

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE RECUBRIENTOS Fe-Al EN 1M NaOH

J. Porcayo-Calderón ⁽¹⁾, V.M. Salinas-Bravo ⁽¹⁾, C.D. Arrieta-González ⁽²⁾, C. Cuevas-Arteaga ⁽³⁾ y A. Bedolla-Jacuinde ⁽⁴⁾

(1) Gerencia de Materiales y Procesos Químicos, Instituto de Investigaciones Eléctricas, MEXICO.

(2) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, MEXICO.

(3) Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-UAEM, MEXICO.

(4) Instituto de Investigaciones Metalúrgicas-UMSNH, MEXICO.

E-mail: jporcayo@iie.org.mx

RESUMEN

Se evaluó el comportamiento electroquímico de los recubrimientos Fe₃Al y FeAl en soluciones de 1M NaOH mediante ensayos de polarización potenciodinámica, potencial de circuito abierto y resistencia a la polarización durante 30 días a temperatura ambiente. Se observó que la técnica de deposición y su granulometría influyen en el comportamiento de los recubrimientos evaluados. Las pruebas de polarización indican que el acero inoxidable seguido de las aleaciones intermetálicas tienen las más bajas velocidades de corrosión respecto a los recubrimientos evaluados. Los recubrimientos mostraron velocidades de corrosión del mismo orden de magnitud y ligeramente mayores que las del acero inoxidable y sus aleaciones base, su potencial de corrosión son muy parecidos sin importar el tamaño de partícula y más negativo respecto a su aleación base. Las mediciones de potencial de circuito abierto muestran un incremento en los primeros días de inmersión hasta permanecer estables arriba del potencial de corrosión del acero inoxidable. Los distintos recubrimientos no mostraron variaciones significativas en su densidad de corriente, sus densidades de corriente fueron un orden de magnitud mayores que las del acero inoxidable y de su aleación base.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Intermetálicos, NaOH, corrosión, recubrimientos

1. INTRODUCCIÓN

No obstante que los aluminuros de hierro se han desarrollado principalmente para aplicaciones estructurales a temperatura elevada debido a su habilidad para desarrollar una capa protectora de Al₂O₃ que les proporciona resistencia a la corrosión hasta en ambientes de sales fundidas [1], su excelente comportamiento en estas condiciones ha motivado su estudio en soluciones acuosas. Por ello es de interés conocer sus propiedades de resistencia a la corrosión en medios acuosos ácidos, básico y en medios ricos en cloruros y compuestos de azufre [2]. El uso de los compuestos intermetálicos como capa superficial parece ser una alternativa atractiva y se han propuesto diferentes rutas para obtenerlos mediante procesos difusionales, proyección térmica y bombardeo iónico entre otros [3]. Los recubrimientos depositados por procesos de proyección térmica poseen mejores propiedades comparado con los obtenidos por procesos como CVD y PVD, además de que no afectan las propiedades del sustrato, se obtienen mayores productividades y sus costos de aplicación son más bajos [4]. La proyección térmica es una técnica de rociado de alta eficiencia

para obtener recubrimientos con resistencia en muchos ambientes agresivos. Respecto a la protección contra la corrosión, debe tomarse en cuenta que los recubrimientos que se elijan con este propósito no sean más nobles que el sustrato debido a que una vez que el electrolito alcance al sustrato el par galvánico formado entre los dos sistemas puede conducir a la corrosión preferencial del sustrato [5]. El objetivo de este trabajo es estudiar el desempeño frente a la corrosión de recubrimientos Fe_3Al y FeAl depositados por dos técnicas de proyección térmica empleando diferente tamaño de partícula y determinar la condición granulométrica y de proceso de deposición que desarrolle recubrimientos con mayores propiedades anticorrosivos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Aleaciones en polvo. Las aleaciones intermetálicas se obtuvieron mediante la fusión de elementos de alta pureza (>99,99%) los cuales fueron pesados en las relaciones estequiométricas correspondientes para obtener el Fe_3Al y FeAl . La fusión de los elementos se realizó en un horno de inducción bajo atmósfera inerte. Las aleaciones fueron trituradas en un molino de martillos hasta un tamaño de partícula menor a 3 mm de diámetro para posteriormente disminuir más su tamaño en un molino de bolas. El tiempo de molienda fue el requerido para pulverizar las aleaciones hasta que las partículas pasaran la malla 200. Una vez pulverizadas las aleaciones se clasificadas de acuerdo a su tamaño de partícula en un tamizador vibratorio.

