

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA DESCINCIFICACION DE LATONES

Günther JOSEPH*
M. Teresa ARCE**

RESUMEN

Es posible detectar microscópicamente descincificación en latón 63/37 después de 24 h de exposición en agua de mar artificial a 50° de temperatura, ya sea por simple inmersión o en una celda de aireación diferencial. El proceso ocurre tanto en probetas duras como en probetas recristalizadas a 700° C.

Las zonas descincificadas tienden a reemplazar de preferencia a la fase β de la estructura.

En las probetas recristalizadas las áreas descincificadas tienden a seguir estrictamente los bordes de grano. Esta tendencia es mucho menos notoria en probetas duras. En ambos casos, las zonas en que el latón ha sido reemplazado por cobre están situadas hacia los bordes de las probetas.

Las observaciones realizadas insinúan la acción de una celda: latón β (o α) /agua de mar/ oxiclورو de cobre - latón α , en que el oxiclورو polarizaría al electrodo de latón α al valor del potencial de reducción del cobre.

1. INTRODUCCION

El origen de la descincificación de latones en medio acuoso fue atribuido por primera vez por Fink ⁽¹⁾ a una acción de aireación diferencial. No se encon-

*Dr. rer. nat., Ing. Civil Industrial, Jefe Laboratorio de Metales del IDIEM, Prof. de Fisicoquímica y de Física de Metales de la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Chile.

**Licenciado en Química de la Universidad de Chile, Ayudante Investigador del Laboratorio de Metales del IDIEM.

traron referencias de una comprobación directa de la hipótesis enunciada. Por esto, pareció interesante observar el efecto que causaba en muestras de latón la inmersión en agua de mar artificial ⁽²⁾ en comparación con el estudio de la acción de una celda de aireación diferencial sobre dos electrodos de la misma aleación en cortocircuito. Las experiencias se realizaron a 50°C, ya que es conocido el hecho que el fenómeno procede a alta temperatura con mayor rapidez ⁽³⁾, además que un trabajo previo de G. Joseph y H. Blanco ⁽⁴⁾ ha confirmado ampliamente la utilidad de la elevación de temperatura en la realización de los ensayos acelerados. La literatura describe sólo ensayos acelerados de descincificación en ambiente ácido ^(5,6). Sin embargo, en estos ensayos se altera la forma primitiva de la pieza, circunstancia que no se observa en las fallas industriales por descincificación, por lo que es posible que el mecanismo del fenómeno en ambiente ácido, no sea el mismo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales utilizados

Las muestras utilizadas eran de latón 63/37 provenientes de la firma Manufacturas de Cobre S.A. "Madeco" con la composición química que anota la Tabla I

TABLA I
COMPOSICION DE LAS MUESTRAS

| | | | |
|---------|--------|-------------|---|
| Cobre | (Cu) | 62,930 | % |
| Zinc | (Zn) | 37,000 | % |
| Plomo | (Pb) | 0,009 | % |
| Estaño | (Sn) | No contiene | |
| Fósforo | (P) | No contiene | |

Los ensayos de corrosión del metal se hicieron en dos condiciones: una, luego de un tratamiento de recristalización de 1 hora a 700°C y enfriamiento en el horno (microdureza Vickers HV 300/10=90,8 kg/mm²) y la otra, directamente en la forma en que el metal se adquirió en el comercio (microdureza Vickers HV 300/10= 139 kg/mm²)

La forma dada a las muestras fue la de un rectángulo de 9 mm de ancho por 30 mm de largo y de 0,08 mm aproximadamente de espesor. Uno de sus lados mayores se prolongó en una cinta de 3 mm de ancho que sirvió de conductor. Esta parte, que no se deseaba exponer al ataque, fue recubierta con un ad-

hesivo a base de nitrocelulosa.

Las probetas fueron pulidas electrolíticamente, después de haber sido recortadas, en una solución de 700 ml de ácido ortofosfórico y 350 ml de agua destilada ⁽⁷⁾. Se trabajó con un potencial de 1,8 a 2 V y corriente de 0,8 A, valores que corresponden al escalón de pulido de los latones. El agua de mar artificial fue preparada según especificaciones del Naval Department de los EE.-UU. ⁽⁴⁾, con la composición que señala la Tabla II.

TABLA II
PREPARACION DEL AGUA DE MAR ARTIFICIAL

| | |
|--|-------|
| Cloruro de potasio | 10 g |
| Bromuro de sodio | 10 g |
| Cloruro de magnesio | 550 g |
| Cloruro de calcio | 110 g |
| Agua destilada hasta alcanzar un volumen total de 1 litro. | |
| Se toman luego 20 ml de esta solución y se les agrega: | |
| Cloruro de sodio | 23 g |
| Sulfato de sodio | 8 g |
| Agua destilada hasta alcanzar un volumen total de 1 litro. | |

Los reactivos empleados eran de calidad "para análisis". La solución así preparada fue hervida antes de realizar las experiencias. El oxígeno utilizado provenía de la Cía Chilena "AGA"

2.2. Equipo

Las experiencias fueron realizadas en tubos en U de vidrio Pyrex. Cada celda de aireación diferencial llevaba soldado, en la mitad de la altura de una de sus ramas, un tubo lateral. Estas celdas se colocaban verticalmente en un baño termostático. Las mediciones de potencial se efectuaron en un potenciómetro Kuntze.

