
Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma base cobre para aplicaciones tecnológicas.

Francisco Javier Peña Andrés

BIBLIOTECA SECCION GABRIEL GORRATI
Campus Nord

Memoria de Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias (especialidad Química) por la Universitat Politècnica de Catalunya

Dirigida por el Prof. Dr. Francisco Javier Gil Mur
y por el Prof. Dr. José Maria Guilemany Casademon

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.
E.T.S d'Enginyeria Industrial de Barcelona. Universitat
Politècnica de Catalunya

Barcelona 2000



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA



CAPÍTULO V

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN CuZnAl CON MEMORIA DE FORMA.

RESUMEN

En este capítulo, se detalla el trabajo experimental realizado para caracterizar electroquímicamente el comportamiento a corrosión de las aleaciones con memoria de forma CuZnAl utilizadas en el estudio del desgaste.

Se utilizan diferentes técnicas electroquímicas como son:

- Curvas E-t
- Curvas de polarización
- Ensayos potencioestáticos
- Espectroscopia de impedancias

A parte de estas técnicas electroquímicas, también se utiliza la microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDX acoplado, para caracterizar las superficies de corrosión y la técnica de espectroscopia de masas inducida por plasma (ICP-MS) para evaluar la liberación de iones al medio.

A partir de los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de impedancias se ha modelizado, un circuito eléctrico análogo al sistema físico estudiado, también llamado circuito equivalente.

5.1 INTRODUCCIÓN

5.1.1 CORROSIÓN DEL COBRE

El cobre es más noble que el hidrógeno en la serie de potenciales normales y es termodinámicamente estable, sin tendencia a corroerse en agua y en ácidos no oxidantes libres de oxígeno disuelto. Así para el cobre y sus aleaciones la reacción catódica predominante es la reducción del oxígeno para formar iones hidróxido. La mayoría de los productos de corrosión formados en el cobre y en sus aleaciones producen capas impermeables con baja solubilidad que protegen de la corrosión.

La resistencia a la corrosión del cobre en agua dulce y agua marina es dependiente de la capa de óxido que se forma en la superficie. Para que la corrosión continúe, el oxígeno debe difundir a través de esta capa. Por otro lado, el cobre puro es inmune a la corrosión bajo tensión. De la misma manera, aleaciones de cobre conteniendo más de un 15% de Zn están particularmente sujetas a este tipo de corrosión.

El cobre es resistente a la corrosión provocada por atmósferas industriales, marinas y urbanas. Este hecho unido a sus buenas propiedades de conductividad térmica, hace del cobre un material usado en muy diversas aplicaciones que van desde cañerías para la conducción de agua, hasta diversas aplicaciones arquitectónicas como pueden ser: frentes de edificios o techos. Esto sin olvidar sus particulares aplicaciones para operaciones de destilación.

En general el cobre es resistente a:

- 1.- Agua marina
- 2.- Agua dulce, caliente o fría.
- 3.- Ácido sulfúrico diluido (caliente o frío), ácido fosfórico, ácido acético y otros ácidos no oxidantes siempre desaereados.
- 4.- Exposición atmosférica.

No presenta buena resistencia a:

- 1.- Ácidos oxidantes tales como el ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado y caliente y ácidos no oxidantes aireados (incluyendo al ácido carbónico)

- 2.- Amoníaco (en soluciones con presencia de oxígeno). Formas iónicas complejas tales como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Las aminas también son corrosivas.
- 3.- Soluciones acuosas y aguas aireadas a elevada velocidad.
- 4.- Sales metálicas fuertemente oxidantes.
- 5.- Algunos sulfuros.

5.1.2 CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES Cu-Zn (Latones)

Las aleaciones Cu-Zn que contienen más de un 15% de Zn están sujetas al proceso de descincificación. En este tipo de corrosión el latón se disuelve como una aleación y los constituyentes de cobre que están en el medio, redepositan en la superficie del latón como un metal en forma porosa. El constituyente de Zn puede ser depositado en forma de compuesto insoluble o formar una sal soluble. La corrosión puede tener lugar de una forma local o uniforme. Como norma general, la corrosión uniforme tiene lugar en medios ácidos mientras que la corrosión local, por picaduras, tiene lugar en medios débilmente ácidos, neutros o básicos.

El estudio de estas aleaciones, se ha centrado básicamente en las aleaciones que presentan fase α , $\alpha + \beta$ y β CuZn [71Lei], [63Uhl]. Un resumen general de los resultados que se obtienen a partir de estos estudios es:

- Las aleaciones CuZn con fase α sufren descincificación sólo cuando estas contienen más de un 15% de Zn.
- Las aleaciones CuZn con fase α son menos susceptibles de sufrir descincificación que las aleaciones $\alpha + \beta$ CuZn y β CuZn.
- En el caso de las aleaciones CuZn que presentan fase $\alpha + \beta$, la fase β rica en zinc es la que sufre preferencialmente la descincificación.

Dos teorías son las más importantes para explicar el proceso de descincificación [65Luc], [72Hei]: la primera de las teorías apunta que existe una disolución preferencial del Zn, mientras que una capa porosa de cobre permanece en la superficie del metal. La segunda teoría, apunta que el cobre y el Zinc se disuelven en el medio y posteriormente, se produce una redeposición del cobre y posterior disolución del Zinc. Por otro lado,

cabe destacar también que ambas teorías pueden coexistir como demuestra [72Hei], los cuales concluyen en su trabajo que ambas teorías coexisten para las aleaciones α y β CuZn en función del pH y del potencial.

La adición de aluminio a los latones CuZn disminuye la descincificación en comparación con la aleación de fase α CuZn [81Mul], [81Maz], [65Shr], [80Gus]. A pesar de esto la bibliografía que se encuentra acerca de aleaciones CuZnAl en fase β , β + martensita y martensita es muy escasa.

5.1.3 CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES Cu-Zn-Al CON MEMORIA DE FORMA.

En comparación con las aleaciones CuZn de fase α y $\alpha + \beta$ y con las aleaciones de fase α CuZnAl que han sido utilizadas con éxito en tubos intercambiadores de calor usados en medios marinos, las aleaciones CuZnAl en fase β y fase martensita, muestran mayor y más localizada susceptibilidad a la corrosión. Esta descincificación localizada, se produce preferencialmente, a lo largo de los límites de grano [83Cel]. Además aprecian que la utilización de determinados ensayos basados en la pérdida de peso, no son apropiados para el estudio de la corrosión de estos materiales.

Con el incremento del contenido en aluminio se observa una disminución en el proceso de descincificación. Además del efecto del aluminio en el comportamiento a corrosión, también observan una dependencia con la estructura atómica que presente la aleación. Celis et al. [83Cel] concluyen que para contenidos de zinc y de aluminio comparables son las aleaciones que presentan fase β , las que tienen una menor susceptibilidad a la descincificación frente a las aleaciones en fase martensita. El mecanismo de descincificación se observa que tiene lugar según plantea la segunda teoría expuesta en el apartado 5.1.2.

Los mismos autores [84Ter], [84Ter'] plantean también que las aleaciones CuZnAl son susceptibles a la corrosión bajo tensión, la cual causa fractura intergranular. Observan que la corrosión bajo tensión, de las aleaciones CuZnAl no es sensible ni a la

fase presente, ni al contenido en aluminio para un rango entre un 4% y un 8% (en peso). Determinan que el anión NO_2^- es el más agresivo en la corrosión bajo tensión. Este mismo problema también se presenta en soluciones que contienen aniones NO_3^- y SO_4^{2-} así como en soluciones amoniacales con valores de pH entre 7.9 y 11.

Recientemente, Yang Dazhi et al. [97Daz] estudiaron el comportamiento ante la corrosión a hendidura en solución salina, mediante ensayos de inmersión y medidas electroquímicas. Los resultados muestran que la velocidad de corrosión de las muestras con hendiduras, es mayor que la velocidad de corrosión de las muestras con la superficie libre. El potencial de corrosión de las muestras con hendiduras es menos noble que el de las muestras con la superficie libre. Por otro lado, Gao Yan [97Gao] estudió el comportamiento a corrosión de la aleación CuZnAl en agua salina artificial y en agua marina mediante ensayos de inmersión y ensayos potenciodinámicos. Concluyen que la muestra templada que presenta estructura martensítica y efecto memoria de forma, exhibe una menor velocidad de corrosión, respecto a la muestra envejecida CuZnAl que no presenta efecto memoria de forma. Observa también que la velocidad de corrosión se ve aparentemente afectada por la fase presente en el caso de que las composiciones y temperaturas sean iguales, ya que dicha velocidad de corrosión aumenta con la temperatura.

5.2 MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1 MATERIALES

El material utilizado en este estudio ha sido la aleación CuZnAl que presenta efecto memoria de forma, cuyo proceso de elaboración y caracterización, se ha detallado en el Capítulo II. Se han estudiado las tres microestructuras características de este material como son la que presenta la fase β , la fase β + martensita y la fase martensita, abarcando un rango de temperaturas de transformación M_s , comprendido entre -93 y 78°C . La composición, fase presente y temperaturas de transformación de las aleaciones estudiadas, se presenta en la Tabla 5.1

Tabla 5.1. Aleaciones con memoria de forma CuZnAl estudiadas.

Aleación	% Cu (peso)	% Al (peso)	% Zn (peso)	M _s	M _f	A _s	A _f	Fase
4	75.2	7.06	17.74	55	29	36	60	mar
8	76.6	7.99	15.41	34	-7	21	40	β+mar
14	72.3	6.66	21.04	-93	-106	-93	-83	β
21	76.4	7.81	15.79	5	-30	-11	14	β
23	75.5	7.07	17.43	37	-7	23	50	mar
13	77.0	8.14	14.86	46	17	35	20	mar
24	76.7	7.62	15.68	78	27	44	88	mar
54	74.3	7.42	18.28	-71	-95	-74	-54	β
64	76.3	8.08	15.62	23	-6	15	39	β+mar
65	76.5	7.86	15.64	30	-9	16	40	β+mar
76	75.5	7.97	16.53	-46	-76	-60	-29	β

Las dimensiones de las probetas utilizadas para los ensayos de corrosión (curvas E-t, ensayos potenciodinámicos y ensayos potencioestáticos) se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Dimensiones de las muestras utilizadas en los diferentes ensayos de corrosión.

Espesor (mm)	Diámetro (mm)	Área (mm ²)
3	7	38.48

Todas las probetas obtenidas, fueron desbastadas y pulidas según se detalla en el apartado 2.6.1.1, obteniendo un acabado superficial homogéneo con una rugosidad superficial $R_a < 0.05\mu\text{m}$. Previo a los diferentes ensayos de corrosión todas las probetas se limpiaron en un baño de ultrasonidos con agua destilada durante 10 min.

5.2.1.1 Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras la metodología empleada independientemente del tipo de ensayo realizado, ha estado fundamentada en la realización de una unión eléctrica entre la muestra y un hilo conductor (de cobre). Una vez realizada esta unión, se aísla para poder cerrar un circuito eléctrico con los aparatos de medida. El procedimiento de preparación de dichas muestras, ha sido el siguiente:

- Desbaste , pulido y limpieza de las muestras como se indica en el apartado 5.2.1.
- Realización de una unión entre la muestra y un hilo conductor mediante la aplicación de plata coloidal como se muestra en la Figura 5.1.

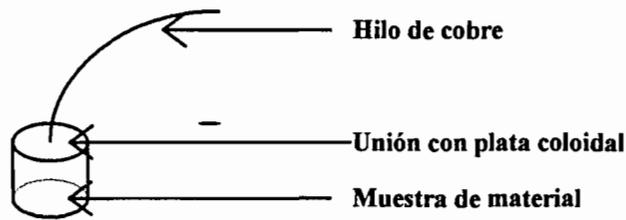


Figura 5.1 Hilo de cobre unido al material.

-Recubrimiento de la muestra y parte del hilo con una resina polimérica RESIPOL® 9944, (resina de poliéster), en un molde. Esta resina polimeriza a temperatura ambiente, mediante la adicción de un catalizador (peróxido de MEC).

-Una vez la resina ha polimerizado, se desmoldea, se recortan los trozos de resina de los bordes de manera que queden aproximadamente unos 5mm de resina en cada lado de la muestra como se observa en la Figura 5.2.

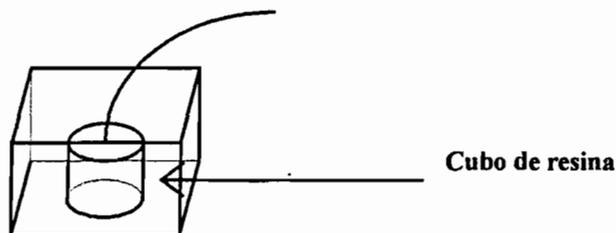


Figura 5.2 Muestra de material recubierto de resina

-Obtenida la muestra, se desbasta otra vez la superficie que quedará expuesta a la corrosión, mediante papel abrasivo de numeración 1200 y se pule según el procedimiento ya detallado en el apartado 2.6 por tal de obtener una superficie homogénea con una rugosidad $Ra < 0.05\mu\text{m}$ (Fig 5.3).

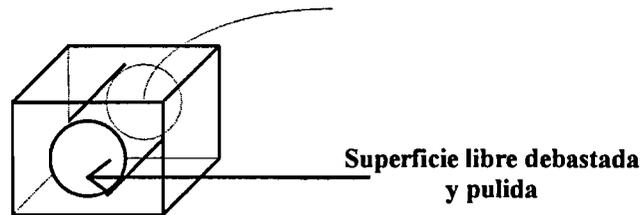


Figura 5.3. Superficie desbastada y pulida.

- Se lava la muestra con alcohol y después con agua bidestilada.
- Se comprueba con un testeador el aislamiento del contacto eléctrico.

El área que queda expuesta a la corrosión después de realizar este procedimiento ha sido de aproximadamente 39 mm^2 . El área del electrodo auxiliar de platino ha sido de 40 mm^2 .

* Para comprobar que el efecto borde no influye en los resultados, se prepararon muestras de las diferentes aleaciones estudiadas siguiendo el mismo proceso anteriormente comentado salvo que como etapa final se recubrieron los bordes de la muestra con una laca impermeable Lacomit®. Los resultados obtenidos mostraron que ambos métodos de preparación daban los mismos resultados. Así, todos los resultados que se presentan en este trabajo están referidos al método de preparación descrito anteriormente.

5.2.1.2 Condiciones de ensayo

Para la realización de los diferentes ensayos electroquímicos se ha empleado agua marina artificial (200 cm^3) a temperatura ambiente como medio de corrosión. La composición de esta solución viene marcada por la norma ASTM G61 y corresponde a 34 gramos de cloruro de sodio (NaCl) por litro de agua destilada.

Tabla 5.3 Potenciales de algunos electrodos de referencia, a 25°C, respecto al electrodo de hidrógeno (SHE).

Electrodo	Reacción de electrodo	Potencial (V)
Calomelanos saturado	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.241
Sulfato de mercurio	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{SO}_4^-$	0.658
Cloruro de plata	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	0.195
Sulfato de cobre	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.316

Como célula electroquímica, se utilizó un vaso de precipitados de 250cm³ de capacidad y una tapa de metacrilato transparente según se observa en la Figura 5.4. Como electrodo de referencia para todos los ensayos, se ha utilizado un electrodo de Ag/AgCl que tienen un potencial de 0.195 V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno como se observa en la Tabla 5.3. De esta manera en este trabajo, todos los potenciales están referidos al potencial del electrodo de Ag/AgCl. El electrodo auxiliar o contraelectrodo que se utilizó en los ensayos potenciodinámicos, potencioestáticos y de espectroscopía de impedancias fue de platino con un área de 40mm².

Todos los ensayos electroquímicos de corrosión (potenciales libres, ensayos potenciodinámicos, ensayos potencioestáticos, e impedancia faradaica (EIS)) se han efectuado con un potenciostato *VoltaLab 40 PGZ301* (Radiometer) controlado por ordenador y con un software para tratamiento de los resultados *Voltmaster 4*.

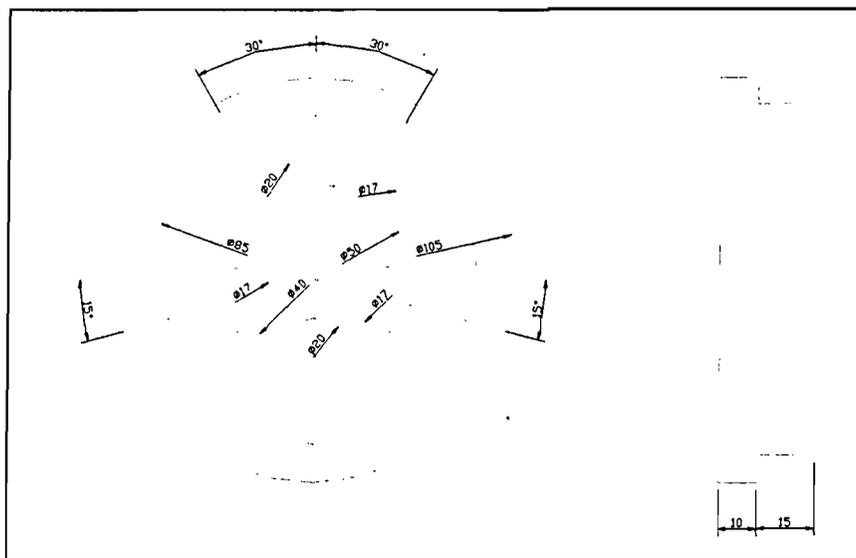


Figura 5.4. - Tapa utilizada para la celda electrolítica

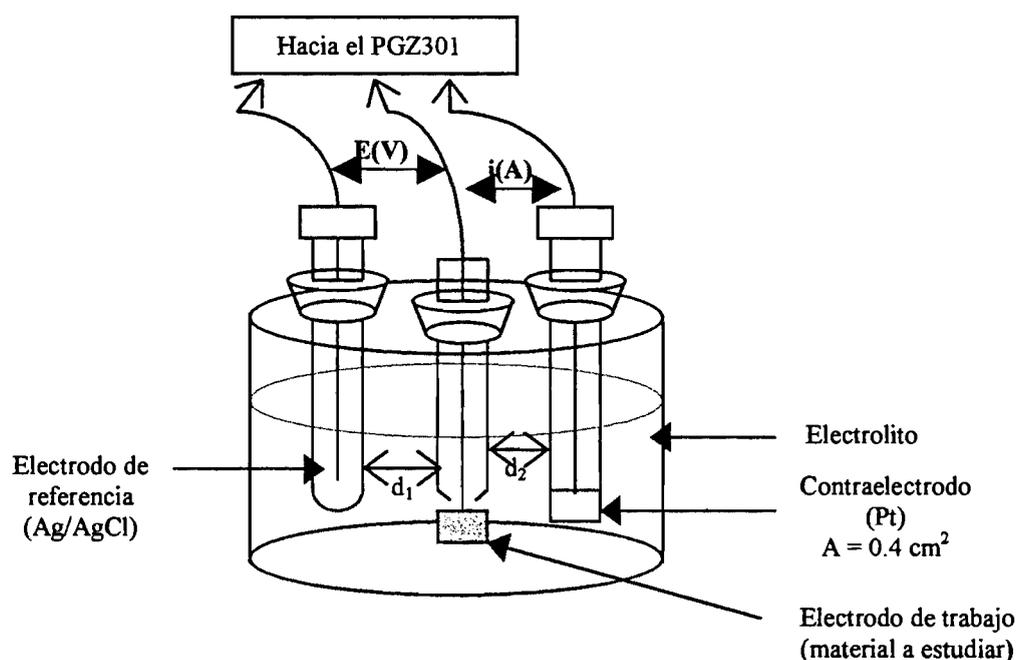


Figura 5.5 Esquematación de la celda electroquímica utilizada.

5.2.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS

Para el estudio y control de la corrosión metálica se han propuesto distintos métodos electroquímicos. La mayor parte de ellos se basan en imponer al sistema objeto de estudio, desde el exterior, una pequeña excitación eléctrica y analizar la respuesta.

Las técnicas empleadas en el presente trabajo para la caracterización electroquímica de los materiales estudiados han sido realizadas según los estándares ASTM G1 y G3 relativos a los ensayos de corrosión.

5.2.3.1 Medidas de potencial de electrodo. Curvas E-t

El potencial de electrodo de un metal en presencia de un electrolito es el potencial de aquel con respecto a un electrodo de referencia. Como es sabido, el potencial del electrodo de referencia debe ser lo más estable posible, y no experimentar variaciones importantes con la temperatura, ni polarizarse sensiblemente con el paso de corrientes débiles. Debe tener, además, una pequeña resistencia interna y sus

propiedades no deben cambiar con el tiempo. El potencial de corrosión, E_{corr} , es el potencial de electrodo que adquiere espontáneamente un metal en un medio determinado.

