

# ESTUDIO MICROSTRUCTURAL DE BRONCES DE ALUMINIO Y NÍQUEL (NAB) Y BRONCES DE ALUMINIO Y MANGANESO (MAB): EFECTO DE DOS REACTIVOS QUÍMICOS

I. Cobo <sup>1</sup>, M. V. Biezma <sup>2</sup>, L. Sánchez <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fundación Leading Innova, Barrio la Agüera s/n, 39409, San Felices de Buelna.

<sup>2</sup> Escuela Técnica Superior de Náutica, Universidad de Cantabria, UC. C/ Dique de Gamazo 1, 39004 Santander.

**Resumen:** La investigación realizada se basa en el estudio del efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la microestructura de dos aleaciones de base cobre utilizadas en la industria naval como son el bronce de aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronze*, NAB) y el bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronze*, MAB). Para ello, se emplearon dos reactivos químicos, con el fin de comparar la capacidad de resolución de fases y contraste de los principales detalles microestructurales.

**Palabras clave:** bronce de Al y Ni, bronce de Al y Mn, tratamiento térmico, microestructura.

## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Los bronce de aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronzes*, NAB) y bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronzes*, MAB), son familias de aleaciones base cobre de alta aleación, en donde predomina la presencia Ni, Al, Mn y Fe. Poseen elevada resistencia frente a la corrosión en numerosos ambientes, en particular el marino, y al desgaste superficial, lo que hace que sean aleaciones altamente versátiles, cuyos campos de aplicación fundamentales están vinculados a la manufactura de válvulas, turbinas y hélices marinas [1-3]. La diferencia fundamental entre ambas aleaciones se manifiesta principalmente en el contenido de Mn y en menor medida en los porcentajes de Ni y Fe [4-5]. Su elevada complejidad microestructural, consecuencia directa de la composición química y de los posibles tratamientos térmicos que puedan experimentar [6], tanto en el enfriamiento inherente al propio proceso de solidificación durante la colada, como en aquellos otros que pudieran darse en etapas de manufactura o en servicio, por ejemplo, el asociado a una soldadura, ha sido el principal motivo de selección de este estudio. Así, en el presente trabajo se ha caracterizado microestructuralmente ambas aleaciones tras someterlas a diferentes tratamientos térmicos, temple y bonificado, considerando, además, y como referencia, la estructura de colada. Para ello, se emplearon dos reactivos químicos, con el fin de comparar la capacidad de resolución de fases y contraste de los principales detalles microestructurales.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La composición química de las aleaciones, proporcionadas por Wärtisil Ibérica S.A. [7], estudiadas se incluyen en la Tabla 1. Cabe destacar la relación de Fe/Ni próxima a la unidad, y la elevada cantidad de Al.

**Tabla 1.** Composición química de NAB y MAB (%peso)

|            | Cu    | Zn     | Mn    | Fe   | Al   | Ni   | Sn     | Pb     | Si     |
|------------|-------|--------|-------|------|------|------|--------|--------|--------|
| <b>NAB</b> | 79.80 | 0.0492 | 1.23  | 4.92 | 9.31 | 4.57 | 0.0058 | 0.0056 | 0.0393 |
| <b>MAB</b> | 71.90 | 2.1300 | 12.50 | 3.82 | 7.03 | 2.21 | 0.0104 | 0.0241 | 0.0767 |

Asimismo, la presencia de Mn otorga esa elevada resistencia mecánica, junto al papel reforzante del Ni.

Con el fin de estudiar el efecto de los tratamientos térmicos sobre la microestructura de estas aleaciones, se han diseñado dos tipos de tratamientos considerando, también como tal, el suministrado en bruto de colada, al ser estas aleaciones típicas de moldeado. La Tabla 2 define los tratamientos térmicos llevados a cabo en este estudio.

**Tabla 2.** Tratamientos térmicos

| Denominación | Tratamiento                    | Descripción                                                                                                          |
|--------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>AR</b>    | Bruto de colada                | Estado de recepción                                                                                                  |
| <b>T1</b>    | Temple                         | 850°C 1 hora + enfriamiento en agua sin agitación                                                                    |
| <b>T2</b>    | Bonificado (Temple y Revenido) | 850°C 1 hora + enfriamiento en agua sin agitación y revenido a 600°C 2 horas + enfriamiento en horno durante 6 horas |

Se prepararon probetas de cada tratamiento para su caracterización metalográfica mediante encapsulado con resina fenólica y posteriores desbaste y pulido. A continuación, se llevó a cabo el ataque químico. Para esta etapa se emplearon dos reactivos químicos de forma independiente, con el fin de observar la capacidad de resolución de fases y contraste de los detalles microestructurales. En la Tabla 3 quedan descritos los reactivos químicos utilizados.

