

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE INTERMETÁLICOS EXPUESTOS EN UN MEDIO ACIDO.

A. Borunda Terrazas¹, E. Olivos Flores, C. Gaona Tiburcio¹,
A. Martínez Villafañe¹, G. K. Pedraza Basulto¹, J G. Chacón Nava¹.

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Departamento de Integridad y Desarrollo de Materiales Compuestos/ Grupo Corrosión Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. México.

E-mail ^{1*}: borunda.terrazas@cimav.edu.mx

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados obtenidos mediante la caracterización electroquímica de nuevos materiales intermetálicos, con la finalidad de ser utilizados en aplicaciones estructurales de alto rendimiento [1,2]. Para el desarrollo de la investigación se utilizaron tres series de intermetálicos, con cuatro composiciones distintas, una base Fe-Al, Ni-Al y TiAl, con y sin adición de tierras raras (TR), Neodimio y Praseodimio cuyo contenido en porcentaje en peso es 0.01%. Se trabajó con las técnicas de Ruido Electroquímico y Curvas Cíclicas de Polarización, utilizando como electrolito ácido Sulfúrico (H₂SO₄) 1M a temperatura ambiente, empleando el arreglo electroquímico de los tres electrodos. Los resultados mediante las Curvas de Polarización Cíclicas, muestran para cada una de las series de los intermetálicos estudiados las zona de transición y un estado pasivo, en todos los casos, además se tiene que la serie de titanio es la que menor demanda de corriente presenta y conjuntamente con las pruebas de ruido electroquímico se corrobora que las aleaciones de titanio con 3 átomos y TR tienen los valores menores de corriente lo que implica una menor velocidad de corrosión.

Palabras Claves: Intermetalicos, Tierras Raras, Curvas Cíclicas de Polarización, Ruido electroquímico.

1. INTRODUCCIÓN

Los primeros estudios sobre materiales intermetálicos se deben a Kurnakov y col. (1916) [3]. y se refieren a un estudio de compuestos intermetálicos del sistema Au-Cu. Pero realmente la actividad científica en este campo se inició a principios de los años 50, aunque se produjo un

importante declive a finales de los 60 por el problema de la gran fragilidad que presentaban estos materiales a temperatura ambiente. Aunque los estudios que se habían realizado hasta ese momento habían sido fundamentalmente de carácter básico, quedaba implícita la idea de sus posibles aplicaciones estructurales. A principios de los 80, tras el descubrimiento por parte de Aoki e Izumi [3], que pequeñas adiciones de B ductilizaban el Ni_3Al , se produce un resurgimiento del interés por estos materiales y de sus posibles aplicaciones. En los últimos años la investigación y el desarrollo de los materiales intermetálicos para aplicaciones estructurales a altas temperaturas se han visto favorecidas por las demandas de la industria aeroespacial, de materiales alternativos a las superaleaciones con el objetivo de desarrollar materiales más ligeros, más resistentes y con una temperatura de trabajo superior.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

El diseño de la matriz experimental se muestra en la Tabla I., para ello se cortaron las piezas, se realiza el montaje característico mediante resina epóxica y se les instala el conductor, para realizar las pruebas electroquímicas, como se observa en la Figura 1. Una vez encapsuladas, se realiza una preparación previa superficial, para tener las mismas condiciones de experimentación, mediante un desbaste de cada una de las muestras, antes de ser evaluadas electroquímicamente, se realiza un análisis fotográfico antes y después de la exposición, debido a que son piezas irregulares es necesario utilizar estereoscopia óptica para determinar el área de exposición.

Tabla I. Intermetálicos para evaluación.

