jcorr) que dió origen a una inflexión para que el material entre a la región de pasivación. A causa de esto, el material reaccionó formando una capa de óxido de cobre II (Cu_2O) en respuesta al ataque corrosivo.

Los potenciales de corrosión (E_{corr}) y las corrientes (I_{corr}) se obtuvieron de la intersección de las pendientes catódicas de cada prueba con el potencial de corrosión observado. La Figura 3a muestra una ausencia de una región Tafel a partir de los -150mV, en la Figura 3a a partir de -200 mV y para la Figura 3b -250mV. Por lo tanto, según sugieren los autores Stansbury y Buchanan [13] que, al no existir regiones de tafel totalmente definidas en la región anódica (regiones que deben cumplir 1 decano de densidad de corriente y al menos 100 mV de potencial), se recomienda utilizar las curvas de polarización catódica.

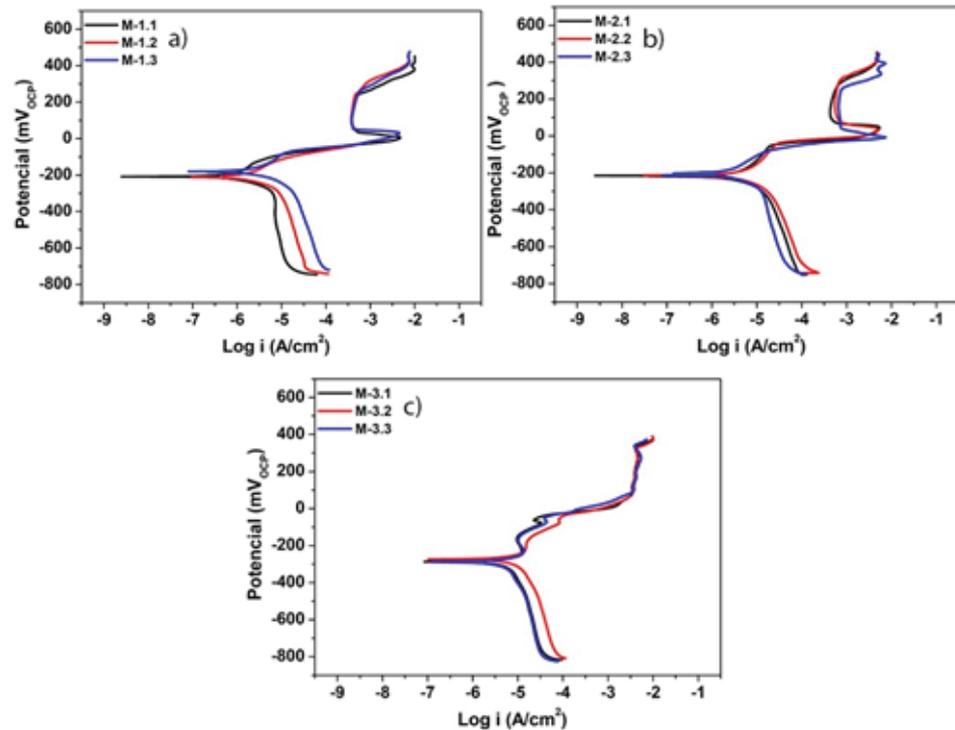


Figure 3

Curvas de polarización para 2,5 h de inmersión en agua de mar artificial, alcalinizado con pH 10 (a) Cu-4,5 wt% Al, (b) Cu-7 wt% Al, (c) Cu-10 wt% Al.

El cálculo de la tasa de corrosión se calculó utilizando la ley de Faraday. El cobre cede un electrón en la oxidación y la densidad del material es 8,96 g/cm³. La ley de Faraday se define en la Ec.1, y muestra la tasa de corrosión en mpy (mils por año de penetración) [14]. Por lo tanto, se evaluaron dos puntos que tienen una región lineal aproximada de 1 decano, usando aproximaciones lineales mediante el software Minitab[®]. Finalmente, los potenciales y las corrientes de corrosión se presentan en la Tabla 8.

$$CR(mav) = \frac{0,129 \times I_{corr} \times EW}{d}, \quad (1)$$

donde: EW: peso equivalente = M/n [g/eq]; d: densidad [g/cm³]; CR: Tasa o velocidad de corrosión = [mpy].

