

CORROSION POR DEALEADO DE FASES PRESENTES EN BRONCES DE ALUMINIO PARA INTERCAMBIADORES DE CALOR

R.J.Jais, S.M.M.de De Micheli (Div.Corrosión, Dpto.de Materiales CNEA)

RESUMEN: El dealeado es una forma de corrosión en la cual el metal - menos noble de una aleación se disuelve preferencialmente, dejando una estructura residual alterada. El objeto del presente trabajo es - estudiar el fenómeno de dealeado en presencia de cloruros, de las fases α , γ_2 y martensíticas de los bronce de aluminio. Hasta el presente se ha estado estudiando la fase β'_1 (martensítica) a 30°C . Para determinar la relación en que se disuelven ambos elementos, se han realizado análisis de cobre y aluminio en solución utilizando probetas - estáticas polarizadas a potencial constante. Estos análisis se complementan con observaciones metalográficas, análisis con rayos X y - con EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-ray). Los resultados muestran que la aleación sufre dealeado en un amplio rango de potenciales aún por encima del potencial de corrosión del Cu.

Corrosion by Dealloying of Phases Existing in Aluminium Bronzes for Heat Exchangers.

SUMMARY: Dealloying is a corrosion process whereby the less noble metal of an alloy is preferentially removed, leaving an altered residual structure. The aim of the present work is to study the dealloying phenomenon in chloride solutions of α , γ_2 and martensite phases of aluminium bronzes. So far, phase β'_1 (martensite) has been studied at 30°C . In order to determine the ratio in which both constituents are removed, analyses of copper and aluminium in solutions have been carried out, using static polarization samples at constant potential. - These analyses are supplemented with metallographic observations, X-ray and EDAX analyses (Energy Dispersive Analysis of X-ray). Results have shown that the alloy undergoes the process of dealloying in a - wide range of potentials, even above the corrosion potential of Cu.

INTRODUCCION

Cuando una aleación binaria se disuelve anódicamente en solución acuosa puede hacerlo de dos maneras:

1. Disolución simultánea de los dos componentes de la aleación.
2. Disolución preferencial del metal menos noble, dejando una estructura residual alterada. Este tipo de disolución se conoce como dealeado.

Para que ocurra dealeado es necesario que (1):

- a) la diferencia entre los potenciales de electrodos de ambos componentes de la aleación sea grande (mucho mayor que RT/F).
- b) el potencial de corrosión de la aleación sea mayor que el potencial de electrodo del metal menos noble y menor que el potencial de electrodo del metal más noble.

Los mecanismos más comúnmente propuestos para el dealeado son:

1. Disolución simultánea de los dos aleantes, seguida por la redistribución del más noble.
2. Disolución selectiva del metal menos noble.

En este segundo mecanismo se proponen dos formas de acomodamiento del metal residual:

- a) Difusión superficial.
- b) Difusión en volumen.

Por otra parte, ciertos investigadores llegaron a la conclusión de que ambos mecanismos (1 y 2) pueden coexistir dependiendo de ciertas variables externas, mientras que otros propusieron que el mecanismo de difusión en volumen gobierna en los primeros momentos y luego el mecanismo que controla cambia, porque la capa de dealeado se rompe.

Según Verink y Heidersbasch (2), la disolución selectiva del componente menos noble ocurre cuando la aleación está polarizada entre su potencial de corrosión y el potencial de corrosión de su componente activo.

Asimismo, Fort y Verink (3) encontraron que el mecanismo de disolución y redeposición ocurre a potenciales más nobles que el potencial de corrosión de la aleación Cu₃₀Zn en solución de cloruros 0,1N a pH=4 y a 30°C. Indican que este mecanismo siempre está asociado a celdas ocluidas o a condiciones de rendija. Comprobaron la presencia de CuCl cuyo efecto sobre la superficie del latón es crear condicio -

nes de rendija. La reacción de dezincificado, por la que se inicia el dealeado, es la reducción del CuCl a Cu^0 en sitios adyacentes a la superficie del latón.