Para el estudio de la variación del potencial electroquímico con el tiempo de los diferentes materiales utilizados, se ha seguido el estándar ASTM G31-72. Los ensayos se realizaron en circuito abierto durante 4 horas. Las medidas de potencial se realizaron a través de un potencioestado, tal como se indica en el apartado 5.2.1.2.

5.2.3.2 Ensayos potenciodinámicos. Curvas de polarización

Para la realización de estos ensayos, se ha seguido la norma ASTM G61, mediante el sistema esquematizado en la Figura 5.6.

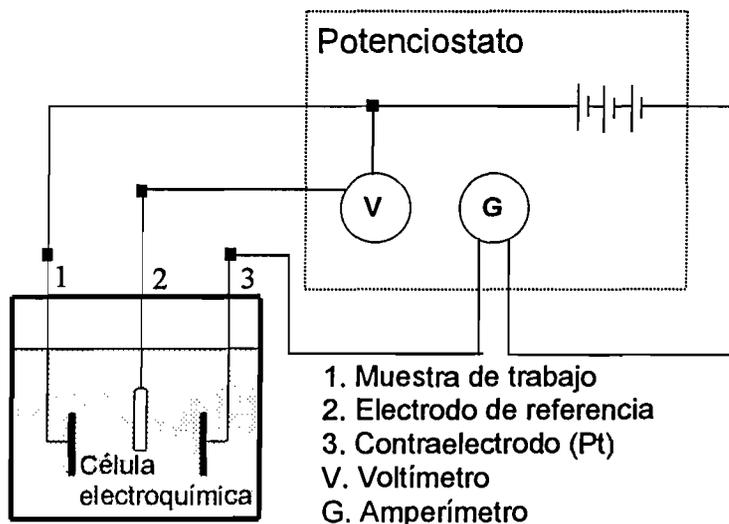


Figura 5.6. Esquema eléctrico de un ensayo de polarización.

Este tipo de ensayos, se basa en la aplicación de un potencial eléctrico variable entre la muestra estudiada (electrodo de trabajo) y el electrodo de referencia. Esto genera un paso de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, obteniendo de esta manera voltamperometrías cíclicas i/V para todas las muestras estudiadas. Tanto la intensidad obtenida como el potencial eléctrico variable aplicado se

realiza mediante un potencioestado controlado por ordenador según se detalla en el apartado 5.2.1.2.

Las condiciones empleadas en la realización de estos ensayos han sido las siguientes:

- 1- Previo al ensayo, se deja estabilizar la muestra durante 4 horas.
- 2- Obtenida la estabilización de la muestra, se realiza un barrido de potencial con una amplitud de -1000 y $+1000$ mV a partir del potencial libre. Posteriormente el potencial regresa al potencial libre.
- 3- La velocidad de aplicación del potencial, ha sido de 2 mV/s

Las curvas de polarización son una valiosa herramienta para el estudio de la corrosión, ya que suministran información básica del fenómeno y ponen de manifiesto procesos como la pasivación, activación, picaduras, estabilidad de la capa de pasivación (mediante la histéresis de la curva cíclica obtenida), formación o destrucción de películas protectoras sobre el electrodo, etc. Así, permiten determinar el potencial y la intensidad de corrosión y la velocidad de corrosión a partir de la extrapolación de las pendientes de Tafel obtenidas a partir de estas curvas.

A partir de las voltamperometrías cíclicas también se han calculado las curvas de polarización lineal, obtenidas a partir de los datos medidos alrededor del valor E ($I = 0$ A). A partir de estas curvas se obtuvieron las resistencias de polarización (R_p). Conocido el valor de R_p , se calcularon los valores de i_{corr} , y se compararon con los obtenidos a partir de la extrapolación de Tafel.

5.2.3.3 Ensayos potencioestáticos

Cuando se utiliza un metal como electrodo de trabajo en una célula electroquímica, el potencial del mismo cambia con el tiempo, en función del propio sistema metal-medio y de la polarización que se aplica externamente, es el llamado procedimiento potencioestático. En estos ensayos lo que se hace es mantener fijo un determinado potencial y medir la variación en el paso de corriente entre la muestra y el contraelectrodo.

Estos ensayos se han realizado para cuatro materiales diferentes como son la aleación 21, la aleación 4, la aleación 65, y la aleación CuZn utilizada en todos los ensayos como referencia.

5.2.3.4 Método de la espectroscopía de impedancia faradaica (EIS)

Las técnicas de corriente continua, acabadas de describir, al ser métodos estacionarios, presentan el inconveniente de tener que esperar un tiempo antes de obtener el dato experimental, para que el sistema alcance el estado estacionario. Este tiempo varía, dependiendo del sistema objeto de estudio, desde microsegundos en un proceso controlado por polarización de activación y transferencia de carga, a minutos u horas en un proceso controlado por difusión y adsorción.

Aunque las medidas con corriente alterna se han utilizado en estudios fundamentales de electroquímica desde hace tiempo, su aplicación al estudio de los materiales es relativamente reciente. Diversas aplicaciones industriales usan esta técnica para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos [86Wal], [95Man]. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable.

La técnica de impedancia, también conocida como espectroscopía de impedancia electroquímica, permite distinguir los diferentes procesos que se desarrollan en la intercara electrodo-medio corrosivo, como: procesos de transferencia de carga, adsorción de compuestos, fenómenos de transporte de materia, etc. Así, permite el estudio tanto de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado. Es particularmente útil cuando las técnicas estacionarias perturban el sistema objeto de estudio, ya que en la técnica de impedancias, la perturbación es tan limitada en el tiempo (pulso) o tan rápida (corriente alterna) que no interfieren los fenómenos de transporte de materia. La técnica de impedancia consiste básicamente en aplicar una pequeña perturbación al sistema objeto de estudio, que tiene la forma de una onda sinusoidal de potencial:

$$V(t)=V_0 \text{ sen } \omega t \quad (5.1)$$

donde V_0 es la amplitud y ω la frecuencia angular, registrando en el campo complejo la respuesta de corriente del sistema:

$$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (5.2)$$

donde I_0 es la amplitud y ϕ la diferencia de fase entre ambas ondas (Figura 5.7). De esta manera lo que se mide es el decaje de fase respecto a la frecuencia del potencial aplicado. A partir de estas medidas, se obtiene la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria.

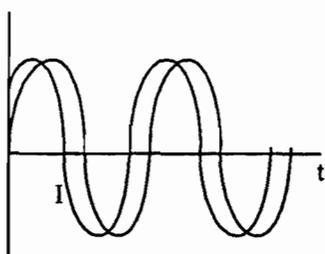


Figura 5.7 Representación de una onda de potencial aplicado y de la respuesta de intensidad de corriente.

Así, la impedancia Z del sistema será:

$$Z = V/I = (V_0/I_0) \cdot (\text{sen } \omega t / \text{sen } (\omega t + \phi)) \quad (5.3)$$

Una onda sinusoidal puede ser representada vectorialmente como se muestra en la Figura 5.8, y así, la perturbación de potencial y la respuesta de corriente son representadas como dos vectores girando a una misma frecuencia, y con un defasaje ϕ .

La impedancia Z , es un vector y por lo tanto, posee un módulo $|Z|$ y un argumento o ángulo de fase ϕ . Este vector se puede representar en el plano complejo en función de su parte real Z' y su parte imaginaria Z'' :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (5.4)$$

donde j es la unidad imaginaria $j^2 = -1$; ω la frecuencia angular, $\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia aplicada.

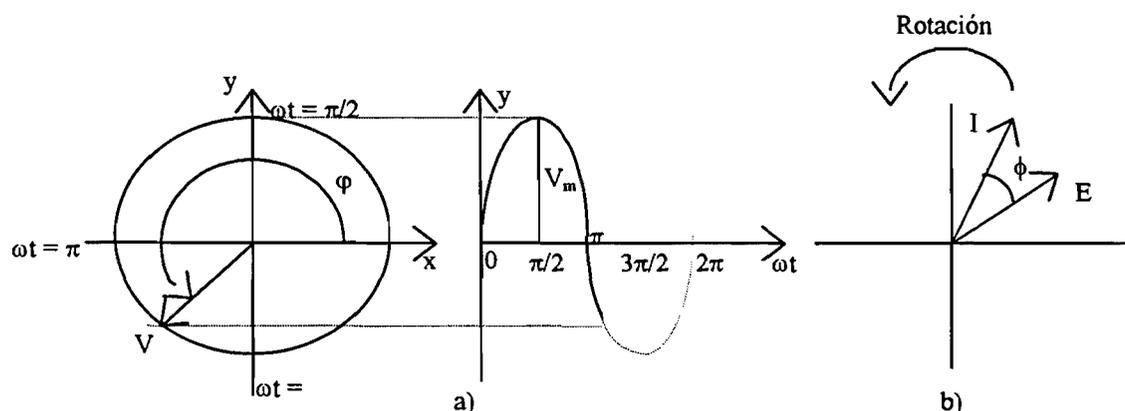


Figura 5.8. Representación vectorial de una onda sinusoidal, a) y representación del potencial y de la intensidad como vectores oscilantes, b).

La representación de Z , con la ω como variable, en el plano complejo, se conoce como diagrama de impedancia o diagrama de Nyquist (Figura 5.9). Este diagrama, permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias como son:

- R_p : resistencia de transferencia de cargas del material estudiado
- C : capacidad de la intercara estudiada.
- R_e : resistencia eléctrica del medio de trabajo

Otra representación gráfica, el diagrama de Bode, permite conocer la impedancia de transferencia tanto del material como del medio de trabajo.

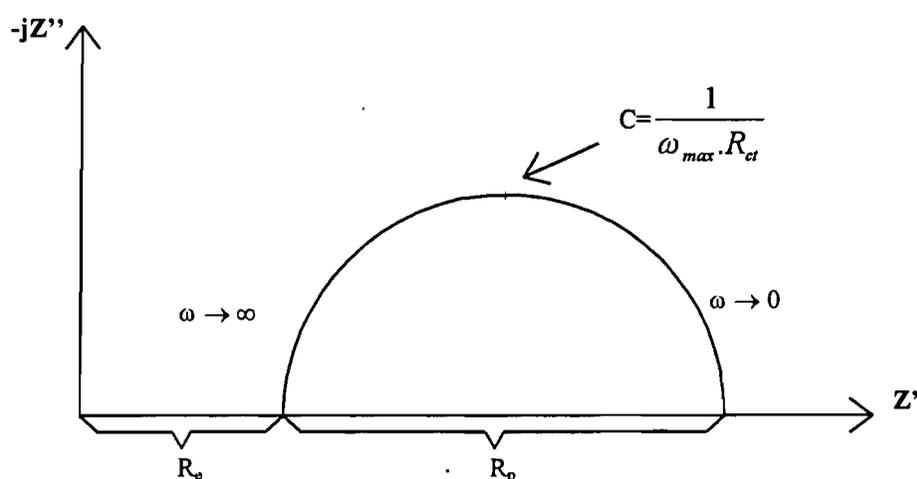


Figura 5.9. Diagrama de Nyquist de un sistema sencillo como el que representa la Figura 5.10.

Para analizar el diagrama de impedancia de un sistema electroquímico se hace necesario recurrir al concepto de circuito equivalente, circuito constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos pasivos que da un comportamiento similar al del electrodo objeto de estudio. A partir de un circuito eléctrico dado, es posible representar de diversas formas, los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancia.

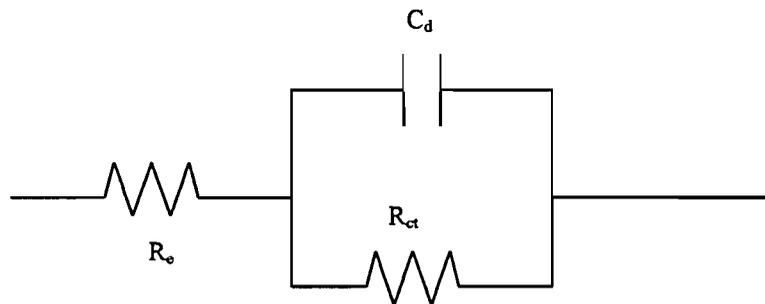


Figura 5.10. Circuito equivalente de Randles. R_e la resistencia del electrolito, C_d la capacidad de la doble capa y R_{ct} la resistencia de transferencia de carga por el proceso catódico.

Así el circuito equivalente de la Figura 5.10 explica bastante bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos. En dicho circuito la intercara electrodo-medio corrosivo está representada por un condensador C_d , que indica la doble capa eléctrica y, en paralelo, la impedancia faradaica o resistencia de transferencia de carga, R_{ct} , que indica la reacción electroquímica que tiene lugar sobre el electrodo. Finalmente, la resistencia, R_e , simula la resistencia del electrolito o de las posibles películas sobre el electrodo.

Es fácil de demostrar que el circuito equivalente de la Figura 5.10 da lugar al diagrama de impedancia de la Figura 5.9. En este diagrama el diámetro de la semicircunferencia indica el valor de R_{ct} . Cuando un sistema electroquímico está controlado por activación, R_{ct} coincide con el valor de la resistencia de polarización obtenida a frecuencia nula, R_p , deducido este último por corriente continua, como se ha indicado anteriormente. En la práctica raramente se da esta circunstancia. La determinación de R_{ct} es un dato muy importante que se debe deducir de la adecuada interpretación del diagrama de impedancia. Una vez conocido el valor de R_{ct} se puede calcular la velocidad de corrosión, mediante la ecuación (5.5).

$$I_{\text{corr}} = B/R_{ct} \quad (5.5)$$

Se demuestra que el valor de la capacidad de la doble capa eléctrica se obtiene mediante la fórmula:

$$C_d = 1/R_{ct} \cdot \omega_{\max} \quad (5.6)$$

donde $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$, f_{\max} es el valor de la frecuencia en el punto más alto de la semicircunferencia dibujada. El punto de corte del lado de R_e . Es decir. El valor de la impedancia a las mayores frecuencias aplicadas.

A menudo se dan fenómenos de transporte de materia y de adsorción que pueden enmascarar el proceso de corrosión en el diagrama de impedancia. Este transporte de masa en la intercara o sus inmediaciones se puede imaginar en el circuito equivalente en serie con la resistencia de transferencia, R_{ct} , y en paralelo con la doble capa eléctrica, C_d , dando lugar al circuito de Randles (Figura 5.11).

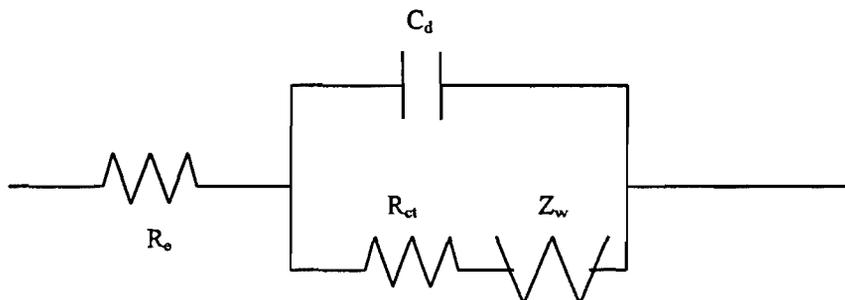


Figura 5.11. Circuito equivalente de Randles. Z_w es la impedancia de Warburg; R_e , C_d y R_{ct} tienen el mismo significado que en la Figura 5.9.

La impedancia de Warburg, Z_w , es:

$$Z_w = \frac{(1-j)\sigma}{(\omega)^{1/2}} \quad (5.7)$$

donde σ es el coeficiente de Warburg.

La descripción de la impedancia de Warburg que se acaba de realizar supone la hipótesis de que el espesor de la capa de productos de corrosión sobre el electrodo es semiinfinito; esta situación tiene interés sólo desde el punto de vista teórico. Las capas de productos de corrosión tienen un espesor finito, en cuyo caso se hace necesario introducir un factor de corrección en la ecuación 5.7 resultando:

$$Z_w = \frac{(1-j)\sigma}{(\omega)^{1/2}} \operatorname{tgh} \left[\sigma \left(\frac{j\omega}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (5.8)$$

donde D es el coeficiente de difusión.

El diagrama de Nyquist característico del circuito equivalente de Randles se muestra en la Figura 5.12:

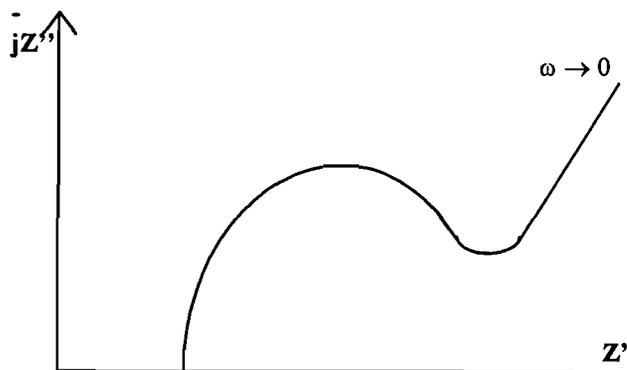


Figura 5.12. Diagrama de Nyquist característico del circuito equivalente de Randles.

Con frecuencia el diagrama de impedancia define una semicircunferencia con el centro por debajo del eje real. Este fenómeno se atribuye, entre otros factores, a que la superficie del electrodo no es homogénea.

Hay que destacar que los dos ejemplos de circuitos equivalentes y de su respectivo diagrama de Nyquist presentados anteriormente son ejemplos de sistemas muy sencillos. En la práctica, no es raro encontrar sistemas de corrosión mucho más complejos (capa de óxido compacta, capa porosa, etc...) con varios semicírculos, capacitivo y/o inductivos cuyo análisis es complejo.

Los ensayos de espectroscopía de impedancias se realizaron mediante la imposición de un potencial eléctrico sinusoidal entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia con una amplitud de 10mV, y con un barrido de frecuencias desde 100 kHz hasta 5 mHz. Previo a la realización de estos ensayos, el material se somete a potencial libre durante 4 horas. Estos ensayos se han realizado para los tres tipos de microestructuras posibles de estos materiales con memoria de forma como son las que muestran la aleación 21 y 14 en fase β , la aleación 4 y 13 en fase martensita, la aleación 8 y 65 en fase β + martensita, la aleación CuZn y el Cobre puro utilizados en todos los ensayos como referencia.

Al igual que los ensayos anteriores, estos se han realizado con un potencióstato controlado por ordenador según se detalla en el apartado 4.2.1.2. Dada la baja relación señal-ruido de las señales estudiadas en un ensayo de espectroscopía de impedancias, fue necesario tomar precauciones para apantallar el sistema estudiado, y así evitar la aparición de ruido en las señales. Para ello, se aisló eléctricamente el sistema estudiado del exterior mediante una jaula de Faraday.

Con los datos obtenidos, se calculó el circuito eléctrico que modela las curvas obtenidas mediante un software de ajuste no lineal creado por Boukamp [89Bou], específicamente diseñado para el estudio de datos obtenidos por espectroscopía de impedancias.

5.2.4 PROCESOS DE CORROSIÓN QUE SE PRODUCEN EN EL MATERIAL.

5.2.4.1 LIBERACIÓN DE IONES

Para las aleaciones 21, 13, y 8 se ha estudiado la liberación de iones al medio en tres puntos diferentes de la curva de polarización cíclica, como se muestra en la Figura 5.13. El primer potencial corresponde a un potencial anterior al primer pico anódico que se produce en estas aleaciones. El segundo potencial de estudio corresponde al potencial

en el cual se produce el máximo del pico anódico, y el tercer potencial corresponde al potencial en el cual finaliza el primer pico anódico.

Se han llamado muestras número 1 a las muestras que se han mantenido al potencial 1 (antes del pico anódico) durante 10 minutos; muestras número 2 las que se han mantenido al potencial 2 (máximo del pico anódico) durante 10 minutos; y muestras número 3 las que se han mantenido al potencial 3 (después del pico anódico) durante 10 minutos. Los valores de los potenciales 1, 2 y 3 de cada aleación se han determinado a partir de su curva de polarización respectiva.

Este análisis de liberación de iones se ha hecho mediante espectroscopía de masas inducida por plasma (ICP-MS) y ha permitido tener informaciones sobre la naturaleza y la cantidad de iones presentes, y por lo tanto precisar el proceso de corrosión que ocurre en estas aleaciones. Posteriormente, se han podido comparar los resultados con los obtenidos mediante el microanálisis de energía dispersiva de Rayos X (EDX) por el cual se han observado las mismas muestras, y comprobar que son coherentes entre ellos; con lo cual se ha podido concluir sobre los mecanismos que ocurren durante la corrosión de las aleaciones CuZnAl.

