

## APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE EIE Y RPL AL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE POLVOS DE FeAl EN SUSPENSIÓN

A. Torres-Islas<sup>1</sup>, E. García de León<sup>2</sup>, S. Serna<sup>3</sup>, G. Rosas<sup>1</sup>

### RESUMEN

En este trabajo se reportan los resultados de la evaluación del comportamiento a la corrosión de FeAl intermetálico nanoestructurado utilizando las técnicas electroquímicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y Resistencia a la Polarización Lineal (RPL). El intermetálico de composición no estequiométrica FeAl<sub>60</sub> (% at) fue obtenido mediante el proceso de aleado mecánico utilizando polvos elementales de Fe (99,99%) y Al (99,99%). El material se caracterizó química y estructuralmente antes y después de cada prueba utilizando microscopía electrónica de transmisión. En ambos ensayos se utilizaron soluciones acuosas con diferente pH en las cuales las partículas de FeAl estuvieron en suspensión; además, se varió la temperatura de la solución. La información obtenida fue analizada como indicador en el monitoreo de la densidad de la corriente de corrosión  $i_{\text{corr}}$  de las partículas. Se encontró que es posible la evaluación a la corrosión de este tipo de partículas en suspensión aplicando las técnicas de EIE y RPL. Asimismo, se encontró que el comportamiento de la  $i_{\text{corr}}$  está directamente relacionado con el pH y la temperatura de la solución de prueba.

**Palabras clave:** Técnicas electroquímicas, corrosión, caracterización.

## EIS AND LPR CORROSION STUDIES APPLIED TO FeAl POWDERS IN AN AQUEOUS SUSPENSION

### ABSTRACT

In this work, the corrosion behavior of FeAl powders on aqueous suspension using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization resistance (LPR) techniques have been investigated. For this propose, a non-stoichiometric intermetallic compound (FeAl<sub>60</sub>) were produced by mechanical alloying starting from Fe (99.99%) and Al (99.99%) elemental powders. The obtained powders were chemically and structurally analyzed, before and after corrosion tests, using transmission electron microscopy. Different pH aqueous solutions in which FeAl particles are in suspension were used. The influence of varying the solution temperature is also reported. EIS and LPR data were analyzed as indicators for monitoring the  $i_{\text{corr}}$  of FeAl particles. The  $i_{\text{corr}}$  behavior is directly related with the pH and the temperature of the aqueous suspension.

**Key words:** Electrochemical techniques, corrosion, characterization.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, Edificio U., Ciudad Universitaria, Morelia, Mich 58000, México.

<sup>2</sup> Facultad de Química, UNAM, Coyoacán, México D. F., 04510, México.

<sup>3</sup> UAEM, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62210-Cuernavaca, Mor., México  
atimarquis93@yahoo.com.mx; egdeleonm@gmail.com; aserna@uaem.mx;  
grtrejo@jupiter.umich.mx

