



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGÍA Y
MATERIALES**

**“Evaluación de la corrosión en intermetálicos Al-Me20% peso
(Me = Fe, Cu y Mg) en agua de mar sintética, empleando
Técnicas electroquímicas de CP, RPL y EIE”**

Tesis para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:

José Enrique Flores Chan

Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

Asesor:

Dr. Gerardo A. Rosas Trejo

Doctor en Ingeniería Química

Co-asesor:

Dr. Marco A. Espinosa Medina

Doctor en Ciencia de Materiales

MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO; JULIO DE 2018

DEDICATORIAS

A la inolvidable memoria de mi querida madre Asteria Chan May (†) que me dio la vida y la fortaleza de seguir adelante. A mi padre Mateo Flores Chuc, con respeto y cariño, en quien siempre he tenido el ejemplo de honestidad, rectitud, amor al trabajo y al deber.

A mi esposa Seydy y a mis hijos; Yasley Anhaí, Yael Enrique y Yanel Saide por ser parte fundamental de mi vida, por la confianza depositada y acompañarme en todo momento en esta etapa de mi vida.

A todos mis hermanos en quienes profeso mi cariño y ser una fuerza impulsora en el logro de mis metas.

M.C. JOSÉ ENRIQUE FLORES CHAN

AGRADECIMIENTOS

A Dios todopoderoso por darme la salud, fortaleza y sabiduría en el logro de mis metas académicas.

A mi asesor y co-asesor; Dr. Gerardo R. Trejo y Dr. Marco A. Espinosa Medina por sus valiosas aportaciones académicas y consejos incondicionales durante la dirección de este trabajo de investigación, las cuales me permitieron obtener un conocimiento sólido en mi formación como investigador.

A todos mis compañeros del IIMM y en especial a los del departamento de Metalurgia física, por intercambiar juntos experiencias y conocimiento inolvidables durante los estudios de doctorado. Agradezco también a todo el personal técnico de laboratorio por su apoyo y buen servicio en cada actividad solicitada.

A la Universidad Autónoma del Carmen (UNACAR) por darme el permiso laboral, al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás (IIM²-UMSNH) por el uso de sus laboratorios y equipos. Expreso también mi gratitud al Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP) por la beca otorgada para el desarrollo de esta investigación.

M.C. JOSÉ ENRIQUE FLORES CHAN

ÍNDICE

	Paginas
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tablas.....	xi
Resumen.....	1
INTRODUCCIÓN.....	4
CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	10
1.1. ALEACIONES INTERMETÁLICAS.....	10
1.2. SISTEMAS DE ALEACIONES Al-Me20 % PESO, (Me = Fe, Cu, Mg).....	11
1.2.1. Fenómenos de fragilización por hidrógeno.....	16
1.2.2. Electroquímica del aluminio y sus aleaciones en medios acuosos.....	20
1.2.3. Corrosión por picadura en aleaciones de aluminio.....	23
1.2.4. Inicio de picadura en los defectos de capa pasiva.....	24
1.3. TECNOLOGÍA DEL HIDRÓGENO.....	28
1.4. GENERACIÓN DE HIDRÓGENO IN-SITU BASADO EN ALUMINIO.....	35
1.4.1 Promotores en forma de hidróxidos	37
1.4.2 Promotores en forma de óxidos	38
1.5 MATERIALES PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.....	39
1.5.1. Hidruros metálicos.....	39
1.6 MATERIALES QUE PRODUCEN HIDRÓGENO	40
1.6.1. Materiales para obtener hidrógeno por electrólisis del agua.....	41
1.6.2. Electrocatalizadores para la obtención de hidrógeno.....	41
1.7. APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	43
1.7.1. Potencial de corrosión en función del tiempo (PCA).....	44