**Tabla 3.** Reactivos químicos empleados

| Denominación      | Descripción del Ataque                                                                                                                                   |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Reactivo 1</b> | Solución acuosa con 5% de FeCl <sub>3</sub> y entre 10-15% de HCl durante 10 segundos                                                                    |
| <b>Reactivo 2</b> | Solución acuosa con 25 ml de NH <sub>4</sub> Cl + 25 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 25 ml agua destilada durante un tiempo aproximado 13 segundos |

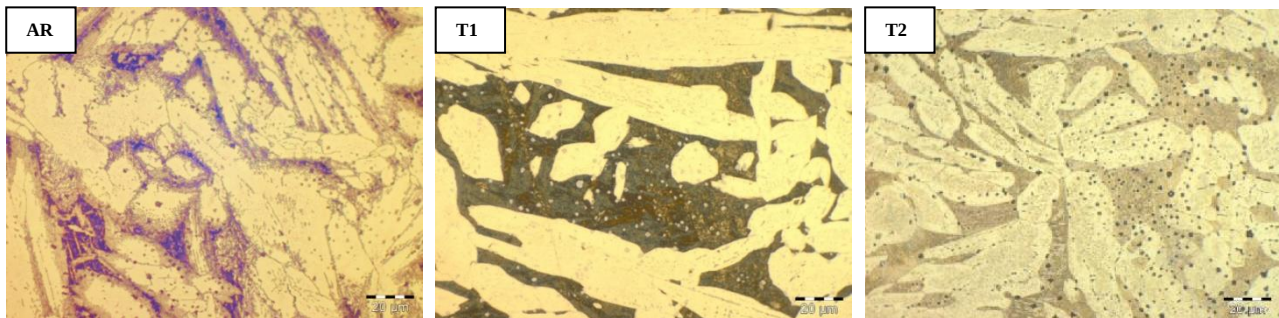
Finalmente se pasó a la etapa de observación microscópica, para ello se emplearon técnicas tanto de Microscopía Óptica (MO), Microscopio Leyca 100, utilizando campo claro como técnica de iluminación, así como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en retrodispersados (BEI), MEB, JEOL 2000, e identificación de fases mediante EDX.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

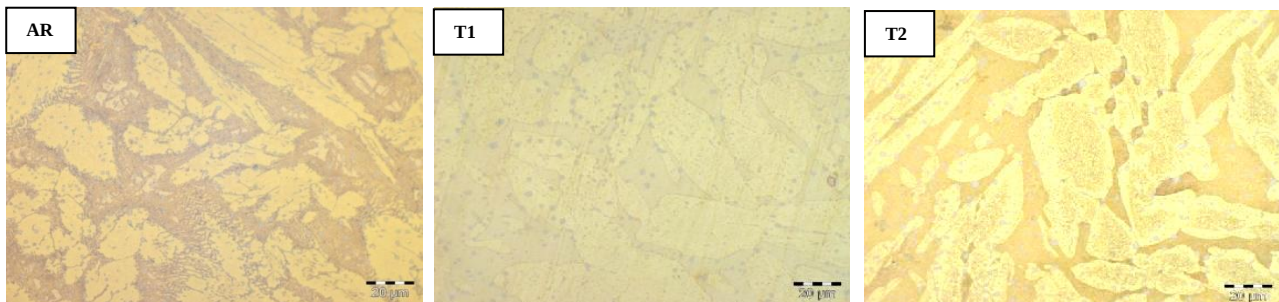
Se ha podido apreciar un efecto notable de los tratamientos térmicos aplicados en la microestructura de los bronce estudiados, NAB y MAB. En las Figuras 1 y 2, se presentan las microestructuras de la aleación NAB y en las Figuras 3 y 4, las de la aleación MAB tras los

tratamientos térmicos AR, T1 y T2 y para los dos reactivos. Las imágenes fueron obtenidas mediante microscopía óptica a los mismos aumentos para su comparación. Ambos reactivos colorean de color claro la fase mayoritaria, rica en Cu, fase  $\alpha$ , dejando el resto de la superficie de color negro o naranja oscuro, fase  $\beta$ .

