

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN AMBIENTE MARINO DE ALEACIONES DEL SISTEMA FERMANAL MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Alejandro Vargas Uscategui^{1}, William Aperador Chaparro¹, Cesar Ortiz Otalora², Juan David Betancur³, Chaur-Jeng Wang⁴*

- ✓ 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.

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN AMBIENTE MARINO DE ALEACIONES DEL SISTEMA FERMANAL MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Alejandro Vargas Uscategui^{1*}, William Aperador Chaparro¹, Cesar Ortiz Otalora², Juan David Betancur³, Chaur-Jeng Wang⁴

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, Colombia.

4: Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology. Taipei, Taiwan.

* 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.lab.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

En este trabajo se estudia la corrosión en ambiente marino simulado de las aleaciones Fe- 22.6Mn – 6.3Al – 3.1Cr – 0.675C (F1), Fe- 28.0Mn – 5.2Al – 5.1Cr – 2.8 Si – 0.95C (F2) y Acero AISI 316, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), pulso galvanostático (GPT), curvas de polarización Tafel y difracción de rayos X (DRX). Para la simulación del ambiente marino se empleó una solución al 3,5%wt. de NaCl. A través de DRX se encontró que los principales productos de corrosión fueron Mn₂O₃, Fe₂O₃ y Fe(Mn, Al)₂O₄, para las aleaciones F1 y F2, respectivamente.

Palabras Claves: Aleaciones Fe-Mn-Al, Corrosión Marina, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Curvas de Polarización Tafel, Técnica de Pulso Galvanostático.

Abstract

In this work is study the marine corrosion in a simulated environment of two austenitic alloys of Fermalloy system, Fe- 22.6Mn – 6.3Al – 3.1Cr – 0.675C (F1), Fe- 28.0Mn – 5.2Al – 5.1Cr – 2.8 Si – 0.95C (F2) and a stainless steel AISI 316 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Galvanostatic Pulse Technique (GPT), Tafel Polarization Curves and X-Ray Diffraction. To simulated a marine environment it was used a 3,5% wt. NaCl solution. Using XRD was found that the main corrosion products on the surface were Mn₂O₃, Fe₂O₃ and Fe(Mn, Al)₂O₄, for the alloys F1 and F2, respectively.

Keywords: Fe-Mn-Al Alloys, Marine Corrosion, Electrochemical Impedance Spectroscopy, 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 inoxidable 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 en diferentes aleaciones [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 hace que estos aceros sean aptos para diversas aplicaciones, desde biomédicas hasta en el manejo de sustancias a temperaturas criogénicas [4].

Esta familia de aceros tuvo su origen en las aleaciones Fe-Al, conocidas por su excelente

resistencia a la corrosión-oxidación, aunque frágiles y con pobre resistencia mecánica a altas temperaturas en virtud de su micro estructura ferrítica. La combinación C-Mn tiene por objeto extender y estabilizar la región gama en el hierro, reteniendo la estructura FCC, esencial para altas temperaturas. De otro lado, el aluminio parece desempeñar un papel determinante respecto a la resistencia a la corrosión, promoviendo óxidos superficiales [5]. Es necesario tener en cuenta que la proporción de ambos elementos de aleación determina la composición de fases del material, de tal forma que para obtener una estructura austenítica las composiciones deben encontrarse en el siguiente rango: Mn: 29-30%; Al: 6.5-8%; C>0.75% y debe realizarse un solubilizado entre 1000 y 1100°C y posterior temple para obtener una estructura monofásica austenítica, libre de cualquier precipitado [5].

La investigación sobre el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones incluye el estudio sobre ambientes con NaCl a alta temperatura, donde es posible observar mecanismos de oxiclорinación, propios de la industria de incineradores y manejo de residuos sólidos domiciliarios; en estos casos se ha observado que las aleaciones típicas Fe- 30,1Mn-6,93Al- 0,86C dopados con 3,04Cr son fuerte competencia de los aceros inoxidable, ya que estos presentan volatilización del Cr a través de cromatos de cloro y sodio, mientras que el fermanal presentan una capa aislante de Al₂O₃ en las zonas más externas con presencia de Cr₂O₃ en las zonas más internas de la superficie, lo cuál se demostró al someter a ensayo aleaciones con mayor contenido de Al [6].