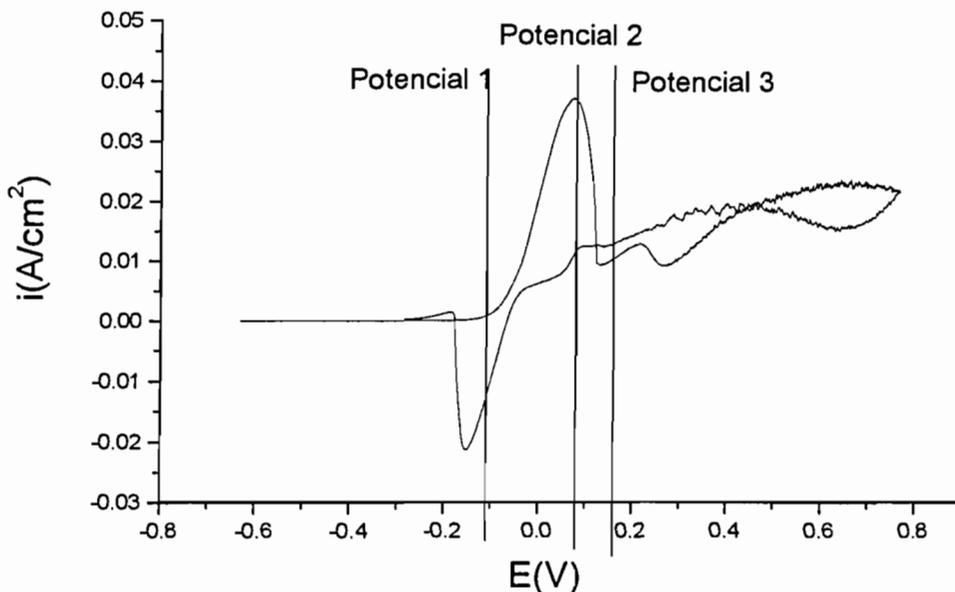


Figura 5.13. Ejemplo de una curva de polarización donde se representan las posiciones relativas de los potenciales 1, 2 y 3.

5.2.4.2 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDX

La microscopía electrónica de barrido, ha permitido analizar la superficie del material corroído, y por lo tanto, ver el tipo de corrosión que se ha producido en él. Se han estudiado las superficies de corrosión de los diferentes materiales después de haber sido sometidos a la polarización cíclica. También se han estudiado cortes longitudinales de las muestras para las cuales se había realizado la liberación de iones. Mediante microanálisis EDX se han caracterizado las diferentes capas de corrosión que se han observado.

5.3 RESULTADOS

5.3.1 POTENCIALES LIBRES. CURVAS E-t

En las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16, se muestran las curvas E-t de potenciales libres correspondientes a la fase austenítica, a la fase martensítica y a la fase β + martensita respectivamente junto con el Cu y CuZn que se representa en la Figura 5.16. Se aprecia en todos los casos, que los potenciales libres de los materiales estudiados tienden hacia potenciales más nobles al aumentar el tiempo de inmersión.

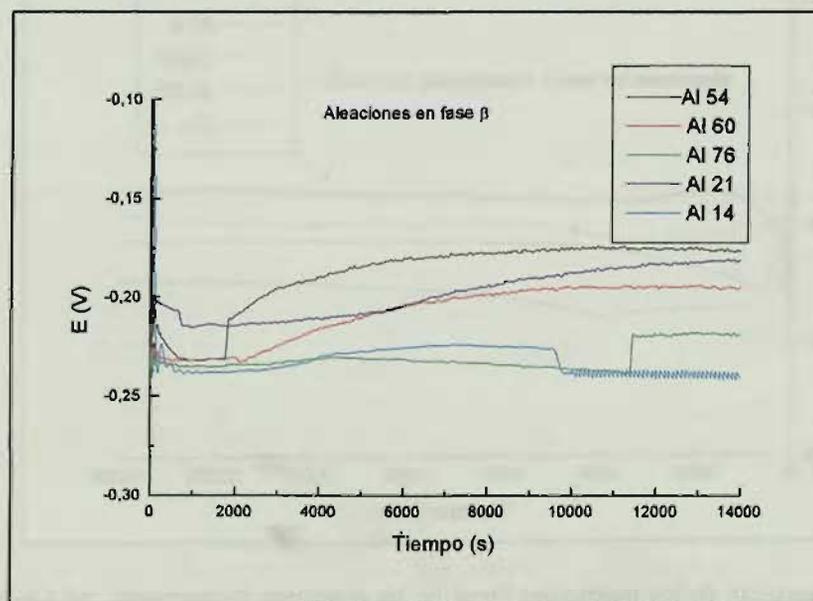


Figura 5.14. Comparación de los potenciales libres de las aleaciones fase β . Los valores de los potenciales se dan respecto al electrodo Ag/AgCl.

No se observa ninguna relación clara entre la microestructura presente en el material y el potencial libre. Únicamente cabe comentar que el Cu y el CuZn estudiados, son los que presentan un potencial libre mayor. No se ha observado tampoco ninguna relación entre los valores de potencial y las composiciones de estas aleaciones estudiadas.

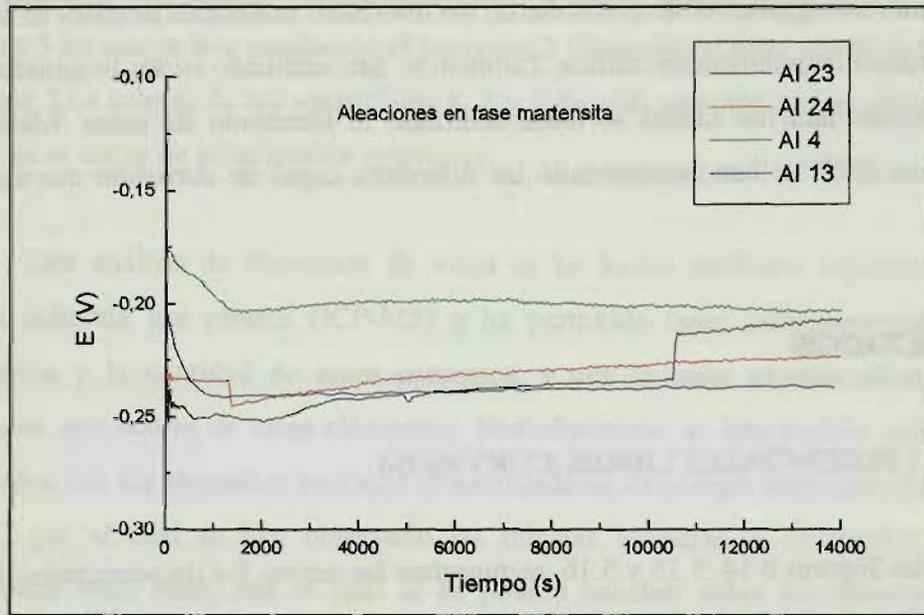


Figura 5.15: Comparación de los potenciales libres de las aleaciones fase martensita. Los valores de los potenciales se dan respecto al electrodo Ag/AgCl.

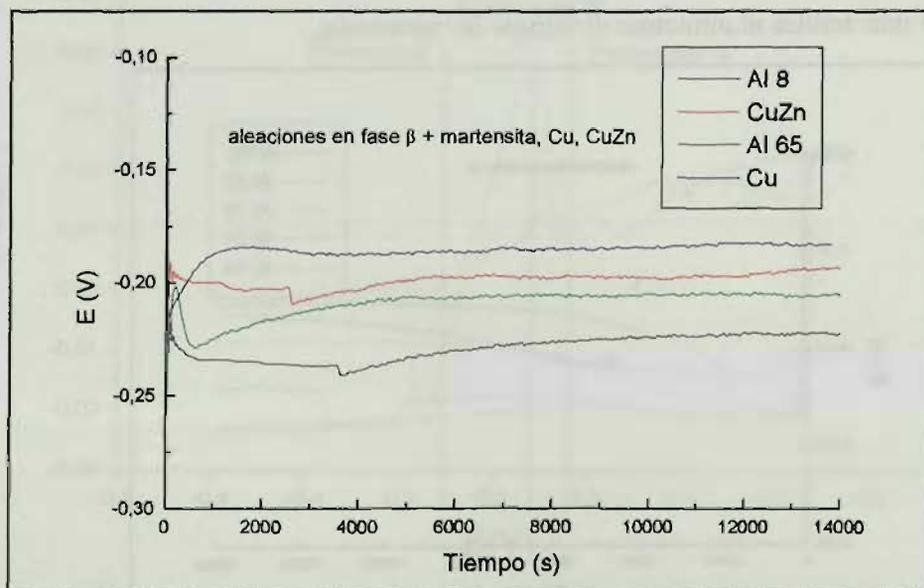


Figura 5.16. Comparación de los potenciales libres de las aleaciones β +martensita, del Cu puro, y del CuZn. Los valores de los potenciales se dan respecto al electrodo Ag/AgCl.

Tabla 5.4. Valores de los potenciales libres (vs. Ag/AgCl) de las diferentes aleaciones estudiadas para un tiempo de inmersión en agua marina artificial de 4 h.

Aleación	Potencial libre (mV)
4	-202
8	-223
13	-238
14	-240
21	-182
23	-207
24	-221
54	-179
60	-197
65	-206
76	-217
CuZn	-191
Cu	-183

En la Tabla 5.4 se presentan los valores de los potenciales libres (en mV respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl) de las diferentes aleaciones estudiadas. Estos valores se sitúan entre -174mV y -230mV . No se observa ninguna relación clara entre la fase presente y el potencial libre para las aleaciones estudiadas.

5.3.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las curvas de polarización cíclica, obtenidas para las aleaciones estudiadas, se muestran en las Figuras 5.17a, 5.17b, 5.17c, 5.17d, 5.17e, para las aleaciones en fase β , 5.18a, 5.18b, 5.18c, 5.18d, para las aleaciones en fase martensita, 5.19a y 5.19b para las aleaciones en fase β + martensita y 5.20 para las aleaciones Cu, CuZn.

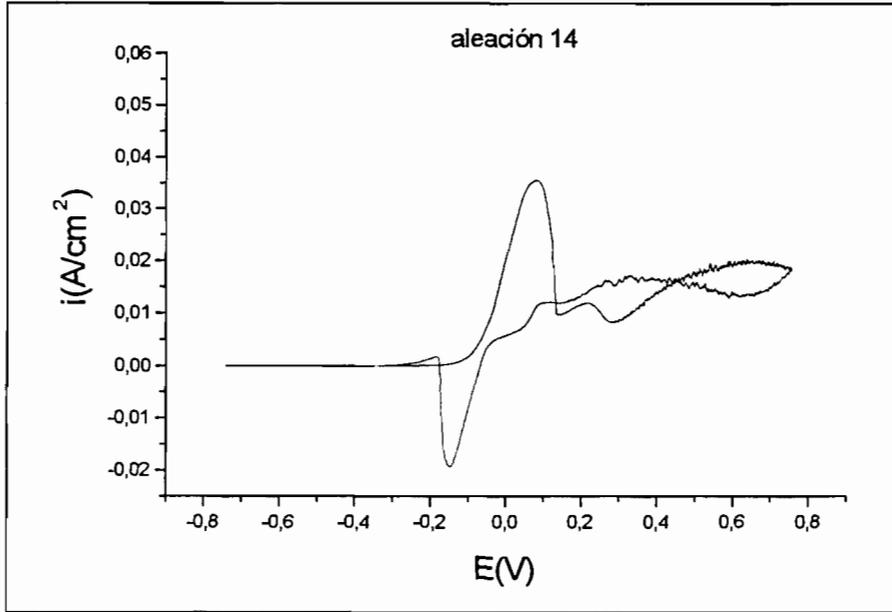


Figura 5.17a. Curva de polarización cíclica para la aleación 14 en fase β

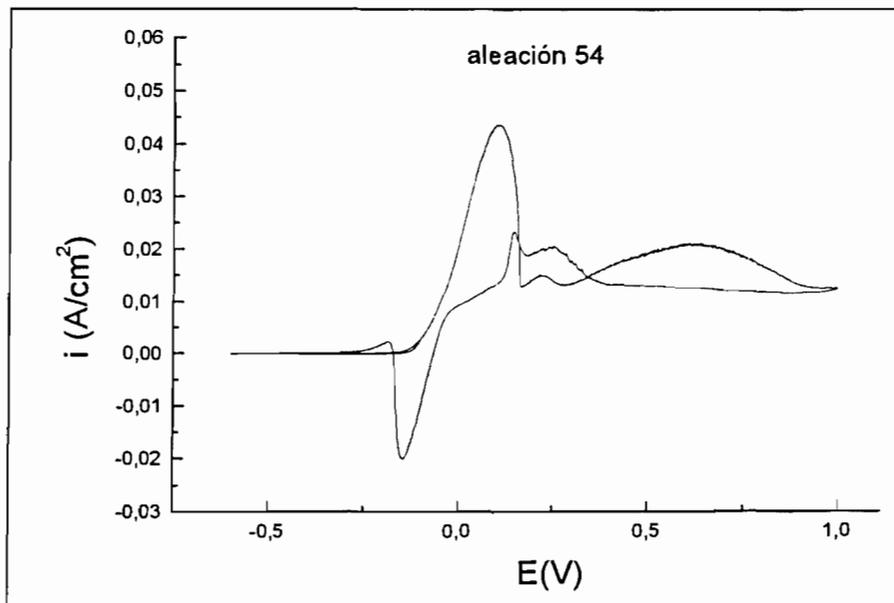
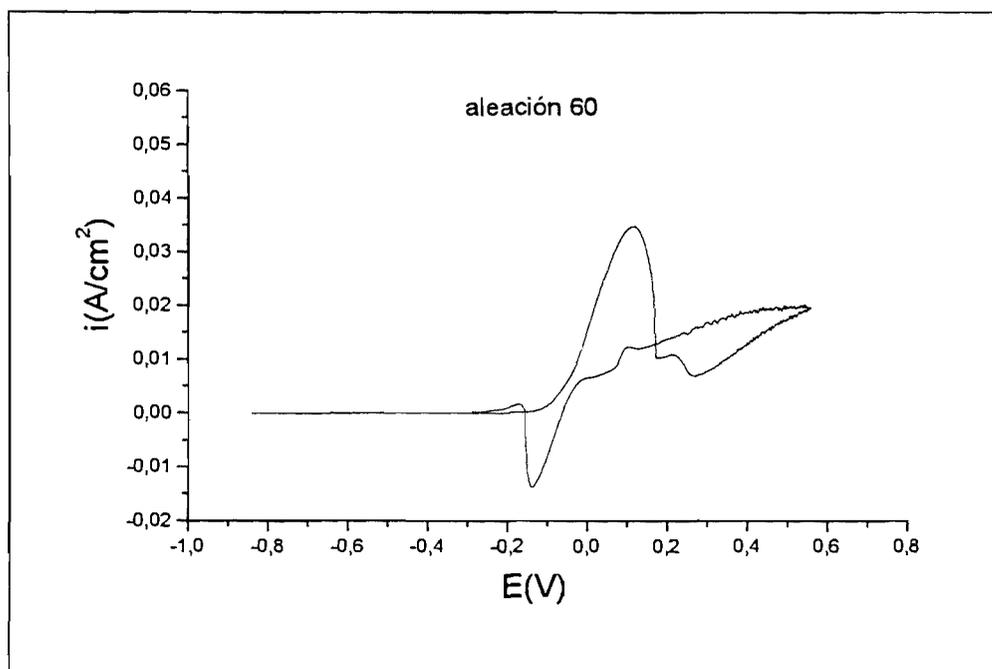
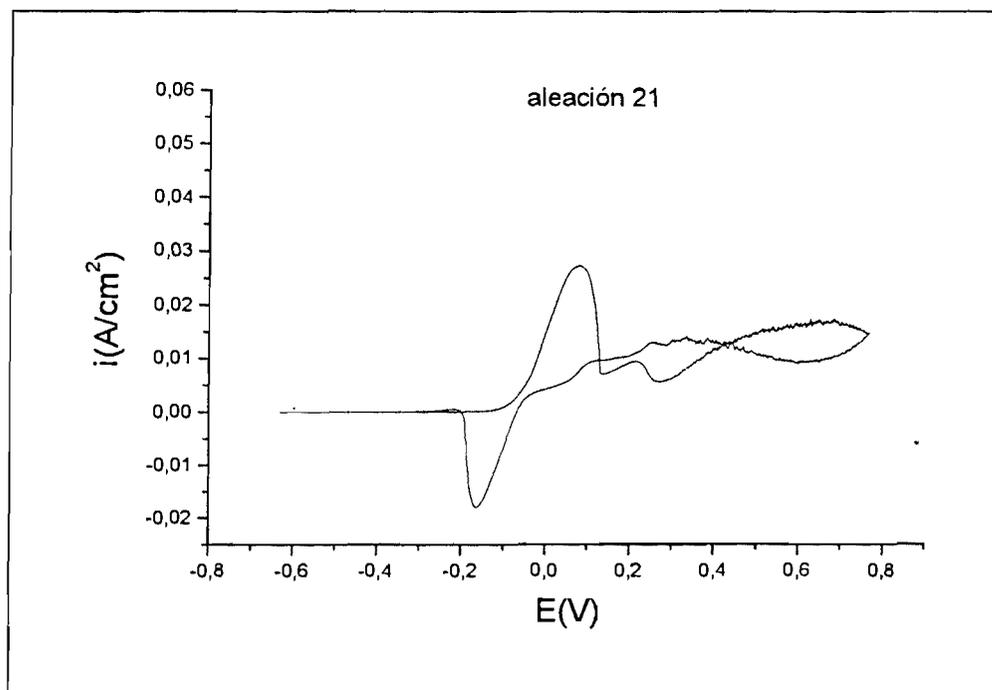


Figura 5.17b. Curva de polarización cíclica para la aleación 54 en fase β

Figura 5.17c. Curva de polarización cíclica para la aleación 60 en fase β Figura 5.17d. Curva de polarización cíclica para la aleación 21 en fase β .

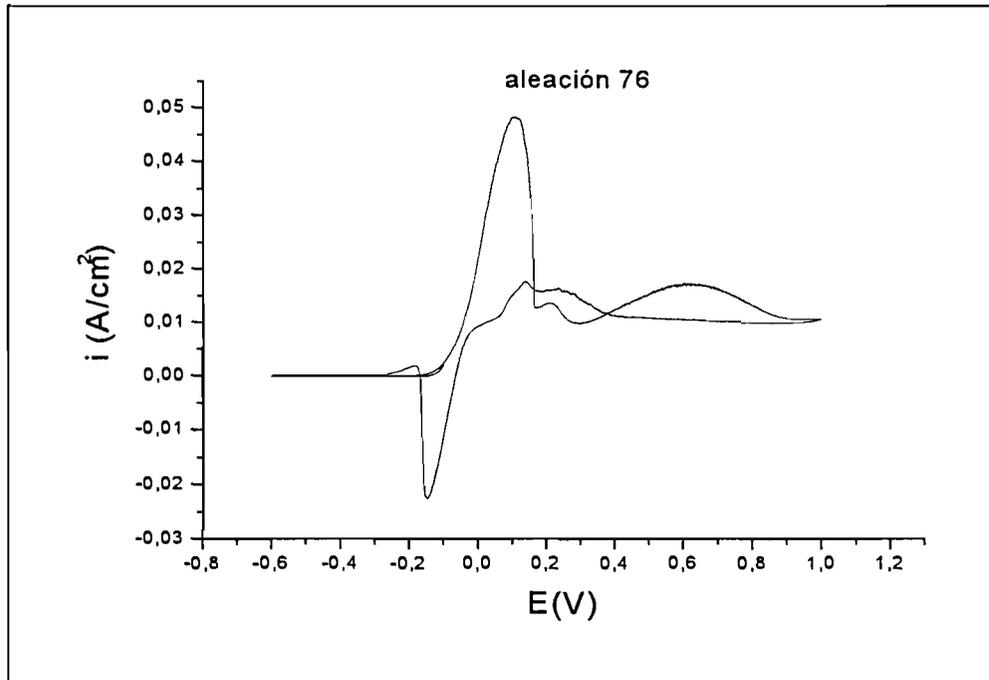


Figura 5.17e. Curva de polarización cíclica para la aleación 14 en fase β

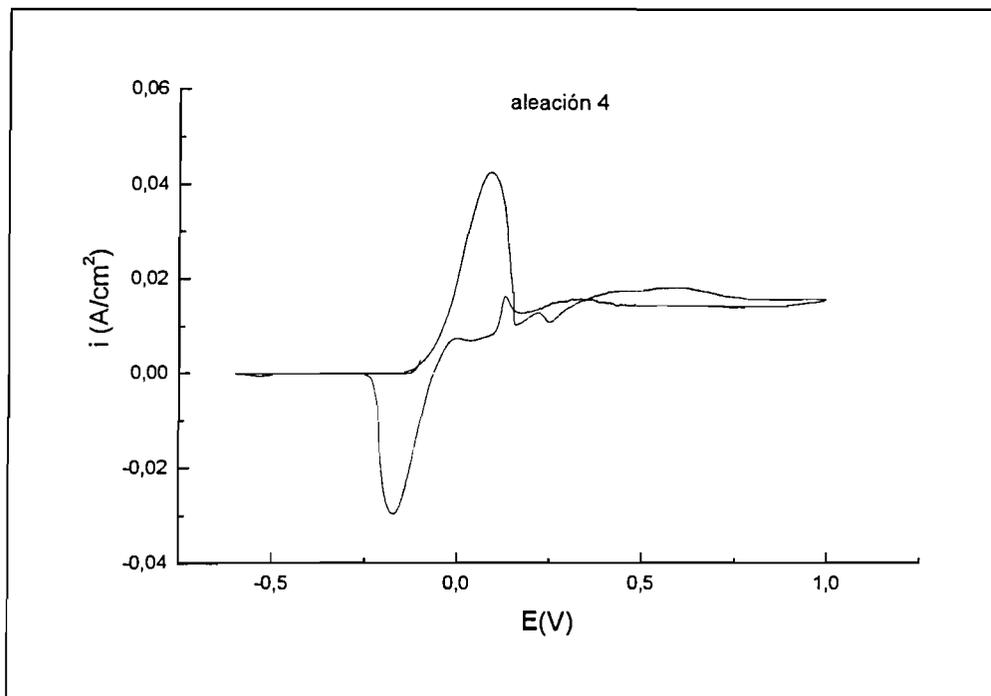


Figura 5.18a. Curva de polarización cíclica para la aleación 4 en fase martensita.