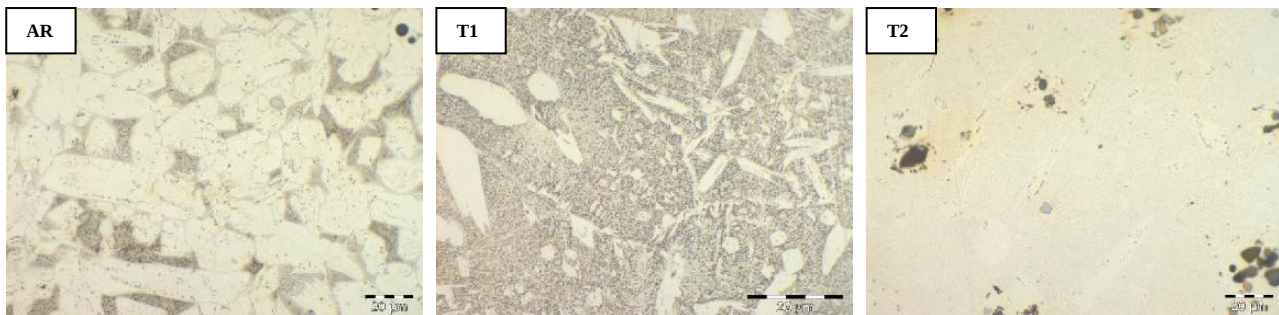
La Figura 1 muestra que el reactivo 1 revela con mayor claridad la microestructura del material, no obstante, el reactivo 2, en la Figura 2, proporciona información adicional ya que algunas fases se manifiestan con otra coloración. Tanto en la matriz, fase  $\alpha$ , como en la fase  $\beta$ , así como en las juntas interdendríticas aparecen pequeños precipitados, fases  $\kappa$ , que se resuelven con mayor nitidez en el SEM.



**Figura 1.** Microestructuras de NAB utilizando el Reactivo 1 (x500)



**Figura 2.** Microestructuras de NAB utilizando el Reactivo 2 (x500)



**Figura 3.** Microestructuras de MAB utilizando el Reactivo 1 (x500)



**Figura 4.** Microestructuras de MAB utilizando el Reactivo 2 (x500)



La estructura de la aleación NAB, en el estado AR, muestra una microestructura muy compleja, con un elevado porcentaje de dendritas, en la que predomina la zona clara, fase  $\alpha$ , y una zona oscura no muy bien definida que corresponde a la fase  $\beta$  retenida, que corrobora resultados previos [8]. Por otro lado, la estructura del material en los estados T1 y T2 muestra también la fase  $\alpha$  en color claro, y una fase  $\beta$  mejor definida y más uniforme. A consecuencia del proceso de temple, T1, se produce un crecimiento de la zona oscura fase  $\beta$ , y un engrosamiento de las dendritas de la fase  $\alpha$  con una longitud promedio 100  $\mu\text{m}$  y una anchura 25  $\mu\text{m}$ . Tras el proceso de revenido, T2, las dendritas de la fase  $\alpha$  son de menor tamaño, con una longitud promedio de 30  $\mu\text{m}$ , y anchura de 15  $\mu\text{m}$ , mientras que la fase  $\beta$  no sufre una modificación notable con respecto a la obtenida tras el temple. Por otra parte, las fases  $\kappa$  se revelan con mayor claridad en la microestructura AR y T2 con el reactivo 1, a diferencia que con el reactivo 2 se revelan en las tres microestructuras, incluso apareciendo con una diferente coloración.

La estructura de la aleación MAB, en el estado AR, muestra una zona notablemente globular típica de la parte externa de la estructura de moldeo del material. Por su lado, en el estado T1 se da la presencia de lajas de difícil resolución. Finalmente, en el estado T2 existe un elevado contraste de fases con gradientes de concentración notable y aparición de precipitados en forma de roseta de tamaño promedio 10  $\mu\text{m}$ . En cuanto al reactivo empleado sobre el MAB, observando las Figuras 3 y 4, se aprecia una mejor resolución de fases con el reactivo 2, al contrario que con el NAB.

