CARACTERIZACIÓN ELECTROQIÍMICA DE FERMANAL EXPUESTO A CONDICIONES CORROSIVAS-EROSIVAS

Alejandro Vargas Uscategui [1], William Aperador Chaparro[1], Cesar Ortiz[2], Juan David Betancur [3], Chaur-Jeng Wang [4]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (1): 149-155

CARACTERIZACIÓN ELECTROQIÍMICA DE FERMANAL EXPUESTO A CONDICIONES CORROSIVAS-EROSIVAS

Alejandro Vargas Uscategui [1], William Aperador Chaparro[1], Cesar Ortiz[2], Juan David Betancur [3], Chaur-Jeng Wang [4]*

1: Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle. Cali, Colombia.
2: Grupo de Superficies Electroquímica y Corrosión, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Colombia.
3: Corporación para la Investigación de la Corrosión, CIC. Piedecuesta, Santander.
4: Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology.

** E-mail: a._vargas@hotmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 20-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este trabajo se estudia la corrosión-erosión en NaOH al 10% wt de tres aleaciones austeníticas del sistema Fermanal: $Al_{6,3}Mn_{22,6}C_{0,675}Cr_{3,1}Fe_{67,325}$ (F1), $Al_{5,2}Mn_{28,0}$ $C_{0,95}Cr_{5,1}Si_{2,8}Fe_{57,95}$ (F2) y $Al_{8,5}Mn_{30,0}$ $C_{1,0}Cr_{3,2}Mo_{1,1}Fe_{56,20}$ (F3), respectivamente. Se utilizaron partículas de sílice y el equipo tipo cilindro rotatorio para simular las condiciones erosivas. La caracterización electroquímica se realizó mediante las técnicas electroquímicas pulso galvanostático (GPT) y curvas de polarización Tafel, con el objetivo de evidenciar cambios en la velocidad de corrosión. Para obtener los parámetros electroquímicos en el sistema erosivo se varió el ángulo de ataque de las partículas erosivas con respecto a la superficie de la muestra. A través de difracción de rayos X se encontró que los principales productos de corrosión fueron Mn_2O_3, Fe_2O_3 y $Fe(Mn, Al)_2O_4$.

Palabras Claves: *Aleaciones Fe-Mn-Al, Desgaste Corrosivo-Erosivo, Curvas de Polarización Tafel, Técnica de Pulso Galvanostático.*

Abstract

In this work is study the corrosive-erosive wear in 10% wt. Na(OH) solution of three austenitic alloys of Fermalloy system: $Al_{6,3}Mn_{22,6}C_{0,675}Cr_{3,1}Fe_{67,325}$ (F1), $Al_{5,2}Mn_{28,0}$ $C_{0,95}Cr_{5,1}Si_{2,8}Fe_{57,95}$ (F2) y $Al_{8,5}Mn_{30,0}$ $C_{1,0}Cr_{3,2}Mo_{1,1}Fe_{56,20}$ (F3), respectively. Simulations of erosive conditions were made using silicon particles and the rotating cylinder device. The electrochemical characterization was achieved using Galvanostatic Pulse Technique (GPT) and Tafel Polarization Curves, with the objective of show changes in corrosion rate. The electrochemical parameters of the erosive system were obtained with the variation of the assault angle of the silica erosive particles with regard to sample surface. Through X-Ray diffraction was found that the main corrosion products on the surface were Mn_2O_3, Fe_2O_3 y $Fe(Mn, Al)_2O_4$.

Keywords*: Fe-Mn-Al Alloys, Corrosive-Erosive Wear, Tafel Polarization Curves, Galvanostatic Pulse Technique*