Como complemento de esta investigación, dichos autores (4) trabajaron entre el potencial de corrosión del Zn y el de la aleación Cu30 Zn en el mismo medio. A través de curvas de composición versus profundidad, obtenidas por la técnica de electrones Auger, encontraron disolución selectiva del Zn. Los resultados de las experiencias podrían explicarse por el mecanismo de difusión en volumen a través de vacancias, de acuerdo con Pickering y Wagner (1). El dealeado en bronce de Al (con Al < 12,4%) fue investigado por Tanabe (5), quien lo estudió en solución de $\text{CuSO}_4 + \text{NaCH}_3\text{COO} + \text{KCl} + \text{HCH}_3\text{COO}$ (pH=3,3). Encontró que la fase α posee la mayor resistencia a la corrosión y que el dealuminizado aumenta si otras fases están presentes.

Rowlands (6) encontró que en los bronce de Al en agua de mar la fase γ_2 es anódica en relación con las fases α o β .

Süry y Oswald (7) hallaron que el dealeado en soluciones estáticas de NaCl 13% en los respectivos potenciales de corrosión (entre -0,200 y -0,050 v_H) es mayor en la fase γ_2 que en las fases martensíticas. El dealeado parece ocurrir por el mecanismo de disolución y re deposición. La fase γ_2 potencioestatizada por encima de -0,050 v_H sufre también dealuminizado.

Moreau y col. (8) encontraron redeposición de Cu en aleaciones Cu Al en soluciones acuosas de HCl, donde la concentración de Cl^- varía entre 0,1 y 3 moles/litro. Observaron que en aleaciones bifásicas, en el potencial de corrosión, existe una redeposición de Cu en la fase que actúa como cátodo.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el dealuminizado en presencia de Cl^- de las fases presentes en los bronce de aluminio comenzando por la fase β_1' del sistema.

METODOS EXPERIMENTALES

Las probetas fueron preparadas con una composición aproximada de 88% de Cu y 12% de Al, utilizando material de pureza 99,99% que fue fundido en un horno de atmósfera reductora y colado en moldes de grafito de pureza nuclear. Los lingotes obtenidos, cilindros de 8 mm. de diámetro y 10 cm. de altura, fueron recocidos a 970°C durante 48 ho -

ras para su homogeneización y posteriormente templados en agua a 0°C para obtener la fase β_1' (martensítica). La presencia de esta fase fue confirmada por medio de análisis metalográficos y Rayos X.

Los ensayos se realizaron en soluciones NaCl 0,5N cuyos pH iniciales eran (según la experiencia) = $6,5 \pm 0,5$; $3 \pm 0,1$ y $1 \pm 0,1$ ajustados con HCl. Se utilizó como electrodo de referencia uno de calomel saturado. Todos los potenciales están indicados en la escala normal de hidrógeno (ENH).

Las probetas fueron cortadas, de los lingotes templados, en forma de pastillas, se les unió un contacto eléctrico, por medio de pintura de plata, el cual se protegió con un tubo de vidrio y luego todo se sumergió en resina Araldit F.

Después de endurecida y curada la resina, ésta se desbastó hasta encontrar la probeta, de manera que la superficie de la misma fuera la base de la pastilla. Es decir que la probeta presentaba un área circular de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$. La probeta luego fue pulida con papeles de CSi hasta el 600 y posteriormente con diamante de 3μ y $1/4 \mu$. Las muestras se potencioestataron a potenciales variables durante lapsos distintos, según la experiencia. Una vez realizada la experiencia, la probeta fue retirada de la solución y lavada con HCl (c) para eliminar todos los óxidos que pudieran haberse formado en la superficie y las aguas de lavado se adicionaron a la solución para el posterior análisis químico por absorción atómica.

Las probetas fueron examinadas por difracción de Rayos X para determinar la presencia de Cu° en la superficie. Las probetas luego se observaron en el M E B (Microscopio Electrónico de Barrido) y su superficie se analizó con el EDAX (Energy Dispersive Analysis of x-Ray) En algunas probetas además se realizó un corte transversal a la superficie para observar el aspecto de la capa de dealado.

RESULTADOS:

Se realizaron experiencias potencioestáticas desde -0,600 V hasta +2,00V.

