

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Influencia del refinamiento de grano por medio de inoculación con circonio sobre la resistencia a la corrosión de un bronce al estaño

Franklin Enrique Gutiérrez Lazo

Geraldine Collazos Ruiz

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero(a) Metalúrgico(a)

Directora:

Dra. Ana María Pérez Ceballos

Doctora en Ingeniería

Codirector:

Dr. Mauricio Rincón Ortiz

Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2023

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Dedicatoria

A mi madre por ser un apoyo incondicional en cada meta que me he propuesto, por tener esa habilidad de decir las palabras correctas en los momentos más difíciles, por creer en mí desde que solo era un niño y ser el pilar fundamental de nuestra familia.

A mi padre por cada esfuerzo físico y mental realizado en pro de brindarnos una buena educación a mis hermanos y a mí, por enseñarme a enfrentar las situaciones más complejas con una sonrisa y ver siempre el lado positivo de las cosas.

A mi hermano que siempre ha sido mi apoyo y mejor amigo con él que viví las mejores experiencias y superé las situaciones más complejas.

Me quedan faltando un millón de palabras para expresar lo agradecido que estoy con Dios por haberme regalado esta familia.

A mis amigos de la infancia que por diversas circunstancias no contaron con mi misma suerte, les estaré siempre agradecido por brindarme su apoyo y amistad sincera en las situaciones más difíciles.

A mi compañera de Tesis y amiga Geraldine por la dedicación y esfuerzo empleado en el desarrollo de este trabajo. De mi parte solo buenos deseos y una amistad incondicional.

A mis amigos César, Adrián y Frefro por todos los momentos vividos durante nuestra instancia universitaria, por las enseñanzas y la amistad sincera que siempre me brindaron. A pesar de las distancias en mí siempre tendrán un amigo.

Franklin Enrique Gutiérrez Lazo

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Dedicatoria

A Dios, por cuidarme, mantener mi fe y ser bueno conmigo todo el tiempo. Siempre estaré agradecida por mi vida.

A mi madre linda, por apoyarme, enseñarme a nunca rendirme y a fluir con lo que me rodea, por siempre ser una mujer alegre a pesar de las circunstancias y amarme. En cada llamada o mensaje has hecho que no pierda el enfoque.

A mi padre, por apoyarme y escribirme todos los días haciendo corta la distancia entre nosotros, por enseñarme a ser fuerte. Valoro el esfuerzo que haces por mí.

A mi hermana Luciana, por ser la luz de mis ojos y acompañar a mi mamá mientras estoy lejos.

A mis abuelitos, por su amor y bondad, gracias por llamarme para contar historias y preguntar cómo me siento.

A mis amigos, por hacer mi vida más feliz e impulsarme a ser cada día mejor, gracias por estar conmigo en los momentos buenos y malos, por escucharme, enseñarme y ser sinceros siempre.

A mi compañero de Tesis y amigo Franklin por la dedicación y esfuerzo empleado en el desarrollo de este trabajo. Por ser una buena persona y estar conmigo en los buenos y malos momentos.

A Jenny Esperanza Cala Hernández, por apoyarme y brindarme amor, por ser mi segunda mamá en el tiempo que estuviste conmigo, gracias porque siendo una desconocida me hiciste parte de tu familia, sé que me cuidas desde el cielo. Tu ausencia me duele, pero tu recuerdo siempre me hará sonreír.

Geraldine Collazos Ruiz

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Agradecimientos

A los docentes Ana María Pérez Ceballos y Mauricio Rincón Ortiz, por su orientación, apoyo y conocimientos compartidos no solo durante el desarrollo de este proyecto de investigación, si no a lo largo de nuestra instancia universitaria y asignatura que contamos con la suerte de tenerlos como docentes.

A los demás profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, quienes generaron en nosotros el amor por esta hermosa carrera llamada Ingeniería Metalúrgica. Por contribuir en nuestra formación como profesionales y personas íntegras.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT). Por brindarnos el espacio y los recursos necesarios para el desarrollo de nuestro proyecto.

A Laura Arenas, por su orientación, paciencia, dedicación y apoyo en cada momento.

A Mayerly Fernández, Juan Fernando Pieschacón, Sergio González, César Oviedo y Oscar Martínez por su ayuda y orientación en cada momento requerido.

Gracias a todas las personas que ayudaron directa e indirectamente en este proyecto.

Tabla de contenido

Justificación y Planteamiento del Problema	13
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo General	15
1.2 Objetivos Específicos	15
2 Marco Teórico	16
2.1 Aleaciones Cu-Sn	16
2.2 Refinamiento de Grano Durante la Solidificación	16
2.3 Corrosión	17
2.4 Métodos Electroquímicos para Determinar Velocidades de Corrosión Generalizada	17
2.4.1 <i>Resistencia a la Polarización Lineal</i>	17
2.4.2 <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica</i>	19
2.5 Técnicas de Caracterización Microestructural	19
2.5.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	19
2.5.2 <i>Microscopía Óptica</i>	20
3 Metodología	20
3.1 <i>Revisión Bibliográfica</i>	21
3.2 <i>Caracterización Metalográfica</i>	22
3.3 <i>Caracterización Electroquímica</i>	23
3.4 <i>Entrega y Sustentación del Trabajo Final</i>	24
4 Resultados y Análisis	24
4.1 <i>Caracterización Metalográfica</i>	24
4.2 <i>Caracterización Electroquímica</i>	28

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO	6
4.2.1 <i>Curvas de Polarización Anódica</i>	28
4.2.2 <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica</i>	29
4.2.3 <i>Extrapolación de Tafel</i>	34
4.2.4 <i>Velocidad de Corrosión</i>	36
5 Conclusiones	38
6 Recomendaciones	39
Referencias Bibliográficas	40
Apéndices	45

Lista de Tablas

- Tabla 1.** Tamaño de grano promedio del bronce al estaño (Cu10Sn) y bronce al estaño con afino de grano (Cu10Sn0.32Zr) 27
- Tabla 2.** Parámetros de impedancia electroquímica de los bronce al estaño Cu10Sn y Cu10Sn0,32Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y 10 34
- Tabla 3.** Parámetros de pruebas potenciodinámicas de los bronce al estaño Cu10Sn y Cu10Sn0,32Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y 10 37

Lista de Figuras

- Figura 1** Metodología planteada para el desarrollo del proyecto de investigación 21
- Figura 2** Micrografías obtenidas a través de SEM a 200X y 400X de los Bronces al estaño: a) Fase α Bronce al estaño Cu₁₀Sn, b) Fase α Bronce al estaño Cu₁₀Sn_{0.32}Zr, c) Fase δ Bronce al estaño Cu₁₀Sn, d) Fase δ Bronce al estaño Cu₁₀Sn_{0.32}Zr 25
- Figura 3** EDS de los bronce al estaño: a) Bronce al estaño (Cu₁₀Sn), b) Bronce al estaño con afino de grano (Cu₁₀Sn_{0.32}Zr). 27
- Figura 4** Curvas de polarización anódica de los bronce al estaño Cu₁₀Sn y Cu₁₀Sn_{0.32}Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH4 y pH10 29
- Figura 5** Diagrama de Nyquist de los bronce al estaño Cu₁₀Sn y Cu₁₀Sn_{0.32}Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y pH 10 31
- Figura 6** Diagramas de Bode de los bronce al estaño Cu₁₀Sn y Cu₁₀Sn_{0.32}Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y 10. 33
- Figura 7** Circuito equivalente tipo Randles 33
- Figura 8** Curvas potenciodinámicas de los bronce al estaño Cu₁₀Sn y Cu₁₀Sn_{0.32}Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y pH10 36

Lista de Apéndices

Apéndice A Método de intercepción lineal de Heyn utilizando el software ImageJ	45
Apéndice B Precipitados de circonio tomada con ayuda del SEM a 6000X	45
Apéndice C Cambio composicional de la capa pasiva formada en los bronce al estaño sin y con afino de grano	46
Apéndice D Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu - H ₂ O	46
Apéndice E Circuitos equivalentes de la técnica de EIS	47
Apéndice F Composición de Bronce al estaño evaluado	48
Apéndice G Propiedades del Bronce al estaño evaluado	49

Glosario

OCP	Potencial de Circuito Abierto
EIS	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
RPL	Resistencia a la Polarización Lineal
CPE	Elemento de Fase Constante
R _p	Resistencia de polarización
R _s	Resistencia de la solución
CPP	Polarización Potenciodinámica Cíclica
β_a	Pendiente de Tafel anódica
β_c	Pendiente de Tafel catódica
E _{corr}	Potencial de corrosión
I _{corr}	Densidad de corriente de corrosión
V _{corr}	Velocidad de corrosión
S	Desviación estándar

Resumen

Título: Influencia del refinamiento de grano por medio de inoculación con circonio sobre la resistencia a la corrosión de un bronce al estaño*

Autor: Franklin Enrique Gutiérrez Lazo, Geraldine Collazos Ruiz**

Palabras Clave: Bronce al estaño, refinamiento de grano, resistencia a la corrosión, pH.

Descripción: Todos los metales sin excepción experimentan la corrosión. Un proceso químico que los deteriora con el paso del tiempo. Desde el primer momento en que el hombre comenzó a trabajar los metales, la lucha contra este fenómeno ha significado uno de los mayores retos, inclusive en la actualidad. A nivel mundial, la corrosión representa grandes pérdidas económicas y humanas. Es por ello, que el estudio de técnicas que permitan obtener mejoras en su mitigación es de gran importancia a nivel industrial, tecnológico y social. Por lo cual, en este proyecto de investigación se evalúa el efecto del refinamiento de grano por medio de inoculación con circonio y del pH sobre la resistencia a la corrosión de un bronce al estaño en soluciones acuosas y en presencia de cloruros en condiciones aireadas a temperatura ambiente. En muestras de bronce al estaño con y sin refinamiento de grano se realizaron ensayos electroquímicos mediante barridos potenciodinámicos y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Posteriormente, con ayuda de técnicas no electroquímicas como Microscopía Óptica Confocal y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se determinaron las diferencias microestructurales entre ambos materiales. Con base en los resultados obtenidos por medio de las técnicas electroquímicas, se calcularon parámetros como R_p , i_{corr} y V_{corr} , que permitieron concluir que el refinamiento de grano no significó una mejora en la resistencia a la corrosión uniforme del material. También se determinó que a menores pH la susceptibilidad a la corrosión de ambos bronce al estaño aumenta.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Ana María Pérez Ceballos. Doctora en Ingeniería. Codirector: Mauricio Rincón Ortiz. Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Abstract

Title: Influence of grain refinement by zirconium inoculation on the corrosion resistance of a tin bronze.*

Author: Franklin Enrique Gutiérrez Lazo, Geraldine Collazos Ruiz**

Key Words: Tin bronze, grain refinement, corrosion resistance, pH.