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones Fe-Mn-Al han presentado un enorme interés principalmente desde el punto de vista tecnológico, porque presentan grandes similitudes con los aceros inoxidables convencionales, los cuales son producidos con base en la aleación ternaria Fe-Ni-Cr. En estos aceros el Cr estabiliza la fase BCC o ferrítica y le da el carácter inoxidable al producir una camada superficial muy fina de óxido de Cr que protege el acero de futura oxidación, ya que es una camada pasivante [1]; este mismo papel lo desempeña el Al en las diferentes aleaciones. El Ni estabiliza la fase FCC o austenítica, la cual tiene las mejores propiedades mecánicas; la misma función la cumple el Mn aunque su efecto es negativo sobre la resistencia a la corrosión [2]. Una ventaja de los aceros con base en Fe-Mn-Al, llamados aceros Fermanal, con relación a los aceros convencionales es que tienen menor costo y peso y, además, presentan excelentes propiedades

mecánicas y buena resistencia a la oxidación [3]. Este tipo de características hacen que estos aceros sean aptos para diversas aplicaciones, desde biomédicas hasta en el manejo de sustancias a temperaturas criogénicas, como es el caso de China en donde se han empleado exitosamente series de aleaciones Fe-Mn-Al y Fe-Mn-Al-Cr (Aleaciones de alta precisión denominadas Aleaciones Covar) como aleaciones no magnéticas y criogénicas por más de 15 años [4]. Zhang et al., hacen además un llamado a los diseñadores de aleaciones a explorar la posibilidad de desarrollo de aceros inoxidables libres de Ni en orden de obtener una alta resistencia a la corrosión [5].

En corrosión húmeda se ha considerado que las aleaciones Fe-Mn-Al presentan una baja resistencia a la corrosión en varios medios agresivos (HNO_3 humeante, H_2SO_4 5%, $FeCl_3$ al 10% y 40%, NaCl al 3% y ácido acético humeante al 50%), lo cuál ha limitado su uso en aplicaciones industriales [2]. Por tal motivo, se cuenta con las investigaciones desarrolladas por Zhang et al. [5,6] quien se ha dedicado al estudio del comportamiento a la corrosión acuosa de las aleaciones Fermanal con adición de dopantes como el Cr, el cuál presenta un efecto benéfico en estas aleaciones. El objetivo de dichos investigadores ha sido tratar de prever cuál es la mejor adición a la composición de la aleación (Al – Cr), es decir, establecer el dopante y la cantidad que propicien el mejor comportamiento a la pasivación y demás parámetros electroquímicos obtenidos durante las mediciones potencioestáticas; tal objetivo lo logran al poder establecer el mecanismo de corrosión a través del conocimiento de los productos de corrosión dadas unas condiciones del medio ambiente, además de determinar que estas aleaciones solo pueden pasivarse en soluciones del 10% al 50% de Na(OH) pero no en soluciones al 3,5% de NaCl.

En cuanto a la investigación de las aleaciones Fe-Mn-Al en condiciones de desgaste triboquímico por erosión se cuentan con pocas referencias en la literatura, resaltándose la invstigación desarrollada por Her-Hsiung Huang et al. [7]. En dicha investigación se estudio el comportamiento de una aleación Fe-Mn-Al con tratamiento térmico de solución y envejecida en una solución al 3% de NaCl aireada.

En este trabajo se ha propuesto como objetivo principal estudiar y determinar el comportamiento electroquímico de la aleación Fe-Mn-Al (Fermanal) expuesto a condiciones erosivas-erosivas en una medio compuesto por una solución básica de Na(OH) 10% wt. y partículas erosivas de sílice. Las técnicas electroquímicas pulso galvanostático y curvas de polarización Tafel fueron implementadas con el objetivo de determinar la variación de la velocidad de corrosión con respecto a la variación del ángulo de impacto de las partículas erosivas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Fueron utilizados 3 aceros fermanal, cuyas composiciones químicas se presentan en la tabla 1. Las probetas utilizadas para los ensayos tienen un diámetro de 14 mm y un espesor de 2,5 mm.

Tabla 1. Composición química nominal (% en peso) de los aceros F1, F2 y F3.