2.3. Pruebas de descincificación

2.3.1. Inmersión directa

Las pruebas de inmersión directa se realizaron sumergiendo probetas en tubos en U a razón de una por rama. En estos ensayos se mantuvo la solución en contacto con aire.

Experiencias efectuadas

La Tabla III resume las experiencias efectuadas por inmersión directa.

TABLA III
PRUEBAS DE INMERSION DIRECTA

| Material | Probeta N° | Horas exposición |
|----------------------|------------|------------------|
| Latón recristalizado | 1 - A | 24 |
| Latón duro | 2 - B | 24 |

2.3.2. Aireación diferencial

Montaje de las celdas

Los electrodos fueron colocados en la celda de aireación diferencial de tal modo que uno de ellos ocupó una de las ramas principales y el otro el tubo lateral. Durante la colocación, se evitó en lo posible la contaminación con el oxígeno de una de las ramas (la sin tubo lateral) para lo cual una vez introducido el electrolito, se cuidó tener una atmósfera de H_2 sobre ésta. La otra rama llevaba un tubo capilar por donde se hacía burbujear O_2 . Entre ambas ramas principales de la celda se colocó un tapón de algodón para hacer más difícil la difusión del oxígeno.

Durante el curso de las experiencias se observó que es el electrodo sin airear el que sufre acción preferencial, lo que se constata ya a las 24 horas, por una leve coloración azul de la solución en la rama correspondiente y un franco ataque del electrodo. Por lo tanto, se ha dado a este electrodo la designación de ánodo, y al electrodo aireado la designación de cátodo.

Los electrodos fueron mantenidos en cortocircuito durante el curso de las experiencias.

Circuito empleado y mediciones.

La Fig. 1 presenta el esquema del circuito de medición. Este permitió controlar periódicamente la diferencia del potencial entre ánodo y cátodo, y la corriente de cortocircuito. Esto último se lograba controlando la caída del potencial a través de R_1 , cuando se hacía circular por el circuito una corriente capaz de anular la diferencia de potencial entre los electrodos.

Experiencias efectuadas.

La Tabla IV resume las experiencias que se efectuaron en celdas de aireación diferencial.

2.4. Observaciones metalográficas.

Las muestras se pulieron mecánicamente con suspensión de alúmina Du-

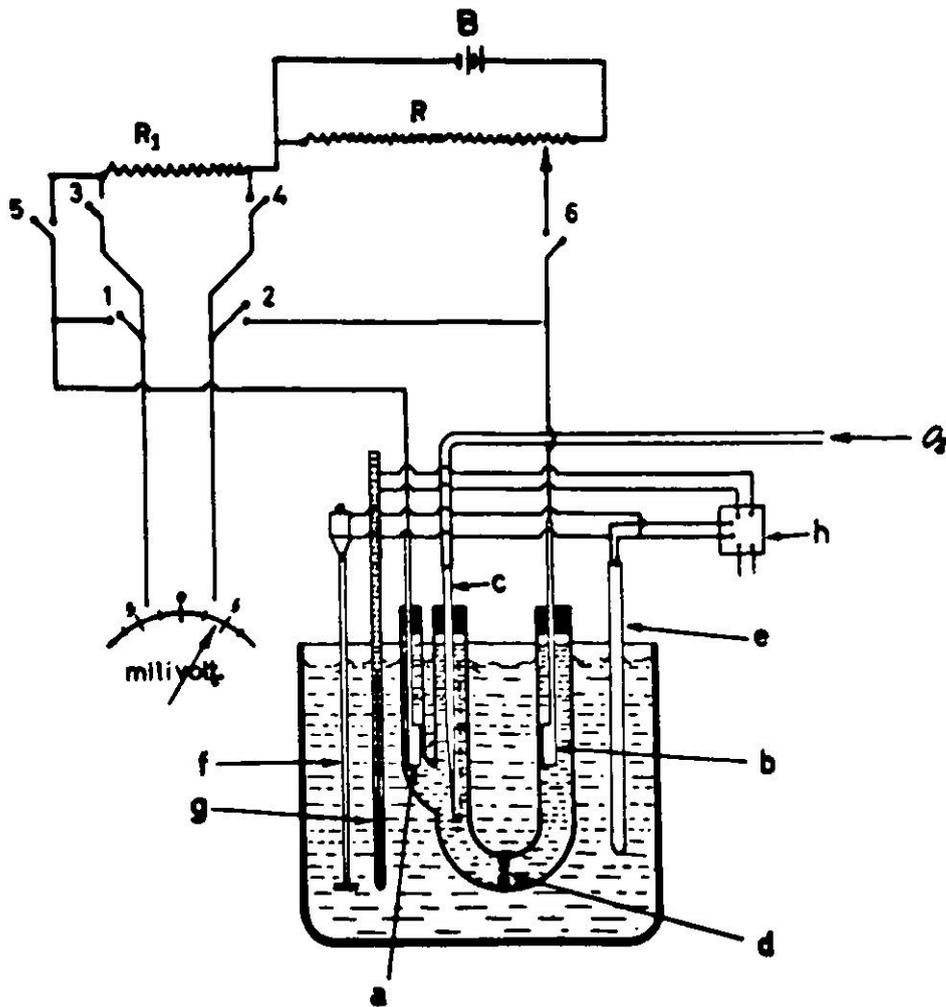


Fig. 1: Montaje de la celda de aireación y esquema del circuito de medición. a: electrodo de latón 63/37 (aireado) b: electrodo de latón 63/37 (sin airear) c: capilar d: tapón de algodón e: calentador de inmersión f: agitador g: termómetro regulador h: relé R, R₁: resistencias B: batería.

jardin n° 1, 2, y 3. Una vez pulidas se realizó un leve ataque con solución acuosa de NH₄ OH y H₂ O₂.