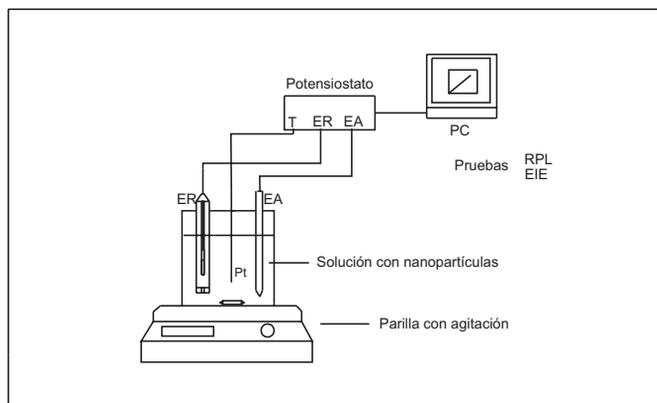
## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los materiales intermetálicos basados en aluminuros de metales de transición, tales como Ni, Ti, Co y Fe, han sido extensivamente investigados<sup>1-6</sup>. Particularmente, los aluminuros de hierro (AlFe), dado su bajo costo, ofrecen buenas propiedades estructurales a elevadas temperaturas, además de su baja densidad y excelente resistencia a la oxidación-corrosión. Este material desarrolla una película protectora de  $Al_2O_3$ , siendo ésta la que provee la resistencia a la corrosión<sup>7-8</sup>. Como en el caso de muchos materiales a granel, la producción de FeAl como material nanoestructurado mejora sus propiedades<sup>9</sup>. En este sentido, la técnica de aleación mecánica es efectiva para lograr partículas con tamaños muy finos (submicrónicas) y tamaños de cristal nanométricos, lo que conlleva a mejorar las propiedades del material<sup>10</sup>. Dado que el tamaño de partícula tiende hacia el estado nanométrico (100 nm), en la actualidad no existe información acerca del comportamiento a la corrosión en donde el material sea evaluado en forma de partículas finas de este tipo de materiales en soluciones acuosas, debido a la ausencia de una técnica o un equipo específicamente diseñado para dicho fin, así el objetivo de este trabajo, es la aplicación de las técnicas electroquímicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y resistencia a la polarización lineal (RPL)<sup>11</sup>, utilizadas en la evaluación a la corrosión de partículas del intermetálico FeAl con cristales nanométricos.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### *Condiciones generales*

Polvos intermetálicos de composición  $FeAl_{60}$  % at. fueron producidos utilizando aleado mecánico de acuerdo al procedimiento reportado previamente por G. Rosas y colaboradores<sup>12</sup>. La figura 1 muestra esquemáticamente el arreglo experimental de la celda electroquímica utilizada para las pruebas de EIE y RPL. Los elementos de la celda son: un alambre de Pt actuando como electrodo de trabajo con un área expuesta de  $0,2\text{ cm}^2$ , un electrodo de calomel saturado (ECS) utilizado como electrodo de referencia y un electrodo de grafito como electrodo auxiliar, conectados a un potencióstato Gill AC (ACM Instruments) y computadora personal. Las soluciones de prueba de pHs alcalino y ácido fueron preparadas utilizando agua destilada, NaOH y  $H_2SO_4$  grado analítico. El pH de cada solución fue de 3, 5, 7, 9 y 11, respectivamente, medido utilizando un equipo de pH digital Oakton previamente calibrado. La cantidad de polvo intermetálico utilizado en cada prueba fue de 0,0125g en 30ml de solución acuosa. Para comprobar el efecto de las técnicas electroquímicas sobre la corrosión en los polvos intermetálicos, una solución sin partículas en suspensión fue empleada como referencia en todos los experimentos. Los polvos fueron caracterizados, tanto por microscopía electrónica de barrido (MEB) como de transmisión (MET), antes y después de aplicarles las técnicas electroquímicas. Durante cada una de la pruebas, la solución estuvo en agitación mediante un régimen turbulento y se calentó por medio de una parrilla controlada automáticamente. Los ensayos de EIE y RPL se llevaron a cabo en condiciones de temperatura ambiente ( $27^\circ\text{C}$ ) y a  $45^\circ\text{C}$ , respectivamente.



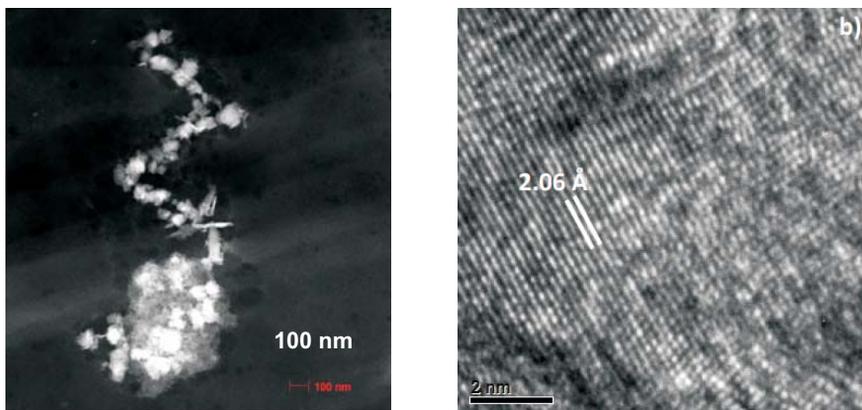
**Figura 1.** Representación esquemática de la celda electroquímica y el arreglo experimental utilizado en las pruebas de EIE y RPL.