Elemento	*F1*	*F2*	*F3*
Al	6,3	5,2	8,5
Mn	22,6	28,0	30,0
C	0,68	0,95	1,00
Cr	3,1	5,1	3,2
Si	--	2,8	--
Mo	--	--	1,1
Fe	Balance	Balance	Balance

Las aleaciones fermanal fueron sometidas a un ciclo de tratamiento térmico con atmosfera protectora de argón. El tratamiento térmico de solución se realizó a 1100°C por dos horas, templando en agua fría con el objetivo de obtener una estructura completamente austenítica. Posteriormente se realizó un tratamiento de envejecimiento convencional a 550°C por 16 horas, el cuál proporciona el pico más alto de propiedades mecánicas [8]. La dureza de los especímenes F1, F2 y F3 fue $HV_{0,1}$ 188, $HV_{0,1}$ 469 y $HV_{0,1}$ 354 respectivamente.

2.2 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión-Erosión

Para evaluar el fenómeno corrosivo-erosivo de las aleaciones se empleó un dispositivo construido para tal efecto de acuerdo a la figura 1. El tribómetro consta principalmente de un recipiente de vidrio que contiene el medio erosivo-corrosivo, una tapa en acrílico en el que se disponen los porta-muestras y electrodos, y un impulsor de HUMWPE (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular) que descansa sobre un eje de teflón que se encuentra acoplado al eje

principal de un motor que provee el movimiento al fluido. La tapa donde se ubican los portamuestras permite el posicionamiento de las probetas respecto al flujo en dos posiciones: 30º y 90º; el portamuestras es de teflón con un área expuesta de 1 cm^2.

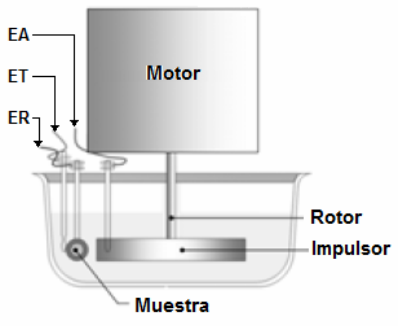


Figura 1. Esquema de dispositivo empleado en las pruebas de desgaste por corrosión-erosión, EA: Electrodo Auxiliar, ET: Electrodo de Trabajo, ER: Electrodo de Referencia [9].

Antes del desarrollo de los ensayos de corrosión-erosión, las muestras fueron sometidas a un proceso de pulido tipo espejo con papel abrasivo de tamaño creciente de SiC, desde tamaño 100 hasta 1200, y finalmente con suspensiones de alúmina (Al_2O_3) de 1 y 0,05 µm en disco giratorio. Las aleaciones fueron sometidas a un proceso de limpieza ultrasónica en un baño de acetona y secadas antes de su uso. Los ensayos de corrosión-erosión fueron llevados a cabo en una solución al 10% wt. de Na(OH) (pH = 13,6) con la presencia de partículas de sílice (SiO_2) con un tamaño de partícula entre 210 µm y 300 µm bajo una proporción del 20%wt. con respecto al medio fluido. Las mediciones de Pulso Galvanostático (con aplicación de 10 a 100 mA durante 10000 ms) y Curvas de Polarización Tafel (desde -200 mV vs. Ecorr hasta +1,2 V vs. Ecorr con una tasa de barrido de 1mV/s) fueron realizadas en un Potenciostato-Galvanostato Portátil Tek-Corr modelo 4.0. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de Calomel (SCE) y como electrodo auxiliar se empleó grafito. La velocidad de rotación del impulsor se mantuvo constante a 1930 rpm, proporcionando una velocidad lineal máxima de la partícula de 11,12 m s^{-1}. Se trabajaron dos ángulo medio de impacto de la partícula, 30° y 90°, fijando el porta-muestra en una posición fija sobre la tapa. La perdida en peso de las muestras luego del ensayo de corrosión-erosión fue medida luego de un tiempo de exposición de 1 hr. fue La figura 2 muestra la morfología de las partículas antes y después de realizado el ensayo.

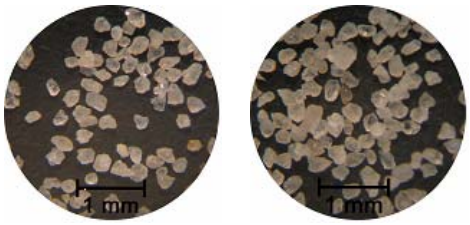


Figura 2. Aspecto de las partículas erosivas de sílice antes del ensayo (Izquierda) y después del ensayo (Derecha).