Elementos aleantes	Elementos aleantes
FeAl	NiAlTR
Fe ₃ Al	Ni ₃ AlTR
FeAlTR	TiAl
Fe ₃ AlTR	Ti ₃ Al
NiAl	Ti ₃ AlTR
Ni ₃ Al	TiAlTR

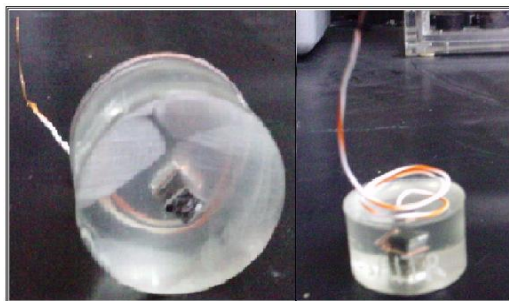


Figura 1. Intermetálico encapsulado en resina para pruebas electroquímicas.

2.1.1. Sistema Electroquímico Utilizado

Para realizar las pruebas se utilizó una celda electroquímica correspondiente a un matraz de 5 bocas, en donde se coloca el electrodo de trabajo (pieza embebida en resina), electrodo auxiliar (electrodo de platino) y se hace uso del característico puente salino (KCl) para posicionar el electrodo de referencia (Calomel), como se muestra en la Figura 2. Se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 1M, como electrolito para las pruebas electroquímicas a temperatura ambiente. Se deja media hora de estabilización el arreglo experimental en la celda, las pruebas se realizaron en un equipo electroquímico Potencióstato-Galvanostato SOLARTRON 1287.

2.1.2. Parámetros de Experimentación

Para la técnica de Ruido Electroquímico se utilizó 1024 lecturas por prueba, a una velocidad de 1 lectura por segundo, mientras que para las Curvas Cíclicas de Polarización, se aplica un barrido de -600 a +1600 mV a partir del potencial a circuito abierto, con una velocidad de barrido de 30 mV/min.



Figura 2. Arreglo de la celda electroquímica de tres electrodos

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ruido electroquímico

Los resultados obtenidos mediante la técnica de Ruido Electroquímico, en la serie de tiempo en Potencial, muestran que el efecto de las Tierras Raras tiene influencia sobre todas las aleaciones, particularmente sobre la Serie Ti-Al, donde de acuerdo a la Figura 5, podemos observar que el potencial es de 400 mV siendo éste, un potencial electropositivo, mientras que para el la serie Ni-Al y Fe-Al, figuras 4 y 3 respectivamente, el potencial es menos noble, con un valor de -200 mV en ambos casos, con ello termodinámicaente podemos decir, que las aleaciones de Titanio tienen menor probabilidad de presentar ataque corrosivo.

En el caso de la serie de tiempo en Corriente para la aleación de Ti-Al, se aprecia que el valor de la corriente fluctúa entre 0 mA a 0.06 mA, sin embargo la aleación TiAl presenta transitorios de tipo catódicos, siendo la amplitud hasta de 0.14 mA, estos valores dan evidencia que el proceso presenta un proceso de pasivación, comparando este comportamiento con la series de Ni-Al, donde el orden de magnitud de toda la serie, está en un rango de 0 a 0.5 mA, mientras que para la serie Fe-Al se observa que el rango es de 0 a 10 mA.

De acuerdo a estos el valores, la demanda en corriente no es significativa, motivo por el cual se puede afirmar que todas las muestras analizadas se encuentran en un proceso de Pasivación, esto se sustenta por el hecho que no existe un transito en Potencial que muestre una caída abrupta de dicho potencial y posteriormente una recuperación al potencial inicial, además aquellas series de tiempo en corriente que presentan transitorios sean catódicos ó anódicos son de baja amplitud y de alta frecuencia y se mantienen constantes durante toda la prueba como es el caso del NiAl, lo cual hace evidente que se encuentra en un estado pasivo, aunado a esto podemos decir, que los ordenes de magnitud de corriente arrojados por las series de tiempo nos confirman que no hay ataque significativo alguno del medio hacia las muestras analizadas.

