



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Evaluaciones electroquímicas
de sistemas de protección
utilizadas en restauración de
aleación de Cu**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

Félix Antonio Martínez Martínez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Carlos Alberto González Rodríguez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Contenido

Agradecimientos	I
Resumen.....	III
Introducción	1
Antecedentes	4
Objetivo principal.....	7
Objetivos particulares	7
Capítulo 1. Latones.....	8
1.1 Diagrama de fase.....	8
1.2 Composición de los latones.....	10
1.3 Propiedades.....	12
1.3.1 Propiedades físicas	12
1.3.2 Propiedades químicas	14
Capítulo 2. Pátinas.....	16
2.1 Historia del arte de las pátinas.....	16
2.2 Producción de pátinas.....	19
2.2.1 Productos químicos	19
Capítulo 3. Corrosión.....	22
3.1 Tipos de corrosión	22
3.2 Diagrama de Pourbaix	26
Capítulo 4. Desarrollo experimental	29
4.1 Elaboración y preparación de las probetas.....	29
4.2 Desarrollo de las pátinas	31
4.2.1 Pátina roja	31
4.2.2 Pátina roja espolvoreada.....	33
4.2.3 Pátina verde	34
4.3 Caracterización del recubrimiento.....	35
4.3.1 Microscopía	35
4.3.2 Pruebas electroquímicas	35
Capítulo 5. Resultados y Análisis	37

5.1 Aplicación del recubrimiento	37
5.1.1 Pátina roja	37
5.1.2 Pátina roja espolvoreada.....	38
5.1.3 Pátina verde	39
5.2 Caracterización metalográfica.....	39
5.3. Pruebas electroquímicas.....	46
5.3.1 Caracterización electroquímica del metal desnudo.....	47
5.3.2 Caracterización electroquímica del metal con diferentes pátinas.....	54
5.3.3 Resistencia a la polarización lineal (Rp)	60
Conclusiones	74
Bibliografía	76
Anexo 1.....	78
Anexo 2.....	91

Agradecimientos

Quiero comenzar por agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme primero empezar mi etapa de educación media superior en Colegio de Ciencias y Humanidades Plantel Azcapotzalco, etapa muy importante que significó un cambio drástico en mi vida que estuvo llena de buenas y malas experiencias pero las cuales me ayudaron a crecer y a prepararme para mi siguiente gran paso. Y mi educación superior que curse en la Facultad de Ingeniería y estuvo llena de retos en todo momento, pero que me lleno de satisfacciones.

Para llegar a esta etapa de mi vida siempre conté con el apoyo incondicional de mi familia, mis papás (Félix Ángel y María Antonia) y de mis hermanos (Luis Ángel y Luis Alberto) que siempre estuvieron ahí apoyándome y motivándome para nunca darme por vencido. Quiero agradecer en especial a mi mamá por su sacrificio y apoyo en todo momento, por sus desveladas y por siempre encontrar la manera de alentarme y nunca permitirme tirar la toalla ¡Gracias mamá!

Durante mi estancia en la Facultad de Ingeniería conocí a muchas personas nuevas ya que mis amigos del bachillerato optaron por tomar otro camino en distintos planteles de la UNAM, en mi primer semestre pasaron muchas cosas buenas y malas. De él me quedo con las personas que conocí, compañeros que tenían también el sueño de ser ingenieros mecánicos y que lo han logrado y con los que sigo en contacto.

Durante los semestres siguientes me perdí un poco y estuve a punto de tirar la toalla, fue cuando conocí a dos amigos (Víctor y Jonathan) que se encontraban en una situación parecida a la mía y que me dieron ánimos de seguir adelante y concluir mi licenciatura, con ellos conocí a los técnicos mecánicos (Rafa, Miguel, Emilio, Cuitlahuac y Fabricio) que laboran en la facultad, que siempre me brindaron su apoyo y amistad y que nos motivaron a seguir adelante.

En mi última etapa en la licenciatura conocí a una chica Paula que con el paso del tiempo se convirtió en una persona muy especial para mí y que con su apoyo y sus consejos logré culminar este trabajo, ¡Gracias Paula B.!

Le agradezco también a mi director de tesis Dr. Carlos Alberto González Rodríguez que tuvo la paciencia para trabajar conmigo, al Dr. Arturo Barba Pingarrón por permitirme usar las instalaciones del laboratorio CENISA para la preparación de mis probetas y al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez Jefe de la División de Ingeniería Metalúrgica, al M. en C. Carlos Rodríguez Rivera. Jefe del Laboratorio de Corrosión del departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM, al M. en C. Sergio García Galán de la Facultad de Química por facilitarme las instalaciones para la aplicación de las patinas y al Dr. David Torres Franco director de Ingeniería Mecatrónica y Dr. Carlos Alberto Camacho Olguin. jefe de la división de Ingeniería en Nanotecnología de la UPVM por permitirme usar sus instalaciones para realizar las pruebas electroquímicas.

¡Gracias!

Resumen

En este trabajo de investigación se evaluó la formación de distintas pátinas sobre un sustrato metálico de latón, mediante técnicas electroquímicas de alto y bajo campo, determinando su poder cubriente y protector contra la corrosión. Primeramente, se caracterizó el latón que corresponde a la aleación Zn36Pb3 o de acuerdo con la ASTM (American Section of the International Association for Testing Materials) un latón C36000.

Las pátinas formadas se observaron mediante un estereoscopio, permitiendo distinguir las distintas características morfológicas antes y después de ser evaluadas en los distintos medios corrosivos, logrando establecer la uniformidad, así como las heterogeneidades que ocasiona la corrosión localizada. El comportamiento electroquímico de las patinas registradas por el potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) puede dar a conocer sucesos sobre el sustrato metálico, ya que se pueden distinguir la uniformidad e irregularidades de las patinas, la pasivación y la formación de picaduras, así como la repasivación de éstas últimas. La velocidad de corrosión obtenidas por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Resistencia a la Polarización Lineal de los sistemas de estudio se pudo establecer la actuación de estos sistemas, de manera que se puede elegir el más adecuado para ser utilizado, en función de los parámetros ambientales a los cuales esté expuesta la estructura metálica, y determinar si requiere otro sistema adicional de protección. También se construyó el Pourbaix que permitió establecer e identificar el comportamiento de las pátinas depositadas sobre el sustrato metálico y su relación con algunos parámetros medioambientales de interés en la restauración de estructuras que conforman los casos de estudio.

Introducción

Las aleaciones de cobre son ampliamente usadas en sistemas estructurales, las cuales están expuestas en una gran variedad de ambientes debido a su excelente resistencia a la corrosión, acompañadas con una serie de combinaciones de otras propiedades deseables, como la conductividad eléctrica y térmica, una fácil fabricación y unión con otros sistemas, una amplia gama de propiedades mecánicas y la resistencia a la biocontaminación. Estas aleaciones se corroen a velocidades casi imperceptibles en aire no contaminado, agua, y ácidos no oxidantes deaireados, presentando velocidades inferiores a 0.4mm en 200 años. Estas aleaciones resisten soluciones salinas, alcalinas y químicos orgánicos. Sin embargo, son susceptibles a ataques en ácidos oxidantes, sales metálicas fuertemente oxidantes y algunos compuestos de azufre, amoniaco (NH_3). La resistencia a soluciones ácidas depende de la severidad de las condiciones oxidantes de la solución. La reacción del cobre con azufre y sulfatos para formar sulfuros de cobre (CuS ó Cu_2S), usualmente impide el de estas aleaciones en medios ambientes conocidos por contener ciertas especies sulfuradas.

En la práctica, se agregan elementos de aleación tales como aluminio, zinc, estaño, hierro, y níquel para dopar la película de productos de corrosión y ello, por lo general, reduce las velocidades de corrosión en forma significativa. Aun cuando las aleaciones de cobre presentan una buena resistencia a la corrosión, presenta diferentes formas de corrosión entre la que destacan el adelgazamiento, la corrosión galvánica, por picaduras, corrosión erosión, ludimiento, corrosión intergranular, corrosión selectiva, corrosión-fatiga entre otras.

La manera más común para combatir la corrosión: Seleccionar la aleación apropiada para las condiciones ambientales, en base en pruebas de fatiga y metalográficas, evitar la unión eléctrica de metales diferentes; mantener una relación optima del área de cátodo a ánodo; mantener una concentración optima de los constituyentes oxidantes en el medio corrosivo; generar diseños que evitando hendiduras, mantener el metal limpio, diseñar la trayectoria del flujo; mantener la velocidad baja; remover los gases de la fase liquida, lubricar las



superficies en contacto, disminuir la carga sobre las superficies en contacto y el uso de recubrimientos protectores.

Estas aleaciones resisten la corrosión en infinidad de ambientes, debido a que reaccionan con uno o más componentes del ambiente en la exposición inicial, formando así una capa inerte en la superficie de productos protectores de la reacción denominada Pátina.

Si el material recubierto por una pátina es capaz de resistir la corrosión adecuadamente, el tiempo de vida, puede depender de la impermeabilidad, continuidad y adhesión de la cubierta a la base metálica. La relación electropotencial de la cubierta al metal base puede ser importante, especialmente con cubiertas metálicas y las aristas sin cubrir.

Al saber que el medio es la causa principal de alteración de los elementos metálicos del patrimonio cultural, se ha intentado desacelerar o disminuir este proceso de deterioro que en varios casos es imposible de detener o dar marcha atrás con el consiguiente daño que afecta a los metales de forma natural. Estos compuestos son objeto de estudio para la comprensión de los factores de alteración tanto del metal de ambiente arqueológico, puestos que ya sea en forma diluida (inhibidor de corrosión), o recubriendo al sustrato metálico, ayudan a mantener durante más tiempo la estabilidad del metal evitando los productos de corrosión sobre las piezas. Importante será el hecho sin embargo de que éstos son únicamente soluciones a corto o medio plazo, debiendo tener en cuenta que solamente ralentizan el proceso de corrosión.

En el desarrollo de este trabajo se analiza el latón y se busca una forma de recubrirlo y que a su vez le dé una buena apariencia estética. Se optó por generar distintos tipos de pátinas y analizar su comportamiento por medio de técnicas electroquímicas de bajo campo en tres medios de ataque distintos con el fin de conocer los mecanismos de actuación frente a la corrosión y el tiempo de vida de estas películas protectoras.

El trabajo consta de cinco capítulos, en los tres primeros se encuentra la investigación teórica que proporciona un panorama general de los latones, sus distintas aleaciones y sus propiedades. Además, se integra información acerca de las pátinas desde su significado



hasta su evolución a lo largo de la historia. Por último, en el capítulo 3 se habla de la corrosión, los distintos tipos y una introducción a los diagramas de Pourbaix.

En el capítulo 4 se encuentra el desarrollo experimental, la preparación de las probetas, el proceso de formación de cada pátina evaluada y se describen las condiciones de las pruebas electroquímicas a las que fueron sometidas las probetas de latón.

En el capítulo 5 se encuentran los resultados y el análisis de estos. Se muestra las imágenes tanto el acabado inicial como el final de las probetas patinadas e imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido y el estereoscopio. Se integran los resultados de las pruebas electroquímicas de las pátinas expuestas a distintos medios corrosivos, comparando las velocidades de corrosión de las pátinas con una muestra de latón desnudo, así como entre los distintos sistemas protectores, determinando cuál fue el que presentaba una mayor protección frente a la corrosión.



Antecedentes

Las aleaciones de cobre son ampliamente usadas en sistemas estructurales, las cuales están expuestas en una gran variedad de ambientes debido a su excelente resistencia a la corrosión, acompañadas con una serie de combinaciones de otras propiedades deseables, como la conductividad eléctrica y térmica, una fácil fabricación y unión con otros sistemas, una amplia gama de propiedades mecánicas y la resistencia a la biocontaminación. Estas aleaciones se corroen a velocidades casi imperceptibles en aire no contaminado, agua, y ácidos no oxidantes deaireados, presentando velocidades inferiores a 0.4mm en 200 años.

Estas aleaciones resisten soluciones salinas, alcalinas y químicos orgánicos. Sin embargo, son susceptibles a ataques en ácidos oxidantes, sales metálicas fuertemente oxidantes y algunos compuestos de azufre, amoníaco (NH_3). La resistencia a soluciones ácidas depende de la severidad de las condiciones oxidantes de la solución. La reacción del cobre con azufre y sulfatos para formar sulfuros de cobre (CuS ó Cu_2S), usualmente impide el de estas aleaciones en medios ambientes conocidos por contener ciertas especies sulfuradas.

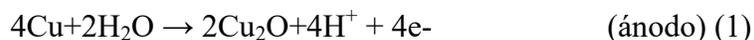
Las aleaciones de cobre tienen diferentes tipos de aplicaciones las cuales se muestran a continuación:

- Aplicaciones que requieren resistencia a la exposición atmosférica, tales como bóvedas y otros usos arquitectónicos, edificios, trabajos de enrejados, barandales, cerraduras, perillas y placas.
- Aplicaciones marinas, a menudo líneas de suministro en agua dulce y en agua de mar, intercambiadores de calor, condensadores, ejes, válvulas para vapor y accesorios marítimos, en los cuales es importante la resistencia al agua de mar, a los depósitos de sal hidratada y a la biocontaminación de los organismos marinos.

El cobre y sus aleaciones son únicos entre las aleaciones resistentes a la corrosión, en el hecho de que ellas no forman una película de productos de corrosión realmente pasiva. En ambientes acuosos a temperatura ambiente, el producto de corrosión predominantemente es



responsable de la protección y es el óxido cúprico (Cu_2O). Esta película es adherente y sigue el crecimiento cinético parabólico. El óxido es un semiconductor tipo p formado en el proceso electroquímico siguiente:



Con la reacción neta: $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$ para la reacción de corrosión que procede, los iones de cobre y los electrones deben migrar a través de la película de Cu_2O . Consecuentemente, reduciendo la conductividad iónica o la electrónica de la película por dopado con cationes divalentes o trivalentes, debería mejorar la resistencia de corrosión. En la práctica, se agregan elementos de aleación tales como aluminio, zinc, estaño, hierro, y níquel para dopar la película de productos de corrosión y ello, por lo general, reduce las velocidades de corrosión en forma significativa.

Aun cuando las aleaciones de cobre presentan una buena resistencia a la corrosión, presentan diferentes formas de corrosión entre la que destacan el adelgazamiento, la corrosión galvánica, por picaduras, corrosión erosión, ludimiento, corrosión intergranular, corrosión selectiva, corrosión-fatiga entre otras. Donde la forma más comunes para combatirlas son:

- Seleccionar la aleación apropiada para las condiciones ambientales, en base en pruebas de fatiga y metalográficas.
- Evitar la unión eléctrica de metales diferentes.
- Mantener una relación óptima del área de cátodo a ánodo.
- Mantener una concentración óptima de los constituyentes oxidantes en el medio corrosivo.
- Generar diseño evitando hendiduras.
- Mantener el metal limpio.
- Diseñar la trayectoria del flujo.



- Mantener la velocidad baja.
- Remover los gases de la fase líquida
- Lubricar las superficies en contacto
- Disminuir la carga sobre las superficies en contacto
- Uso de recubrimientos protectores.

Estas aleaciones resisten la corrosión en infinidad de ambientes, debido a que reaccionan con uno o más componentes del ambiente en la exposición inicial, formando así una capa inerte en la superficie de productos protectores de la reacción. En ciertas aplicaciones, la resistencia a la corrosión puede aumentarse mediante el uso de inhibidores de corrosión, o bien la aplicación de recubrimientos protectores, metálicos u orgánicos. Si el material recubierto es capaz de resistir la corrosión adecuadamente, el tiempo de vida, puede depender de la impermeabilidad, continuidad y adhesión de la cubierta a la base metálica. La relación electropotencial de la cubierta al metal base puede ser importante, especialmente con cubiertas metálicas y las aristas sin cubrir. Estaño, plomo y soldadura, son usados como capas, se usan como recubrimientos y se aplican mediante inmersión en baños fundidos. También se usa el proceso de electrochapeado.

Los inhibidores y los recubrimientos orgánicos como las ceras microcristalinas son sustancias de carácter orgánico e inorgánico que se utiliza en la protección temporal de objetos metálicos.

Al saber que el medio es la causa principal de alteración de los elementos metálicos del patrimonio cultural, se ha intentado desacelerar o disminuir este proceso de deterioro que en varios casos es imposible de detener o dar marcha atrás con el consiguiente daño que afecta a los metales de forma natural.

Estos compuestos son objeto de estudio para la comprensión de los factores de alteración tanto del metal de ambiente arqueológico, puestos que ya sea en forma diluida (inhibidor de corrosión), o recubriendo al sustrato metálico, ayudan a mantener durante más tiempo la estabilidad del metal evitando los productos de corrosión sobre las piezas. Importante será



el hecho sin embargo de que éstos son únicamente soluciones a corto o medio plazo, debiendo tener en cuenta que solamente ralentizan el proceso de corrosión.

Objetivo principal

- Realizar la caracterización de sistemas de protección utilizadas en la restauración de aleaciones de cobre (Latón) constitutivas en la restauración de bienes culturales, mediante técnicas ópticas y electroquímicas.

Objetivos particulares

- Evaluar mediante técnicas electroquímicas de bajo campo distintos sistemas de protección utilizadas en restauración de aleaciones de cobre.
- Determinar la velocidad de corrosión de las aleaciones de cobre (Latón) con distintos sistemas de protección.
- Construir el diagrama de Pourbaix del cobre para analizar los resultados de los sistemas en estudio.



Capítulo 1. Latones

Los latones son aleaciones a base de cobre y zinc; contienen de 5 a 46% de base de zinc y eventualmente varios otros elementos en pequeñas proporciones. Para mejorar la maleabilidad se añade a veces cierto porcentaje de plomo. [1]

Los latones con adición de aluminio, estaño, silicio, hierro o manganeso presentan otras características. Según su composición los latones pueden ser moldeados o trabajados en caliente o en frío. Estas aleaciones son utilizadas en la fabricación de chapas, bandas planas o enrolladas, de barras, de tubos y alambres. [2]

El color agradable de los latones que varía del rosa al amarillo para contenidos crecientes de zinc, su buena resistencia a la corrosión y su aptitud para tratamientos superficiales (barnices transparentes, pátinas, recubrimientos diversos) permiten realizar económicamente objetos de bello aspecto, de larga duración y de mantenimiento fácil. [3]

1.1 Diagrama de fase

La temperatura de fusión disminuye regularmente al aumentar el contenido de zinc. El intervalo de solidificación es pequeño, lo que permite obtener aleaciones homogéneas, estas particularidades son índice de buenas propiedades generales de fundición.

A temperatura ambiente los latones comerciales están constituidos por una sola fase (α) hasta 36% de zinc aproximadamente y por una mezcla de dos fases ($\alpha+\beta'$) para contenidos de zinc superiores a este valor. La fase α solución de solida de zinc en cobre cristaliza en el sistema cubico centrada en la cara. Existe en cualquier temperatura inferior al solidus y es maleable en frío, lo es igualmente en caliente si está exenta de plomo, y más cuando es rica en cobre. En la figura 1.se muestra el Diagrama de fase cobre + zinc.



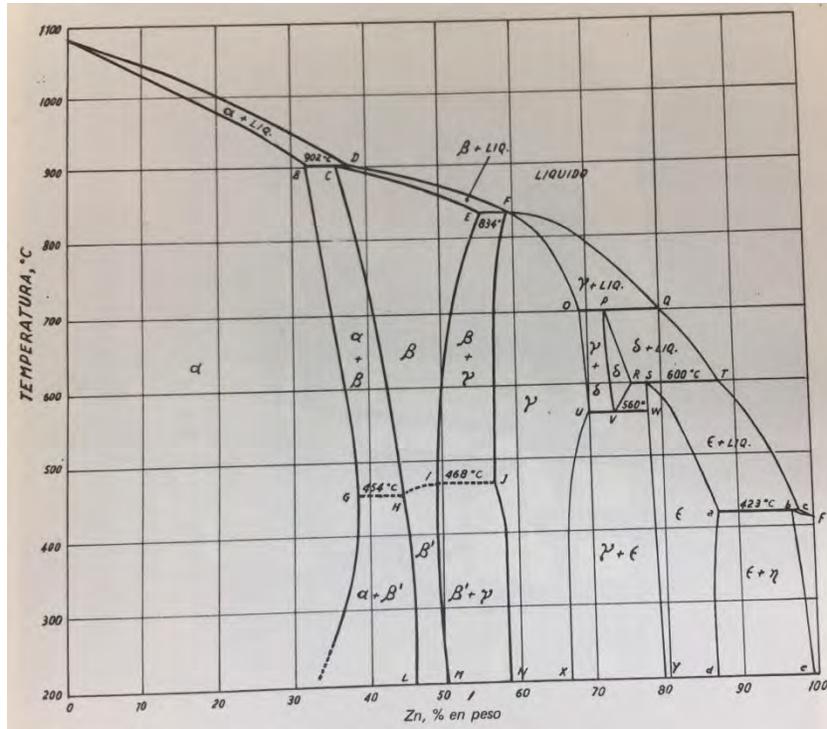


Figura 1. Diagrama de fase Cobre + Zinc [2]

Sus propiedades están influidas por el contenido de zinc, ya que tanto la conductividad eléctrica y térmica disminuyen rápidamente con las primeras adiciones de zinc, posteriormente es más lento. En el campo de la fase α , la resistencia a la tracción, el límite elástico y la dureza aumentan con el contenido de zinc, de modo que la maleabilidad en frío aumenta progresivamente cuando el contenido de zinc pasa de 0 al 30% aproximadamente. La capacidad de ser embutido, por ejemplo pasa por un máximo para los latones con 70-72% de Cu. El módulo de elasticidad disminuye lentamente en el campo α y luego más rápido en el campo de $\alpha + \beta$.

La fase β' es estable a temperatura ambiente, esta proviene de la fase β , estable a temperatura elevada por una transformación que se produce hacia los 460°C. La fase β , que cristaliza en el sistema cubico centrado, es maleable, mientras que la fase β' formada por la interpenetración de dos redes cubicas, una cobre y otra zinc la cual es dura y frágil.



Por lo tanto, los latones monofásicos (menos de 36% de zinc) se prestan muy bien al trabajo en frío, con recocidos intermedios eventuales, así como el trabajo en caliente. Por el contrario los latones bifásicos (más de 36% de zinc) deben ser trabajados en la zona de temperaturas en la que la segunda fase es maleable, es decir prácticamente por encima de los 600 °C. Los latones con más de 40% de zinc son raramente empleados (varilla de soldar por ejemplo) porque son excesivamente frágiles y difíciles de trabajar en frío. [2]

1.2 Composición de los latones

Los latones binarios se clasifican por orden creciente del contenido de zinc como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de latones binarios [2]

Nomenclatura	Nombre comercial
CuZn 5	similor 95
CuZn 10	similor 90
CuZn 15	similor 85
CuZn 20	similor 80
CuZn 28-30	latones de embutición y latones de cartuchería
CuZn 33	latón 67
CuZn 37	latón 63
CuZn 40	metal Muntz

La maquinabilidad de los latones es resultado de la adición de porcentajes 1 a 3% de plomo. De esta manera se consigue una maquinabilidad de 100 frente a latones sin plomo.

La solubilidad del plomo en los latones, muy débil a alta temperatura (0.2 a 0.7% a 750°C) en el CuZn 40, cabe señalar que es prácticamente nula en frío (máximo 0.01%). El plomo



conserva sus características propias, aislándose bajo inclusiones esféricas que provocan la fragmentación de las virutas de torneado, interviene también como lubricante debido a su bajo punto de fusión y disminuye así, el coeficiente de fricción entre la pieza y la herramienta. [2][4]

La eficiencia de la adición de plomo se debe a dos factores principales:

- a) La cantidad de plomo añadida debe de ser tal que de ella resulte la maquinabilidad óptima sin disminución excesiva de las características mecánicas, pueden variar del 1-3% según la composición del latón base.
- b) El reparto de partículas de plomo que deben ser pequeñas y diseminadas de forma homogénea.

Como ya se ha visto los latones bifásicos, con más del 33% de zinc, son los que presentan la mejor maquinabilidad, por esta razón la mayor parte de los latones con plomo son latones con alto contenido de zinc, se consigue así una maquinabilidad óptima reduciendo el desgaste de las herramientas, se les llama también “latones de corte”. [2][3]

Cada uno de los latones puede corresponder al menos, un latón con plomo, y eventualmente tres con 1, 2 y 3% de Pb. En la tabla 2 se muestran algunos latones aleados.