Composición química de las aleaciones. La composición química de las aleaciones intermetálicas fue determinada por espectroscopia de absorción atómica obteniéndose 12,86% (en peso) de aluminio y 87,14% de hierro para el caso del Fe_3Al y 27,62% (en peso) de aluminio y 72,38% de hierro para el caso del FeAl .

Granulometría empleada. Los recubrimientos fueron depositados a partir de tres granulometrías diferentes. Se definió como granulometría gruesa a los polvos metálicos con tamaños de partícula entre 84-56,1 μm , granulometría media 56,1-41 μm , granulometría fina menor a 41 μm .

Aplicación de los recubrimientos. Los recubrimientos fueron aplicados sobre acero inoxidable 304 mediante proyección de polvos por flama y el proceso HVOF (High Velocity Oxygen-Fuel). Para el primer caso se empleó una pistola marca Sulzer-Metco modelo 5PII donde el material se alimenta a una flama oxiacetilénica donde se calienta a un estado fundido o semifundido y entonces se proyecta hacia el sustrato. Se emplearon los mismos parámetros de aplicación para las tres granulometrías. En el segundo caso se empleó un equipo marca Sulzer-Metco modelo DJ2700 con una flama generada por la combustión de una mezcla oxígeno-propano, la velocidad de proyección de las partículas es mayor a los 500 m/s y debido a la alta energía cinética al momento del impacto de las partículas se generan recubrimientos con alta densidad y baja porosidad. Los parámetros de operación fueron los mismos para las tres granulometrías. Previo a la aplicación de los recubrimientos, las muestras fueron tratadas de acuerdo con la norma NACE No. 1/SSPC-SP 5.

Pruebas de corrosión. A fin de determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, se realizaron pruebas de polarización potenciodinámica, mediciones de potencial de circuito abierto y resistencia a la polarización lineal durante 30 días. Como electrodo de referencia se empleó uno de calomel saturado y como electrodo auxiliar un alambre de platino. Los materiales y recubrimientos fueron evaluados en una solución de NaOH 1M a temperatura ambiente sin airear. Las curvas de polarización fueron realizadas desde -300 mV a 2000 mV, respecto a su potencial de corrosión, a una velocidad de barrido de 60 mV/min y las de resistencia a la polarización a 10 mV/min de -10 mV a +10mV respecto al potencial de corrosión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Polarización Potenciodinámica. La figura 1 muestra las curvas de polarización del acero inoxidable 304 y aleaciones intermetálicas Fe_3Al y FeAl . El acero 304 a potenciales anódicos tiende a presentar una tendencia a incrementar su densidad de corriente en función del potencial aplicado,

para posteriormente disminuir y alcanzar una zona de pasividad a los -15 mV hasta los 350 mV donde incrementa nuevamente su densidad de corriente. Su potencial de corrosión fue de -410 mV y una i_{corr} de $0,0013 \text{ mA/cm}^2$ en condiciones de superficie limpia y pulida.

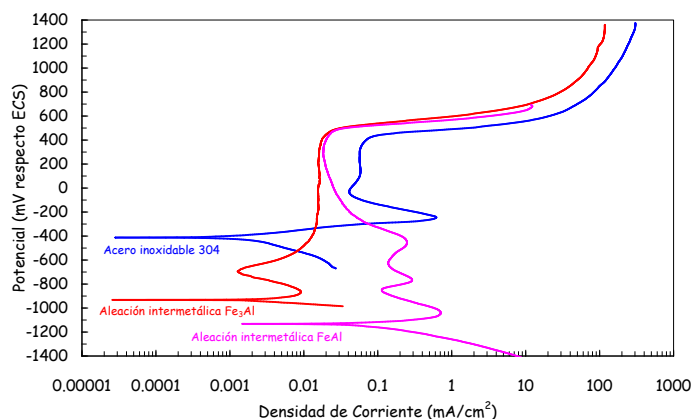
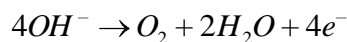
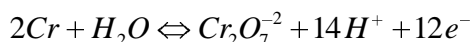


Figura 1. Curvas de polarización potenciodinámica del acero inoxidable y aleaciones intermetálicas.