3.4. Análisis SEM y EDS de los productos de corrosión

Las imágenes SEM y el análisis EDS de los productos de corrosión después de las pruebas de inmersión de 2,5 h se muestran en la Figura 4. Todas las muestras presentaron una capa de óxido pasivante característico del material.

En la espectroscopía de cada aleación se observó la presencia del ion cloruro, esto se debe a que el sustituto de agua de mar contiene una gran concentración de NaCl.

Table 8

Parámetros de corrosión obtenidos de las curvas de polarización.

Muestra	Prueba	$E_{corr, obs}$ (V)	I_{corr} (A/cm ²)	I_{corr} (μA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mpy)
M-1	1	-0,20757	0,0000072	7,15444	6,54492
	2	-0,20973	0,0000075	7,47576	6,83886
	3	-0,18112	0,0000075	7,49307	6,85471
M-2	1	-0,21783	0,0000068	6,79556	6,21662
	2	-0,21350	0,0000061	6,12761	5,60557
	3	-0,21556	0,0000065	6,51047	6,34618
M-3	1	-0,28686	0,0000061	6,05411	5,53833
	2	-0,27521	0,0000063	6,25248	5,63461
	3	-0,28861	0,0000052	5,17210	4,73146

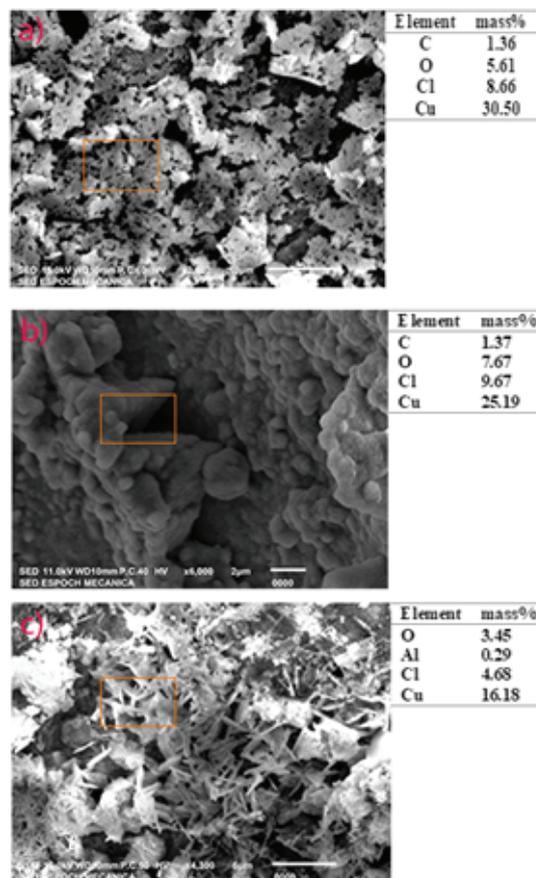


Figure 4

Morfología SEM y análisis químico EDS de los productos de corrosión después 2,5 h de inmersión del bronce al aluminio en una solución de agua de mar artificial, alcalinizado con pH 10 (a) Cu-4,5 wt% Al, (b) Cu-7 wt% Al, (c) Cu-10 wt% Al.

La electroquímica de las aleaciones bronce aluminio en agua de mar produce varias reacciones como el compuesto CuCl, el cual, al encontrarse al ambiente con más



iones de cloruro forma el compuesto CuCl_2^- [15]. A medida que avanza el proceso de oxidación, este compuesto absorbe los OH-generados por la reducción del oxígeno y se transforma en una capa protectora denominada cuprita inicial (Cu_2O) [2].