Description: All metals, without exception, experience corrosion. A chemical process that deteriorates them over time. From the first time man began to work with metals, the fight against this phenomenon has been one of the greatest challenges, even today. Worldwide, corrosion represents great economic and human losses. That is why the study of techniques that allow to obtain improvements in its mitigation is of great importance at industrial, technological and social level. Therefore, this research project evaluates the effect of grain refinement by zirconium inoculation and pH on the corrosion resistance of tin bronze in aqueous solutions and in the presence of chlorides under aerated conditions at room temperature. Electrochemical tests were carried out on tin bronze samples with and without grain refinement by means of potentiodynamic scans and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Subsequently, with the help of non-electrochemical techniques such as Confocal Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM), the microstructural differences between both materials were determined. Based on the results obtained by means of electrochemical techniques, parameters such as R_p , i_{corr} and V_{corr} were calculated, which allowed concluding that grain refinement did not mean an improvement in the uniform corrosion resistance of the material. It was also determined that at lower pH the corrosion susceptibility of both tin bronzes increases.

* Degree Work

** Faculty of physical chemical engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Adviser: Ana María Pérez Ceballos. PhD in Engineering. Co-adviser: Mauricio Rincón Ortiz. PhD in Science and Technology with specialization on Materials Science

Justificación y Planteamiento del Problema

Las aleaciones Cu-Sn, se caracterizan por tener buena dureza, plasticidad, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión en diferentes ambientes. Debido a dichas propiedades, los bronce son utilizados principalmente para trabajos mecánicos que implican condiciones de esfuerzos elevados y ambientes corrosivos, como por ejemplo en los álabes e impellers de las turbinas hidrocínicas, las cuales se emplean en diversos cuerpos de agua donde se pueden encontrar cloruros y pH ácidos / básicos (Jabłońska et al., 2019).

La corrosión es un problema que representa un fuerte impacto económico, puesto que, genera un costo global aproximado de US\$ 2.5 billones, lo que equivale al 3.4% del PIB mundial. Los efectos provocados por este fenómeno se mitigan mediante diferentes métodos de control de la corrosión, tales como recubrimientos, protección catódica e inhibidores de corrosión. Los cuales se estima, permiten ahorrar entre el 15 y el 35% del costo de la corrosión (Koch et al., 2016). Por tanto, el estudio de métodos que permitan controlar este fenómeno es de vital importancia en los diferentes sectores industriales.

El refinamiento de grano es un método que generalmente se realiza para mejorar la resistencia al desgaste, tracción y ductilidad de los metales. Este proceso altera la microestructura del material, lo que lleva a cambios en la densidad de límites de grano, la orientación y la tensión residual en estos (Ralston & Birbilis, 2010).

En el caso de los bronce al estaño, el refinamiento de grano usualmente se lleva a cabo mediante la inoculación con circonio durante el proceso de fundición (Vásquez et al., 2019).

Los límites de grano presentan distintas propiedades relacionadas con el material en términos de coordinación atómica, reactividad y tasas de difusión. Por lo cual, se podría esperar que las superficies con densidades de límite de grano altas muestren un comportamiento

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

electroquímico diferente en comparación con las superficies de grano más grueso con menores densidades de límite de grano (Ralston et al., 2010).

Diversos autores describen el efecto del tamaño de grano sobre la resistencia a la corrosión bajo ciertas condiciones en diferentes metales y aleaciones, tales como, el Cobre (Yu et al., 2005), aleaciones base cobre (Cu40Ni20Cr) (Cao et al., 2007) y aleaciones ferrosas (Wang et al., 2018). Sin llegar a un consenso general en cuanto a dicho efecto. Sin embargo, en el caso de los bronce al estaño no se encuentra mucha información relacionada con el tema. Por lo tanto, esta investigación busca dar respuesta a la pregunta ¿Cuál es el efecto del refinamiento de grano mediante inoculación con circonio y la influencia del pH sobre la resistencia a la corrosión de un bronce al estaño? Con el fin de evaluar si esta técnica de refinamiento permite mitigar la corrosión en dicho material en las condiciones de prueba establecidas.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el efecto del refinamiento de grano sobre la resistencia a la corrosión en soluciones acuosas y en presencia de cloruros de un bronce al estaño.

1.2 Objetivos Específicos

- Establecer las diferencias microestructurales del bronce al estaño sin y con afino de grano.
- Evaluar mediante técnicas electroquímicas la resistencia a la corrosión del bronce al estaño sin y con afino de grano en soluciones con presencia de cloruros.
- Estudiar el efecto del pH en soluciones acuosas sobre la resistencia a la corrosión del bronce al estaño sin y con afino de grano.

2 Marco Teórico

2.1 Aleaciones Cu-Sn

Las aleaciones de cobre con estaño como principal elemento de aleación se denominan comúnmente bronce. Los bronce al estaño modernos utilizados en la industria contienen entre 1 y 9% at Sn. Estas aleaciones se caracterizan por tener alta plasticidad, buena resistencia mecánica y al impacto; además, muestran buena resistencia a la corrosión en agua de mar y en ambientes con vapor de agua (Jabłońska et al., 2019).

2.2 Refinamiento de Grano Durante la Solidificación

El refinamiento de grano es un método utilizado para mejorar la calidad de las piezas fundidas mediante la creación de una microestructura más homogénea (Easton et al., 2016).

Durante la solidificación de metales y aleaciones, el refinamiento de grano se puede lograr por medio de diferentes procesos, tales como, aumentar la velocidad de enfriamiento durante la solidificación, agitación mecánica antes o durante la solidificación, agregar elementos de aleación al fundido o también, se puede lograr agregando partículas sólidas a la aleación fundida. En este último caso, las partículas (refinadores de grano o agentes de refinado de grano) actúan como agentes de nucleación y ayudan a aumentar el número de granos nucleados durante la solidificación (Karakulak, 2019).

En el caso de los bronce al estaño, el refinamiento de grano generalmente se logra por medio del proceso mencionado anteriormente, empleando circonio como agente de nucleación durante la solidificación (Vásquez et al., 2019).

2.3 Corrosión

La corrosión puede definirse como el deterioro de un material producido por el ataque químico de su ambiente. Puesto que la corrosión es una reacción química, la velocidad a la cual ocurre dependerá hasta cierto punto de la temperatura y de la concentración de los reactivos y productos. Otros factores como el esfuerzo mecánico y la erosión también pueden contribuir a la corrosión (Smith & Hashemi, 2006).

En el caso de los bronce al estaño, uno de los entornos de aplicación es el agua de mar, el cual es un medio altamente corrosivo. Este tipo de bronce, se emplean en dicho ambiente porque presentan alta resistencia a la corrosión, que se basa en la formación de una película pasiva sobre la superficie de la aleación (Huttunen-Saarivirta et al., 2020).

Sin embargo, estas aleaciones siguen siendo vulnerables a dicho fenómeno en entornos exteriores e interiores, desde lluvia ácida que contiene sulfatos y carbonatos en entornos urbanos e industriales, hasta cloruros en medios marinos, que son la causa principal de la denominada "enfermedad del bronce" (Šatović et al., 2019). En dichos ambientes, por lo general los mecanismos de daño se asocian con corrosión transgranular, ya que, la capa protectora de óxido en la superficie de la aleación proporciona una protección eficaz contra el ataque intergranular.

2.4 Métodos Electroquímicos para Determinar Velocidades de Corrosión Generalizada

2.4.1 Resistencia a la Polarización Lineal

La norma ASTM G59-97 *Standard Test Method For Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements* describe la medición de la resistencia a la polarización lineal (RPL) como una forma precisa y rápida para medir la velocidad de corrosión general en un

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

metal. Dicho parámetro se define a partir de la ecuación (1) como la pendiente de una gráfica de Potencial (E) vs Densidad de corriente (i) en $i=0$.

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, \frac{dE}{dt} \rightarrow 0} \quad (1)$$

Donde

- R_p : Resistencia a la polarización.
- i : Densidad de corriente.
- E : Potencial.

Este método consiste en realizar un barrido de potencial, ΔE (t), definido con respecto al potencial de corrosión ($\Delta E = E - E_{corr}$) a fin de percibir la respuesta del electrodo en forma de corriente frente a las reacciones de oxidación y reducción (ASTM International, 2020). Durante la ejecución se van registrando las corrientes resultantes y mediante la ecuación de Stern-Geary (2) se determina la evolución de la corrosión en el tiempo (González & Garita, 2014). Cabe aclarar que, es necesario determinar las pendientes de Tafel anódica y catódica por medio del método de extrapolación de Tafel, con el fin de determinar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr})

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{(R_p)(2.3)(\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

Donde

- i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión.
- β_a, β_c : Constantes de Tafel (constantes empíricas para el metal).

2.4.2 *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica*

La espectroscopía de impedancia electroquímica o Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) permite estudiar el mecanismo de pasivación y corrosión de un metal o aleación. Arya & Joseph describen la EIS como una técnica de caracterización superficial que se realiza mediante el monitoreo de la respuesta de impedancia de los materiales de los electrodos de trabajo utilizando un analizador de respuesta de frecuencia. La respuesta completa del sistema se analiza mediante una perturbación variable en un rango de frecuencias definido, y la señal de Corriente Alterna (CA), a menudo como una onda sinusoidal, se aplica en un rango de frecuencias para trazar el espectro de impedancia de los materiales metálicos en la celda electroquímica. La determinación de la impedancia en respuesta a la frecuencia aplicada viene dada por la ecuación (3) (Arya & Joseph, 2021).

