

Caracterización electroquímica del material compuesto A3104 - AISI304 en agua de mar sintética

RESUMEN: El propósito de esta investigación es estudiar el efecto del pH en el Material Compuesto (MC) AA3104-AISI304, en agua de mar sintética. La generación de hidrógeno (H_2) en la actualidad tiene un alto costo y su desarrollo e implementación a gran escala ha sido de gran interés. Las aleaciones de aluminio tienen un gran potencial como materiales generadores de hidrógeno verde, debido a su bajo costo, rendimiento y mínima generación de contaminantes. En este trabajo el MC AA3104-AISI304 se obtuvo por colada convencional utilizando latas de aluminio como materia prima, (AA3104) y acero inoxidable (AISI304) como material de refuerzo. Las técnicas de caracterización microestructural consistieron en: Microscopía óptica (MO), Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Difracción de rayos X (DRX). Antes de los ensayos de corrosión se observó la fase intermetálica βAl_6 (Fe, Mn), Al_2O_3 y $Al(OH)_3$ como productos de corrosión después de los ensayos electroquímicos. Los parámetros cinéticos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica y la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}); confirmaron la susceptibilidad a la corrosión, siendo más acentuada la velocidad de corrosión en las probetas a un pH = 14. La influencia del intermetálico βAl_6 (Fe, Mn) y la química de la solución promovieron la disolución de (Al_2O_3) generando indirectamente hidrógeno (H_2).

PALABRAS CLAVE: Corrosión, Fragilización, Intermetálico, Electroquímica, Tafel.



Colaboración

Alfredo Reda Cruz; José Damian Calan Canche; Salatiel Pérez Montejo, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III; Emilio Augusto Álvarez García, Universidad Tecnológica de Campeche; José Enrique Flores Chan, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III

Fecha de recepción: 14 de noviembre de 2023

Fecha de aceptación: 18 de diciembre de 2023

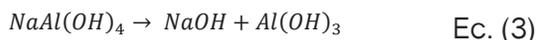
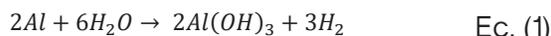
ABSTRACT: The purpose of this research is to study the effect of pH on the Composite Material (MC) AA3104-AISI304, in synthetic seawater. The generation of Hydrogen (H_2) is currently expensive, and its large-scale development and deployment has been of great interest. Aluminum alloys have great potential as green hydrogen-generating materials, due to their low cost, performance, and minimal generation of pollutants. In this work, MC AA3104-AISI304 was obtained by conventional casting using aluminum cans as raw material (AA3104) and stainless steel ($AISI304$) as reinforcement material. The microstructural characterization techniques consisted of: Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD). Prior to corrosion testing, the intermetallic phase βAl_6 (Fe, Mn), Al_2O_3 and $Al(OH)_3$ as corrosion products after electrochemical tests. The kinetic parameters obtained from the potentiodynamic polarization curves and the resistance to charge transfer (R_{ct}); confirmed the susceptibility to corrosion, with the corrosion rate in the specimens being more accentuated at pH = 14. The influence of the intermetallic βAl_6 (Fe, Mn) and the chemistry of the solution promoted the dissolution of (Al_2O_3) indirectly generating hydrogen (H_2).

KEYWORDS: Corrosion, Embrittlement, Intermetallic, Electrochemical, Tafel.

INTRODUCCIÓN

Recientemente ha surgido el interés de estudiar las aleaciones intermetálicas de aluminio (Al) debido a sus aplicaciones industriales y de investigación. Las aleaciones de Al son excelentes materiales que se utilizan en la industria aeroespacial y

automotriz por sus diversas propiedades [1,2]. El MC AA3104-AISI304, es muy atractivo debido a los intermetálicos finos que se estabilizan químicamente a altas temperaturas [3,4,5]. La adición del hierro conduce a la formación de varios compuestos y fases intermetálicas sobre la matriz de aluminio [6,7]. La formación de micro celdas galvánicas entre la matriz de Al y los intermetálicos hacen atractivos a estas aleaciones, ya que favorece la generación de H₂, que se relaciona indirectamente con el proceso de corrosión donde las fases intermetálicas actúan como cátodos [8,9,10]. En este trabajo de investigación se estudió el proceso de corrosión electroquímica en agua de mar sintética al variar el pH, con la intención de generar H₂ a partir de la influencia de la fase intermetálica βAl6 (Fe, Mn) del MC AA3104-AISI304. El H₂ es un combustible que al quemarse genera agua, sin contaminantes como el dióxido de carbono (CO₂). En investigaciones anteriores, se han reportado rutas para producir H₂ y formarse de manera natural la fase bayerita en agua [11,12,13,14], y a partir de las técnicas electroquímicas estudiar la cinética del proceso de corrosión del MC AA3104-AISI304 y las reacciones en la interfase del MC AA3104-AISI304 en agua de mar sintética. El proceso de corrosión del aluminio se describe mediante las siguientes semirreacciones [15].