De acuerdo con los resultados, las experiencias realizadas se pueden clasificar de la siguiente manera:

- a) 0V y por debajo de este potencial.
- b) Por encima de este potencial.

a) Los resultados obtenidos en este rango de potenciales no son claros, debido a que la baja velocidad de disolución, de la aleación implica que las concentraciones de Cu y Al en solución son demasiado bajas como para poder realizar análisis químicos sin gran error y que los análisis con Edax son de difícil interpretación. Estudios preliminares realizados con ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) en probetas atacadas a $-0,3V$ durante 91 horas indicaron que esta técnica permitiría determinar perfiles de concentración en función de la profundidad.

b) Los resultados obtenidos en este rango de potenciales figuran en la Tabla I.

TABLA I

Potencial	Tiempo	pH inic.	Cu/Al en sol.	Cu en superf.		CuCl en superf.
				Rayos X	Edax.	
0,05	9ds.	1,1	1,8	no	si	no
	19ds.	3,0	0,66	si	si	no
	21ds.	6,1	0,32	si	si	no
	19ds.	6,5	(1)	no	no	no
0,19	24hs.	6,1	5,0	no	si(2)	no
0,40	16hs.	1,0	6,4	si	no	si
0,75	2hs.	3,0	4,0	si	si	si
1,25	1hs.	6,5	5,4	si	si	si
	25m.	6,1	3,2	si	si	si
	30m.	2,9	3,9	si	si	si
2	15m.	6,5	1,6	si	si	si

(1) Concentración de aluminio debajo del límite de detección.

(2) en el borde exterior.

El aspecto que tienen las muestras sometidas a potenciales muy altos es diferente del que presentan las muestras sometidas a bajo potenciales. Es preciso señalar aquí la diferencia en el

tiempo de ataque, ya que mientras las experiencias a altos potenciales duran algunos minutos, las de potenciales bajos duran varios días incluso varias semanas. Además, en las experiencias a muy alto potencial, la densidad de corriente es muy alta, lo que da una caída IR importante y, por lo tanto, es muy difícil precisar el potencial exacto al que se realizó la experiencia. Aquí nosotros vamos a indicar el potencial sin efectuar ninguna corrección, ya que como indicamos, ésta es por ahora, difícil de evaluar.

En la experiencia a +2,00 V, la muestra presentó "islas" y "franjas" de Cu puro (Fotos N°1 y 2). El resto de la muestra presentó igual composición que la aleación original. En todas las fotos que aparecen cortes transversales la zona oscura corresponde a la resina. La foto N°3 muestra un corte transversal de la probeta. Los "mappings" de dicho corte (Fotos N°4 y 5) indican la zona formada por Cu puro.

Una de las probetas atacadas a +1,25 V fue cubierta por extensos depósitos de CuCl, como muestra la foto N°6. En las zonas donde este depósito fue eliminado se encontró Cu puro con aspecto poroso (Foto N°7). El corte transversal indicó que en algunas zonas la capa externa estaba constituida por Cu puro (Foto N°8). En la foto N°9 se muestra que la capa de Cu no era continua a lo largo de la muestra. Asimismo, en estas fotos se insinúa una separación entre las zonas de Cu puro y la aleación. En otra muestra, atacada en las mismas condiciones experimentales, el CuCl precipitó principalmente en las zonas cercanas al borde externo de la probeta (es decir, en la zona adyacente a la resina). En la zona que bordea a este precipitado se observa un "pozo" cuyo "fondo" está compuesto exclusivamente por Cu puro (Fotos N°10 y 11). En general, en el resto de la muestra se encontraron zonas con Cu y algo de Cl y Al.

El ensayo a +0,19 V mostró que la concentración de Al disminuye del centro hacia el borde de la probeta, lo que indica, en este caso, que el dealeado es mayor en los bordes que en el centro de la probeta.

El aspecto que presentaron las probetas potencioestabilizadas a +0,050 V (pH=3 y pH=6,5) fue distinto de las anteriores. Estaban totalmente cubiertas de cristales de Cu perfectamente definidos (Fotos N°12 y 13). Los cortes transversales de estas muestras pueden observarse en las fotos N°14 y 15. Los análisis con Edax indicaron que toda la zona de estructura alterada estaba formada exclusivamente por Cu. Se observa además que tanto el borde externo de la capa de dealea

do como su borde interior no son demasiado sinuosos.