En la Figura 6, se observa el comportamiento de la corriente anódica en mA, confirmándose que la adición de TR en los intermetálicos tiene efecto en todas las aleaciones, en segundo término y en relación al número de átomos, la mejora en la magnitud de la corriente anódica es sustancial,

si existen tres átomos en la serie de Ti-Al, mientras que para el Fe-Al y Ni-Al la adición de TR es a la que se le atribuye la mejora en la Resistencia a la corrosión.

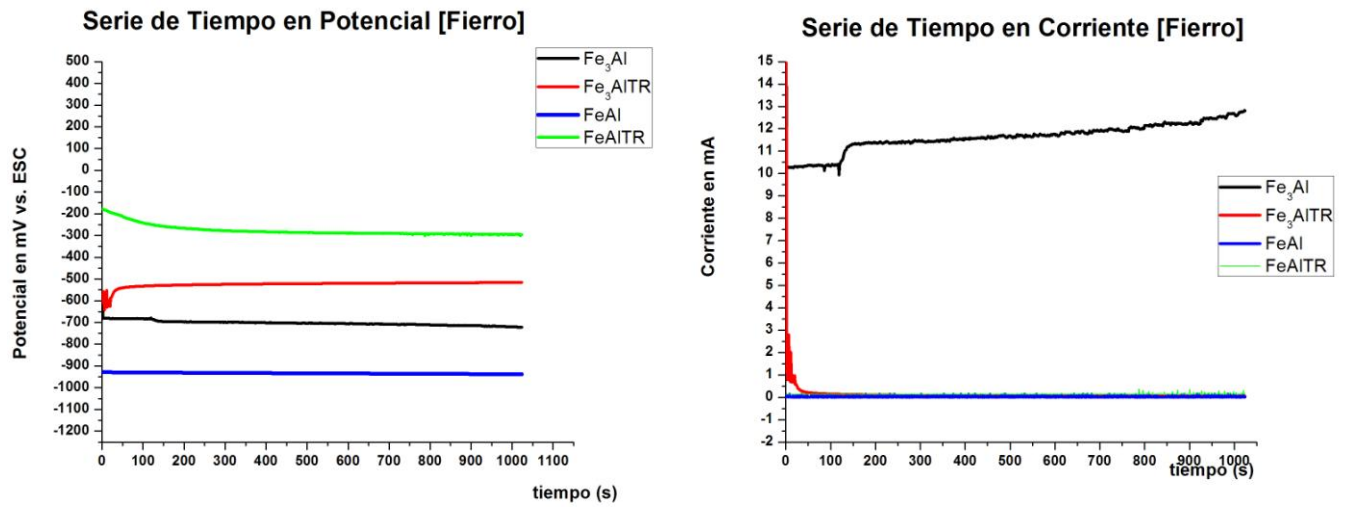


Figura 3. Series de tiempo de Potencial y Corriente en los Intermetálicos de Fierro.