Sin embargo, a pesar de tan importantes investigaciones desarrolladas aún no se cuenta con la información suficiente en la literatura que incluya los mecanismos de corrosión y su comportamiento en diferentes medios agresivos de esta serie de aleaciones, mientras que si se ha probado ampliamente en condiciones de corrosión bajo tensión y oxidación a alta temperatura [2,7].

Se propone con esta investigación estudiar el comportamiento a la corrosión en medio marino simulado de la aleación Fe-Mn-Al (Fermanal) frente al comportamiento de un acero inoxidable comercial AISI 316. Para tal efecto se hace uso de técnicas electroquímicas convencionales, como la espectroscopia de impedancia electroquímica y las curvas de polarización Tafel, y técnicas nacientes

como Pulso Galvanostático. Como parte de la investigación se determinaron los productos de corrosión a través de DRX.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Como punto de partida de la investigación se tomaron 2 aceros fermanal y un acero inoxidable comercial, cuyas composiciones químicas se presentan en la tabla 1. Las muestras para los ensayos electroquímicos fueron mecanizadas con 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 AISI 316.

Elemento	F1	F2	AISI 316
Al	6,3	5,2	--
Mn	22,6	28,0	2,0
C	0,68	0,95	0,08
Cr	3,1	5,1	17,0
Si	--	2,8	1,0
Mo	--	--	2,50
Ni	--	--	12,0
Fe	Balance	Balance	Balance

El acero inoxidable AISI 316 se ensayo bajo condición de entrega comercial, es decir, con un bajo porcentaje de deformación superficial como producto de un proceso de calibrado en frío. Las aleaciones fermanal fueron preparadas a partir de materiales de alta pureza y fueron fundidas en un horno de inducción con protección de argón. Los lingotes obtenidos fueron sometidos al siguiente tratamiento termomecánico: Forjadas a 1100°C y homogenizadas a 1100° por 11 horas. Luego, las aleaciones fueron laminadas en frío.

Las láminas fueron sometidas a un ciclo de tratamiento térmico de envejecimiento, consistente en solubilización a 1100°C por dos horas, seguido de un tratamiento de envejecimiento convencional a 550°C por 16 horas, el cuál proporciona el pico más alto de propiedades mecánicas [8].

2.2 Ensayos Electroquímicos

La evaluación de la resistencia a la corrosión electroquímica en medio marino de los materiales de estudio se realizó con un sistema esquematizado en la figura 1. La celda para ensayos consiste en un cuerpo cilíndrico de vidrio que en sus extremos esta

tapado por dos placas de material polimérico; la sección cilíndrica alberga los electrodos de referencia y auxiliar, mientras que una de las tapas presenta un orificio circular de 1 cm^2 sobre el cual se coloca la probeta a ensayar.

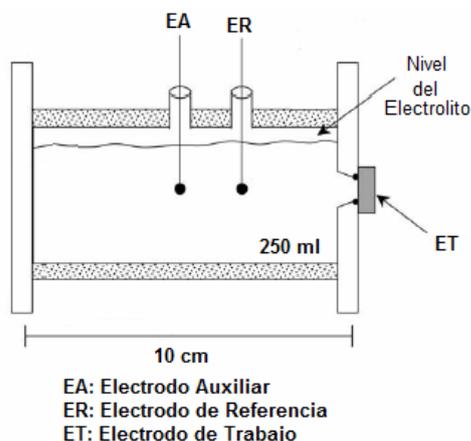


Figura 1. Esquema de la celda para ensayos de corrosión estática.

Con el objetivo de proporcionar una superficie con excelente acabado superficial que minimice las posibilidades de corrosión localizada durante el ensayo, 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 $0,05 \mu\text{m}$ en disco giratorio. De igual forma, 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 fueron llevados a cabo en una solución al 3,5% wt. de NaCl ($\text{pH} = 7,8$) en un medio no aireado. Las mediciones de GPT (con aplicación de 10 a 100 mA durante 10000 ms), EIS (Rango de Frecuencia $10^{-2}\text{Hz} - 10^5\text{Hz}$, Voltaje AC 10 mV rms y velocidad de barrido de 3 puntos/década) y Curvas de Polarización Tafel (desde $-200 \text{ mV vs. E}_{\text{corr}}$ hasta $+1,2 \text{ V vs. E}_{\text{corr}}$ con una tasa de barrido de 1mV/s) fueron realizadas en un Potenciostato-Galvanostato Gamry PCI4. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de Calomel (SCE) y como electrodo auxiliar se empleó platino.