En estos cortes se ven pocos puntos de unión entre la capa de aleada y la solución original. Al estudiar estos puntos con Edax se ve que, en una distancia de unos 3μ la composición varía desde el Cu puro hasta la composición que corresponde a la aleación original (Foto N°16). En estas muestras se halló que existió un ataque bastante intenso en las zonas cubiertas por la resina (Foto N°17), e incluso en la cara posterior a la que estaba en contacto con la solución. En algunas experiencias a $+0,050V$ no se detectó formación de Cu puro en la superficie. En este caso, la velocidad de ataque fue más baja. Además en el transcurso de las experiencias en las que hubo formación de Cu se observó que el enrojecimiento de la superficie de la probeta comenzaba por los bordes y se iba extendiendo hacia el centro. Este es una observación similar a la que hicieron Fort y Verink con aleaciones Cu30Zn a potenciales por encima del potencial de corrosión del Cu (3).

Puede ser que en los casos en que no existe buena adherencia de la resina a la probeta y se puede filtrar solución por la interfaz resina-probeta, exista un dealeado pronunciado; mientras que en los casos en que la resina adhiera perfectamente a la probeta, la velocidad de ataque sea menor.

En las experiencias a potenciales superiores a $+0,050V$ se registró la intensidad de corriente en función del tiempo a lo largo de la experiencia. La corriente en los instantes iniciales es descendente, pasa por un mínimo y vuelve a ascender para luego llegar a estado estacionario. Un comportamiento similar se observó en aleaciones Cd-Mg en NaCl 4 (9).

DISCUSION:

Los presentes resultados muestran que en las fase β_1' de las aleaciones Cu-Al el dealeado es más intenso a medida que el potencial aumenta. El dealeado aparece incluso por encima del potencial termodinámico del Cu en soluciones de NaCl 0,5N.

Durante el proceso de dealeado se detecta la presencia de CuCl para potenciales en los cuales aparece la corriente límite, que se atribuye a la formación de CuCl sólido en contacto con la superficie metálica (10).

Según lo establecen los diagramas de Pourbaix para el sistema Cu-NaCl (solución), con concentraciones y pH como los utilizados en el presente trabajo (11), el Cu es una fase termodinámicamente estable por debajo de un rango de potenciales entre -0,1V y +0,05V según el pH y la concentración de Cu^+ . Experiencias realizadas por los autores de este trabajo utilizando ERDA (Electrodo Rotatorio de Disco y Anillo) permitieron detectar disolución de Cu hasta -0,4V, por lo menos.

Estos resultados indican que la deposición de Cu a partir de soluciones de este metal no es un proceso espontáneo en las condiciones experimentales utilizadas en nuestro trabajo, a menos que se suponga la existencia de una gran caída óhmica del potencial que podría originarse debido a la presencia de gruesas películas de productos de corrosión (CuCl, CuO, paratacamita, etc.) Esta alternativa ha sido considerada por otros autores (3) para el sistema Cu30Zn en NaCl 0,1N. Otro fenómeno que debe tomarse en cuenta es la variación del pH del medio el cual, debido a las altas corrientes involucradas, aumenta fuertemente (hasta pH=12) en el curso de la experiencia.

Estos hechos no permiten decidir fehacientemente acerca de las condiciones electroquímicas reales en que se encuentra la probeta durante el dealeado y, por lo tanto, no se puede concluir, utilizando los diagramas de equilibrio, acerca de la posibilidad de que ocurra el redepósito de Cu.

Sin embargo, la observación de probetas dealeadas a +0,05V y 2V indican la presencia de cristales de Cu puro cuyo aspecto sugiere que se han formado por un proceso de deposición.

La similitud de las curvas i vs. t parecen indicar que para los potenciales ensayados el proceso de dealeado es similar.

CONCLUSIONES

La fase β_1' (martensítica) de los bronce de aluminio presenta dealeado en soluciones de NaCl 0,5N (a 30°C y a pH=6, pH=3, pH=1) a potenciales más anódicos que el potencial de corrosión del Cu en dicho medio.

La observación de las capas de dealeado no permite decidir acerca del proceso de formación de las mismas. En las experiencias a al

tos potenciales no aparecen claramente zonas de discontinuidad entre la aleación y las regiones con Cu puro, mientras que en las muestras atacadas a +0,050V los puntos de unión son escasos. Si bien no se puede afirmar que el dealeado ocurre por un fenómeno de redeposición del Cu, la observación de algunas superficies dealeadas sugiere un proceso de crecimiento de cristales de Cu puro por deposición.