La identificación de los productos de corrosión generados en la superficie de los aceros se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX). El arreglo experimental en Difracción de Rayos X corresponde a Goniómetro PW3050/60 (θ/θ), manejado bajo un sistema XPERT-PRO usando una radiación monocromática de Cu Kα 1,54 Å, operado a 40 kV y 40 mA bajo condiciones de temperatura de 25°C. El barrido sobre la superficie fue realizado desde 2θ = 20,01° hasta 2θ = 99,99° con un paso 2θ = 0,02° a un tiempo de barrido de 1 segundo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La microestructura de las aleaciones fermanal F1, F2 y F3 se muestran en la figura 3 (a), (b) y (c) respectivamente. La microestructura de las diferentes aleaciones esta constituida por un grano poligonal equiaxial de austenita con una precipitación de segunda fase, ferrita, en borde de grano, principalmente en las aleaciones F1 y F3, mientras que en la aleación F2 la precipitación de la ferrita se identificó con la ayuda de DRX.

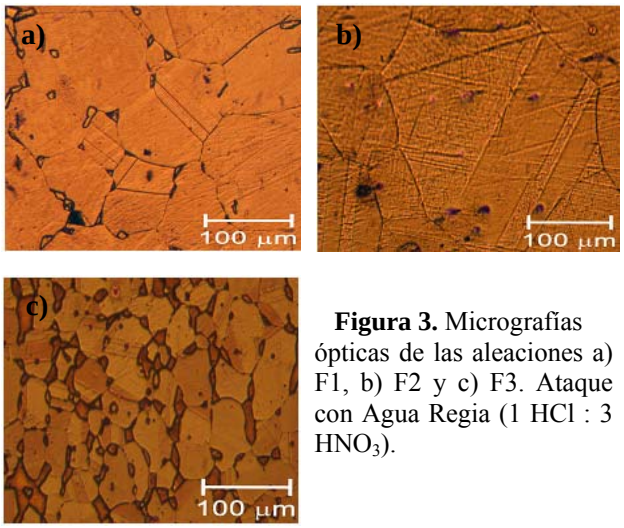


Figura 3. Micrografías ópticas de las aleaciones a) F1, b) F2 y c) F3. Ataque con Agua Regia (1 HCl : 3 HNO_3).

Los gráficos de Potencial vs. Tiempo del sistema corrosivo-erosivo en ángulo de ataque de 30° y 90° son mostrados en la figura 4 (a) y (b), respectivamente. Se observa en las figuras que en orden de mayor a menor actividad en los aceros fermanal se encuentra el acero F3, F2 y F1, siendo la condición más activa la presentada en ángulo de impacto de 90°. A pesar que el mayor contenido de aluminio en los aceros fermanal actúa de forma activa provocando disolución anódica en condiciones naturales de la capa pasiva que tenga lugar en la superficie en medio básico, se observa que el acero F2 presenta mayor actividad que el acero F1 debido a la influencia del silicio, por lo tanto, las curvas de V vs. t se desplazan hacia potenciales más activos.

