

Capítulo 3 Estudio de la corrosión del Al-5154 en agua de mar sintética

Chapter 3 Study of the corrosion of Al-5154 in synthetic seawater

MENDOZA-MÁRQUEZ, Obed Jair†, FIGUEROA-RAMIREZ, Sandra Jazmín, PATIÑO-CARACHURE, Cristóbal y FLORES-CHAN, José Enrique*

Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

ID 1^{er} Autor: *Obed Jair, Mendoza-Márquez* / **ORC ID:** 0000-0002-9736-6994, **CVU CONACYT ID:** 851928

ID 1^{er} Coautor: *Sandra Jazmín, Figueroa-Ramirez* / **ORC ID:** 0000-0003-1368-1741, **CVU CONACYT ID:** 164797

ID 2^{do} Coautor: *Cristóbal, Patiño-Carachure* / **ORCID ID:** 0000-0002-1436-1259, **CVU CONACYT ID:** 226327

ID 3^{er} Coautor: *José Enrique, Flores-Chan* / **ORCID ID:** 0000-0003-4714-686X, **CVU CONACYT ID:** 175430

DOI: 10.35429/H.2019.1.23.30

O. Mendoza, S. Figueroa, C. Patiño y J. Flores

* jeflores@pampano.pampano.unacar.mx

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

En esta investigación, se estudió el proceso de corrosión de la aleación Al-5154 en agua de mar sintética (AMS), ajustada con hidróxido de sodio (NaOH) a pH 8, 12 y 14 a temperatura ambiente. Se fundieron arillos de latas de aluminio reciclado por colada convencional para fabricar lingotes de la aleación y así obtener las probetas de trabajo. Se realizaron ensayos de Potencial de circuito abierto (PCA), Curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) y Resistencia a la polarización lineal (RPL). La caracterización microestructural y ensayos electroquímicos mostraron que la aleación AlMg_{3.5} resistió más a la corrosión a pH 8 que a pH 12. Los PCA de las probetas oscilaron en rangos de potenciales similares y se movieron en regiones activas al aumentar el pH, de forma similar la E_{corr} e i_{corr} aumentaron y desplazaron a valores mayores mostradas en las CPP, siendo congruente estos valores a los obtenidos en las gráficas de RPL. Las imágenes de MEB y gráficas de DRX mostraron la evolución del proceso de corrosión al aumentar el pH del AMS, lo cual es atribuido a un mecanismo de corrosión por pares micro-galvánicos formados en la microestructura de la aleación.

Corrosión, Hidrógeno, Agua de mar, Aluminio, Electroquímica

Abstract

In this research the corrosion process of Al-5154 alloy in synthetic seawater (AMS), adjusted with sodium hydroxide (NaOH) at pH 8, 12 and 14 at room temperature was studied. Recycled aluminum canned aluminum rings were cast to make alloy ingots to obtain working specimens. Open Circuit Potential (OCP), Potentiodynamic Polarization Curve (PPC) and Linear Polarization Resistance (LPR) tests were performed. The microstructural characterization and electrochemical tests showed that the alloy Al-5154 resisted more corrosion at pH 8 than at pH 12. The OCP of the specimens oscillated in ranges of similar potentials and moved in active regions when increasing the pH, so similarly, the E_{corr} and i_{corr} increased and shifted to higher values shown in the PPC, these values being consistent with those obtained in the LPR graphs. The images of SEM and XRD graphs showed the evolution of the corrosion process by increasing the pH of the AMS, which is attributed to a mechanism of corrosion by micro-galvanic pairs formed in the microstructure of the alloy.

Corrosión, Hydrogen, Seawater, Aluminum, Electrochemistry

Introducción

La generación de hidrógeno mediante el proceso de corrosión en metales ha despertado mucho interés, ya que puede ser empleado como una fuente de energía renovable, sin embargo, para obtenerlo se requiere encontrar el método más eficiente, que no contamine el medio ambiente y reduzca costos. El aluminio es un buen candidato para este método de producción ya que se considera una fuente prometedora debido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas; combinado con su baja densidad y su bajo costo [1]. Las propiedades que ofrece el aluminio en su microestructura ha permitido seleccionar este material como buen candidato para producir hidrógeno.