El análisis de las zonas de unión capa dealeada-probeta indica que la variación de la concentración de los aleantes ocurre en unos pocos micrones como máximo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires por el apoyo prestado a esta investigación a través del otorgamiento de una beca al Lic. Ricardo J. Jais así como al Programa ECOMAR por su ayuda financiera.

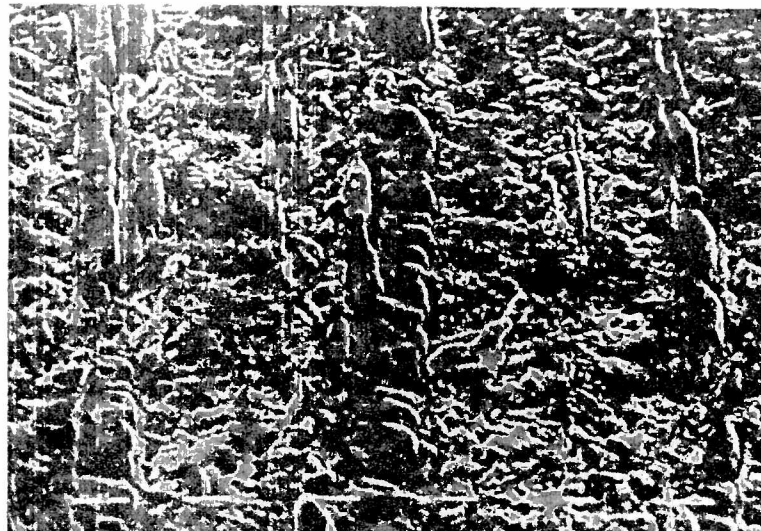
BIBLIOGRAFIA

- 1) H. W. PICKERING Y J. WAGNER, J. Electrochem. Soc. 114, 698, (1967)
- 2) E. Verink y R. Heidersbach, Special Technical Publications, 516, ASTM, Filadelfia, 1972.
- 3) W. Fort y E. Verink, Proceed. 3rd Int. Congress of Met. Corrosion Octubre 1978, Rio de Janeiro, P. 552.
- 4) W. Fort y E. Verink, Proceed, 4th Int. Conf. Marine Corrosion and Fouling, P. 179, (1976).
- 5) Z. Tanabe, Corrosion Sci., 4, 413, (1964).
- 6) J.C. Rowlands, Corrosion Sci. 2, 89, (1962).
- 7) P. Sűry y H. Oswald, Corrosion Sci, 12, 77, (1972).
- 8) A. Moreau, J. M. Rowland y X. Quillard, Memoires et Etudes Scientifiques, Revue de Metallurgie, 1, 32, 1981.
- 9) R. Mizrahi y J.R. Galvele, Comunicación personal.
- 10) R. Haddad, Trabajo de Seminario para la Lic. en Cs. Física, F.C.E. e I., U.N. Rosario (1976).
- 11) A. Moreau, J.P. Frayret, J.M. Roland y X. Quillard, Metaux Corrosion-Industrie, 614, 349, (1976).



Aumento:
3200-Esca
1a: 1 μ

FOTO N° 1: Probeta Cu12%Al, potencioestaticada a +2,00V. Sc.: NaCl 0,5N, pH = 6,5.



Aumento:
3200-Esca
1a: 1 μ .

FOTO N° 2: Las franjas verticales contienen Cu y una muy pequeña cantidad de Cl.

.538.



FOTO N° 3.

Idem anterior.

Aumento: 3600

Escala: 1 μ .