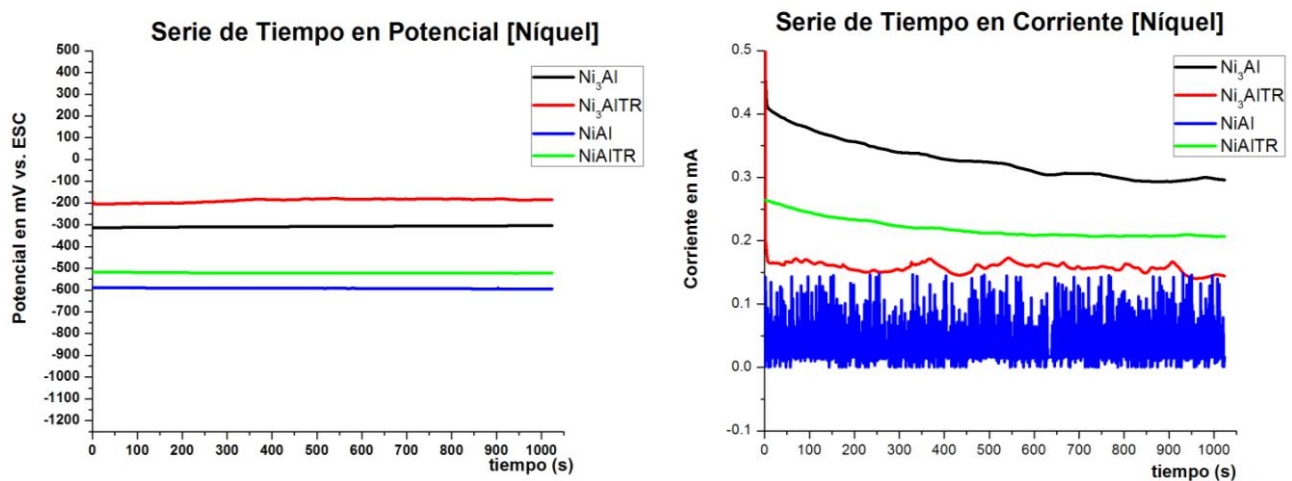
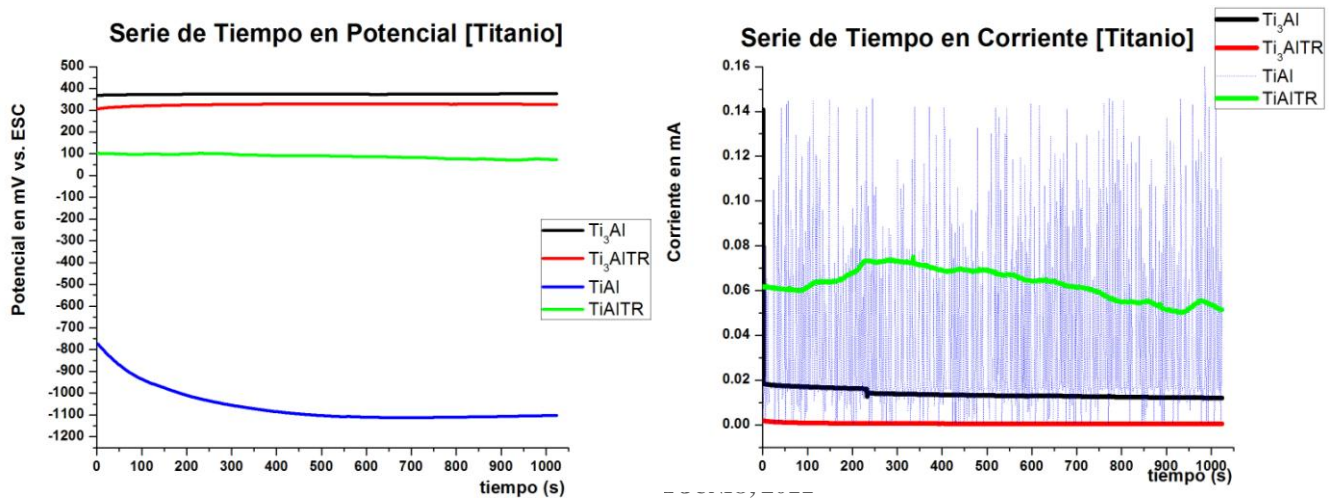


Figura 4. Series de tiempo de Potencial y Corriente en los Intermetálicos de Níquel.