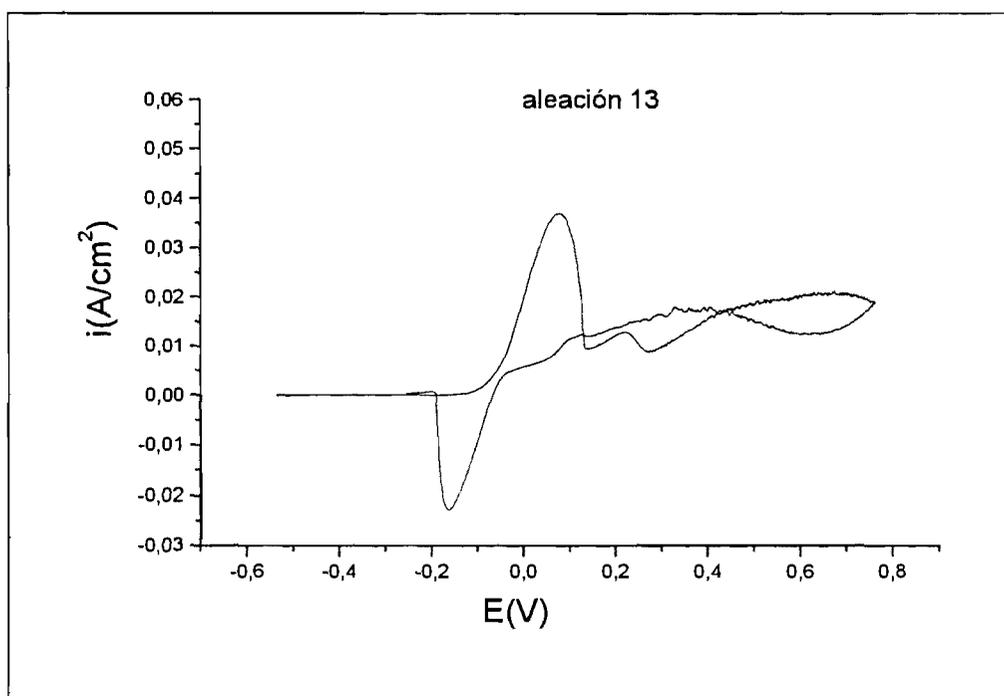


Figura 5.18b. Curva de polarización cíclica para la aleación 13 en fase martensita.

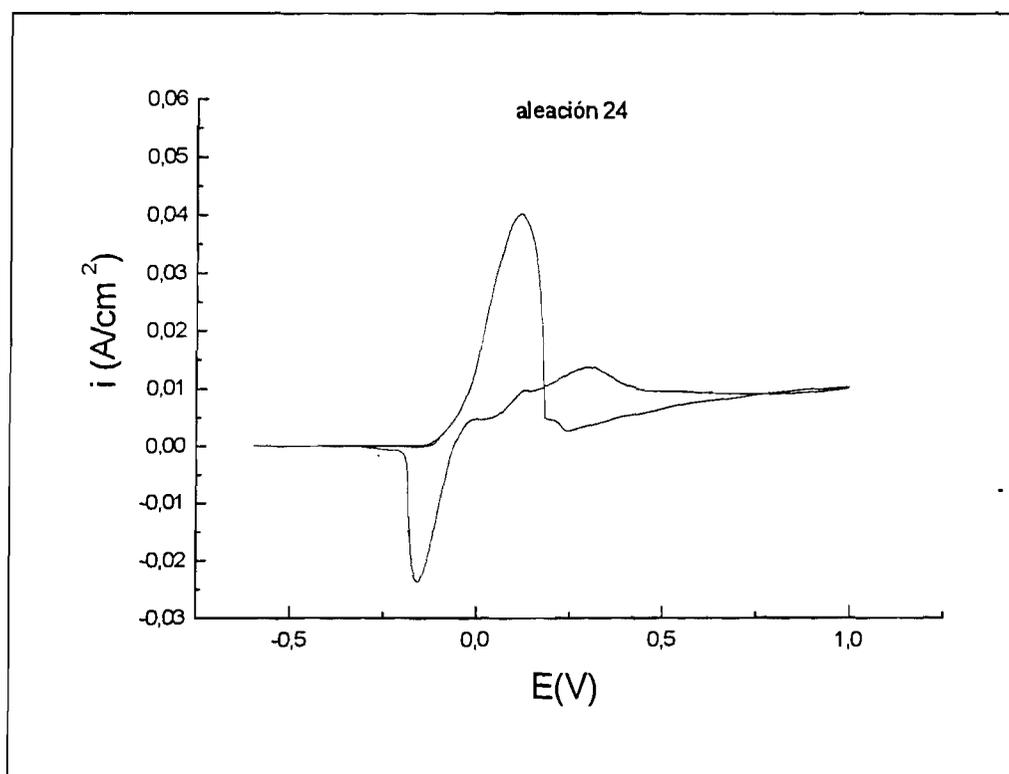


Figura 5.18c. Curva de polarización cíclica para la aleación 24 en fase martensita.

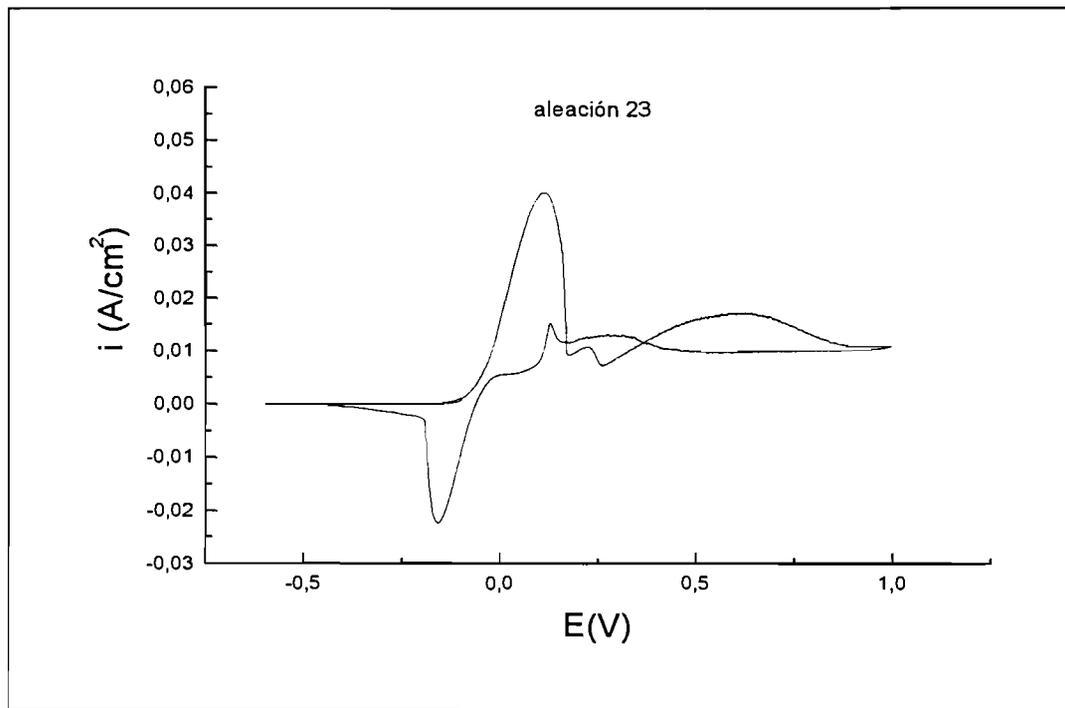


Figura 5.18d. Curva de polarización cíclica para la aleación 23 en fase martensita.

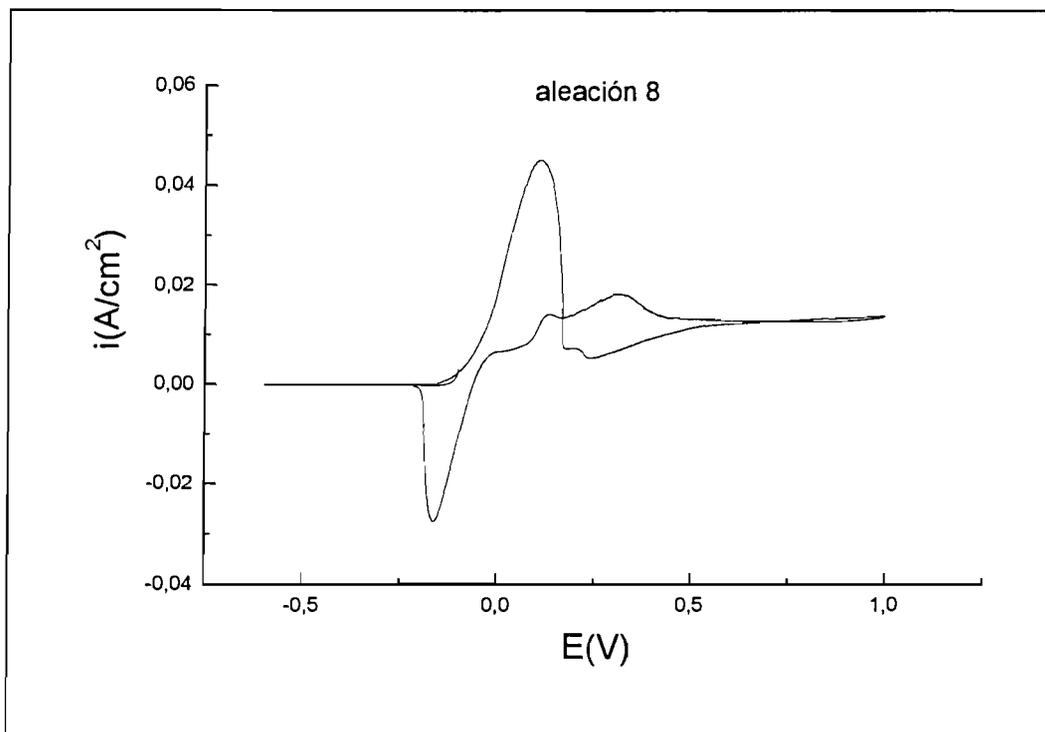


Figura 5.19a. Curva de polarización cíclica para la aleación 8 en fase β + martensita.

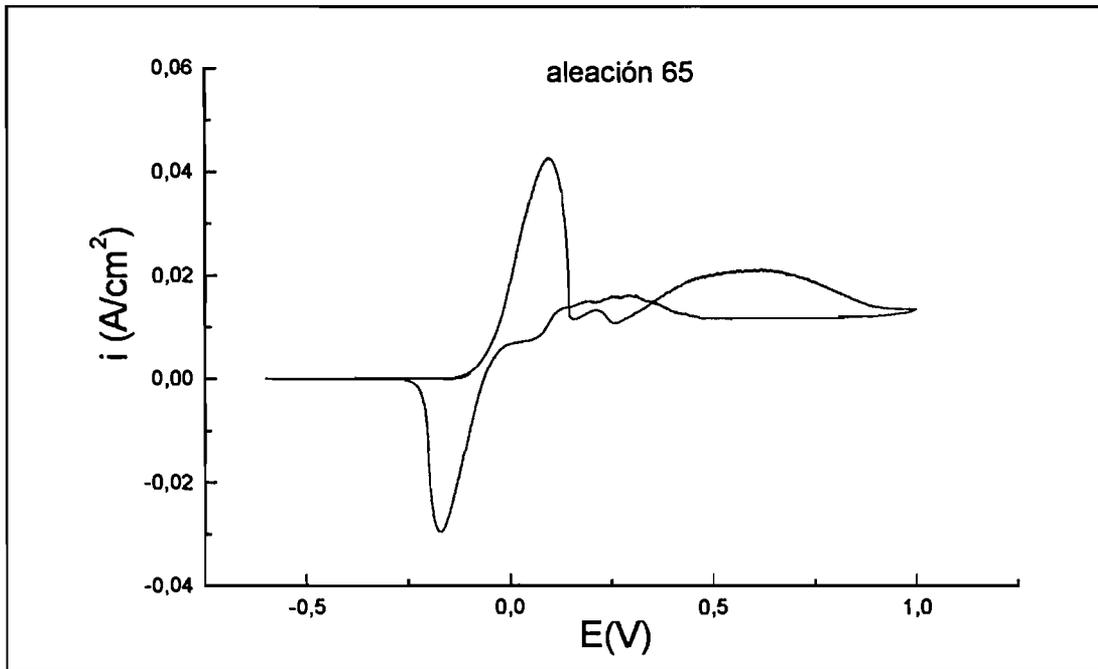


Figura 5.19a. Curva de polarización cíclica para la aleación 65 en fase β + martensita.

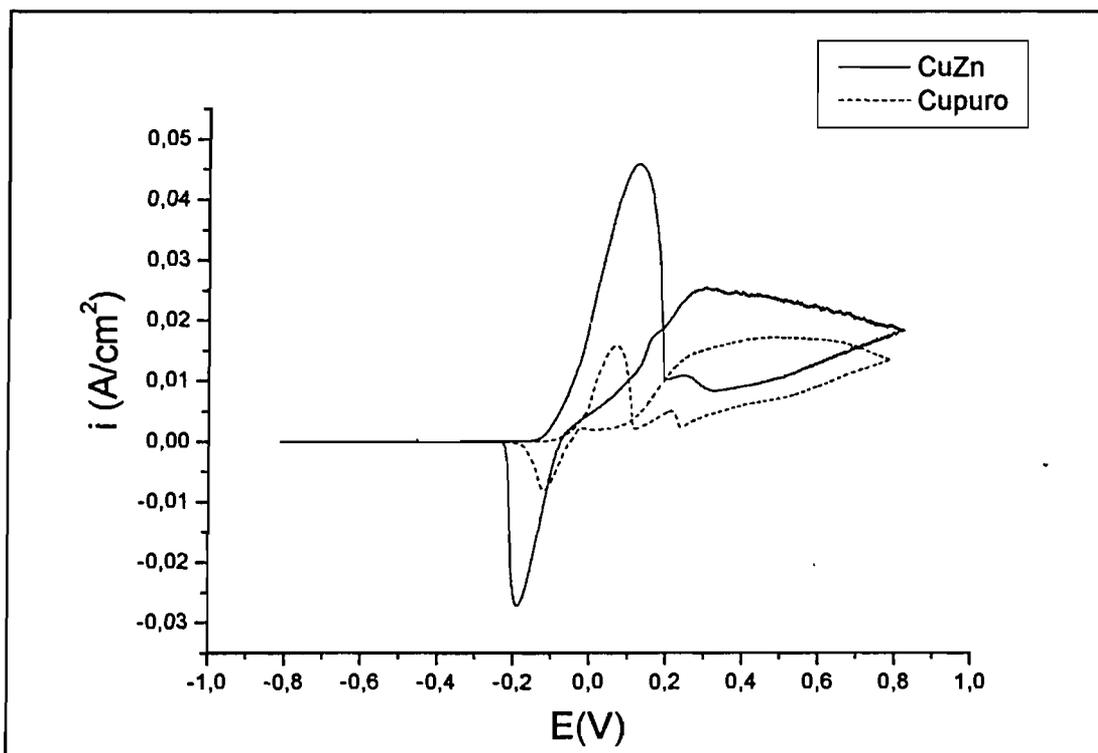


Figura 5.20. Curvas de polarización cíclicas para el cobre y el CuZn.

Tabla 5.5 Potenciales de rotura (vs.Ag/AgCl) de diferentes aleaciones base Cu y del metal Cu puro en agua marina artificial de 36 g/l de NaCl y a temperatura ambiente.

Aleación	Potenciales de rotura (mV) (Ag/AgCl)
4	-179
8	-154
13	-131
14	-155
21	-132
23	-144
24	-131
54	-147
60	-165
65	-135
76	-161
Cu	-135
CuZn	-146

Los valores de los potenciales de rotura que se han determinado a partir de estas curvas de polarización se presentan en la Tabla 5.5.

Tabla 5.6. Resultados obtenidos a partir del análisis de las pendientes de Tafel (b_a pendiente anódica y b_c pendiente catódica)

Aleación	E ($i=0$) (mV)	b_a (mV)	b_c (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
4	-134	20.9	-51.3	2.4E-6	0,054
8	-130.4	20.8	-62	1.8E-6	0,041
13	-143	21,5	-60,2	1.21E-5	0,271
14	-150	22,3	-54,1	2.47E-6	0,056
21	-139	28,6	-43,6	3.45E-6	0,078
23	-144	26.5	-66.5	3.89E-5	0,889
24	-131	20.6	-45.2	2.5E-5	0,571
54	-145.4	21.50	-50.3	4.21E-6	0,095
60	-150	18.2	-62.6	3.24E-6	0,073
65	-145.9	22.0	-36.1	4.75E-6	0,108
76	-144.3	20.6	-48.3	2.87E-6	0,065
CuZn	-160.9	18.8	-33.2	4.56E-5	0,978
Cu	-189	10.5	-16.2	1.39E-6	0,037

De la misma manera que para los potenciales libres, no se distingue una tendencia en los valores de los potenciales de rotura según la microestructura de la aleación. También se realizó a partir de las curvas obtenidas el análisis de las pendientes de Tafel. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.6. El análisis de los resultados se realizó mediante el software Voltmaster 4.(Radiometer®).

La resistencia de polarización, se calculó a partir de los resultados de polaridad lineal obtenidos a partir de las voltamperometrías cíclicas. Conocida la resistencia de polarización, la intensidad de corrosión para las curvas de polarización lineal, se calculó mediante la expresión de Stern-Geary:

$$R_p = b_a b_c / 2.303 (b_a + b_c) i_{\text{corr}} \quad (5.9)$$

Los resultados obtenidos, se muestran en la Tabla 5.7. Estos resultados, al igual que los que se muestran para las pendientes de Tafel, se calcularon mediante el software voltmaster 4. Para este calculo se tomaron 20mV por encima y por debajo del potencial obtenido para $i = 0A$. Se observa que los valores calculados de I_{corr} son muy similares a los obtenidos por el método de las pendientes de Tafel aunque se aprecia una mayor dispersión en los valores obtenidos según el método de Tafel.

Tabla 5.7. Resultados de los cálculos de polarización lineal.