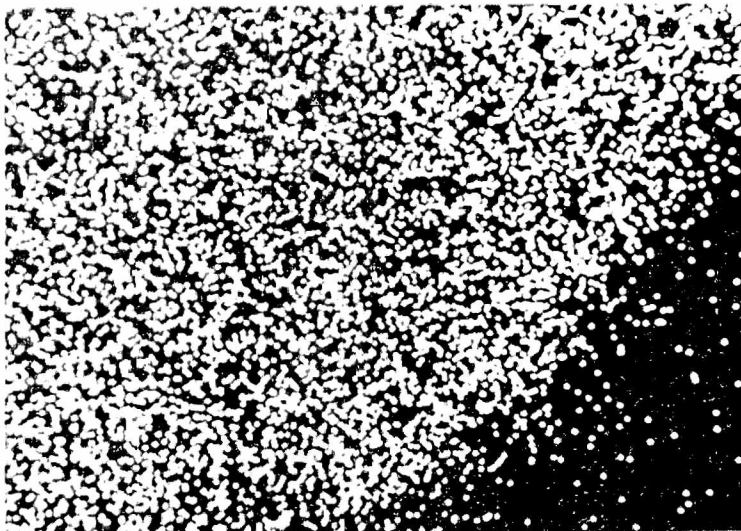


FOTO N° 4

"Mapping" de Cu.



FOTO N° 5

"Mapping" de Al.



FOTO N° 6
Probeta Cu12%Al,
Potencial: 1,25V
Sc.: NaCl 0,5 N.
pH = 6,5
Duración ensayo:
1hr.

Aumento: 3200
Escala: 1 μ

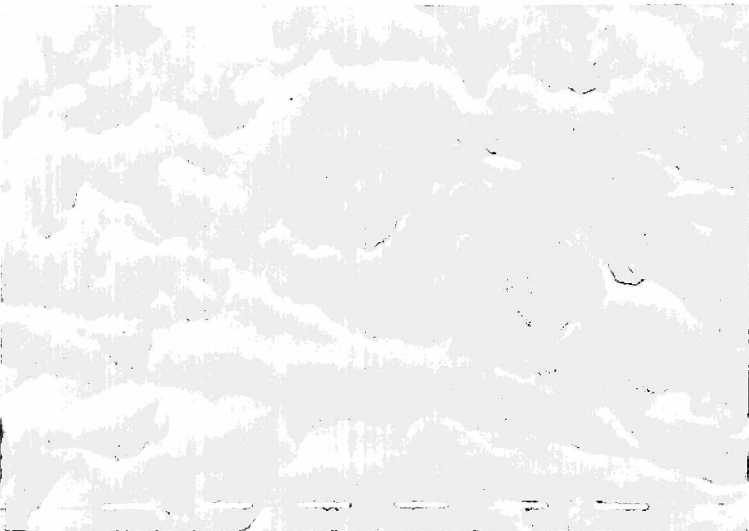


FOTO N° 7
Idem anterior.
Se observa con
mayor detalle el
aspecto superfi-
cial del Cu.

Aumento: 6800
Escala: 1 μ .



FOTO N° 8:
Idem anterior.
Corte transversal
El punto 1 corres-
ponde a aleación
y el punto 2 a Cu
puro.

Aumento: 6800
Escala: 1 μ .



FOTO N° 9 .540.

Idem anterior

El punto 1 co-
rresponde a alea-
ción y el punto 2
a Cu puro.

El Cu se está apa-
rentemente despren-
diendo.

Aumento: 1700

Escala: 10 μ .

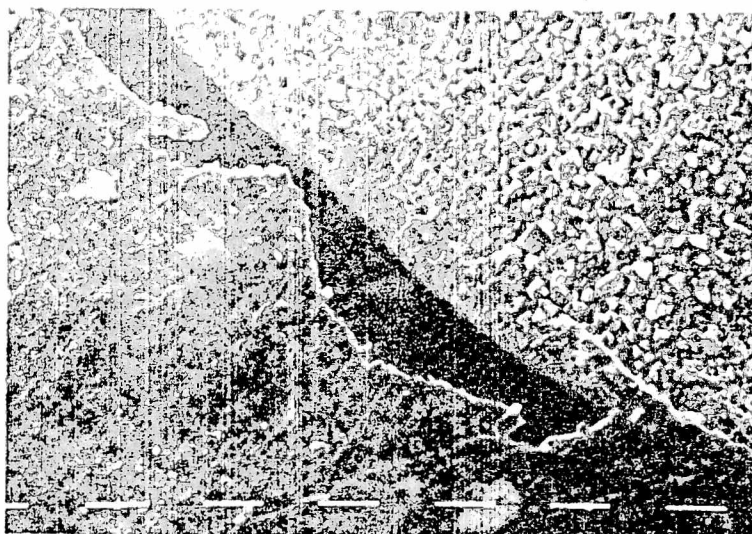


FOTO N°10

Probeta Cu12%Al

Potencial: 1,25V

Sc.: NaCl 0,5N pH=6,1

Duración: 25 min.