Por lo tanto, esto causó la disminución de la densidad de corriente que se observa en la Figura 3a, y demuestra que el fenómeno de inflexión que se produjo en las curvas de polarización se debe a la creación de una capa protectora inicial. La presencia del óxido de cobre libera 4Cl^- al electrolito [16], y que, al unirse con el hidrógeno, forman un compuesto más agresivo que a posterior generará Pitting en la matriz CuAl_3 . La Figura 4b muestra una cantidad de $1,36 \pm 1\text{wt}\%$ de carbono, la detección del carbono se debe a los compuestos básicos de agua de mar como el bicarbonato de sodio.

En el momento que el oxígeno se reduce y da origen al ion 4OH^- , genera una alcalinización local, formando así pequeñas precipitaciones de carbonato de calcio o carbonato básico de cobre (malaquita) cuya fórmula química es $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, de modo que las mediciones de carbono que se detectaron por el análisis de espectroscopia, se deben a la presencia de este tipo precipitados [17].

De manera general, en la Figura 4 se observan compuestos como CuCl , Cu_2O , CuO . A diferencia de las Figuras 4a y 4b, en la Figura 4c se detectó cantidad de alúmina (Al_2O_3) [18], formada por el proceso de oxidación del aluminio. Además, esto explicaría por qué se inició más rápido la formación de una película protectora (cuprita) en la aleación M-3, observada ya con anterioridad en su curva de polarización (Figura 3c).

3.5. Dealeado y mecanismo de corrosión por Pitting

Las muestras analizadas después de las pruebas de corrosión se trataron químicamente con los reactivos químicos que se enumeran en la Tabla 9, con el fin de remover los productos de corrosión.

Table 9

Compuestos para limpieza de productos de corrosión.

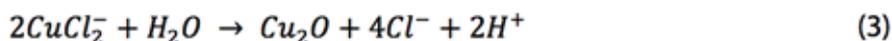
Remoción de productos de corrosión mediante proceso químico					
Designación	Material	Solución	Tiempo	Temperatura	Observaciones
C.2.1	Cobre y sus aleaciones.	500 ml de HCl 500 ml de agua destilada	1 a 3 min	20 a 25°C	La desaireación de la solución con nitrógeno purificado disminuirá la eliminación del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



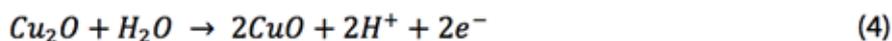
En las Figuras 5a y 5b se observa la aparición de un tipo de corrosión localizada, que se conoce como Pitting. Este tipo de corrosión se ha observado particularmente en soluciones con presencia de aniones agresivos como los cloruros, bromuros, tiosulfatos y sulfuros [19]. Algo semejante ocurre con nuestra investigación, al observar la presencia de los iones OH^B , Cl^B (agresivos) que reaccionan en lugares aleatorios o en aquellos donde la concentración de Cl^B es mayor. Comwell *et al.* [20], propusieron que el mecanismo de pitting ocurre por la reacción anódica del cobre con el cloro en ambientes marinos. Se tomó el proceso de corrosión del cobre ya que es el elemento principal de la aleación. El óxido cúprico Cu (II) conocido como tenorita, forma una capa protectora débil, permite el paso de iones de cobre a la solución [21]. En las Figuras 5a y 5b se encontró cloruro de cobre (CuCl) en forma de pequeños nódulos o montículos muy característico del pitting, además, se evidencia la presencia de cuprita Cu_2O como elemento protector. La reacción que se produce en la parte anódica se describe en las ecuaciones 2, 3 y 4.



Este producto al sufrir hidrólisis da origen a:



Este compuesto al sufrir una oxidación adicional del Cu_2O da origen a la siguiente reacción:



En la Figura 5c no se observó corrosión por pitting, pero en contraste con las primeras aleaciones (M-1; M-2), la matriz sufrió un efecto de dealeado manifestándose así con 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. Por lo tanto, se puede decir que en la aleación M-3, a medida que se aumentó la cantidad de aluminio, la capa protectora de cuprita (Cu_2O) disminuye su espesor, generando un comportamiento de relación inversamente proporcional. Además, conforme al análisis EDS y SEM de los productos de corrosión acumulados en los agujeros del pitting, se observaron otros productos de corrosión secundarios como CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (malaquita) y se depositan en los poros de la cuprita.