Las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 muestran las rutas de disolución del Al y producción de H₂. En la ecuación 1, el Al reacciona con el oxígeno disuelto formando hidróxidos en el agua y/o óxidos de Al, como productos de corrosión y evolución de H₂. En la ecuación 2, se forma el complejo (2AlO(OH)₄) y 3H₂, produciendo indirectamente H₂. En la ecuación 3, el Al se disuelve por acción del NaOH y dándose la formación de Al(OH)₃, evidencia indirecta de la producción de H₂. Finalmente, en la ecuación 4, se produce un mol de Al₂O₃ y 3 moles de (H₂), confirmando la producción del H₂ durante todo el proceso.

Estas reacciones ocurren en la naturaleza en condiciones de temperatura y presión normal. La parte ambiental y económica es fundamental en este trabajo de investigación, ya que el aluminio es totalmente reciclable.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Materiales

La metodología experimental que se utilizó se muestra en la Figura 1.

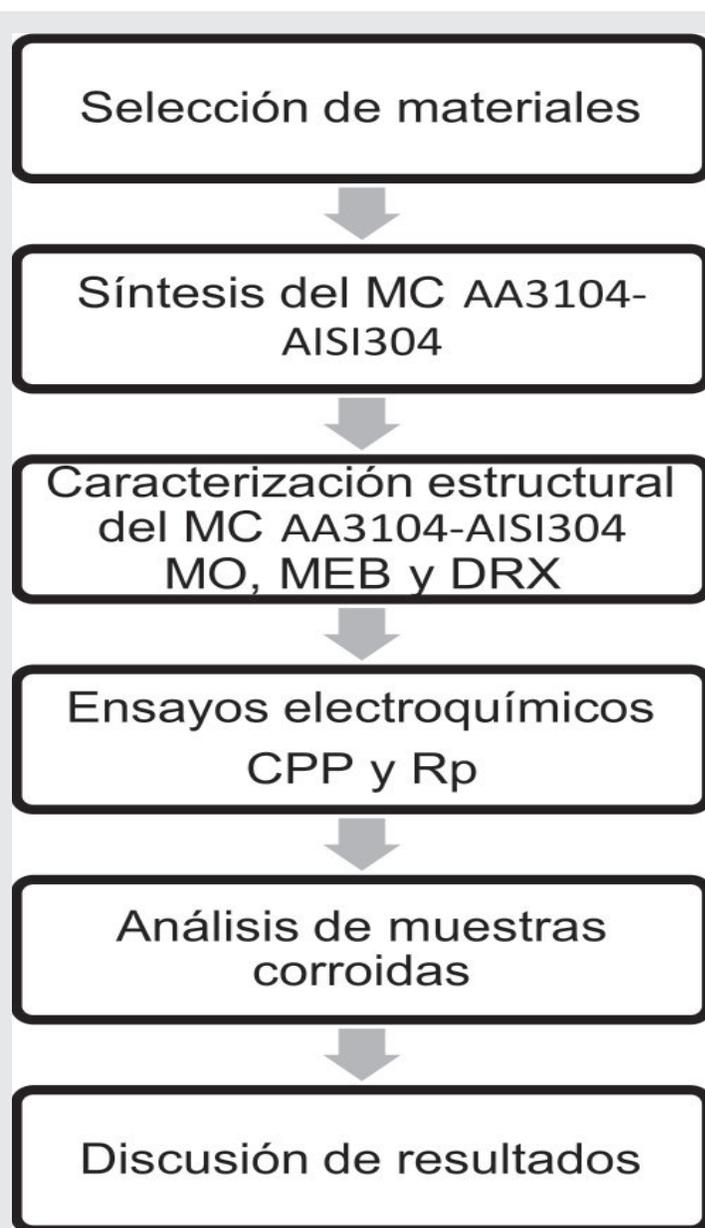


Figura 1: Diagrama experimental.

Fuente: Elaboración propia.