El aluminio es un metal termodinámicamente activo, con potencial electroquímico muy negativo de -1.66 V, por lo que al ser producido de su mineral de origen (boxita) espontáneamente se corroe en la presencia de oxígeno y humedad. La reacción de corrosión del aluminio en agua es representada por la ecuación 1:



Donde dos moles de aluminio reaccionan con tres de agua para formar uno de hidróxido de aluminio más tres moléculas de hidrógeno. Sin embargo, como producto de la corrosión se forma una capa delgada del óxido de aluminio (Al_2O_3) de espesor no uniforme, con poros de tamaño menor que los de las moléculas de agua y de oxígeno, por lo que el metal entra en estado pasivo y su velocidad de corrosión disminuye significativamente. Esta capa de óxido es el principal obstáculo para la producción de hidrógeno ya que pasiva la reacción con el agua en pH's neutros.

Ahora bien, un factor importante para el uso del aluminio y sus aleaciones como metal energético es la degradación o remoción de esta capa de óxido. Los iones de hidróxido (OH) en soluciones fuertemente alcalinas pueden destruir la capa protectora de óxido en la superficie de aluminio.

Por lo tanto, el aluminio y sus aleaciones se disuelven fácilmente en ambiente alcalino incluso a temperatura ambiente, dando como resultado la producción de hidrógeno. La utilización de aditivos alcalinos como el NaOH en medio acuoso aumenta el pH mejorando así la cinética de la corrosión [2,3]. Con el incremento del pH en el medio se espera una mayor velocidad de corrosión por lo tanto una mayor cantidad de generación de hidrógeno esto relacionado de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



El NaOH agotado para la evolución del hidrógeno en la ecuación 2 se regenerará a través de la descomposición del $NaAl(OH)_4$ en la ecuación 3. Por lo tanto, esencialmente, solo se consume agua durante el proceso si la reacción se controla adecuadamente. Al sumar la ecuación 2 y 3 se obtiene la reacción global de generación de hidrógeno en agua ecuación 1 [4,5].

Inicialmente, la reacción de generación de hidrógeno consume hidróxido de sodio, cuando la concentración de aluminato excede el límite de saturación, el aluminato sufre una reacción de descomposición que produce un precipitado cristalino de hidróxido de aluminio [3].

En general, las aleaciones de aluminio presentan comportamientos similares a los descritos para el aluminio, aunque la resistencia a la corrosión suele ser menor, factores como el volumen, la composición, la localización y el potencial de los aleantes, así como defectos estructurales modifican dicha resistencia.

El comportamiento a la corrosión del aluminio es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal, muchas de las cuales a excepción del magnesio tienden a ser catódicas con relación al aluminio. Las pequeñas trazas de Cu^{2+} o de Fe^{3+} alteran la pasividad del aluminio debido a la formación de micro pilas galvánicas entre ellos, las aleaciones que presentan un contenido de magnesio mayor al 3.0 % son susceptibles a presentar corrosión intergranular debido a que se forman precipitados de la fase Al_3Mg_2 en las fronteras de grano que son fases más anódicas o catódicas que la matriz. [7]

La liberación de hidrogeno reduce las fuerzas de cohesión en el material provocando una ruptura en este aumentando así el área de reacción entre el aluminio y el medio acuoso.

De acuerdo con lo anterior, el objetivo este proyecto es de analizar el proceso de corrosión que se presenta en la interfase aluminio-agua de mar sintética (AMS), la cual es promovido con hidróxido de sodio (NaOH) ajustado a valores de pH 8, 12 y 14, con el fin de encontrar diferentes factores y condiciones de operación en la reacción que influye en la velocidad de reacción y en el rendimiento en la producción de hidrógeno.

Metodología

Materiales

Como materia prima se utilizó arillos de latas de Al reciclado los cuales se fundieron en un horno inducción eléctrica de la marca PREFINSA modelo HR C4/1200, posteriormente el material colado fue vertido en un molde de yeso de geometría rectangular, finalmente desmoldar el material sólido y obtener pequeños lingotes de Al-5154.