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (3)$$

Donde:

- Z: Impedancia
- V: Voltaje
- I: corriente
- ω : Frecuencia angular

2.5 **Técnicas de Caracterización Microestructural**

2.5.1 *Microscopía Electrónica de Barrido*

La microscopía electrónica de barrido o Scanning Electron Microscopy (SEM) es una técnica de análisis que permite obtener información sobre la topografía de la superficie y la

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

composición química de los materiales (Vernon-Parry, 2000). Se utilizan electrones secundarios para observar la morfología, electrones retrodispersados para saber la variación de la composición (UIS, 2021) y EDX (Dispersión de energía de rayos X) la cual, se combina con SEM para realizar microanálisis elemental ampliamente aplicado capaz de identificar y cuantificar los elementos de la tabla periódica (Newbury & Ritchie, 2013).

2.5.2 Microscopía Óptica

La microscopía óptica es una herramienta utilizada para el estudio microestructural. La mayoría de las microestructuras pueden observarse con el microscopio óptico e identificarse en función de sus características. Esta técnica puede utilizarse para examinar muestras metalográficas pulidas o atacadas, teniendo en cuenta que siempre se debe comenzar con un aumento bajo (50X), seguido de magnificaciones progresivamente mayores para evaluar las características básicas de la microestructura (ASM International, 1985).

3 Metodología

Este proyecto de investigación se desarrolló en diferentes fases, tales como, revisión bibliográfica, obtención de materiales, equipos y reactivos, caracterización metalográfica del material, caracterización electroquímica, análisis de resultados y sustentación de resultados.

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

En la Figura 1, se muestra la metodología que se utilizó en el desarrollo del proyecto de investigación.

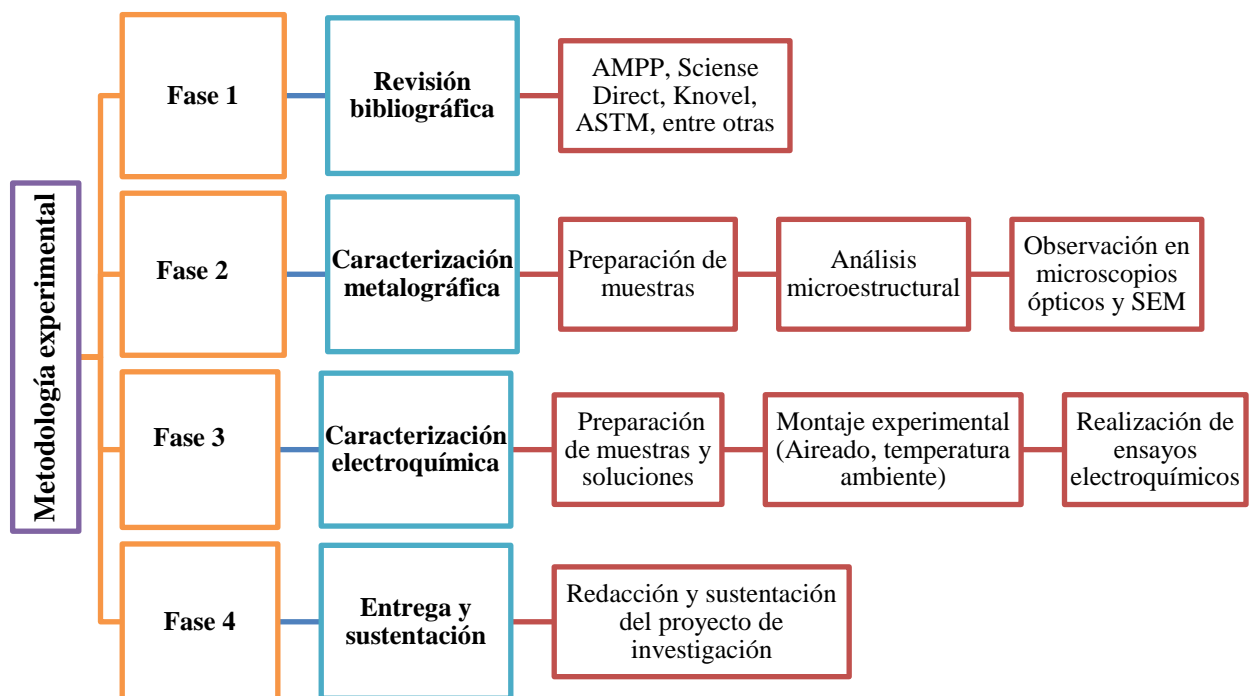


Figura 1 Metodología planteada para el desarrollo del proyecto de investigación

A continuación, se hará una breve descripción de cada etapa de la metodología planteada:

3.1 Revisión Bibliográfica

La revisión bibliográfica se realizó a través de diferentes bases de datos como AMPP, Science Direct, Knovel, Google Scholar, ASTM, entre otras; los temas más relevantes para la búsqueda de información fueron bronce al estaño, corrosión en bronce al estaño, refinamiento de grano en bronce al estaño, influencia del refinamiento de grano sobre la resistencia a la corrosión en bronce al estaño, técnicas de caracterización microestructural y electroquímicas.

3.2 *Caracterización Metalográfica*

En principio se hicieron cortes transversales de muestras representativas del bronce al estaño (Cu₁₀Sn) y bronce al estaño con circonio (Cu₁₀Sn_{0.32}Zr), utilizando una cortadora Buehler de disco vertical. Con las muestras cortadas se realizó el montaje en caliente empleando resina termoestable para así disminuir la dificultad al momento de efectuar el desbaste y pulido. Para obtener una preparación superficial adecuada se realizó lo estipulado en la norma ASTM E3-11 *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens* (ASTM International, 2017) empleando papel para uso metalográfico de carburo de silicio, desde el número 80 hasta 1500. Seguidamente, las muestras fueron pulidas para el acabado a espejo en paño con alúmina de 1µm y 0,05µm (ASTM International, 2017). Paso seguido, fue revelada la microestructura efectuando un ataque químico por inmersión durante 2 segundos, según ASTM E407-07 *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys* (ASTM International, 2015) sugerido en el micrograbado 51, en el cual, se modificó la cantidad de reactivo de la siguiente forma: 5 g FeCl₃, 3 ml HCl y 100 ml de Etanol. Luego de efectuar el ataque se comenzó la inmersión en agua durante 5 minutos para evitar el sobreataque provocado por la solución restante en las muestras.

La microestructura de los materiales se observó mediante un Microscopio Óptico GX41, Microscopio Confocal Hirox KH7700, el cual también fue usado para evaluar la afectación de los materiales a la corrosión generaliza y fue utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para saber la morfología y variación de la composición de los materiales llamado Quanta FEG 650, con fuente de electrones FEG, y un detector de imágenes de electrones dispersos tipo SSD, con un detector EDX (Dispersión de energía de rayos X) tipo EDAX APOLLO X y una resolución de 126.1 eV usando software EDX Genesis. En cuanto a, las diferencias microestructurales del bronce al estaño con y sin afino de grano, se empleó el software ImageJ para realizar el análisis de

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

imagen utilizando 2 micrografías capturadas en la superficie de las muestras a un aumento de 200X, tomadas en el SEM, las cuales se encuentran en el apéndice A. Siguiendo el método de intercepción lineal de Heyn de la norma ASTM E 112 *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*, fueron trazadas 4 líneas rectas verticales paralelas y se realizaron medidas de los granos con ayuda del software ImageJ. Luego de obtener el tamaño promedio de los granos de cada muestra se calculó la desviación estándar (ASTM International, 2021). Teniendo en cuenta la desviación estándar (S) se calculó la disminución del tamaño de grano al realizar el refinamiento utilizando Circonio, el cual se distribuye por toda la matriz del bronce (Cu₁₀Sn_{0.32}Zr) como precipitados de forma homogénea.

3.3 *Caracterización Electroquímica*

Las muestras cortadas y desbastadas de bronce al estaño sin y con refinamiento de grano de área transversal 0,7 y 1,12 cm², respectivamente, fueron conectadas a un alambre conductor mediante soldadura y embebidas en resina para limitar el área de trabajo. Posteriormente, se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos, la cual está compuesta por un electrodo inerte (Platino), un electrodo de referencia (SCE) y el electrodo de trabajo correspondiente al material en estudio (bronce al estaño sin y con afino de grano). Como electrolito se usaron soluciones de NaCl 3.5%p/p y agua desionizada a pH 4 y pH 10. Las soluciones acuosas, se obtuvieron añadiendo hidróxido y ácido clorhídrico en agua desionizada hasta alcanzar los pH requeridos. La solución de cloruro, se obtuvo añadiendo cloruro de sodio en agua desionizada hasta obtener una concentración del 3,5 % p/p.

Las técnicas electroquímicas que se utilizaron para evaluar la influencia del refinamiento de grano sobre la resistencia a la corrosión generalizada del bronce al estaño fueron RPL, EIS y extrapolación de Tafel. Estas técnicas se ejecutaron de acuerdo con lo establecido en las normas

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

ASTM G59-97 *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements* (ASTM International, 2020) y ASTM G106-89 *Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements* (ASTM International, 2015). En el caso de la corrosión localizada, se realizaron curvas de polarización anódicas para determinar los potenciales críticos del material. Con los parámetros obtenidos por medio de las técnicas electroquímicas mencionadas anteriormente y las pendientes de Tafel se determinaron los valores de la densidad de corriente de corrosión y de la velocidad de corrosión. Con los cuales, se evaluó el efecto del refinamiento de grano y del pH en la resistencia a la corrosión del bronce al estaño. Posteriormente, se evaluaron los efectos generados por la corrosión mediante técnicas de caracterización microestructural.

3.4 Entrega y Sustentación del Trabajo Final

Por último, se recopiló toda la información con el fin de completar la redacción y sustentación del proyecto de investigación.

4 Resultados y Análisis

En el desarrollo del presente proyecto de investigación se alcanzaron los siguientes resultados.