Para la fabricación del MC AA3104-AISI304 se utilizó latas de Al de recicle como materia prima. Figura 2a, para el cálculo del volumen requerido fue tomado en cuenta la cantidad y densidad de las latas de aluminio en estado sólido (2.7 g/cm³), ver ecuación 5.

$$m = V * \rho \quad \text{Ec. (5)}$$

El material de refuerzo usado fue acero inoxidable comercial (AISI 304), Figura 2b, la resistencia a la corrosión de este material nos asegura que actúe como cátodo, acelerando la corrosión del aluminio. El AISI 304 es fácil de conseguir en tiendas de materiales para construcción o utensilios de grado alimenticio por lo que para fines de la investigación es más viable.



Figura 2: Materiales utilizados a) latas de aluminio b) Malla de acero AISI 304.

Fuente: Elaboración propia.

La fundición se realizó en un crisol de grafito alojado dentro un horno de resistencia eléctrica PREFINSA HR C4/1200; el proceso de fundición inicio calentando previamente el aluminio (AA3104) dentro del crisol, incrementando y controlando la temperatura hasta llegar al punto de fusión del Al (630°C).

De manera similar, el acero inoxidable (AISI304) alojado en un molde de yeso-cemento fue precalentado hasta 700°C, durante 1 hora, con la finalidad de equilibrar la temperatura de colada y evitar un choque térmico en el momento de realizar el vaciado del AA3104 fundido. El Al (AISI304), fundido fue vaciado sobre el acero inoxidable (AA3104) en forma de malla, sujeto en las paredes de un molde de yeso-cemento de geometría rectangular. En todo momento se aseguró que la malla quedara completamente embebida en el aluminio fundido, garantizando la calidad de la fundición, al finalizar la colada y después de 24 horas de enfriamiento hasta temperatura ambiente, se procedió a romper el molde para obtener finalmente lingotes del MC AA3104-AISI304, siendo el Al la matriz y el acero inoxidable el material de refuerzo. Figura 3.

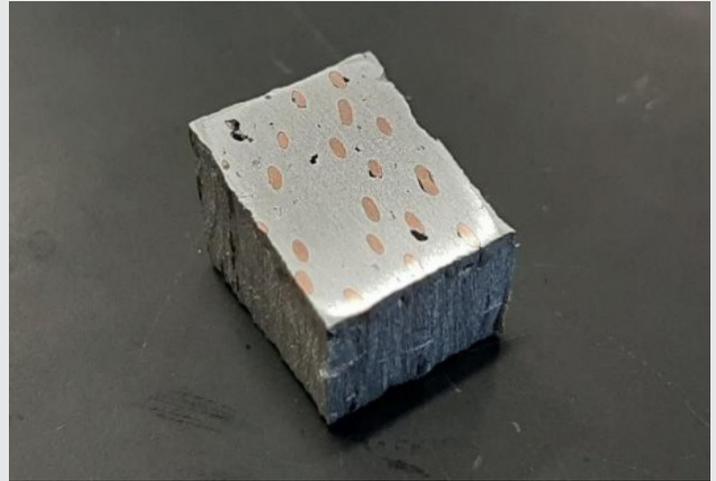


Figura 3: MC AA3104-AISI304.

Fuente: Elaboración propia.

Caracterización microestructural del MC AA3104-AISI304

Las probetas tienen las siguientes dimensiones 15 mm x 15 mm x 15 mm obtenidas de los lingotes del MC AA3104-AISI304 (Ver Figura 3). Estos se desbastaron en una de sus caras con lijas de Carburo de silicio (CSi), de un tamaño de grano de 150 a 1500 hasta dejar una superficie uniforme. Posteriormente, las caras fueron pulidas empleando pasta de diamante de 1/10 μm , 1/2 μm y 3 μm , hasta obtener un acabado espejo. Finalmente, la superficie preparada fue atacada con solución Keller (2 ml de HF, 3 ml de HCl, 5 ml HNO₃, 190 ml H₂O), para revelar la microestructura característica de este compuesto.

Todo este desarrollo experimental fue basado en la norma ASTM E3-11 [16]. La caracterización microestructural se realizó con un Microscopio Óptico (MO) invertido de 100X-1000X, marca GZ modelo XJL17 y un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca JEOL-JSM. La composición química de las fases se identificó mediante un difractor D8 ADVANCE DAVINCI, con radiación Cu-K α y una longitud de onda (λ) =1.5406 Å y voltaje de 35kV y una emisión de corriente de 30mA. Los datos fueron recolectados en un rango de 2 θ de 15° a 90° con un paso de 0.0166.