Se aplicaron las normas ASTM G31-72 y ASTM-D1141-98 [8,9] para el preparado de los ensayos electroquímicos y obtención del agua de mar sintética (como electrolito) respectivamente, para acentuar aún más el proceso de corrosión el AMS fue ajustado a pH 8, 12 y 14 añadiendo NaOH. Para revelar la microestructura del Al-5154 la superficie fue desbastada con SiC No. 220-600, 1500 y pulida con pasta de diamante de 1μ y finalmente atacada con el reactivo KELLER (2 ml de HF, 3 ml de HCl, 5 ml HNO_3 , 190 ml H_2O) [4,10].

Pruebas electroquímicas y caracterización

Los ensayos electroquímicos consistieron en; mediciones de potencial de circuito abierto (PCA), curvas de polarización potenciodinámicas (CP) y resistencia a la polarización lineal (R_p). Las mediciones de los PCA se realizaron durante 1800 s vs ECS y las curvas de polarización potenciodinámica en un rango de -0.5 a 1V con respecto E_{corr} a una velocidad de barrido de 0.001 V/s. Las pruebas de R_p consistieron en una polarización de ± 0.020 V con respecto a E_{corr} . Se utilizó un potenciostato/galvanostato Modelo Autolab PGSTAT302N controlado por el software NOVA 2.1.4 instalado en una computadora.

La celda electroquímica fue conformada por; la probeta de Al como electrodo de trabajo (0.5 cm^2 de exposición), un electrodo de calomel saturado (ECS), como de referencia y finalmente una barra de grafito como contraelectrodo.

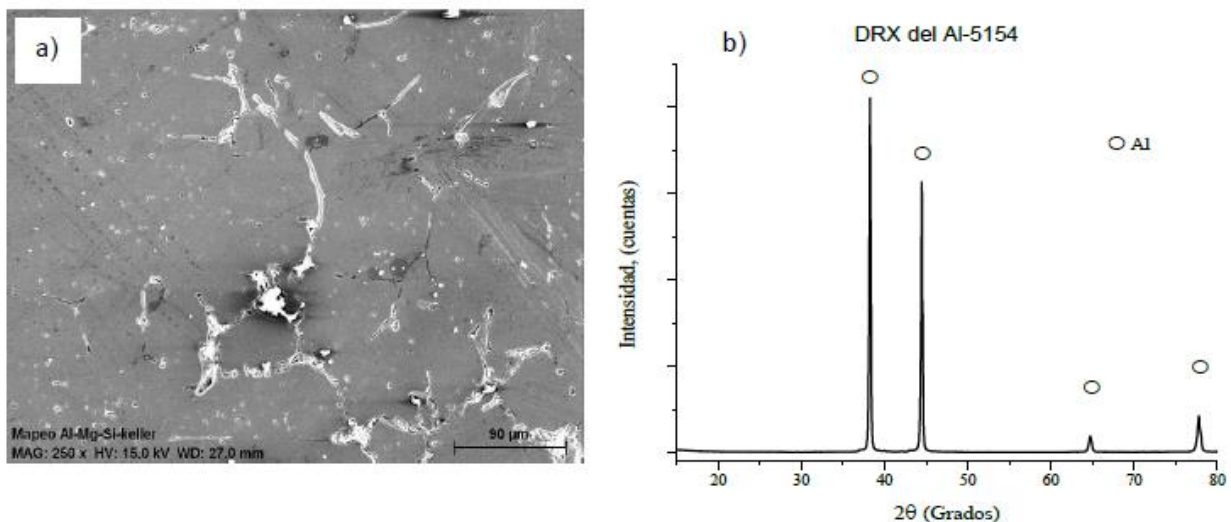
La caracterización de fases presentes y morfología de la aleación de Al se realizó antes y después de cada experimentación empleando un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE DAVINCI y un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-7600F), con micro analizador adaptado marca BRUKER modelo XFlash 6130.

Resultados

Caracterización microestructural de llegada

En la figura 3.1 se muestra la microestructura del Al-5154 que consiste en una matriz de solución sólida de aluminio, junto con precipitados de partículas de Al_3Mg distribuidas en los límites de grano. En los espacios interdendríticos: se observan precipitados de Mg_2Si con tonos oscuros y compuestos intermetálicas de base hierro, en tono gris claro y con morfología acicular, precipitados preferentemente en los límites de grano [4].