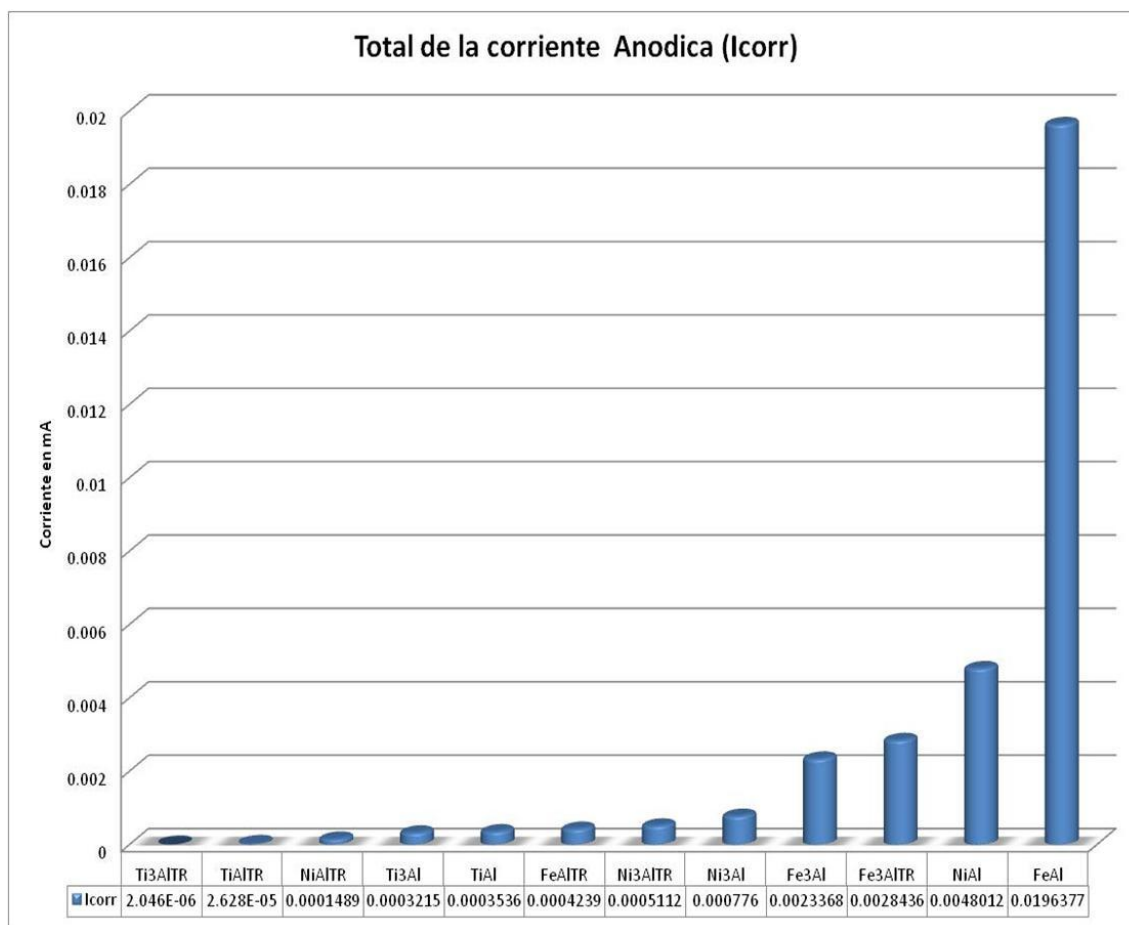


Figura 5. Series de tiempo de Potencial y Corriente en los Intermetálicos de Titanio.

Figura 6. Corriente anódica en mA [4].

La cinética obtenida en estas pruebas se presenta en la tabla II.

Tabla II. Cinética obtenida de la técnica de Ruido Electroquímico

	Icorr	Rn	Vc [mm/año]
Ti3AlTR	2.04631E-06	12705.8165	1.43E-08
TiAlTR	2.62816E-05	989.285562	2.19E-07
NiAlTR	0.00014891	174.601821	4.58E-07
Ti3Al	0.000321537	80.8616083	2.28E-06
TiAl	0.00035359	73.5314888	2.98E-06
FeAlTR	0.000423882	61.3378081	0.0123603
Ni3AlTR	0.000511213	50.859467	9.96E-07
Ni3Al	0.000776004	33.5049916	0.01591032
Fe3Al	0.002336753	11.126549	.00488
Fe3AlTR	0.002843646	9.14318997	.005881
NiAl	0.004801186	5.41532844	1.56E-05
FeAl	0.019637696	1.32398426	5.78E-05