Tabla 2. Clasificación de latones aleados [2]

Latones con plomo		Latones aleados	
CuZn 9Pb2	CuZn39Pb2	CuZn21Al2	latón con aluminio
CuZn34Pb1	CuZn40Pb	CuZn28Sn1	latón almirantazgo
CuZn36Pb2	CuZn40Pb3	CuZn38Sn1	latón naval
CuZn36Pb3	CuZn43Pb1		
Latones de alta resistencia			
CuZn27Al5Fe2Mn2	CuZn39AlFeMn	CuZn39FeMnSn	



1.3 Propiedades

1.3.1 Propiedades físicas

El color de las latones varia del rosa, para los similar, hasta el amarillo dorado para los latones CuZn 28-30. Para contenidos de zinc mayores, el color vuelve a ser rojizo, esto es debido a la aparición de la fase β' . Las principales propiedades físicas de los latones están anotadas en la tabla 3. Se trata de valores típicos a 20 °C. A temperaturas superiores o inferiores se deben efectuar ciertas correcciones y salvo especificación contraria estas propiedades son relativas al estado recocido. [2][3]

Tabla 3. Propiedades físicas de los latones [2]

Designación		CuZn5	CuZn10	CuZn15	CuZn20	CuZn28-30	CuZn33
Magnitud	Unidad						
Densidad	g/cm ³	8.85	8.80	8.75	8.65	8.55	8.50
Intervalo de fusión	°C	1055-1070	1025-1045	1000-1025	970-1010	910-965	902-940
Coefficiente de dilatación térmica	°C ⁻¹	0.000017	0.000018	0.000018	0.000018	0.000019	0.000019
Calor específico (a 20°C)	Cal/g°C	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Conductibilidad térmica (a 20°C)	Cal cm/cm ² s°C	0.56	0.45	0.38	0.33	0.29	0.29
Conductibilidad eléctrica volumen (a 20°C)	m/Ω mm ²	32	26	21	19	16	16
	% IACS	56	44	37	32	28	28
Coefficiente térmico de la resistencia eléctrica (0 a 100°C)	°C ⁻¹	0.0023	0.0019	0.0016	0.0015	0.0015	0.0016
Módulo de elasticidad (20°C)	Kg/mm ²	13000	12700	12400	12100	11700	11400
		12300 - 13000	12000 - 12700	11400 - 12400	10600 - 12100	9900 - 11700	9700 - 11400
Módulo de rigidez (20 °C)	kg	4750	4650	4550	4400	4150	4050
		4500 - 4750	4400 - 4650	4300 - 4550	4150 - 4400	3100 - 4150	3600 - 4050

Las propiedades mecánicas de los latones con plomo difieren poco de los latones ordinarios salvo por la densidad más elevada. La tabla 4 resume estas propiedades.



Tabla 4. Propiedades físicas de los latones con plomo [2]

Designación		CuZn9Pb2	CuZn34Pb1	CuZn36Pb2	CuZn36Pb3	CuZn38Pb1	CuZn39Pb2
Magnitud	Unidad						
Densidad	g/cm ³	8.8	8.5	8.5	8.5	8.4	8.4
Intervalo de fusión	°C	1010-1040	885-925	885-910	885-900	885-900	880-895
Coefficiente de dilatación lineal (25-100 °C)	°C ⁻¹	0.000018	0.000019	0.000019	0.000019	0.000020	0.000020
Calor específico (20 °C)	Cal/g °C	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Conductividad térmica (20 °C)	Cal cm/cm ² s °C	0.43	0.28	0.28	0.28	0.29	0.28
Conductividad eléctrica, volumen (20 °C)	m/Ω mm ²	24	15	15	15	16	16
	% IACS	42	26	26	26	27	27
Resistividad eléctrica, volumen (20 °C)	μΩ cm	4.1	6.6	6.6	6.6	6.4	6.4

Los latones ordinarios se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades físicas de algunos latones especiales [2]

Designación		CuZn21Al2	CuZn28Sn1	CuZn38Sn1	CuZn27Al5Fe2Mn2	CuZn39AlFeMn	CuZn39FeMnSn
Magnitud	Unidad	No existen hojas de datos					
Densidad	g/cm ³	8.35	8.55	8.40	7.75	8.3	8.3
Intervalo de fusión	°C	935-1010	890-920	885-915	950-1030	860-880	865-890
Coefficiente de dilatación (20-100 °C)	°C ⁻¹	0.000018	0.000019	0.000020	0.000018	0.000020	0.000021
Calor específico (20 °C)	Cal/g °C	0.09	0.09	0.09	0.098	0.09	0.09
Conductividad térmica (20 °C)	Cal cm/cm ² s °C	0.24	0.26	0.28	0.14	0.23	0.26
Conductividad eléctrica (20 °C)	m/Ω mm ²	13	14	15	7.4	14	14
	% IACS	23	25	26	13	24	24
Resistividad eléctrica (20 °C)	μΩ cm	7.5	6.9	6.6	12.5	7.2	7.2



Continuación Tabla 5.

Módulo de elasticidad (20 °C)	Kg/mm ²	11200	11200	10500	10500	10500	10500
Módulo de rigidez (20 °C)	Kg/mm ²	4100	4100	3900	3900	3900	3900

1.3.2 Propiedades químicas

Las propiedades químicas de los latones CuZn 5, CuZn 10, CuZn 15 difieren poco de las del cobre puro, su pequeño contenido de zinc las hace poco sensibles a la tensocorrosión. Este fenómeno consiste en una fisuración de las piezas con tensiones externas o internas y expuestas a ciertos agentes corrosivos (atmosferas urbanas, amoniaco por ejemplo). Esta corrosión puede ser favorecida por otros factores, por ejemplo un descenso brusco de la temperatura. Se evita con un recocido de eliminación de tensiones efectuado entre 200 y 300°C. [3]

✓ Descinificación

En ciertos medios corrosivos, por ejemplo agua ligeramente ácida conteniendo cloruros o sulfatos, se produce este fenómeno, que consiste en una disolución local del latón, seguida de re precipitación del cobre solo, bajo una forma de una masa esponjosa y sin resistencia. [2]

✓ Corrosión generalizada

La resistencia a la corrosión de los latones es muy variable según el agente corrosivo. Son prácticamente idénticas a las de los latones sin plomo con el mismo contenido de cobre, esto es válido especialmente para todo lo relativo a la resistencia a la corrosión. Como todos los latones especialmente los latones bifásicos, los latones con plomo (con excepción del primero) están predispuestos a la corrosión intergranular o tensocorrosión y a la corrosión por descinificación. El primer fenómeno se puede combatir eficazmente con un



recocido de eliminación de tensiones de una a media hora a 250-300 °C, recocido que no modifica las características mecánicas conferidas por la forja.

El CuZn21Al2 se protege de la descincificación con la adición de un poco de arsénico. La capa de aluminio que se forma en la superficie es muy resistente a la corrosión, la aleación tiene excelente resistencia a las aguas de los ríos, de los estuarios y del mar.

CuZn28Sn1 se protege de la descincificación con la adición de un poco de arsénico. Resiste a la corrosión de las aguas de los ríos o de los estuarios, no contaminadas y que no contengan ni arena ni barro abrasivo en suspensión. Su resistencia al agua de mar es menor a la aleación con aluminio.

CuZn38Sn1 es adecuado para estar en contacto con agua de mar, sin embargo la película protectora no debe ser erosionada por partículas en suspensión.

Latón de alta resistencia CuZn27Al5Fe2Mn2, el contenido de aluminio de esta aleación puede variar del 3-7%, se utiliza en productos forjados. Tiene alta resistencia mecánica, buena resistencia al desgaste y ductilidad moderada pero no buena resiliencia ni resistencia a la corrosión.

Latones de alta resistencia CuZn39AlFeMn y CuZn39FeMnSn tienen resistencia mecánica moderada con mucha más ductilidad y resiliencia que los anteriores. La aleación CuZn39AlFeMn tiene mayor resistencia mecánica pero menor resistencia a la corrosión.
[2][3][4]



Capítulo 2. Pátinas

Las pátinas de aleaciones de Cobre, son recubrimientos que se forman sobre la superficie expuesta a la atmosfera, a un medio corrosivo, o la interacción con iones sulfato básico, carbonatos y cloruros. El término también es usado para describir la apariencia de la superficie de un metal expuesta a la intemperie. [5]

La pátina se puede definir como la formación de una película superficial, que actúa como revestimiento protector sobre el metal. Esta película tiene un color característico que depende de las reacciones químicas y electroquímicas producidas entre el sustrato metálico y el reactivo (catalizadores como por ejemplo sales diversas) y el medio atmosférico en el que reaccionan. [6]

El cobre y sus principales aleaciones (latón y bronce), es un buen ejemplo ya que la pátina suele tomar una coloración que va desde los tonos ocres hasta los negros, pasando por los verdes, azules y violetas, en función de las diferentes reacciones que se producen. Este hecho ha sido constatado en objetos de bronce, de procedencia arqueológica, los cuales, presentaban diferentes coloraciones en función del nivel de enterramiento, debido a las diferentes concentraciones de potencial de hidrógeno (pH) del material de relleno circundante. [3]

2.1 Historia del arte de las pátinas

La historia de la pátina comienza con la propia aparición del metal como concepto de uso o artefacto, ya que el metal, desde el mismo momento de su formación, ya tiende a desestabilizarse. Comienza así un proceso de corrosión y de búsqueda de cierta estabilidad, que lo proteja del medio ambiente e impida que este proceso de corrosión lo destruya. El metal se recubre así de una película protectora que lo aísla de los agentes externos, a la que se conoce con el nombre de pátina. Según el tipo de pátina descrito anteriormente sería



natural y estabilizadora o lo que los antiguos llamaban “aerugo nobilis” o pátina noble, distinguiéndola de la “virus aerugo” o pátina destructiva; esta última sería el proceso de corrosión activa. [7]

En el intento de reproducción se puede distinguir generalmente dos tipos de “pátinas”:

- Pátinas de tipo aditivo; consisten en aportar a la superficie del metal una capa aglutinante-protectora pigmentada, cuya finalidad es, fundamentalmente, virar cromáticamente el color del objeto metálico.
- Reactivas; con el mismo objetivo, se aplican sustancias no cromóforas, las cuales, generan mediante reacciones químicas, (oxidación, reducción, térmicas o mixtas) un cambio en las propiedades ópticas (cromática y texturalmente) de la superficie del metal.

Parece ser que las primeras pátinas artificiales se produjeron en la edad de bronce. En diversas tumbas chinas se han exhumado espejos, en los que se indican los componentes químicos utilizados deliberadamente en la superficie del bronce.

En otras culturas, como la hindú y la griega, también se han encontrado referencias del uso de pátinas artificiales (inicialmente de tipo aditivo). Estas civilizaciones utilizaban en sus esculturas diversas mezclas de huevo, agua y pigmentos. [3]

Un poco después de la Edad de Bronce, se desarrollan en Japón nuevos e innovadores procesos de coloración. Introducen nuevos colores basados en aleaciones de metales como bronce, plata, oro arsénico y antimonio. Como resultado de estas aleaciones, se incorporan recetas que introducen en sus fórmulas jugos ácidos de ciertas plantas, para alterar la superficie del metal.

Otra técnica introducida por Japón, consistía en crear finas capas de metales una encima de otra, usando posteriormente lavados con ácidos que sacarían fuera el color de las capas inferiores, creando una sensación de profundidad en la obra y variedad colorística.



En el Renacimiento surge el arte de la patinación, con un verdadero formulario, los productos de corrosión habían adquirido un gran valor. Se introducen otras innovaciones como ceras y selladores de aceite, que prolongaban los efectos de las pátinas sobre las esculturas de bronce.

En el siglo XIX, encontramos en países como Francia e Italia, el desarrollo de lo que puede llamarse la “patinación artificial”, practicada ya a gran escala. Comienza en París un despegue de la fundición de bronce y surge así la figura del “maestro patinador”, artista especializado que desarrollaba el arte de la coloración de bronce, aplicando calor y productos químicos, dando como resultado colores profundos, ricos y translúcidos. Estos maestros guardaban celosamente sus recetas, siendo pocos los artistas que en esta época daban sus propias pátinas. [6]

A finales del siglo XIX y principios de XX, en Asia surge una nueva revolución en la coloración del bronce, debido al interés que las artes antiguas despertaban en el mundo asiático. Se usan las viejas recetas y se incorporan otras nuevas en la creación de “nuevas antigüedades”. Estos patinadores asiáticos se hacen famosos por todo el mundo, desarrollando a la perfección la técnica de la imitación del envejecimiento del bronce.

En el siglo XX, la ciencia de la química crece y con ella el arte de la patinación se enriquece, aumentando la paleta del patinador. Se experimenta una continua evolución, (que llega hasta nuestros días), en la búsqueda del color, la profundidad y nuevas texturas. El escultor ahora se sumerge en un mundo donde las posibilidades artísticas para la terminación de su obra son ilimitadas, permitiéndole expresarse a través de su trabajo como nunca antes lo había hecho.

Hoy día los artistas dan sus propias pátinas como parte del proceso de la obra, aunque una parte de ellos piensa que el tiempo es el que debe dar esa hermosa pátina natural a la escultura, como es el caso de Henry Moore, quien afirma al respecto: “El bronce, naturalmente, al aire libre (particularmente cerca del mar), formará con el tiempo y la acción de la atmósfera un hermoso color verde”. [3][6]



2.2 Producción de pátinas

2.2.1 Productos químicos

Repasando la Historia de la escultura en bronce y tras investigar de manera bibliográfica diferentes recetarios químicos y de manera práctica el uso de estos químicos en la actualidad por diferentes talleres escultóricos, he podido comprobar que los colores más usados a lo largo de la historia para la elaboración de pátinas son: blanco, amarillo, rojo, verde, azul, diferentes tonalidades de pardos y el negro. [7]

En la bibliografía existente que trate de manera científica, el uso de productos químicos para la elaboración artística de pátinas en bronce se utilizan los libros que más profundizan son los recetarios dados por Barbieri y Kipper que se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Reactivos químicos para cada color [8]

Color							
Recetario	Blanco	Amarillo	Rojo	Verde	Azul	Pardos	Negro
Recetario Kipper	Nitrato de bismuto Óxido de titanio Óxido de estaño	Birchwood casey Nitrato de cobre Nitrato ferroso	Nitrato ferroso Óxido ferroso	Birchwood casey M20 Nitrato de cobre Nitrato ferroso Óxido de titanio	Birchwood casey Nitrato de cobre	Birchwood casey Nitrato de cobre Nitrato de hierro Óxido de hierro	Hígado de sulfuro Nitrato ferroso



Continuación Tabla 6

Recetario Barbieri	Oropimente Sal sosa cristalizada	Acetato neutro de cobre	Sulfato de cobre Permanganato potásico Acido salicílico Acido sulfúrico Bicromato Acido potásico Acido nítrico Nitrato sódico Carbonato de cobre Sosa caustica Latón	Acetato de cobre Vitriolo azul Alumbre Acido acetilico Acido sulfúrico Nitrato de cobre Acido clorhídrico Acido nítrico Paladio Titanio Cobre Acido acetico Cloruro de amoniac	Carbonato de cobre Amoniac	Oxido ferrico Nitrato ferrico Cloruro ferrico Acido nítrico	Nitrato de plata Nitrato de cobre Sulfuro potasico Acido Clorhídrico Acido nítrico Acido sulfúrico Alumbra Sal de amonio Vinagre Nitrocloruro de paladio
-----------------------	--	-------------------------------	--	---	----------------------------------	--	---

Existen una gran cantidad de productos químicos con los cuales se pueden conseguir colores parecidos (ver tabla 7), pero intervienen factores que influyen en la arbitrariedad en éstos: su uso no está normalizado y es difícil conseguir dos pátinas iguales.



Tabla 7. Reactivos que generan el color en las pátinas de aleaciones de cobre [7]

Color	Reactivo químico
Blanco:	Ácido Bórico en una concentración del 20%-30%
Ocre:	Cloruro Férrico en una concentración del 20%
Rojo	Nitrato Férrico en una concentración del 20%
Verde	Nitrato Cúprico en una concentración del 20%
Azul:	Nitrato Cúprico en una concentración del 20%
Pardo	Nitrato Férrico en una concentración del 20%
Negro	Nitrato Cúprico en una concentración del 20%



Capítulo 3. Corrosión

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material metálico, por una reacción química o electroquímica con su medio ambiente (atmosfera, suelo, agua, etc.). También puede definirse como el deterioro de las propiedades de un material metálico al interactuar con su entorno. [1][9]

3.1 Tipos de corrosión

La corrosión general es el ataque corrosivo que provoca el adelgazamiento uniforme del material. La corrosión atmosférica implica el aire natural, pero el componente real del aire que causa la corrosión es la humedad (humedad relativa) 50 al 70%. La corrosión se intensifica cuando la superficie del metal esta humedad, con depósitos o capas visibles de agua que se han formado. Por consiguiente se observa que a la temperatura ambiente, la corrosión atmosférica es de naturaleza acuosa.

Cuando un metal se corroe, su espesor puede disminuir de modo uniforme o local; esto compromete la integridad o fiabilidad de la estructura o componente que utilizó el metal. Con el tiempo esta reducción del espesor será causa de falla de la estructura o equipo. En la tabla 8 se muestran las formas de corrosión. [10][11][12]

Tabla 8. Tipos de corrosión [13]

Corrosión General	Corrosión localizada	Corrosión con influencia metalúrgica	Degradación mecánicamente asistida	Daño asistido por el ambiente.
Atmosférica	Filiforme	Intergranular	Erosión	Corrosión bajo esfuerzo
Galvánica	Por grietas	Desaleación	Estregado	Daño por hidrogeno
Por corrientes parasitas	Picaduras	-----	Cavitación	Fátiga por corrosión



✓ Corrosión generalizada.

La corrosión uniforme se caracteriza por una reacción química o electroquímica que actúa uniformemente sobre toda la superficie del metal. Sobre una base cuantitativa, el deterioro uniforme representa la mayor destrucción de los metales, especialmente de los aceros. La velocidad de corrosión para estos casos, es altamente influenciada por la existencia de impurezas y fases distintas del material, ya que estas inducen a una variación de energía potencial, formando electrodos a pequeña escala, propiciando el proceso de corrosión. Este tipo de corrosión es el que mayor pérdida de material provoca, pero es relativamente fácil de predecir y controlar mediante recubrimientos, inhibidores y protección catódica. [9][14]

✓ Corrosión Galvánica.

La corrosión galvánica ocurre cuando existe una unión física o eléctrica entre metales de diferente naturaleza, lo cuales en presencia de un electrolito, forman una celda electroquímica, donde el material de menor potencial electroquímico es el que se corroe.

La corrosión electroquímica se genera por la relación del área catódica y el área anódica, lo que se conoce como efecto de área. Esta relación de área es desfavorable cuando el área catódica es grande y la anódica pequeña. En ella la densidad de corriente es mucho mayor para el electrodo más pequeño que para el más grande, de esta manera el electrodo anódico más pequeño se corroerá más rápido, por lo que debe evitarse la relación área. [15]

✓ Corrosión por picaduras

La corrosión por picadura, conocida también como *pitting* se presenta en materiales pasivados, debido a las características geométricas del sistema, existe una acumulación de agentes oxidantes y un incremento del pH del medio, lo que propicia el deterioro de la capa pasivada, permitiendo que la corrosión se desarrolle en éstas zonas puntuales. Este tipo de corrosión es muy destructivo para las estructuras de ingeniería, ya que provoca perforación del metal. Frecuentemente la picadura es difícil de detectar debido a sus dimensiones y que pueden ser cubiertos por productos de la corrosión.



Una picadura es una cavidad o agujero generado en la superficie con un diámetro igual o menor que su profundidad, aunque hay casos las cuales pueden ser muy profundas.

Este tipo de deterioro empieza en aquellos lugares superficiales donde se produce un aumento local de las velocidades de corrosión, tal es el caso de inclusiones, heterogeneidades estructurales y de composición.

La picadura compone una pila local en la que la corriente que fluye a través del electrolito desde la región anódica (fondo de la picadura) a la región catódica colindante. Como el área anódica central es pequeña, la densidad de corriente es elevada, lo que explica las altas velocidades de penetración observadas. [11][15]

✓ Corrosión intergranular.

La corrosión intergranular es un tipo de corrosión localizada y/o adyacente que se origina en los límites de grano. Bajo condiciones ordinarias, si un metal se corroe uniformemente, los límites de grano serán sólo ligeramente más reactivos que la matriz. Sin embargo, bajo otras condiciones, las regiones de límite de grano pueden ser muy reactivas, resultando una corrosión intergranular que origina pérdida de la resistencia de la aleación e incluso la desintegración de los bordes de grano.

El ataque se localiza y progresa entre los bordes de los granos (las impurezas los hacen anódicos con relación a los mismos granos, que son catódicos) y se pierde la cohesión entre ellos. El ataque está motivado por el funcionamiento de micropilas galvánicas entre el material del mismo borde y el del interior del grano. La cantidad de metal corroído suele ser extremadamente pequeña. En cambio, la pérdida de resistencia mecánica es considerable a consecuencia de las múltiples grietas que dañan el metal. [9][11]

Este tipo de corrosión es una de la más peligrosa. En algunos casos el metal se desintegra completamente sin que su aspecto exterior se altere ni haya pérdidas aparentes de peso. La susceptibilidad al ataque intergranular depende del tipo de aleación y del tratamiento térmico a que han estado sometidas. Cabe señalar que las aleaciones donde se produce una



precipitación de segundas fases en los bordes de grano, está más propensa a este tipo de ataque. Regularmente este ataque se presenta en piezas que han sido calentadas y soldadas durante su fabricación, y del cual no se sospecha, a menudo, hasta que aparece el fallo. Las causas más importantes de la corrosión intergranular son la presencia de impurezas en los límites de los granos y el enriquecimiento de uno de los elementos aleados. [15]

✓ Corrosión selectiva.

La disolución selectiva es la eliminación preferencial de un elemento de una aleación sólida por procesos corrosivos. El ejemplo más común de este tipo de corrosión es la descincificación que tiene lugar en los latones, consistente en la eliminación selectiva del zinc que está aleado con cobre. Por ejemplo, en el latón con 70% de Cu y 30% de Zn, el zinc se elimina preferentemente del latón, dejando una matriz esponjosa y débil, como se observa en la figura 2.

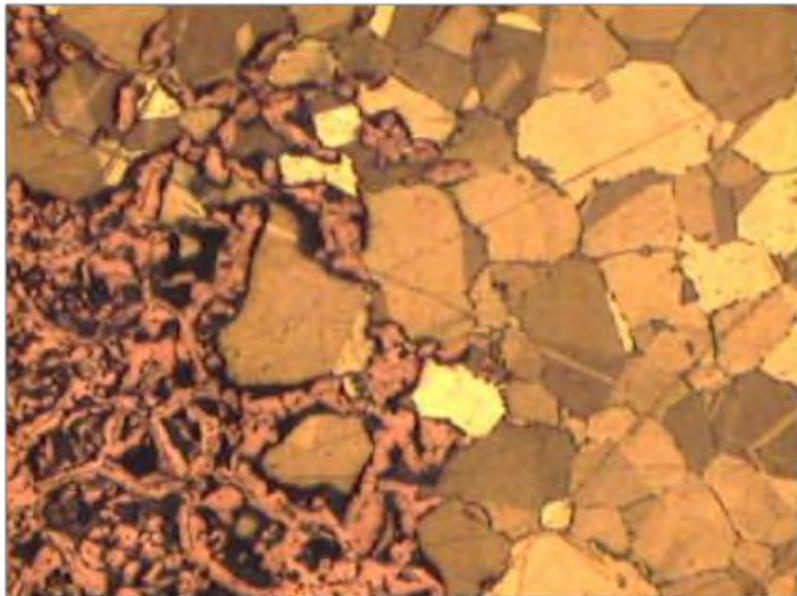


Figura 2. Corrosión selectiva en un latón [16]

Este mecanismo involucra las tres etapas siguientes:

- 1) Disolución del latón.



2) Permanencia de los iones cinc en la disolución.

3) Electrodeposición del cobre en solución sobre el latón.

Puesto que el cobre que permanece no tiene la textura del latón, la firmeza de la aleación y su resistencia es considerablemente menor.

Este proceso puede minimizarse o prevenirse fabricando latones con menor contenido de cinc, es decir latones con 85% de Cu y 15% de Zn, o cambiando a aleaciones cuproníquel, de 70-90% de Cu y de 10-30% de Ni. Otras posibilidades son modificar el ambiente corrosivo o usar una protección catódica. [16]

3.2 Diagrama de Pourbaix

Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas en equilibrio (usualmente agua a 25 °C). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos del sistema en estudio y define el dominio de estabilidad para el electrólito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros. Este diagrama se puede construir a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos. [10]

✓ Características de los diagramas de Pourbaix.