3.6. Análisis de la velocidad de corrosión y su relación con el porcentaje de aluminio

La Tabla 10 indica las velocidades de corrosión resultantes de las muestras de diferentes parámetros de concentración química (elementos aleantes). Todas las medidas de

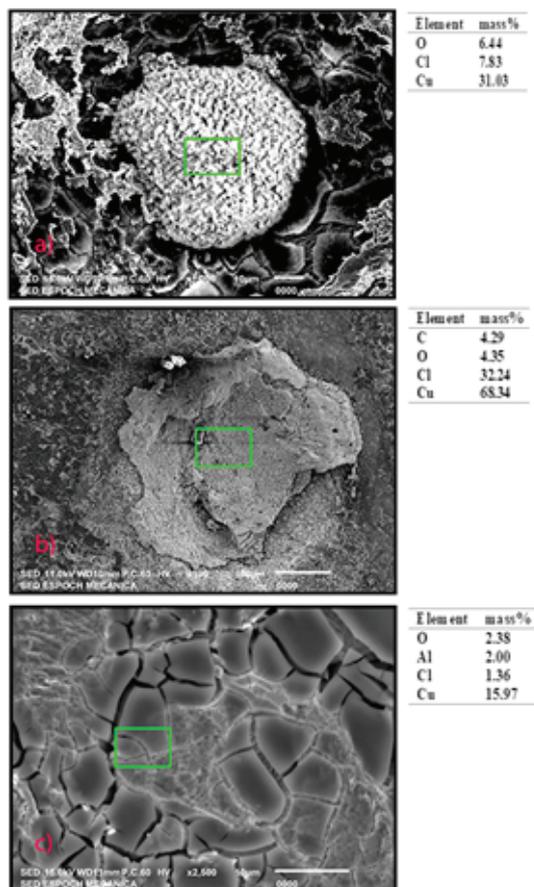


Figure 5

Morfología SEM y análisis químico EDS de las picaduras y productos de corrosión retenidos después 2,5 h de inmersión del bronce al aluminio en una solución de agua de mar artificial, alcalinizado con pH 10 (a) Cu-4,5 wt% Al M-1.1, (b) Cu-7 wt% Al M-2.1, (c) Cu-10 wt% Al M-3.1.

velocidad de corrosión en RSM están por encima del 98% lo que significa que esta ventana de procesamiento es de capacidad predictiva para encontrar un conjunto de parámetros de relación óptima. En función a las pruebas realizadas se determina la regresión multidimensional que permite evaluar la relación entre la composición química de cada aleación y la propiedad anticorrosiva analizada. Este modelo se puede expresar como una regresión multidimensional de la forma general Ec. 5.

$$Y_i = b_{i0} + b_{i1}f_{i1}X_n + \dots + b_{ik}f_{ik}X_n \tag{5}$$

El ANOVA se llevó a cabo sin tomar en cuenta el pH de la solución y utilizando un modelo general de velocidad de corrosión de segundo orden en los términos de concentración química. Por ello, se utilizó el software RStudio®, para analizar el grado de significancia que tiene cada elemento frente a la velocidad de corrosión. Los resultados observados son satisfactorios y se detallan de la siguiente manera. El grado de significancia de los elementos (Fe, Pb, Zn) es nula debido a que; 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) [22]. Por esta razón, en la Tabla 10 se muestra un p -value < 0,05, y afirma que los valores de Aluminio (Al) y estaño (Sn) tienen una alta incidencia en el modelo. Además, la correlación múltiple al cuadrado R^2 es confiable, estos resultados se vieron respaldados además con las pruebas t -value y p -value mencionadas anteriormente.

Table 10

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 ***
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1				
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: < 0.00000000000000022				

Para comprobar el análisis ANOVA en el software RStudio®, se utilizó la técnica RSM. Esta técnica 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 y ha sido adoptada ampliamente en textos de ciencias e ingeniería. El propósito principal de esta técnica es encontrar un modelo matemático estadístico que se ajuste mejor para poder optimizarlo mediante un algoritmo genérico o a través de la misma técnica RSM.