TABLA IV

ENSAYOS DE DESCINCIFICACION DE LATONES EN CELDAS DE AIREACION DIFERENCIAL

| Material ensayado | Celda N° | Horas exposición |
|-----------------------------|----------|------------------|
| Electrodos recristalizados. | 1 | 243 |
| | 3 | 69 |
| | 5 | 24 |
| Electrodos duros | 2 | 243 |
| | 4 | 69 |
| | 6 | 24 |

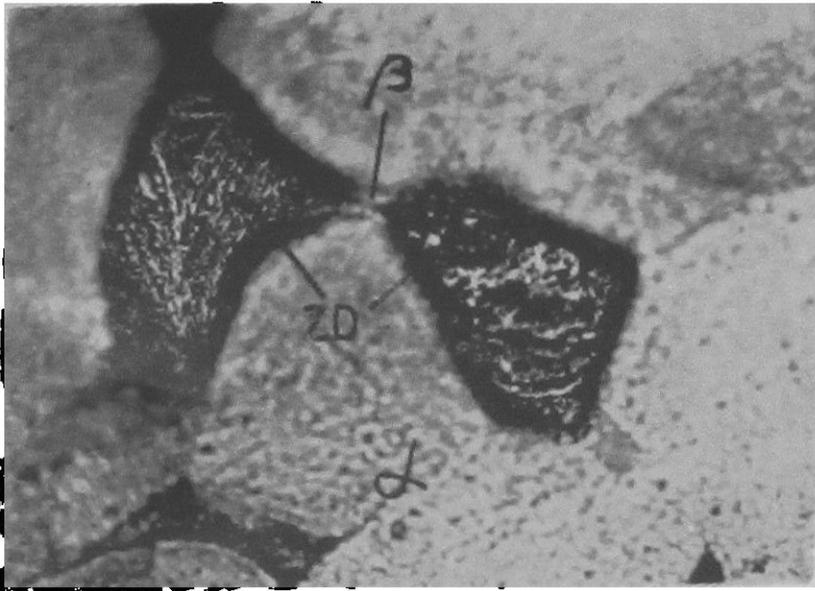


Fig. 2: Probeta de latón 63/37 tratada térmicamente (1 h/700°/horno*) luego de una Inmersión de 24 h en agua de mar artificial a 50°C. Se observan zonas desincificadas ubicadas en los bordes de grano.

α = fase α
 β = fase β
 ZD — zona desincificada

Fig. 3 Probeta de latón 63/37 duro, luego de una Inmersión en agua mar artificial a 50°C Se observan zonas desincificadas en bordes de granos.

α = fase α
 ZD = zona desincificada
 Cu — cobre masivo

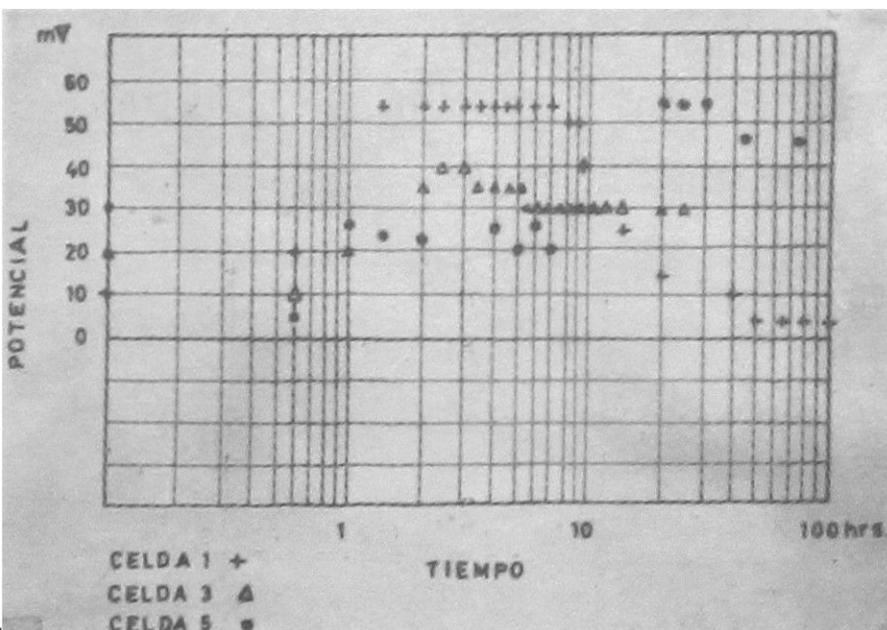
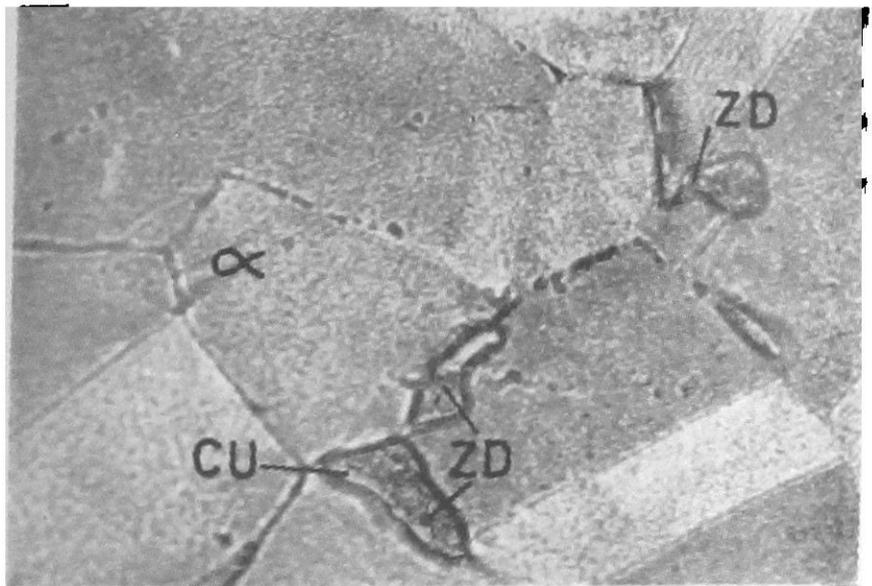