Ensayos electroquímicos

Para la caracterización electroquímica se prepararon probetas de 2 cm x 2 cm x 1 cm que consistió en desbastar la superficie de una cara de la muestra con lijas de CSi, con tamaño de grano de 100 hasta 600, logrando una superficie efectiva de trabajo de 1 cm².

Se utilizó como electrolito, agua de mar sintética ajustado a pH = 8, 12 y 14 [17] y una celda electroquímica convencional de tres electrodos constituida por: un Electrodo de Referencia de Calomelano

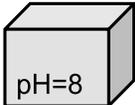
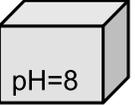
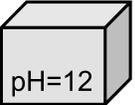
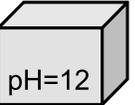
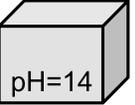
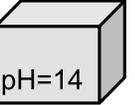
(ERC), una barra de grafito como Electrodo Auxiliar (EA) y las probetas del MC AA3104-AISI304 como Electrodo de Trabajo (ET).

Los ensayos electroquímicos utilizados fueron: Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPP) [18] y Resistencia a la Polarización (Rp) [19]. Las CPP se realizaron en un intervalo de -1000 mV a -2000 mV con respecto al Potencial de Circuito Abierto (PCA) a una velocidad de barrido de 1 mV/s.

La densidad de corriente de corrosión se calculó mediante la extrapolación de Tafel, considerando un rango de ±120 mV. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y condiciones normales en un potenciostato/galvanostato de marca ACM Instruments.

El esquema para el estudio de la caracterización microestructural y electroquímica se muestra a detalle en la Tabla 1.

Tabla 1. Esquema para la caracterización microestructural y electroquímica.

Material de llegada	Ensayos electroquímicos	
	CPP	RPL
 <p>Compuesto (AA3104-AISI304)</p>	 <p>pH=8</p>	 <p>pH=8</p>
	 <p>pH=12</p>	 <p>pH=12</p>
	 <p>pH=14</p>	 <p>pH=14</p>
Técnicas	Técnicas	
MO	DRX y MEB	

Fuente: Elaboración propia.

RESULTADOS

La microestructura del acero inoxidable AISI304 utilizado como material de refuerzo, revelo granos de c-austenita a escala micrométrica con una red cristalina cubica centrada en las caras (por sus siglas en inglés, FCC), Figura 4.

Lesyk y colaboradores [20], obtuvieron resultados similares del AISI304 al revelar su microestructura a partir de un tratamiento superficial mecánico. En la Figura 4, se observa una microestructura compuesta por una solución solida sobresaturada de carbono en forma de cementita (Fe₃C).

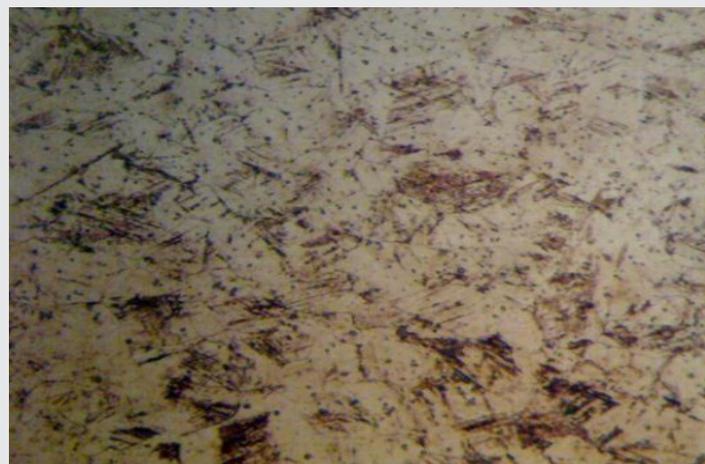


Figura 4: Microestructura AISI 304.

Fuente: Elaboración propia.

La Figura 5 muestra la microestructura del Al AA3104, en la que se observa granos globulares distribuidos en una estructura dendrítica no uniforme y la presencia de la fase βAl₆ (Fe, Mn), intermetálico alojado en espacios interdendríticos y límites de grano. La fase β y la matriz forman micropares galvánicos en contacto con el agua de mar sintética.