Con este objetivo, se emplean funciones polinómicas lineales y cuadráticas para describir una aproximación del sistema estudiado y, en consecuencia, explorar (modelar y desplazar) las condiciones experimentales hasta su punto de resistencia a la corrosión óptimo [23]. Con este objetivo se plantea lo siguiente: Suponiendo que el modelo se pueda aproximar con alta precisión a una función de diseño de superficies, se dice que, para cada valor de Y_i le corresponde un multinomial cuadrado completo como lo demuestra la Ec. 6.

$$\begin{aligned}
 Y_i = & a_{0i} + a_{1i}x_1 + a_{2i}x_2 + a_{3i}x_3 + a_{4i}x_4 + a_{5i}x_5 + a_{6i}x_1x_2 + a_{7i}x_1x_3 \\
 & + a_{7i}x_1x_4 + a_{8i}x_1x_5 + a_{9i}x_1^2 + a_{10i}x_2^2 + a_{11i}x_2x_3 + a_{11i}x_2x_4 + a_{12i}x_2x_5 \\
 & + a_{13i}x_2x_3 + a_{14i}x_3^2 + a_{15i}x_3x_4 + a_{16i}x_3x_5 + a_{17i}x_4^2 + a_{18i}x_4x_5 + a_{19i}x_5^2
 \end{aligned} \tag{6}$$

donde: $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 = [Al, Sn, Pb, Fe, Zn]$; $a_{0i} \dots a_{mn} =$ [coeficientes constantes del modelo]

Los resultados de la regresión de superficie de respuesta RSM se detallan en la Tabla 11, y se obtuvo la misma ecuación de respuesta que en el modelo ANOVA por RStudio®. El modelo expresó un comportamiento totalmente lineal y se demuestra en la Ec. 7, donde: X_1 : [Al]; X_2 : [Sn].

$$CR = 7,928 - 0,282X_1 + 4,76X_2Sn. \tag{7}$$

A partir de la Ec. 7, se concluye que el análisis de la resistencia a la corrosión tiene una relación lineal, a la concentración de aluminio y estaño aportando una mayor

**Table 11**

Resultado del RSM para los efectos de interacción lineal de velocidad de corrosión y composición química.

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			

resistencia a la corrosión y por efecto mayor durabilidad en el material. Finalmente, con el propósito de profundizar en la investigación y recomendar una aleación de mejores características anticorrosivas se procedió a optimizar la ecuación de superficie de respuesta. Los resultados de la optimización fueron satisfactorios y las iteraciones de optimización se detallan en la Tabla 12.

Table 12

Número de iteraciones y predicción de respuesta múltiple

parámetros.						
Respuesta CR Solución	Meta Mínimo	Inferior	Objetivo 13,5	Superior 14,5	Ponderación 1	Importancia 1
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		

4. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en el presente estudio, se extraen las siguientes conclusiones:

Las aleaciones bronce aluminio evidencian metalográficamente una estabilidad microestructural para aquellas concentraciones de 4–7 wt% de aluminio presentándose como aleaciones (Cu-Al) de estructura monofásica alfa (α).

La aleación con mayor concentración de aluminio tiende a generar una microestructura martensítica beta (β). Las aleaciones que se fabricaron en esta investigación



presentan características mecánicas y anticorrosivas altamente superiores a los aceros inoxidable y a algunos bronce comerciales, por lo que pueden remplazar a cualquiera de estos con facilidad.

El oxígeno presente en el electrolito es esencial para que se produzca la transformación del CuCl^B 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 inicia 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 de 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 daño reduce a media que 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.

Las morfologías demuestran que no hay una incidencia a la corrosión uniforme, por el contrario, se producen ataques corrosivos localizados (Pitting) y con mayor profundidad, a medida que transita el tiempo para aquellas aleaciones con bajo contenido de aluminio. Se demuestra así que los bronce con mayor porcentaje de aluminio poseen una mayor eficacia en ambientes marinos de alta alcalinidad.

El procedimiento de optimización planteado 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.