De acuerdo a la literatura [6], la zona pasiva mostrada por el acero inoxidable, se debe a que los iones OH^- , reaccionan con la superficie del acero formado precipitados de hidróxidos de hierro $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ y óxidos multielementos y en la región transpasiva incrementa la densidad de corriente debido a la evolución de oxígeno de acuerdo a:



Asimismo, la transición de la zona pasiva a transpasiva puede deberse a la disolución del cromo para formar iones hexavalentes de acuerdo a:



La aleación intermetálica Fe_3Al presentó un potencial de corrosión de -932 mV con un menor incremento en su densidad de corriente al incrementar el potencial hasta -840 mV para posteriormente disminuir hasta -685 mV y luego incrementa hasta llegar a una zona pasiva de -350 mV hasta 400 mV, su i_{corr} fue similar a la presentada por el acero 304 siendo de $0,0036 \text{ mA/cm}^2$, esto es consistente con lo reportado en la literatura [7] que indica que en medios alcalinos el Fe_3Al tiene una velocidad de corrosión similar al de algunos aceros inoxidables como el 304L.

La aleación intermetálica FeAl presentó el comportamiento más catódico con un potencial de corrosión de -1132 mV. Arriba de su potencial de corrosión presenta un ligero incremento en su densidad de corriente para inmediatamente exhibir un comportamiento pasivo desde -840 a 400 mV, a partir de donde muestra una zona transpasiva. Su i_{corr} fue de $0,16 \text{ mA/cm}^2$. Este comportamiento es muy idéntico al reportado en la literatura para una aleación Fe28Al [8], como se observa en la figura 2. De acuerdo a estos estudios [8] se observa que no existe diferencia entre el desempeño del hierro puro y el intermetálico Fe28Al , esto hace suponer que los productos de corrosión en ambos casos son protectores (óxidos y/o hidróxidos de hierro y aluminio). Doche y col [9] estudiaron el comportamiento del Al puro en soluciones concentradas de NaOH y encontraron un comportamiento pseudopasivo ya que el proceso de disolución del Al es a través de una película de óxido o hidróxido de aluminio que permite la transferencia de carga y conducción iónica. El mecanismo propuesto para explicar la disolución-pasivación del Al en medios alcalinos

concentrados consiste en cuatro pasos. Una serie de reacciones de transferencia de electrones con adición del ión hidróxido hasta llegar al estado final de oxidación $Al(OH)_3$:

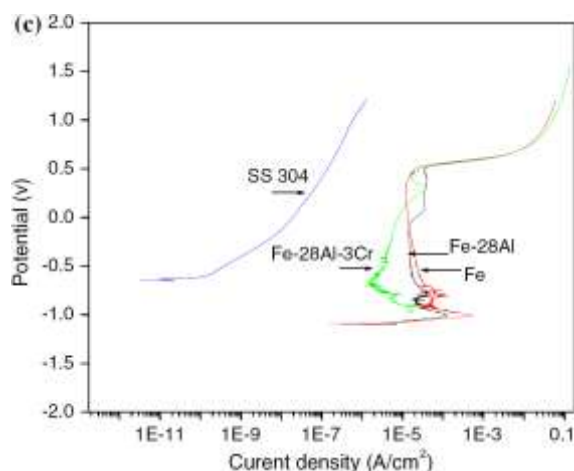
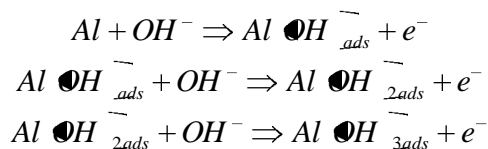
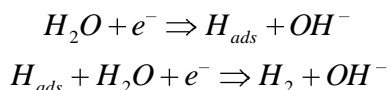


Figura 2. Polarización de Fe, Fe-28Al, Fe-28Al-3Cr, SS 304 en 1M NaOH a 0.5 mV/s [8].