Aleación	E (i=0) (mV)	Rp (Ωcm^2)	i_{corr} (A/cm^2)	V_{corr} (mm/año)
4	-134	2512	2,57E-06	0,058
8	-130.4	1402	4,83E-06	0,110
13	-143	2145	3,20E-06	0,072
14	-150	1753	3,92E-06	0,089
21	-139	1504	5,00E-06	0,114
23	-144	1507	5,45E-06	0,124
24	-131	1723	3,57E-06	0,082
54	-145.4	1160	5,63E-06	0,127
60	-150	1408	4,35E-06	0,099
65	-145.9	1954	3,04E-06	0,069
76	-144.3	1337	4,69E-06	0,106
CuZn	-160.9	1031	5,05E-06	0,108
Cu	-189	2674	1,03E-06	0,027

A partir del valor de i_{corr} encontrado con los dos métodos vistos anteriormente (polarización lineal y pendientes de Tafel), podemos obtener la velocidad de corrosión en mm/año a partir de la norma G102 con la siguiente ecuación :

$$CR \text{ (velocidad de corrosión, mm/año)} = \frac{3.27 \cdot 10^{-3} \cdot i_{corr} \cdot EW}{d} \quad (5.10)$$

donde EW es el peso equivalente en gramos, d la densidad en gramos por cm^3 e i_{corr} la densidad de corriente de corrosión en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. El cálculo de EW para una aleación se realiza con la relación 7.5:

$$EW = \sum_{i=1}^m \frac{f_i M_i}{n_i} \quad (5.11)$$

donde f es la fracción atómica del componente i de la aleación, M su peso atómico y n el número de electrones involucrados en el proceso de oxidación del componente i.

No se puede decir que los valores encontrados por estos dos métodos sean muy precisos ya que son métodos gráficos de extrapolación de curvas, lo que implica que cuanto más las curvas se alejan de la idealidad, menos sencilla y precisa será la extrapolación, y más « error » habrá sobre los valores encontrados. Conocido este hecho en las Tablas 5.6 y 5.7 se presentan también los valores de velocidad de corrosión obtenidos para las aleaciones estudiadas.

Al igual que sucede con el resto de parámetros, no se observa una relación directa entre los valores de velocidad de corrosión y la composición química y microestructura que presenta la aleación obteniéndose unos valores de velocidad de corrosión que oscilan entre los 0.03mm/año para el cobre y los 0.9 mm/año para el CuZn.

Tabla 5.8. Resultados del análisis de las pendientes de Tafel para el proceso de reducción.

Aleación	E (i=0) (mV)	b _a (mV)	b _c (mV)	i _{corr} (A/cm ²)
4	-64.4	35.1	-26.9	1.09E-03
8	-64.0	31.1	-23.3	1.18E-03
13	-62.2	34.7	-29.2	1.23E-03
14	-65.3	36.3	-28.0	1.55E-03
21	-65.4	35.8	-26.2	1.30E-03
23	-63.1	51.8	-35.0	1.49E-03
24	-60.7	31.1	-22.6	8.98E-04
54	-64.1	35.9	-29.4	2.35E-03
60	-64.2	34.2	-28.9	2.51E-03
65	-64.0	34.3	-25.6	1.76E-03
76	-64.4	32.7	-29.0	2.38E-03
CuZn	-82.6	37.8	-25.3	1.10E-03
Cu	-52.0	27.1	-24.6	4.25E-04

Tabla 5.9. Resultados de los cálculos de polarización lineal para el proceso inverso

Aleación	E (i=0) (mV)	i _{corr} (A/cm ²)	R _p (Ωcm ²)
4	-64.4	1.14E-03	5.8
8	-64.0	1.18E-03	4.9
13	-62.1	1.20E-03	5.7
14	-65.3	1.67E-03	4.1
21	-67.0	1.26E-03	5.2
23	-63.1	1.68E-03	5.4
24	-59.6	9.02E-03	6.29
54	-64.1	2.26E-03	3.1
60	-64.2	2.51E-03	2.7
65	-64.0	1.92E-03	3.3
76	-64.4	2.43E-03	2.74
CuZn	-82.6	1.07E-03	6.1
Cu	-52	4.15E-03	13.46

De la misma manera, se ha calculado E (i=0) para todas las aleaciones en el proceso de reducción. Se observa un comportamiento muy regular para todas las aleaciones. Los valores obtenidos, se presentan en la Tabla 5.8 para la extrapolación de Tafel y en la Tabla 5.9 para la polarización lineal.

La comparación de estos resultados obtenidos en el proceso inverso, con los resultados obtenidos en el proceso directo, nos da una indicación de la capacidad que presenta este material a la repasivación. Este hecho indica que es el cobre el material que presenta una mayor facilidad a la repasivación, mientras que el CuZn presenta la mayor dificultad a la repasivación. Para las aleaciones con memoria de forma estudiadas, no se aprecian diferencias significativas en este proceso en función de la fase presente obteniendo unos valores prácticamente constantes que oscilan entre 60 y 64 mV.

5.3.3 ESTUDIOS POTENCIOSTÁTICOS

En la Figura 5.21a, 4.21b, 4.21c y 4.21d se representa la carga eléctrica frente al tiempo a un potencial constante de 100mV. Este potencial corresponde para las aleaciones estudiadas, al potencial en el cual finaliza el primer pico de oxidación. La carga, es el resultado de dos contribuciones: formación de una capa superficial, y disolución metálica. Ambos procesos se corresponden con la oxidación electroquímica de la aleación. Así, la carga eléctrica, es una medida de la cantidad total de metal que ha sufrido oxidación.

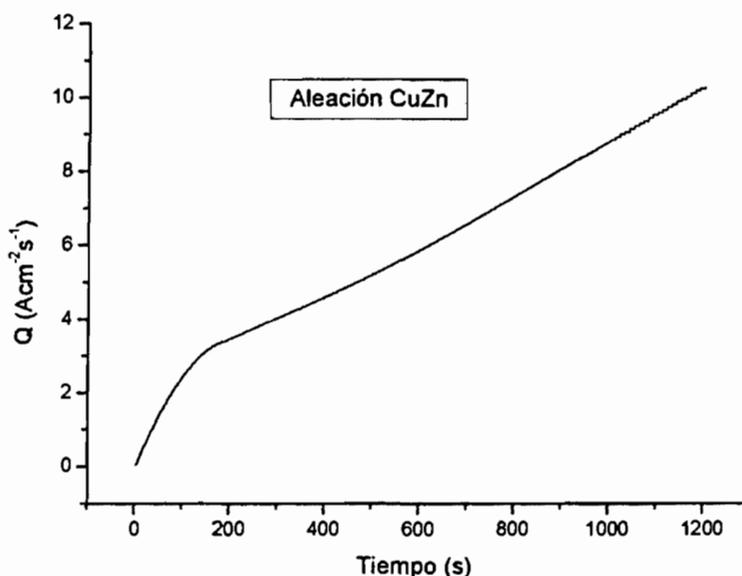


Figura 5.21a. Carga eléctrica para un potencial de 100mV frente al tiempo de inmersión para la aleación CuZn.

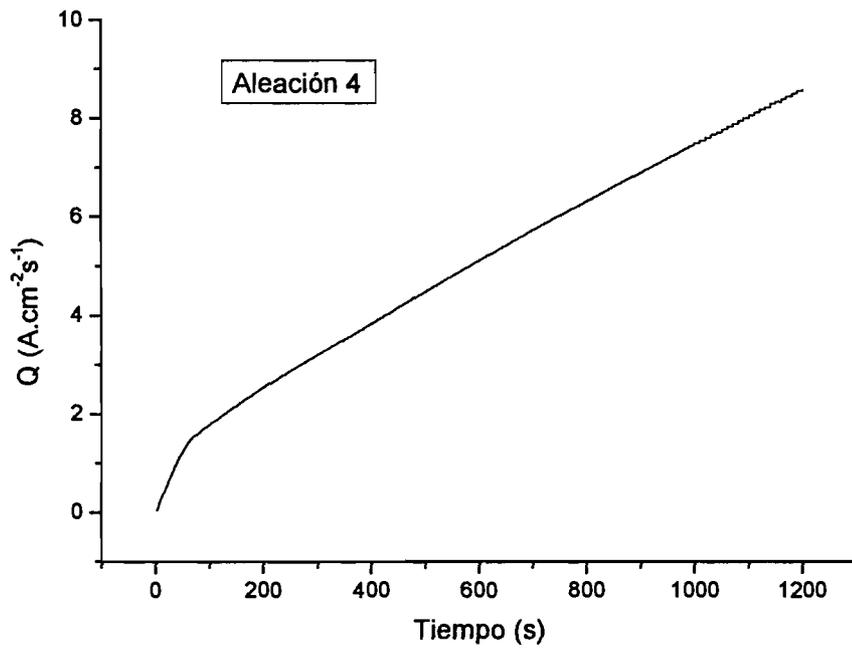


Figura 5.21b. Carga eléctrica para un potencial de 100mV frente al tiempo de inmersión para la aleación 4 en fase martensita.

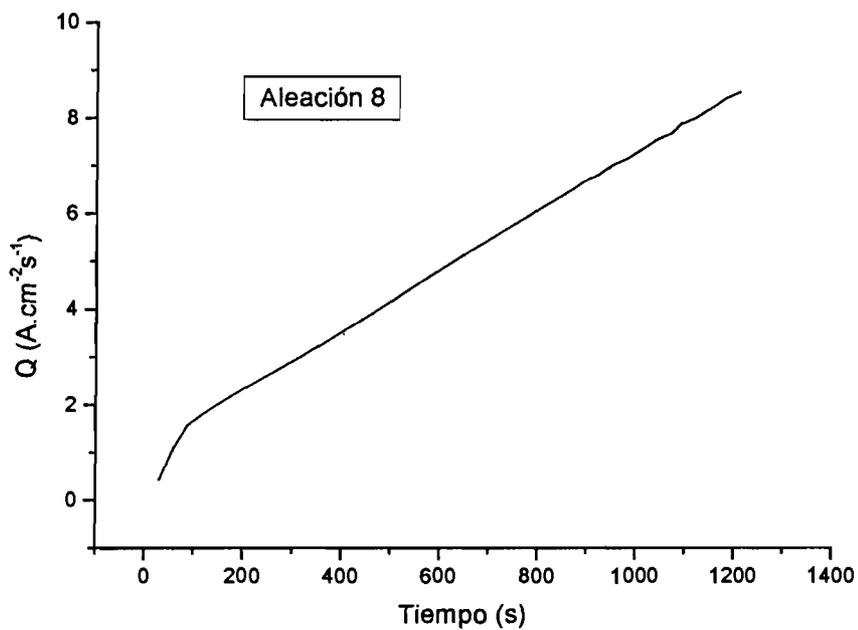


Figura 5.21c. Carga eléctrica para un potencial de 100mV frente al tiempo de inmersión para la aleación 8 en fase β + martensita.

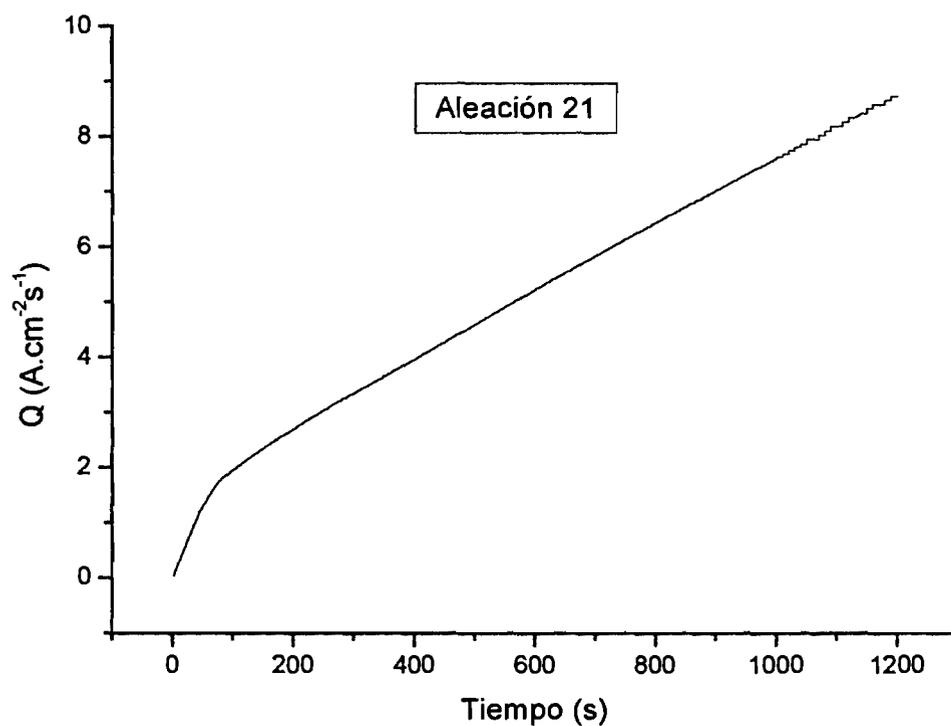


Figura 5.21d. Carga eléctrica para un potencial de 100mV frente al tiempo de inmersión para la aleación 21 en fase β .

No se observan diferencias significativas entre las diferentes aleaciones estudiadas, lo cual indica que el proceso de corrosión al potencial estudiado es similar para estas aleaciones. De esta manera para las aleaciones CuZnAl con memoria de forma estudiadas, se observa que las diferencias existentes son mínimas. Además otro aspecto a tener en cuenta es que el proceso de paso de carga por el material no tiende a una estabilidad en el intervalo de tiempo estudiado (20 min).

5.3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

Los diagramas de Nyquist obtenidos para las aleaciones 21, 14, 4, 13, 8, 65, CuZn y Cu se presentan en las Figuras 5.22 – 5.27

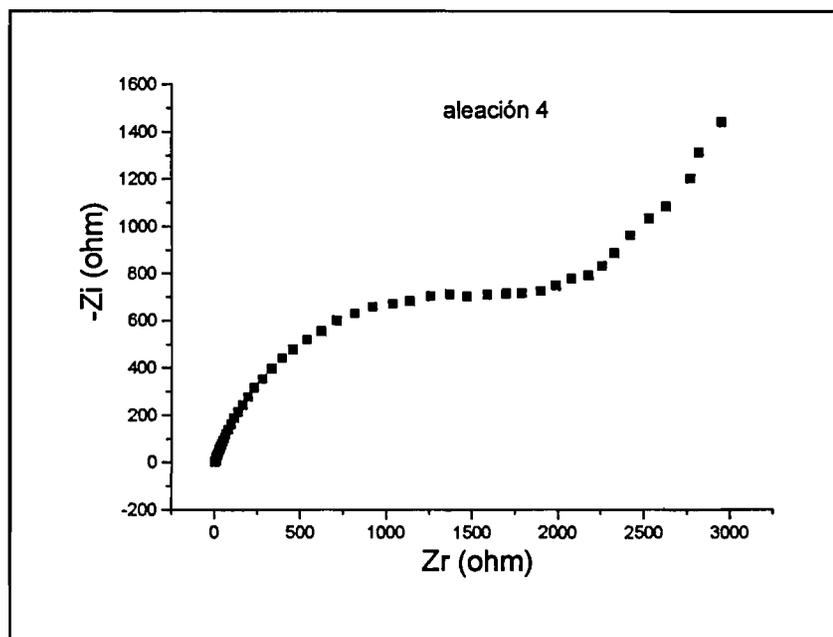


Figura 5.22. Diagrama de Nyquist para la aleación 4 en fase martensítica.

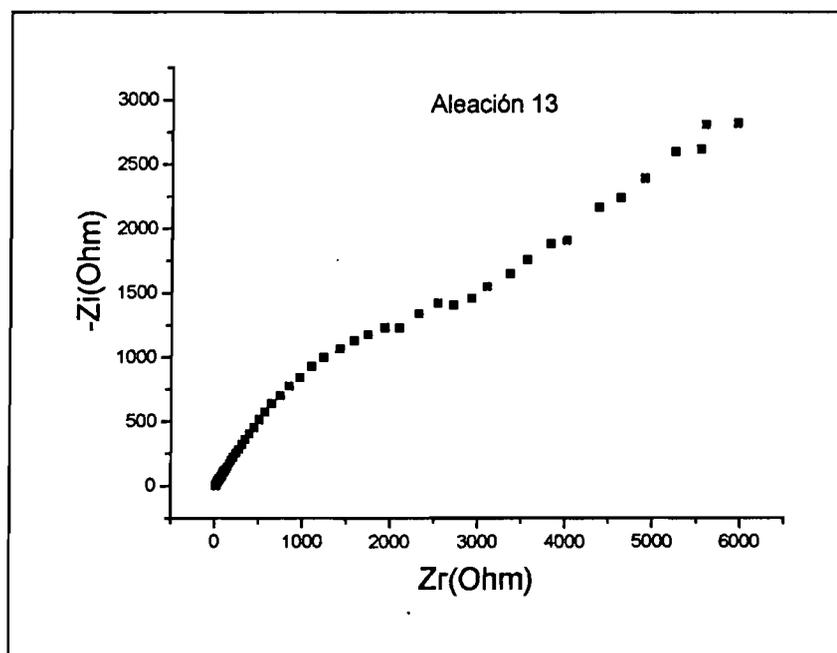


Figura 5.23 Diagrama de Nyquist para la aleación 13 en fase martensítica

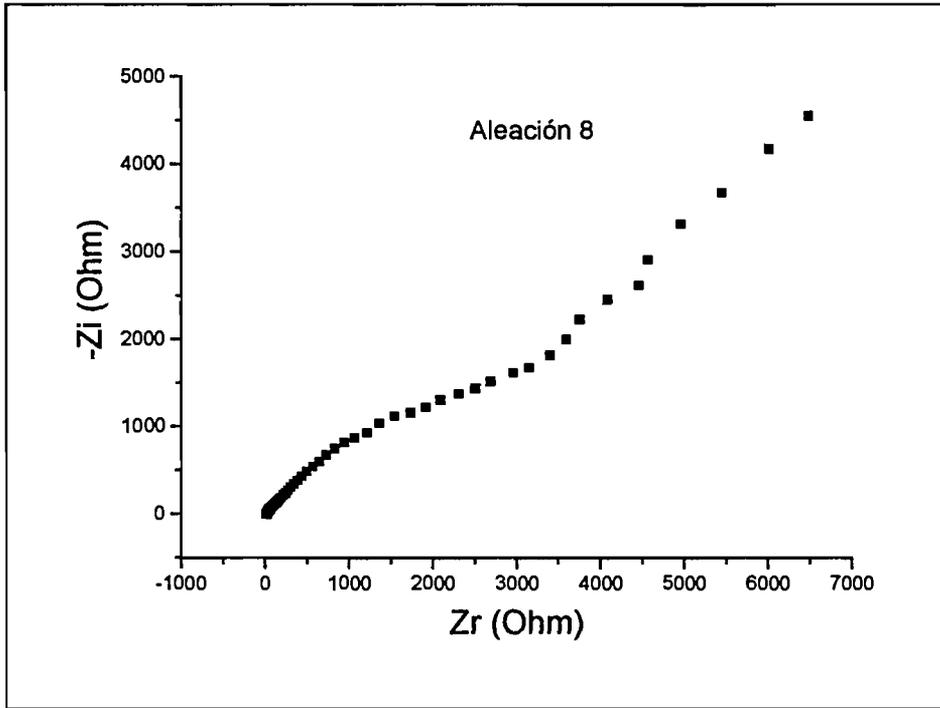


Figura 5.24 Diagrama de Nyquist para la aleación 8 en fase β + martensítica

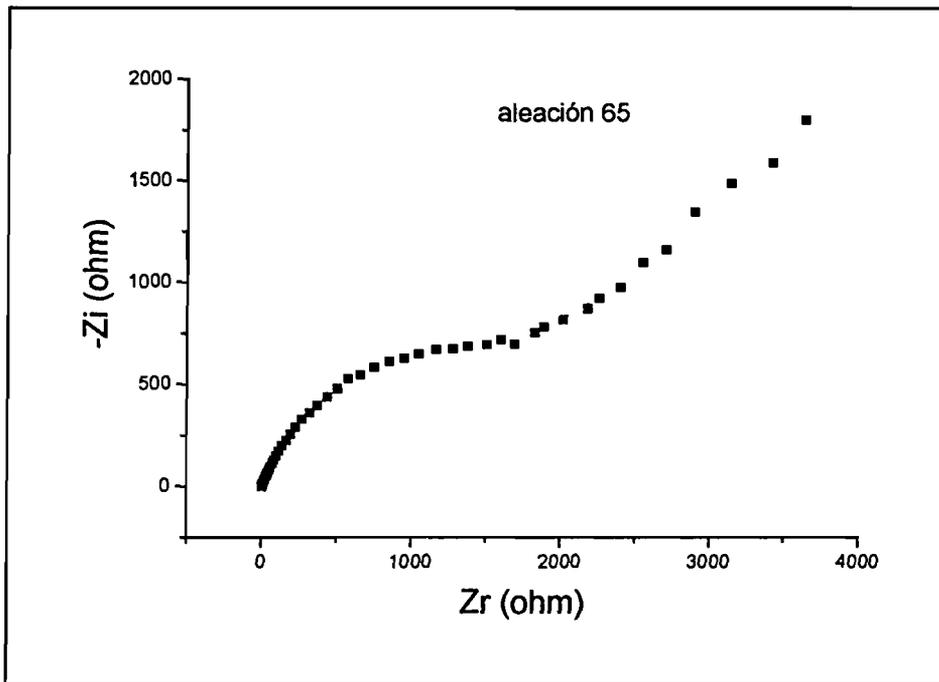


Figura 5.25 Diagrama de Nyquist para la aleación 65 en fase β + martensítica

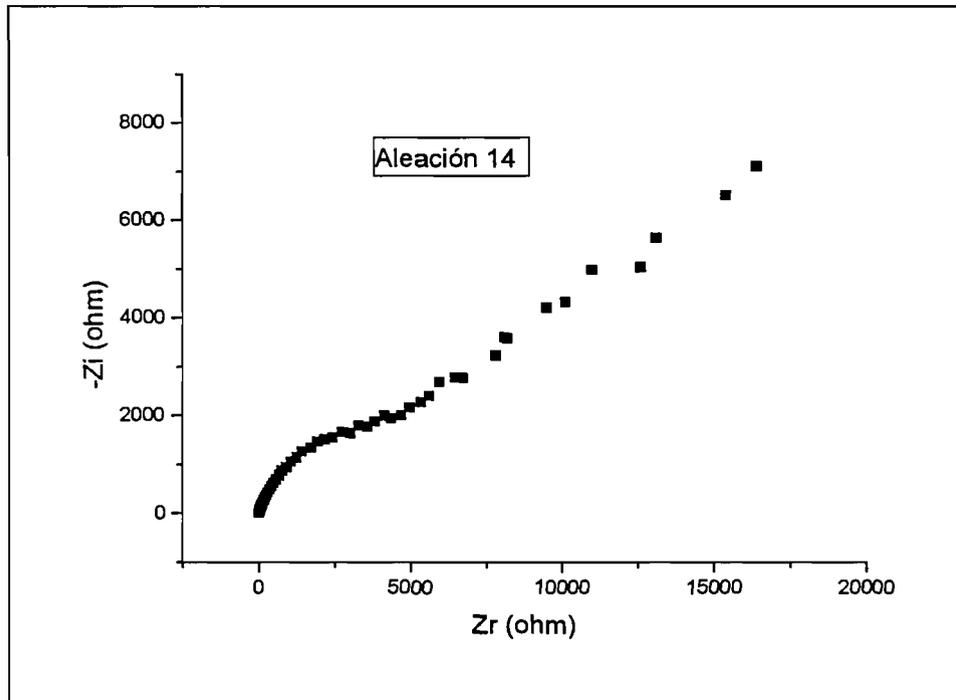


Figura 5.26 Diagrama de Nyquist para la aleación 14 en fase β .