### ***Pruebas de EIE y RPL***

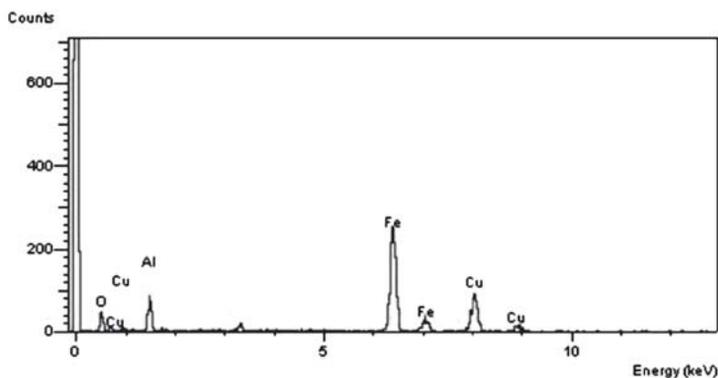
El equipo utilizado en las pruebas de EIE se calibró previamente de acuerdo con la norma G 106-89 ASTM. Para el desarrollo de esta prueba se aplicó una señal de corriente alterna (CA) de 32 mV en amplitud, a potencial de circuito abierto (PCA) en el rango de frecuencia de 0,05 Hz a 10000 Hz, en un periodo de 25 min. Para asegurar la reproducibilidad del experimento todas las pruebas se hicieron por triplicado. Para las pruebas de RPL el procedimiento se llevó a cabo en base a la norma ASTM G 59-91, polarizando de -100mV a 100mV. Todas las pruebas se hicieron por triplicado.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La figura 2 a) muestra una micrografía del material (FeAl) procesado por molienda mecánica (MM), obtenida por microscopía electrónica de transmisión (MET) empleando la técnica de contraste Z. En ésta se aprecian las partículas del intermetálico, cuyo rango de tamaño se encuentra entre 100 y 200 nm. En la figura 2 b) se muestra una imagen de alta resolución, donde las distancias interatómicas medidas directamente ( $2,06\text{\AA}$ ) corresponden a los planos (110), típicos de la estructura BCC de este material. En la figura 3 se muestra el análisis por espectroscopía de energía dispersa (EDS) de las partículas antes de las pruebas electroquímicas, donde están presentes los elementos Fe y Al, así como una pequeña cantidad de  $O_2$  en el material. El Cu presente en esta gráfica pertenece al material de la rejilla en la que se depositaron las partículas para su análisis. Estos resultados confirman la presencia de la fase de interés para su evaluación a la corrosión.



**Figura 2.** Fotografías obtenidas por MET de las partículas antes de las pruebas electroquímicas; (a) utilizando la técnica de contraste Z y (b) por microcopia de alta resolución.



**Figura 3.** Espectrograma obtenido por EDS de las partículas antes de las pruebas electroquímicas.

Por otra parte, en la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de EIE y RPL, además del cálculo de la  $I_{\text{corr}}$  para cada una de las condiciones en las diferentes soluciones con y sin la presencia de las partículas y con diferente pH. En la solución de referencia (sin partículas) con pH neutro (7) y a temperatura ambiente, la resistencia de la solución es de  $329 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , un valor relativamente alto; esto, debido a la ausencia de electrolitos en el agua destilada que permitan el flujo de electrones a través del circuito de la celda mediante el electrodo de platino. Sin embargo, cuando la temperatura se incrementa a  $45^\circ\text{C}$  la resistencia de la solución disminuye debido al efecto catalítico en los componentes del agua, con lo cual el flujo de electrones se acelera; este comportamiento se presentó de manera similar en las pruebas de RPL en las soluciones de referencia con diferente pH, lo cual se evidenció en los valores de resistencia a la polarización, como se aprecia en la tabla 1; de la misma forma, al analizar los datos de EIE en las gráficas de Nyquist de la figura 4, tomando como ejemplo las