Por medio de la optimización de los parámetros químicos y velocidad de corrosión se creó una nueva aleación (10,11 wt% Al, 0.135 wt% Sn) cuyo aporte a la industria puede ser grande. Sin embargo, al ser un nuevo descubrimiento necesita de ensayos y pruebas que corroboren su eficacia y comportamiento mecánico. A la aleación creada se la denominó como un bronce al aluminio-estaño cuyas aplicaciones preliminares pueden ser en la industria eléctrica e instrumentistas.

References

- [1] Huttunen ES, Isotahdon E, Metsajoki J. Tribocorrosion behaviour of aluminium bronze in 3.5 wt.% NaCl solution. *Corrosion Science*. 2018;144:207-223.



- [2] Fateh A, Aliofkhaezrai MRAR. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;1-194.
- [3] Tuthill AH. Materials performance focus on seawater corrosion. *NACE*. 1987; 1-12.
- [4] Kadhum AAH, Mohamad AB, Jaffar HD et al. Corrosion of nickel-aluminum - bronze alloy in aerated 0.1 M sodium chloride solutions under hydrodynamic condition. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013;8(4):11.
- [5] Geler E, Azambuja DS. Corrosion inhibition of copper in chloride solutions by pyrazole. *Corrosion Science*. 2000;42(4):631-643.
- [6] Genrengi H, Slepiski P, Bereket G. 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*. 2012;14(64):63.
- [7] Hoar TP. Report of The committee on corrosion and protection. London: Dep. Of Trade and Industry, HMSO; 1971.
- [8] Cargua-López MV. Optimización de la resistencia a la corrosión de un bronce al aluminio en un ambiente corrosivo controlado. Optimización de la resistencia a la corrosión de un bronce al aluminio en un ambiente corrosivo controlado. Riobamba: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo; 2019.
- [9] Klement JF, M. R. E. Corrosion. 1960.
- [10] Morral FR, Jimeno E, MP. Metalurgia general. Barcelona: Reverté, S.A; 1985.
- [11] Wharton JA, Barik RG, Kear G. 2005. The corrosion of nickel-aluminium bronze in seawater. *Corrosion Science*. 2005;47:3336-3367.
- [12] Montecinos S, Simison, SN. Influence of the microstructure on corrosion behaviour of a shape memory Cu-Al-Be alloy in marine environment. *n* 2010;257:2737-2744.
- [13] Stansbury EE, Buchanan RA. Fundamentals of electrochemical corrosion. Tennessee: ASM International; 2000.
- [14] Popo BN. Corrosion engineering principles and solved problem. Oxford: Elsevier; 2015.
- [15] Shalaby MN, Osman MM. Protection of copper surface against corrosion by cationic surfactant in seawater. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2009;677-683.
- [16] Mansfeld F, Litte B. The Corrosion behavior of stainless steels and copper alloys exposed to natural seawater. *Corrosion Science*. 1991;36(0704- 0168):331-340.
- [17] Park KS, Kim S. Corrosion and corrosion fatigue characteristics of cast NAB coated with NAB by HVOF Thermal Spray. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011;10(158):C335-C340.
- [18] Sullivan JC, Wong LF. Wear of aluminium bronze on steel under conditions of boundary lubrication. *Tribology International*. 1985;18:275- 281.



- [19] Souto RM, González S, Salvarezza RC, Arvia AJ. Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous solution. *Electrochemical Act.* 1986;39(17):2619-2628.
- [20] Cornwell FJ, Wildsmith G, Gilbert, PT. Pitting corrosion in copper tubes in cold water service. *British Corrosion Journal.* 2013;8(5):202-209.
- [21] Tromans D, Sun RG. Intergranular/transgranular fatigue of copper: Influence of environment on crack path and propagation rates. *Materials Science and Engineering.* 1996;219(1-2):56-65.
- [22] Montgomery DC, Runger GC. *Applied statistics and probability for engineers.* Limusa: Wiley; 2018.
- [23] Almeida MB, Erthal RS, Padua EO, Silveira LV, Escaleira LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta.* 2008;76(5):965-977.