4.1 Caracterización Metalográfica

En la Figura 2, se presentan las microestructuras de los bronce al estaño Cu₁₀Sn y Cu₁₀Sn_{0,32}Zr a diferentes aumentos. En las micrografías se observa que el bronce al estaño de grano grueso presenta estructura dendrítica típica del proceso de solidificación de los materiales fundidos, y el de grano fino un crecimiento de grano más equiaxial, producto de la adición de

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

circonio (Vasquez et al., s. f.). En ambos bronce, se puede notar una fase primaria (α), además, de la formación de fase δ en zonas de límite de grano, como consecuencia de las microsegregaciones de estaño en las últimas porciones de líquido que solidifican, las cuales, presentan un mayor contenido de estaño. Las regiones con menor contenido de Sn se encuentran en el centro de los brazos dendríticos (Arango, 2016).

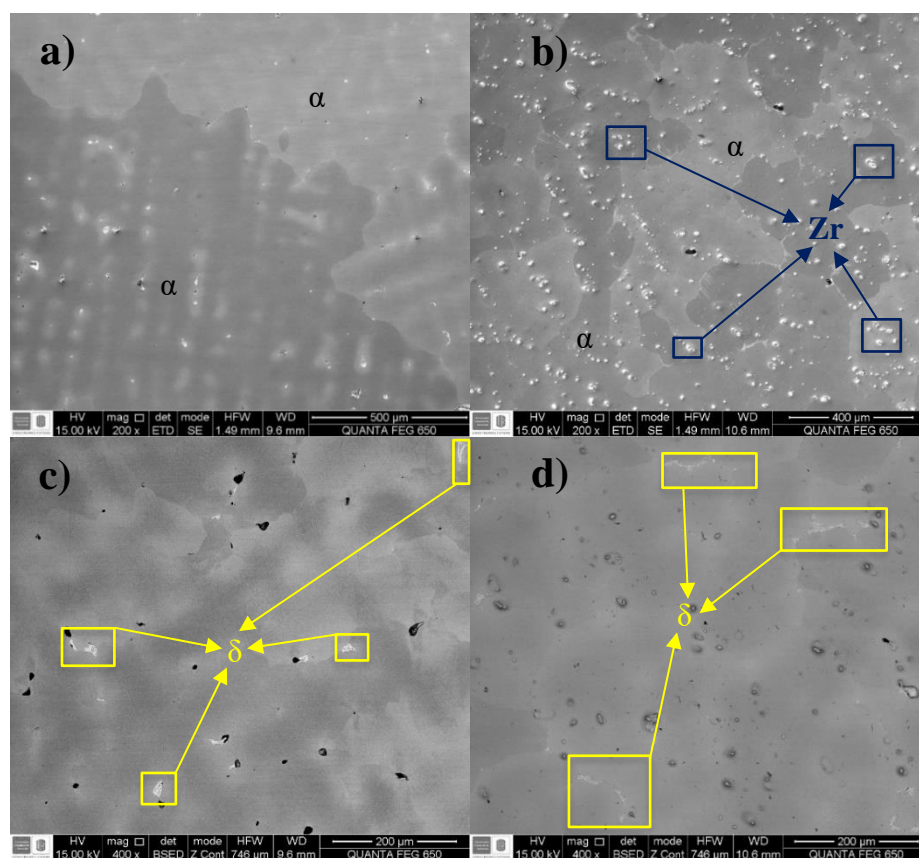


Figura 2 Micrografías obtenidas a través de SEM a 200X y 400X de los Bronces al estaño: a) Fase α Bronce al estaño Cu10Sn, b) Fase α Bronce al estaño Cu10Sn0,32Zr, c) Fase δ Bronce al estaño Cu10Sn, d) Fase δ Bronce al estaño Cu10Sn0,32Zr

En las micrografías del bronce Cu10Sn0,32Zr, se observa el resultado del proceso de refinamiento de grano. En ellas, se evidencia la reducción en el tamaño de los granos, el aumento

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

de la densidad de límites de grano y los precipitados de Circonio distribuidos por toda la matriz. En la Tabla 1, se exponen los valores obtenidos de tamaño de grano promedio en cada bronce al estaño. Dichos valores, se determinaron utilizando la ecuación (3) y aplicando el método de intercepción lineal como se expone en el apéndice (A). Los resultados obtenidos evidencian una reducción de aproximadamente el 77% en el tamaño de grano del bronce al estaño. Dicha reducción en el tamaño de los granos, se atribuye en gran parte a un mecanismo de nucleación heterogénea de la fase primaria sobre los precipitados ricos en Zr (Arango, 2016). Ya que, estos precipitados crean mayores zonas de nucleación efectiva durante la solidificación de dicha fase. Por otro lado, la Figura 3 muestra los análisis efectuados mediante EDX (Dispersión de energía de rayos X) en ambos bronce al estaño. Se evidencia que la microestructura del bronce Cu10Sn está compuesta únicamente por Cobre y Estaño. Para el bronce Cu10Sn0,32Zr se tiene que los precipitados están conformados en 100% wt por circonio.

$$\text{Disminución} = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

- S1: Desviación estándar del tamaño de grano en el bronce al estaño Cu10Sn
- S2: Desviación estándar del tamaño de grano en el bronce al estaño Cu10Sn0,32Zr

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Tabla 1.

Tamaño de grano promedio del bronce al estaño (Cu10Sn) y bronce al estaño con afino de grano (Cu10Sn0,32Zr)

Material	Valor promedio (mm)	Desviación estándar
Cu10Sn	0,515	0,305
Cu10Sn0,32Zr	0,113	0,071

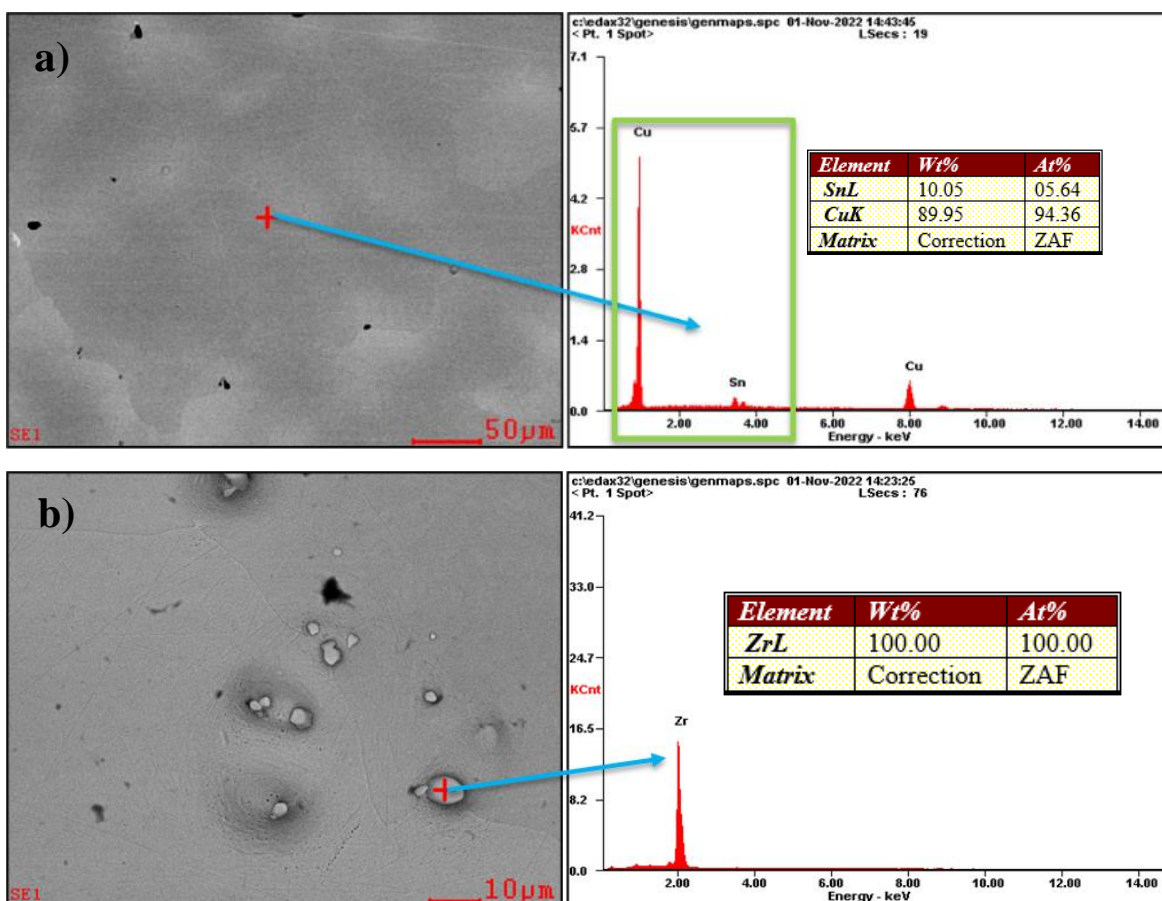


Figura 3 EDS de los bronce al estaño: a) Bronce al estaño (Cu10Sn), b) Bronce al estaño con afino de grano (Cu10Sn0,32 Zr).

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

El refinamiento de grano mediante inoculación con circonio aplicado en el bronce al estaño cumplió con su objetivo principal, ya que, se observa que el tamaño promedio de los granos se redujo aproximadamente en un 77%.