A la derecha: crista-
les de CuCl, a la
izq. la aleación ata-
cada.

Aumento: 1700

Escala: 10 μ .

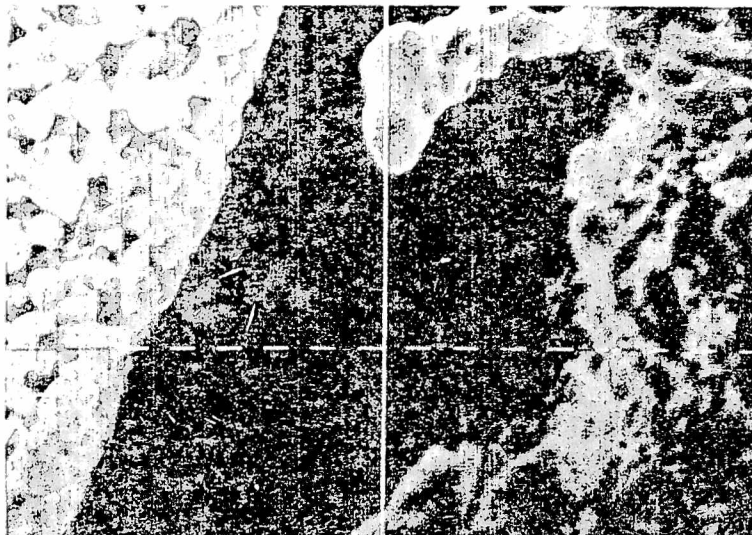


FOTO N° 11

Idem anterior.

Se ve el "pozo" con
mayor detalle.

Análisis con Edax
de la Cruz: Cu úni-
camente.

Aumento: 2600

Escala: 1 μ .



FOTO N° 12
Probeta Cu12%A1
Potencial: 0,05V
Sc.: NaCl 0,5N p=H6,1
Duración, 32 días
Se observan cristales
de Cu.

Aumento: 450
Escala: 10 μ .



FOTO N°13
Probeta Cu12%A1
Potencial: 0,05V
Sc.: NaCl 0,5N pH=3
Duración: 19 días.

Aumento: 800
Escala: 10 μ .



FOTO N°14:
Idem anterior
Corte transversal

Aumento: 950
Escala: 10 μ .



.542,

FOTO N° 15

Idem 12

Corte transversal

Aumento: 240

Escala: 10 μ .

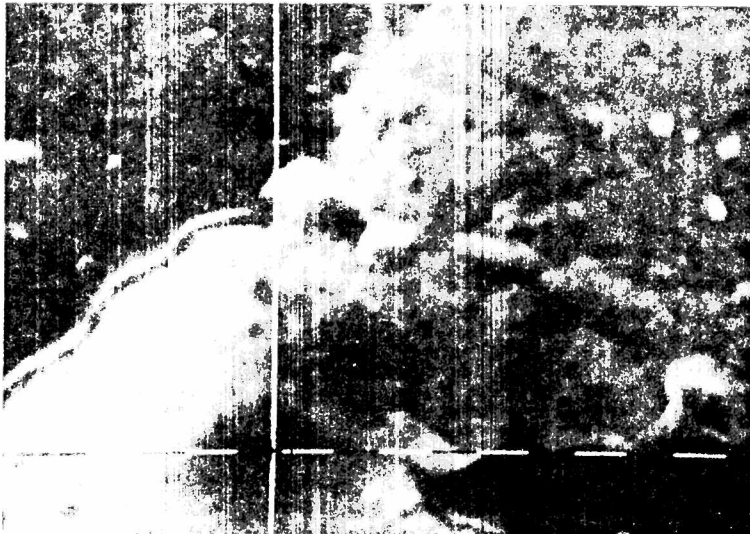


FOTO N° 16

Idem 12

Se muestra un punto de unión entre la aleación y el Cu.

El punto 1 corresponde a la aleación y el 2 al Cu puro.

Aumento: 6400

Escala: 1 μ .



FOTO N° 17

Idem 12

La parte inferior corresponde a un área que se encontraba protegida por la resina.

Aumento: 120

Escala: 100 μ .