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 $\text{Cu K}\alpha$ $1,54 \text{ \AA}$, operado a 40 kV y 40 mA bajo condiciones de temperatura de 25°C . El barrido sobre la superficie fue realizado desde $2\theta = 20,01^\circ$ hasta $2\theta = 99,99^\circ$ con un paso $2\theta = 0,02^\circ$ a un tiempo de barrido de 1 segundo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestra la microestructura de los aceros F1, F2 y AISI 316. En las micrografías se observa la gran similitud de la microestructura de las aleaciones fermanal F1 y F2 con respecto al acero AISI 316, compuesta básicamente de granos poligonales maclados de austenita. En el caso de las aleaciones F1 y F2 se determinó que la segunda fase precipitada en borde grano corresponde ferrita a través de DRX.

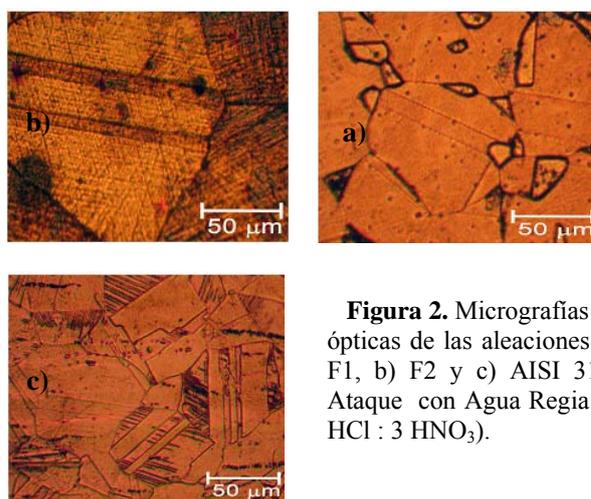


Figura 2. Micrografías ópticas de las aleaciones a) F1, b) F2 y c) AISI 316. Ataque con Agua Regia (1 HCl : 3 HNO_3).

En la figura 3 es posible observar los gráficos de V vs. t de los aceros AI, F1 y F2 en medio marino no aireado. Tal como se observa en las graficas, es posible marcar una tendencia entre los materiales de estudio desde el más activo hasta el más noble iniciando con F1, seguido por AI y terminando con F2.

Es importante anotar que el rango de potencial en que se mueven los materiales sometidos a un medio marino está alrededor de 1,2 V, indicando entonces a priori una mayor resistencia a la polarización en medio salino que en medio básico.

Este efecto se atribuye a las propiedades inherentes del electrolito, tales como, la movilidad iónica, el potencial de hidrogeno y la presencia de especies depolarizantes, en cuyo caso se observa que el medio salino aporta la presencia de especies depolarizantes (ión Cl^-).

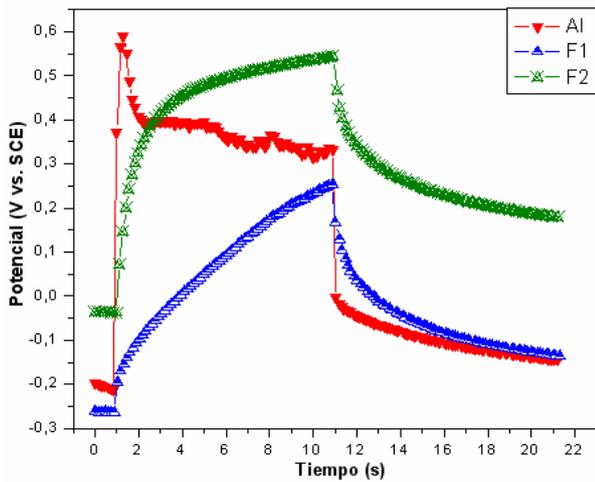


Figura 3. Gráficos Potencial vs. Tiempo obtenidos por GPT en 3,5% wt. NaCl.