Figura 3.1 Caracterización microestructural de la aleación Al-Mg



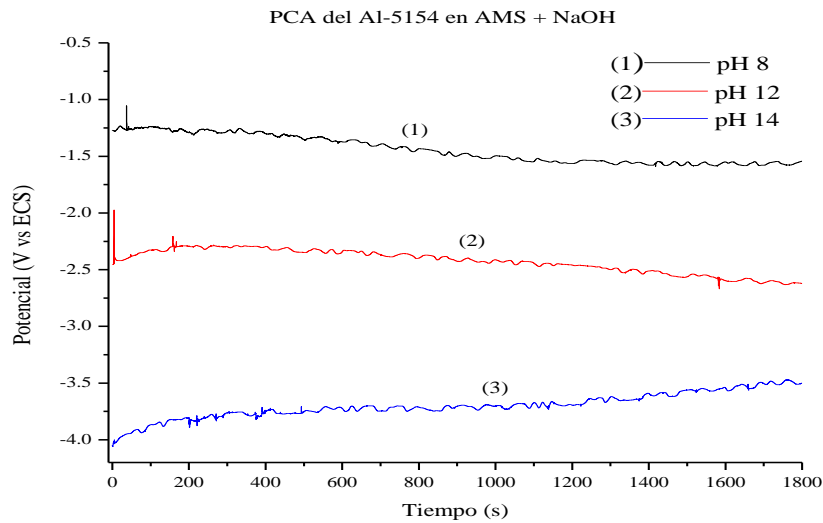
Fuente: Elaboración Propia

Ensayos electroquímicos

Potencial de circuito abierto (PCA)

En la figura 3.2 se muestra la evolución de los potenciales de circuito abierto (PCA) del Al-5154 inmerso en agua de mar sintética (AMS), ajustado a pH 8, 12 y 14 con NaOH. Todos los valores de PCA se desplazaron en rangos de potenciales muy similares en dirección negativa al aumentar el pH; a pH 8 fue de -1.25 a -1.60 V, a pH 12 de -2.30 a -2.61 V y finalmente a pH 14 de -3.48 a -3.98 V, estabilizándose en potenciales activos (pH's 8 y 12) y en dirección nobles (pH 14) al finalizar la experimentación. Las inestabilidades en los rangos de potenciales se relacionan con la geometría y cambios microestructurales presentes en las fronteras de grano de la aleación, lo cual mueven a los potenciales en regiones de activación y pasivación. Por otro lado, variación de la capa pasiva formada sobre la superficie del material contribuye a un más en la inestabilidad de los potenciales.

Figura 3.2 Curvas de potencial de circuito abierto para el Al-5154 en AMS a diferentes valores de pH ajustados con NaOH

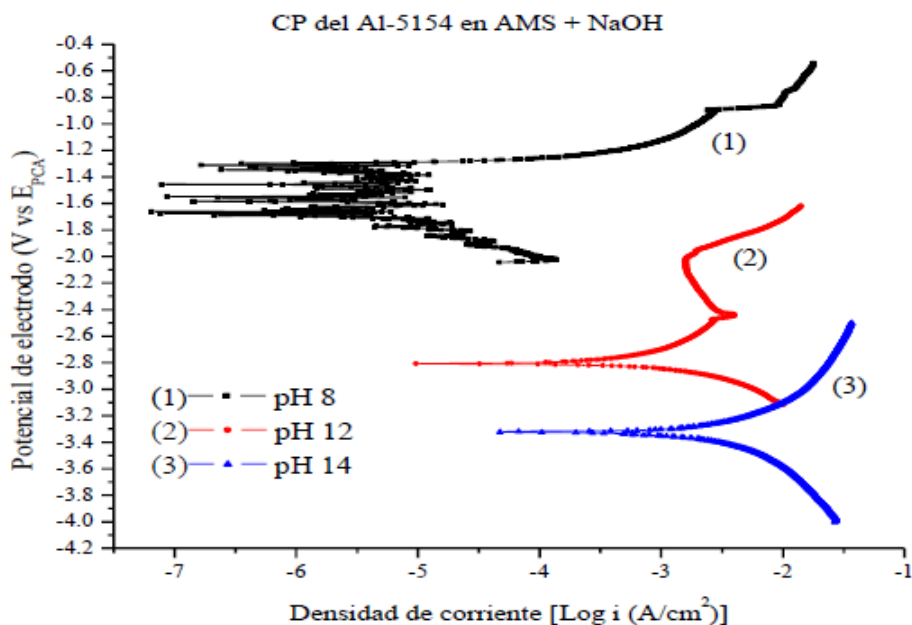


Fuente: Elaboración Propia

Curvas de polarización potenciodinámicas (CP)