3.2. Curvas Cíclicas de Polarización (CCP)

Las curvas cíclicas obtenidas de los diferentes intermetálicos, muestran que en ningún caso se presenta el regreso de la histéresis por la parte de adentro, (histéresis negativa), observándose una disminución en los valores de la densidad de corriente, por lo cual, en ningún caso en particular de las series se muestra evidencia de corrosión localizada o nucleación de picaduras, por lo tanto, no se puede determinar el potencial de picado E_p . Por lo que respecta a la zona anódica o activa, la series del Fe-Al y Ni-Al, figura 7 y 8 respectivamente, muestran una zona de activación general mayor, respecto a la mostrada por la serie Ti-Al figura 9. Todas las series de intermetálicos desarrollaron una película pasiva, con lo cual se cubre la superficie y se logra una disminución considerable de la velocidad de disolución, originando la zona de transición activa-pasiva en todos los casos.

En ninguna de las series de los intermetálicos estudiados, no se presentó la zona de transpasividad, es decir, la película pasivante que pudiera formarse por elementos que pueden

oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, o si se observa un aumento de la corriente, lo cual es acompañado por disolución del metal, de acuerdo a las curvas cíclicas no muestran esta tendencia.

Debido a que las serie Ti-Al, mostraron un mejor comportamiento, se hace mención de los parámetros electroquímicos, tal como el Potencial de Corrosión (E_c) y una densidad de corriente de Intercambio (I_0) característico para cada aleación, después las muestras comienzan a pasivarse a un Potencial primario de Pasivación (E_{pp}) y una corriente crítica (I_{crit}) determinada, enseguida la corriente disminuye hasta la Corriente de Pasivación (I_{pass}). Al seguir aumentando el potencial la corriente se mantiene constante mostrando una zona de pasivación, después de la cual, la corriente comenzó a disminuir al disminuir el potencial, mostrando el comportamiento antes mencionado, en donde la curva se regresa por afuera. Al seguir disminuyendo el potencial la curva pasa por el potencial Catódico (E_c') y corriente catódica (I_0'). Siendo el intermetálico TiAlTR la única aleación que mostró un comportamiento distinto donde la diferencia radica en un rápido aumento en la corriente después de la I_{crit} por lo que la corriente de pasivación es igual a la corriente crítica ($I_{crit} = I_{pass}$).

Los intermetálicos de la serie de níquel que se presentan en la figura 8, tienen un comportamiento similar a los de titanio, solo que mostrando valores de corriente y potencial distintos, otra diferencia importante es que al regresar la curva en el ciclo, los valores de E_c' son muy similares a los de E_c al igual que I_0 y I_0' .

Para el caso de la serie de Fierro, el intermetálico de FeAl presentó el menor valor de I_{pass} mientras que el intermetálico Fe₃AlTR mostró el menor valor de I_{crit} , siendo que el compuesto Fe₃Al presenta los valores más altos de corriente, como se observa en la figura 7.