En los diagramas de Pourbaix existen tres tipos generales de líneas los cuales nos representan ciertos comportamientos. Líneas horizontales indican reacciones con dependencia solamente del potencial, las líneas verticales indican reacciones con dependencia solamente del pH y las líneas oblicuas. Indican reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH. [9][10]

También puedes observar que estos tres tipos de líneas aparecen representadas en el diagrama con dos tipos de trazado: continuo y discontinuo fino. Si aparecen con trazado continuo indican un equilibrio bien entre dos especies sólidas o bien entre una especie



sólida y una especie soluble con distintos valores de actividad. Si aparecen con trazado discontinuo fino indican un equilibrio entre dos especies solubles. [10][11]

✓ Usos del diagrama de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix son particularmente útiles en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos, ya que permiten predecir las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un medio agresivo determinado. Si el metal en su forma elemental es la fase termodinámicamente estable, esto indicará condiciones de inmunidad. La corrosión ocurrirá si un catión soluble del metal es la fase termodinámicamente estable. Si un anión complejo soluble del catión en medio alcalino es la fase termodinámicamente estable, lo que ocurre en el caso de metales anfóteros, como por ejemplo, hierro, aluminio, cinc, etc., esto indicará condiciones de corrosión alcalina. La pasivación ocurrirá si un compuesto sólido del metal es la fase termodinámicamente estable, como por ejemplo, óxido, hidróxido o hidruros. En la figura 3 se muestra el diagrama de Pourbaix del cobre inmerso en agua a 25°C. [1][11]



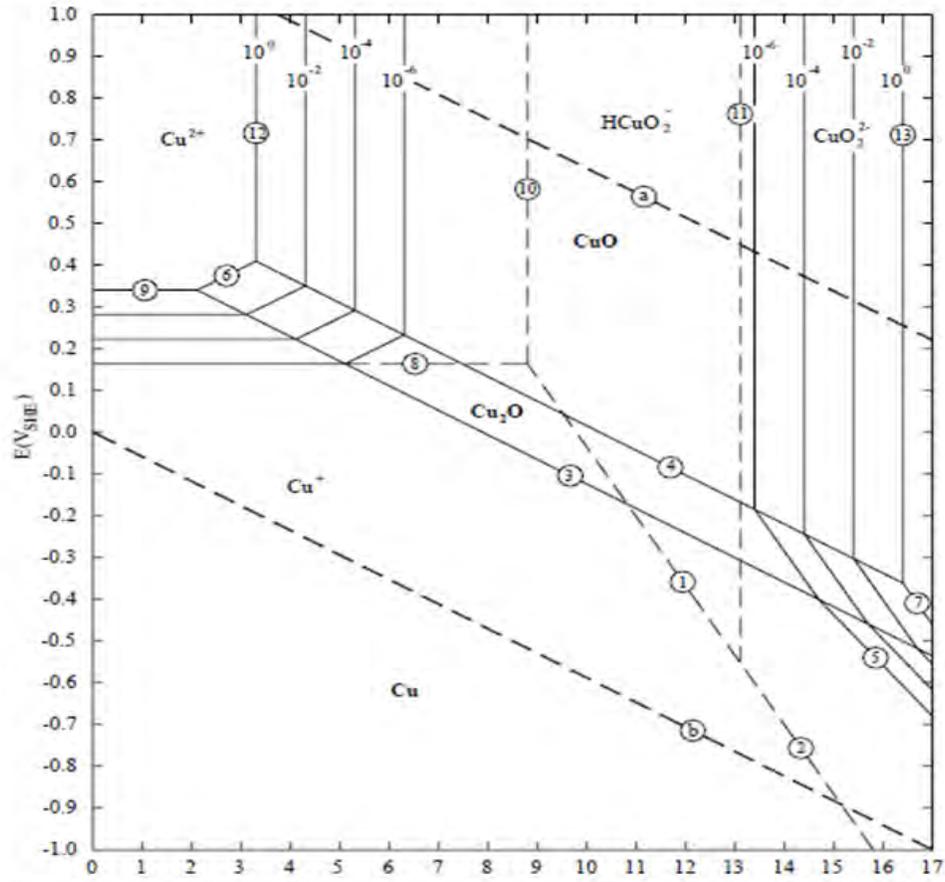


Figura 3. Diagrama de Pourbaix del cobre inmerso en agua a 25°C [10]



Capítulo 4. Desarrollo experimental

En el desarrollo de este capítulo se podrá observar la preparación (el corte del material pasando por el acabado de la superficie) hasta la preparación de las probetas para después se apliquen en ellas las distintas pátinas, se encontrará una a una como se aplicaron las pátinas con los distintos procesos que se ocuparon.

También se encontrará una breve descripción de las pruebas electroquímicas que se realizaran más adelante especificando los parámetros en cada una de las pruebas electroquímicas

4.1 Elaboración y preparación de las probetas

Para la fabricación de las probetas de latón utilizadas en esta investigación se realizaron los siguientes pasos:

1. Corte.
2. Acabado superficial.
3. Desengrasado y secado.
4. Almacenamiento.

1.- Corte

Se fabricaron las probetas partiendo de una solera de latón de 20x50.8x5mm utilizando una sierra cinta (ver figura 4), ubicada en el laboratorio de Ingeniería Mecánica de la UNAM, con ella se realizó un primer corte, procediendo a realizar un segundo corte con un arco con segueta para obtener la probeta final de 20x25.4x5mm (figura 5) con la que se realizaron los experimentos.





Figura 4. Sierra cinta

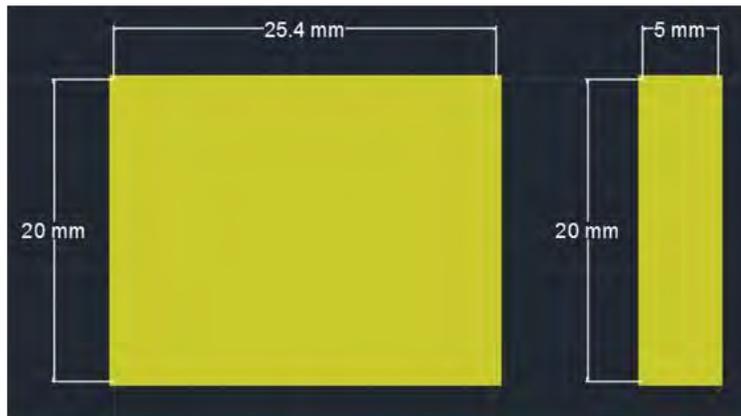


Figura 5. Medida de las probetas

2. Acabado superficial

Este paso se realizó con el fin de proporcionar a la probeta una superficie para mejorar la adherencia de la película pasiva. Para la preparación de la superficie se utilizaron lijas de carburo de silicio desde la malla 220 hasta la 600, eliminando del sustrato metálico óxidos, grasa, y/o partículas alojadas en la superficie metálica.



3. Desengrasado y secado.

Este paso se realizó para eliminar algún residuo que tuviera nuestra probeta, aplicando sobre cada probeta inmediatamente después del paso anterior agua destilada, se consideró que no era necesario aplicar cualquier otra cosa para evitar alguna posible contaminación de la superficie.

Inmediatamente después se procedió al secado de las probetas para retirar el fluido empleado en el desengrasado.

4. Almacenamiento.

En esta etapa las probetas se almacenaron de inmediato después de las etapas anteriores para evitar la contaminación o alguna reacción química con el medio ambiente, que impida o dificulte la aplicación de la película pasiva.

4.2 Desarrollo de las pátinas

4.2.1 Pátina roja

Para la aplicación de las pátinas estudiadas se utilizaron diferentes procesos, los cuales están en función del color de pátina que se quería obtener.

Para la obtención del primer tipo de pátina de color rojo se aplicó mediante calor, para esta pátina se usaron dos procesos:

En el primer proceso se utilizó un cartucho de gas butano-propano (figura 6) para calentar la probeta durante 25 minutos hasta llegar al rojo vivo (figura 7) y cuando esta se enfriara se formara la pátina en la superficie de la probeta.





Figura 6. Gas propano con butano



Figura 7. Probeta al ser calentada con gas propano

En el segundo proceso se utilizó el equipo de soldadura autógena mostrado en la figura 8 con la boquilla para calentar (oxígeno 45%-acetileno 55%) la probeta tarda en tres segundos en calentarse y en este caso se logran llevar la probeta al rojo vivo como se muestra en la figura 9.



Figura 8. Equipo para soldadura autógena



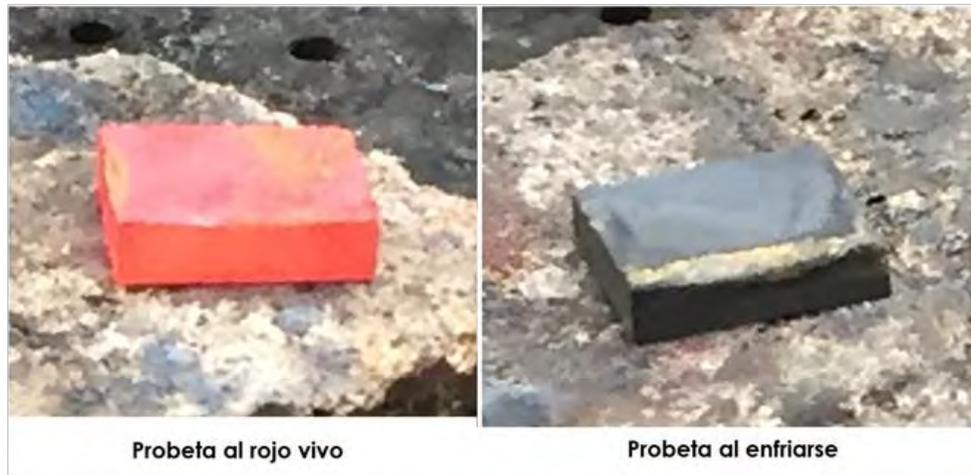


Figura 9. Probeta al ser calentada

4.2.2 Pátina roja espolvoreada

Para el segundo tipo de pátina de color rojo se hizo una modificación agregando alrededor de 0.5 gramos de bórax para obtener un aspecto espolvoreado (figura 10) en la superficie de la probeta esparciendo y aplicando calor inmediatamente después hasta que este se fundiera mediante el equipo de soldadura mencionado anteriormente y dejando secar al aire.



Figura 10. Cantidad de bórax añadida



4.2.3 Pátina verde

Para obtener el color verde de la pátina se hizo por inmersión en agua con sales, en una solución hirviendo (Ver figura 11): La solución estaba formada por

- 3.76 gramos de Sulfato de cobre
- 1.22 gramos de Cloruro de amonio

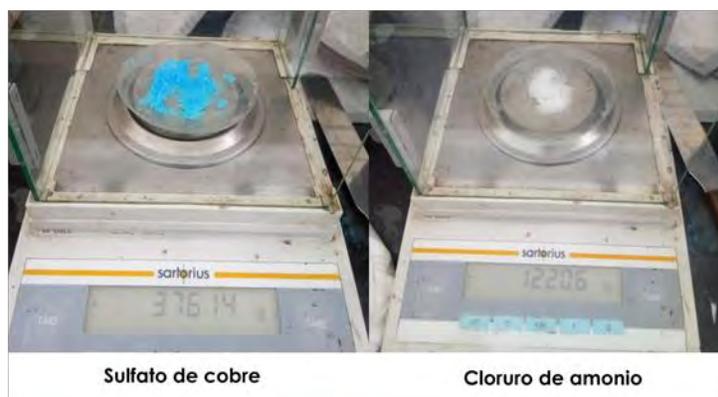


Figura 11. Reactivos para la solución

Esta mezcla se diluyó en medio litro de agua corriente, se calentó a una temperatura de 80°C y se sumergieron las probetas en la solución por 85 minutos (figura 12); controlando la temperatura en un rango de 75-80°C rango de temperatura que se consideró óptimo para que el recubrimiento fuera homogéneo.



Figura 12. Solución para generar pátina verde



4.3 Caracterización del recubrimiento

4.3.1 Microscopía

Para realizar el análisis químico del latón utilizando, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6010LA (ver figura 13). Una probeta de latón sin recubrir se pulió con lijas de carburo de silicio desde la malla 220 hasta la malla 2000 finalizando con un pulido con paño y alúmina con la finalidad de obtener un acabado espejo de la superficie

Se observaron las siete probetas antes y después de las pruebas electroquímicas en el estereoscopio (figura 14), seis con las distintas pátinas y una sin recubrir.



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido utilizado



Figura 14. Estereoscopio

4.3.2 Pruebas electroquímicas

Para los ensayos electroquímicos se utilizó una celda, un electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl, un contraelectrodo de platino y como electrodo de trabajo a las probetas de



latón (ver figura 16). Como solución de ataque se utilizaron cloruro de sodio (NaCl) al 3.5%Wt, agua de lluvia y agua destilada.

4.3.2.1 Potencial a circuito abierto

Para cada probeta sin pátina evaluada electroquímicamente, se midió el potencial registrado al sumergir las probetas al medio corrosivo, durante un tiempo de 55min, en el caso de las probetas con recubrimiento (pátina) se optó por dejar correr la prueba durante un periodo de 20 min, ya que el potencial se estabilizaba rápidamente.

4.3.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Una vez obtenido el OCP a cada probeta se le realizó la prueba de EIE, aplicando 10mVrms con un barrido de frecuencia de 10mHz hasta 3 MHz, tomando siete puntos por década, donde se obtuvieron los diagramas de Nyquist y de Bode.

4.3.2.3 Resistencia a la polarización lineal

Este ensayo (resistencia a la polarización) se realizó después de las pruebas de EIE aplicando un barrido de potencial de 20mV catódicos a 20mV anódicos con respecto al potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 5mV/min (0.0833mV/s).

4.3.2.4 Corrosión generalizada

Las curvas de polarización solamente se realizaron al material desnudo aplicando un barrido de 300mV catódicos a 800mV anódicos con respecto al potencial de estabilización con un barrido de 60mV/min.



Capítulo 5. Resultados y Análisis

5.1 Aplicación del recubrimiento

Como es bien sabido el cobre y sus aleaciones como el bronce y el latón se degradan lentamente cuando se combinan con elementos del medio ambiente, provocando con el pasar del tiempo que se les forme una capa de sales de cobre en la superficie (pátina) pero al ser un proceso natural tardará mucho tiempo. Históricamente las pátinas se empezaron a generar desde la época del renacimiento por distintos métodos obteniendo distintos colores y convirtiéndose en una técnica de decoración.

Y es esta una de las razones por la cual se optó por generar estas pátinas de manera artificial reduciendo el tiempo que se tarda en generar estas y obteniendo distintos colores. A continuación se muestran los resultados de las pátinas realizadas.

5.1.1 Pátina roja

En la figura 15 se muestra el resultado final de la pátina hecha con gas propano butano (lado derecho), mientras que a la izquierda se muestra la probeta hecha con los gases oxígeno y acetileno. Comparando ambas probetas se puede observar una mayor capa de óxido en una de ellas, la cual se formó porque con el oxígeno y acetileno se alcanza una temperatura mayor y en menos tiempo lo que provoca que al enfriarse se forme dicha capa.



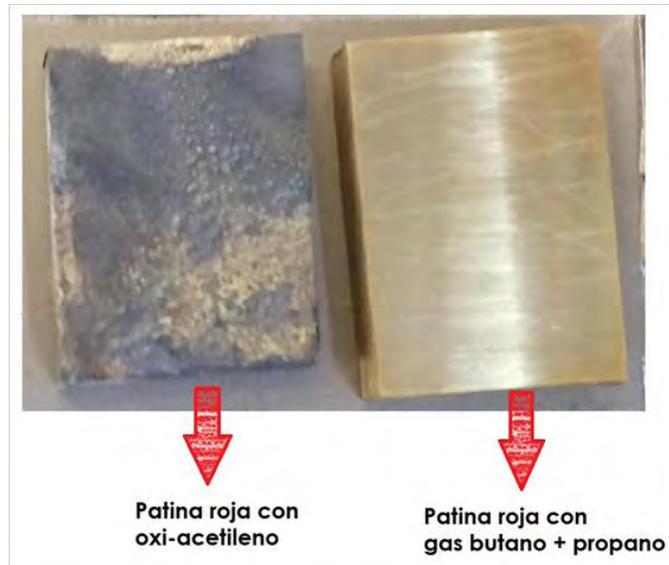


Figura 15. Probetas con pátina roja

5.1.2 Pátina roja espolvoreada

En la figura 16 se muestra las probetas hechas con oxi-acetileno y una capa de bórax lo que provoca que en la superficie se observe una tonalidad rojiza y el espolvoreado del bórax, además de zonas donde el bórax no se fundió adecuadamente.

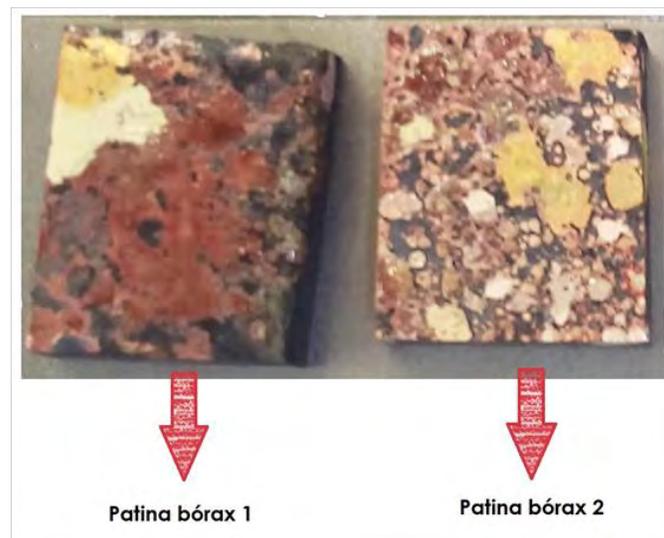


Figura 16. Probetas con pátina roja espolvoreada



5.1.3 Pátina verde

En la figura 17 se observa la pátina que se obtuvo al mantener inmersas las probetas obteniendo espolvoreado verde sobre una capa roja.

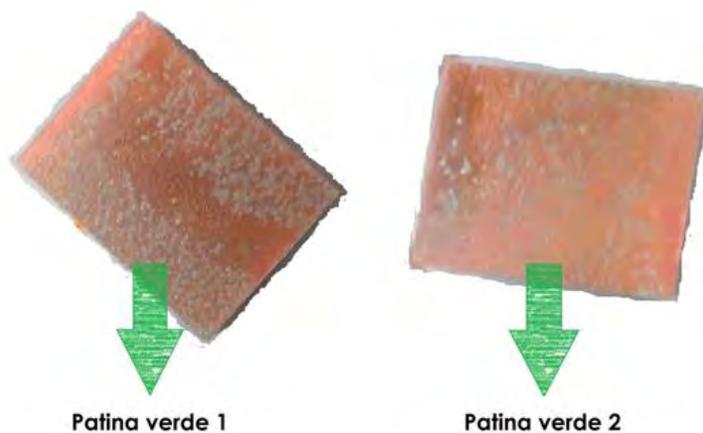


Figura 17. Probetas con pátina verde

5.2 Caracterización metalográfica

El latón utilizado fue caracterizado mediante el MEB obteniendo la microestructura que se muestra en la figura 18 a muestra el análisis puntual de la tabla 9 y la figura 18 b muestra el análisis de la tabla 10

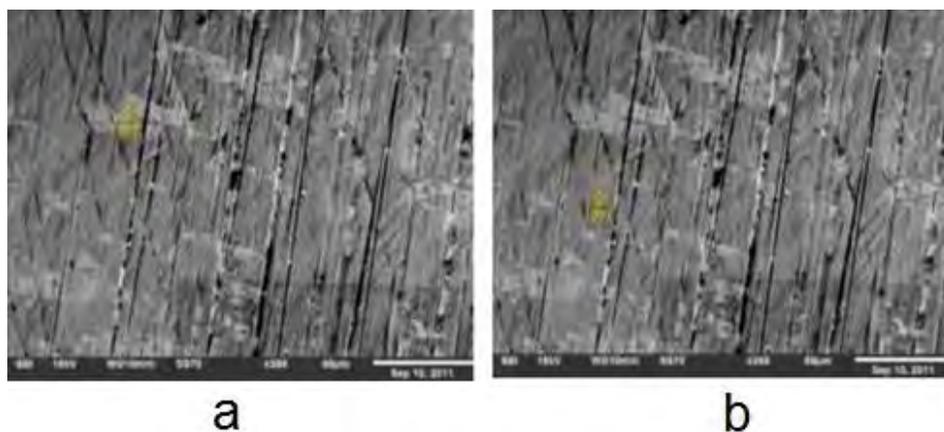


Figura 18. Microestructura del latón utilizado para los ensayos electroquímicos



La microestructura de latón vista a 350X presenta dos fases, las cuales se les realizó un análisis químico puntual mediante la microsonda del MEB, que se puede ver en los difractogramas de la figuras 19 y 21, así como los resultados en las tablas 8 y 9.

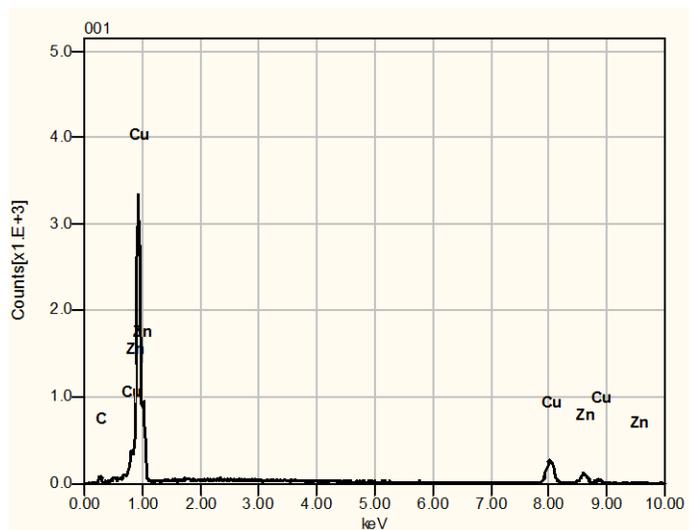


Figura 19. Espectro de microanálisis del latón utilizado

Tabla 9. Composición química del latón utilizado en los ensayos

Formula Química	%Masa	%mol	Sigma	K ratio	Line
C	6.88	28.29	0.18	0.0004157	K
Cu	62.93	48.91	2.23	0.1002890	K
Zn	30.19	22.80	2.90	0.0480196	K
Total	100	100			



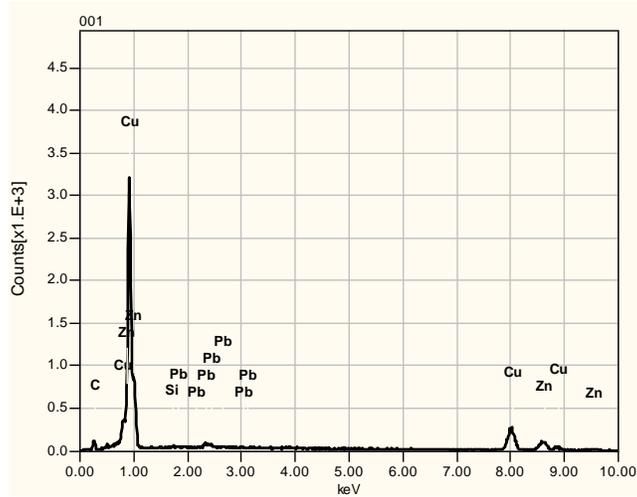


Figura 20. Espectro de microanálisis del latón utilizado

Tabla 10. Composición química del latón utilizado en los ensayos

Formula Química	%Masa	%mol	Sigma	K ratio	Line
C	9.25	35.7	0.16	0.0006004	K
Cu	58.50	42.67	2.08	0.0983669	K
Si	0.27	0.45	0.18	0.0002778	K
Pb	3.10	0.69	0.73	0.0032114	M
Zn	28.88	20.48	2.7	0.04841873	K
Total	100	100			

Del análisis químico realizado por la microsonda se establece que es un latón del tipo CuZn36Pb3 correspondiente a la aleación CW603N, que es equivalente a la C36000 ASTM, la cual mecánicamente presenta 400N/mm^2 de resistencia a la tracción y de 180N/mm^2 de límite elástico con una dureza de 115HB.

Con el estereoscopio se observaron las probetas pátinadas antes de ser sometidas a las distintas pruebas y después de haber sido expuestas a los distintos medios de ataque.

En la imagen de la izquierda de la figura 21 a se observa al latón desnudo antes de ser expuesto a los medios corrosivos, el cual presenta dos fases, la matriz de cobre y las



incrustaciones de zinc, además de algunas rayas provocadas por el acabado que se le dio a la probeta, la cual se lijo hasta la malla 600, mientras que la figura 21 b es el latón expuesto los distintos medios de ataque se observa un ataque localizado, estos se encuentran indicados en los círculos de la imagen.



Figura 21. Imagen tomada con el estereoscopio de la probeta de latón desnudo antes y después de ser expuesta a medios corrosivos,

En la figura 22 a se observa la superficie del latón patinado con gas propano-butano antes de ser expuesta a los distintos medios de ataque y la figura 23 b es la probeta después de ser expuesta. En la figura 22 a se pueden observar dos fases, el Cu y las incrustaciones de Zn, pero en este caso se observa un cambio en la coloración debido a la formación de óxido que se generó al calentar la probeta y dejarla enfriar a temperatura ambiente, mientras que en la figura 22 b se puede observar un cambio en la coloración de la probeta, ya que se sometió a la exposición de distintos medios, y a diferencia de la probeta de latón desnudo no es tan claro la presencia de algún tipo de corrosión.