En la figura 3.3 se muestra las curvas de polarización potenciodinámicas (CP), los potenciales de corrosión y densidades de corriente. La E_{corr} del Al-5154 disminuyeron de -1.6 a -3.3 V debido a la presencia de fases intermetálicas, al aumentar el pH del agua de mar sintética (AMS). Por el contrario, las densidades de corriente (i_{corr}) aumentaron de 2.06×10^{-6} a 7.36×10^{-3} A/cm². La microestructura del Al-5154 al estar en contacto con el AMS aceleró más la reacción de corrosión al incrementar el pH, creando una celda galvánica, siendo el ánodo la matriz de Al y como cátodo las fases de Al₃Mg y Mg₂Si distribuidas en los límites de grano y espacios interdendríticos. Por otro lado, la presencia y destrucción de la capa porosa hidratada sobre la superficie de la aleación permitió finalmente obtener precipitados de Al(OH)₃ que se relaciona con la evolución de hidrógeno, siendo mayor a pH 14 [11,12]. Los cambios abruptos de los potenciales a pH 8 y 12 evidenciaron los potenciales de picadura (E_{pit}) -0.9 y -2.45 V en las ramas anódicas [13]. Siendo más acentuado para el pH 12.

Figura 3.3 Curvas de polarización potenciodinámicas del Al-5154 en soluciones de AMS a diferentes valores de pH promovida con NaOH



Fuente: Elaboración propia

El comportamiento típico presentado en los segmentos catódicos en todas las curvas de polarización, ha sido observado en investigaciones similares [11], lo cual se relaciona con las transformaciones en la mezcla de sales disueltas en AMS. La i_{corr} fue calculada utilizando el método de Tafel, extrapolando la parte lineal de las curvas anódicas y catódicas a la E_{corr} de cada muestra. Los parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c y R_p) de las CP en la aleación a diferentes valores de pH fueron determinados simultáneamente y se encuentran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización de la aleación Al-5154 en soluciones de agua de mar a diferentes valores de pH con adición de NaOH

Electrolito	pH	E_{corr} V	i_{corr} A/cm ²	V_{corr}	mpy	β_a V/decade	β_c V/decade	R_p Ω
Agua de mar	8	-1.69	4.13×10^{-6}		0.135	0.601	0.2121	3.29×10^4
Agua de mar + NaOH	12	-2.8	2.07×10^{-3}		67.69	0.6635	0.3069	88.008
	14	-3.32	14.7×10^{-3}		481.68	1.3487	0.8263	30.198

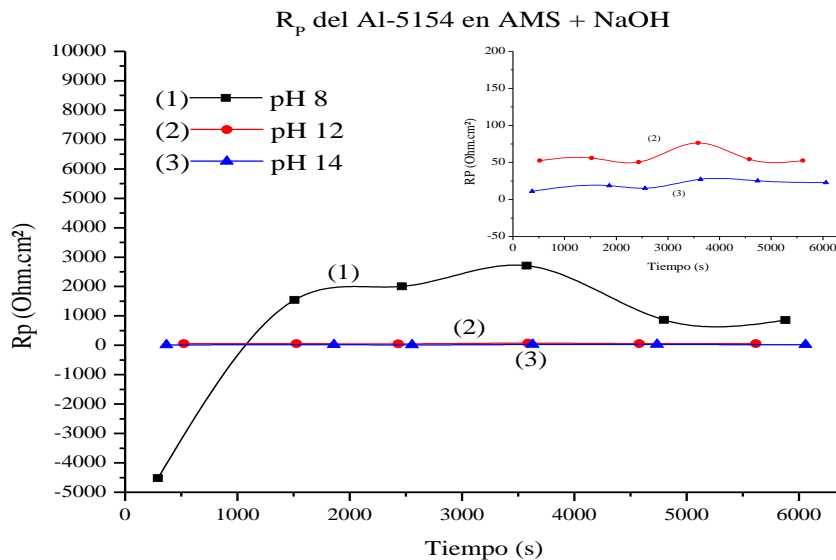
Fuente: Elaboración Propia

Resistencia a la polarización lineal (R_p)

En la figura 3.4, se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de R_p del Al-5154 en AMS, ajustado a diferentes valores de pH, se observa el efecto de la adición de NaOH.