Un paso final es la disolución del trihidróxido de aluminio en aluminato soluble dejando la superficie libre para seguir reaccionando:



La disolución por la alcalinización de la superficie ocurre con una alta evolución de hidrógeno, y al dejar la superficie libre de Al experimenta altas velocidades de disolución. Al mismo tiempo, el agua es reducida sobre la superficie de Al de acuerdo al mecanismo de Volmer-Heyrovsky:



Este mecanismo explica el fenómeno de transición observado en la disolución del Al, debido a que existe una competición entre los átomos de hidrógeno adsorbidos y los productos intermedios de oxidación del Al. De acuerdo a la estequiometría de la reacción de disolución, el balance final conduce a un enriquecimiento en iones aluminato y una disminución de la alcalinidad de la solución en la interfase. Estos fenómenos reducen la velocidad de disolución y contribuyen a la estabilización de las especies pasivantes $[Al(OH)_3]$ sobre la superficie del Al, sin embargo la película es menos protectora debido a que es más porosa o más conductora. Los iones aluminato pueden difundir a la interfase y acumularse en forma de una capa viscosa que también disminuye la difusión de iones OH^- y con ello se reduce la velocidad de corrosión. Los autores hacen mención que la presencia de impurezas como iones Fe^{2+} puede ocasionar que éstas se reduzcan en la superficie creando sitios preferenciales que favorezcan la evolución de hidrógeno e incrementando la velocidad de corrosión. Posiblemente esto sea lo que ocurre en el gráfico presentado por G.

Sharma et al., donde se observa que a potenciales muy positivos existe un incremento en la densidad de corriente en la zona pasiva del Fe28Al. La tabla 2 muestra un resumen de los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos para las aleaciones en solución 1M NaOH a temperatura ambiente

Materiales	Acabado como depositado			
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a	β_c
304 SS	-410	0,0013	76,9	156,5
Fe ₃ Al	-932	0,0036	99	52
FeAl	-1132	0,16	106	155

La figura 3 se muestra el comportamiento de los recubrimientos depositados por el proceso 5PII. Los recubrimientos Fe₃Al, figura 3(a), muestran que independientemente de la granulometría, todos tienen el mismo comportamiento, su potencial de corrosión es más negativo que el de la aleación base y sus i_{corr} son mayores, pero habrá que tomar en cuenta que el área superficial real de los recubrimientos es mayor que el de las aleaciones. A diferencia de la aleación base, se observa que los recubrimientos alcanzan más rápido la pasivación debido posiblemente a la existencia de óxidos superficiales producto del proceso de deposición.

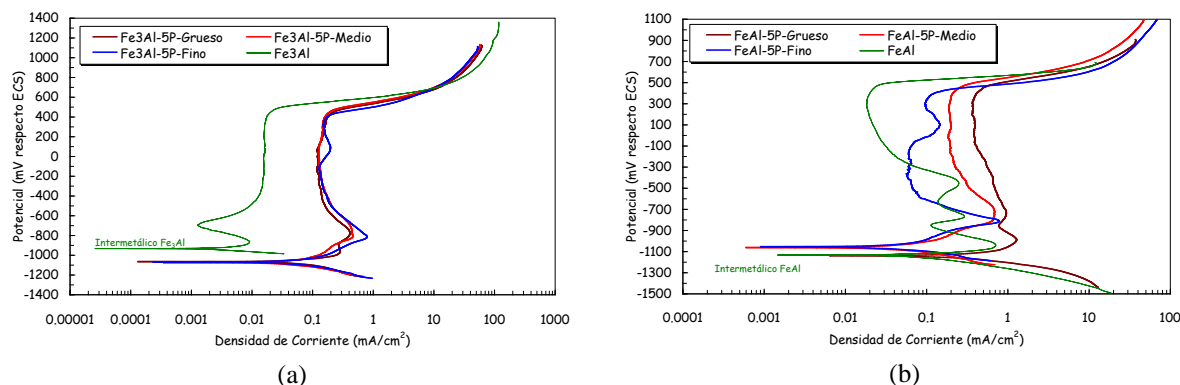


Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos (a) Fe₃Al y (b) FeAl depositados por el proceso de polvos por flama.