Fig. 4: Variación de la f.e.m. en función del tiempo, para electrodos recristalizados de latón 63/37 (microdureza Vickers HV 300/10 90,8 kg/cm²)

*Mantenido durante una hora en un horno a 700°C y luego dejado enfriar en el mismo horno.

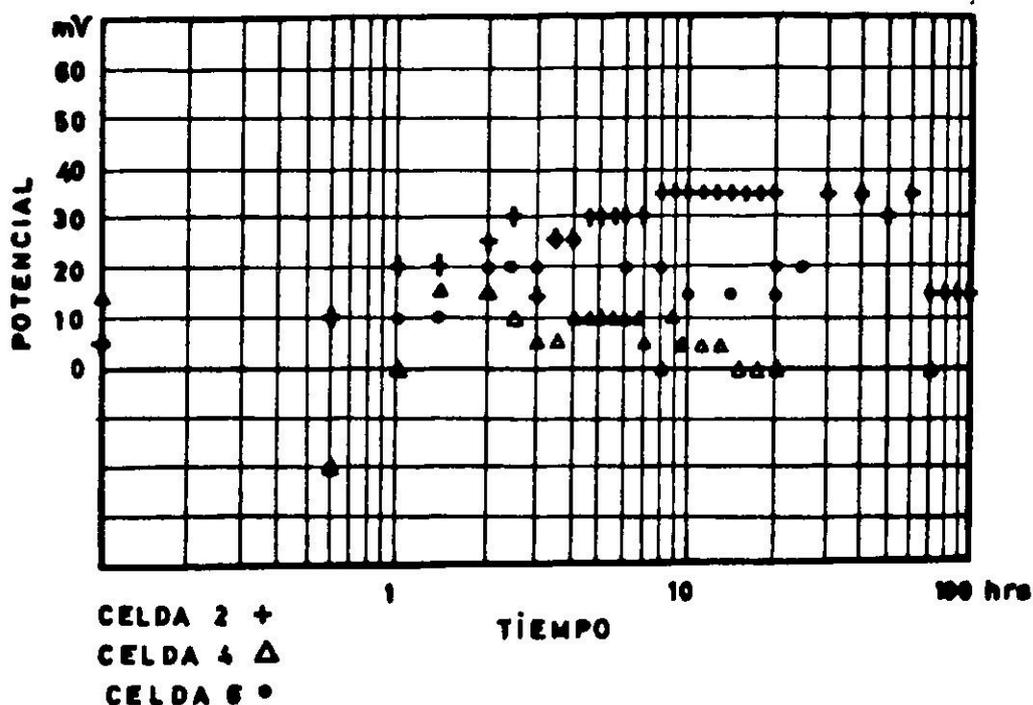


Fig. 5: Variación de la f.e.m. en función del tiempo para electrodos de latón 63/37, en electrodos duros (microdureza Vickers & ó 300/10=139 kg/mm²).

Fig. 6: Variación de la densidad de corriente, en función del tiempo, para electrodos recristalizados de latón 63/37.