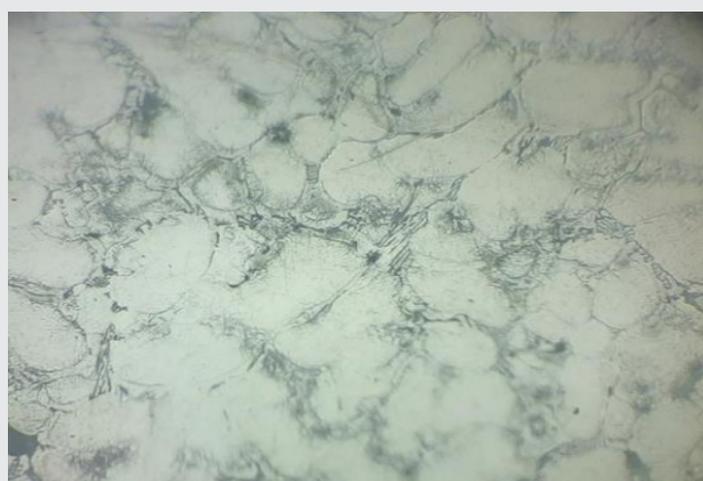


Figura 5: Microestructura AA3104

Fuente: Elaboración propia.

En las imágenes de MEB se observa la microestructura del MC AA3104-AISI304 después de los ensayos electroquímicos en agua de mar sintética a pH= 8, 12 y 14 Figura 6. Se identificaron zonas agrietadas atribuido a la presencia y redistribución de la fase βAl₆ (Fe, Mn), preferentemente en los límites de grano. En la Figura 6a se observa zonas regulares del MC AA3104-AISI304 a pH=8, con cambios pocos significativos debido a la poca influencia del agua de mar en el espesor de la película de Al₂O₃. El Al₂O₃ obstruye el proceso de corrosión que se encuentra directamente relacionada a la liberación de H₂ en la zona catódica. Por otro lado, en la Figura 6b, se muestra un cambio significativo sobre la superficie del MC AA3104-AISI304 a pH=12, observándose pre-

sencia y adelgazamiento de Al_2O_3 sobre la superficie, acelerando el proceso de corrosión. Las tonalidades grises del refuerzo de AISI 304 indicaron desprendimiento del material disuelto, hendiduras profundas en la unión aluminio-refuerzo Figura 6c. Abdullah y colaboradores [21], comprobaron que soluciones que contienen más NaOH reaccionan más rápido sobre la superficie del aluminio, adelgazando la capa de óxido que se forma en la superficie del Al, accediendo a más área de contacto del material, promoviendo el proceso de corrosión. En la Figura 6c, se observa la superficie del MC AA3104-AISI304 a un pH=14, evidenciando una capa gruesa de color blanco sobre la matriz de Al con aglomerados bien cohesionados formados por placas hexagonales de la fase $Al(OH)_3$ (bayerita) [22,23], favoreciendo la formación de óxido sobre la disolución anódica dando como resultado una mayor generación de H_2 .

Los patrones de DRX del MC AA3104-AISI304 a pH 8, 12 y 14, después de los ensayos electroquímicos (Figura 7), revelaron fases principales del Al y del hierro. A pH= 14, se reveló hidróxido de aluminio (bayerita) como producto de corrosión e indicando la formación de H_2 . También se observó la presencia de pequeños picos no identificados en 20° y 40° . El proceso de corrosión se ve evidenciado por la aparición de la fase ρ en los DRX. La ligera disminución de los picos del Al conforme aumenta el pH de la solución se debe a la disolución de la matriz y un incremento en la intensidad de los picos identificados del hierro Figura 7.