4.2 Caracterización Electroquímica

4.2.1 *Curvas de Polarización Anódica*

En la Figura 4, se presentan las curvas obtenidas de los ensayos de polarización potenciodinámica para los bronce al estaño con y sin refinamiento de grano por medio de inoculación con circonio bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en soluciones de NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y pH 10. De las curvas se evidencia que luego del proceso de reducción de tamaño de grano, el bronce exhibe un comportamiento electroquímico similar al bronce sin afino en las tres soluciones empleadas. En ningún ensayo electroquímico, se observó la presencia de picado, sin embargo, para las muestras que fueron expuestas a las soluciones de cloruro si se observó un aumento en la corriente, pero esta no llegó a ser crítica para la formación de pozos de picado. No obstante, en agua desionizada a pH 10 se tiene que, ambos materiales, presentan una curva anódica con varios picos de corriente, lo cual, se atribuye a cambios en la composición de la capa superficial (Apéndice C) debido a los potenciales tan altos evaluados, que puede ser una formación de CuO (Apéndice D). Se puede inferir que el refinamiento de grano no provocó grandes cambios en la resistencia a la corrosión del bronce al estaño en cada solución, puesto que, se observaron valores de potencial de corrosión y comportamientos electroquímicos similares entre ambos materiales. Sin embargo, para proporcionar una conclusión con mayor fundamento sobre el efecto del refinamiento de grano mediante inoculación con circonio en la resistencia a la corrosión del bronce al estaño, primero se deben analizar otros parámetros

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

electroquímicos importantes en corrosión uniforme como la resistencia a la polarización (R_p) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

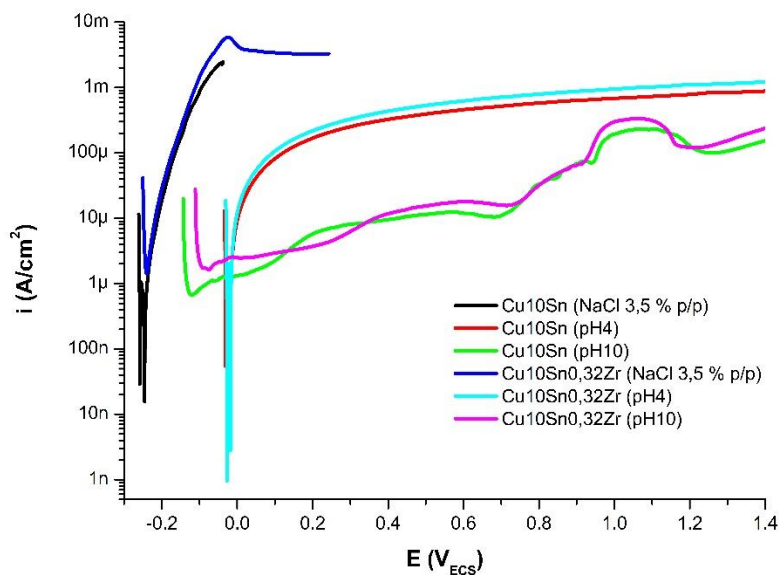


Figura 4 Curvas de polarización anódica de los bronce al estaño Cu10Sn y Cu10Sn0,32Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH4 y pH10

4.2.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En ambos bronce al estaño, se efectuó el ensayo de EIS tres veces en todas las soluciones. Arrojando diferentes valores para cada ocasión. Los datos obtenidos por medio de esta técnica electroquímica se representaron en las gráficas de Nyquist y Bode que se muestran en las Figuras 5 y 6, respectivamente. Para el análisis, se escogieron las pruebas que arrojaron el menor valor de bondad de ajuste luego de haberse ajustado con un circuito equivalente tipo Randles. Dicho circuito, se muestra en la Figura 7 y está compuesto por la resistencia de la solución (R_u), la impedancia de Warburg (W_d), un elemento de fase constante (Y_0) y la resistencia de polarización

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

(R_p). En el diagrama de Nyquist, se observa un bucle capacitivo en alta frecuencia y una región de línea recta que se denomina "impedancia de Warburg" en baja frecuencia. El semicírculo en la región de alta frecuencia se atribuye a la constante de tiempo, que está relacionada tanto con R_p (diámetro del semicírculo) como con la capacitancia de doble capa eléctrica. La impedancia de Warburg, refleja el proceso de difusión anódico de las especies solubles desde la superficie del electrodo hasta la solución, y el catódico del oxígeno disuelto desde la solución hasta la superficie del electrodo (Zohdy et al., 2014). Con el diagrama de Nyquist, se pueden determinar algunos fenómenos corrosivos mediante ciertos parámetros como la resistencia a la polarización (R_p), la cual, es proporcional a la resistencia a la corrosión del material. La Tabla 2, expone los valores de R_p obtenidos para ambos bronce al estaño en los diferentes ensayos electroquímicos. En cada prueba realizada, ambos materiales se comportaron de forma similar mostrando curvas parecidas entre sí. En las soluciones de NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4, el bronce Cu10Sn presentó valores de R_p entre un 43% y 46% mayores que el bronce con afino de grano, caso contrario, que en la solución de agua desionizada a pH 10, donde el bronce Cu10Sn0,32Zr exhibió un valor superior de R_p (8%). Lo expuesto anteriormente, permite deducir que la reducción del tamaño de grano no representó un efecto positivo en cuanto resistencia a la corrosión uniforme del material en las soluciones de NaCl 3,5 %p/p y agua desionizada a pH 4. Aunque se obtuvo un valor de R_p mayor para el bronce con afino de grano en agua desionizada a pH 10, dicha mejora no es suficiente para afirmar un cambio positivo en la resistencia a la corrosión. Por otro lado, también se evidencia que el agua desionizada a pH 4 y el agua desionizada a pH 10 son los medios más y menos agresivos, respectivamente, ya que, en estas soluciones se tuvieron los menores y mayores valores de R_p , en el orden dado, para cada material evaluado. Mostrando así, una relación entre el pH del medio y la susceptibilidad a la corrosión del bronce al estaño.

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

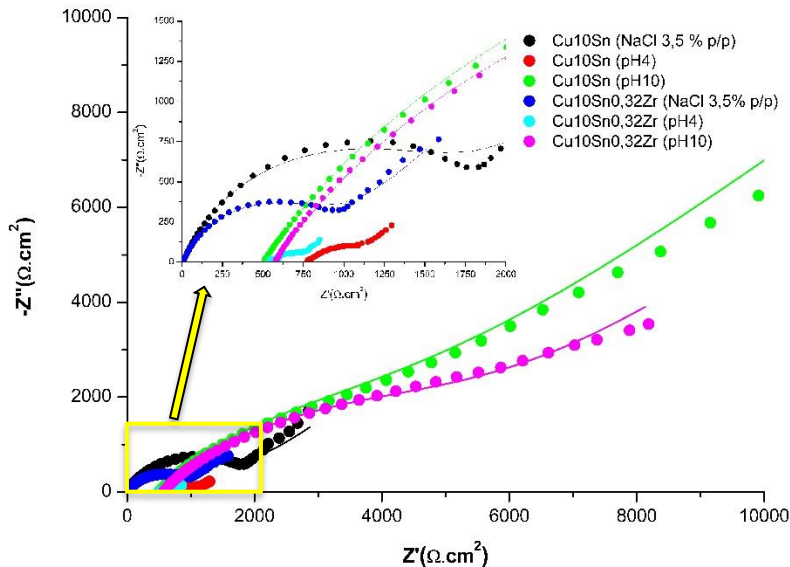


Figura 5 Diagrama de Nyquist de los bronce al estaño $Cu_{10}Sn$ y $Cu_{10}Sn_{0,32}Zr$ bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en $NaCl$ 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y pH 10

Por otro lado, los diagramas de Bode representan el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia. En la Figura 6(a), las curvas obtenidas en los ensayos muestran que, a bajas frecuencias, el bronce $Cu_{10}Sn$ exhibe el mayor módulo de impedancia en cada medio corrosivo. En las soluciones de $NaCl$ 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 10, ambos materiales muestran un comportamiento capacitivo a bajas frecuencias, que pasa a ser resistivo a medida que se avanza en el eje x, lo cual, se corrobora con la tendencia a linealidad que las curvas expresan a medida que aumenta la frecuencia. En el caso del agua desionizada a pH 4, los dos bronce exponen un comportamiento resistivo en la mayor parte del rango de frecuencias evaluado. Al analizar la Figura 6 (b), se observa nuevamente un comportamiento semejante entre los bronce al estaño en cada medio corrosivo. En esta gráfica, se muestra que en cada solución los mayores

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

ángulos de fase los expone el bronce Cu₁₀Sn, sin embargo, dichos valores difieren en poca medida entre ambos materiales. En la solución de NaCl 3,5 % p/p el ángulo de fase máximo de los bronce Cu₁₀Sn y Cu₁₀Sn_{0,32}Zr fue de aproximadamente (-64°) y (-60°), respectivamente. Dichos ángulos se obtuvieron en un rango de frecuencias entre 10 Hz a 30 Hz. En agua desionizada a pH 10, los ángulos de fase máximos fueron de (-35°) y (-33°) aproximadamente, para el Cu₁₀Sn y Cu₁₀Sn_{0,32}Zr, en el orden dado. Los cuales, se tuvieron en un rango de frecuencia de 1 Hz a 3 Hz. En estas dos soluciones, los dos bronce al estaño presentaron un proceso de tipo capacitivo similar. En el caso del agua desionizada a pH 4, ambos materiales mostraron una tendencia al comportamiento resistivo en la mayor parte del rango de frecuencias analizado. Se evidencia, que los ángulos máximos de fase en agua desionizada a pH 10 se dieron a menores frecuencias que los obtenidos en NaCl 3,5 % p/p, lo cual, se relaciona a procesos de corrosión en la interfaz bronce/solución y a la acumulación de productos de corrosión (Lee et al., 2016).

En general, de los ensayos de EIS se tiene que el medio más agresivo para ambos bronce al estaño en lo referente a corrosión uniforme es el agua desionizada a pH 4, seguido de la solución NaCl 3,5 % p/p y por último el agua desionizada a pH 10. Por lo cual, se puede afirmar que el pH ejerce un efecto importante en la resistencia a la corrosión de ambos bronce al estaño, mostrando que a pH bajos se presenta mayor susceptibilidad a la corrosión uniforme. Lo cual, podría deberse a que en medio ácido hay una mayor concentración de iones de hidrógeno, los cuales, pueden reaccionar con la superficie del bronce al estaño causando que la capa pasiva de óxidos se rompa o se disuelva. En el estudio *A comparative study of chemical and physical properties of copper and copper alloys affected by acidic, alkaline and saline environments* se menciona que muestras de cobre y aleaciones base cobre de latón y bronce mostraron una mayor velocidad de corrosión en solución ácida en comparación con ambientes alcalinos y salinos. Este resultado, se atribuye a

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

la interrupción gradual de las películas pasivas y a la segregación de la película de óxido de cobre en la matriz (Kaiser & Kaiser, 2020). Otra cosa que se puede evidenciar, es que el refinamiento de grano mediante inoculación con circonio no representó una mejora contundente en la resistencia a la corrosión uniforme del bronce al estaño evaluado en ninguna de las tres soluciones empleadas.