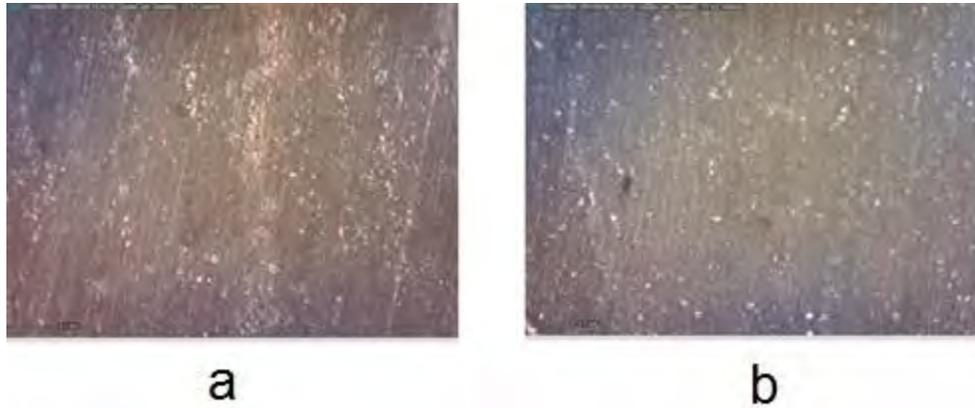


Figura 22. Imagen tomada con el estereoscopio de la probeta pátinada con gas propano-butano

En la figura 23 se observa la probeta de latón con una pátina realizada con gas oxiacetileno, la figura 23 a es la probeta antes de ser expuesta y la figura 23 b es la probeta después de ser expuesta a los distintos medios corrosivos. En la figura 23 a se pueden observar la matriz de Cu, las incrustaciones de Zn y la oxidación provocada por la flama del equipo de soldadura de oxiacetileno que se muestra en la zona azul. En la figura 23 b se puede observar nuevamente un cambio en la coloración de la superficie y lo que pueden ser zonas de corrosión localizada marcadas en los círculos azules.



Figura 23. Imagen tomada con el estereoscopio de la probeta pátinada con gas oxiaetileno

En la figura 24 se observa el latón con una pátina verde antes y después de ser expuesta a distintos medios corrosivos. En el área señalada se presenta un tono verdoso causa de los reactivos utilizados en la preparación de la solución en la que estuvo inmersa la probeta. En



La figura 24 se muestra la pátina verde antes (figura 24 a) y después (figura 24 b) de ser evaluada en los medios corrosivos. Se observan óxidos distribuidos homogéneamente, éstos son de un tono verdoso causado por los reactivos utilizados en la solución en la que estuvo inmersa esta probeta. Al ser expuesta a los medios corrosivos la superficie patinada porosa es recubierta por más óxidos de cobre, además que se observa picaduras como se señala en la figura 24 b.



Figura 24. Imagen tomada con el estereoscopio de la probeta pátina verde.

En la figura 25 podemos observar la probeta de latón con una pátina verde 2, la figura 25 a es la probeta antes de ser expuesta y la figura 25 b es la probeta después de ser expuesta a los distintos medios de ataque. En la figura 25a se pueden observar tres fases la primera la matriz de Cu, la segunda fase las incrustaciones de Zn que son los puntos que se ven en un tono marrón y una tercera fase la cual es de un tono verdoso que es causa de los reactivos utilizados en la solución en la que estuvo inmersa esta probeta, además de una impureza de nuestro material que se muestra en un círculo. En la figura 25 b se pueden observar tres fases la primera la matriz de Cu, la segunda fase las incrustaciones de Zn y una tercera fase la cual es de un tono verdoso que es causa de los reactivos utilizados en la solución en la que estuvo inmersa esta probeta, además que se observa corrosión puntual (picaduras) como se señala en la imagen.



En la figura 26 se observa la pátina realizada con bórax, antes (figura 26 a) y después de haberla sometida a distintos medios corrosivos (figura 26 b). La pátina es de un tono rosado, constituida la mayor parte es el bórax, se presenta cristales blancos de bórax, (figura 26 a) Al ser expuesta a los medios corrosivos los cúmulos cristales blancos se disocian quedando la pátina rosada compacta (figura 26 b).



Figura 25. Imagen tomada con el estereoscopio de la probeta pátina verde 2

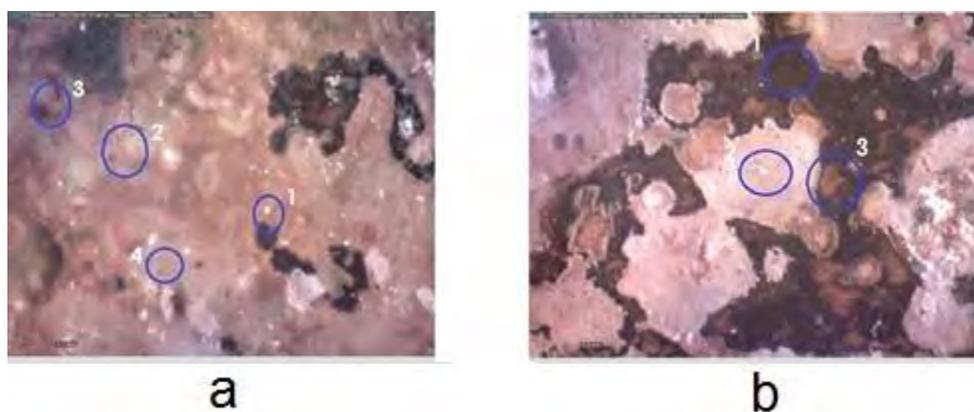


Figura 26. Imagen tomada con el estereoscopio de la probeta pátina bórax 1.

En la figura 27 se observa nuevamente la pátina realizada con bórax (figura 27 a), a diferencia de la pátina anterior en ella se presenta corrosión localizada (círculos negros) y tonos verdosos de otra pátina formada (figura 27 b).



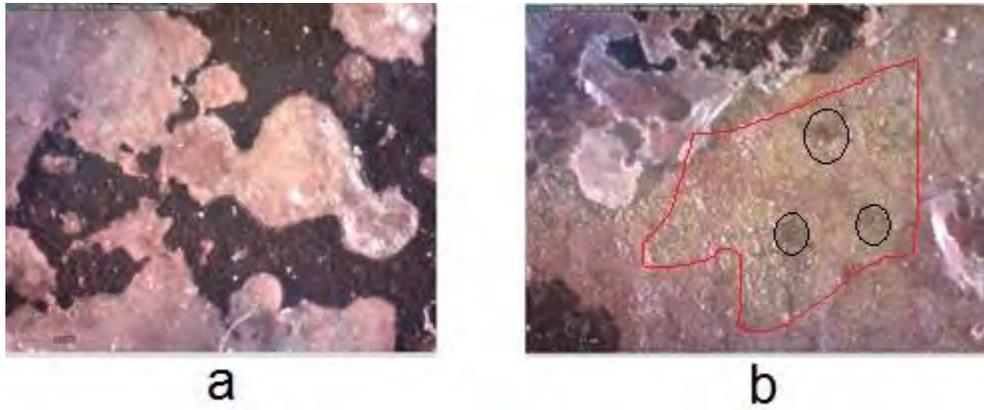


Figura 27. Imagen tomada con el estereoscopio de la probeta pátina bórax 2

5.3. Pruebas electroquímicas

Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando tres medios corrosivos: Cloruro de sodio al 3.5% en peso, agua de lluvia y agua destilada. En la tabla 11 se muestra el pH registrado para cada medio.

Tabla 11. Valor del pH de los medios de exposición

Solución	pH
H ₂ O+3.5% NaCl wt	8
Agua de lluvia ácida	5
Agua destilada	7

Es importante mencionar que la solución de cloruro de sodio simula un ambiente marino, el agua de lluvia ácida una atmosfera de una ciudad y el agua destilada se tomó como referencia y comparar las otras dos condiciones.



5.3.1 Caracterización electroquímica del metal desnudo

El potencial de estabilización del latón desnudo se muestra en la figura 28. En NaCl al 3.5% en peso se estabiliza rápidamente, mientras que el agua de lluvia tarda más tiempo en estabilizarse que en el agua destilada, aunque estas dos llegan a un similar potencial.

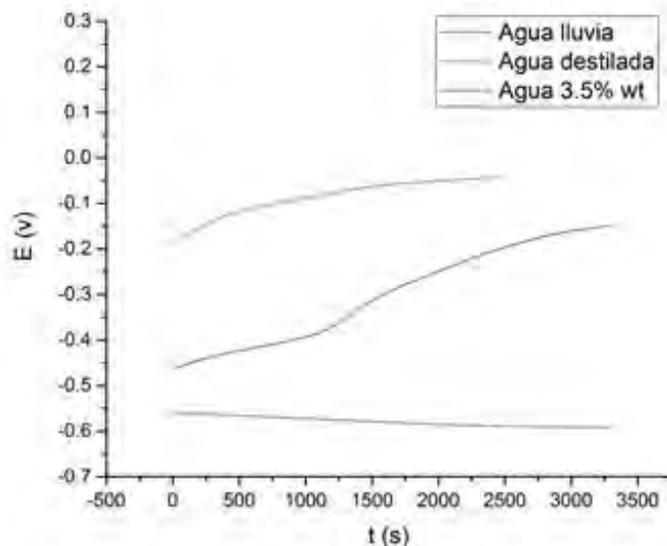


Figura 28. Gráfica corrosión vs tiempo para el latón desnudo

El potencial de estabilización para los casos de estudio establece que el agua de lluvia y el agua destilada generan productos de reacción similares, no así para el cloruro de sodio el cual presenta un potencial más negativo, indicando la formación de óxido diferente a las otras dos soluciones. Aun así se puede deducir por el comportamiento generado los productos generados son homogéneos en todo el sustrato metálico expuesto a los medios corrosivos.

En la figura 29 se muestra el diagrama de Nyquist del latón sin recubrir en los tres medios corrosivos donde en cloruro de sodio solamente se observa un semicírculo que indica que el metal se está corriendo, en agua de lluvia se observa dos semicírculos el primero es el metal desnudo y el segundo semicírculo es la formación de una película pasiva, en el caso del agua destilada se observa tres semicírculos indicativo de latón tiene una cinética de reacción con el agua, generando dos productos de corrosión, que se generan sobre el



sustrato metálico. La formación de los óxidos en agua destilada y agua de lluvia es debida a oxígeno presente en los medios y algunos iones contenidos en el agua de lluvia como cloruros y sulfatos. En el caso del agua con NaCl solamente los iones Cl^- son los que actúan directamente sobre la superficie metálica. Es importante conocer cómo actúan los medios corrosivos sobre el latón ya que con ello permite establecer el efecto de las pátinas desarrolladas en los sistemas de estudio.

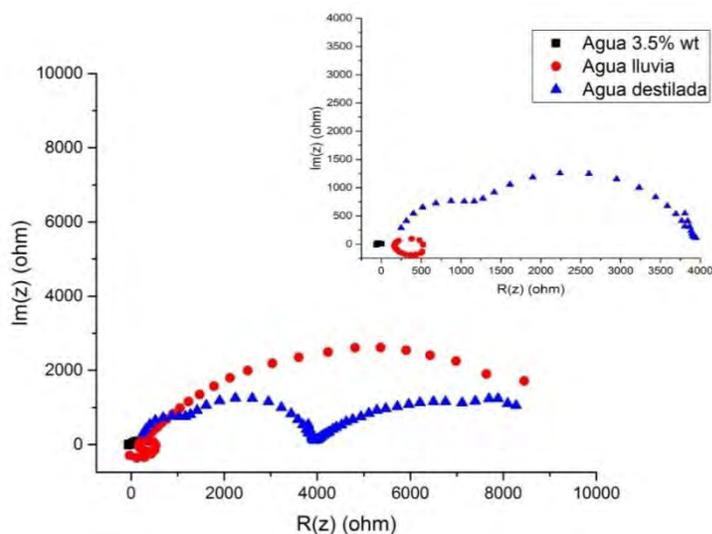


Figura 29. Diagrama de Nyquist para el latón desnudo

La curva de polarización de la superficie del latón desnudo, se muestran en la figura 30 para la NaCl al 3.5%, figura 31 para el agua destilada y figura 32 para el agua de lluvia.



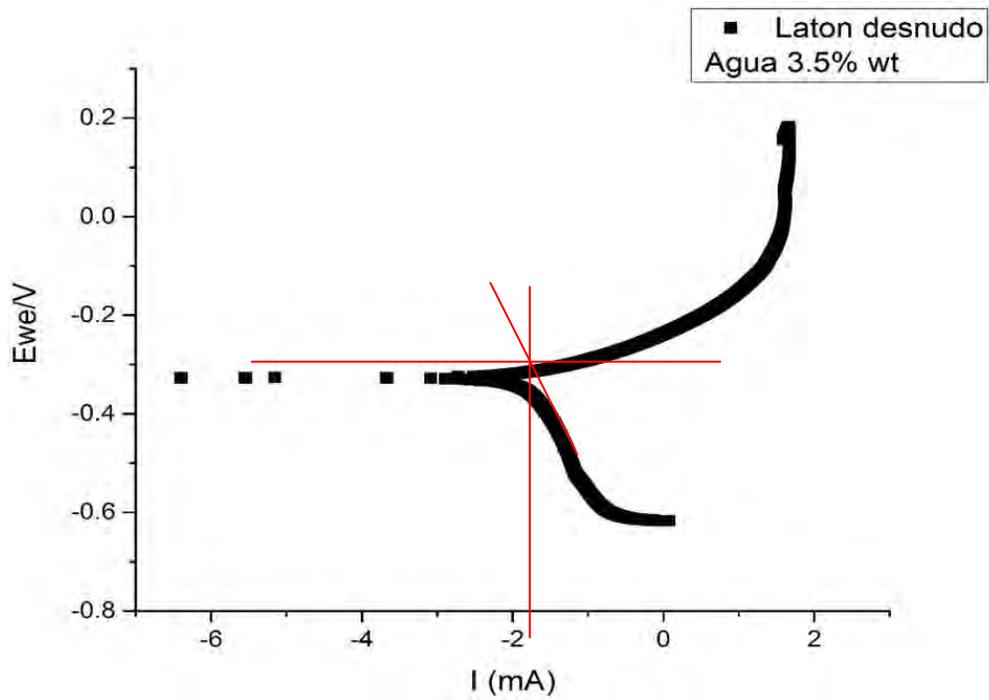


Figura 30. Curva de polarización del latón desnudo inmerso en NaCl al 3.5%

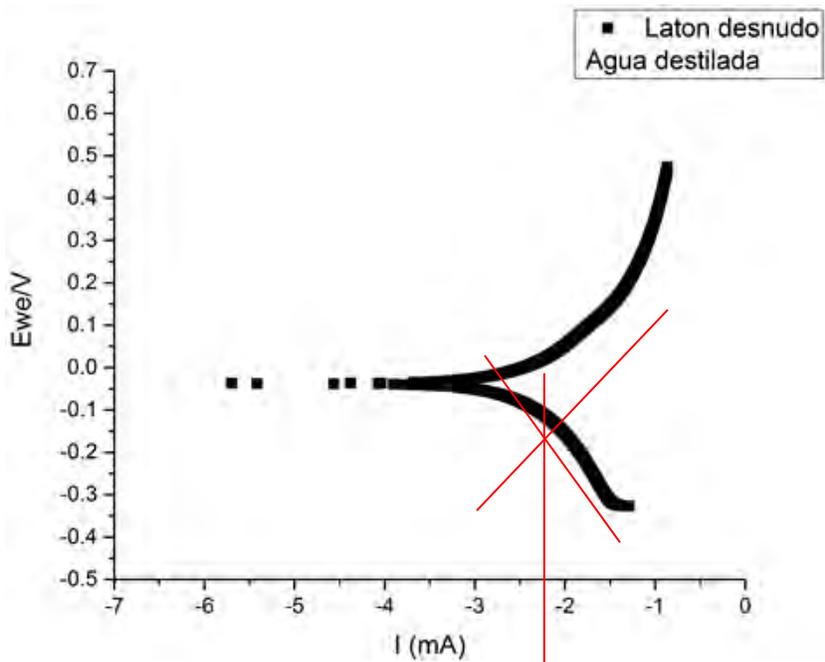


Figura 31. Curva de polarización del latón sin recubrir inmerso en Agua destilada



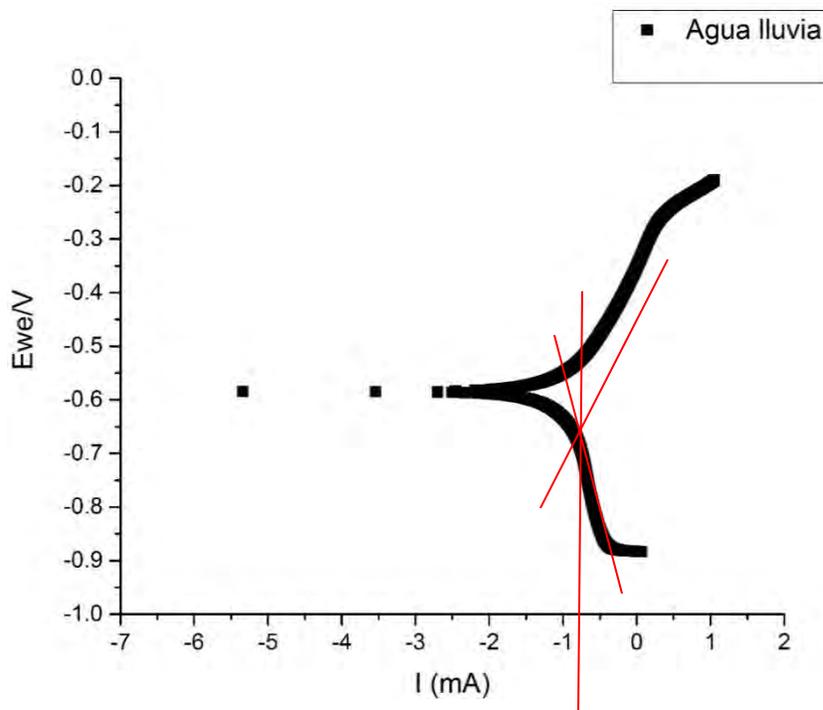
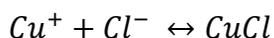


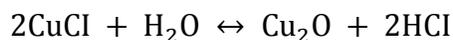
Figura 32. Curva de polarización del latón sin recubrir inmerso en agua de lluvia

La curva de polarización del latón desnudo inmerso en NaCl al 3.5% presenta un potencial de corrosión de -0.33mV , mientras que para el agua destilada es de 0.06mV y -0.6mV para el agua de lluvia, esto indica que existe un potencial distinto en presencia de cloruros que puede interactuar de distinta manera que las otras dos soluciones, permitiendo la formación de especies sobre el sustrato metálico. En agua destilada y de lluvia el mecanismo activacional es el que contrala la reacción sobre la superficie del latón, eso quiere decir que se genera una reacción de oxidación en la zona anódica, generando sobre el sustrato la formación de un óxido, mientras que en presencia de cloruros se sigue el siguiente mecanismo de picaduras, donde los iones Cu^+ y Cl^- reaccionan en sitios determinados siguiendo las siguientes reacciones

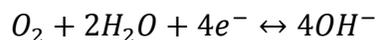


En dichos sitios o puntos de nucleación de la picadura, el CuCl sufre una hidrólisis formando Cu_2O , el cual precipita en la superficie del metal como lo expresa la siguiente reacción:





Mientras que la reacción catódica que soporta la disolución anódica es la reducción de oxígeno.



La corrosión por picaduras del latón en medios acuosos se debe a la presencia de aniones agresivos, como son los cloruros, y se explica su mecanismo como la competencia en la formación de óxidos formadores de capas protectoras en sitios localizados y la formación de capas salinas de los iones agresivos. Es importante mencionar que también se realizaron las pruebas de resistencia a la polarización lineal y los datos están registrados en las siguientes tablas de resultados, juntos con los obtenidos por los de Espectroscopia de impedancia electroquímica (resistencia a la transferencia de carga) y curvas de polarización (densidad de corrosión). Cabe señalar que la I_{corr} , fueron obtenidas de las gráficas de las curvas de Polarización, la R_p se obtuvo de la pendiente obtenida de los ensayos y para obtener la V_{corr} de EIE se menciona que la Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) es igual a la Resistencia a la polarización (R_p).

Para obtener directamente la I_{corr} para las pruebas de EIE y R_p se utilizó la siguiente expresión:

$$I_{\text{corr}} = \frac{0.026}{R_p}$$

para obtener la V_{corr} a partir de de la I_{corr} obtenida por EIE, R_p y las obtenidas por la obtenidas por las curvas de polarización, se utilizaron las siguientes conversiones que se muestran a continuación:

$$I_{\text{corr}} \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) \times \left[\frac{1\text{A}}{1000\text{mA}} \right] \left[\frac{1\text{Coulomb}}{1\text{A} \cdot \text{s}} \right] \left[\frac{1\text{eqLatón}}{96500\text{Coulomb}} \right] \left[\frac{1\text{molLatón}}{2\text{eqLatón}} \right] \left[\frac{60,99\text{gLatón}}{1\text{molLatón}} \right] \left[\frac{1\text{cm}^2}{8,6\text{gLatón}} \right] \left[\frac{3600\text{s}}{1\text{hr}} \right] \left[\frac{24\text{hr}}{1\text{día}} \right] \left[\frac{365\text{días}}{1\text{año}} \right] \left[\frac{10\text{mm}}{1\text{cm}} \right] = V_{\text{corr}} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right)$$



Las velocidades de corrosión obtenidas de las diferentes técnicas electroquímicas aplicadas al latón desnudo inmerso en los tres medios corrosivos se muestran en la tabla 12. Como es de esperarse el latón expuesto para NaCl al 3.5 %wt es el que presenta una velocidad de corrosión más alta, que cuando está expuesto en los otros dos medios restantes. Sin embargo, el latón presenta una mejor respuesta en agua de lluvia, obteniendo las velocidades de corrosión más bajas. Al comparar las técnicas electroquímicas las curvas de polarización son las que presentan más bajas velocidades de corrosión, aunque si existe una tendencia en agua destilada y en la solución con cloruros, sin embargo, este no se cumple en agua de lluvia. Una de las razones es la acidez que presenta el agua de lluvia que puede provocar la formación de productos de corrosión que hacen que disminuya la velocidad de corrosión.

Tabla 12. Valores de velocidad de corrosión para latón desnudo

	Espectroscopia de impedancia electroquímica			Resistencia a la polarización			Curvas de polarización	
	Rtc	I _{corr} (mA/cm ²)	V _{corr} (mm/año)	Rp	I _{corr} (mA/cm ²)	V _{corr} (mm/año)	I _{corr} (mA/cm ²)	V _{corr} (mm/año)
Agua 3.5%wt	400	6.50E-05	7.532E-06	1.44E+00	1.81E-02	1.81E-02	2.55E-01	2.96E-02
Agua destilada	4000	6.50E-06	7.532E-07	1.80E+01	1.45E-03	1.45E-03	3.80E-01	4.41E-02
Agua lluvia	90000	2.88E-07	3.347E-08	2.52E+01	1.03E-03	1.03E-03	4.36E-03	5.06E-04

Las velocidades de corrosión obtenidas mediante diferentes técnicas electroquímicas del latón desnudo inmerso en distintos medios corrosivos datos obtenidos se muestran en la figura 33.



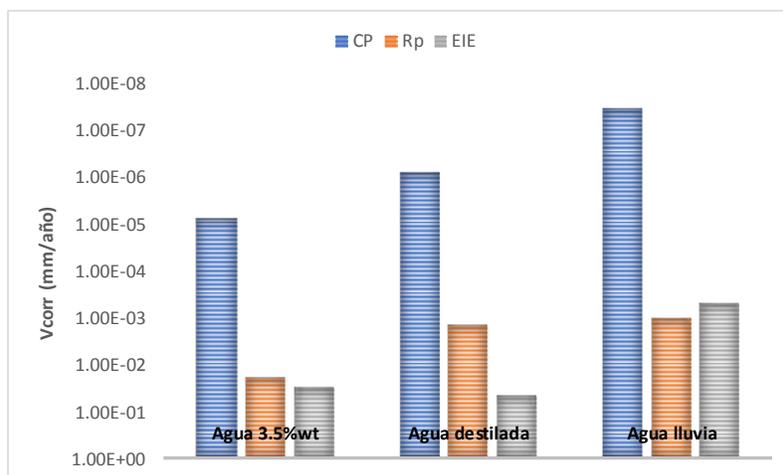


Figura 33. Valores de velocidad de corrosión para latón desnudo inmerso en distintos medios corrosivos.