ÍNDICE

1.7.2. Curvas de polarización (CP)	44
1.7.2.1. Método de extrapolación de Tafel.....	47
1.7.3. Resistencia a la polarización lineal (Rp)	48
1.7.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	53
1) Presentación de datos.....	55
2) Gráficas de Nyquist.....	57
3) Diagramas de Bode	58
4) Circuitos equivalentes.....	60
5) Depresión del semicírculo de Nyquist.....	60
6) Impedancia de Warbur.....	61
CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	64
2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	64
2.2. MATERIALES Y COLADA CONVENCIONAL	65
A) Preparación del agua de mar sintética.....	66
B) Fabricación de celda electroquímica.....	68
C) Preparación de muestras para ensayos de corrosión.....	69
2.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	70
2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	71
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
3.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	73
3.2. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.....	76
3.2.1. Curvas de polarización potenciodinámicas (CP).....	76
A) Aleación intermetálica Al-Fe20% peso	76
B) Aleación intermetálica Al-Cu20% peso	78
C) Aleación intermetálica Al-Mg20% peso.....	79

ÍNDICE

3.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	83
A) Aleación intermetálica Al-Fe20% peso	83
B) Aleación intermetálica Al-Cu20% peso	86
C) Aleación intermetálica Al-Mg20% peso.....	88
3.2.3. Resistencia a la polarización lineal (Rp).....	91
A) Aleación intermetálica Al-Fe20% peso	91
B) Aleación intermetálica Al-Cu20% peso	92
C) Aleación intermetálica Al-Mg20% peso.....	94
3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y QUÍMICA DE MUESTRAS CORROIDAS.....	95
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	95
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	97
CONCLUSIONES.....	104
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
ANEXOS.....	123

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I.....	10
Figura 1.2.1. Diagrama de fase del sistema Al-Fe	12
Figura 1.2.2. Diagrama de fase del sistema Al-Cu	14
Figura 1.2.3. Diagrama de fase del sistema Al-Mg	15
Figura 1.2.4. Mecanismo del proceso de fragilización por hidrógeno en medio ambiente.	14

ÍNDICE

Figura 1.2.5. Diagrama de Pourbaix para el sistema Al/H ₂ O a 25 °C1.....	22
Figura 1.2.6. Diagrama que ilustra la formación de ranuras alrededor de una partícula intermetálica catódica en una solución sin buffer.....	23
Figura 1.2.7. Diagrama esquemático que muestra el inicio de picadura en una capa pasiva: 1) Mecanismo de penetración, 2) Mecanismo de absorción, y 3) Mecanismo de ruptura.....	26
Figura 1.6.1. Celda para fotoelectrólisis del agua.....	42
Figura 1.6.2. Celda de combustible alcalina.....	42
Figura 1.7.2. Representación de las zonas de transición en una curva de polarización anódica.....	46
Figura 1.7.3. Representación gráfica de la ecuación de Tafel para una reacción anódica y para una reacción catódica.....	47
Figura 1.7.4. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico está controlado por activación y el proceso catódico presenta una densidad de corriente límite (i_{lim}).....	48
Figura 1.7.5. Muestra esquemática de la medición de la resistencia a la polarización.....	49
Figura 1.7.6. Representación gráfica de la linealidad existente entre i y E en la proximidad del E_{corr} , cuando varían los valores de b_c y b_a en las curvas de polarización anódica y catódica.....	51
Figura 1.7.7. Diagrama de Nyquist de circuito equivalente simple de Randles, donde Z_i es la impedancia imaginaria, Z_r es la impedancia real, R_p es la resistencia a la polarización, R_s es la resistencia de la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, ω es la frecuencia angular, C_{dc} es la capacitancia de la doble capa.....	53
Figura 1.7.8. Diagramas de Bode de un circuito equivalente simple de Randles, ángulo de fase vs. $\log f$ y $ Z $ vs. $\log f$. Donde R_p es la resistencia a la polarización, R_s es la resistencia de la solución. R_{tc} puede ser calculada: $R_{tc} = R_p - R$	59
Figura 1.7.9. Diagrama de Nyquist para un circuito simple de Randles, con la R_{tc} en la	