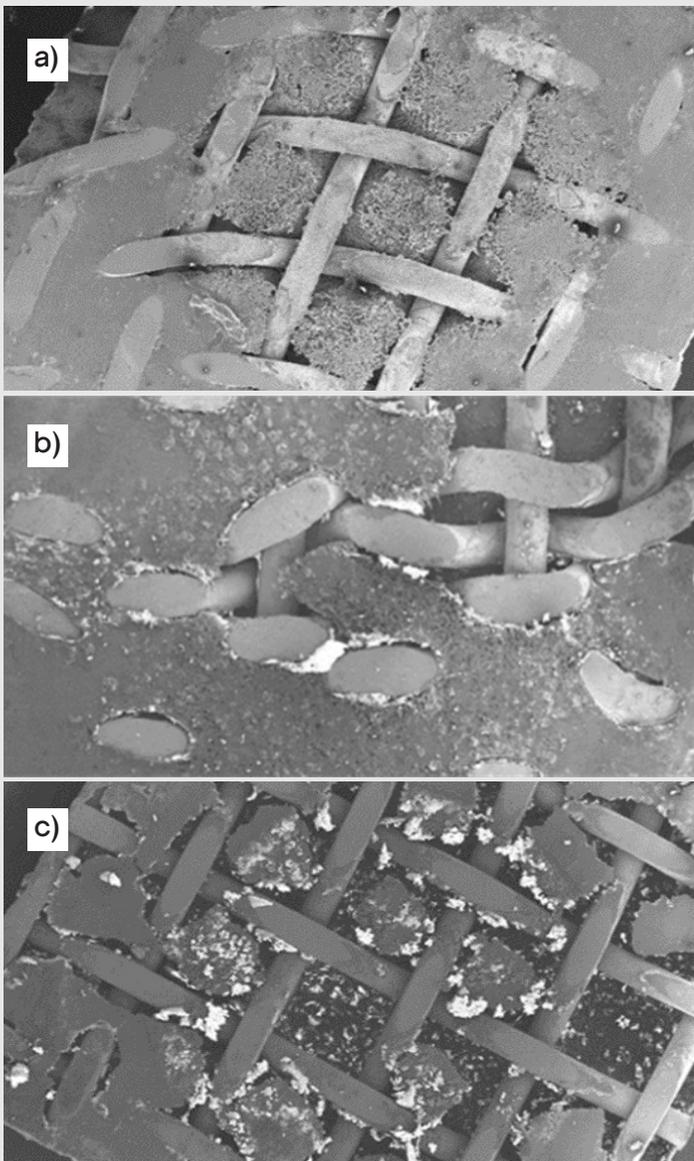


Figura 6: MEB MC (AA3104-AISI304) a) pH=8 b) pH=12 y c) pH=14.

Fuente: Elaboración propia.

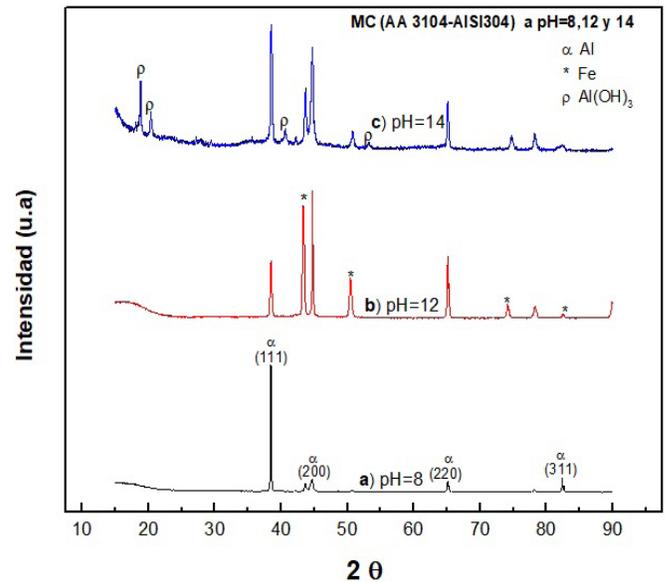


Figura 7: DRX del MC AA3104 - AISI304 a diferentes valores de pH, en agua de mar sintética.

Fuente: Elaboración propia.

Las curvas de polarización potenciodinámicas (CPP), Figura 8 de las probetas del material MC AA3104-AISI304, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH, ajustadas con NaOH, mostraron un notable aumento de la densidad de corriente (i_{corr}), entre 13.20 mA/cm^2 a 4519.79 mA/cm^2 (ver Tabla 2) observándose más acentuado a pH=14 atribuido a picaduras sobre la superficie. La cinética de los potenciales de corrosión (E_{corr}) fue activo a pH=14 oscilando entre -866.7 mV y -1375.1 mV indicando inestabilidad de las capas pasivas en este rango de potenciales activos [11]. Los parámetros cinéticos obtenidos a partir del método de intersección se muestran en la Tabla 2. La i_{corr} se calculó a partir de la fórmula de Stern-Geary a bajo campo, aplicando un rango de potencial de $\pm 20 \text{ mV}$. Los resultados de las CPP mostraron que la condición más favorable para la producción de H_2 es a partir del pH=14, debido a que las reacciones catódicas de reducción de H_2 se presentaron potenciales más negativos.