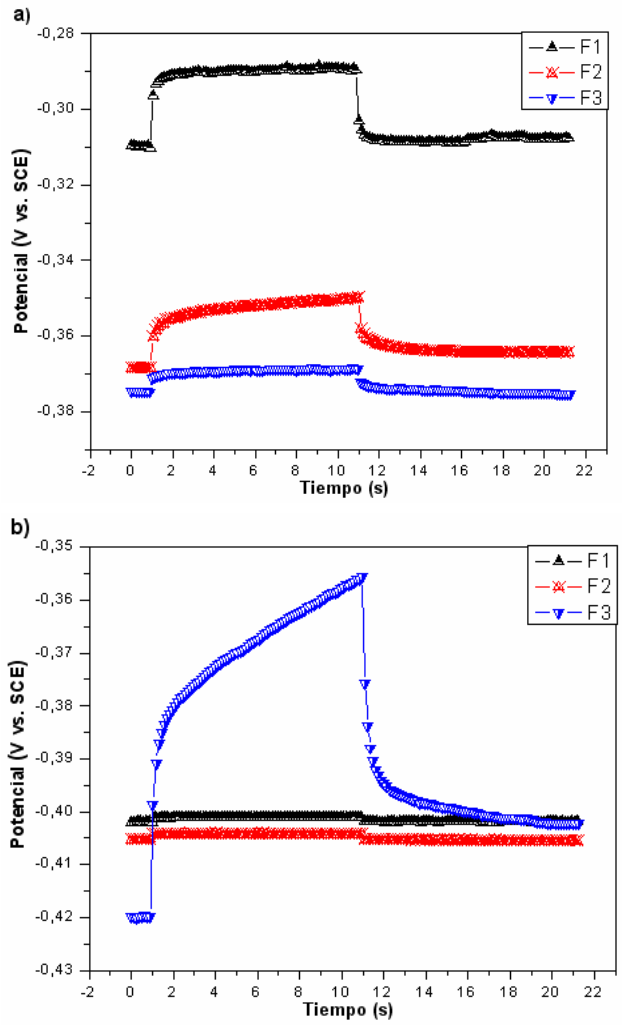


Figura 4. Gráficos Potencial vs. Tiempo obtenidos por GPT bajo Ángulo de Impacto a) 30° y b) 90°

Es posible observar la variación de la velocidad de corrosión medida a través de GPT en la figura 5, cuyos valores resultan de la relación inversamente proporcional con la resistencia a la polarización (R_p). Se observa entonces que los valores de velocidad de corrosión se encuentran en su mayoría en un rango superior a 100 mpy, lo cuál significa que la cinética del desgate electroquímico en este caso se ve afectada positivamente por la acción del desgate mecánico de la superficie. La variación del ángulo de impacto de 30 ° a 90° en los aceros fermanal F1 y F2 implica un aumento considerable de la velocidad de corrosión, mientras que para el acero fermanal F3 implica la disminución. A pesar que la condición de ángulo normal propicia la mayor cantidad de energía transferida tras el choque de la partícula, en el acero F3 se observa el decaimiento de la velocidad de corrosión como consecuencia de la generación de una película protectora capaz de disminuir el efecto severo del desgaste mecánico.

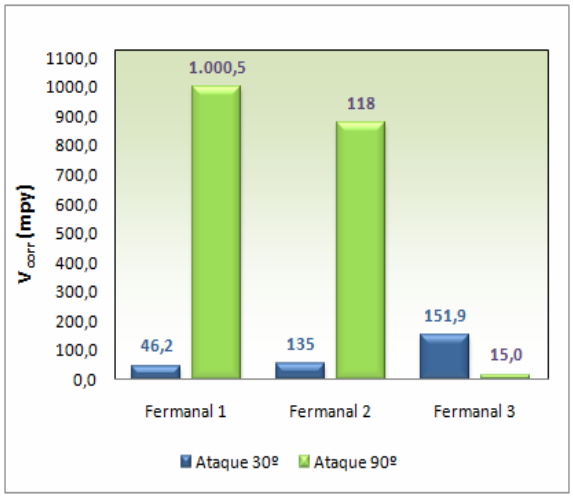


Figura 5. Variación de la Velocidad de Corrosión en GPT bajo corrosión-erosión.

Las curvas de polarización de las aleaciones fermanal son mostradas de acuerdo a la variación del ángulo de impacto a) 30° y b) 90° en la figura 6 (a) y (b) respectivamente. En la figuras es posible observar que para una condición de ángulo rasante las curvas de polarización son muy similares entre sí y prácticamente solo se diferencian a partir de la zona de pasivación. Se observa entonces que mientras que la densidad de pasivación del acero fermanal F3 es alta los aceros fermanal F1 y F2 presentan densidades de corriente de pasivación inferiores. Se nota además que bajo esta condición de ensayo el rango de potencial de pasivación para todos los materiales es muy similar entre si, lo cuál implica que bajo tales condiciones corrosivas-

erosivas de trabajo los aceros fermanal presentarán un respuesta sobresaliente. Por otro lado, analizando la condición energética de mayor severidad sobre la superficie del material, es decir, bajo un ángulo de ataque de 90º, se observa que la zona pasiva de los aceros fermanal F1 y F2 es casi imperceptible, lo que implica además una pobre protección del sustrato contra la acción erosiva de las partículas, no obstante las curvas de estos aceros se desplazan hacia potenciales más nobles con respecto al acero fermanal F3. Sin embargo, el acero F3 presentan densidades de corriente inferiores a los otros materiales, lo cuál significa una ventaja comparativa, ya que además presenta una zona de pasivación amplia y con mayor estabilidad.