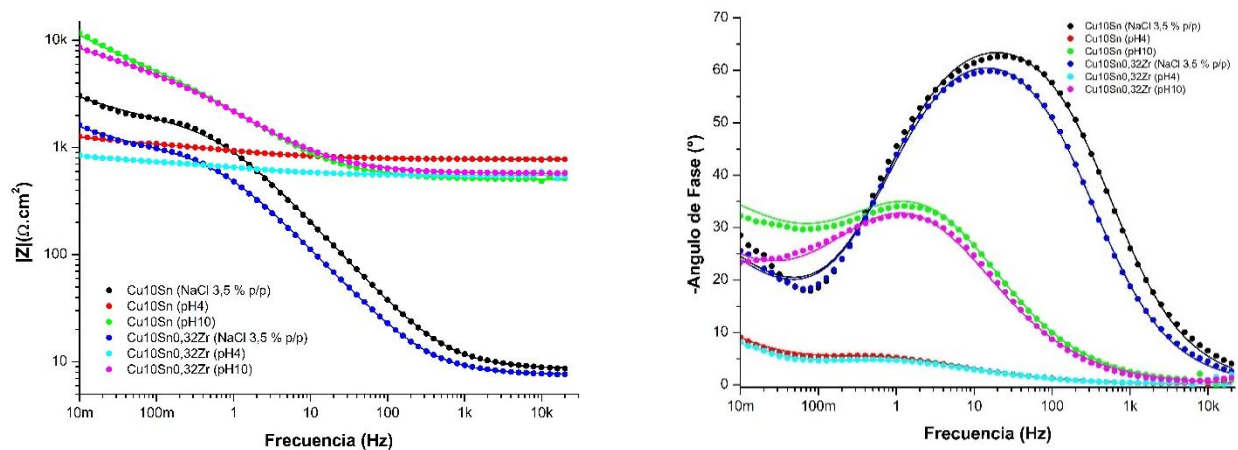


Figura 6 Diagramas de Bode de los bronce al estaño Cu_{10}Sn y $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_{0.32}\text{Zr}$ bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y 10.

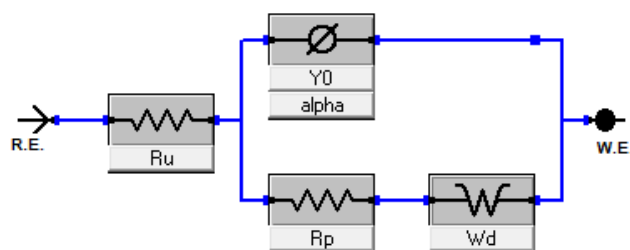


Figura 7 Circuito equivalente tipo Randles

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Tabla 2.

Parámetros de impedancia electroquímica de los bronce al estaño Cu10Sn y Cu10Sn0,32Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y 10

Solución	Material	$R_p(\Omega \text{ cm}^{-2})$	Desviación Estándar
NaCl 3,5 % p/p	Cu10Sn	1732	57,61
	Cu10Sn0,32Zr	929.8	94,60
pH 4	Cu10Sn	375.4	87,13
	Cu10Sn0,32Zr	211.9	86,94
pH 10	Cu10Sn	5512	7261,48
	Cu10Sn0,32Zr	6008	410.21

4.2.3 Extrapolación de Tafel

En la Figura 8, se presentan las curvas potenciodinámicas resultantes del método de extrapolación Tafel para los dos bronce al estaño en diferentes soluciones, mientras que, en la tabla 3, se sitúan los parámetros electroquímicos calculados. Con base a los resultados obtenidos, se realizó un análisis termodinámico y cinético del comportamiento de ambos materiales. Para el análisis termodinámico, se partió del concepto de que entre más negativo sea el E_{corr} mayor será la susceptibilidad del material a corroerse. Por otra parte, el análisis cinético se basó en el valor de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), siendo que, dicho parámetro es proporcional a la velocidad de corrosión (V_{corr}), y, por ende, a la resistencia a la corrosión. De los resultados

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

obtenidos, se observa que tanto el E_{corr} como la i_{corr} no variaron demasiado después del proceso de refinamiento de grano, sin embargo, en la mayoría de las soluciones utilizadas fue el bronce Cu10Sn el que presentó menor susceptibilidad a la corrosión uniforme (potenciales de corrosión más positivos). Este mismo bronce, exhibió en cada prueba los menores valores de i_{corr} y V_{corr} , lo cual, significó una mayor resistencia a la corrosión que el bronce con afino de grano. Como se mencionó anteriormente, el refinamiento de grano no mostró grandes efectos o variaciones en la resistencia a la corrosión del bronce al estaño objeto de estudio, no obstante, se evidencia que dicha característica empeoró en cierta medida con la reducción del tamaño del grano. En ciertas condiciones, la capa pasiva formada en un material con afino de grano no es tan protectora como la formada en su contraparte de grano grueso (Ralston & Birbilis, 2010). En la literatura, se ha encontrado para algunas aleaciones base cobre en ciertas condiciones, que el material con afino de grano evidenció un cambio a potenciales más negativos con respecto a su contraparte de grano grueso, además, de que las películas pasivas presentaron mayor cantidad de defectos y no fueron tan compactas y protectoras como se esperaba y se obtienen en aleaciones de grano más grueso. La mayor cantidad de límites de grano en la aleación de grano fino podría justificar la pérdida de compactibilidad del óxido como resultado de su crecimiento irregular en una superficie donde el desorden es extremadamente mayor (Barbucci et al., 1998).

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

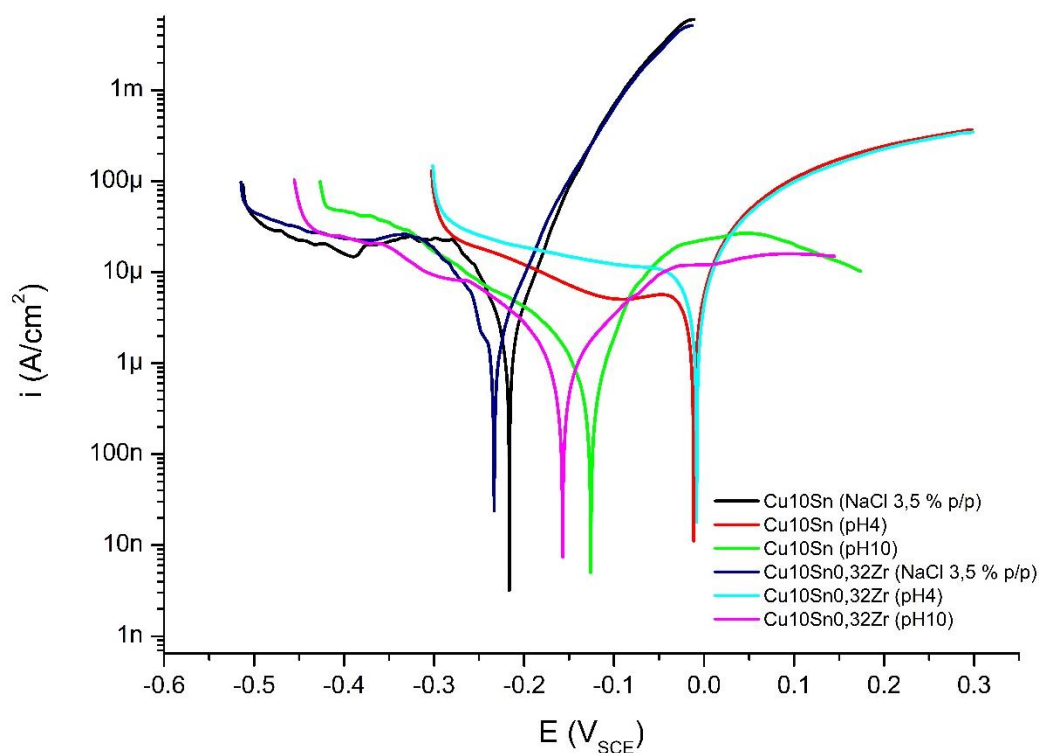


Figura 8 Curvas potenciodinámicas de los bronce al estaño Cu10Sn y Cu10Sn0,32Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y pH10

4.2.4 Velocidad de Corrosión

Para determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}) presentada en cada material, se siguieron las pautas recomendadas en la norma ASTM G102 – 89 *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements* (ASTM International, 2015). Para el cálculo se utilizó la ecuación 4.

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} * K * PE}{\rho} \quad (4)$$

Donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, k es la constante farádica ($3,27 \times 10^{-3}$ mm g / μ A cm año), PE es el peso equivalente del material (33,32 g/eq) y ρ es la densidad del

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

material ($8,78 \text{ g/cm}^3$). La i_{corr} se calculó empleando las pendientes de Tafel (β_a y β_c), el valor de R_p obtenido por EIS y el área transversal expuesta de cada probeta (ecuación 2).

En cada medio corrosivo, el bronce Cu10Sn exhibió un menor valor de V_{corr} que el bronce Cu10Sn0,32Zr, lo cual, significó una mejor resistencia a la corrosión para el bronce al estaño de grano grueso en cada electrolito en las condiciones experimentales propuestas. Dichos valores, se exponen en la Tabla 3. También se evidenció, que las mayores velocidades de corrosión se presentaron en la solución de agua desionizada a pH 4 y las menores en agua desionizada a pH 10, lo cual, concuerda con los resultados obtenidos y los análisis efectuados en los ensayos electroquímicos mencionados con anterioridad.

Tabla 3.

Parámetros de pruebas potenciodinámicas de los bronce al estaño Cu10Sn y Cu10Sn0,32Zr bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente en NaCl 3,5 % p/p y agua desionizada a pH 4 y 10

Solución	Material	E_{corr}	β_a	β_c	i_{corr}	V_{corr}
		(mV) vs ECS	(mV/dec)	(mV/dec)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\mu\text{m}/\text{año}$)
NaCl 3,5 % p/p	Cu10Sn	-216	48,2	76	10,557	131,250
	Cu10Sn0,32Zr	-233	54	77,4	13,280	164,793
pH 4	Cu10Sn	-11,50	25,43	69,96	30,858	382,919
	Cu10Sn0,32Zr	-8,260	23,43	73,56	32,554	403,966
pH 10	Cu10Sn	-126	57,5	100,7	4,124	51,179
	Cu10Sn0,32Zr	-157	202,3	165,2	5,876	72,913

5 Conclusiones

Al realizar la caracterización metalográfica se concluyó que el proceso de refinamiento de grano mediante inoculación con circonio cumplió con su objetivo principal, puesto que, se evidenció una reducción del tamaño de grano de aproximadamente el 77%.