ÍNDICE

serie con la impedancia de Warburg	63
CAPÍTULO II.....	64
Figura 2.1.1 Metodología experimental desarrollada en la investigación.....	65
Figura 2.2.2 Colada de las aleaciones Al-Me20% peso, (Me = Fe, Cu y Mg); a) Proceso de colada, b) Molde metálico antes de desmoldar c).- Barras cilíndricas.....	67
Figura 2.2.3 Rectificado y preparación de muestras de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me = Fe, Cu y Mg): a).- Barras de aleación en molde de acero. b).- Maquinado de barras en fresadora. c).- Muestra cortada predeterminada.....	67
Figura 2.2.4 Preparación del agua de mar sintética: a).- Reactivos empleados. b).- Pesadas de elementos químicos. c).- Aforo de la disolución de los elementos d).- Almacenaje del agua de mar sintética.....	69
Figura 2.2.5 Fabricación de celda electroquímica: a).- Corte de placas de acrílico. b).- Piezas ensambladas. c) Tornillo sujetador y orificio en donde se expuso la superficie de la muestra.....	70
Figura 2.3.1 Diagrama esquemático de la configuración experimental electroquímica...	71
CAPÍTULO III.....	73
Figura 3.1.1. Caracterización microestructural y mapeos de elementos químicos de la aleación intermetálica de colada Al-Me20% peso; a y d) Me=Fe, b y e) Me=Cu, c y f) Me=Mg.....	74
Figura 3.1.2. Caracterización microestructural por DRX de la aleación intermetálica de colada Al-Me20% peso; a) Me=Fe, b) Me=Cu y c) Me=Mg, en agua de mar sintética....	75
Figura 3.1.3 Curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación intermetálica Al-Fe20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH con adición de: a)	

ÍNDICE

NaOH y b) Ca(OH) ₂	77
Figura 3.1.4 Curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación intermetálica Al-Cu20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH con adición de: a) NaOH y b) Ca(OH) ₂	79
Figura 3.1.5 Curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación intermetálica Al-Mg20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH con adición de: a) NaOH y b) Ca(OH) ₂	80
Figura 3.2.1. Resultados de EIE de la aleación intermetálica Al-Fe20% peso inmerso en agua de mar sintética ajustados con NaOH y Ca(OH) ₂ : a y d) Nyquist, b y e) Modulo de impedancia vs frecuencia y c y f) Ángulo de fase vs frecuencia.....	84
Figura 3.2.2. Resultados de EIE de la aleación intermetálica Al-Cu20% peso inmerso en agua de mar sintética ajustados con NaOH y Ca(OH) ₂ : a y d) Nyquist, b y e) Modulo de impedancia vs frecuencia y c y f) Ángulo de fase vs frecuencia.....	89
Figura 3.2.3. Resultados de EIE de la aleación intermetálica Al-Mg20% peso inmerso en agua de mar sintética ajustados con NaOH y Ca(OH) ₂ : a y d) Nyquist, b y e) Modulo de impedancia vs frecuencia y c y f) Ángulo de fase vs frecuencia.....	90
Figura 3.2.4. RPL de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso; a y d) Me=Fe, b y e) Me=Cu y c y f) Me=Mg, en agua de mar sintética ajustada con NaOH y Ca(OH) ₂	93
Figura 3.3.1. Patrones de DRX de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso corroídas a y d) Me=Fe, b y e) Me=Cu y c y f) Me=Mg, en agua de mar sintética ajustada con NaOH y Ca(OH) ₂	96
Figura 3.3.2. Micrografías de la superficie corroída de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, en agua de mar sintética; a) Me= Fe b) Me=Cu y c) Me=Mg.....	98
Figura 3.3.3. Micrografías de la superficie corroídas de la aleación intermetálica Al-Fe 20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con; a,b y c) NaOH y d, e y f) Ca(OH) ₂	100
Figura 3.3.4. Micrografías de la superficie corroída de la aleación intermetálica Al-Cu 20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con; a,b y c)	

ÍNDICE

NaOH y d,e y f) Ca(OH) ₂	101
Figura 3.3.5. Micrografías de la superficie corroídas de la aleación intermetálica Al-Mg 20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con; a, b y c) NaOH y d, e y f) Ca(OH) ₂	102