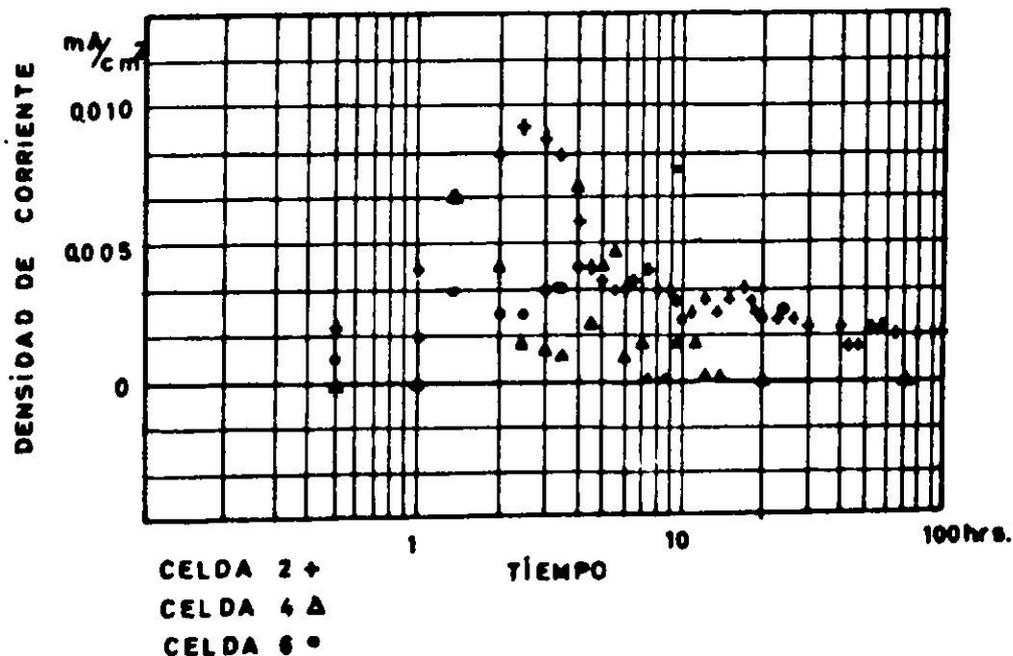
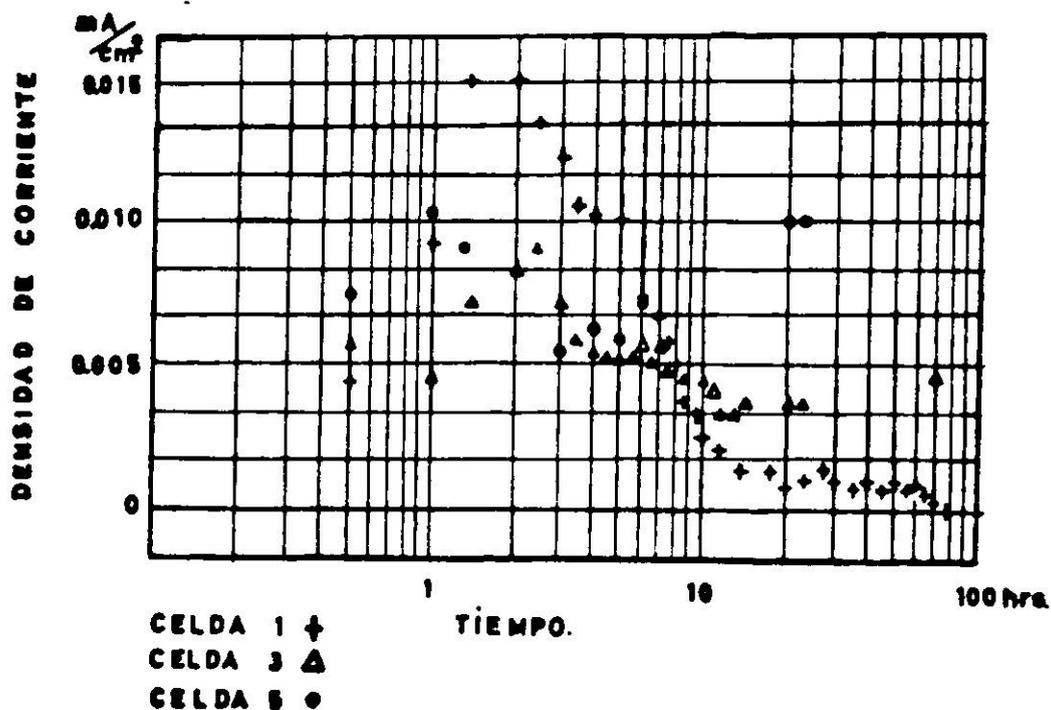


Fig. 7: Variación de la densidad de corriente, en función del tiempo, para electrodos duros de latón 63/37.

3. RESULTADOS

3.1. Pruebas de inmersión directa

Estudio metalográfico

La Fig 2 presenta la superficie de una probeta de latón recristalizada. Se observan en ella zonas descincificadas ubicadas en bordes de granos adyacentes a regiones de fase β .

La Fig 3 presenta la micrografía de una probeta de latón duro que fué sometida a la misma prueba de corrosión. Se observan zonas de ataque extendidas, ubicadas preferentemente en bordes de grano.

3.2. Celda de aireación diferencial

Medidas electroquímicas

En las Figs. 4, 5, 6 y 7 se han colocado los valores medidos en la celda de aireación diferencial con electrodos recristalizados y electrodos duros.

Las Figs. 4 y 5 permiten apreciar que las medidas de f.e.m. en función del tiempo, dan resultados bastantes dispersos. En el caso de los electrodos recristalizados (Fig. 4) se alcanzaron valores máximos que variaron entre 55 y 40 mV. Para electrodos duros (Fig. 5) una de las celdas alcanzó una f.e.m. máxima de 35 mV y en dos de ellas se superó la f.e.m. de 15 mV.

A continuación, en las Figs 6 y 7 se anotan los valores de la densidad de corriente en función del tiempo. También en este caso los resultados son muy dispersos.

En el caso de electrodos recristalizados la Fig. 6 señala que se alcanzó una densidad de corriente máxima de $0,015 \text{ mA/cm}^2$ habiendo superado todas las celdas una densidad de corriente de $0,008 \text{ mA/cm}^2$.

La Fig. 7 muestra que el intervalo de densidades máximas de corriente para electrodos duros abarcó de $0,004$ a $0,008 \text{ mA/cm}^2$.

Estudio metalográfico

Todas las probetas sometidas a ensayo presentaron una marcada tendencia a descincificarse en los bordes, siendo análogo prácticamente el aspecto de los electrodos aireados (cátodos) y sin airear (ánodos).