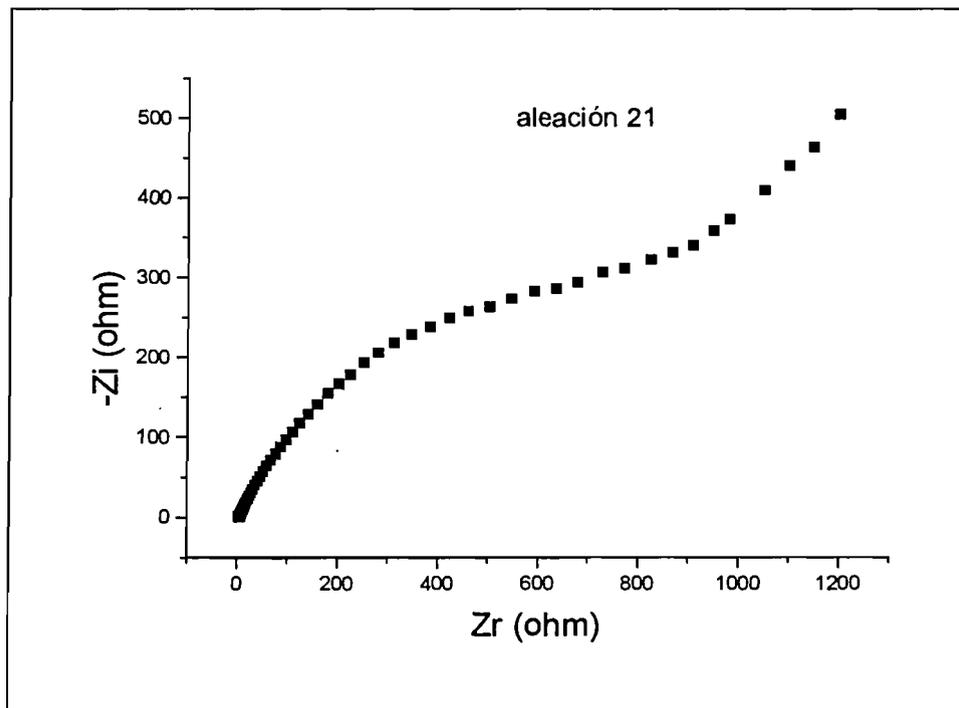


Figura 5.27 Diagrama de Nyquist para la aleación 21 en fase β .

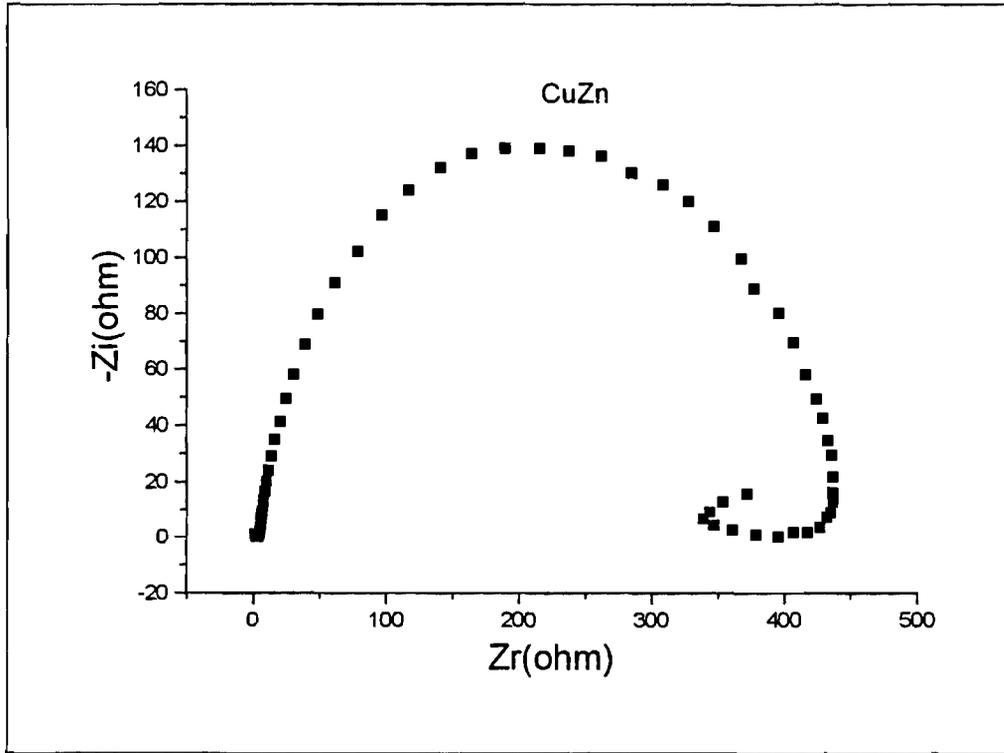


Figura 5.28 Diagrama de Nyquist para el CuZn.

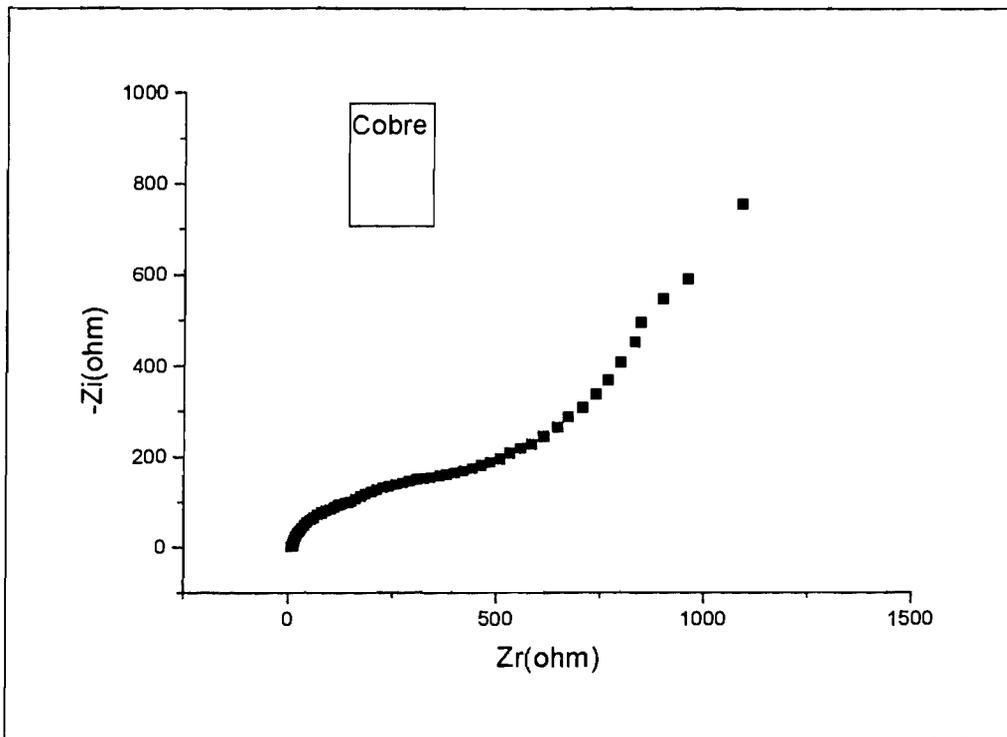


Figura 5.29 Diagrama de Nyquist para el Cu.

De acuerdo con los resultados presentados en las Figuras 5.22-5.29 y tal como se ha explicado en el apartado 5.2.3.4 la interpretación de los resultados requiere la modelización de dichos datos mediante un circuito eléctrico análogo al sistema físico estudiado, también llamado circuito equivalente.

En el caso de las 6 aleaciones con memoria de forma estudiadas, el circuito equivalente que proporcionó un mejor ajuste fue el que se muestra en la Figura 5.30.

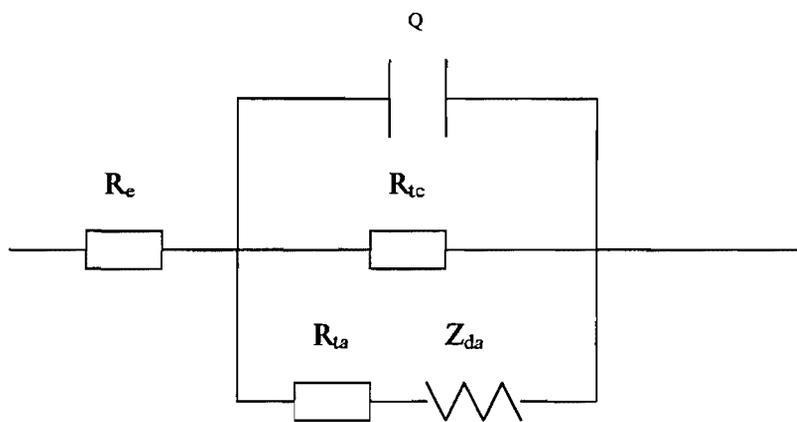


Figura 5.30. Circuito equivalente para la aleación CuZnAl

Para el Cu el circuito que mejor ajusta los resultados obtenidos, es muy similar al que se presenta en el ajuste de las aleaciones con memoria de forma. La única diferencia que presenta es el cambio del elemento de fase constante que se modeliza en las aleaciones con memoria de forma, por una capacidad como se muestra en la figura 5.31.

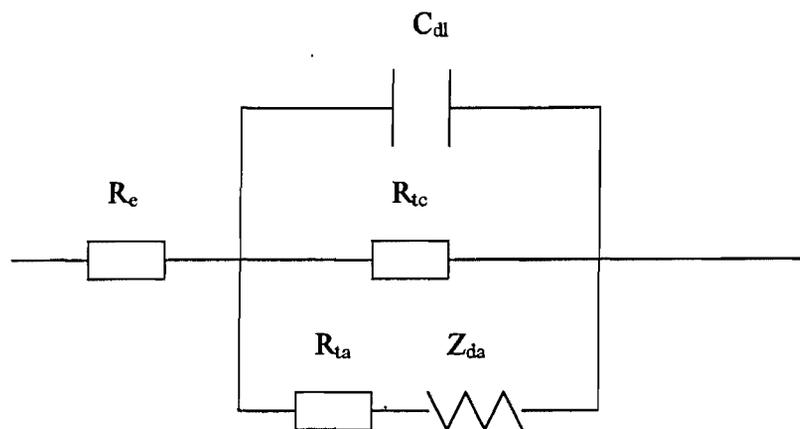


Figura 5.31. Circuito equivalente para el Cu.

Con los circuitos equivalentes mostrados, se realizaron simulaciones con ajuste no lineal mediante el software de Boukamp, para realizar el ajuste de los datos obtenidos. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.7 para las aleaciones con memoria de forma estudiadas y para el Cu.

Tabla 5.10. Parámetros obtenidos para la modelización del circuito equivalente.

Aleación	R_{NaCl} (Ω)	C_{dl} (mho)	Q (mho)	$R_{t,c}$ (Ω)	$R_{t,a}$ (Ω)	$Z_{d,a}$ (mho)	n_{dl}	Chi-2
65	6.29		$2.36 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^4$	$1.82 \cdot 10^3$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$7.17 \cdot 10^{-1}$	$8.88 \cdot 10^{-4}$
21	5.63		$8.47 \cdot 10^{-4}$	$1.14 \cdot 10^4$	$1.66 \cdot 10^3$	$3.07 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-1}$	$7.82 \cdot 10^{-4}$
4	6.08		$2.16 \cdot 10^{-4}$	$2.59 \cdot 10^4$	$1.94 \cdot 10^3$	$2.22 \cdot 10^{-3}$	$7.31 \cdot 10^{-1}$	$8.17 \cdot 10^{-4}$
8	6.30		$1.39 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^4$	$3.24 \cdot 10^3$	$3.21 \cdot 10^{-3}$	$6.21 \cdot 10^{-1}$	$4.19 \cdot 10^{-4}$
13	5.98		$2.18 \cdot 10^{-4}$	$2.14 \cdot 10^4$	$5.76 \cdot 10^3$	$2.35 \cdot 10^{-3}$	$5.78 \cdot 10^{-1}$	$2.75 \cdot 10^{-4}$
14	6.41		$7.06 \cdot 10^{-5}$	$2.85 \cdot 10^4$	$4.63 \cdot 10^3$	$3.19 \cdot 10^{-3}$	$7.05 \cdot 10^{-1}$	$3.06 \cdot 10^{-3}$
Cu	6.19	$6.25 \cdot 10^{-6}$		$1.76 \cdot 10^3$	$1.43 \cdot 10^2$	$1.58 \cdot 10^{-3}$		$2.51 \cdot 10^{-3}$

Se observa que en todos los casos la resistencia debida al fluido oscila entre 5 y 7 Ω lo cual es un valor pequeño debido a la existencia en el fluido de gran cantidad de iones conductores.

De acuerdo con la definición de resistencia a la polarización R_p (ecuación 10)

$$R_p = (Z_F)_{\omega \rightarrow 0} \quad (5.12)$$

donde Z_F representa la impedancia faradaica y ω es la frecuencia de impedancia, la resistencia a la polarización R_p puede ser calculada mediante los diagramas de Nyquist a partir del punto de intersección del semicírculo obtenido a bajas frecuencias con el eje Z_r . Los valores de resistencia a la polarización obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 5.11. Estos resultados están en concordancia con los valores de resistencia a la polarización R_p calculados a partir de las voltamperometrías cíclicas mediante el método de la polarización lineal descrito en el apartado 5.3.2.

Se observa a partir de los resultados obtenidos que las tres microestructuras obtenidas estudiadas presentan un comportamiento ante la corrosión muy similar y sin ninguna tendencia definida.

Tabla 5.11. Valores de resistencia a la polarización obtenidos por ajuste circular de los diagramas de Nyquist a partir del punto de intersección del semicírculo obtenido a bajas frecuencias con el eje Zr.

Aleación	R_p (Ωcm^2)
14	1.58
21	1.75
8	2.04
65	1.45
4	1.93
13	2.07
Cu	0.87

5.3.5 MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX).

Como ya se ha comentado en el apartado 5.2.4.2, se han llevado a cabo microanálisis EDX de tres muestras para cada aleación 13 (martensita), 21 (austenita) y 8 (β +martensita), a tres valores de potenciales distintos, potencial 1, 2 y 3.

Se presentan en la Tabla 5.12 los resultados obtenidos para las muestras 21.1, 21.2, 21.3, 13.1, 13.2, 13.2, 8.1, 8.2 y 8.3.

Tabla 5.12. Resultados del análisis EDX de las superficies de las muestras de las aleaciones 21, 13 y 8.

% en peso	21.1	21.2	21.3	13.1	13.2	13.3	8.1	8.2	8.3
Cu	85	98	99	83	98	99	78	95	97
Zn	13	2	1	14	2	1	19	5	3
Al	2	-	-	3	-	-	3	-	-

Se observa que cualquiera que sea la aleación estudiada, la concentración de los elementos Zn y Al a los potenciales 2 y 3, es mucho menor que la inicial, lo cual es un

hecho indicativo del proceso de descincificación que tienen lugar en este tipo de aleaciones.

5.3.6 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA LIBERACIÓN DE IONES.

Debido a la gran concentración en NaCl del electrolito que se ha analizado por liberación de iones, se hicieron varias diluciones del mismo, por problemas de obturación en la entrada del equipo ICP-MS. Lo que ha impedido cuantificar el aluminio porque se ha quedado por debajo del límite de detección del aparato.

De esta manera, sólo se han analizado los elementos Cu y Zn. Esto indica que la cantidad de aluminio que había en el electrolito era despreciable. A continuación se presentan en la Tabla 5.13 los resultados obtenidos:

Tabla 5.13. Resultados de los análisis, por liberación de iones, del electrolito procedente de la corrosión de las tres aleaciones 21, 13 y 8 a tres potenciales diferentes para cada una.

ppb	21.1	21.2	21.3	13.1	13.2	13.3	8.1	8.2	8.3
Cu	62	1180	535	58	1145	461	49	997	514
Zn	120	526	496	61	492	513	61	475	504

Este análisis indica una misma tendencia para las aleaciones estudiadas que estaría de acuerdo con la teoría de la descincificación por la cual en un primer momento el Cu y el Zn pasan al medio y posteriormente, se produce la redeposición del cobre (cantidad de Cu en las muestras número 2 muy elevada, y mucho menor en las muestras número 3).

5.3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

A partir de las micrografías que se han obtenido mediante el microscopio electrónico de barrido, se ha observado una corrosión uniforme en toda la superficie del material.

Se presentan a continuación, en las Figuras 5.32-5.34 tres micrografías representativas de las diferentes aleaciones estudiadas, correspondientes a las superficies de corrosión. Todas las micrografías han sido realizadas después de la realización de las curvas de polarización cíclica.

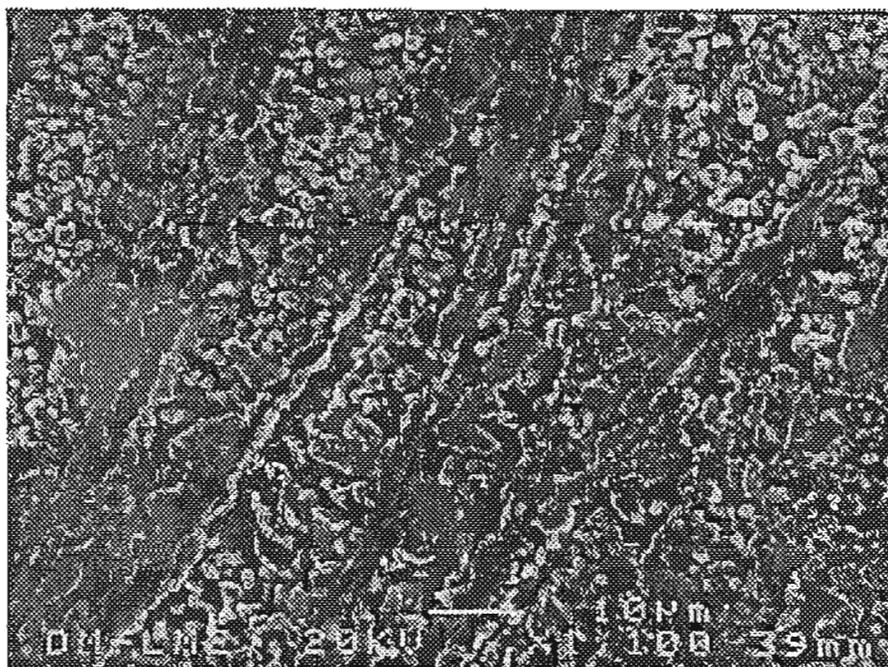


Figura 5.32. Superficie de la aleación 60 (austenita) corroída a temperatura ambiente y en agua marina artificial de 36 g/l de NaCl. Se observa una corrosión homogénea en la estructura de la superficie.