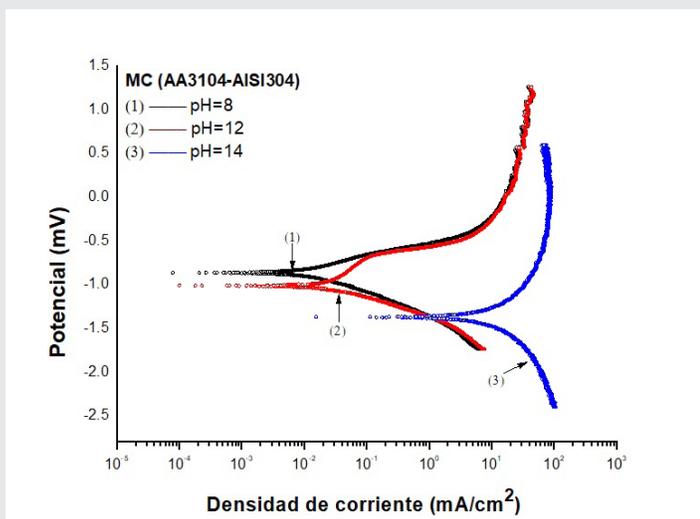


Figura 8: CPP del MC AA3104-AISI304 a diferentes pH en agua de mar sintética.

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 2 se muestra la cinética de la (R_p), a pH= 8 fue $4090 \Omega \cdot \text{cm}^2$, atribuido a un comportamiento controlado por transferencia de carga asociado a potenciales nobles en las CPP. Por otra parte, a un pH= 14 la R_p disminuye abruptamente debido a las múltiples reacciones anódicas sobre la superficie de la muestra, relacionado a potenciales activos en las CPP, promoviendo indirectamente un aumento en la producción de H_2 . La reacción electroquímica aumenta la cantidad de iones OH^- con la adición de NaOH en la solución, que a la vez incrementa la disolución del aluminio [13]. El comportamiento de los valores de R_p , E_{corr} e i_{corr} a pH= 8 y 12, fueron mínimas entre ambas por lo que la cinética electroquímica fue muy similar.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos para el MC AA3104-AISI304 en diferentes pHs

Mediciones electroquímicas AA3104-AISI304					
pH	E_{corr}	i_{corr}	β_a	β_c	R_p
	mV	mA/cm^2	mV/ Década	mV/ Década	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
8	-866.7	13.20	243.3	251.3	4090
12	-1011	18.23	349.5	181.6	2852
14	-1375	4519.9	318.7	305.5	15

Fuente Elaboración propia.

CONCLUSIONES

De la caracterización microestructural y el comportamiento electroquímico del MC AA3104-AISI304, en agua de mar a diferentes pHs, se obtienen las siguientes conclusiones:

Las micrografías MEB revelaron desprendimiento del material en la unión de los componentes del MC AA3104-AISI3104, acentuándose más a un pH=14. Sin embargo, a pH 8 y 12 el Al_2O_3 actúa como una barrera estable evitando el contacto del agua de mar con la superficie del MC AA3104-AISI3104.

El mecanismo y la tasa de corrosión asociado en el MC AA3104-AISI3104 favoreció su disolución, se observaron valores más altos en i_{corr} y el E_{corr} a pH 14, debido a una acelerada evolución de H_2 . Esto se debe al desplazamiento de la rama anódica hacia la derecha, acelerando así el proceso de corrosión.

Del mismo modo, a pH 8 y 12, el E_{corr} y i_{corr} presentaron valores similares, lo que puede indicar pasivación. De esta manera el MC AA3104-AISI304, presenta cualidades favorables para generar hidrógeno, a través de procesos corrosivos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Behrens B-A, Nürnberger F, Bonk C, Hübner S, Behrens S, Vogt H. (2017) Influences on the formability and mechanical properties of 7000-aluminum alloys in hot and warm forming. 1-9. doi: 10.1088/1742-6596/896/1/012004.

[2] Sharma, A., Das, T., & Paul, J. (2021). Performance evaluation of Al6061-graphene nanocomposites surface engineered by a novel multiple microchannel reinforcement approach in friction stir processing. Carbon Letters. 1-14. doi:10.1007/s42823-021-00230-9.

[3] Liu CT, Oliver WC. Fragilización ambiental y fractura de límite de grano en Ni3Si. Scr Metall. 1991; 25: 1933-1937.

[4] Lyndon, J. A., Gupta, R. K., Gibson, M. A., & Birbilis, N. (2013). Electrochemical behaviour of the β -phase intermetallic (Mg_2Al_3) as a function of pH as relevant to corrosion of aluminum-magnesium alloys. Corrosion 1-4. doi:10.1016/j.corsci.2012.12.022.