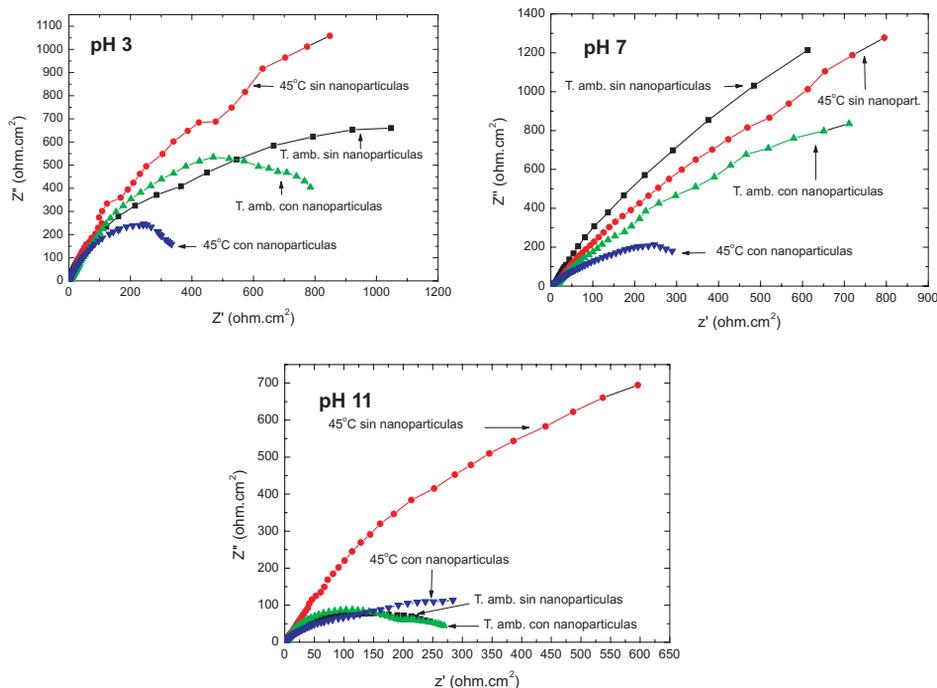
soluciones de referencia con pH3 y pH7, existe un mecanismo, principalmente de difusión de especies, representado por una línea con tendencia a formar un ángulo de 45° con respecto al eje de la impedancia  $Z'$ . Este comportamiento está relacionado con la ausencia de una doble capa entre el electrodo de platino y la solución de prueba que permitiera eventualmente un mecanismo de transferencia de carga en la solución de referencia. En las gráficas de Nyquist correspondientes a las pruebas electroquímicas en la solución con pH5, el comportamiento es similar al comportamiento en las soluciones con pH3, pH7, y pH9. Para el caso de la solución con pH11 el comportamiento es un poco diferente, como se verá más adelante.