Con base en los diferentes ensayos electroquímicos, se concluye que el refinamiento de grano no significó una mejora en la resistencia a la corrosión del bronce al estaño. Puesto que, en cada medio corrosivo empleado el bronce de grano grueso (Cu10Sn) expresó menores valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y de velocidad de corrosión (V_{corr}). No obstante, es importante recalcar que los cambios presentados después del afino de grano no tuvieron un gran efecto en el comportamiento electroquímico ni en la resistencia a la corrosión del bronce al estaño evaluado, ya que, los parámetros electroquímicos determinados en cada prueba no presentaron grandes diferencias entre ambos materiales. De estos ensayos, también se pudo concluir que el pH del medio tiene un efecto importante sobre el comportamiento electroquímico del bronce al estaño con y sin afino de grano, puesto que, ambos materiales presentaron mayor susceptibilidad a la corrosión en la solución de menor pH, y mayor resistencia a la corrosión en la de mayor pH.

6 Recomendaciones

Realizar ensayos electroquímicos variando las condiciones de trabajo (Temperatura, tiempos de inmersión y condiciones aireadas) que se tuvieron en el presente proyecto de investigación. Con el objetivo de analizar más a fondo el efecto del refinamiento de grano por medio de inoculación con circonio sobre la resistencia a la corrosión en bronce al estaño.

Emplear soluciones diferentes a las utilizadas en el actual proyecto. Con el propósito de evaluar los efectos del refinamiento de grano mediante inoculación con circonio en una mayor variedad de entornos.

Analizar las capas pasivas formadas en los bronce al estaño con y sin afino de grano. Con el fin de poder determinar el efecto del proceso de refinamiento de grano por medio de inoculación con circonio sobre las propiedades protectoras y compactibilidad.

Referencias Bibliográficas

- Arango, J. M. R. (2016). *Refino de grão das ligas do sistema cobre-estanho*. [Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo].
<https://doi.org/10.11606/T.3.2016.tde-23082016-082853>
- Arya, S. B., & Joseph, F. J. (2021). Electrochemical methods in tribocorrosion. En *Tribocorrosion* (pp. 43-77). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818916-0.00003-1>
- ASM International. (1985). *Metallography and Microstructures* (9.^a ed., Vol. 9). ASM Handbook.
- ASM International. (1992). *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials* (10.^a ed., Vol. 2). ASM Handbook.
- ASTM International. (2015). *Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*. ASTM International.
<https://doi.org/10.1520/G0102-89R15E01>
- ASTM International. (2015). *Practice for Microetching Metals and Alloys*. ASTM International.
<https://doi.org/10.1520/E0407-07R15E01>
- ASTM International. (2015). *Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*. ASTM International.
<https://doi.org/10.1520/G0106-89R15>
- ASTM International. (2017). *Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E0003-11R17>
- ASTM International. (2020). *Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/G0059-97R20>
- ASTM International. (2021). *Test Methods for Determining Average Grain Size*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E0112-13R21>

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

- Barbucci, A., Farne, G., Matteazzi, P., Riccieri, R., & Cerisola, G. (1998). Corrosion behaviour of nanocrystalline Cu₉₀Ni₁₀ alloy in neutral solution containing chlorides. *Corrosion Science*, 41(3), 463-475. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00129-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00129-2)
- Cao, Z., Bian, J., Xue, R., & Liu, W. (2007). Electrochemical corrosion behavior of Cu-40Ni-20Cr alloys with different grain sizes in solutions containing chloride ions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(6), 1236-1241. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60255-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60255-6)
- Easton, M. A., Qian, M. A., & StJohn, D. H. (2016). Grain Refinement in Alloys: Novel Approaches. En *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (p. B9780128035818037000). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03789-9>
- González, J., & Garita, L. (2014). Evaluación de la velocidad de corrosión del acero al carbono mediante técnicas electroquímicas. *Revista Tecnología en Marcha*, 27(1), 13. <https://doi.org/10.18845/tm.v27i1.1692>
- Huttunen-Saarivirta, E., Kilpi, L., Pasanen, A. T., Salminen, T., & Ronkainen, H. (2020). Tribocorrosion behaviour of tin bronze CuSn₁₂ under a sliding motion in NaCl containing environment: Contact to inert vs. reactive counterbody. *Tribology International*, 151, 106389. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106389>
- Jabłońska, M., Maciąg, T., Nowak, M., Rzychoń, T., Czerny, M., & Kowalczyk, K. (2019). Thermal and structural analysis of high-tin bronze of chemical composition corresponding to the composition of the singing bowl. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137(3), 735-741. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08015-z>

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

- Kaiser, S., & Kaiser, M. S. (2020). A comparative study of chemical and physical properties of copper and copper alloys affected by acidic, alkaline and saline environments. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 10(4), 373-384.
<https://doi.org/10.5599/jese.877>
- Karakulak, E. (2019). A review: Past, present and future of grain refining of magnesium castings. *Journal of Magnesium and Alloys*, 7(3), 355-369.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.05.001>
- Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2016). *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. NACE International.
- Lee, H.-S., Singh, J. K., & Park, J. H. (2016). Pore blocking characteristics of corrosion products formed on Aluminum coating produced by arc thermal metal spray process in 3.5 wt.% NaCl solution. *Construction and Building Materials*, 113, 905-916.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.135>
- Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2013). Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?: Quantitative SEM/EDS analysis. *Scanning*, 35(3), 141-168. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
- Ralston, K. D., & Birbilis, N. (2010). Effect of Grain Size on Corrosion: A Review. *CORROSION*, 66(7), 075005-075005-075013. <https://doi.org/10.5006/1.3462912>
- Ralston, K. D., Birbilis, N., & Davies, C. H. J. (2010). Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. *Scripta Materialia*, 63(12), 1201-1204.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.035>

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

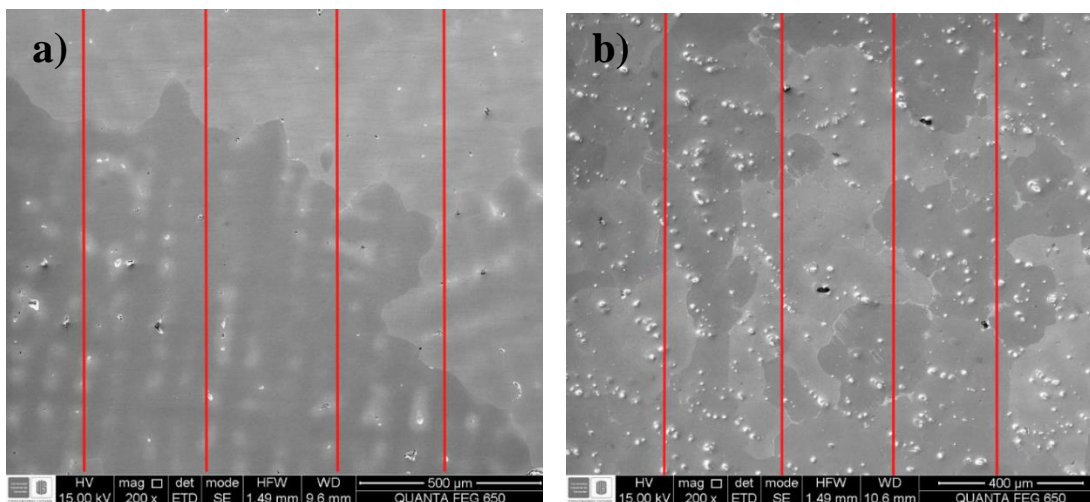
- Šatović, D., Desnica, V., Fazinić, S., & Mičetić, M. (2019). Studies of bronze corrosion phenomena by EBS and complementary techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 461, 154-158. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.09.040>
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw-Hill.
- UIS. (11 de noviembre de 2021). *Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido* [Archivo de video]. Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=SnwOJxMepcs>
- Vásquez, M., Paniagua, M., & Rojas, J. M. (2019). EFECTO DE REFINAMIENTO DE GRANO CON Zr EN LAS PROPIEDADES TENSILES Y DE DUREZA EN EL SISTEMA Cu10Sn AS-CAST BAJO NORMA ASTM B208-140. 14, 40-51.
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: An introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X)
- Wang, S. G., Sun, M., Xu, Y. H., Long, K., & Zhang, Z. D. (2018). Enhanced localized and uniform corrosion resistances of bulk nanocrystalline 304 stainless steel in high-concentration hydrochloric acid solutions at room temperature. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(12), 2498-2506. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.06.006>
- Yu, J. K., Han, E. H., Lu, L., Wei, X. J., & Leung, M. (2005). Corrosion behaviors of nanocrystalline and conventional polycrystalline copper. *Journal of Materials Science*, 40(4), 1019-1022. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-6524-1>
- Zhang, X., Odnevall Wallinder, I., & Leygraf, C. (2014). Mechanistic studies of corrosion product flaking on copper and copper-based alloys in marine environments. *Corrosion Science*, 85, 15-25. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.028>

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

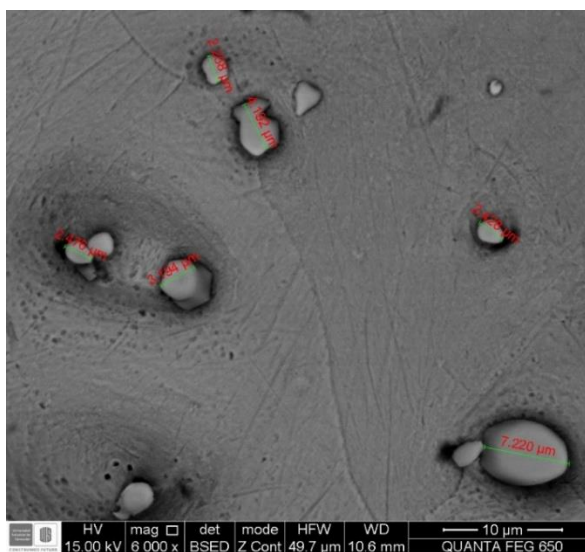
- Zohdy, K. M., Sadawy, M. M., & Ghanem, M. (2014). Corrosion behavior of leaded-bronze alloys in sea water. *Materials Chemistry and Physics*, 147(3), 878-883. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.033>
- Arango, J. M. R. (2016). *Refino de grão das ligas do sistema cobre-estanho*. [Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/T.3.2016.tde-23082016-082853>