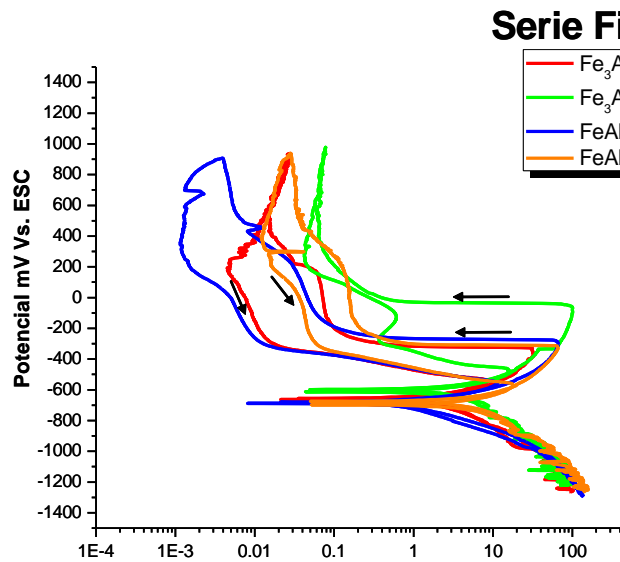


Figura 7. Curvas cíclicas de Polarización para la serie del Fe-Al

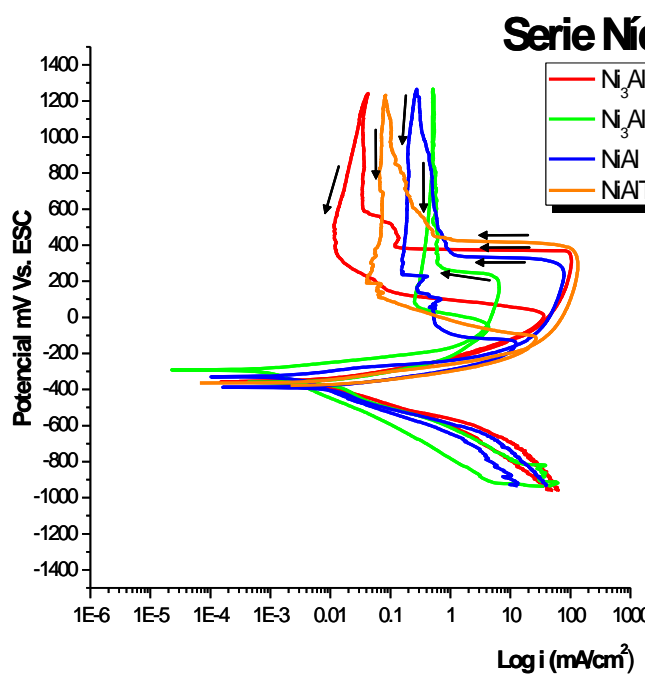


Figura 8. Curvas cíclicas de Polarización para la serie del Ni-Al.

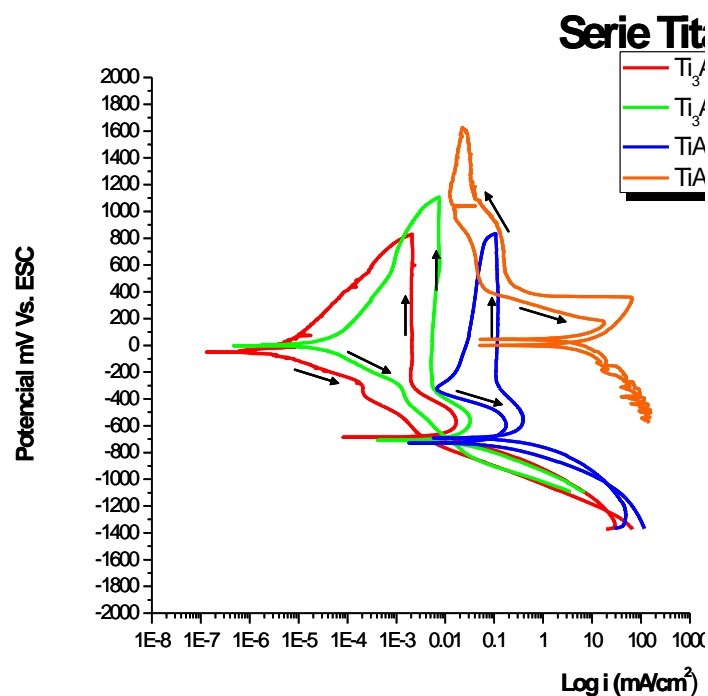


Figura 9. Curvas cíclicas de Polarización para la serie del Titanio.