En las Figuras 5, 6 y 7, se identifican los detalles microestructurales para la aleación NAB mediante SEM. El microanálisis mediante EDX, ha permitido identificar las fases presentes, incluidas en la Tabla 4, de acuerdo con la bibliografía [8-9].

El análisis pormenorizado permite deducir que, sobre la aleación NAB, en el estado AR, se identifica una gran complejidad microestructural, con aparición de microprecipitados globulares, rosetas, lajas, dendritas y fases con extremos aserrados. En el estado T1 la microestructura cambia notablemente, pasando de columnar a globular donde las rosetas aumentan de tamaño. Finalmente, en el estado T2, es característico la desaparición de los límites de las dendritas respecto a la matriz, que perfectamente aparecen marcadas en el estado T1.

Se identifican claramente hasta seis fases, las fases  $\alpha$  y  $\beta$  configuran un gran porcentaje de la estructura del material, las fases  $\kappa_I$  y  $\kappa_{II}$ , en alguna ocasión, es fácil confundirlas. Estas dos fases se encuentran principalmente sobre la fase  $\alpha$  y sobre la interfase  $\alpha/\beta$ . La fase  $\kappa_{II}$  corresponde a los precipitados en donde nuclea la fase  $\kappa_I$ . Por otro lado, la fase  $\kappa_{III}$  se encuentra dentro de la fase  $\beta$ . Por último, los microprecipitados que configuran la fase  $\kappa_{IV}$  se encuentran en el interior de la fase  $\alpha$ , lo que concuerda con estudios previos [9].

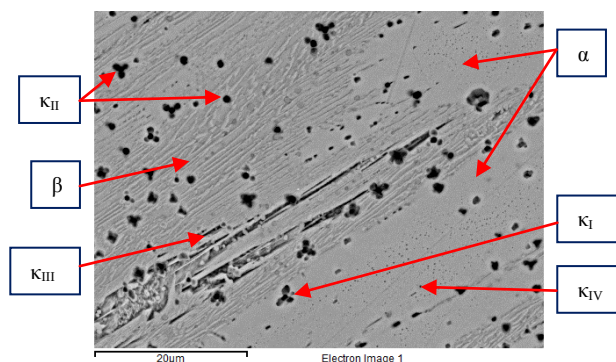


Figura 5. Identificación de fases en la aleación NAB (AR)

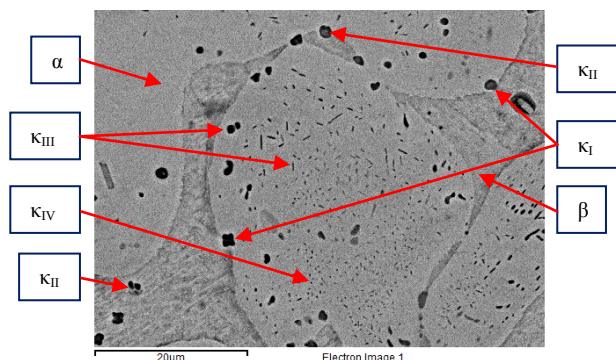


Figura 6. Identificación de fases en la aleación NAB (T1)

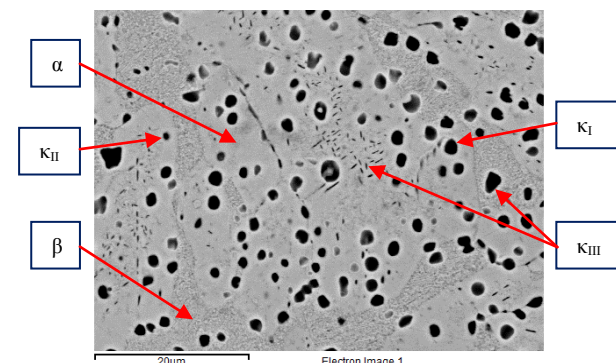


Figura 7. Identificación de fases en la aleación NAB (T2)