Las Figs. 8 y 9 presentan sendas micrografías que corresponden a cátodos de una celda de aireación diferencial, tratados térmicamente con anterioridad a su exposición, durante 1 hora a 700°C y enfriados en el horno

Se nota en ambas muestras zonas descincificadas que se hallan ubicadas a lo largo de los bordes de grano. En el caso de la vista de un corte paralelo a la superficie de un cátodo expuesto 24 h (Fig. 8) se observa claramente además, cómo un grano de fase β está siendo reemplazado por cobre. La vista de

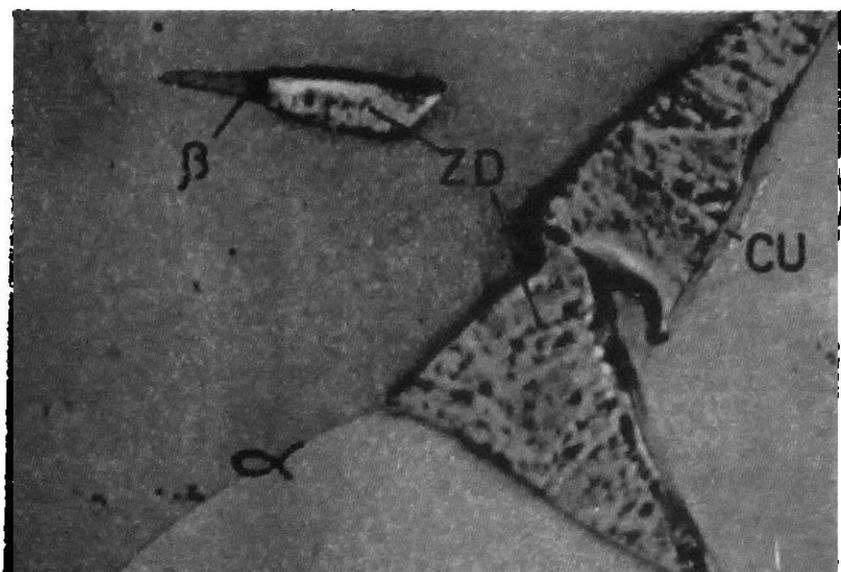


Fig. 8: Corte paralelo a la superficie expuesta de un cátodo de latón 63/37 tratado térmicamente (1 h/700°/horno) y luego expuesto 24 h a 50°C, en una celda de aireación diferencial. Electrodo aireado. La matriz corresponde a fase α presentándose la fase β en esta vista al interior de uno de los granos. Las zonas descincificadas presentan señales de crecimiento progresivo.

α fase α
 β fase β
 ZD zona descincificada
 Cu cobre masivo

Fig. 9: Corte transversal de un cátodo de latón 63/37 tratado térmicamente (1h/700°/horno) y luego expuesto 243 h a 50°C, en una celda de aireación diferencial. Electrodo aireado. Se observan zonas descincificadas a lo largo de los bordes de grano

SP Intersección del corte con la superficie de la probeta.
 α fase α
 β fase β
 ZD zona descincificada
 Cu cobre masivo