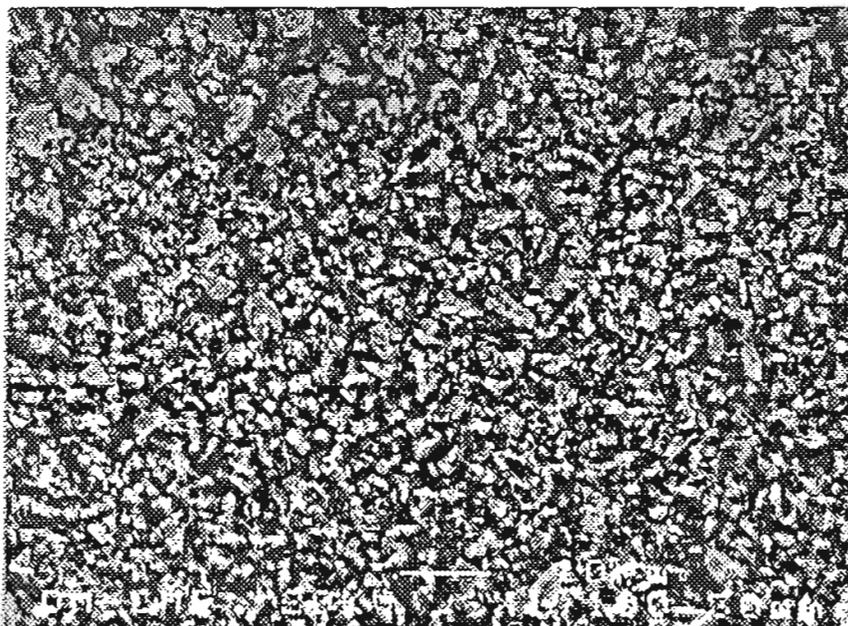


Figura 5.33. Superficie de la aleación 8 (β +martensita) corroída a temperatura ambiente y en agua marina artificial de 36 g/l de NaCl. Se observa una corrosión homogénea en la estructura de la superficie.

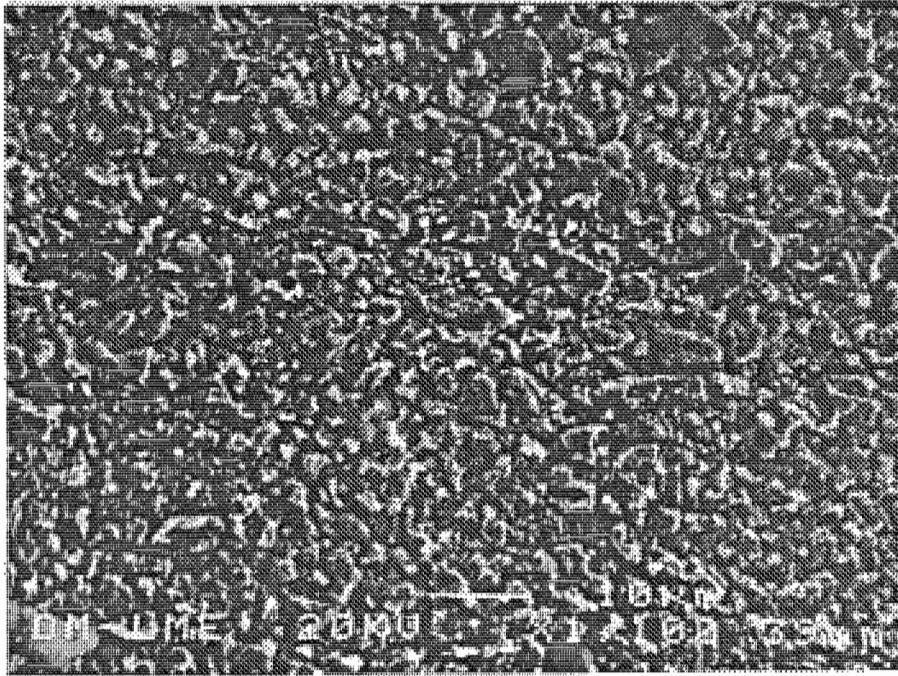


Figura 5.34. Superficie de la aleación 13 (martensita) corroída a temperatura ambiente y en agua marina artificial de 36 g/l de NaCl. Se observa una corrosión homogénea en la estructura de la superficie.

5.4 DISCUSIÓN

5.4.1 CURVAS E-t

Los resultados obtenidos para los materiales estudiados, muestran que el material más noble es el Cu no observando grandes diferencias entre el CuZn y las diferentes aleaciones estudiadas. Estos valores obtenidos son comparables a los obtenidos por diferentes autores para el Cu y CuZn [94Man], [82Shi], y para el CuZnAl [82Shi], [88Cri], [97Lia]. No se observa ninguna relación evidente ni entre la microestructura del material ni la composición con el valor de potencial libre obtenido.

5.4.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

5.4.2.1 Mecanismos de corrosión

La interpretación del perfil de las curvas de polarización cíclica, se realiza en conjunto con los resultados obtenidos para la liberación de iones y el microanálisis de energía dispersiva de Rayos X (EDX). Si se comparan las curvas de polarización de las diferentes aleaciones estudiadas, con las curvas de polarización obtenidas para el Cu y para el CuZn, se observa que en todas ellas el mecanismo de corrosión es similar. Todas muestran un pico oxidativo más o menos grande en la misma posición, y un segundo pico más pequeño y menos definido. Este pico, para el cobre está referido a la formación de una capa superficial de CuCl [95Ben], [96Fen]. El segundo pico de corriente anódica podría estar asociado a la oxidación de Cu(I) a Cu(II) soluble y a la formación de óxidos de cobre o hidróxidos en función del pH de la solución [95Ben]. En el barrido de potenciales inverso, se observa también para todas las aleaciones un complejo pico de reducción. Este pico corresponde a la reducción de las especies de cobre soluble y de la capa de CuCl [95Ben]

El latón CuZn estudiado, muestra un comportamiento similar al del cobre respecto a la morfología de la curva de polarización. Sin embargo en el latón CuZn, se observa que está sometido a una corrosión mucho mayor que el cobre ya que el paso de corriente por él es mayor. Este hecho está justificado por el proceso de desincificación

que ocurre en el material y que ha sido descrito en el apartado 5.1.2. [94Man], [95Mor], [98Mor], [94Shr].

Respecto a las aleaciones con memoria de forma CuZnAl estudiadas en este trabajo, se observa que la morfología de la curva de polarización, es similar a la de las curvas del cobre y del CuZn. Esto indicaría que los procesos de corrosión que tienen lugar en estos materiales son similares a los procesos de corrosión que tienen lugar en el CuZn.

En este trabajo, se ha analizado el primer y más importante pico de oxidación que tienen lugar en estas aleaciones utilizando, como ya se ha comentado la microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDX acoplado y la liberación de iones. Los resultados que se han obtenido mediante los microanálisis EDX muestran que en el máximo del pico oxidativo ya no se detecta Zn en la superficie del material, y que con los análisis de liberación de iones se sabe que este Zn ha pasado al electrolito. Este fenómeno es la descincificación de las aleaciones CuZnAl.

Asimismo, se observa a partir de los análisis de liberación de iones, que en la subida del pico oxidativo, se produce una disolución del cobre. Sin embargo, los microanálisis muestran también que el cobre ya no está en solución después del pico. Esto se puede explicar por una redeposición del cobre sobre la superficie lo cual explicaría el color rojo que adquieren las muestras en el potencial 3.

En el presente trabajo es difícil asegurar con certeza si la redeposición del cobre es debida a la formación de CuCl_2^- ó de Cu_2O en la superficie o, simplemente, a la reducción del Cu(I) o Cu(II) en Cu(0) en la superficie por la reacción:



Lo que se ha observado, es el color rojo de las muestras, y la presencia de cloro y de oxígeno en la superficie de las mismas (como se puede apreciar en el registro de energía dispersiva de Rayos X de la Figura 5.35, de la aleación 8.1, que se presenta como ejemplo representativo de las aleaciones estudiadas) con lo cual es probable que

los tres procesos ocurran durante el pico oxidativo. Sin embargo, no se puede decir nada de la magnitud respectiva de estos procesos con las informaciones que se han obtenido.

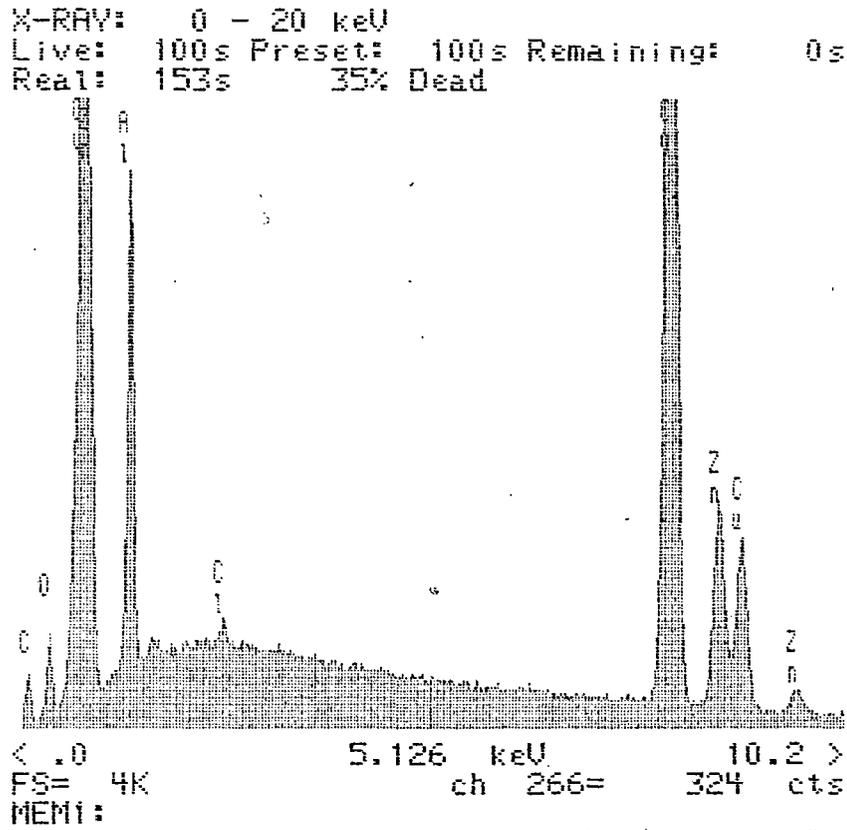


Figura 5.35 Registro de RX de la superficie de la aleación 8.1. Se ha detectado la presencia de Cl y de O en la superficie. También se aprecia la presencia de Zn.

Las dos micrografías que se muestran a continuación, Figuras 5.36 y 5.37 representan un corte transversal de las muestras de la aleación 21.1 y 21.3. Se ha elegido estas dos muestras como representativas de los procesos que han ocurrido en las diferentes aleaciones estudiadas ya que la fase presente no influye de manera significativa en su comportamiento.

En la Figura 5.36, que representa la muestra 21.1, se aprecian dos zonas distintas. Una primera zona que es la matriz, y una “capa” sobre la superficie del material de una profundidad de unos $3\mu\text{m}$.

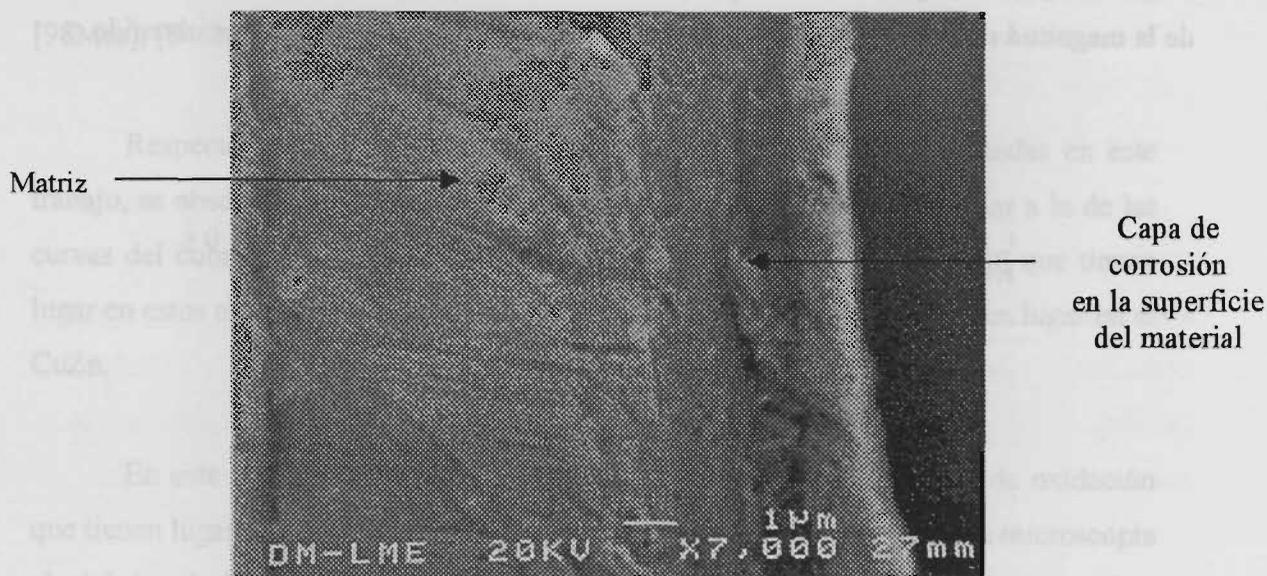


Figura 5.36. Corte transversal de la muestra de la aleación 21.1. Se distingue dos zonas: la matriz y una capa de corrosión de unos 3 μm en la superficie.

Se ha realizado un microanálisis EDX de estas dos zonas, incluyendo dos análisis en la capa en diferentes zonas (en una zona de la capa cerca de la matriz, la “capa interior”, y en una zona de la capa cerca de la superficie, la “capa exterior”).

Los resultados se presentan en la tabla 5.14:

Tabla 5.14 Resultados de los análisis EDX de la muestra 21.1

% Peso	Matriz	Capa “interior”	Capa “exterior”
Cu	78	87.3	82.7
Al	6	4.1	5.1
Zn	16	8.6	12.2

Estos análisis revelan que el proceso de descincificación ya ha empezado en este punto de la curva de polarización. Una parte del Zn contenido en el material ha difundido desde la matriz hasta el electrolito, por lo que se ha formado una “capa” rica en cobre no homogénea, respecto a la concentración en Zn. Se observa la existencia de un gradiente de Zinc desde la matriz hasta la superficie.

En la segunda micrografía (Figura 5.37) que representa la muestra 21.3, se distinguen tres capas, cuyas composiciones han sido determinadas por análisis EDX. Los resultados de este análisis se dan a continuación en la Tabla 5.15.

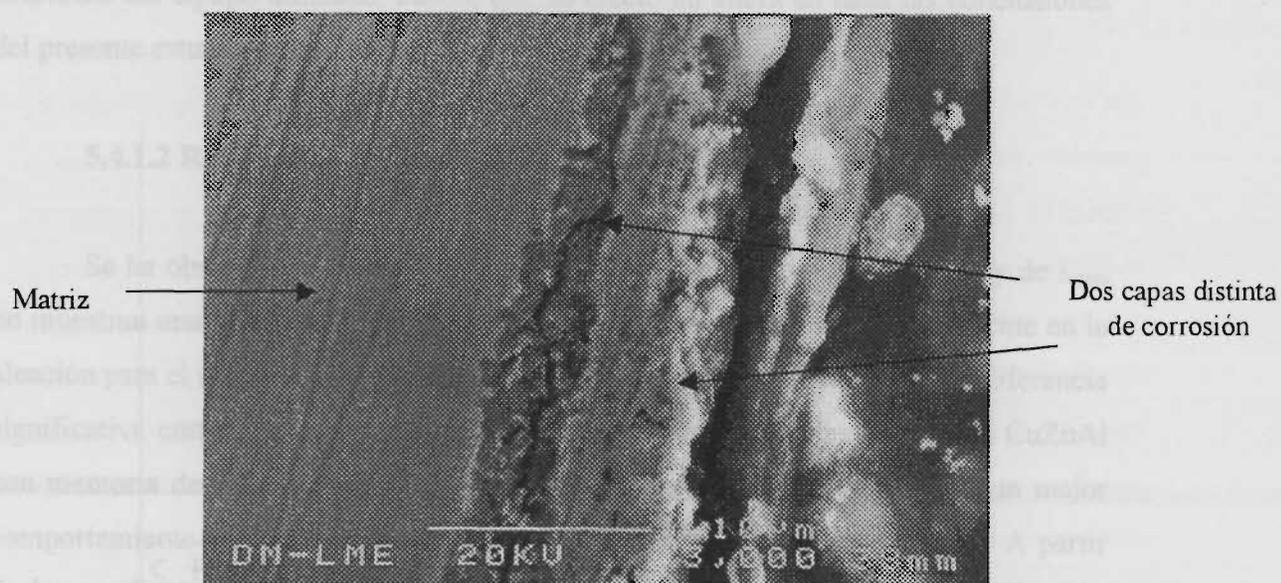


Figura 5.37 Corte transversal de la aleación 21.3. Se puede distinguir tres capas: la matriz y dos capas distintas de corrosión. Una capa interior más oscura, y una capa exterior más clara.

Tabla 5.15 Resultados de los análisis de la muestra 21.3.

% Peso	Matriz	Capa 1	Capa 2	Capa 3
Cu	79	98.5	96.3	83.3
Zn	6	0.6	1.3	8.6
Al	15	<0.22	2.4	7.6

Las capas 1 y 2 tienen la misma significación que las dos capas anteriormente definidas para la muestra 21.1. En realidad son dos medidas de composición en una misma zona (capa rica en Cu con un gradiente de concentración en Zn). En cuanto a la capa 3, es una capa superficial donde se detectan productos de corrosión base Cu y de Cl como se comenta a continuación.

En la Figura 5.38, se muestra el registro RX de la capa 3, donde se identifica la presencia de Cl y de Cu esencialmente.

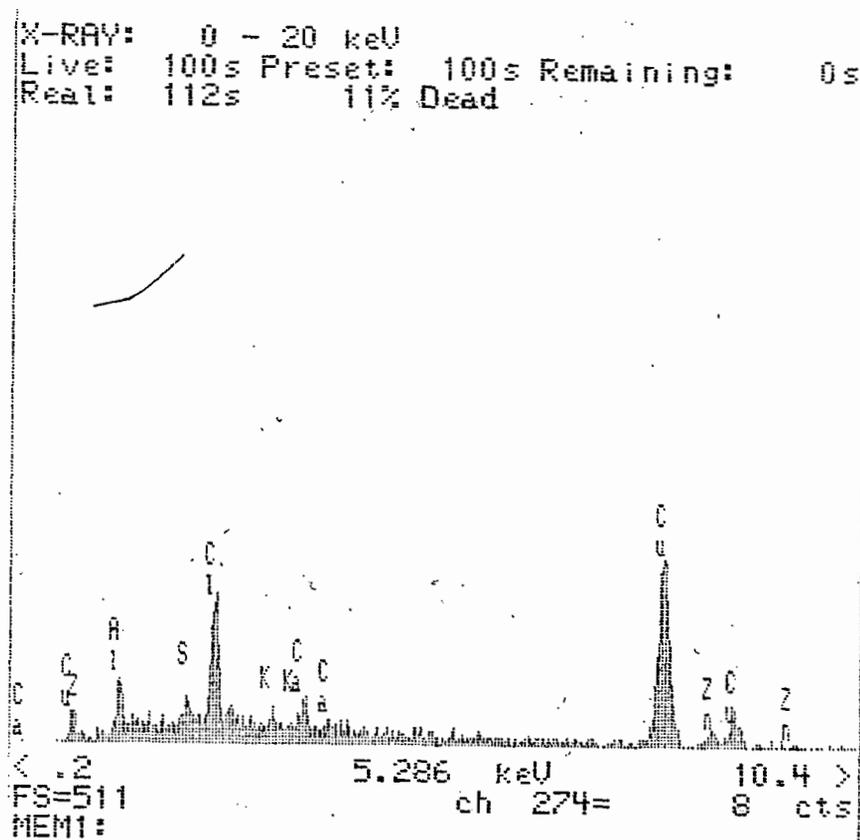


Figura 5.38: Microanálisis de energía dispersiva de Rayos X de la superficie de la aleación 21.3. Se ha detectado la presencia de Cl y de Cu esencialmente en la superficie.