Tabla 4. Microanálisis de las fases presentes en NAB

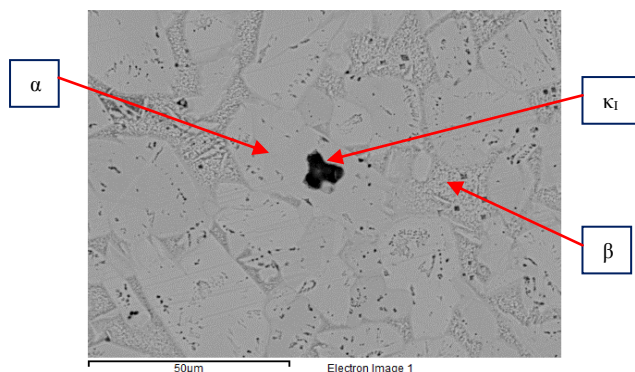
|                                       | Cu             | Ni            | Al             | Fe             | Mn            |
|---------------------------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|---------------|
| NAB                                   | 79.80          | 4.57          | 9.31           | 4.92           | 1.23          |
| $\alpha$                              | 84.03          | 2.69          | 8.32           | 2.56           | 1.18          |
| $\beta$                               | 78.74          | 5.32          | 11.62          | 2.98           | 1.33          |
| $\kappa_I$ ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ) | 24.23          | 16.80         | 15.77          | 40.58          | 1.94          |
| $\kappa_{II}$                         | 42.20          | 12.60         | 14.01          | 28.91          | 1.76          |
| $\kappa_{III}$ ( $\text{NiAl}$ )      | 58.36          | 13.84         | 11.51          | 3.93           | 1.17          |
| $\kappa_{IV}$ [9]                     | 13.0 $\pm$ 1.0 | 4.0 $\pm$ 1.0 | 20.0 $\pm$ 3.0 | 62.0 $\pm$ 4.0 | 1.5 $\pm$ 0.3 |

En el NAB, las fases  $\kappa$  se enriquecen en Fe, en donde disminuye notablemente la relación inicial Fe/Ni, que pasa de 1 a 2.35, y se produce un aumento de un factor de 4 en la relación de Fe/Al. Esto indica que el Fe inicial del material en estado de bruto de colada se ha redistribuido en el material, según diferentes gradientes de concentración, localizándose en estas fases, que pudieran tener influencia en el comportamiento frente a la corrosión [10]. Al mismo tiempo la fase  $\kappa_{II}$  disminuye su contenido en Cu.

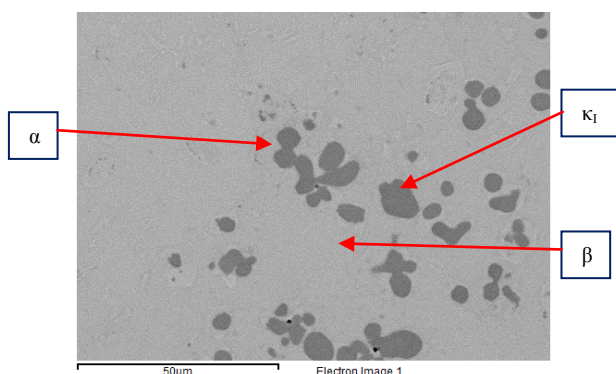
En las Figura 8, 9 y 10, se identifican los detalles microestructurales para la aleación MAB. El

microanálisis EDX ha permitido identificar las fases presentes, incluidas en la Tabla 5.

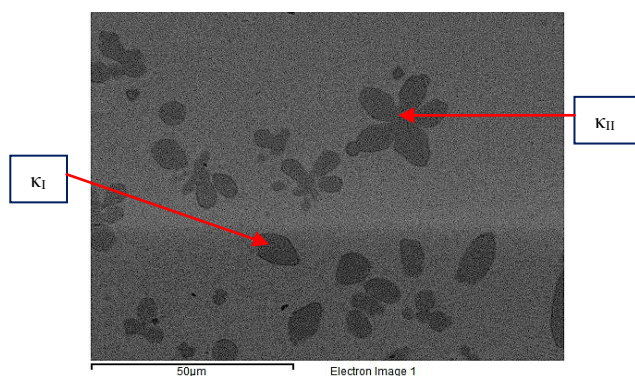
A diferencia de la aleación NAB, en la aleación MAB se diferencian claramente tres fases principales,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\kappa$ . El análisis pormenorizado permite deducir que, sobre el MAB, en el estado AR, las dendritas son más grandes. Se identifican claramente las fases  $\alpha$  y  $\beta$  que configuran un gran porcentaje de la estructura del material. Por su lado, en el estado T1 aparece un crecimiento notable en tamaño de los precipitados en forma de roseta que definen la fase  $\kappa_I$ . Por último, en el estado T2 se permite identificar un crecimiento de las rosetas de segundas fases que configuran la fase  $\kappa_{II}$ .