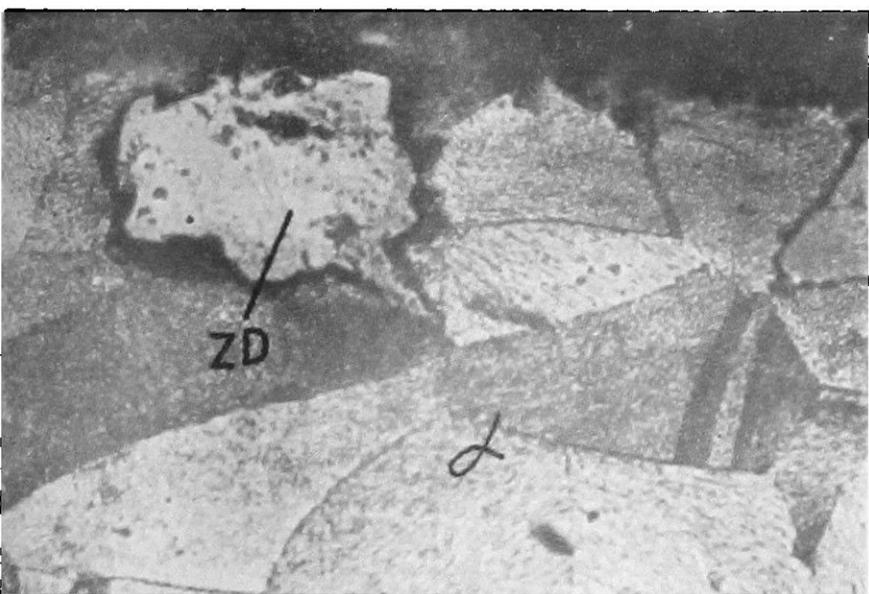
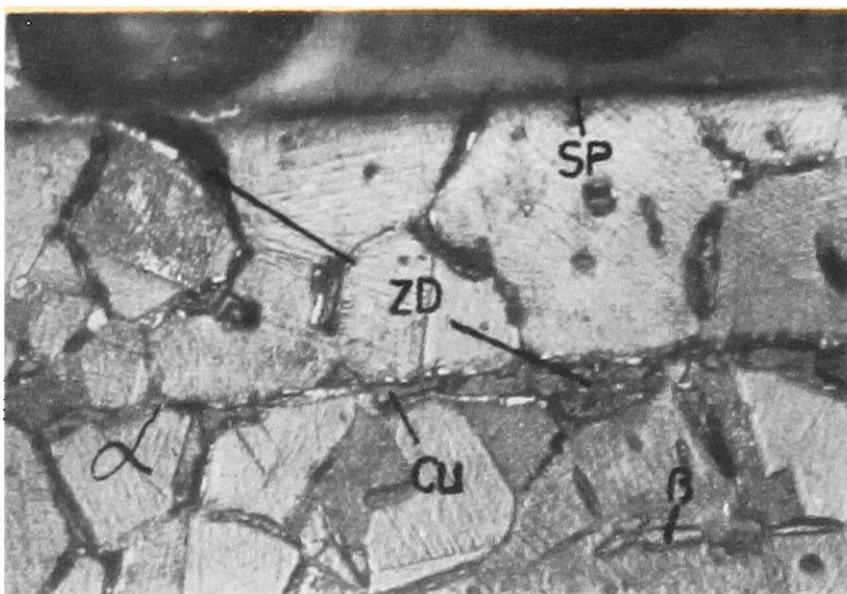
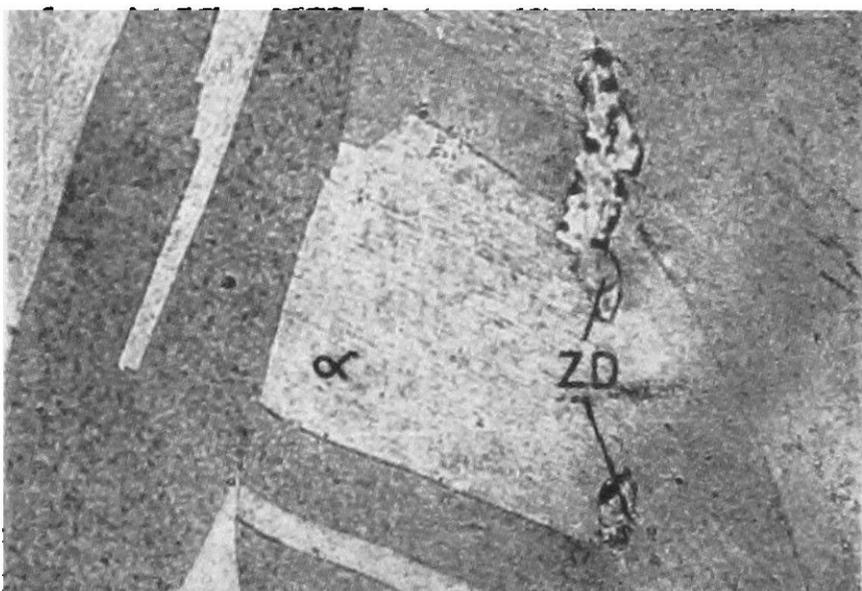


Fig 10 Corte transversa de un ánodo de latón 63/37 duro, expuesto 243 h a 50°C en una celda de aireación diferencial. Electrodo sin airear. Se observan zonas descincificadas que reemplazan granos enteros y avanzan de preferencia en bordes de grano.

α fase α
 ZD zona descincificada

Fig. 11: Corte paralelo a la superficie expuesta de un ánodo de latón 63/37 duro expuesto 24 h a 50°C, en una celda de aireación diferencial. Electrodo sin airear. Se observan zonas descincificadas sobre un borde de grano.

α fase α
 ZD zona descincificada



un corte transversal de otro cátodo expuesto durante 243 h (Fig. 9) permite apreciar la forma en que la descincificación avanzó hacia el interior de la probeta a lo largo de bordes de grano.

Las Figs. 10 y 11 corresponden a las micrografías de electrodos duros atacados 243 y 24 horas respectivamente en una celda de aireación diferencial. En ambas micrografías se pueden apreciar zonas descincificadas, permitiendo ver la Fig. 10 cómo en 243 h la descincificación ha abarcado ya granos enteros, sin avanzar tan marcadamente en profundidad como en el caso de electrodos recristalizados (Fig. 9). En todo caso, también en estos electrodos duros, se manifiesta en ambas figuras cierta preferencia de ataque en los bordes de grano.

4. DISCUSION

Se ha observado descincificación a las 24 horas en probetas de latón 63/37, sometidas a simple inmersión en agua de mar o expuestas como ánodos y cátodos en celdas de aireación diferencial a 50°C. En ambos casos la descincificación presenta el mismo aspecto. Las micrografías evidencian en cambio un ataque diferente según se trate de probetas duras o probetas recristalizadas.

En las primeras, las zonas descincificadas abarcan el grano totalmente, presentándose el depósito de cobre liso y parcialmente recubierto de productos no metálicos oscuros, con tendencia a prolongarse hacia los bordes de grano y subgrano. Tal observación coincide con los resultados publicados por Von Wurstemberger⁽⁸⁾. Resulta por lo demás plausible suponer una acción anódica en estas zonas de la estructura, por tratarse de regiones con mayor concentración de defectos.