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Apéndices

Apéndice A Método de intercepción lineal de Heyn utilizando el software ImageJ

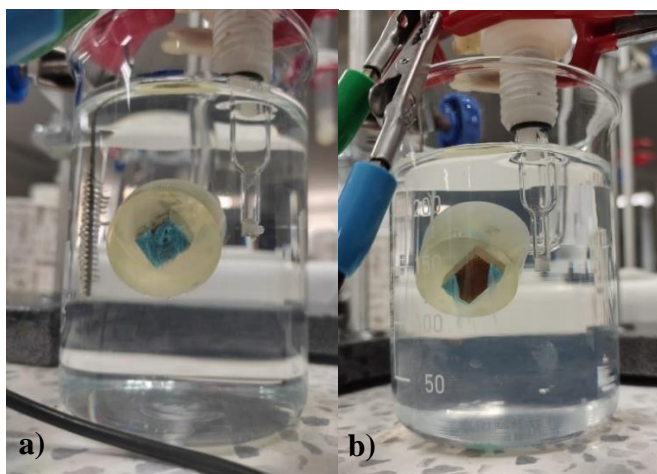
Aplicación del método de intercepción lineal. a) Cu10Sn, b) Cu10Sn0,32Zr

Apéndice B Precipitados de circonio tomada con ayuda del SEM a 6000X

Tamaño de diferentes precipitados de circonio empleados como inoculantes en el proceso de refinamiento de grano.

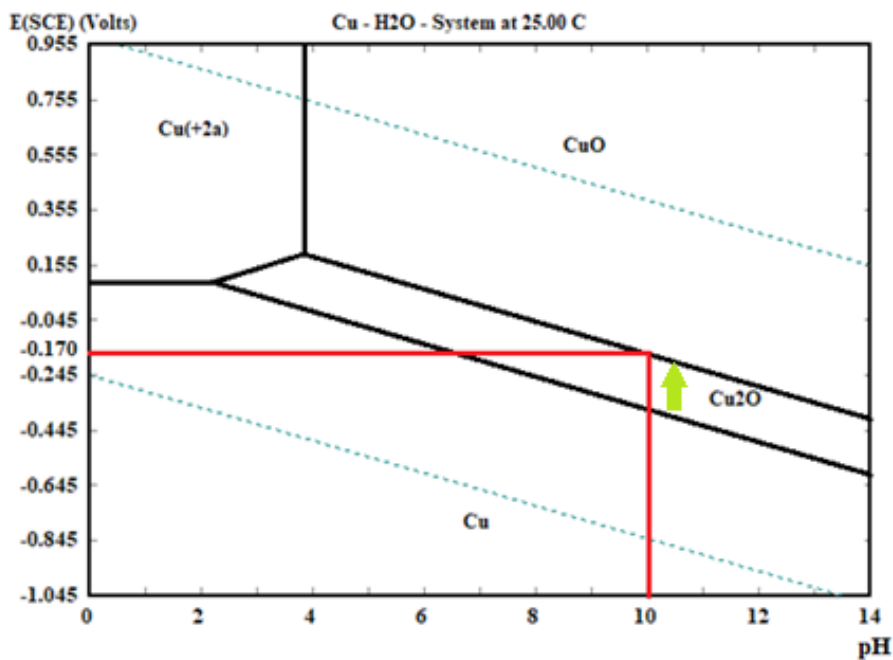
INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Apéndice C *Cambio composicional de la capa pasiva formada en los bronce al estaño sin y con afino de grano*



Capa pasiva formada en los bronce al estaño sin y con afino de grano en agua desionizada a pH 10 bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente. a) Cu₁₀Sn y b) Cu₁₀SnZr

Apéndice D *Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu - H₂O*



INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu - H₂O con posibles óxidos observados en los bronce al estaño sin y con afino de grano en agua desionizada a pH 10 bajo condiciones aireadas a temperatura ambiente.

Apéndice E Circuitos equivalentes de la técnica de EIS

a)

Parameter	Value	± Error	Units
Ru	8.653	77.75e-3	ohms
Y0	185.1e-6	2.982e-6	S*s ^a
alpha	786.3e-3	2.929e-3	
Wd	2.428e-3	70.98e-6	S*s ^{^(1/2)}
Rp	1.732e3	27.30	ohms
Goodness of Fit	1.249e-3		

b)

Parameter	Value	± Error	Units
Ru	7.601	63.87e-3	ohms
Y0	354.5e-6	6.080e-6	S*s ^a
alpha	774.8e-3	3.282e-3	
Wd	4.755e-3	146.7e-6	S*s ^{^(1/2)}
Rp	929.8	15.03	ohms
Goodness of Fit	468.3e-6		

c)

Parameter	Value	± Error	Units
Ru	777.3	6.004	ohms
Y0	1.360e-3	279.0e-6	S*s ^a
alpha	520.4e-3	62.47e-3	
Wd	14.84e-3	1.752e-3	S*s ^{^(1/2)}
Rp	375.4	61.25	ohms
Goodness of Fit	63.49e-6		

d)

Parameter	Value	± Error	Units
Ru	548.8	4.100	ohms
Y0	1.765e-3	407.9e-6	S*s ^a
alpha	552.1e-3	68.86e-3	
Wd	24.80e-3	2.915e-3	S*s ^{^(1/2)}
Rp	211.9	30.72	ohms
Goodness of Fit	236.9e-6		

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

e)

Parameter	Value	± Error	Units
Ru	503.9	3.656	ohms
Y0	135.2e-6	5.362e-6	S*s^a
alpha	635.6e-3	10.05e-3	
Wd	413.2e-6	12.11e-6	S*s^(1/2)
Rp	5.512e3	363.8	ohms
Goodness of Fit	544.1e-6		

f)

Parameter	Value	± Error	Units
Ru	569.3	4.040	ohms
Y0	151.3e-6	4.713e-6	S*s^a
alpha	617.2e-3	8.811e-3	
Wd	872.7e-6	44.02e-6	S*s^(1/2)
Rp	6.008e3	269.7	ohms
Goodness of Fit	210.2e-6		

Circuitos equivalentes. a) Cu10Sn en NaCl 3,5 %p/p, b) Cu10Sn0,32Zr en NaCl 3,5 %p/p, c) Cu10Sn en agua desionizada a pH 4, d) Cu10Sn0,32 en agua desionizada a pH 4, e) Cu10Sn en agua desionizada a pH 10 y f) Cu10Sn0,32 en agua desionizada a pH 10.

Apéndice F *Composición de Bronce al estaño evaluado*

Número de aleación (y nombre)	Composición nominal%	Formas comerciales ^(a)	Propiedades mecánicas ^(b)				Elongación en 50mm (2in.), % ^(b)	Maquinabili- dad, % ^(c)
			Resistencia a la tracción		Limite elástico			
			MPa	ksi	MPa	ksi		
C52400 (Bronce fosforado, 10%D)	90.0 Cu, 10.0 Sn, Traza P	F, R, W	455- 1014	66 - 147	193	28	70-3	20
					(Recocido)			

Designación, composición nominal y propiedades mecánicas del Bronce al estaño evaluado (ASM INTERNATIONAL).

INFLUENCIA DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN UN BRONCE AL ESTAÑO

Apéndice G *Propiedades del Bronce al estaño evaluado***C52400****90Cu-10Sn***Nombres comerciales*

Nombres comerciales anteriores. Bronce fosforado, 10%D

Especificaciones

ASTM. Productos planos: B 103. Barra: B 103, B 139. Varilla, formas: B 139. Alambre: B 159

Límites de composición. 88.3 a 90.07 Cu, 9.0 a 11.0 Sn
0.03 a 0.35 P, 0.05 Pb máx, 0.1 Fe máx, 0.2 Zn máx.

Aplicaciones

Usos típicos: barras y placas pesadas para compresión severa que requieren buena resistencia al desgaste y la corrosión; placas y accesorios de puente y expansión; y artículos que requieren cualidades elásticas extra y una resiliencia óptima, particularmente en condiciones de fatiga

Propiedades mecánicas

Propiedades de tracción. Resistencia a la tracción y alargamiento. Límite elástico, típico, revenido OS035: 195 MPa (28 ksi) al 0,5% de extensión bajo carga

Modulo elástico. Tensión, 110 GPa (16 x 10 psi), cizalla 41 GPa (6 x 10 psi)

Características de masa

Densidad. 8,78 g/cm (0.317 lb/in) a 20°C (68°F)

Propiedades eléctricas

Conductividad eléctrica. Volumétrica, 11% IACS en 20 °C (68°F)

Resistividad eléctrica 157 nΩ . m en 20 °C (68°F)

Características de fabricación

Maquinabilidad. 20% de C36000 (latón de corte libre)

Propiedades térmicas

Temperatura de liquidus. 1000 °C (1830 °F)

Temperatura de solidus. 845 °C (1550 °F)

Coefficiente de dilatación térmica lineal. 18.4 μm/m · K (10.2 μin./in. · °F) de 20 a 300 °C (68 a 572 °F)

Calor específico. 380 J/kg · K (0.09 Btu/lb · °F) a 20 °C (68 °F)

Conductividad térmica 50 W/m · K (29 Btu/ft · h · °F) 20 °C (68 °F)

Conformabilidad. Buena capacidad de corte, estirado, conformado, doblado, y cizallado Escasa capacidad de conformado en caliente.

Soldabilidad. Soldadura fuerte, y soldadura por resistencia a tope; excelente. Soldadura por arco metálico con gas y por resistencia; buena. Soldadura por gas oxicorte, por arco metálico y por resistencia: regular.

Temperatura de recocido. 475 a 675 °C (900 a 1250°F)

Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del Bronce al estaño evaluado (ASM INTERNATIONAL)