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO I.....	10
Tabla 1.2.1. Estructura cristalina de las fases formadas en el sistema binario Al-Fe a temperatura ambiente.	13
Tabla 1.2.2. Datos estructurales de las fases formadas en el sistema binario Al-Mg.....	15
Tabla 1.2.3. Potencial de corrosión (E _{corr}), aproximado de aluminio y algunas partículas de intermetálicas (mV vs SCE) a base de ASTM G69 (NaCl-solución de peróxido de hidrógeno).....	28
Tabla 1.4.1. Datos termodinámicos para la reacción aluminio-agua para formar bayerita (ecuación 1.3.4).....	37
CAPÍTULO II.....	64
Tabla 2.2.1 Composición química empleada para una carga de 2 kg.....	66
Tabla 2.2.2 Composición química del agua de mar sintética.....	68

CAPÍTULO III.....	73
Tabla 3.1.1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación Al-Fe20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con NaOH y Ca(OH) ₂	81
Tabla 3.1.2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación Al-Cu20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con NaOH y Ca(OH) ₂	82
Tabla 3.1.3. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación Al-Mg20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con NaOH y Ca(OH) ₂	82

RESUMEN

En esta investigación, se llevó a cabo la evaluación de la susceptibilidad a la corrosión a temperatura ambiente de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg) en agua de mar sintética a diferentes valores de pH alcalino, ajustados con los aditivos NaOH y Ca(OH)₂. Se emplearon técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica (CP), resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Las aleaciones se obtuvieron por colada convencional y preparada para los ensayos de corrosión en base a las Normas G5-94, G59-91 y G106-89, del mismo modo el agua de mar se preparó utilizando la Norma ASTM-D1141-98. Las fases presentes y composición química de las aleaciones se caracterizaron en un difractómetro de rayos X (BRUKER modelo D8 ADVANCE) y la morfología de los productos de corrosión se caracterizó mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-7600F), con microanalizador adaptado marca BRUKER modelo XFlash 6130.

Los resultados electroquímicos a temperatura ambiente mostraron aumentos en los valores de densidad de corrosión (i_{corr}) en todas las aleaciones intermetálicas, alrededor de 0.00375 – 0.984 mA/cm² en rangos pequeños de potencial en dirección activa, al ajustar los valores del pH con NaOH. Del mismo modo la i_{corr} osciló alrededor de 0.00375 – 0.089 mA/cm² cuando el pH fue ajustado con Ca(OH)₂. Lo anterior se relacionó con la formación de una película inestable de productos de corrosión que disminuyó con el incremento del pH, lo cual es menos susceptible a pasivarse y exhibir menor resistencia a la corrosión en las soluciones alcalinas del agua de mar ajustadas con NaOH. Los resultados de EIE mostraron que los mecanismos de corrosión fueron controlados por el transporte de iones a través de la película permeable. La técnica de RPL indicó un comportamiento asociado a la formación de una capa inestable, que disminuye con el aumento del pH.

La caracterización microestructural por DRX de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg), corroídas en soluciones alcalinas de agua de mar sintética a diferentes valores de pH, ajustadas con la adición de NaOH y Ca(OH)₂ confirmaron la presencia de las fases

iniciales de colada a $\text{pH} < 8$ indicando una pobre reacción en las aleaciones. Por el contrario, a $\text{pH} > 8$ se formaron las fases de óxidos e hidróxidos como productos de corrosión, siendo la fase bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$ la relacionada con la presencia de hidrógeno en la rama catódica en las curvas de polarización y observado en menor proporción el compuesto NaCl como constituyente del agua de mar, indicando el efecto del pH en la corrosión de las aleaciones.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) evidenciaron la la formación y modificación de capas semi-homogenea, que obstruyen y retrasan el proceso de corrosión sobre la superficie de las aleaciones, sin embargo a $\text{pH} = 14$ ajustados con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se observa un marcado deterioro y zonas heterogéneas, lo cual indica la presencia de una capa permeable sobre la superficie de la aleación, compuesta principalmente por $\text{Al}(\text{OH})_3$, lo cual se relaciona con la estabilidad de la capa y su habilidad de prevenir la difusión de iones metálicos.