Los recubrimientos FeAl, figura 3(b), también muestran un comportamiento similar al de su aleación base con velocidades de corrosión menores, para las granulometrías media y fina. Esto puede deberse al mayor contenido de aluminio de este intermetálico, donde la formación de óxidos protectores durante el proceso de deposición es mayor. El rango de la zona pasiva es muy similar en recubrimientos y aleación base. La tabla 3 muestra un resumen de los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos Fe₃Al y FeAl, depositados por el proceso 5PII, en solución 1M NaOH a temperatura ambiente

Recubrimientos	Granulometría Gruesa				Granulometría Media				Granulometría Fina			
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a	β_c	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a	β_c	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a	β_c
Fe ₃ Al	-1064	0,07	123	171	-1074	0,07	290	156	-1069	0,08	260	160
FeAl	-1138	0,73	450	185	-1061	0,08	253	183	-1053	0,06	251	115

En la figura 4 se muestra el comportamiento de los recubrimientos depositados por el proceso HVOF. En el caso de los recubrimientos Fe₃Al, figura 4(a), se observa un comportamiento muy similar con un potencial de corrosión más negativo que el de la aleación base y velocidades de corrosión mayores, pero habrá que tomar en cuenta, como ya se mencionó, que el área superficial real de los recubrimientos es mayor que el de las aleaciones. También se observa que los recubrimientos alcanzan más rápido la pasivación debido posiblemente a la existencia de óxidos superficiales producto del proceso de deposición, pero a mayores densidades de corriente.

El comportamiento de los recubrimientos FeAl, figura 4(b), también es muy similar al de su aleación base con velocidades de corrosión ligeramente mayores. El rango de la zona pasiva es muy similar en recubrimientos y aleación base aunque se establece a mayores densidades de corrosión. La tabla 4 muestra un resumen de los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica.

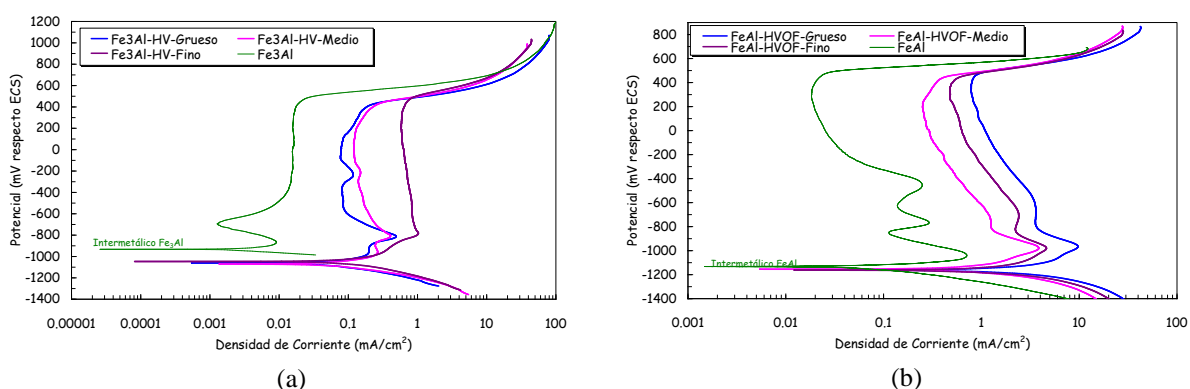


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos (a) Fe₃Al y (b) FeAl depositados por el proceso HVOF.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos Fe₃Al y FeAl, depositados por el proceso HVOF, en solución 1M NaOH a temperatura ambiente

Materiales	Granulometría Gruesa				Granulometría Media				Granulometría Fina			
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a	β_c	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a	β_c	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a	β_c
Fe ₃ Al	-1060	0,07	162	128	-1070	0,07	157	114	-1046	0.15	307	163
FeAl	-1162	2,8	415	212	-1154	1,1	252	135	-1162	2.7	480	183

Potencial de circuito abierto. En la figura 5 se muestra la variación del potencial de circuito abierto medido durante 30 días para las aleaciones y recubrimientos. Se observa que en el caso del acero 304, su potencial tiende a incrementar lentamente desde -350 mV hasta -300 mV. En el caso de la aleación Fe₃Al, ésta incrementa drásticamente su potencial de corrosión en el primer día de inmersión hasta estabilizarse a valores similares al del acero inoxidable, y en el caso de la aleación FeAl también mostró un incremento drástico en su potencial de corrosión en los primeros tres días de inmersión para estabilizarse a valores más catódicos que el acero inoxidable. En general se observó que todos los recubrimientos Fe₃Al también tienden a incrementar drásticamente su potencial de corrosión en las primeras 24 horas de inmersión para posterior permanecer casi constante pero a valores más positivos que la aleación base y el acero inoxidable. De igual forma se puede establecer que este comportamiento se ha asociado a muchos factores como adsorción de las especies, disolución de óxidos y cambios en la concentración de iones metálicos y oxígeno, factores que favorecen el desarrollo de capas de difusión que alteran la actividad superficial mientras el electrolito penetra a través de la porosidad del recubrimiento [10]. Un comportamiento muy similar se observa en el caso de los recubrimientos FeAl, casi todos tienden a incrementar su potencial de

corrosión durante las primeras 24 horas para posteriormente permanecer casi constante a valores más positivos que los de su aleación base y el acero inoxidable.