Las velocidades de corrosión reportadas para el latón inmerso en agua destilada es la que presenta mayor velocidad de corrosión que en agua NaCl al 3.5% y agua de lluvia, sin embargo, es muy pequeña esta velocidad, por lo que este material puede posicionarse como una buena aleación para ser utilizada en estas condiciones de trabajo. Es importante señalar que la técnica de EIE presenta las velocidades de corrosión más bajas hasta dos órdenes de magnitud, presentan el mismo comportamiento, esto es debido a la naturaleza de la técnica.

Al graficar las tres curvas de polarización del latón desnudo inmerso en los tres medios corrosivo (ver figura 34), se puede ver cuál es el efecto de los iones presentes en los medios y su interacción con el latón, ya que en primer lugar cambia el potencial de corrosión, en agua destilada hay una disminución de densidad de corriente debida a que no tiene iones agresivos, y tanto en NaCl al 3.5% y agua de lluvia tienen distinta naturaleza presentan valores similares en la I_{corr} lo que hace que se tenga valores similares en la velocidad de corrosión.



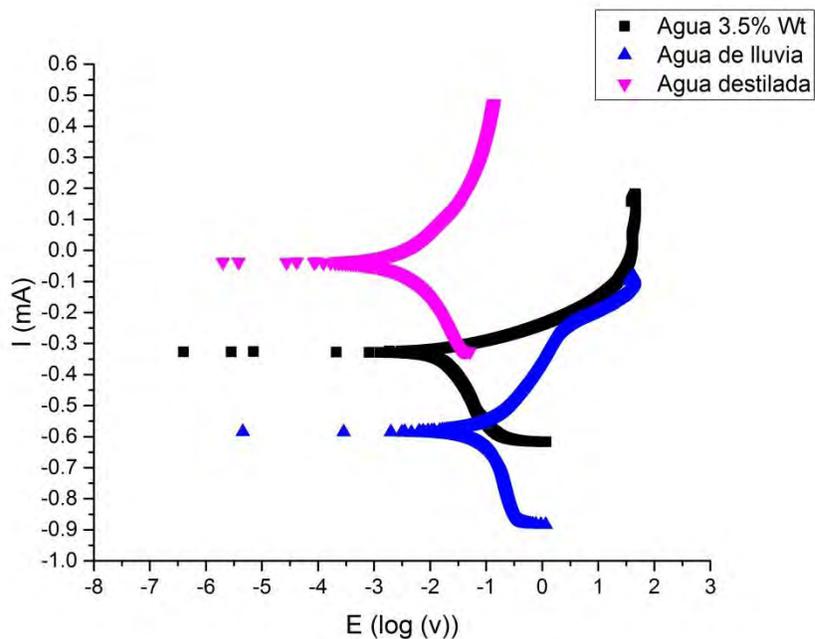


Figura 34. Curvas de Polarización para latón desnudo inmerso en distintos medios corrosivos

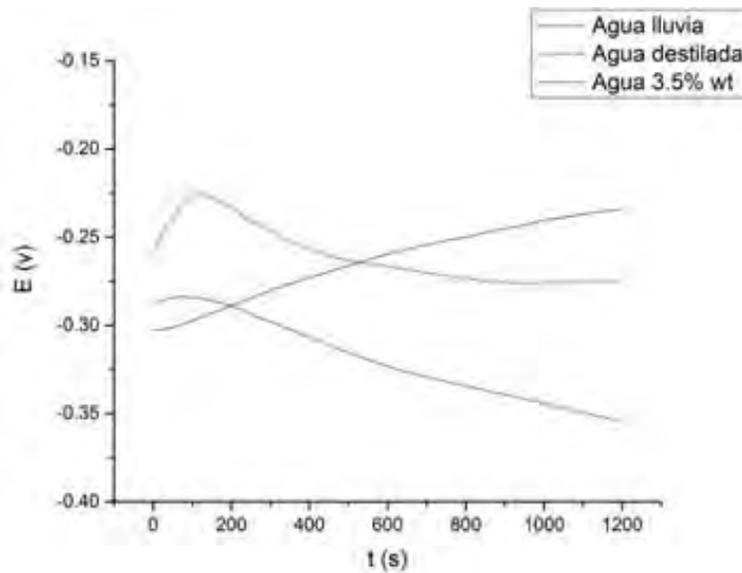
5.3.2 Caracterización electroquímica del metal con diferentes pátinas

La caracterización de las cuatro pátinas artificiales desarrolladas en la superficie del latón fue realizada primeramente por la técnica de potencial a circuito abierto, con el fin de ver la estabilidad de la pátina formada, posteriormente se realizó la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica y la de resistencia a la polarización lineal. Con el fin de determinar la velocidad de corrosión y ver los mecanismos generados el estar presente las pátinas. Es importante señalar que al establecer cómo actúan las pátinas depositadas sobre el sustrato del latón en los diferentes medios corrosivos, se puede determinar a integrar los diferentes métodos de mantenimiento preventivo y correctivo aplicados en estructuras de esta aleación.

Para la pátina roja con gas propano-butano, el potencial a circuito abierto (ver figura 35a) registrado para el agua destilada y el agua de lluvia tiende a estabilizarse,



mientras que para NaCl al 3.5% sigue reaccionando con el sustrato metálicos por lo que el potencial tiene una tendencia más catódica respecto a los otros dos comportamientos. El diagrama de Nyquist para estos sistemas (ver figura 35b) se observan la constitución de las pátinas formadas y su respuesta ante la presencia de los tres medios corrosivos, siendo en NaCl la que presenta una R_{tc} de $10,000\Omega\text{cm}^2$ agua de lluvia de $20,000\Omega\text{cm}^2$ y $300000\Omega.\text{cm}^2$ para el agua destilada por lo que las pátinas presentan una acción protectora sobre la superficie del latón. En todas ellas se observa el metal y la formación y estabilidad de la pátina.



a



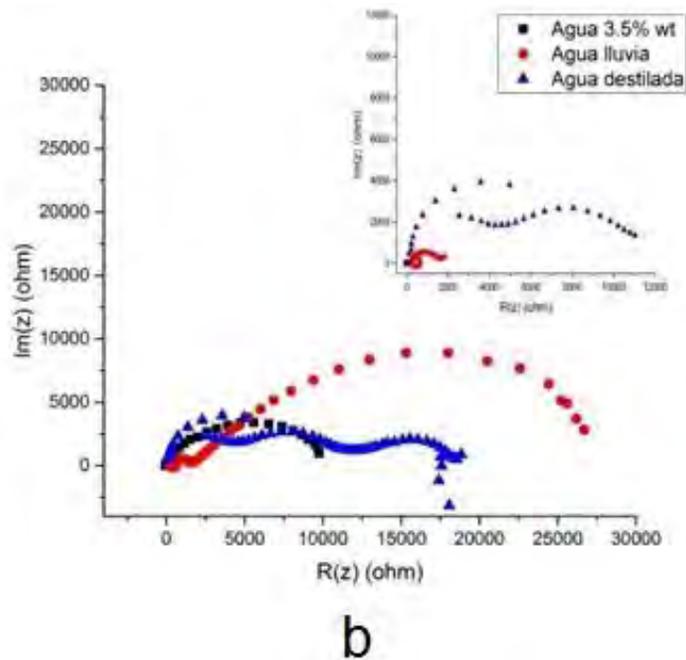
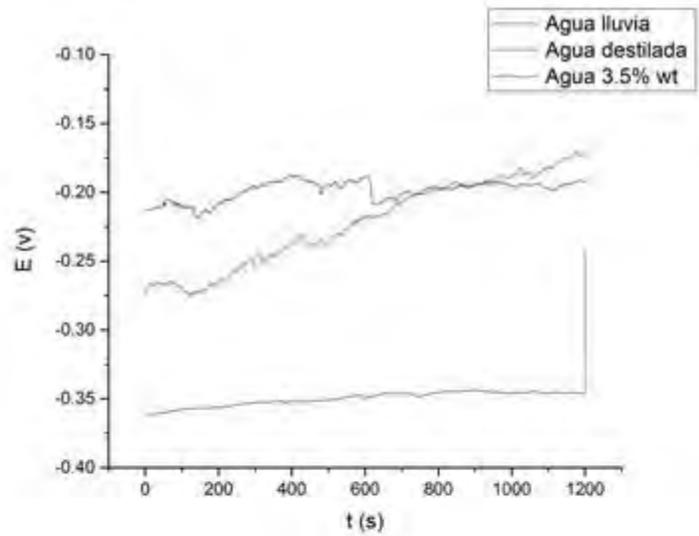


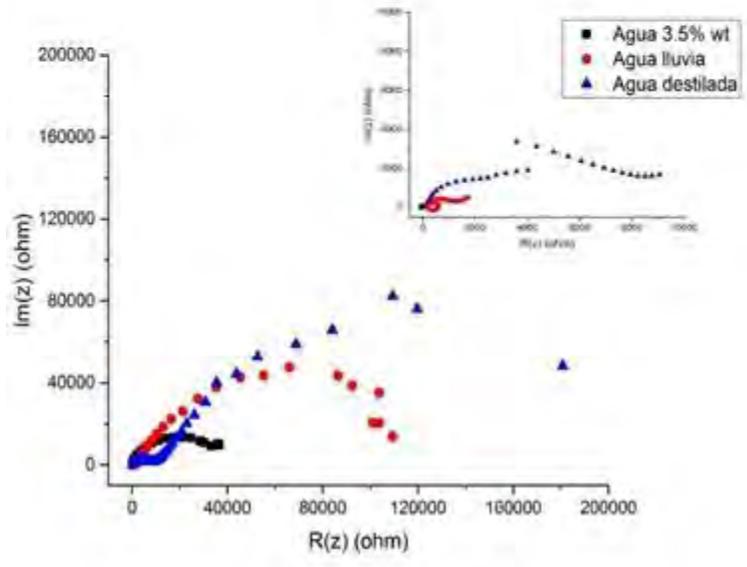
Figura 35. (a) Potencial a circuito abierto y (b) diagrama de Nyquist de la pátina roja con gas propano-butano

En la figura 36a se muestra el comportamiento del potencial a circuito abierto de la pátina roja elaborada con oxiacetileno donde nuevamente en NaCl al 3.5% presenta un potencial más catódico referente a los otros dos medios. En el Diagrama de Nyquist (figura 36b) se observa que la pátina formada es más homogénea y protectora que la desarrollada con gas propano-butano, ya que los valores de R_{tc} son mayores en todos los medios corrosivos expuestos, alcanzando hasta $200,000\Omega\text{cm}^2$ para agua destilada, $120,000\Omega\text{cm}^2$ para el agua de lluvia y $40,000\Omega\text{cm}^2$ para NaCl al 3.5%.





a



b

Figura 36. (a) Potencial a circuito abierto y (b) diagrama de Nyquist para la pátina roja con oxiacetileno

En potencial de estabilización registrado por la pátina hecha con oxiacetileno y bórax obtenido mediante el ensayo del OCP se muestra en la figura 37. La pátina inmersa en agua en agua de lluvia y agua destilada, muestra perturbaciones de potencial, dando indicios de



picaduras, sin embargo, esta son repasivadas, mientras que en presencia de NaCl no se observa este comportamiento, pero no llega a un potencial de estabilización, por lo tanto esta pátina reacciona con los medios corrosivos. El diagramad de Nyquist (figura 37) muestra que esta película formada es menos protectora que las otras dos pátinas mostradas anteriormente.

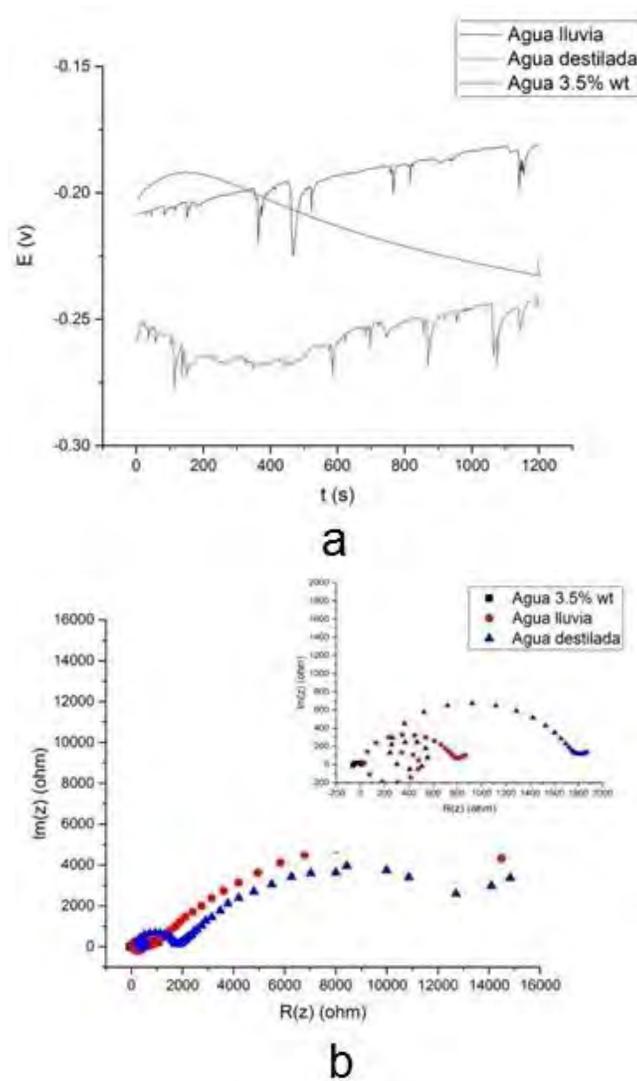


Figura 37. (a) Potencial a circuito abierto y (b) diagrama de Nyquist para la pátina roja con oxiacetileno y bórax



En la figura 38 se muestra el potencial de estabilización registrado por la pátina verde inmersa en distintos medios corrosivos, el OCP se estabilizó inmediatamente por lo que la película es estable, homogénea pero no es compacta, ya que los valores registrados por EIE marcan valores de R_{tc} muy pequeños, y aunque esta crezca la película es poco protectora, por lo que no se recomienda para la aplicación sobre el latón.

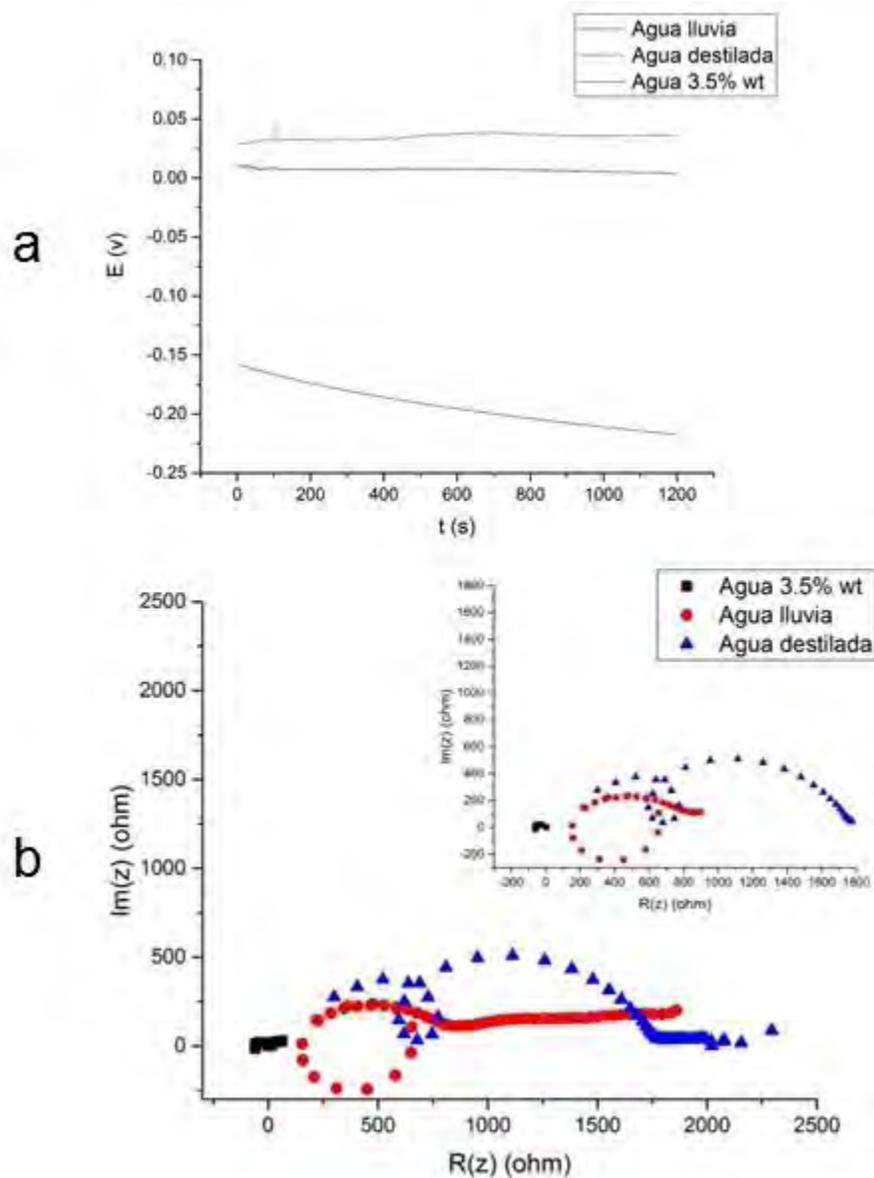


Figura 38. (a) Potencial a circuito abierto y (b) diagrama de Nyquist de la pátina verde



5.3.3 Resistencia a la polarización lineal (R_p)

Los resultados de resistencia a la polarización lineal de los casos de estudio fueron graficados de manera tal que pudiese obtener de las I vs E la I_{corr} . Cabe señalar que la R_p al ser una técnica de bajo campo puede obtenerse la I_{corr} mediante la expresión 1, calculando el valor de R_p mediante calcular la pendiente resultante, puede obtenerse de manera gráfica, también se pueden calcular la pendiente anódica y catódica.

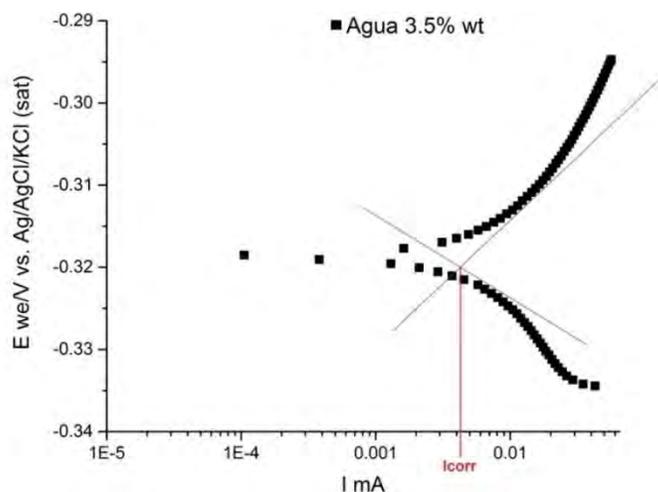


Figura 39. Polarización lineal para el latón sin recubrir

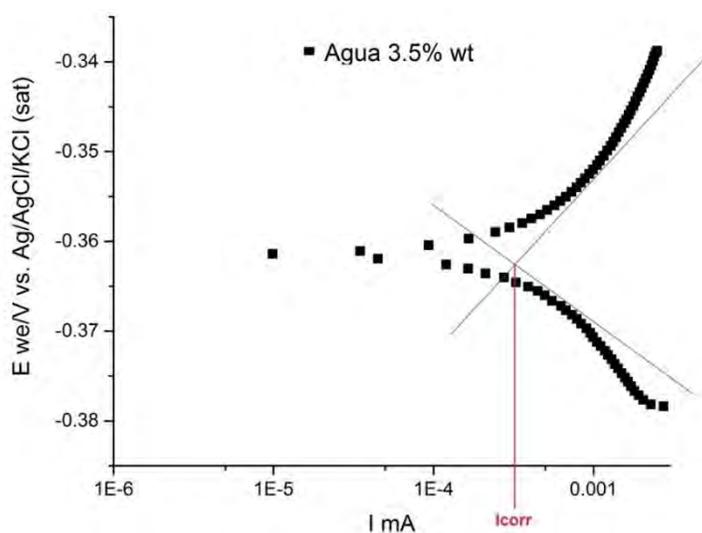


Figura 40. Grafica polarización lineal pátina gas butano-propano



En la figura 39 se muestra la gráfica obtenida para el latón desnudo, mientras que en la figura 40 cuando esta superficie se encuentra depositada una pátina roja producida con gas butano-propano, utilizando como medio corrosivo NaCl al 3.5% en peso.

En la tabla 13 se muestran los valores de V_{corr} del latón sin pátinar y cuando se encuentra con una pátina roja producida con gas butano-propano al estar inmerso en NaCl al 3.5%wt. Es importante mencionar que la V_{corr} se obtuvo partir de la R_p , pendientes de Tafel y el método gráfico de la técnica de resistencia a la polarización.

Tabla 13. Obtención de la V_{corr} a partir de la técnica de R_p

Obtención de la V_{corr} a partir de la técnica de R_p									
	Resistencia a la polarización (R_p)			Pendientes de Tafel				Método Gráfico	
	R_p	I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	ba	bc	I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Latón desnudo	1.44E+00	1.81E-02	1.81E-02	0.0077	-0.003	1.48E-03	1.48E-03	0.0045	5.21E-04
Latón pátinado	6.40E+01	4.06E-04	4.06E-04	0.005	-0.006	2.03E-04	2.03E-04	0.00017	1.97E-05

En la figura 41 se muestra los valores graficados V_{corr} a partir de la técnica de R_p mediante diferentes métodos, en donde se pueden observar que aun cuando hay cambios en los valores hasta en dos órdenes de magnitud, el comportamiento sigue siendo el mismo.

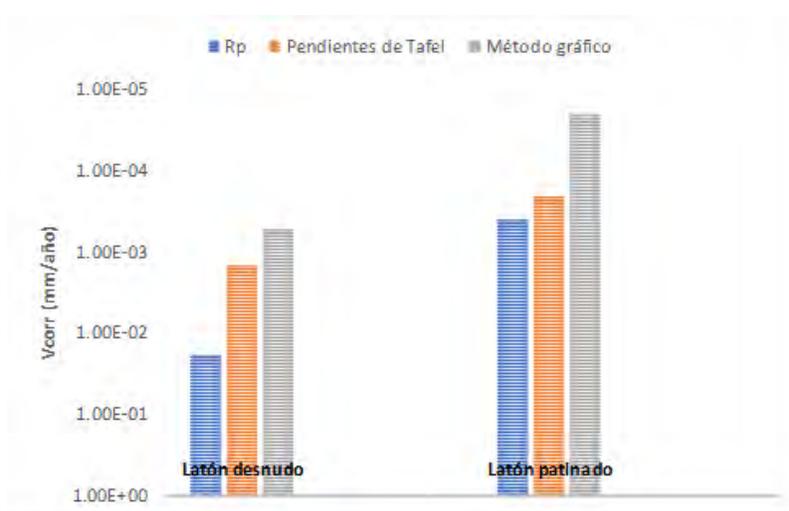


Figura 41. Obtención de la V_{corr} a partir de la técnica de R_p mediante diferentes métodos



Los valores de V_{corr} obtenidos por la técnica de EIE y R_p están reportados en la tabla 14 y graficados en la figura 42, donde se observa con claridad que los valores son cercanos al metal desnudo, lo que implica la formación de una película pasiva heterogénea, permitiendo la interacción con los medios corrosivos. Por lo que esta película no es recomendable para ser utilizada en la protección de estructuras de latón, aunque podría aplicarse siempre y cuando se utilice una película protectora como es una cera microcristalina, que impide el paso de iones agresivos al sustrato metálico. Al comparar los valores estos tienen diferencias de órdenes de magnitud, sin embargo, tienen el mismo patrón o comportamiento.