**Figura 8.** Identificación de fases en la aleación MAB (AR)



**Figura 9.** Identificación de fases en la aleación MAB (T1)



**Figura 10.** Identificación de fases en la aleación MAB (T2)

**Tabla 5.** Microanálisis de las fases presentes en MAB

|                            | Cu           | Ni          | Al          | Fe          | Mn           |
|----------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| <b>MAB</b>                 | <b>73.86</b> | <b>2.29</b> | <b>7.33</b> | <b>2.33</b> | <b>12.13</b> |
| <b><math>\alpha</math></b> | 74.36        | 1.62        | 7.01        | 3.82        | 10.48        |
| <b><math>\beta</math></b>  | 72.06        | 2.82        | 7.75        | 3.08        | 11.92        |
| <b><math>\kappa</math></b> | 11.35        | 1.60        | 6.05        | 61.30       | 19.70        |

En la aleación MAB, rica en Mn, la relación de Fe respecto a los otros elementos de aleación mayoritarios

cambia, sin seguir las pautas del NAB. Así, las relaciones de Fe/Ni aumentan en un factor aproximado de 22, la relación de Fe/Mn en un factor de 10, y la relación de Fe/Al de 18. Así, las tendencias de relaciones Fe respecto a Ni y Al son idénticas. También se ha observado una disminución del contenido de Cu, evidentemente, al enriquecerse en los otros solutos sustitucionales.

#### 4. CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones que se recogen del presente estudio se detallan a continuación:

1. Las aleaciones NAB y MAB son extraordinariamente sensibles a los tratamientos térmicos aplicados, pues pueden tener en su microestructura hasta seis fases, perfectamente identificadas en el estudio realizado.
2. La identificación de la microestructura varía en cuanto al material utilizado y el reactivo químico empleado. Para la aleación NAB, el reactivo químico que mejor revela su microestructura es el Reactivo 1, al contrario que en la aleación MAB que revela mejor su microestructura el Reactivo 2.
3. Se ha observado la diferencia en la resolución de fases presentes por los dos reactivos empleados, pues las fases ricas en Fe y Mn son de difícil identificación.

#### REFERENCIAS

- [1] J. Birn I. Skalski, "Corrosion behaviour of non-ferrous metals in sea water", European Corrosion Conference: Long Term Prediction and Modelling of Corrosion, EUROCORR 2004, Nice, France.
- [2] A. Shussler, H. E. Exner, "The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater-I. Protective layer formation and the passivation mechanism", *Corr. Sci.*, 34 (1993) pp. 1793-1815.
- [3] P. J. Macken, A. A. Smith, "The aluminium bronzes: properties and production processes", Copper Development Association, London, 1966.
- [4] A. Couture, "Iron in aluminium casting alloy – a literature survey", *ASF Int. Cast Met. J.* 6 (1981) pp. 33-46.
- [5] C. H. Tang, F. T. Cheng, "Laser surface alloying of marine propeller bronze using aluminium powder. Part I: Microstructural analysis and cavitation erosion study", *H.C. Man, Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200, Issue 8 (2006) pp. 2602-2609.
- [6] J. M. Hobbs, "Erosion by cavitation or impingement" *ASTM STP 408*, American Society for Testing and Materials (1967) p. 220.
- [7] Página Web de la empresa Wärtsilä Ibérica, S.A: [www.wartsila.com](http://www.wartsila.com)
- [8] J. A. Wharton, K. R. Stokes, "The Influence of Nickel-Aluminum Bronze Microstructure and Crevice Solution on the Initiation of Crevice Corrosion", *Electrochim. Acta*, Vol. 53 (2008) pp. 2463-2473.
- [9] E. A. Culpan, G. Rose, "Corrosion Behaviour of Cast Nickel Aluminium Bronze in Sea Water," *Br. Corrosion J.*, Vol. 14, No. 3 (1979) pp. 160 – 166.
- [10] A. Al-Hashem, W. Riad, "The role of microstructure of nickel-aluminium-bronze alloy on its cavitation corrosion behavior in natural seawater", *Mater. Charact.* 48 (2002) pp. 37-41.