La variación de la Resistencia a la Polarización (R_p) en términos de la velocidad de corrosión en GPT se observa en la figura 4. Los valores obtenidos por esta técnica implican un avance del fenómeno corrosivo mayor para el acero F1, seguido del F2 y finalmente el acero AI. Este comportamiento implica que el dopaje del acero F2 con Si en comparación al acero F1 disminuye el valor de velocidad de corrosión siendo comparable con el acero AI cuando se evalúa con la ayuda de GPT. No obstante, es posible aseverar que conforme se aumente el tiempo de exposición del material en el medio se presentará consumo continuo de material con la formación de un óxido estable sobre la superficie.

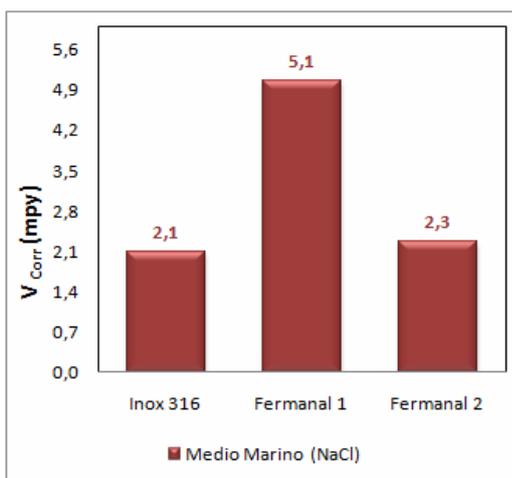


Figura 4. Variación de la Velocidad de Corrosión en GPT en un medio 3,5% wt. NaCl.

Las curvas de polarización Tafel que se muestran en la figura 5 revelan el comportamiento catódico-anódico de los materiales de estudio. Al someter las aleaciones de estudio al medio marino se observa que el acero AI que a pesar de su pasivación inestable, se ve afectado negativamente por la presencia de fenómeno de corrosión por picado, el cual es normal que se presente en estas aleaciones en medio marino. De otro lado, los aceros F1 y F2 presentan una pequeña región de pasivación que protege al material en un rango estrecho de potencial; esta pasivación se observa más estable que en el caso del acero inoxidable, razón por la cual es adecuado afirmar que este tipo de aceros del sistema fermanal con el tipo de dopaje que presentan son comparables al comportamiento del acero AI en condiciones estáticas. En cuanto al punto de intersección de las ramas anódica y catódica, se observa que los valores de I_{corr} y E_{corr} presentados en los aceros F1 y F2 son comparables a los mostrados por el acero AI.

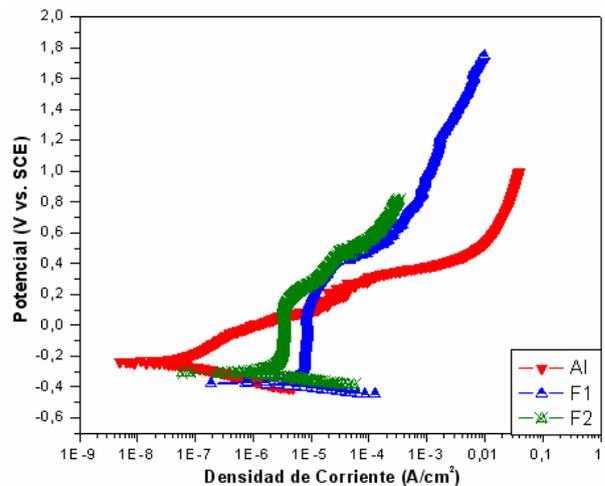


Figura 5. Curvas de Polarización Tafel en un Medio Marino Simulado.

Los valores de Potencial de Corrosión y Velocidad de corrosión mostrados en la figura 6 (a) y (b), respectivamente, permiten observar que de los aceros fermanal el F2 es aquel que se acerca en mayor proporción a la condición noble de potencial que muestra el acero AI. Por otro lado, la velocidad de corrosión muestra que el acero F2 ha desplazado su curva de polarización hacia densidades de corriente mayores con respecto al acero F1, reflejando entonces el mayor valor de velocidad de corrosión.