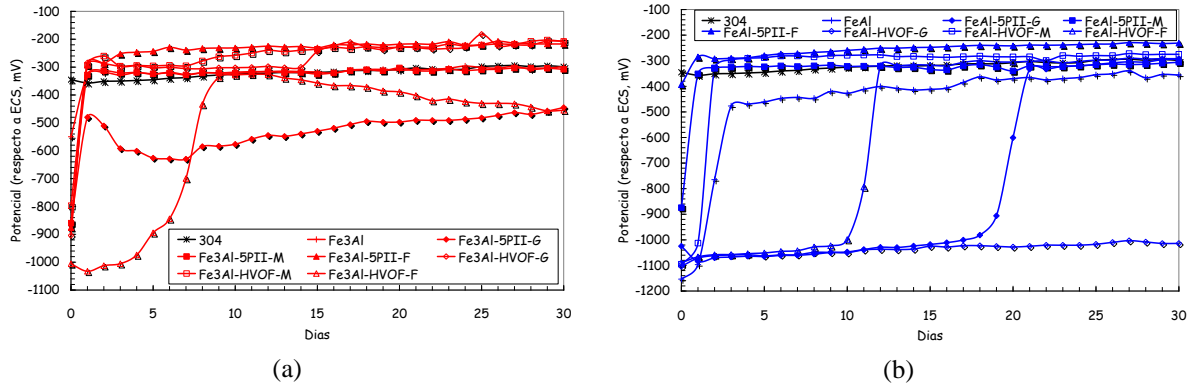


Figura 5. Variación de potencial de circuito abierto de los recubrimientos (a) Fe_3Al y (b) FeAl.

Resistencia a la polarización. La figura 6 muestra la variación de la i_{corr} , de los materiales y recubrimientos, obtenidas de las mediciones de resistencia a la polarización. Respecto a las aleaciones evaluadas, se observó que el acero 304 y el Fe_3Al presentan un comportamiento similar y consistente con lo descrito en la literatura [7], en el sentido de que muestran velocidades de corrosión similares. La aleación FeAl mostró una mayor velocidad de corrosión inicial pero después de los primeros 10 días de inmersión ésta es menor que la del acero inoxidable y el Fe_3Al . Esto refuerza el hecho que a mayor contenido de Al es mayor su resistencia a la corrosión.

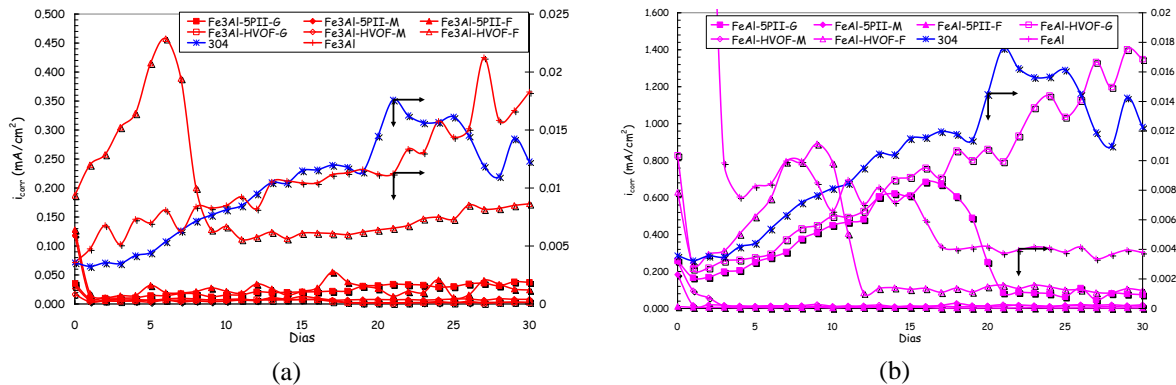


Figura 6. Densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos (a) Fe_3Al y (b) FeAl evaluados.