La profundidad total del “ataque” de la muestra 21.3 es de unos 13 μm , es decir mucho mayor que la de la 21.1.

Lo que ha pasado en este caso es sencillamente la progresión de los mecanismos que habían ocurrido en la muestra 21.1. Es decir básicamente una descincificación avanzada. También, se ha formado en la superficie una capa delgada de productos de corrosión a base de Cu y Cl. Pero no se puede avanzar nada sobre la composición exacta de estos productos. Como ya se ha comentado, pueden ser sales de cloruro de cobre, óxido de cobre, o cobre puro.

El análisis de las muestras de las aleaciones 8 y 13 ha dado resultados completamente similares a los de la aleación 21.

En esta interpretación sólo se ha podido analizar el efecto de Zn ya que no se ha podido obtener resultados más concluyentes sobre la cantidad de Aluminio liberado al medio durante los procesos de corrosión por la liberación de iones. Este hecho es debido a que la poca cantidad de aluminio disuelto en el medio, está por debajo del límite de detección del equipo utilizado. Parece que su efecto no altera en nada las conclusiones del presente estudio.

5.4.1.2 Resultados obtenidos por el método de Tafel

Se ha observado a partir del método de Tafel, que los valores de E_{corr} y de i_{corr} , no muestran una diferencia significativa en función de la microestructura presente en la aleación para el rango de composiciones estudiadas. Tampoco se observa una diferencia significativa entre el comportamiento del CuZn con respecto a las aleaciones CuZnAl con memoria de forma estudiadas, mientras que para el cobre si se observa un mejor comportamiento a corrosión, mostrando este la menor velocidad de corrosión. A partir de las pendientes de Tafel calculadas, y con el valor de la resistencia de polarización calculada a partir del método de polarización lineal, se calcula la i_{corr} a partir de la ecuación 5.9 de Stern-Geary obteniendo resultados similares.

El análisis del valor de $E(i=0)$ en el barrido de potenciales inverso, muestra una mayor estabilidad de resultados. Se observa que la repasivación del material tienen lugar a potenciales más nobles, siendo el Cu el que presenta un mejor comportamiento en este sentido, mientras que el CuZn muestra el peor comportamiento. Para las aleaciones CuZnAl estudiadas, se observa una buena estabilidad de los resultados no observando tampoco en este caso ninguna diferencia significativa en sus resultados en función de la microestructura que presenta la aleación ni en función de las diferentes composiciones estudiadas. Este hecho estaría justificado por la adición de Al sobre el CuZn. Este hecho, ya se ha observado para algunos latones de aluminio sin propiedades de memoria de forma [94Man], [82Shi], [83Cel]. El análisis de las velocidades de corrosión muestra que es el CuZn el que presenta una mayor velocidad de corrosión.

Se observa que los valores de b_a obtenidos en este trabajo, son menores que los valores obtenidos por diferentes autores [82Shi], [94Man]. Estos autores apuntan que el valor de b_a para las aleaciones base cobre es aproximadamente de 60 mV. Este valor de

la pendiente se atribuye a una reacción de transferencia electrónica con difusión de un reactante o producto en la fase acuosa, siendo esta la etapa determinante en la cinética de corrosión de estas aleaciones. De la misma manera los valores obtenidos de B en estos trabajos, oscilan entre 12 y 54 mV (donde $B = b_a b_c / 2.303 (b_a + b_c)$)

Para las aleaciones estudiadas en este trabajo, se obtienen valores de b_a menores que los referenciados bibliográficamente, del orden de 18 a 25mV. Por otro lado, se obtienen valores de B también menores del orden de 6-7 mV. El comportamiento a corrosión del cobre y sus aleaciones varía fuertemente con el pH y con el tiempo de inmersión. De manera que a valores mayores de pH y tiempos de inmersión mayores, mayor es la resistencia a la polarización de estas aleaciones [96Fen], [94Man]. En las condiciones de ensayo utilizadas en este trabajo, tanto los tiempos de inmersión del material como el pH son pequeños: (tiempo de inmersión 4 h y pH = 4). Estos valores justificarían por un lado los pequeños valores de resistencia a la polarización encontrados y por otro lado las pequeñas pendientes de Tafel. El pH controla el proceso de corrosión. Para valores de pH pequeños el proceso de corrosión, está controlado por la difusión de los iones de Cu y Zn en la solución y en la capa de óxido. Para valores de pH mayores, el proceso de difusión desaparece, y comienza el proceso de pasivación a valores de pH mayores [96Fen].

Los valores de resistencia a la polarización obtenidos a partir de las curvas de polarización han sido contrastados con los valores de resistencia a la polarización obtenidos a partir de los ensayos de espectroscopía de impedancia faradaica. Se ha observado que los valores de resistencia a la polarización obtenidos por ambos métodos son similares.

5.4.3 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA: CIRCUITO EQUIVALENTE

La elección del circuito eléctrico equivalente debe llevarse a cabo teniendo en cuenta los parámetros eléctricos que simulen adecuadamente el comportamiento del sistema electroquímico. Este hecho implica que todos los parámetros que se utilicen en la simulación, deben tener un significado físico en el sistema objeto de estudio.

En el caso de las aleaciones CuZnAl estudiadas, ya se ha planteado que el proceso principal de corrosión que tienen lugar en ellas, es la descincificación. Esto implica que se forma una capa de cobre en la superficie y que durante el proceso de corrosión la difusividad de los elementos Cu y Zn habrá de quedar representada en el circuito que se plantea. Así el circuito equivalente que se propone para las aleaciones CuZnAl con memoria de forma es el que se muestra en la Figura 5.39.

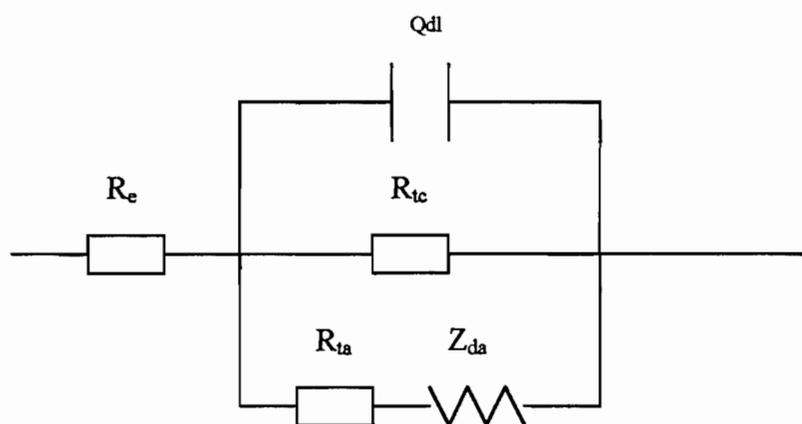


Figura 5.39. Circuito equivalente para la aleación CuZnAl

Donde R_e es la resistencia del electrolito (NaCl), C_{dc} es la capacidad de la doble capa electroquímica, R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga para el proceso de reducción catódica, R_{ta} es la resistencia de transferencia de carga para el proceso de disolución anódica y Z_w es la impedancia de Warburg. El significado físico de cada uno de los elementos que componen el circuito es el siguiente:

R_e : es la resistencia iónica del electrolito empleado, es decir, de la solución de agua marina artificial utilizada (NaCl). Esta resistencia viene determinada en el diagrama de Nyquist por el punto de corte con el eje real en el rango de altas frecuencias. Su valor es pequeño, debido a que la solución utilizada está compuesta por iones con una gran movilidad.

Q_{dl} : Este elemento, no es una capacidad pura, sino que es un elemento de fase constante, que viene descrito por la siguiente expresión:

$$Z = Q(j2\pi f)^n \quad (5.14)$$

Donde j es la parte imaginaria, f la frecuencia aplicada, Q la magnitud y n el término exponencial. Estos elementos de fase constante son ampliamente utilizados para tener en cuenta desviaciones de la idealidad, muchas veces debidas a la rugosidad superficial. Cuando $n = 1$ el elemento de fase constante, se comporta como una capacidad pura, cuando el valor de $n = -0.5$, se comporta como un elemento de Warburg, mientras que cuando el valor de $n = -1$ se comporta como una inductancia pura. Este elemento es un elemento que indica de una manera muy general los procesos de difusión que tienen lugar en el material

C_{dc} : Es la capacidad de la doble capa en la intercara del electrodo. Esta capacidad de doble capa sólo se observa cuando existe comunicación entre el medio y el sustrato metálico. Debido a esto depende directamente del área de metal base expuesta al electrolito.

R_{tc} : resistencia de transferencia de cargas para la reducción catódica del oxígeno disuelto. Feng et al [96Fen], apunta que la reacción catódica está controlada por un proceso de transferencia de carga. A $E = E_{corr}$ lejos del estado de equilibrio, la reacción anódica puede ser despreciada. Así la resistencia de transferencia de carga catódica, puede ser expresada de la siguiente manera:

$$R_{tc} = RT/(\alpha_c n_c F i_{corr}) = b_c / (2.3 i_{corr}) \quad (5.15)$$

Donde b_c es la pendiente de Tafel de la reacción catódica, α_c es el coeficiente de transferencia de carga, e i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión.

R_{ta} : Resistencia de transferencia de carga para el proceso de oxidación anódico. El proceso anódico se considera que consiste en una reacción de transferencia de carga, seguida por un proceso de difusión del cobre y del Zn a través de la capa de óxido de cobre:





donde M representa el metal base, $(M^{+n})_M$ representa los iones del metal en la intercara metal capa de óxido y $(M^{+n})_s$ representa los iones del metal en la parte exterior de la capa de óxido.

Si se asume que la reacción de transferencia de carga es más rápida que el proceso de difusión, la ecuación 5.16 se puede considerar en un estado de equilibrio. De esta manera, la resistencia de transferencia de carga anódica R_{ta} viene dada por:

$$R_{ta} = RT/(nFi_a^\circ) \quad (5.18)$$

Donde i_a° es el intercambio de densidad de corriente de la ecuación 5.16.

Z_w : La impedancia de Warburg o impedancia de difusión anódica. Simula los procesos de difusión que pueden tener lugar en el proceso de disolución anódica a través de la capa de óxido de cobre formada.

Este tipo de impedancia viene definida por:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \quad (5.19)$$

Donde σ es el coeficiente de Warburg ($\Omega s^{-1/2}$), ω es la frecuencia angular ($rad s^{-1}$) y j es un número imaginario ($=(-1)^{1/2}$).

El coeficiente de Warburg depende del cociente de difusión de las especies implicadas en el proceso, es decir, de las especies oxidadas y reducidas, de su concentración y del número de cargas implicadas en la reacción.

La influencia de los fenómenos de difusión en los diagramas de impedancia de Nyquist, se pone de manifiesto por la desviación del semicírculo de los puntos obtenidos a bajas frecuencias hacia valores más altos de impedancia. Este hecho se observa como una recta de pendiente teórica de 45° denominada cola de difusión. A medida que los

procesos de difusión tienen más importancia en el fenómeno de corrosión, el coeficiente de difusión aumenta, provocando distorsiones cada vez más evidentes en el diagrama de Nyquist y dibujándose la cola de difusión a valores de frecuencia más altos.

La impedancia de Warburg observada en los diagramas de Nyquist estaría originada por los procesos de difusión de los iones de Cu y de Zn a través de la capa de óxido que se forma en la superficie.

5.5 BIBLIOGRAFÍA

- [63Uhl] H. Uhlig, in "Corrosión Handbook," John Wiley & Sons, New York (1963).
- [65Luc] V. Lucey, Br. Corros. J., 1, pp10 (1965); 1, p 53 (1965)
- [65Shr] L. Shreir, in "Corrosion" Vol. 1, Chap. 4.2, G. Newnes Ltd., London (1965).
- [71Lei] H. Leidheiser, in "The corrosion of copper, Tin and their alloys, " Cap. 6, John Wiley & Sons, New York (1971).
- [72Hei] R. Heidersbach and E. Verink, Corrosion, 28, (11), p 397 (1972)
- [80Gus] G. Gusmano, R. Cigna, L. Giuliani, and R. Loreti, Br. Corros. J., 15, p 222 (1980).
- [81Maz] F. Mazzia and S. Torchio, in "Proceedings of the 8th Intenational Congress Metallic Corrosion," p 199 Mainz (1981).
- [81Mul] R. Muller, in "Proceedings of the 8th Intenational Congress Metallic Corrosion," p 1470, Mainz (1981).
- [82Shi] H. Shih and H. W. Pickering. J. SACV Measurement of the polarization resistance and capacitance of copper alloys in 3.4 weight NaCl solution. Electrochemical Science and Technology. Vol 134 n°8 (1982).
- [83Cel] J. P. Celis, J. R. Roos, F. Terwinghe. J. Electrochem. Soc. Vol 130, N° 12, p 2320 (1983).
- [82Shi] H. Shih and H. W. Pickering. J. SACV Measurement of the polarization resistance and capacitance of copper alloys in 3.4 weight NaCl solution. Electrochemical Science and Technology. Vol 134 n°8 (1982).
- [86Wal] Walter G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. Corrosion Science, vol 26 n° 9, p 681, (1986)
- [89Bou] Boukamp B.A., Equivalent circuit users manual, 2^a edition, University of Twente (1989)
- [94Man] F. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C.H. Tsai and B. J. Little. The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater. Corrosion Science, Vol 36, n° 12, p 2063. (1994).
- [94Shr] Copper and copper alloys in Corrosion. Metal/environment reactions. Third edition. Edited by L.L. Shreir, R.A. Jarman and G.T. Burstein. Butterworth-Heinemann Ltd. Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP. (1994).
- [95Ben] A.V. Benedetti, P.T. Sumodjo, K. Nobe, P.L. Cabot, and W.G. Prouds. Electrochemica studies of copper copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: Impedance results in 0.5M NaCl. Electrochimica Acta. Vol 40 n°16, p 2657. (1995)
- [95Man] Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. Journal of Applied Electrochemistry, 25, p 187, (1995)
- [95Mor] J. Morales, G.T. Fernandez, S. Gonzalez, P. Esparza, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia. A comparative study of the passivation and localized corrosion of α -brass and β -brass in borate buffer solutions containing sodium chloride: I. Electrochemical data. Corrosion Science. Vol 37 n° 2, p 229 (1998).
- [96Fen] . Y. Feng, W.K. Teo, K.S. Siow, K.L. Tan and A.K. Hsieh. The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part I: corrosion mechanisms Corrosion Science, vol 38 n° 3, p 369 (1996).

[98Mor] J. Morales, G.T. Fernandez, S. Gonzalez, P. Esparza, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia. A comparative study of the passivation and localized corrosion of α -brass and β -brass in borate buffer solutions containing sodium chloride: III. The effect of temperature. Corrosion Science. Vol 40 n° 2/3, p 177 (1998).

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

1. El crecimiento de grano de la aleación CuZnAl, presenta el mayor orden de crecimiento, (0.5), de las aleaciones base cobre estudiadas. Los diferentes elementos de aleación estudiados (Co, Mn, Mn-Si y Zr) hacen disminuir significativamente los ordenes de crecimiento, los cuales oscilan entre 0.05 y 0.36, siendo el elemento más eficaz en el afino de grano el Zr.
2. La adición de elementos afinadores a la aleación CuZnAl, hace que disminuya la energía de activación. Se obtienen valores comprendidos entre 98.7 KJ/mol para el CuZnAl y 28.6 KJ/mol para el CuZnAlZr.
3. Las temperaturas de transformación M_s y A_s varían con el tamaño de grano. Un aumento en el tamaño de grano hace que las temperaturas M_s y A_s disminuyan.
4. El tamaño de grano afecta al mecanismo de fractura que se produce en el material. Para tamaños de grano pequeños la fractura transgranular predomina sobre la intergranular que se produce mayoritariamente para tamaños de grano mayores. El crecimiento y paso de placas de martensita a través de los límites de grano, cuando el material es sometido a tensión, es un mecanismo de aumento de la tenacidad en estos materiales. La compatibilidad de deformaciones entre cristales es necesaria para que se produzcan fracturas transgranulares.
5. La dureza que presenta la aleación CuZnAl en la fase β , varía linealmente con la temperatura de transformación M_s , según la ecuación:

$$HV1 = 203.26 - 0.40M_s (\text{°C})$$

Las aleaciones CuZnAl en fase β + martensita y martensita son las que presentan una dureza menor.

6. Las aleaciones en fase β con temperaturas de transformación M_s cercanas a la temperatura ambiente, y las aleaciones en fase β + martensita son las que presentan una mayor resistencia al desgaste. La aleación 21 en fase β presenta una resistencia al desgaste 40 veces mayor que la del CuZn utilizado como patrón. Las aleaciones CuZnAl que presentan una menor resistencia al desgaste, son las aleaciones en fase β con temperaturas de transformación M_s bajas. Las aleaciones en fase martensita presentan un comportamiento intermedio con una resistencia al desgaste 5 veces mayor que la obtenida para el CuZn.

7. Para las aleaciones en fase β , se observa una relación lineal entre la pérdida de peso y la temperatura de transformación M_s que sigue la ecuación:

$$D(\text{mg}) = 4.24 - 1.545M_s (\text{°C})$$

8. Para todas las aleaciones estudiadas, la pérdida de peso en función de la velocidad de deslizamiento y la relación entre el coeficiente de fricción en función de la carga siguen leyes exponenciales. Sin embargo, la pérdida de peso en función de la carga sigue una ley lineal.

La transformación martensítica inducida por tensión para las aleaciones en fase β y fase $\beta +$ martensita y la orientación y coalescencia de placas para la fase martensita, son los mecanismos más importantes en el comportamiento a desgaste de estas aleaciones. Los residuos de desgaste son completamente martensíticos. Estos residuos serán, de esta manera, poco abrasivos en el proceso de desgaste, ya que la fase martensítica es más blanda que la fase β . El efecto de la dureza, únicamente se observa a valores de carga pequeños.

9. Se ha planteado un modelo de desgaste para las aleaciones estudiadas en función de la temperatura M_s que queda reflejado en la siguiente ecuación:

$$Fdx = V \tau \gamma / A_r$$

donde A_r viene expresada en función de la temperatura de transformación M_s .

10. Los valores de potencial libre, curvas de polarización y los resultados de los ensayos potencioestáticos estudiados, no muestran diferencias significativas en función de la microestructura presente. La descincificación es el mecanismo de corrosión más importante que tiene lugar en estas aleaciones.
12. Los ensayos de impedancia electroquímica han permitido determinar el circuito equivalente que modeliza el comportamiento ante la corrosión de las aleaciones CuZnAl con memoria de forma estudiadas.

CAPÍTULO VII

PERSPECTIVAS FUTURAS

En base a los estudios y discusiones presentados en esta Tesis Doctoral, se plantean las perspectivas de trabajos futuros orientándolas y basándolas en los siguientes aspectos:

En primer lugar estarían los trabajos destinados a completar ciertos aspectos relacionados con el estudio del desgaste. En concreto y en primer lugar sería interesante realizar el estudio y caracterización del efecto de la temperatura superficial en el desgaste de las aleaciones con memoria de forma, a la vez que se relaciona esta temperatura con la velocidad de deslizamiento y carga utilizadas. Caracterizado este efecto, sería también interesante, optimizar el modelo de desgaste planteado en la presente Tesis Doctoral.

Por otro lado, sería de interés la realización de un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión y calorimetría diferencial de barrido modulada de las superficies de desgaste, para caracterizar la martensita inducida por tensión formada en dichas superficies y el papel que las dislocaciones juegan en el proceso de desgaste. Por último sería interesante estudiar el comportamiento de estas aleaciones ante otro tipo de modos de desgaste como pueden ser el desgaste abrasivo y la erosión.

En relación con el comportamiento a corrosión de estas aleaciones se plantea necesaria, la caracterización electroquímica de las aleaciones CuZnAlMn, CuZnAlMnSi, CuZnAlCo y CuZnAlZr que presentan un menor tamaño de grano que la aleación CuZnAl y por lo tanto unas mejores propiedades mecánicas y de memoria de forma.

Finalmente sería interesante realizar ensayos de corrosión a largo plazo mediante técnicas de inmersión en agua marina artificial y en diferentes electrolitos, y poder comparar los resultados obtenidos con los que se obtienen a partir de las técnicas electroquímicas.