[5] Reda-Cruz, A., Vargas, S., Mohamed, A., & Enrique, J.E (2022). Efecto del tratamiento térmico en la evolución morfológica de la aleación Al-Mg20%. Handbook TI, 108. doi: 10.35429/H.2022.9.108.115.

[6] Ebhota WS, Jen T-C. (2018). Intermetallics formation and their effect on mechanical properties of Al-Si-X alloys. 1-4 https://doi.org/10.5772/intechopen.73188.

[7] Sharma A, Narsimhachary D, Sharma VM, Sahoo B, Paul J. (2019) Surface modification of Al6061-SiC surface composite through impregnation of graphene, graphite & carbon nanotubes via FSP: a tribological study.1-6 doi.org/10.1016/j.surf-coat.2019.04.001.

[8] Lee IS, Kao PW, Ho NJ. (2018) Microstructure and mechanical properties of Al-Fe in situ nanocomposite produced by friction stir processing. Intermetallics. ;16: 1104 https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.06.017.

- [9] Bian Z, Dai S, Wu L, Chen Z, Wang M, Chen D, et al. (2019) Thermal stability of Al-Fe-Ni alloy at high temperatures.; 8:2538-48. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.028>.
- [10] Lee IS, Kao PW, Ho NJ. (2018) Microstructure and mechanical properties of Al-Fe in situ nanocomposite produced by friction stir processing.;16: 1104-8. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.06.017>.
- [11] J. E. Flores-Chan, A. Torres-Islas, C. Patiño-Carachure, G. Rosas-Trejo & M. A. Espinosa-Medina (2021) Corrosion behaviour of Al-20Cu intermetallic alloy in synthetic sea water,60:3,215-223, doi.org/10.1080/00084433.2021.1997263.
- [12] J. Skrovan, A. Alfantazi y T. Troczynski. (2011), Generación de hidrógeno mediante la aceleración de la corrosión del aluminio en agua con alúmina, World Acad. Ciencia. Ing. 325-330.
- [13] Soler, AM Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado. (2010) Generación de hidrógeno a partir de agua y aluminio promovida por estannato de sodio, Int. J. Energía de hidrógeno. 1038-1048.
- [14] MQ Bo, KX Li, H. Li, FY Zun, YZ Xun, DM Li, LY Hong, CL Quan. (2008). Un nuevo método para generar hidrógeno a partir de agua, Chin. Física. Lett 25. 3482-3484.
- [15] Kahveci, O., & Kaya, M. F. (2021). Hydrogen production from Al-Cu alloy using electric vehicle's waste DC motor coils. International Journal of Hydrogen Energy. 1-5 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.201>.
- [16] ASTM. "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens". ASTM E3-11. 2da Edition. Pennsylvania: Ed. ASTM International https://www.academia.edu/35989703/ASTM_E_3_01_Standard_Guide_for_Preparation_of_Metallographic_Specimens_1?auto=download&email_work_card=download-paper.
- [17] Standard, A.S.T.M, D. (1998). 1141-98: "Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water". American Society for Testing and Materials, USA. <https://tienda.aenor.com/norma-astm-d1141-98e1-003143>.
- [18] ASTM, Designation: G5-94, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", 1993. <https://www.astm.org/g0005-94r11e01.html>.
- [19] ASTM, Designation G59-91, "Standard practice for conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements" 2004. <https://pdfcoffee.com/astm-g59-pdf-free.html>.
- [20] Lesyk, D. A., Soyama, H., Mordyuk, B. N., Dzhemelinskyi, V. V., Martinez, S., Khripta, N. I., & Lamikiz, A. (2019). Mechanical Surface Treatments of AISI 304 Stainless Steel: Effects on Surface Microrelief, Residual Stress, and Microstructure. Journal of Materials Engineering and Performance. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04273-y>.
- [21] Irankhah, A., Seyed Fattahi, S. M., & Salem, M. (2018). Hydrogen generation using activated aluminum/water reaction. International Journal of Hydrogen Energy. 1-6 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.014>.
- [22] Soler L, Candela AM, Macanás J, et al. (2009) Generación de hidrógeno por corrosión del aluminio en agua de mar promovida por suspensiones de hidróxido de aluminio. Int J Energía del Hidrógeno.; 34:8511-8518.
- [23] Wang HZ, Leung DY, Leung MKH, et al. (2009) Una revisión sobre la producción de hidrógeno utilizando aluminio y aleaciones de aluminio. Energía renovable sostenible; 13:845-853.