Los diferentes recubrimientos Fe_3Al mostraron una tendencia a disminuir su velocidad de corrosión después del primer día de inmersión, para posteriormente permanecer estables pero a valores ligeramente mayores que su aleación base y el acero 304. El recubrimiento de granulometría fina depositado por el proceso HVOF mostró un comportamiento diferente, esto puede estar asociado a los defectos presentes en su estructura, debido a que fue la granulometría más difícil de depositar por esta técnica. Un comportamiento similar se obtuvo en el caso de los recubrimientos FeAl.

4. CONCLUSIONES

En los recubrimientos Fe_3Al , depositados por el proceso 5PII, se observa que independientemente de la granulometría, todos muestran el mismo comportamiento, su potencial de corrosión es más negativo que el de la aleación base y sus velocidades de corrosión son mayores. Los recubrimientos

FeAl, muestran un comportamiento similar al de su aleación base con velocidades de corrosión menores para las granulometrías media y fina.

En el caso del proceso HVOF se observó que los recubrimientos Fe₃Al muestran un comportamiento muy similar con un potencial de corrosión más negativo que el de la aleación base y velocidades de corrosión mayores. El comportamiento de los recubrimientos FeAl, también es muy similar al de su aleación base con velocidades de corrosión ligeramente mayores.

Las mediciones de potencial de circuito abierto muestra que todos los recubrimientos tienden a incrementar su potencial de corrosión a valores más anódicos que el de su aleación base.

Las mediciones de resistencia a la polarización muestran que las velocidades de corrosión de los recubrimientos se estabilizan a valores ligeramente mayores a las de su aleación base en los primeros de inmersión.

AGRADECIMIENTOS

J. Porcayo-Calderón agradece al CONACYT y al IIE el apoyo proporcionado a través de los proyectos 49755 y 13200, respectivamente, para la realización de este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

1. P. F. Tortorelli and P. S. Bishop, in: R. H. Jones and R. E. Ricker (Eds.). *Environmental Effects on Advanced Materials*, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, P.A., (1991), p.91., P. F. Tortorelli and K. Natesan, *Mater. Sci. and Eng.*, A258 (1998), pp.115-125
2. M.C. Garcia-Alonso, M.F. Lopez, M.L. Escudero, J.L. Gonzalez-Carrasco, D.G. Morris. *Corrosion behaviour of an Fe₃Al-type intermetallic in a chloride containing solution. Intermetallics* 7 (1999) 185-191
3. B. Szczucka-Lasota, B. Formanek, A. Hernas, K. Szymanski. *Oxidation models of the growth of corrosion products on the intermetallic coatings strengthened by a fine dispersive Al₂O₃. Journal of Materials Processing Technology* 164–165 (2005) 935–939
4. H. Singh, D. Puri, and S. Prakash. *Corrosion Behavior of Plasma-Sprayed Coatings on a Ni-Base Superalloy in Na₂SO₄-60 Pct V₂O₅ Environment at 900°C. Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 36A, April 2005, 1007-1015*
5. J.M. Guilemany, J. Fernandez, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti. *Influence of spraying parameters on the electrochemical behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl. Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 3064-3072.
6. S.S. Abd-El Rehim, S.S. Abd-El Haleem, S.M. Abd-El Wahaab and M. Sh. Shalaby. "Corrosion behaviour of 18-8 austenitic stainless steel in NaOH solutions and the effect of chloride ions". *Surface Technology*, 19 (1983) 261–271.
7. V. Shankar Rao. "Review article: A review of the electrochemical corrosion behaviour of iron aluminides". *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4533–4542.
8. G. Sharma, P.R. Singh, R.K. Sharma, K.B. Gaonkar, and R.V. Ramanujan. "Aqueous Corrosion Behavior of Iron Aluminide Intermetallics". *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 16(6) December 2007-779, pp 779-783.
9. M.L. Doche, J.J. Rameau, R. Durand, F. Novel-Cattin. "Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions". *Corrosion Science* 41(1999) 805-826
10. J.M. Guilemany, J. Fernandez, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti. *Influence of spraying parameters on the electrochemical behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl. Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 3064-3072.