Los valores de R_p disminuyeron en un rango de 100 a 30 Ohms-cm² pH 12 y 14, variando de 50 a 76 Ohms-cm² para el pH 12 y de 11 a 27 Ohms-cm² a pH 14, indicando mayor resistencia a pH 8, sin embargo, la R_p fue mucho menor a pH 14 lo cual se relaciona con una mayor corrosión. En este caso, los valores de R_p disminuyeron a pH mayores, lo cual se atribuyó a la remoción o destrucción de la capa pasiva y al proceso de pasivación-repasivación causado por los elementos del agua de mar sobre la superficie del Al-5154.

Figura 3.4 R_p de las probetas de Al-5154 en AMS a diferentes valores de pH ajustados con NaOH.



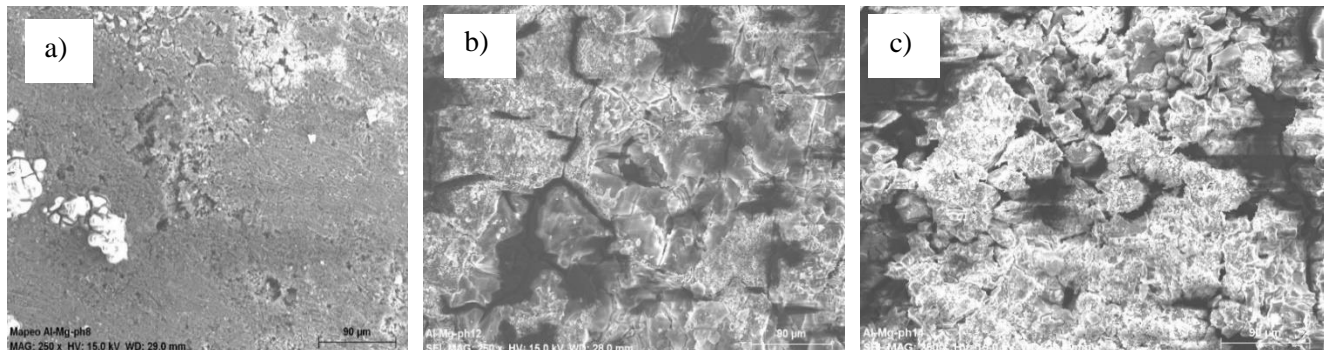
Fuente: Elaboración Propia

Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 3.5 se muestran imágenes de la superficie corroída del Al-5154 a diferentes pH's ajustada con NaOH. A pH 8, 12 y 14 se observa una capa homogénea semi-deteriorada, siendo más notorio a pH 14. También se tiene la presencia de partículas adheridas y productos de corrosión provenientes de la reacción del agua de mar con el electrolito lo cual impide que el electrolito penetre y moje la superficie del material retardando la disolución del metal, sin embargo, a pH 14, se aprecia un mayor deterioro y desprendimiento de la capa formada.

El aspecto de estas imágenes obtenidas experimentalmente nos indica un claro ejemplo de la remoción o destrucción de la capa que contribuye en un aumento en algún tipo de mecanismo de corrosión que de manera cualitativa se relaciona con la evolución de hidrógeno al originarse reacciones electroquímicas.

Figura 3.5 Micrografía MEB del Al-5154 en AMS a diferentes valores de pH ajustados con NaOH: a) pH 8, b) pH 12, c) pH 14



Agradecimientos

El Autor y Couatores expresan su agradecimiento al CONACYT por el apoyo financiero otorgado al becario para el desarrollo de esta investigación, también agradecen al personal de los laboratorios de la Facultad de Ingeniería de la UNACAR y al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH.