**Tabla 1.** Valores de los resultados en las pruebas de EIS, RPL, y el cálculo de la  $I_{corr}$

|       |                            | $I_{corr}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | RPL<br>(ohms.cm <sup>2</sup> ) | $Z'$<br>(ohms.cm <sup>2</sup> ) |
|-------|----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| pH 3  | T. amb.sin nanopartículas  | 0,019847328                         | 1310                           | 381                             |
|       | 45 °C sin nanopartículas   | 0,018950437                         | 1372                           | 892                             |
|       | T. amb. con nanopartículas | 0,049808429                         | 522                            | 826                             |
|       | 45 °C con nanopartículas   | 0,104                               | 250                            | 350                             |
| pH 5  | T. amb.sin nanopartículas  | 0,005553182                         | 4682                           | 648                             |
|       | 45 °C sin nanopartículas   | 0,008022215                         | 3241                           | 882                             |
|       | T. amb. con nanopartículas | 0,009931245                         | 2618                           | 1022                            |
|       | 45 °C con nanopartículas   | 0,014444444                         | 1800                           | 197                             |
| pH 7  | T. amb.sin nanopartículas  | 0,001484696                         | 17512                          | 1914                            |
|       | 45 °C sin nanopartículas   | 0,008384392                         | 3101                           | 836                             |
|       | T. amb. con nanopartículas | 0,010806318                         | 2406                           | 748                             |
|       | 45 °C con nanopartículas   | 0,026052104                         | 998                            | 304                             |
| pH 9  | T. amb. sin nanopartículas | 0,007536232                         | 3450                           | 740                             |
|       | 45 °C sin nanopartículas   | 0,007893139                         | 3294                           | 1039                            |
|       | T. amb. con nanopartículas | 0,00849951                          | 3059                           | 767                             |
|       | 45 °C con nanopartículas   | 0,00877193                          | 2964                           | 701                             |
| pH 11 | T. amb.sin nanopartículas  | 0,019075569                         | 1363                           | 257                             |
|       | 45 °C sin nanopartículas   | 0,034899329                         | 745                            | 627                             |
|       | T. amb. con nanopartículas | 0,049713193                         | 523                            | 282                             |
|       | 45 °C con nanopartículas   | 0,052104208                         | 499                            | 298                             |

Los resultados de las pruebas de EIE y RPL, con la presencia de las partículas bajo estudio en las soluciones con diferente pH, indican que ambas técnicas están registrando el comportamiento a la corrosión de las partículas de FeAl en suspensión, lo cual es de particular importancia en el resultado del objetivo principal de este trabajo. Los resultados de las pruebas electroquímicas se muestran en la tabla 1. En principio, se aprecia que en comparación con las soluciones de referencia los valores de RPL disminuyen, lo cual sugiere un efecto distinto por la presencia de las partículas metálicas en la solución y un mayor nivel de corrosión en el electrodo de trabajo; este comportamiento es similar en todas las soluciones de prueba,

asimismo, el aumento de temperatura, ocasiona una disminución en la resistencia a la polarización lineal para todos los casos de estas soluciones. Por otro lado, la  $I_{corr}$  en general, aumenta con la presencia de las partículas en la solución y con el aumento de temperatura, lo cual indica un mayor nivel de corrosión.

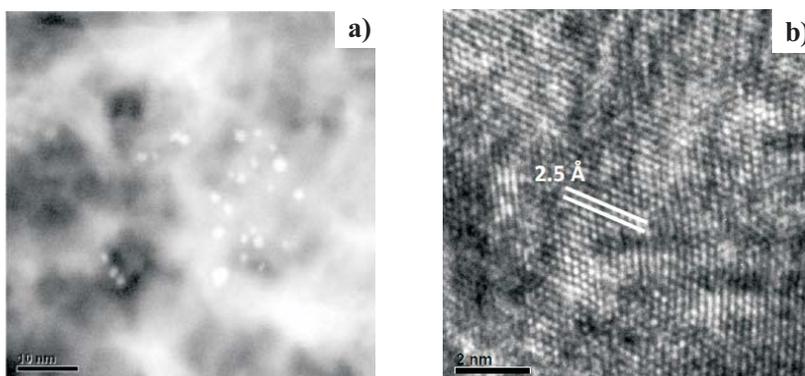


**Figura 4.** Gráficas de los resultados de la EIE en la representación de Nyquist en las soluciones con pH 3,7 y 11, en todas las condiciones.