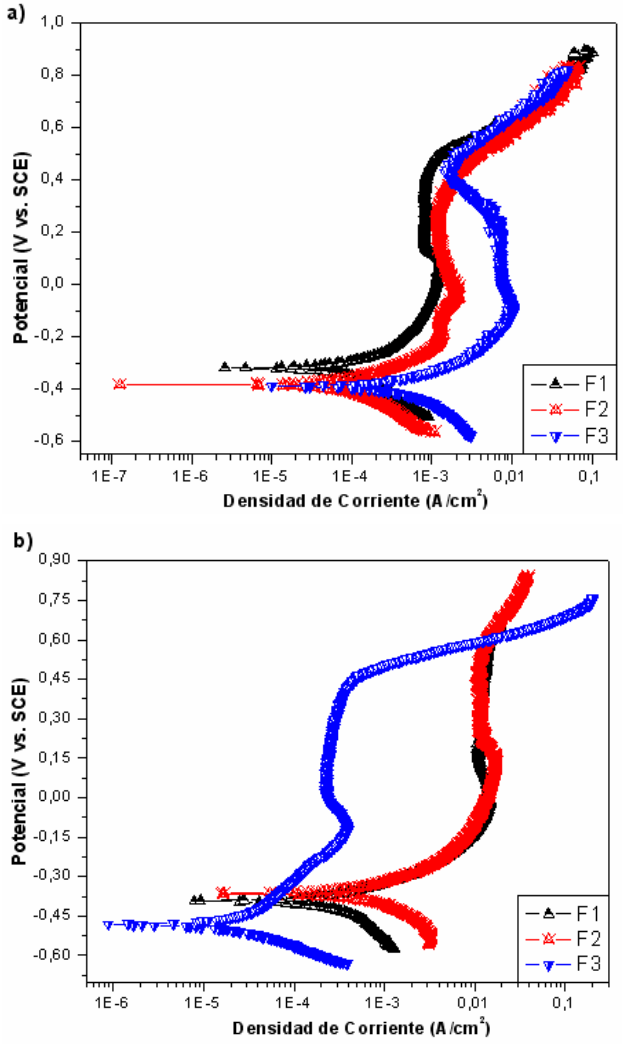


Figura 6. Curvas de Polarización Tafel en un medio compuesto por 10%Na(OH) + 20%SiO_2 bajo Ángulo de Ataque a) 30° y b) 90°.

En la figura 7 es posible observar la variación de a) Potencial de corrosión y b) Densidad de corriente de corrosión del sistema corrosivo-erosivo. Es posible observar que los potenciales entre sí son muy similares y se encuentran en el rango de 300 mV a 500 mV, presentándose en todos los casos un aumento de la actividad con el cambio de ángulo de ataque de 30º a 90º a excepción del acero fermanal F2; el ángulo de 90° representa la condición de mayor actividad para el material debido a que propicia tanto la remoción del material aledaño a las zonas de corrosión localizada como de la capa pasiva en medio marino y básico respectivamente. Los valores de densidad de corriente de corrosión indican que el acero fermanal F3 presenta una disminución de la velocidad de corrosión con el aumento del ángulo de ataque, mientras que los demás materiales presentan incremento tal como se mostró con GPT.