Conclusiones

Después de los análisis de las pruebas de corrosión a la aleación Al-5154, expuesta en soluciones alcalinas de agua de mar sintética a pH 8, 12 y 14, mediadas con la adición de NaOH, se derivaron las siguientes conclusiones:

- La microestructura de la aleación reveló la formación de granos de tipo poligonal equiaxiales de Al, rodeados de partículas Al_3Mg distribuidas en los límites, precipitados de Mg_2Si y compuestos intermetálicos de base hierro en espacios interdendríticos.
- Los PCA del Al-5154 se desplazaron en rangos muy similares en zonas activas al aumentar a pH 8 y 12, y en dirección pasiva a pH 14. Estos comportamientos de los PCA se atribuyen a las características microestructurales y geométricas del tamaño de partícula en las fases del material.
- Las CP del Al-5154, mostraron un comportamiento activo de disolución anódica inestable en rangos de potenciales similares y de pequeñas a mayores regiones pasivas y cambios abruptos a pH 12 y 14, acentuándose más a pH 14 con la adición de NaOH, indicando una mayor icorr al aumentar el pH.
- Se confirma que el Al-5154, es más susceptible a la corrosión a pH 14 al presentar menores R_p que a pH menores. En este sentido, los valores de R_p de la aleación disminuyeron. Las propiedades electroquímicas de la solución modificaron la capa pasiva, permitiendo que sea más permeable, promovido por la adición de NaOH.
- Las imágenes de MEB indicaron la formación y rompimiento de una capa estable que obstruyó y retardó el proceso de corrosión, mostrando mayor permeabilidad al agregar NaOH a pH 14 y mayor disolución de la aleación. Por lo tanto, esta aleación podría ser una candidata para generar hidrógeno a partir de la descomposición del agua de mar.

Referencias

- Asensio-Lozano, J., & Suarez-Pena, B. (2012). Quantitative analysis and morphological characterization of 6063 alloy. Microstructural and mechanical comparison between periphery and center of semi-continuous casting round billets. *Revista de Metalurgia*, 48(3), 199-212.
- Curioni, M., & Scenini, F. (2015). The mechanism of hydrogen evolution during anodic polarization of aluminium. *Electrochimica Acta*, 180, 712-721.
- Elia, G. A., Marquardt, K., Hoepfner, K., Fantini, S., Lin, R., Knipping, E., & Hahn, R. (2016). An overview and future perspectives of aluminum batteries. *Advanced Materials*, 28(35), 7564-7579.
- Hui Liua, Fuli Yang, Bochao Yanga, Qian Zhanga, Yujun Chaia, Ning Wanga, “Rapid hydrogen generation through aluminum-water reaction in alkali solution”. *Catalysis Today* 318 (2018) 52–58.
- L. Martinez, M. Amaya, J. Porcayo-Calderon, E. J. Lavernia. High-temperature electrochemical testing of spray atomized and deposited iron aluminides alloyed with boron and reinforced with alumina particulate. *Materials Science and Engineering: A*, 258(1998)306-312.
- Liang, J., Gao, L. J., Miao, N. N., Chai, Y. J., Wang, N., & Song, X. Q. (2016). Hydrogen generation by reaction of Al–M (M= Fe, Co, Ni) with water. *Energy*, 113, 282-287.
- Porciúncula, C. B., Marcilio, N. R., Tessaro, I. C., & Gerchmann, M. (2012). Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(2), 337-348
- Salvador, M. D., Amigó, V., Bloem, C., Carsí, M., & Caruana, G. (2007). Evolución microestructural y mecánica de una aleación de aluminio de la serie 3xxx obtenida por el proceso Hazelett.
- Soler, L., Candela, A. M., Macanás, J., Munoz, M., & Casado, J. (2009). In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate. *Journal of Power Sources*, 192(1), 21-26.
- Standard, A. S. T. M. (2004). G31-72: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. *ASTM International: West Conshohocken, PA, USA*
- 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*
- Torres-Islas, A., Carachure, C., Serna, S., Campillo, B., & Rosas, G. (2012). Corrosion of mechanically alloyed nanostructured FeAl intermetallic powders. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012.
- Zhang, J., Klasky, M., & Letellier, B. C. (2009). The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 384(2), 175-189