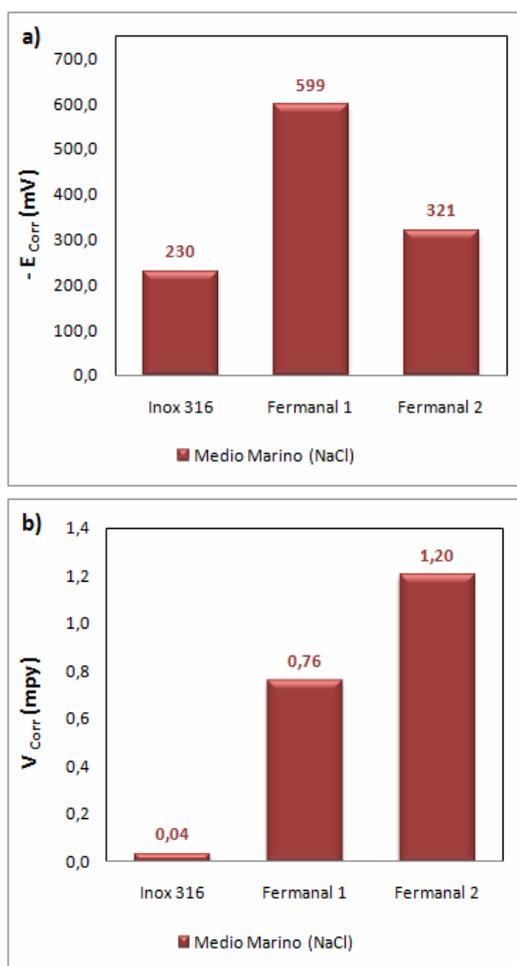


Figura 6. Variación en Tafel de a) Potencial de Corrosión y b) Velocidad de Corrosión en condiciones estáticas.

La aplicación de la técnica EIS da como resultado el diagrama de Nyquist mostrado en la figura 7 y de ellos se obtienen los circuitos equivalentes mostrados en la figura 8. El acero F1 sometido a medio marino muestra una resistencia a la polarización que implica un valor de velocidad de corrosión relativamente bajo. El valor alto de R_p resulta de la formación de una capa de corrosión u óxido sobre la superficie del material que implica un aumento de la capacitancia local a dicha capa y por ende el aumento de la resistencia del sistema. El acero F2 muestra el mismo comportamiento característico del acero F1. De igual forma, se observa que de acuerdo al espectro de impedancia y al circuito equivalente los aceros fermanal F1 y F2 presentan la misma la evolución del fenómeno corrosivo, lo que implica que la adición de Si no representa mayores cambios en el mecanismo corrosivo del material. Por otro lado, se observa que

el acero inoxidable presenta valores de R_p altos. En el medio marino, el diagrama de Nyquist muestra un elemento adicional en el circuito equivalente (elemento de Warburg) el cuál incide en un alto valor de R_p , lo que representa además que el fenómeno corrosivo sobre este material esta gobernado por sobretensión de difusión y no por transferencia de carga, resaltando entonces la labor del Cr en la solución sólida del material y el papel importante del Si en el proceso de oxidación de aleaciones del sistema Fe-Cr-Ni, debido a la formación de SiO_2 en la interfaz metal/óxido. La formación de cromita es promovida por la capa continua o discontinua de SiO_2 actuando además como una barrera difusora [1].

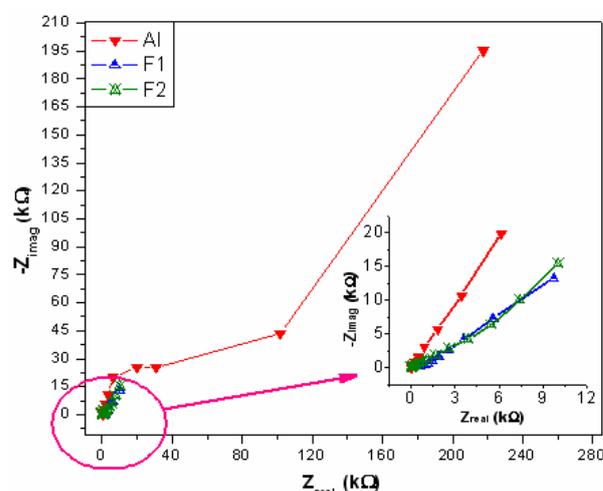


Figura 7. Diagramas de Nyquist obtenidos por EIS en Medio Marino Simulado.