Las aleaciones $\text{Al-Me}20\%$ peso, ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$), estudiadas en esta investigación mostraron mayor susceptibilidad a la corrosión al ser expuesta al agua de mar sintética con NaOH . Por lo tanto pueden ser propuestas como aleaciones candidatas para generar hidrógeno a partir de la descomposición del agua sintética.

Palabras Clave: Evaluación, corrosión, intermetálicos, agua de mar, técnicas electroquímicas

ABSTRACT

In this investigation, the evaluation of the susceptibility to corrosion at room temperature of the intermetallic alloys $\text{Al-Me}20\%$ weight, ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$ and Mg) in synthetic seawater at different alkaline pH values, adjusted was carried out with the additives NaOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Electrochemical polarization potentiodynamic (CP), linear polarization resistance (RPL) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used. The alloys were obtained by conventional casting and prepared for corrosion tests on the based of Standards G5-94, G59-91 and G106-89, in the same way seawater was prepared using the ASTM-D1141-98 Standard. The present phases and of the alloys were characterized in an X-ray diffractometer (BRUKER model D8 ADVANCE) and chemical composition, the morphology of the corrosion products was characterized by the use of a scanning electron microscope (JEOL JSM-7600F), with adapted microanalyzer brand BRUKER model XFlash 6130.

The electrochemical results at room temperature showed increases in the values of corrosion density (i_{corr}) in all the intermetallic alloys, around 0.00375-0.984 mA/cm² in small ranges of potential in active direction, where the pH was adjusted the pH values with NaOH. In the same way the i_{corr} oscillated around 0.00375-0.089 mA/cm² when the pH was adjusted with Ca(OH)₂. This was related to the formation of an unstable film of corrosion products that decreased with the increase in pH, which is less susceptible to passivation and exhibits lower resistance to corrosion in alkaline solutions of seawater adjusted with NaOH. EIS results showed that the corrosion mechanisms was controlled by the ions transport through a permeable film. The RPL technique indicated a behavior associated with the formation of an unstable layer, which decreases with increasing pH.

The microstructural characterization by XRD of the intermetallic alloys Al-Me20% weight, (Me = Fe, Cu and Mg), corroded in alkaline solutions of synthetic seawater at different pH values, adjusted with the addition of NaOH and Ca(OH)₂ confirmed the presence of the initial phases of casting at pH <8 indicating a poor reaction in the alloys. On the other hand, at pH > 8, the oxide and hydroxide phases were formed as corrosion products, with the bayerite phase Al(OH)₃ being related to the presence of hydrogen in the cathodic branch in the polarization curves and minor proportions of NaCl compound observed as constituents of seawater are indicating the effect of the pH in the alloys corrosion.

The images of scanning electron microscopy (SEM) showed the formation and modification of semi-homogeneous layers, which obstruct and delay the corrosion process on the surface of the alloys, however at pH=14 adjusted with NaOH and Ca(OH)₂ shows a marked deterioration and heterogeneous zones, which indicates the presence of a permeable layer on the surface of the alloy, composed mainly of Al (OH)₃, which is related with the stability of the layer and its ability to prevent the diffusi on of metal ions.

The alloys Al-Me20% weight, (Me = Fe, Cu and Mg), studied in this investigation showed greater susceptibility to corrosion when exposed to synthetic seawater with NaOH. Therefore they can be proposed as candidate alloys to generate hydrogen from the decomposition of the sisthetic water.