Tabla 14. Valores de V_{corr} del latón con pátina verde a partir de técnicas electroquímicas

V_{corr} del latón con pátina verde a partir de técnicas electroquímicas						
		Resistencia a la polarización (R_p)		Impedancia electroquímica		
		I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	R_{tc}	I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Pátina verde	NaCl al 3.5% wt	0.016	1.85E-03	140	1.86E-04	2.15E-05
	Agua de lluvia	0.0013	1.51E-04	3300	7.88E-06	9.13E-07
	Agua destilada	0.0022	2.55E-04	1750	1.48E-05	1.72E-06

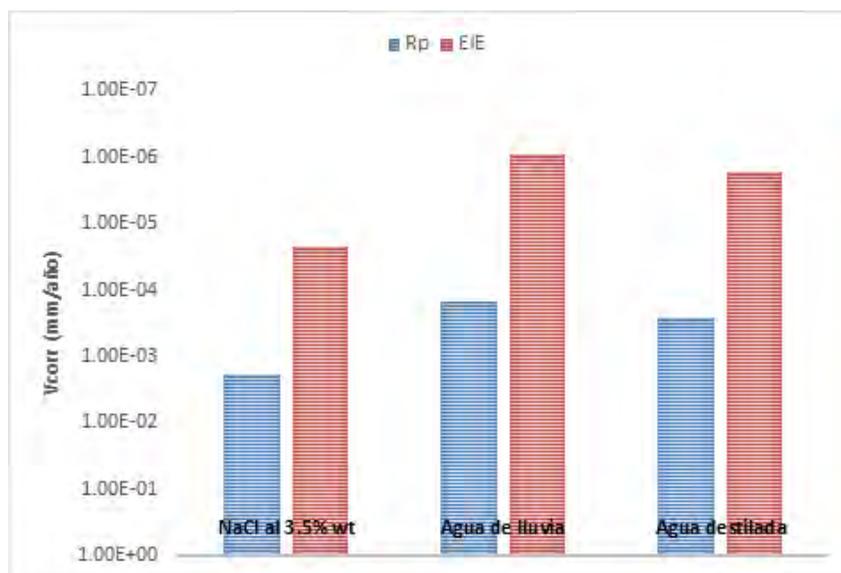


Figura 42. V_{corr} del latón con pátina verde a partir de técnicas electroquímicas



En la tabla 15 se reportan la V_{corr} obtenidos por la técnica de EIE y R_p para la pátina roja con gas butano/propano y en la figura 43 éstos son graficados. Los valores generados muestran una disminución considerable respecto al latón desnudo. Este comportamiento es el resultado de la formación de una película pasiva homogénea, la cual impide la interacción del medio corrosivo con el sustrato metálico. Por lo tanto esta película podría recomendarse para ser utilizada en la protección de estructuras de latón, sin la necesidad de usar un recubrimiento, por lo que puede ser opcional, aunque si se desea que el color de la pátina se conserve, podría recomendarse el uso de distintos productos, en lo que destaca son las ceras microcristalinas.

Tabla 15. Valores de V_{corr} del latón con pátina roja desarrollada con gas butano-propano a partir de técnicas electroquímicas

V_{corr} del latón con pátina roja gas butano-propano a partir de técnicas electroquímicas						
		Resistencia a la polarización (R_p)		Impedancia electroquímica		
		I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	R_{tc}	I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Pátina roja con gas butano/propano	NaCl al 3.5% wt	0.00017	1.97E-05	10000	2.60E-06	3.01E-07
	Agua de lluvia	0.00011	1.27E-05	28000	9.29E-07	1.08E-07
	Agua destilada	0.00012	1.39E-05	13000	2.00E-06	2.32E-07

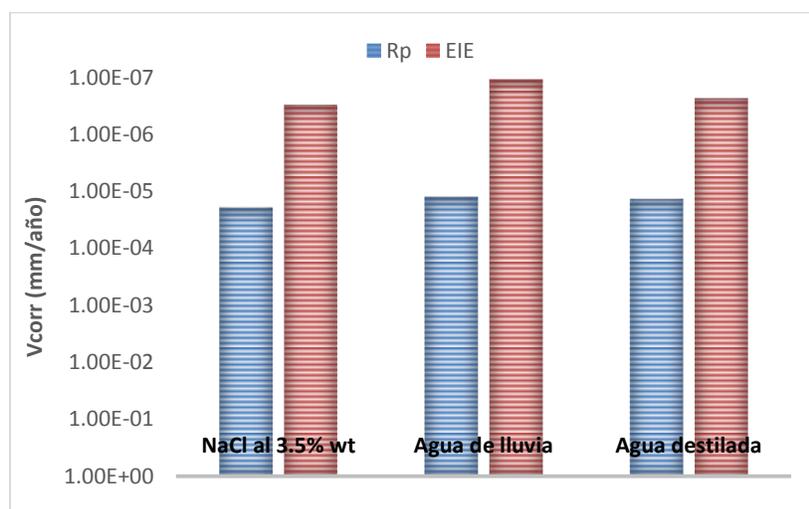


Figura 43. V_{corr} del latón con pátina roja desarrollada con gas butano-propano a partir de técnicas electroquímicas



La pátina roja desarrollada oxi-acetileno presenta velocidades de corrosión hasta de cuatro órdenes de magnitud (ver la tabla 16) como los que se reportan en la pátina verde, esto implica que de todas las pátinas desarrolladas en este trabajo de investigación, esta pátina es la que es la menos permeable y protectora, por lo que al formarse esta pátina obstruye la interacción del medio, resultado de su compactación. En la figura 44 se muestra las V_{corr} obtenidas para este sistema, los cuales presentan diferencias de órdenes de magnitud, a la vez que existe un comportamiento diferente en los datos accedados por EIE y R_p , lo que sugiere que el medio si reacciona con la pátina o no fue cubierta en su totalidad el sustrato metálico.

Tabla 16. Valores de V_{corr} del latón con pátina roja desarrollada oxi-acetileno a partir de técnicas electroquímicas

V_{corr} del latón con pátina roja oxi-acetileno a partir de técnicas electroquímicas						
		Resistencia a la polarización (R_p)		Impedancia electroquímica		
		I_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/año)	R_{tc}	I_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/año)
Pátina roja con oxi- acetileno	NaCl al 3.5% wt	0.00009	1.04E-06	38000	6.84E-07	7.93E-08
	Agua de lluvia	0.000016	1.85E-06	110000	2.36E-07	2.74E-08
	Agua destilada	0.000017	1.04E-05	175000	1.49E-07	1.72E-08

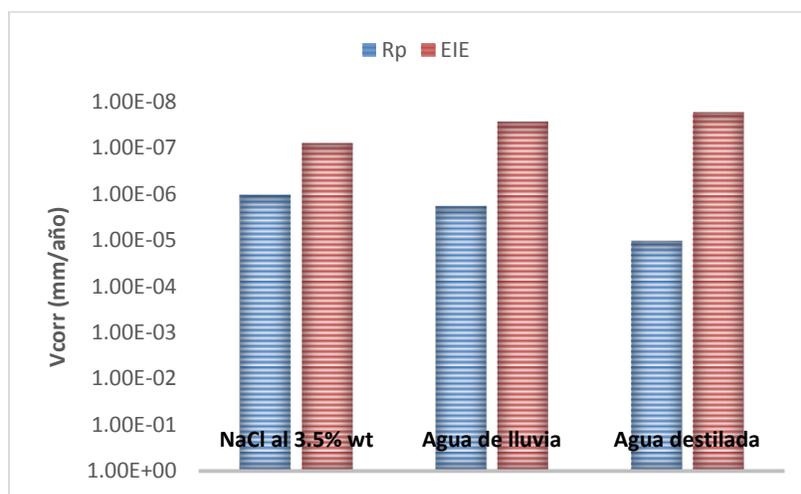


Figura 44. V_{corr} del latón con pátina roja desarrollada oxi-acetileno a partir de técnicas electroquímicas



La pátina de borax desarrollada en la superficie del latón presenta valores de V_{corr} más altos que las pátinas rojas, estableciendo con ello que es menos compacta y que no protege adecuadamente al metal. Es por ello que se recomienda usar algún medio de protección adicional para su uso correcto. Estos valores fueron obtenidos por la técnica de EIE y R_p (ver tabla 17), los cuales están graficados en la figura 45. Es importante mencionar que al igual que la pátina roja obtenida por oxi- acetileno reacciona con los medios, es por ello que los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas no siguen un patrón.

Tabla 17. Valores de V_{corr} del latón con pátina roja desarrollada con bórax a partir de técnicas electroquímicas

V_{corr} del latón con pátina roja bórax a partir de técnicas electroquímicas						
		Resistencia a la polarización (R_p)		Impedancia electroquímica		
		I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	R_{tc}	I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Pátina roja con bórax	NaCl al 3.5% wt	0.0014	1.62E-04	1000	2.60E-05	3.01E-06
	Agua de lluvia	0.00014	1.62E-05	160000	1.63E-07	1.88E-08
	Agua destilada	0.0011	1.27E-04	150000	1.73E-07	2.01E-08

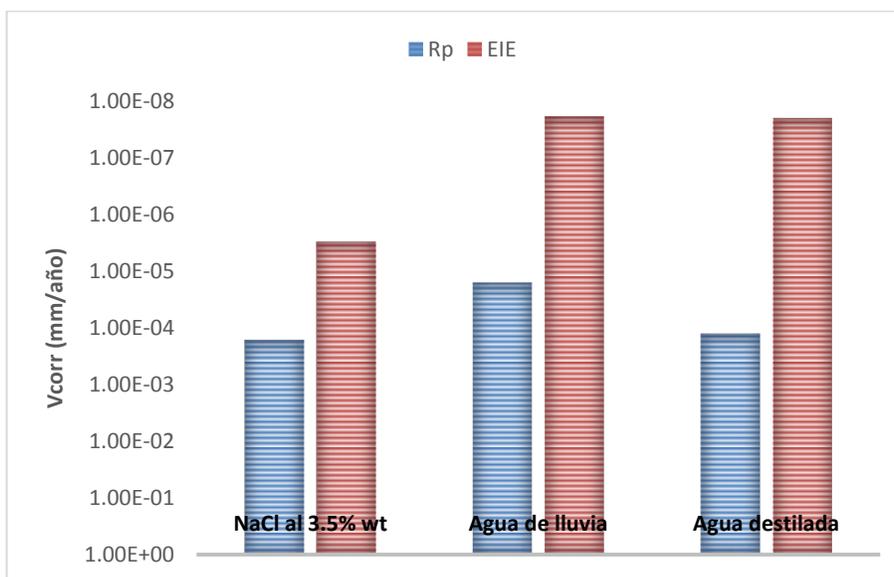


Figura 45. V_{corr} del latón con pátina roja desarrollada con bórax a partir de técnicas electroquímicas.



La caracterización de cuatro pátinas que actúan como recubrimiento sobre el sustrato metálico de la aleación de Cu-Ni, estas eran de color verde, de color rojo obtenidas al espolvorear con bórax y aplicar oxi-acetileno, mientras que las desarrolladas gas butano-propano y con oxi-acetileno también eran rojizas.

En el estereoscopio se observó la morfología de las pátinas logrando diferenciar las características antes y después de ser expuestas al medio corrosivo, observando zonas localizadas de corrosión como en el caso de la pátina verde, o bien, en las probetas obtenidas con bórax se observa una película uniforme aunque se destacan zonas de mayor espesor, ya que el bórax no logró fundirse correctamente sobre el área depositada.

Las pátinas elaboradas con gas propano-butano y oxi-acetileno, presentaron un recubrimiento uniforme, aunque presentan cambios de color atribuidos a la velocidad de enfriamiento del depósito, ya que se utilizó una flama de manera general y local sobre el área para calentar y posteriormente se enfrió al aire libre. Cabe señalar que estas, no muestran un fenómeno corrosivo visual, ni tampoco al ser evaluadas por las técnicas electroquímicas de bajo campo, (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Polarización Lineal) por lo que se consideran como recubrimientos efectivos para el latón. En la tabla 18 se muestran las velocidades de corrosión obtenidas al evaluar las pátinas en distintos medios corrosivos.

Tabla 18. Valores de V_{corr} de las distintas pátinas en los medios corrosivos.

Pátina	Medio corrosivo	Velocidad de corrosión (mm/año)
Roja con oxi-acetileno	NaCl al 3.5% wt	7.93E-08
	Agua de lluvia	2.74E-08
	Agua destilada	1.72E-08
Roja con gas propano-butano	NaCl al 3.5% wt	3.01E-07
	Agua de lluvia	1.08E-07
	Agua destilada	2.32E-07
Roja espolvoreada con bórax	NaCl al 3.5% wt	3.01E-06
	Agua de lluvia	1.88E-08
	Agua destilada	2.01E-08
Verde	NaCl al 3.5% wt	2.15E-05
	Agua de lluvia	9.13E-07
	Agua destilada	1.72E-06



Como se puede observar en la figura 46, las pátinas que presentaron la velocidad de corrosión más pequeñas son las pátinas rojas obtenidas por los procesos de oxi-acetileno y las espolvoreadas con bórax, mientras la que presenta velocidades de corrosión más altas es la pátina verde, sin embargo estas velocidades son muy bajas, por lo que presentan una película protectora para la superficie del latón.

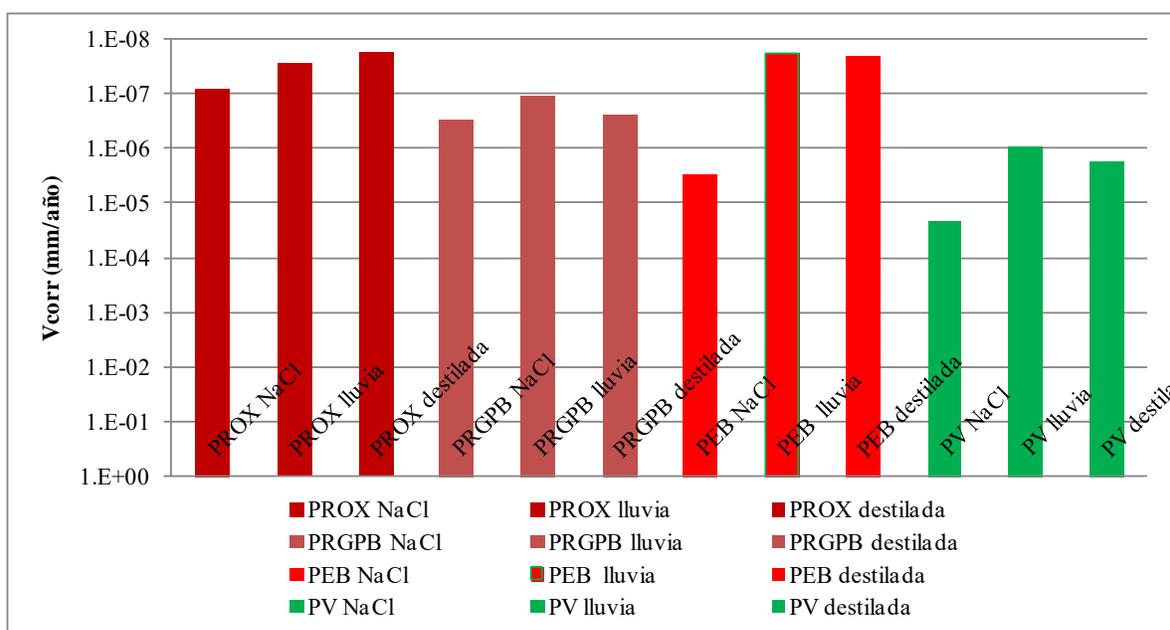


Figura 46. V_{corr} de las distintas pátinas expuestas en los medios corrosivos propuestos

La relación de la observación con el estereoscopio y las técnicas electroquímicas para las pátinas evaluadas se muestran a continuación:

- La pátina roja (obtenida con oxi-acetileno), presenta una mayor resistencia a la corrosión en los distintos medios de ataque, que la pátina obtenida con gas propano-butano.
- La pátina roja (obtenida con bórax) presenta una buena resistencia a la corrosión, aunque es menor a la resistencia de la pátina roja (con oxi-acetileno), pero en este caso se tiene un mayor control sobre la aplicación del bórax, por lo que se pueden obtener mejores resultados.



- La pátina verde fue la que presentó la menor resistencia a la corrosión, ya que esta pátina se hizo por medio de un proceso químico, el cual fue difícil el control de la reacción, generando una pátina heterogénea, permitiendo la interacción con el sustrato metálico. lo que la hace que reaccione más en los distintos sistemas.

Un análisis apropiado para determinar el estado de la pátina que se forma sobre un sustrato metálico es construir el diagrama de Pourbaix, ya que la información termodinámica de un sistema es asociada a las interacciones de un compuesto químico con el agua o con un medio corrosivo. Estos diagramas se construyen mediante la relación potencial –pH de los sistemas en estudio, donde en la abscisa se coloca el grado de acidez de la solución y en la ordenada el Potencial eléctrico ligado al estado de oxidación del elemento químico.

De esta manera se obtiene un conjunto de rectas que delimitan zonas de estabilidad del elemento o compuesto, donde se distinguen tres zonas:

- 1) Dominio de estabilidad de especies solubles: Corrosión
- 2) Dominio de estabilidad de especies inertes: Inmunidad
- 3) Dominio de estabilidad de especies pasivantes: Pasividad

Esta es herramienta concentra el comportamiento global de las especies químicas en un solvente, en función de los cambios en su estado de oxidación y/o acidez de la solución. Por lo que pueden representarse familias, las cuales dependen del potencial y del pH. Cada familia corresponde a un valor definido del logaritmo de las actividades de las especies que participan en la reacción.

Los diagramas de Pourbaix se utilizan para ayudar en la predicción de los estados más estables de un metal, sus productos de corrosión, y sus iones asociados en una solución acuosa. Aun cuando la adición de iones al sistema puede modificar el diagrama, tal es el caso de los iones orgánicos, el mismo sirve de referencia para determinar cómo actúan ciertos compuestos en los problemas asociados a la corrosión.



La construcción de diagramas de Pourbaix para los casos donde se adicionan compuestos o iones que modifican los diagramas simples Metal-H₂O, permite la comparación, y establecer el efecto de éstos sobre las zonas del diagrama donde el material esta inmune, se pasiva o se corroe. El análisis de la información de estos diagramas permite establecer las especies más termodinámicamente estables que generen la pasivación; así mismo, pueden proporcionar la orientación para la evaluación experimental de sustancias o compuestos que estén interaccionando dentro de un sistema en estudio que de manera directa o indirectamente afectan la corrosión del metal base de la estructura.

Para construir el diagrama de Pourbaix del cobre a 25°C fue necesario utilizar las energías libre de Gibbs a 25°C de compuestos y elementos que participan dentro del sistema, los cuales se reportan en la tabla 19.

Tabla 19. Datos de $\Delta G^{\circ}_{298^{\circ}\text{C}}$ de los compuestos considerados para la construcción del diagrama de Pourbaix del sistema Cu- H₂O

Compuesto	$\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ (cal/mol)	$\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ (J/mol)	Compuesto	$\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ (cal/mol)	$\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ (J/mol)
H ₂ O	-56687	-237042.359	Cu ²⁺	15530	64940.248
H ⁺	0	0	Cu ₂ O	-35350	-147819.56
OH ⁻	-37594	-157203.07	CuO	-30570	-127831.512
Cu	0	0	Cu ₂ O ₂	-43900	-183572.24
Cu ⁺	12100	50597.36	HCuO ₂ ⁻	-61800	-258422.88

En las tablas 20, 21 y 22 se muestran las reacciones entre las especies para el sistema Cu-H₂O que participan en el sistema A 25°C.

Tabla 20. Reacciones homogéneas (dos especies disueltas)

No	Reacción	$\Delta G_{(25^{\circ}\text{C})}$ (J/mol)	Relación pH vs E
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^{+}$	-14360.724	$E_1=0.15$
2	$\text{HCuO}_2^{-} + 3\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-165269.7432	$E_2=1.71-0.18\text{pH}$
3	$\text{HCuO}_2^{2-} + 4\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-240213.4632	$E_3=2.49-0.24\text{pH}$
4	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCuO}_2^{-} + 3\text{H}^{+}$	150925.7664	$\text{pH}_4=8.8$
5	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCuO}_2^{2-} + 4\text{H}^{+}$	225869.4864	$\text{pH}_5=9.9$
6	$\text{HCuO}_2^{-} \leftrightarrow \text{CuO}_2^{2-} + \text{H}^{+}$	74943.72	$\text{pH}_6=13.1$



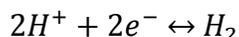
Tabla 21. Reacciones entre dos especies sólidas

No	Reacción	$\Delta G_{(25^\circ\text{C})}$ (J/mol)	Relación pH vs E
7	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cu}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	-89342.1252	$E_7=0.46-0.06\text{pH}$
8	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cu}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	-109355.0292	$E_8=0.57-0.06\text{pH}$
9	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-129367.9332	$E_9=0.067-0.067\text{pH}$

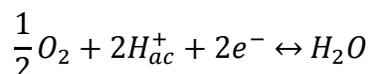
Tabla 22. Reacciones entre una especie sólida y una disuelta

No	Reacción	$\Delta G_{(25^\circ\text{C})}$ (J/mol)	Relación pH vs E
10	$2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-11978.4348	$\text{pH}_{10}=-1.05$
11	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + 2\text{H}^+$	44334.0252	$\text{pH}_{11}=3.9$
12	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCuO}_2^- + \text{H}^+$	106591.7412	$\text{pH}_{12}=18.7$
13	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO}_2^- + 2\text{H}^+$	181531.2744	$\text{pH}_{13}=15.9$
14	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^\circ$	-50660.28	$E_{14}=0.52$
15	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^\circ$	-65021.004	$E_{15}=0.34$
16	$\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	-215946.7704	$E_{16}=1.12-0.09\text{pH}$
17	$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^\circ + 2\text{H}_2\text{O}$	-290890.4904	$E_{17}=1.51-0.12\text{pH}$
18	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-40699.8828	$E_{18}=0.21+0.06\text{pH}$
19	$2\text{HCuO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	-342551.4156	$E_{19}=1.77-0.12\text{pH}$
20	$2\text{CuO}_2^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	-492438.8556	$E_{20}=2.55-0.18\text{pH}$
21	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-58694.7492	$E_{21}=0.61-0.12\text{pH}$

En un proceso corrosivo de un metal en medio acuoso, se hallan involucradas las reacciones de desprendimiento de hidrógeno,



y de reducción de oxígeno,



Razón por la que estos equilibrios deben estar incluidos en un diagrama de Pourbaix.

Aplicando la ecuación de Nernst para el desprendimiento de hidrógeno se tiene que:



$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ Desprendimiento de hidrógeno

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[H]^2}{[H_2]} \dots \text{Ecuación de Nernst}$$

Para los valores y la definición de pH,

$$P_{H_2}=1 \qquad E^\circ=0 \qquad \text{pH}=-\log[H^+]$$

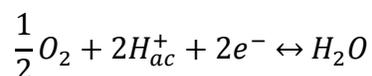
Sustituyendo

$$E = E^\circ + \frac{2.303 \left(8.314 \frac{J}{Kmol} \right) (298.15K)}{2 * \left(96487 \frac{C}{mol} \right)} \log[H]^2$$

Finalmente

$$\underline{E=-0.059\text{pH}}$$

De manera similar, para la reducción de oxígeno,



Obtención de la energía de formación,

$$\Delta G_{298.15}^\circ = G_{H_2O}^\circ - \left[\frac{1}{2}G_{O_2}^\circ + 2G_{H^+}^\circ \right] = -56.69 - 0 = -56.69 \frac{kcal}{mol}$$

El valor del potencial estándar de electrodo se obtiene mediante la ecuación de energía de Gibbs:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Despejando a E° se tiene:



$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = -\frac{\left(-56 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{4184\text{J}}{\text{Kcal}}\right)}{2 * \left(96487 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)} = 1.23\text{V}$$

Aplicando la ecuación de Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{O}_2]^{1/2}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Sustituyendo valores

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303 \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}\right) (298.15\text{K})}{2 * \left(96487 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)} \log[\text{H}]^2$$

$$E = 1.23\text{V} + \frac{2.303 \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}\right) (298.15\text{K})}{2 * \left(96487 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)} * 2 \log[\text{H}^+]$$

Se obtiene el potencial del equilibrio de la reducción de oxígeno

$$\underline{E = 1.23\text{V} - 0.0591\text{pH}}$$

En la figura 47 se muestra el diagrama de Pourbaix del Cu donde se graficaron los 21 equilibrios utilizados, así como el desprendimiento de Hidrógeno y la reducción del oxígeno, para identificar la zona acuosa del sistema en estudio. En el diagrama también están representados los valores de potencial que registran las pátinas en función del pH, donde se observa que estas actúan como una protección hacia el sustrato metálico del latón, impidiendo el paso de iones agresivos visualizándose en la zona de inmunidad, así como la formación de óxidos de cobre como el Cu_2O y CuO que son pátinas naturales de la misma aleación Cu-Ni-Pb.

Una vez analizado la información que arrojo este trabajo de investigación de las diferentes técnica electroquímicas y ópticas, el análisis químico y las herramienta que constituye el



diagrama de Pourbaix, se logra tomar decisiones indispensable en la restauración que requieren las estructuras constituidas por la aleación base Cobre.