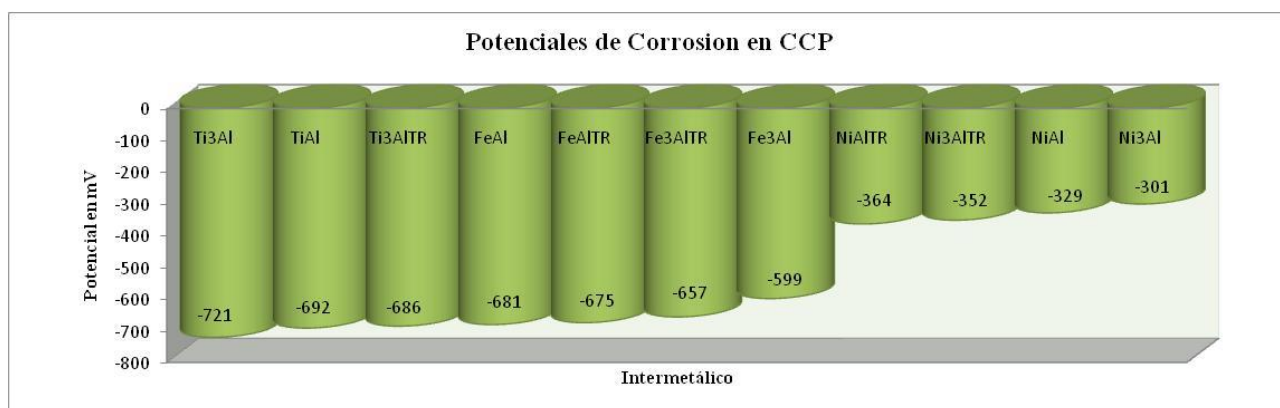


Figura 10. Potenciales de corrosión obtenidos en las Curvas cíclicas de Polarización.

En la figura 10 se puede observar que el valor menos electronegativo lo presenta la serie correspondiente al Níquel y específicamente a las aleaciones que contienen tres átomos de Níquel,

así mismo resulta interesante resaltar el hecho que las adiciones de TR favorecen que en estas aleaciones se tenga un mejor comportamiento.

Si se compara la velocidad de corrosión, figura 6, obtenida mediante ruido electroquímico los intermetálicos que presentan el mejor comportamiento son el Titanio y el Níquel, mientras que en los resultados obtenidos mediante CCP, figura 10, se puede observar que existe una correspondencia, con los resultados obtenidos mediante Ruido, debido a que la serie de Níquel con tres átomos y con la adición de TR, son los intermetálicos que presentan el mejor comportamiento.

4. CONCLUSIONES

Es evidente que al agregar elementos de tierras raras (en este caso neodimio y praseodimio) en los aluminuros así como la combinación de un compuesto con 3 átomos mejora las propiedades a la resistencia a la corrosión de estos intermetálicos, debido a que se obtienen valores de potencial más electropositivos y una densidad baja de corriente.

La serie de aluminuros de titanio fue la que mostró las mejores propiedades electroquímicas tanto en densidades de corriente menores como en valores más positivos de potencial en las series de tiempo de la técnica de ruido electroquímico.

En cuanto a las curvas cíclicas de polarización, todos los intermetálicos el ciclo de histéresis se regresa por fuera, por el lado izquierdo de la curva, lo que indica que no se presenta corrosión localizada o por picaduras.

En forma general se puede mencionar que tanto en la Técnica de Ruido Electroquímico como en las Curvas de Polarización Cíclica, muestran evidencia de una menor cinética de corrosión con la adición de tierras raras en todos los aluminuros, indicando también la ausencia de corrosión localizada.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al M.C. Victor Orozco Carmona, por el apoyo otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

[1] M. Amaya, M.A. Espinosa-Medina, J. Porcayo-Calderon, L. Martinez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, *Materials Science & Engineering A*, **A349**, 12, (2003).

[2] Zhaolin Tang, Fuhui Wang, Weitao Wu, *Effect of Al₂O₃ and enamel coatings on 900°C oxidation and hot corrosion behaviors of gamma-TiAl*, **A276**, 70, (2000).

[3] P. Adeva, Materiles alternativos de las superaleaciones: compuestos intermetálicos, *Acta Científica y Tecnológica*, No. 1, 1999.

[4] ASTM G 102 – 89 *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*, (Reapproved 1999).