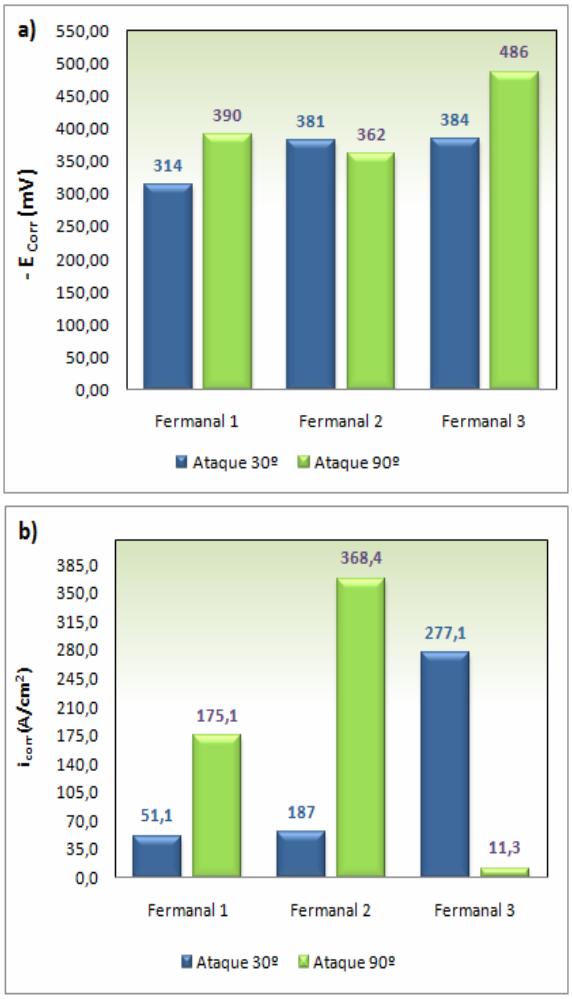


Figura 7. Variación en Tafel de a) Potencial de Corrosión y b) Densidad de Corriente de Corrosión por corrosión-erosión.

Es posible evidenciar la sinergia corrosión-erosión a partir de la figura 8 en donde se muestra como indicador del desgaste la Pérdida de Volumen. En dicho gráfico se observa que la capacidad de pasivación de los materiales disminuye la tasa de desgaste del material, debido a que la capa de óxido genera una barrera contra el avance del fenómeno corrosivo, no obstante, debido al tipo de nucleación y propagación de esta capa frágil, esta se ve desprendida de la superficie, dado que es de mayor fragilidad y en algunos casos puede ser de tipo inestable como es el caso del SiO_2 en F2, además de la competencia que pueden presentar los elementos de aleación como el Cr y el Al. A pesar de ello, el fenómeno corrosivo actúa como un catalizador del desgaste por erosión de los materiales de estudio, ya que el desgaste es función del ángulo de impacto, siendo mayor en ángulo de 90°.

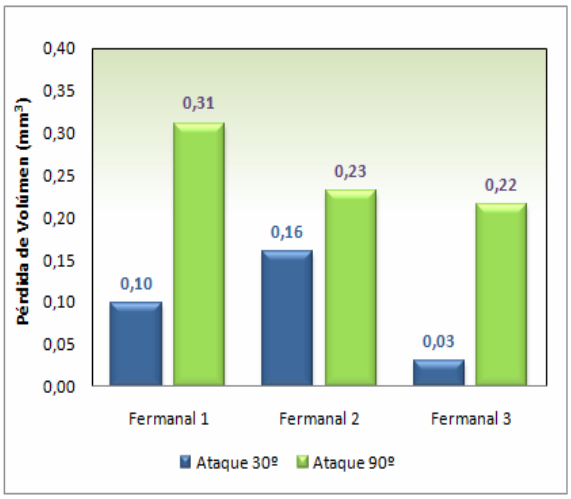


Figura 8. Pérdida de Volumen por Corrosión-Erosión.

En la figura 9 es posible observar los productos de corrosión identificados por DRX en medio básico bajo condiciones estáticas. Los difractogramas mostrados presentan picos característicos de los óxidos convencionales de los principales elementos de aleación de este material, como lo son la hematita, el óxido de manganeso y alúmina en baja intensidad. La relativa baja presencia de óxidos simples de Fe y Mn indican su solubilidad en el medio corrosivo, dejando así productos de corrosión más estables como lo son las espinelas de Mn-Fe y Mn-Al con una ligera traza de alúmina. No obstante, la alta intensidad de los picos de las fases constituyentes (γ+α) son un indicativo del bajo espesor de la capa de corrosión la cuál resulta altamente soluble en el electrolito para cada una de las aleaciones de estudio.