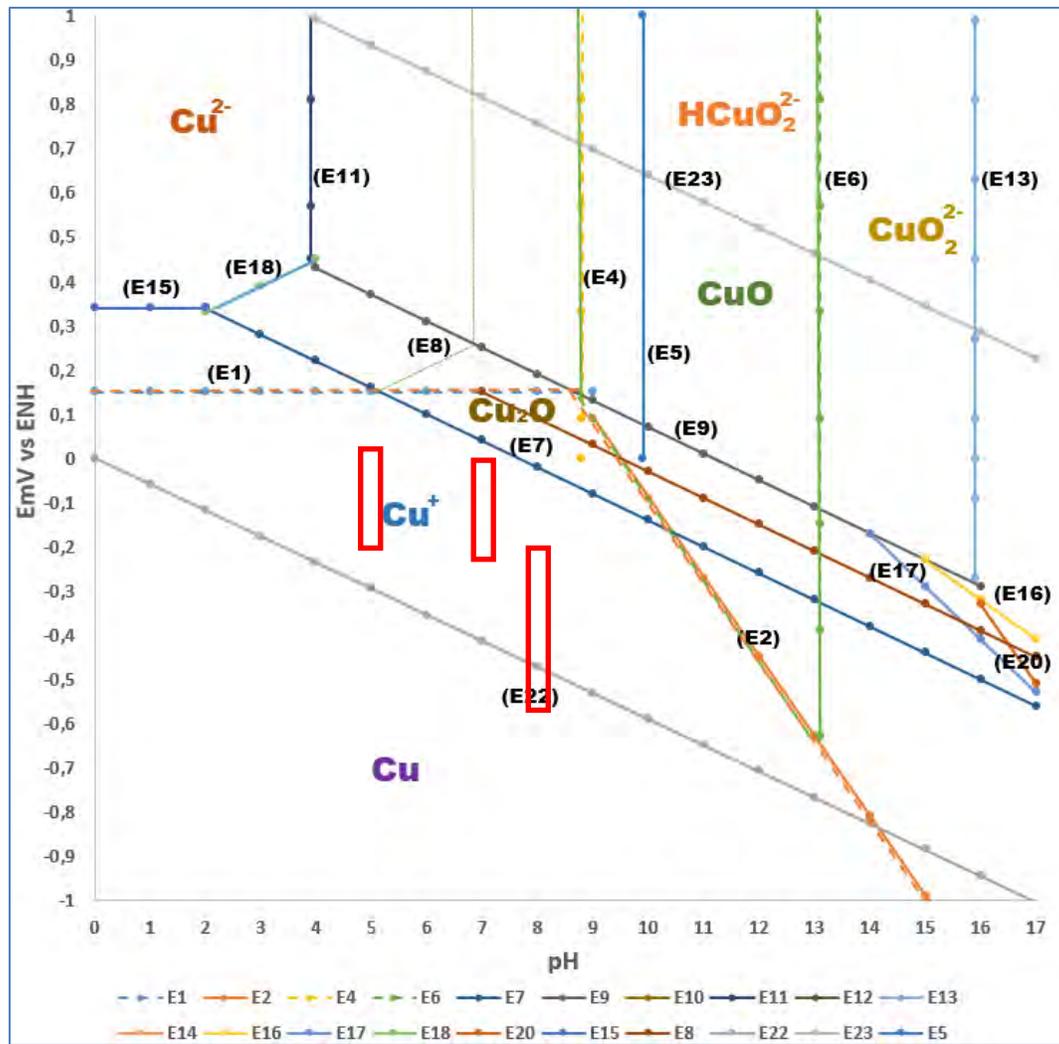


Figura 47. Diagrama de Pourbaix de Cobre a 25°C inmerso en agua



Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se aplicaron técnicas electroquímicas de alto y bajo campo con el fin de determinar cómo actúan diferentes pátinas para proteger el sustrato metálico de una aleación Cu-Ni, con el fin de usar éstas en procesos de restauración

Del conjunto de resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones:

- Se realizó la caracterización mediante técnicas ópticas y electroquímicas de cuatro pátinas formadas sobre el sustrato metálico de Zn₃₆Pb₃ correspondiente a un latón C36000 ASTM, estableciendo que éstas actúan como sistema de protección contra la corrosión de este sistema.
- Las pátinas fueron observadas mediante estereoscopio, permitiendo distinguir las distintas características morfológicas antes y después de ser evaluadas en los distintos medios corrosivos, por lo que logró establecer la uniformidad, así como las heterogeneidades que ocasionan corrosión localizada.
- Se puede dar a conocer sucesos sobre el sustrato metálico mediante la aplicación de técnica de potencial a circuito abierto, como es el caso de las interacciones que suscitan sobre la superficie con y sin la formación de la pátina, se pueden distinguir la uniformidad e irregularidades de las pátinas, la pasivación y la formación de picaduras, así como la repasivación de éstas últimas.



- El cálculo de la velocidad de corrosión de los sistemas en estudio se obtuvieron mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Resistencia a la Polarización Lineal, para los sistemas a los cuales se les depósito la pátina y para el metal desnudo se integró las curvas de polarización. Por lo que se pudo establecer la actuación de éstos sistemas, de manera que se puede elegir el más adecuado para ser utilizado, en función de los parámetros ambientales a los cuales esté expuesta la estructura metálica, y determinar si requiere otro sistema adicional de protección.
- La construcción del diagrama de Pourbaix permite establecer e identificar el comportamiento de las pátinas depositadas sobre el sustrato metálico y su relación con algunos parámetros medioambientales de interés en la restauración de estructuras que conforman los sistemas en estudio.



Bibliografía

- [1] Mangonon P.L. (2001). Ciencia de Materiales. Selección y Diseño. México: Pearson Educación.
- [2] Centro español de información del cobre. El cobre y sus aleaciones en la tecnología. Suiza: Publicación CIDEA
- [3] Hughes R. & Rowe M. (1991). The colouring, bronzing and patination of metals. EUA: Watson-Gutpill Publications.
- [4] Davis J. R. Copper and Copper Alloys. Ohio EUA: ASM International Handbook
- [5] Aracil, A. & Rodríguez, F., (1982): El siglo XX entre la muerte del arte y el arte moderno. Madrid: Editorial Istmo.
- [6] Runfola M. (2015). Pátinas: Más de 300 efectos de coloración para joyeros y orfebres. EUA: Interweave
- [7] Moreno Pabón C. (2008). Tesis Doctoral Diseño y Normalización de Pátinas en la Creación Escultórica. Caracterización y Procesos Técnicos. España: Departamento de escultura. Universidad de Granada.
- [8] Barbieri, N., (1951). Enciclopedia Recetario. Italia: Editorial Hoepli, S.L.
- [9] Cuesta Fernandez F.L. (2009). Análisis del Fenómeno de la Corrosión en Materiales de Uso Técnico: Metales. Procedimientos de Protección.
- [10] Pourbaix, M.(1987). Lecciones de corrosión electroquímica. España: Editorial Instituto Español de Corrosión y Protección.
- [11] Champion F.A. (1970). Ensayos de corrosión. España: Ediciones URMO.
- [12] Marcus P. (2002). Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. USA: Marcel Dekker Inc. 87
- [13] Berrio P. (2017). Desarrollo y caracterización de un recubrimiento por niquelado químico sobre aluminio. México: Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [14] Salazar Jimenez J.A.. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales. Tecnología en Marcha, 28, 10.



- [15] González Fernández J.A. (1989). Control de la Corrosión: Estudio y Medida por técnicas Electroquímicas. España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.
- [16] Fontana, M.G. (1988). Corrosion Engineering. EUA: Editorial McGraw Hill.
- [17] Askeland D. R. & Phulé P. P. (2004). Ciencia e Ingeniería de los Materiales. México: Editorial Cengage Learning.
- [18] Cottis R. & Turgoose S. (1999). Electrochemical Impedance and Noise. EUA: NACE International
- [19] Barsoukov E. & Macdonald J.R. (2011). Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. Canadá: Wiley – Interscience.
- [20] Kelly R.G., Scully J.R., Shoesmith D.W. & Buchheit R.G. (2002). Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. USA: Marcel Dekker, Inc.
- [21] Orazem M.E. & Tribollet B. (2008). Electrochemical Impedance Spectroscopy. Canadá: Wiley.
- [22] Marcus P & Mansfeld F. (2006). Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering. USA: Taylor & Francis Group.
- [23] Gómez de León Hijes F.C. & Alcaraz Lorente, D.J. (2004). Manual básico de corrosión para ingenieros. España: Universidad de Murcia Servicio de Publicaciones.
- [24] Talbot B.P. (1983). Metalurgia General. España: Editorial. Hispana Europa.



Anexo 1

Propiedades de los latones

✓ Propiedades de los latones

Las principales propiedades a temperatura ambiente están indicadas en la tabla 1, para productos planos.

Obsérvese que las características mecánicas bastante bajas en el estado recocido, mejoran claramente con la forja, nótese igualmente que las características mecánicas aumentan con el contenido de zinc.

Otro medio de aumentar ligeramente las propiedades mecánicas de los latones bifásicos consiste en templearlos de modo que conserven en frío una cierta calidad de la fase β' fuera del equilibrio, aprovechando el ensanchamiento del campo β a temperatura elevada.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los latones a temperatura ambiente (productos planos)

Designación			CuZn5	CuZn10	CuZn15	CuZn20	CuZn28-30	CuZn33	CuZn37	CuZn40
Magnitud	Unidad	Estado								
Resistencia a la tracción	Kg/m ²	Recocido	27	28	31	32	35	36	36	38
		Forja	34 - 43	32 - 48	34 - 48	42 - 57	38 - 60	39 - 63	39 - 63	45 - 52
Límite elástico	Kg/m ²	Recocido	10	10	13	13	14	14	14	16
		Forja	24 - 38	20 - 42	25 - 42	30 - 48	23 - 55	25 - 57	25 - 57	32 - 45
Alargamiento	%	Recocido	45	48	40	51	57	55	53	40
		Forja	20 - 4	30 - 5	30 - 10	50 - 5	40 - 5	38 - 2	35 - 2	25 - 8
Dureza Brinell		Recocido	65	60	80	80	80	80	80	85
		Forja	85 - 120	75 - 125	85 - 135	115 - 155	95 - 160	100 - 165	100 - 165	125 - 145
Resistencia a la cizalladura	Kg/m ²	Recocido	20	21	23	24	26	27	27	29
		Forja	24 - 26	22 - 29	24 - 31	29 - 32	27 - 33	28 - 34	28 - 34	32 - 34

✓ Propiedades mecánicas a baja temperatura



Estas propiedades se resumen en la tabla 2 para barras, se ve que la disminución de la temperatura de traduce en una elevación en las características mecánicas.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los latones a baja temperatura

Designación			CuZn5	CuZn10	CuZn15	CuZn28-30	CuZn33	CuZn37	CuZn40
Magnitud	Unidad	Estado	A 195 °C	A 195 °C	A 195 °C	A 180 °C	A 180 °C	A 195 °C	A 195 °C
Resistencia a la tracción	Kg/mm ²	Recocido	38	39	43.5	51.5	53.7	---	47
		Forja	---	---	---	82	72.3	52	61
Límite elástico	Kg/m ²	Recocido	9.6	9.3	11.5	13.2	---	---	---
		Forja	---	---	---	48.2	---	---	---
Alargamiento	%	Recocido	---	86	83	74	51	---	55
		Forja	---	---	---	28	10	53	24
Resiliencia	Kg/cm ²	Recocido	---	19.4	13.5	13.6	14.2	---	---
		Forja	---	---	---	2.7	---	---	---

✓ Propiedades mecánicas a temperatura elevada

La tabla 3 recoge los datos disponibles, prácticamente los latones ordinarios no deben ser utilizados a temperaturas superiores a 200 °C.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los latones a temperatura elevada (barra)

Designación			CuZn5 (barra)	CuZn10 (barra)	CuZn15 (barra)	CuZn28-30	CuZn33	CuZn37	CuZn40
Magnitud	Unidad	Estado	A 300 °C	A 300 °C	A 300 °C	A 300 °C	A 300 °C	A 250 °C	A 250 °C
Resistencia a la tracción	Kg/mm ²	Recocido	17	19	22	25	33	31	32
		Forja	27	47	37	34	53	38	43
Límite elástico	Kg/mm ²	Recocido	3.7	5.3	7.5	---	---	---	---
		Forja	25	43	---	---	---	---	---
Alargamiento	%	Recocido	---	---	---	32	35	50	49
		Forja	13	9	5	4	4	20	20



Las propiedades mecánicas para latones con plomo se resumen en la tabla 4.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de los latones con plomo

Designación			CuZn9Pb	CuZn34Pb	CuZn36Pb	CuZn36Pb	CuZn38Pb
Magnitud	Unidad	Estado	2	1	2	3	1
Resistencia a la tracción	Kg/mm ²	Recocido	27	33			
		Forja	33-40	40-55			
Límite elástico	Kg/mm ²	Recocido	7	12	15	15	18
		Forja	24-35	25-26	30-46	30-45	33-44
Alargamiento	%	Recocido	45	45	45	40	40
		Forja	28-12	28-8	30-12	25-12	25-12
Dureza Brinell		Recocido	55	65	70	75	75
		Forja	85-105	95-135	100-125	105-135	110-135
Resistencia a la cizalladura	Kg/mm ²	Recocido	20	25	26	27	29
		Forja	23-26	28-36	28-35	31-34	32-35

Las propiedades mecánicas a temperatura ambiente para los latones especiales se resumen en la tabla 5. Se observara que son sensiblemente más elevadas que la de los latones ordinarios correspondientes. Las propiedades mecánicas a baja temperatura son escasos datos recogidos están en la tabla 6. Las propiedades mecánicas a elevada temperatura igualmente son escasos los datos recogidos están en la tabla 7.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de algunos latones especiales a temperatura ambiente

Designación			CuZn21Al2	CuZn28Sn1	CuZn38Sn1	CuZn27Al5Fe2MnSn
Magnitud	Unidad	Estado				
Resistencia a la tracción	Kg/mm ²	Recocido	37	35	40	60
		Forja	---	---	---	74-84
Límite elástico	Kg/mm ²	Recocido	14	13	17	32
		Forja	---	---	---	60-73
Alargamiento	%	Recocido	55	60	40	25
		Forja	---	---	---	20-10
Dureza Brinell		Recocido	70-75	65-70	99	140
		Forja	---	---	---	155-250
Resistencia a la cizalladura	Kg/mm ²	Recocido	28	25	29	35
		Forja	---	---	---	35



Tabla 6. Propiedades mecánicas de algunos latones especiales a baja temperatura (estado recocido)

Designación		CuZn28Sn1	CuZn38Sn1	CuZn39FeMnSn (No existen Hojas de Datos)
Magnitud	Unidad	A 196 °C	A 196 °C	A 180 °C
Resistencia a la tracción	Kg/mm ²	45	56	67
Límite elástico	Kg/mm ²	13	27	13
Alargamiento	%	98	44	37
Resiliencia	Kg/mm ²	19.7	6.6	3.5

Tabla 7. Propiedades mecánicas de los latones especiales a temperatura elevada (estado recocido)

Designación		CuZn21Al2	CuZn28Sn1	CuZn38Sn1	CuZn39FeMNSN (No existen Hojas de Datos)
Magnitud	Unidad	A 300°C	A 300°C	A 316°C	A 315°C
Resistencia a la tracción	Kg/mm ²	36	36	20	25
Alargamiento	%	40	60	53	79

Conformado

✓ Maquinado

Los índices de maquinabilidad de los diferentes latones son:

- CuZn 5 índice 20
- CuZn 10 índice 20
- CuZn 15 índice 30
- CuZn 20 índice 30
- CuZn 28-30 índice 30
- CuZn 33 índice 30
- CuZn 37 índice 30
- CuZn 40 índice 40

La mejor maquinabilidad del CuZn 40 es imputable a la existencia de la fase β' , dura y bastante frágil a temperatura ambiente, lo que favorece la fragmentación de las virutas.

Los índices de maquinabilidad de los diferentes latones con plomo son los siguientes:



- CuZn 9Pb2 70
- CuZn34Pb1 70
- CuZn36Pb2 75
- CuZn36Pb3 100
- CuZn38Pb1 70
- CuZn39Pb2 80
- CuZn40Pb 70
- CuZn40Pb3 100
- CuZn43Pb1 75

Los dos únicos procesos de unión satisfactorios son la soldadura blanda y la soldadura fuerte.

El índice de maquinabilidad es 30 para todas las aleaciones de este grupo, excepto para los latones de alta resistencia, que es de 40. Además el latón naval puede alcanzar una maquinabilidad de 70 si se le añade plomo (1 a 2%). Se puede decir que este latón con plomo combina las características de los latones de los grupos E y F.

✓ Unión

Todos los latones son fáciles de soldar por soldadura blanda y soldadura fuerte; conviene, sin embargo, utilizar soldaduras de bajo punto de fusión.

En lo que se refiere a la soldadura autógena hay que distinguir entre los latones con bajo contenido de zinc (5 a 20%) y de los de más del 20% de zinc. Con estos se encuentran dificultades debido a la evaporación del zinc, se evita esta dificultad utilizando varillas de aportación especiales conteniendo diversas adiciones, especialmente silicio. La aptitud de los diferentes procesos de soldadura se resume en la tabla 8.

Tabla 8. Aptitud de los latones para los diferentes procedimientos de soldadura

Designación	CuZn5	CuZn10	CuZn15	CuZn20	CuZn28-30	CuZn33
Soldadura						
Blanda	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente



Fuerte	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente
Oxiacetilénica	buena	buena	buena	buena	buena	buena
Al arco, con electrodo de carbón	No recomendable					
Al arco, en atmósfera inerte	buena	buena	Buena	regular	regular	regular
Al arco, con electrodo revestido	No recomendable					
Por resistencia: por puntos y continua	No recomendable	No recomendable	regular	regular	regular	regular
Por resistencia, a tope	buena	buena	buena	buena	buena	buena

✓ Unión para latones especiales

La presencia de una película de alúmina hace muy difícil o imposible la soldadura con estaño. El conjunto de características de soldadura de estas aleaciones se mencionan en la tabla 9

Tabla 9. Aptitud de los latones especiales para los diversos procedimientos de unión

Designación	CuZn21Al2	CuZn28Sn1	CuZn38Sn1	CuZn27Al5Fe2Mn2
Tipo de soldadura				
Blanda	regular	excelente	excelente	regular
Fuerte	buena	excelente	buena	regular
Oxiacetilénica	regular	buena	buena	No recomendable
Arco con electrodo de carbón	No recomendable	No recomendable	No recomendable	No recomendable
Arco en atmósfera inerte	regular	regular	regular	regular
Arco con electrodo revestido	No recomendable	No recomendable	No recomendable	regular
Resistencia por puntos y continua	regular	regular	regular	No recomendable
Resistencia a tope	buena	buena	buena	No recomendable

Latón de alta resistencia CuZn39FeMnSn presenta las mismas características que el anterior salvo que el intervalo de trabajo en caliente es de 650-800°C y que el máximo de deformación en frío es de 20%.

✓ Conformación



El latón CuZn 5 se trabaja muy bien en frío por cualquier procedimiento de deformación plástica, y bien en caliente entre 750 y 875°C, su temperatura de recocido está comprendida entre 425 y 700°C, siendo el tamaño de grano tanto mayor cuanto más alta sea la temperatura.

El latón CuZn 10 se trabaja en frío. El recocido se efectúa a temperaturas comprendidas entre 425 y 700°C.

El latón CuZn 15 se trabaja muy bien en frío. Puede ser recocido a temperaturas comprendidas entre 425 y 700 °C. Se pueden por lo tanto efectuar embuticiones profundas, plegados, etc. Se trabaja con bastante facilidad en caliente entre 750 y 850°C.

El latón CuZn 20 se deforma con facilidad en frío, pero al contrario se trabaja peor en caliente que el CuZn 15. La temperatura de recocido está comprendida entre 425 y 700 °C, la forja en caliente se puede efectuar entre 800 y 900°C.

Los latones CuZn 28 y CuZn30 se pueden confundir ya que sus propiedades son muy semejantes. Presentan una excelente maleabilidad, que ha hecho sean elegidos para las municiones pues la fabricación de los casquillos requiere de embuticiones muy fuertes. Su temperatura de recocido está comprendida entre 425 y 700°C, la aptitud a la forja en caliente es bastante pobre, se observa que en los latones monofásicos la maleabilidad en caliente disminuye con el contenido de cobre. La temperatura de forja en caliente debe estar comprendida entre 750 y 900°C.

El latón CuZn 33 posee una excelente maleabilidad en frío, se utiliza a falta del CuZn30 para las embuticiones profundas y difíciles. Para evitar la tensocorrosión es indispensable terminar la fabricación por un recocido de eliminación de tensiones efectuado entre 250 y 300°C lo mismo ocurre con todos los latones que contienen más del 10% de zinc.

El latón CuZn 37 contiene teóricamente una sola fase α a temperatura ambiente, en la realidad se observa con frecuencia una pequeña proporción de la fase β' , fuera de equilibrio, la cual tiene influencia sobre la maleabilidad en frío. Por lo tanto es menos



maleable en frío que el CuZn 33. Por el contrario en caliente contiene una proporción bastante importante de fase β , que le confiere buena plasticidad en caliente.

El latón CuZn 40 contiene una proporción notable de la segunda fase β' , dura y frágil en frío pero muy maleable en caliente (β). Resulta de ello que la deformación en frío es bastante difícil, pero la maleabilidad en caliente es excelente. La temperatura de trabajo en caliente está comprendida entre 625 y 800°C. Los recocidos después de la deformación en frío se efectúan entre 425 y 600°C.

✓ Conformación para latones con plomo

El latón CuZn 9Pb2 se deforma fácilmente en frío hasta 75% de reducción de sección, como consecuencia de su pequeño contenido de zinc. Los recocidos entre pasadas de forja se efectúan entre 425 y 600°C, el calentamiento de eliminación de tensiones se efectúa de 200-300°C. La deformación en caliente es más difícil y tiene lugar en el intervalo de temperaturas de 775 a 850°C.

El latón CuZn34Pb1 se deforma fácilmente en frío y con mayor facilidad en caliente. Las temperaturas de recocido y de eliminación de tensiones son 450-650°C y 200-300°C respectivamente, el trabajo en caliente se efectúa entre 725-800°C.

El latón CuZn36Pb2 se deforma difícilmente tanto en frío como en caliente y la forja entre recocidos no debe pasar el 50%. Las temperaturas de recocido y de eliminación de tensiones son 450-650°C y 200-300°C respectivamente, el trabajo en caliente se efectúa entre 700-800°C.

El latón CuZn36Pb3 es aún más difícil de deformar en frío. Las temperaturas de recocido y de eliminación de tensiones son 450-650°C y 200-300°C respectivamente, el trabajo en caliente se efectúa entre 700-800°C.

El latón CuZn38Pb1 es bastante difícil de deformar en frío. Se recuece entre 450-650°C y se efectúa la eliminación de tensiones entre 200-300°C. La deformación en caliente es fácil y se lleva a cabo 700-800°C.



El latón CuZn39Pb2 es muy difícil de deformar en frío. Por el contrario la deformación en caliente da excelentes resultados y se efectúa entre 650-800°C. La temperatura de recocido es de 450-600°C y la eliminación de tensiones entre 200-300°C.

El latón CuZn40Pb tiene una deformación muy limitada en frío. Las temperaturas de recocido y de eliminación de tensiones son 450-600°C y 200-300°C respectivamente, el trabajo en caliente se efectúa entre 600-800°C.

El latón CuZn40Pb3 se trabaja muy difícilmente en frío. Las temperaturas de recocido y de eliminación de tensiones son 450-600°C y 200-300°C respectivamente, el trabajo en caliente se efectúa entre 625-725°C.

El latón CuZn43Pb1 tiene una excelente aptitud a la deformación en caliente, consecuencia de su alto contenido en zinc. Se trabaja entre 600-700°C. La deformación en frío es muy limitada el recocido y de eliminación de tensiones son 450-550°C y 200-300°C.

✓ Conformación de los latones especiales

El CuZn21Al2 se trabaja bastante bien en caliente (entre 700 y 825°C) y bien en frío ya que la deformación máxima entre recocidos es del 85%. Los recocidos entre forjas se efectúan entre 450 y 700°C, los de eliminación de tensiones entre 250 y 400°C.

El CuZn28Sn1 posee las mismas propiedades que el anterior, salvo que el trabajo en caliente se realiza entre 650 y 750°C.

El CuZn38Sn1 tiene buena deformabilidad en frío, sin embargo el latón naval con plomo es poco deformable (20%, en lugar de 40% de deformación para el tipo sin plomo). Por el contrario, los dos tipos son muy fáciles de trabajar en caliente (entre 650 y 800°C.) Los recocidos entre forjas se efectúan entre 450 y 600°C y la eliminación de tensiones entre 250 y 400°C.



Latón de alta resistencia CuZn27Al5Fe2Mn2 se trabaja muy difícilmente en frío (10% de deformación como máximo), pero muy bien en caliente (entre 650 y 750°C.) las temperaturas de recocido y eliminación de tensiones son 500-650°C y 250-400°C.

Latón de alta resistencia CuZn39AlFeMn es muy difícil de trabajar en frío (10% de deformación como máximo). Afortunadamente su capacidad de deformación en caliente es excelente (temperatura 625-750°C). El recocido se efectúa entre 500-600°C y eliminación de tensiones entre 250-400°C.

✓ Moldeo

La composición el latón CuZn 33 corresponde al máximo del intervalo de solidificación, de donde la tendencia a la segregación importante en caso de piezas voluminosas. Además un enfriamiento demasiado rápido puede dejar subsistir a temperatura ambiente un residuo de segunda fase, que se puede eliminar por recocido de homogenización.