En probetas recristalizadas, las zonas descincificadas se ubican preferentemente en los bordes de grano, tendiendo a reemplazar a la fase β , formada por tratamiento térmico a 700°C, cuya presencia fue detectada metalográficamente. Tal tendencia ya la había indicado el autor anteriormente mencionado (8). Por lo demás Rawdon⁽⁹⁾ indicó que en el par galvánico latón α /latón β , esta última fase se comporta como ánodo. Sauerwald⁽¹⁰⁾ ha medido la diferencia de potencial entre electrodos recocidos de aleación Cu - Zn puro, sumergidos en una solución 1N de ZnSO₄. Las mediciones para la fase α practicadas en esta forma indican una f.e.m. de 1020 a 999 mV, para un porcentaje atómico de 100 y 64,4% de Cu respectivamente. Para la fase β la diferencia de potencial resulta de 943 mV. Esto nos indica, por la ubicación relativa de los potenciales de oxidación del Cu a Cu⁺⁺ y del Zn a Zn⁺⁺ en la serie stan-

dard de potenciales con respecto al hidrógeno a 25°C, que la fase β es menos noble que la fase α . Por lo tanto se comporta como anódica, al ser conectada metálicamente con la anterior en una celda galvánica, en concordancia con el resultado recién mencionado.

Los potenciales que indica Sauerwald no permiten, desafortunadamente, una comparación cuantitativa con los potenciales medidos en el desarrollo del presente trabajo. Cualitativamente resulta demostrativa la circunstancia que los potenciales medidos en las celdas de aireación diferencial sean aproximadamente de 55 mV, en circunstancias que la celda medida por Sauerwald daba una diferencia del orden de 70 mV.

El estudio metalográfico permite apreciar con claridad además, la formación de depósitos compactos de cobre, adheridos directamente al latón α y ocupando parcialmente la cavidad que anteriormente correspondió al material disuelto por el proceso de corrosión. Generalmente el cobre presenta, hacia el lado libre, una capa de sales adherida firmemente, que podría estar constituida por oxiclورو de cobre. Cabe citar en apoyo de esta hipótesis la mención de Paul Pascal⁽¹¹⁾ del trabajo de Rooksby y Chirnside, según el cual se formaría $\text{Cu} [\text{Cu} (\text{OH})_2]_3 \text{Cl}_2$ en el curso de la corrosión del cobre en medio alcalino o alcalino térreo

Con estas premisas parece razonable formular la siguiente hipótesis sobre el mecanismo del proceso:

La disolución anódica se produciría en los bordes de grano (menos nobles), o en las zonas de fase β . Los iones así formados no pueden ser reducidos por el cátodo de latón α por ser su potencial mayor que el reversible de reducción de un electrodo de cobre. Sin embargo, el potencial del electrodo de latón α aparentemente se polariza por la presencia de una capa de oxiclورو de cobre. Con anterioridad, el latón α habría actuado como electrodo de oxígeno, contribuyendo así a producir las condiciones para la formación del oxiclورو y de otras sales básicas. Esto significa que el proceso de formación de depósito de cobre ocurriría por la acción reductora de un electrodo de tipo latón α /oxiclورو de cobre, y la acción oxidante de un electrodo de latón α o de latón β .

5. CONCLUSIONES

1. Se ha observado descincificación en latón 63/37 duro y recristalizado, después de 24 horas de exposición en agua de mar artificial a 50°C, tanto por simple inmersión como en celdas de aireación diferencial.

2. En celdas de aireación diferencial se ha descincificado en este período tanto el ánodo (electro sin airear) como el cátodo (electro aireado).
3. La descincificación tiende a producirse de preferencia en los bordes de las probetas.
4. El aspecto de las zonas descincificadas es totalmente distinto en las probetas recristalizadas que en las duras, siendo la ubicación marcadamente preferente en los bordes de grano, para probetas recristalizadas.
5. La morfología de los depósitos insinúa la acción reductora de un electrodo tipo latón α / oxiclورو de cobre y la acción oxidante de un electrodo de latón α desnudo o de latón β .

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Prof. Dr. T.P. Hoar de la Universidad de Cambridge, sus enseñanzas y consejos en la iniciación del presente trabajo.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1.- FINK, F.W. The dezincification of brass with special reference to arsenic. *Transactions Electrochemical Soc.* vol 45, pp. 297 - 310, (1924).
- 2.- UHLIG. *The Corrosion Handbook*, p. 1121. J. Wiley and Sons, New York, (1948).
- 3.- ROGERS, T.H. *Marine Corrosion Handbook*. Mc. Graw Hill Company of Canada Limited. Toronto, (1960).
- 4.- BLANCO, H. *Contribución al estudio de la descincificación de los latones*. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Industrial. Dirigida por Dr. G. Joseph. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile, Santiago, 1961.
- 5.- ABRAMS, R.B. The dezincification of brass. *Transactions Am. Electrochemical Soc.* vol 42, pp. 39 - 54, (1922).
- 6.- LOMBARDI, P. *Metallurgia Italiana*. vol 46, pp. 123 - 141, (1954).

- 10.- GUERTLER, W. *Metallographie*. Gebrüder Borntraeger, vol 2, 1^a parte, 3^a sección, 1921, p. 133.
- 11.- PASCAL, P. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Masson et Cie. vol 3. Paris 1960, p. 256.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF BRASS DEZINCIFICATION

SUMMARY:

It is possible to detect by microscope the dezincification in 63/37 brass after 24 h exposition in artificial sea-water at 50°C, by simple immersion or in a differential aeration cell. The process occurs in hard, the same as in recrystallized specimens at 700°C. The dezincified zones tend to replace in preference the β phase of the structure.

In the recrystallized specimens the dezincified areas tend to follow strictly grain - boundaries. This tendency is much less pronounced in hard specimens.

In both cases, the zones in which the brass has been replaced by copper are situated towards the edges of the specimens.

The observations point to the action of an α or β brass/sea-water/ copper oxychloride - α brass cell, in which the oxychloride would polarize the α brass electrode to the value of the reduction of copper potential.