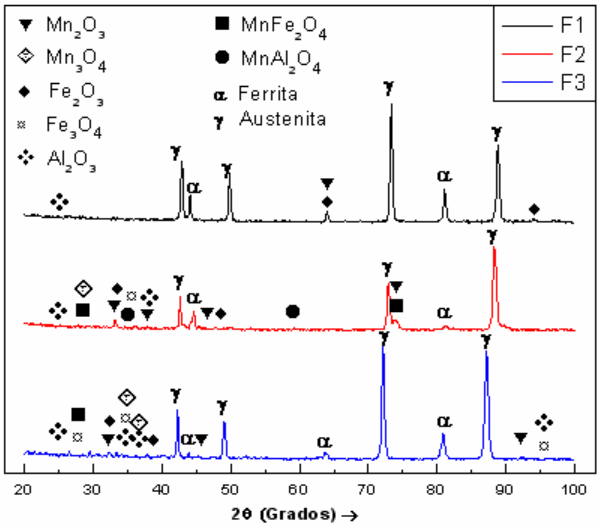


Figura 9. Difractograma superficie corroída en una solución 10% wt. Na(OH).

4. CONCLUSIONES

Revisada la microestructura de las aleaciones fermanal en estado envejecido se concluye que su comportamiento frente a la corrosión depende fuertemente de los elementos aleantes en solución sólida, ya que a pesar que todas presentan microestructura dúplex, sólo la aleación fermanal F3 dopada con Mo presentó mayor resistencia a la corrosión dados los menores valores de velocidad de corrosión.

Las curvas de polarización Tafel de los aceros fermanal F1, F2 y F3, sugieren pasivación estable en condiciones erosivas bajo ángulo de ataque rasante, mientras que en ángulo normal la pasivación únicamente fue estable para el acero F3.

Los valores de velocidad de corrosión indican que de las tres aleaciones fermanal sometidas a corrosión-erosión el acero F3 presenta los menores valores a pesar que no presenta el mismo comportamiento de aumento de la velocidad de corrosión con cambio de ángulo de 30° a 90°.

Aplicada la técnica instrumental de Difracción de Rayos X se encontró que la capa de corrosión de las aleaciones fermanal F1, F2 y F3 están constituidas principalmente por óxidos de manganeso y hierro, además de algunas espinelas.

Finalmente, a pesar que la técnica GPT es relativamente nueva y desarrollada inicialmente para el estudio de la interfaz concreto-acero embebido, se encuentra que es una técnica acertada en el estudio de estos materiales bajo condiciones corrosivas-erosivas

5. REFERENCIAS

[1] Dunning J.S., Alman D. E. En: *17th Annual Conference on Fossil Energy Materials*, Baltimore, MD, April 22-24, 2003, U.S. DOE, National Energy Technology Laboratory.

[2] Lins V. F., Freitas M. A., Paula e Silva E. M. *Applied Surface Science*. 2005; 250 (1-4): 124-134

[3] Pérez Alcázar G. A. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 2004; 28(107): 265-274.

[4] Zhang Y. S., Lu X., Tian X., Qin Z. *Materials Science and Engineering.* 2002; 334 (1-2): 19-27.

[5] Zhang Y. S., Zhu X.M., Zhong S.H.. *Corrosion Science.* 2004; 46 (4): 853-876.

[6] Zhang Y. S., Zhu X.M., Liu M., Che R.X. *Applied Surface Science*. 2004; 222 (1-4): 89-101.

[7] Huang H. H., Chuang T. H. *Materials Science and Engineering.* 2000; 292 (1): 90-95.

[8] Quingshene R. "Ternary Alloys". G. Pezow and G. Effenberg, Eds, pp. 250-64.

[9] Cano Rodas J. R., Congote García J. P., Toro A. *Dyna*. 2004; 71 (144): 49-59.