Los latones especiales son raramente utilizados en forma de piezas moldeadas, y casi siempre en forma de productos forjados. Basta indicar aquí las temperaturas de colada recomendadas para estas aleaciones:

- CuZn21Al2 (con aluminio): 1050-1100°C.
- CuZn28Sn1 (almirantazgo): 1025-1075°C.
- CuZn38Sn1 (naval): 1000-1050°C.
- CuZn27Al5Fe2Mn2: 1100-1175°C.
- CuZn39AlFeMn: 950-1050°C.
- CuZn39FeMnSn: 975-1050°C.

Aplicaciones

- Latón CuZn 5:

Este latón se trabaja fácilmente en frío y en caliente: adquiere buen brillo por pulido. Por esta razón se emplea mucho en bisutería de fantasía. El pequeño contenido de zinc hace



que sea especialmente apto para el esmalte ya que evita los problemas debido a la evaporación de este metal durante el calentamiento. Se utiliza igualmente para la fabricación de discos para monedas e insignias. En cartuchería, se utiliza para fabricar fulminantes y fundas de balas.

– Latón CuZn 10:

Sus aplicaciones son semejantes al anterior, siendo superiores sus propiedades mecánicas, es empleado para bisutería de fantasía, quincallería, arquitectura y cartuchería, para la fabricación de fundas de balas y anillos.

– Latón CuZn 15:

Tiene un color muy parecido al de el oro, de donde el nombre de similar. Además es muy maleable y ofrece una excelente resistencia a la corrosión por agua.

Por su color se utiliza para bisutería de fantasía y decoración pero por su conformabilidad y resistencia a la corrosión es adecuado para muchas aplicaciones industriales, tales como guías de ondas, casquillos de lámparas, aparatos eléctricos, tornillos laminados, tubos flexibles, tubos de cambiadores de calor, etc.

– Latón CuZn 20:

Se trabaja fácilmente y se utiliza en artículos de decoración, instrumentos musicales, fuelles y membranas manométricas, telas metálicas, etc.

– Latón CuZn 28-30:

Entre los latones estas dos aleaciones son las que ofrecen los máximos de maleabilidad en frío y de resistencia mecánica, estas aleaciones son muy utilizadas para la fabricación de estuches y de casquillos para artillería e infantería, y de manera muy general para piezas embutidas muy complicadas, para instrumentos de música, radiadores de autos, casquillos de lámpara, reflectores, tornillería, etc.



- Latón CuZn 33:

Este latón presenta una excelente maleabilidad en frío, sus aplicaciones son iguales a las del latón CuZn 30 pero este es más barato.

- Latón CuZn 37:

Sus aplicaciones son similares que las de sus predecesores, pero que no requieren las propiedades especiales de embutición del latón CuZn 33.

- Latón CuZn 40:

Se utiliza con frecuencia para la fabricación de placas de condensadores, cambiadores de calor y para la quincallería grande (piezas forjadas o estampadas en caliente), varillas de aportación para soldadura, etc.

- Latón CuZn 9Pb2.

Se suministra generalmente en forma de barras para obtener por maquinado de piezas para la industria eléctrica. Entre sus diferentes aplicaciones están las piezas roscadas para electrotecnia, conexiones macho y hembra para circuitos eléctricos, etc.

- Latón CuZn34Pb1.

Es utilizado para la fabricación de engranajes, remaches, tornillos, tuercas, piezas para instrumentos de precisión, relojería, etc.

- Latón CuZn36Pb2.

Es adecuado para la fabricación por estampación en frío, con maquinado y para las uniones por engatillado. Por otra parte la maquinabilidad puede mejorarse por forja.

- Latón con aluminio, CuZn21Al2:



Su excelente resistencia a la corrosión en las circunstancias más diversas (agua salada, contaminadas, estancadas) explica el empleo de este latón para los tubos de condensadores, de evaporadores e intercambiadores de calor.

- Latón almirantazgo, CuZn28Sn1 :

Sus características de resistencia a la corrosión son próximas a las de un latón de aluminio, pero peores si el agua está contaminada o contiene partículas abrasivas. Las aplicaciones de estas aleaciones son esencialmente las mismas.

- Latón naval, CuZn38Sn1 :

Ofrece elevada resistencia mecánica, buena resistencia a la corrosión y además buena maquinabilidad, especialmente con el caso del tipo que contiene plomo, por ello es lógico utilizarlo para todas las piezas maquinadas que deban resistir a la corrosión, especialmente por el agua de mar.

Se utiliza por lo tanto en quincallería naval, en la construcción de árboles de apoyo, de husillos o vástagos de válvulas, de placas tubulares para condensadores.

Como aplicación especial, se puede citar las varillas de soldadura destinadas a servir de metal de aportación para soldadura de otros latones de menor contenido de zinc.

- Latón de alta resistencia, CuZn27Al5Fe2Mn2 :

Se utiliza para las piezas sometidas a grandes esfuerzos y/o desgaste, tales como engranajes, cojinetes para baja velocidad y grandes cargas, placas-guías para bancos de trefilar, hélices, etc.

- Latón de alta resistencia, CuZn39AlFeMn y CuZn39FeMnSn :

Entre las aplicaciones típicas de estos latones están: ejes de hélices, turbinas de bombas, husillos de válvulas, bombas miniatura para agua, tuberías para aire comprimido e



hidráulicas, piezas forjadas varias, perfiles extruidos y piezas maquinadas, como tuercas y tornillos.

Anexo 2

Recetario para pátinas de latón

Recetario Industrial de Hiscox y Hopkins, basado en el Formulario Enciclopédico Industrial de Nico Barbieri y otros autores.

- Baño mate:

El baño mate se emplea para dar a la superficie del latón un aspecto satinado o cristalino. El baño brillante da lugar a una superficie lustrosa y perfectamente lisa, pero el mate es el mejor de todos los baños y puede emplearse como base para otros muchos acabados del latón.

El baño mate consiste en una mezcla de ácido sulfúrico y agua fuerte (ácido nítrico) con bastante sulfato de zinc (vitriolo blanco) para saturar la solución. En la presencia del sulfato de zinc estriba la diferencia esencial entre el baño brillante y el mate; sin el sulfato de zinc no es posible obtener una superficie mate. El método generalmente practicado, consiste en agregar el sulfato de zinc a la mezcla de ácidos (sulfúrico y nítrico), de modo que quede algo sin disolver en el fondo de la vasija en que se haga la mezcla. Pero procediendo de este modo, el sulfato de zinc queda en forma de un azúcar groseramente granulado; estos cristales se depositan en el fondo de la vasija y en realidad no intervienen en el trabajo de poner mate la superficie. Si estos cristales están finamente pulverizados, el baño mejora algo, pero es imposible pulverizar este cuerpo hasta un grado tal que pueda hacer el trabajo deseado; es decir, que el uso del sulfato de zinc deja mucho que desear. El método más moderno para hacer el baño mate, consiste en producir el sulfato de zinc directamente en la solución y en forma de precipitado. En efecto, se sabe que los cuerpos más finamente pulverizados son aquellos que se obtienen por precipitación, dato de gran importancia en el baño mate, pues el sulfato de zinc en polvo muy fino, no se deposita tan rápidamente en el fondo del recipiente. Por esta razón, el sulfato de zinc debe precipitarse, de modo que



cuando llega a mezclarse con los ácidos, no se vaya inmediatamente al fondo. El procedimiento de obtener directamente el sulfato de zinc partiendo de la solución es el siguiente:

Se toman 4 litros de ácido nítrico amarillo y se echan en una cazuela o recipiente análogo de barro, rodeado de agua fría, que tiene por objeto absorber el calor formado por la reacción, que hace evaporar el ácido. Se agrega el zinc en pequeños trozos hasta que no pueda disolver más cantidad, es decir, hasta que quede saturada la solución que así resulta. El zinc puede emplearse en cualquier forma apropiada para agregarlo al ácido poco a poco como, por ejemplo, en recortes de poco espesor (hechos de una lámina), en granos, en terrenos, etc. Si se echara todo de una vez, se produciría una ebullición que haría rebosar el ácido. Una vez que el ácido ha disuelto todo el zinc que puede disolver, se ve que se ha evaporado en parte, siendo necesario agregar más ácido para completar otra vez los 4 litros con que se empezó la operación.

Hecho esto, se agregan lentamente 4 litros de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla que así resulta debe agitarse con una pala de madera mientras se está añadiendo este ácido.

En cuanto empieza a agregarse el ácido sulfúrico, la solución comienza a volverse de aspecto lechoso y finalmente toma la consistencia de una pasta espesa, producida por la precipitación del sulfato de zinc, debida al ácido sulfúrico, resultando así un precipitado muy dividido de sulfato de zinc. Si se quiere emplear cantidades determinadas de ácido de zinc, se pueden tomar las siguientes: de ácido sulfúrico 4 litros; de ácido nítrico 4 litros; de zinc 180 gr.

Al disolverse el zinc en ácido nítrico, hay que asegurarse de que no queda nada por disolver en el fondo de la vasija.

El baño mate se aplica en caliente, por lo cual se conserva en vasijas de barro rodeadas de agua caliente. Los objetos que hay que tratar se pulimentan primero y se limpian perfectamente y en seguida se agita muy bien el baño con una pala de madera, de modo que se reparta bien por el líquido de sulfato de zinc que estaba depositado en el fondo. Se



sumerge entonces el objeto en cuestión en el baño y se deja en el mismo hasta que adquiera el mate deseado, siendo éste un punto que únicamente la experiencia puede señalar con precisión. Al introducirse el objeto de latón en la solución, se observa una rápida acción sobre su superficie, pero al cabo de unos cuantos segundos se retarda y hace más lenta. Después se saca el objeto, se lava bien y se sumerge en el baño brillante ordinario; este baño es necesario, pues el anterior forma una capa oscura sobre la superficie que impediría ver el color verdadero del metal; esta capa desaparece al sumergir el objeto en el baño brillante (mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico) y queda al descubierto la verdadera superficie mate del latón.

La norma ordinaria para hacer el baño mate consiste en emplear partes iguales de ácido nítrico y sulfúrico; pero puede variarse la proporción de estos ácidos según los casos; por ejemplo, empleando más ácido sulfúrico, se obtiene un mate más fino, mientras que aumentando la proporción de ácido nítrico el mate que resulta es más basto. Cuando el baño se pone ya viejo, es inútil echar más zinc, pues siempre pasa un poco del sobrante a la solución cada vez que se sumerge algún objeto. En cambio, no tarda en cargarse de sales de cobre y entonces debe tirarse ya por inútil.

Un baño nuevo no hace bien el trabajo ni da buenos resultados si se emplea inmediatamente de preparado. Lo corriente es dejarlo sin emplear, después de su preparación, durante una noche, pues a la mañana siguiente se encuentra en las mejores condiciones para su aplicación y efectos. El baño nuevo se muestra reacio en el trabajo, sirviéndole de excitante la adición de un poco de agua; pero siempre hay que hacer esta adición con gran cuidado, en poca cantidad y sólo en caso necesario. Al cabo de algún tiempo puede resultar conveniente agregar un poco más de ácido nítrico, lo cual puede hacerse sin temor alguno de echar a perder el baño. El manejo y aplicación del baño mate requiere gran cuidado y mucha experiencia; la principal dificultad se encuentra cuando se quiere dejar un objeto igual que otro dado, que sirve de muestra. Lo único que puede hacerse es ir ensayando y agregando más ácido nítrico o sulfúrico.



El baño mate puede aplicarse únicamente sobre latón o sobre plata alemana, es decir, sobre aleaciones que contengan zinc. Los mejores resultados se obtienen sobre latón amarillo muy rico en zinc.

- Líquido para dar al latón aspecto mate

Para mejorar la vista de los artículos de latón, cobre etc., lo que ordinariamente se hace es poner mate su superficie. Para ello se sumergen primero en ácido sulfúrico diluido, en la proporción de uno a diez; inmediatamente después se sumergen en una mezcla de 10 partes de tártaro rojo y 10 partes de sal común, 250 partes de ácido sulfúrico y 250 partes de ácido nítrico, durante un momento nada más y después se lavan bien con agua y se secan con aserrín. Para obtener un bonito color mate, se agregan al líquido 0,05 partes de sulfato de zinc.

- Iridiscente

Se prepara una solución de 1 parte de acetato de plomo y 3 partes de hiposulfito sódico en 48 partes de agua; se sumergen los objetos en esta solución y se sacan con frecuencia para observar el color que toman y cuando es bastante intenso se dejan secar por sí solos. La iridiscencia resultante es muy hermosa y por completo permanente.

- Blanco

1 Oropimente 5 gr., sal sosa cristalizada 10 gr., agua 300cm³. El latón toma color rojo en esta solución, pasando después por azul, lila y finalmente blanco.

2 En 8 litros de agua se disuelven 1.5 kilogramos de crémor tártaro y 2 Kg. de estaño muy dividido. También puede usarse este baño para el cobre.

- Amarillo

Se sumerge el latón perfectamente limpio en una solución diluida de acetato neutro de cobre a la temperatura ordinaria y en poco tiempo queda cubierto con una capa de color amarillo de oro muy resistente.



- Rojo

1 Se echa el latón en una solución de 150 gr. de sulfato de cobre y de 180 a 210 gr. de permanganato potásico en 15 litros de agua.

2 Se trata el metal de la siguiente manera: Solución A: algodón bien lavado 50 partes, ácido salicílico 2 partes, ácido sulfúrico 1000 partes, bicromato potásico 100 partes. Solución B: latón 20 partes, ácido nítrico (de densidad 1,51) 350 partes, nitrato sódico 10 partes. Se mezclan las dos soluciones y se diluye con 1500 partes de agua. Estas proporciones pueden variarse según la clase de latón que se trate de colorear. Al extender este líquido sobre el metal, se ve que éste cambia inmediatamente de color; una vez alcanzado el tinte conveniente, se sumerge de pronto el objeto en una solución alcalina compuesta de 50 partes de una sal de sodio y 1000 partes de agua. Se lava después el objeto y se seca con un paño. Colocando el objeto tratado entre dos placas, o mejor aún entre dos trozos de tela metálica de hierro, se obtiene un hermoso color rojo.

Del amarillo al rojo vivo: se disuelven 2 partes de carbonato de cobre nativo con 1 parte de sosa cáustica en 10 de agua. Se sumerge el objeto durante unos cuantos minutos en el líquido, dependiendo los distintos tonos que se quieran obtener del tiempo que dure la inmersión.

- Rojo de tumbaga. Se obtiene esta coloración sumergiendo los objetos en una mezcla de 10 partes de carbonato de cobre, 30 de sosa cáustica y 200 de agua. Esta capa sólo se endurece frotándola con un paño y de ningún modo restregando con arena.

- Verde

1 Para el verde, se disuelve 1 parte de acetato de cobre (cardenillo), 1 parte de vitriolo azul y 1 parte de alumbre en 10 partes de agua, hirviendo la solución con los objetos dentro. Para dar al latón un buen negro, como en artículos de óptica, aparatos fotográficos, placas, anillas, tornillos, etc., se disuelven 45 partes de malaquita (carbonato de cobre nativo) en 1000 partes de sal amoníaco. Para tratar el objeto con esta solución, se limpia bien, se desengrasa y se moja con salmuera y después se sumerge en la solución hasta que la capa



con que quede cubierto sea bastante consistente. La solución trabaja mejor y más pronto si está caliente. Si la oxidación fuera causa de una mancha, debe quitarse por inmersión en la salmuera.

2 Para dar al latón un color de cardenillo, se trata con ácidos diluidos, como el acético y el sulfúrico y se seca después.

3 El color verde oliva se produce ennegreciendo la superficie con una solución de hierro en ácido clorhídrico, puliendo después con galena y cubriendo el objeto, en caliente, con un barniz compuesto de 1 parte de barniz corriente, 4 de cúrcuma y 1 de gutagamba.

4 Verdete 120 gr., sal común 120 gr., vinagre de vino 4 litros, sal amoniaco 60 gr., alumbre 30 gr., bayas de Francia 480 gr. Se hace hervir la mezcla de todos estos ingredientes.

5 Se disuelven 60 gr. de nitrato de hierro y 60 gr. de hiposulfito sódico en $\frac{1}{2}$ litro de agua; se sumerge el objeto de latón en este baño hasta que adquiera el tono deseado, (ya que puede tomar casi todos los comprendidos entre el pardo y el rojo), se lava bien con agua, se seca y se pule. Mezclando 1 parte de percloruro de hierro con 2 partes de agua y sumergiendo el latón en este líquido, resulta un color verde oliva claro u oscuro, según lo que dure el tiempo de inmersión. Si se satura ácido nítrico con cobre, se echa el objeto de latón en el líquido resultante y se calienta después, toma un color verde oscuro; bien limpio puede dársele una capa de barniz de oro pálido, o bruñirse con aceite.

6 Alternando las aplicaciones de ácido acético diluido y la exposición a los vapores amoniacales y repitiendo varias veces el tratamiento, adquiere el latón un color verde muy semejante al de los bronce antiguos.

7 Basta tener algún tiempo el latón en una solución concentrada e hirviente de nitrato de cobre.

8 Se disuelven 50 partes de sosa cáustica y 40 partes de lactosa en 1000 partes de agua y se hierve la solución durante un cuarto de hora; al cabo de este tiempo, la solución presenta color amarillo oscuro: se le agregan entonces, ya fuera del fuego, 40 partes de solución



concentrada y fría de sulfato de cobre. Así se forma un precipitado rojo que cae al fondo a 75° C. Se introduce en el líquido una especie de jaula de madera, con los objetos de latón bruñido en su interior, viéndose que a los dos minutos toman éstos un bonito color de oro; si se quieren dejar con este color se sacan, se lavan y se secan con aserrín. Si se prolonga el baño toman bien pronto un color verde, que en poco tiempo pasa a amarillo y a verde azulado y por último se hace iridiscente. Estos colores deben presentarse lentamente y a temperatura comprendida entre 56 y 57° C.

9 Ácido clorhídrico 2 partes, ácido nítrico 3 partes; se agrega paladio o titanio. Se disuelve el metal y se agregan 8 litros de agua por cada litro de solución.

- Pátina verde natural al aire libre:

Antes se obtenía este color exponiendo el metal al aire libre durante mucho tiempo. El color verde propio de la pátina natural se imita muy bien con una de las fórmulas siguientes:

1 Se tritura carbonato de cobre con barniz de sandárac. Así resulta la imitación más barata, (aunque también la peor) y sirve para pintar los objetos pequeños de hierro fundido que en muchos sitios se venden como recuerdos históricos.

2 Cobre: 30 gr., ácido nítrico concentrado: 60 gr., ácido acético al 6 por 100: 600 gr., cloruro amónico: 11 gr., amoníaco diluido: 20 gr. Se disuelve el cobre en el ácido nítrico y se agregan a la solución los demás ingredientes, dejando el líquido en reposo varios días antes de usarlo. Los objetos se introducen un instante en esta solución, o se aplica ésta sobre los mismos con una brocha; se dejan secar y por último se cubren con una capa muy fina de aceite de linaza.

- Violeta

1 Hiposulfito sódico: 580 gr., agua: 4 litros. En otros 4 litros de agua se disuelven 180 gr. de acetato de plomo cristalizado. Se mezclan las dos soluciones y se calienta la mezcla a 75-80° C. Se limpian muy bien los objetos y se tienen en la solución hasta que toman el color deseado.



2 Se introduce un instante el latón en una solución de cloruro de antimonio y se frota después con una varilla forrada de algodón. Durante esta operación debe calentarse el metal hasta una temperatura soportable por las manos.

3 Para botones, se calientan estos bien limpios y brillantes a 60° C y se mojan con un algodón empapado en una solución de cloruro de antimonio.

4 El color violeta se obtiene sumergiendo los objetos, perfectamente limpios, en una solución de cloruro amónico.

- Azul

1 Se mezclan, por agitación, 100 partes de carbonato de cobre y 750 partes de amoniaco; este líquido debe conservarse en frascos tapados; cuando pierde su fuerza, se renueva agregándole un poco de amoniaco. Se limpian bien los objetos y se suspenden en este líquido, sin dejar de moverlos durante unos minutos, al cabo de los cuales se lavan con agua y se secan en aserrín de madera, resultando generalmente un color azul profundo.

Se aplican también fórmulas dadas para pavonar o dar color azul al cobre.

- Azul de acero

1 Para dar al latón un color azul de acero, se trata con una solución diluida e hirviente de cloruro de arsénico; si se quiere obtener un color azul se trata el latón con hiposulfito sódico concentrado. Otra fórmula para azular el latón es la siguiente: se disuelven 10 partes de cloruro de antimonio en 200 de agua y se agregan 30 partes de ácido clorhídrico puro; se deja sumergido el objeto hasta que esté bien azul y entonces se lava y se seca en aserrín.

2 Para que el latón tome un tinte azul de acero, se disuelven 100 partes de carbonato amónico en 750 partes de amoniaco, se diluye la solución con agua destilada. Después, se sumergen en el líquido resultante los objetos de que se trate, bien limpios, suspendiéndolos de un alambre de latón. Al cabo de 2 ó 3 minutos, se lavan bien con agua clara y se secan con aserrín.



3 Se disuelven 6 gr. de sulfuro de antimonio y 120 gr. de sosa calcinada en 3/4 de litro de agua a la que se agregan 11 gr. de quermés. Se filtra y mezcla esta solución con 100 gr. de tártaro, 22 gr. de hiposulfito sódico y 3/4 de litro de agua. Introduciendo latón bruñido en esta mezcla caliente, resulta con un hermoso color azul de acero.

4 El latón, echado en un recipiente de plomo con ácido clorhídrico y un poco de ácido arsénico, toma tintes variados pudiéndose sacar cuando tenga el tono azul deseado.

- Pardos oscuros

1 El color chocolate resulta de rociar el objeto con óxido férrico rojo, que se quema después, terminando con la pulimentación por medio de un poco de galena.

2 Se obtienen todos los tonos, dentro del pardo, sumergiendo el latón en soluciones de nitrato o cloruro férrico después de haber sido picado por ácido nítrico diluido, lavado con arena y agua y secado. La concentración de las soluciones da el tono más o menos oscuro del color resultante.

- Gris

- Gris de acero. Sulfuro de antimonio: 1 parte, limaduras finas de hierro: 1 parte, ácido clorhídrico: 3 partes, agua de 3 a 4 partes.

- Gris azulado. Se emplea una solución de cloruro de platino, que deja una capa muy fina de platino sobre el metal que después se broncea. De este modo, resulta un color gris cuyo tono depende del metal; si éste está bruñido, toma un tinte gris azulado que varía con la duración de la acción química y la concentración y la temperatura del baño.

Se prepara una solución de 1 parte de cloruro de platino en 5000 partes de agua y otra más concentrada que se mantiene a 40° C.

Se unen los objetos a un alambre de cobre y se sumergen durante unos segundos en una solución caliente de 30 partes de tártaro en 5000 partes de agua; al sacarlos de este baño se lavan dos o tres veces con agua clara ordinaria y por último con agua destilada y se echan



en la primera solución de cloruro de platino, removiéndolos de vez en cuando. En cuanto se nota un cambio de color fijo, se pasan los objetos a la solución concentrada de cloruro de platino, donde se mueven y se tienen hasta que toman el color deseado.

Después se lavan dos o tres veces con agua y se secan con aserrín.

- Gris de plata vieja. El aspecto de plata vieja se da del modo siguiente: se platean primero los objetos en cuestión y a continuación se pintan con una pasta fluida hecha de 5 partes de grafito, 1 de hematites pulverizada y trementina; para aplicar esta pasta se emplea una brocha blanda; después de bien seca esta capa, se pasa un cepillo para quitar el polvo. La plata oxidada se obtiene sumergiendo el objeto ya plateado, en una solución caliente de hígado de azufre: 5 partes, carbonato amónico: 10 partes y agua: 10000 partes. Para esta oxidación, únicamente se prestan bien los objetos plateados a fondo, porque esta solución haría desaparecer el plateado si consistiera en una capa tenue. Todo tinte no satisfactorio puede quitarse con una solución de cianuro potásico. Es conveniente dejar los objetos en una solución de sulfuro amónico diluido con agua, en la cual adquieren un tono que varía del azul al negro pálido.
- Gris verdoso. Se sumerge varias veces el latón en una solución muy diluida de cloruro cúprico, resultando un color gris verdoso.
- Al gris desde el amarillo: **1** Se prepara un baño compuesto de 400 partes de agua, 20 partes de sulfato ferroso amoniacal, 40 partes de hiposulfito sódico, 30 partes de sulfito cúprico y 10 partes de crémor tártaro. Teniendo el objeto de latón en este baño más o menos tiempo, se obtienen los siguientes colores: amarillo, anaranjado, rosado, azul y finalmente gris, cuando se prolonga más el baño. **2** Basta bañar el objeto en una solución de 30 gr. de cloruro de arsénico en 1/2 litro de agua.