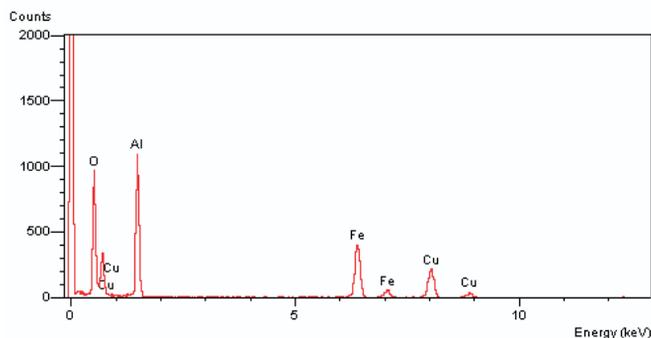
De acuerdo al comportamiento anterior y al analizar los resultados de EIE en los diagramas de Nyquist de la figura 4, y los valores de  $Z'$  de la tabla 1, es posible determinar que una parte de las partículas en suspensión, presentes en las diferentes soluciones de prueba, se adhirieron a la superficie del electrodo de platino, lo cual hizo posible registrar el comportamiento a la corrosión. Evidencia de lo anterior se puede apreciar en la forma de las gráficas de Nyquist. Las gráficas presentan una tendencia a formar un semicírculo, lo cual está relacionado con un proceso controlado principalmente por transferencia de carga, en el cual existió la presencia de una doble capa entre el platino y la solución, generada por la presencia de las partículas sobre el electrodo de platino, de tal manera que, el comportamiento y los valores de la impedancia  $Z'$  en todas las soluciones prueba, está en función de esta doble capa.

En el análisis de las gráficas de Nyquist, a partir de los datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y que por lo tanto muestran un semicírculo parcial, esta situación se presenta cuando la relación reactancia-capacitancia (RC) es grande. Este comportamiento puede presentarse en metales pasivos o metales en los cuales se forma una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta<sup>10</sup>.

El comportamiento anterior indica que los polvos de FeAl formaron una capa pasiva en su superficie, principalmente de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , debido a que el aluminio es un metal más activo que el hierro; esto se confirmó al observar las imágenes de la figura 5 a), en donde se aprecian dos contrastes correspondientes a fases distintas; en estas imágenes las zonas de mayor intensidad indican mayor número atómico, es decir, la fase metálica; mientras que las zonas de menor contraste corresponden a la fase cerámica producto de la corrosión; en la figura 5 b) se muestra una imagen de alta resolución de la fase después de ser separada, donde al hacer mediciones de las distancias interatómicas nos indica un valor de  $2,55 \text{ \AA}$ , que corresponde al plano (104) de la fase hidratada. Un análisis por EDS (figura 6) correspondiente a la zona de la figura 5, reveló que las regiones de menor intensidad registran una mayor parte porcentual de oxígeno, lo cual es el resultado de los productos de corrosión presentes en la superficie de las partículas, toda vez realizados los ensayos electroquímicos.



**Figura 5.** Fotografías por MET; (a) Imagen de contraste Z y (b) alta resolución de las partículas después de las pruebas electroquímicas.



**Figura 6.** Espectrograma obtenido por EDS de las partículas después de las pruebas electroquímicas

Ahora bien, tomando en consideración que la presencia de una película pasiva o porosa en la superficie de un metal, es condicionante para que exista un mecanismo de corrosión por picadura y en base a los datos de EIE y las gráficas de Nyquist, evidentemente este tipo de partículas son muy susceptibles a presentar un mecanismo de transferencia de carga en los diferentes medios de prueba, asistido principalmente por corrosión por picadura.

Por otra parte, el hecho de que en la solución con pH11 sin partículas, las pruebas de EIE a temperatura ambiente presentaran en la representación de Nyquist de la impedancia la tendencia a formar un semicírculo, sugiere un alto nivel de alcalinidad en la solución, es decir, el alto porcentaje de NaOH en el agua destilada pudo haber propiciado la formación de iones hidroxilo que se depositaron en la superficie del electrodo, formando eventualmente una película, la cual propició este comportamiento.

Con respecto a la  $i_{\text{corr}}$  de las partículas en función del pH, los resultados indican, en general, que ésta se incrementa al aumentar la temperatura de la solución, no importando el pH de la solución. La mayor  $i_{\text{corr}}$  se presentó en la solución con pH3 a 45°C y la menor en la solución con pH9 a temperatura ambiente. Los resultados anteriores coinciden con los resultados que se obtuvieron en las pruebas de RPL. Sin embargo, el tiempo de 25 min que duraron las pruebas de EIE representa solamente el inicio del proceso de corrosión presente en las partículas.

De acuerdo con los resultados de este trabajo es posible monitorear el proceso de corrosión de este tipo de partículas aplicando las técnicas de EIS y LPR utilizando la disposición de la celda descrita en la parte experimental; esto permitirá continuar con el estudio de la corrosión en pruebas con una duración mucho mayor, para confirmar el mecanismo de corrosión en función del tiempo.