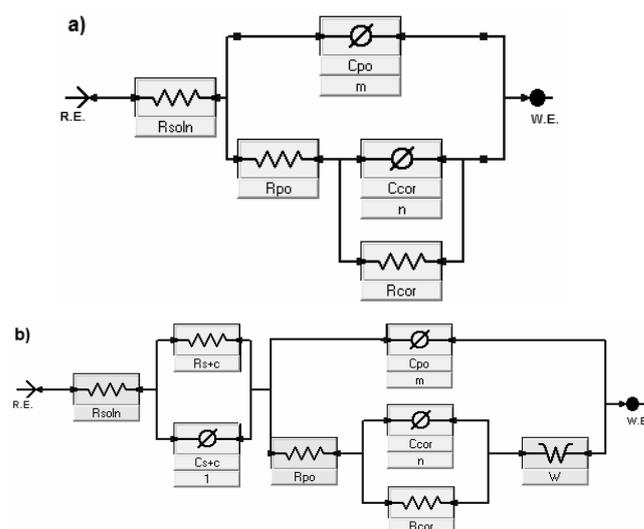


Figura 8. Circuitos Eléctricos equivalentes para los aceros a) F1 y F2 y b) AI en EIS.

Como resultado del ajuste de los circuitos eléctricos mostrados en la figura 8 sobre los espectros de impedancia se obtienen los valores de Resistencia a la Polarización mostrados en la figura 9. Grosso modo, se observa la superioridad en el comportamiento electroquímico a bajas frecuencias del acero inoxidable en lo que respecta a la resistencia a la polarización, lo que se puede atribuir a su estabilidad termodinámica (Efecto del Ni) y la capacidad de pasivación que tiene este material (Efecto del Cr). Es importante anotar que para los aceros ferromartensíticos estudiados, además de estar dopados con Cr (F1) y Cr + Si (F2), presentan un tratamiento térmico de envejecimiento que busca endurecer el material con la generación de precipitados coherentes con la matriz de tal forma que se obtengan las mejores propiedades en servicio; este tratamiento térmico tiene implicaciones importantes desde el punto de vista termodinámico sobre el comportamiento electroquímico del material, ya que una estructura fuera de equilibrio tiene mayor potencial de reacción con el medio, propiciando además fenómenos de ataque localizado. Sin embargo, se ha observado que aunque los aceros ferromartensíticos presentan diferencias importantes en su composición química, el comportamiento descrito en la implementación de esta técnica no se diferencia mucho entre ellos, lo que se puede atribuir a la estructura austenítica de tipo grano poligonal maclado que presentan estos aceros, además de precipitados sobre la estructura, lo cual se corrobora con la figura 9, en donde la variación de la resistencia a la polarización es similar en los aceros ferromartensíticos F1 y F2 pero difiere del acero AI.

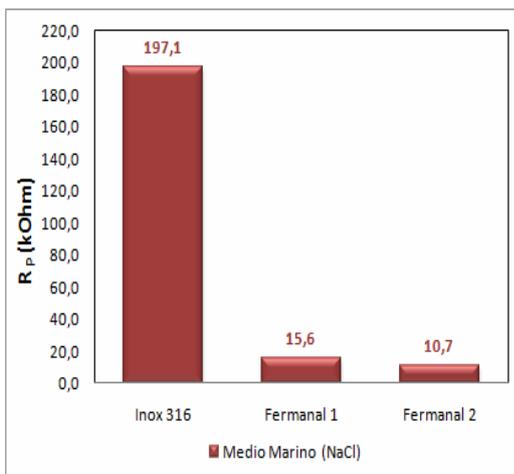


Figura 9. Variación de la Resistencia a la Polarización en EIS.

En la figura 10 es posible observar los productos de corrosión identificados por DRX en medio marino bajo condiciones estáticas. En el caso del acero AI el difractograma no exhibe productos de corrosión, ya que los compuestos generados presentan alta solubilidad en el medio electrolítico, la cual es responsable de la facilidad con que se desprenden de la superficie. El hecho que el material no presente productos de corrosión estables sobre la superficie es responsable de la estabilidad termodinámica del material aunque esta no garantiza la inhibición de fenómenos de corrosión localizada. Por el contrario, los difractogramas de los aceros F1 y F2 muestran que sobre la superficie se da lugar a la formación de los óxidos elementales de Mn y Fe, siendo importante la formación de espinelas $Fe(Mn, Al)_2O_4$ en el acero F2, aunque el manganeso presenta un bajo coeficiente de pasivación dando lugar a la formación de una película de óxido inestable [2]. No obstante la baja intensidad de los productos de corrosión con respecto a los picos mostrados por las fases constituyentes implica que la capa de corrosión es delgada.

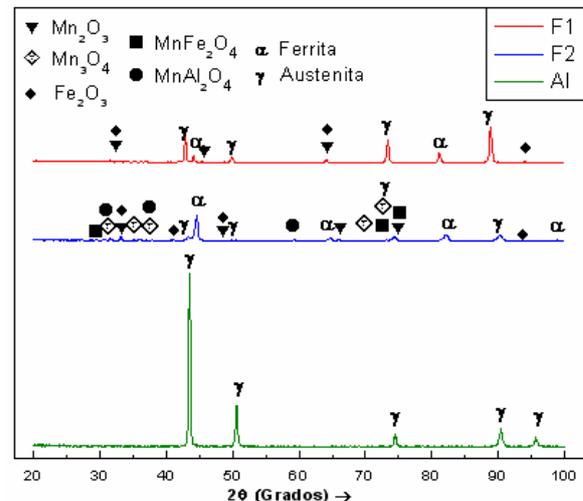


Figura 10. Difractograma superficie corroída en una solución 3,5% wt. NaCl.

4. CONCLUSIONES

La microestructura de los materiales juega un papel importante en el comportamiento a corrosión, no obstante a pesar que los aceros ferromartensíticos presentan como austenita como fase mayoritaria, la ferrita puede estar actuando como micropares galvánicos sobre la superficie de los aceros aumentando la tendencia al picado.

A pesar que el comportamiento electroquímico del acero AI es notablemente superior en términos de la baja actividad termodinámica y la baja cinética de deterioro, es importante notar como el acero fermanal con dopaje de Cr y Cr+Si es comparable a este material.

Se evidenció en ambiente marino la ausencia de pasivación estable para las aleaciones fermanal F1 y F2, mientras que el acero AI muestra cambios en la densidad de corriente para un mismo potencial lo cual implica la presencia de fenómenos de corrosión localizada.

En términos generales, las curvas de polarización mostraron que la evolución anódica de los aceros fermanal sigue el mecanismo presentado por el acero AI, aunque con la implementación de EIS se encontró que el mecanismo dominante en este acero es el de sobretensión por difusión y no por transferencia de carga como los mostraron los aceros F1 y F2.

El efecto de los aleantes en los aceros fermanal es revisado además con la identificación de los productos de corrosión a través de DRX, en donde se observó que la mayor proporción de compuestos está dada a partir de los óxidos de Mn y Fe principalmente.

Por último, es necesario mostrar la importancia de los resultados obtenidos a través de GPT, ya que es una técnica que permite valorar en corto tiempo (22 s) el comportamiento de la interfaz acero-electrolito con relativa precisión.

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] Mina E., Prieto, H., Aguilar Castro Y. Rodríguez V., Morales G., Pérez Alcázar G. A. Informetal. 1995; N. 45: 2-5.
- [6] Wang C.J., Chang Y.C. Materials Chemistry and Physics. 2002; 76 (2): 151-161.
- [7] Zhang Y. S., Zhu X.M., Zhong S.H. Corrosion Science. 2004; 46 (4): 853-876.
- [8] Quingshene R. "Ternary Alloys". G. Pezow and G. Effenberg, Eds, pp. 250-64.