### CONCLUSIONES

Se ha confirmado la posibilidad de monitorear el comportamiento a la corrosión de las partículas de FeAl del rango de 100 a 200 nm. Sin embargo, el tiempo de duración de las pruebas en este trabajo, solamente representa la etapa inicial del proceso de corrosión. Esto se comprobó durante el monitoreo al aplicar las técnicas de EIS y LPR del proceso de corrosión con y sin partículas. De igual manera, se puede concluir que la temperatura juega un rol importante en el nivel de corrosión de las partículas, independientemente del pH de la solución. Asimismo, los resultados indican que este tipo de partículas son susceptibles a presentar un mecanismo de corrosión por picadura. En lo futuro se estudiará la corrosión mediante EIS y RPL con una duración de tiempo mucho mayor, y aumentando la temperatura para confirmar el mecanismo de corrosión.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del CONACYT mediante los programas: "Apoyos vinculados al fortalecimiento de la calidad del posgrado nacional, a la consolidación de grupos de investigación y de la capacidad tecnológica de las empresas 2007", Vertiente 1, "Convocatoria de Investigación Básica 2005 proyecto 48716-25535". Al Ing. I. Puente-Lee, por el trabajo de microscopía.

### REFERENCIAS

1. McKawey, C.G. In *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds*; Stoloff, N.S., Sikka, V.K., Eds.; International Thomson Publishing, 1996, 351–391.
2. Cahn, R.W. "Historical perspective on the development of aluminides. Proceedings of the International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties and Applications", ASM, Materials Park, OH, 1996, 3–20.

3. Testani, C.; Di Gianfrancesco, A.; Tassa, D.; Pucci, D. "FeAl intermetallics and applications: an overview. Proceedings of the International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties and Applications", ASM, Materials Park, OH, 1996, 213–222.
4. Deevi, S.C.; Sikka, V.K. "Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications Intermetallics". 1996, 4, 357–375.
5. S. Mohan and S. Srivastava. "Surface behaviour of as-Cast Al–Fe intermetallic composites". *Tribology Letters*, April 2006.
6. M. Salazar, R. Pérez and G. Rosas. "The effect of Li, Ce and Ni additions on the microstructure and the mechanical properties in the AlFe intermetallic system", *Materials Science Forum* Vol. 426-432, pp. 1837-1842. 2003.
7. J. G. González - Rodríguez, M. Salazar, Luna – Ramírez, J. Porcayo – Calderón, G. Rosas and A. Martínez Villfane. "Effect of Li, Ce and Ni on the Corrosion Resistance of FeAl in Molten Na<sub>2</sub>S<sub>04</sub> and NaV<sub>03</sub>". *High temperature materials and processes* Vol. 23, No.3, 2004.
8. J. G. González - Rodríguez, M. González - Castañeda, M. Cuellar-Hernández, G. Domínguez-Patiño & G. Rosas. "Effect of Ni on the corrosion behavior of Fe–Al intermetallics in simulated human body fluid". *J. Solid State Electrochem*, August 2007.
9. Rodrigo Esparza, Jorge A. Ascencio, R. Perez and G. Rosas. "Effects of minor element additions to the nanocrystalline FeAl intermetallic alloy obtained by mechanical alloying" *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 20: 823-832, 2005
10. J. Chen, B.J. Wiley, and Y. Xia, "One- dimensional nanostructures of metals: large-scale Synthesis and some potential applications," *Langmuir*, vol. 23, no. 8, pp. 4120-4129, 2007.
11. John R. Scully, David C. Silverman, and Martin W. Kending "Electrochemical impedance: Analysis and interpretation" ASTM race street Philadelphia, 1916.
12. G. Rosas, R. Esparza, H.B. Liu, J.A. Ascencio, R. Pérez, "Preparation of AlFe nanoparticles by mechanical alloyed technique". *Journal of nanoscience and nanotechnology*. Vol.5 pp. 2133-2137. (2005).