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista ambiental, el uso de los combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono), responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta. Una de las respuestas que se avecina a esta crisis, es el uso de hidrógeno como fuente de energía limpia y su transformación en electricidad por medio de las llamadas celdas de combustible. El principal inconveniente del hidrógeno es su baja densidad energético-volumétrica (energía/volumen) que lleva a la necesidad de grandes tanques de almacenamiento, provocando pérdidas de potencia y altos riesgos. Una alternativa en el uso de la tecnología del hidrógeno, puede ser la propuesta, explorada en este trabajo de investigación, que consiste en el uso de compuestos intermetálicos basados en aluminio donde se emplea las técnicas electroquímicas para evaluar la generación de hidrógeno desde el punto de vista de la corrosión asociada con la generación de hidrógeno.

Debido al bajo impacto ambiental, la oxidación-corrosión del aluminio con el agua, es muy interesante para sistemas de conversión de energía. En la reacción se produce alúmina e hidrógeno, junto con una cantidad importante de calor. Un aspecto crítico para el empleo de aluminio en reacción con el agua, es la eliminación de la capa de óxido de aluminio que se forma inicialmente y la inhibición de su formación durante el proceso de oxidación-corrosión. Esta capa no es soluble y pasiva la reacción entre el Al y el agua reduciendo la generación de hidrógeno. Por esta razón es de particular interés conocer los mecanismos de corrosión y la posible eliminación de la capa pasiva a través de éstos estudios.

El hidrógeno producido a través de las reacciones de corrosión aluminio-agua, puede ser empleado para dispositivos de aplicación portátil, como generadores de emergencia y computadoras. También existe la sugerencia de que las reacciones de aluminio y agua pueden ser utilizadas para el almacenamiento de hidrógeno en los vehículos de celda de combustible.

Para aumentar tanto la velocidad de liberación de hidrógeno y el grado de reacción, una serie de aditivos alternativos al óxido de aluminio se han investigado. Algunas formas para eliminar la capa pasiva y favorecer la corrosión son la modificación del pH del electrolito (agua), mediante la adición de promotores, ó la modificación de la química del proceso. En cierta medida, algunas sustancias se han utilizado para eliminar la formación de la capa protectora de óxido que forma el Al, cuando es expuesto al agua.

Los compuestos intermetálicos base aluminio en la región rica en Fe, Cu y Mg en sus respectivos diagramas de fases, son cada vez más atractivos como materiales ingenieriles debido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas combinadas con su baja densidad y bajo costo [1-3]. Por el contrario, los compuestos intermetálicos de los sistemas Al-Me20% peso, (Me= Fe, Cu y Mg) en la región rica en Al como el FeAl₃, Al₂Cu y Al₂Mg, son más susceptibles a la fragilización por hidrógeno con el medio ambiente causado por la reacción del aluminio y la humedad del aire [4,5]. Es importante tener en cuenta que la fragilización por hidrógeno por el medio ambiente es esencialmente un proceso de corrosión, por lo que se esperaría que este proceso en dichos intermetálicos aumente. Al fomentar el proceso de la corrosión en el material, se esperaría una mayor cantidad de hidrógeno que provee el fenómeno de fragilización ambiental por hidrógeno en los intermetálicos base aluminio respaldada por la siguiente ecuación:



Además, en el pasado, el aluminio y sus aleaciones se han propuesto para generar hidrogeno de la hidrólisis del agua, para aplicaciones en celdas de combustible. De este modo, las aleaciones intermetálicas son también consideradas candidatas para el proceso de corrosión y generación de hidrógeno. Una circunstancia que ayuda a este propósito es que la liberación de hidrógeno reduce las fuerzas de cohesión, resultando en la ruptura del material que aumenta el área superficial de la reacción [6,7]. Ahora bien, una característica importante para el uso del aluminio y sus aleaciones es la remoción de la capa de óxido formada por la exposición del aluminio en medio acuoso [8,9]. Ha sido informado que la superficie del aluminio es altamente inerte en agua a un valor de pH 7,

debido a la formación de una capa de Al_2O_3 .

El principal obstáculo para producir hidrógeno a través de la reacción de corrosión es que la superficie de aluminio, fácilmente se pasiva cuando es recuperado con una capa de $\text{Al}(\text{OH})_3$ [10]. Se ha considerado varias estrategias para mejorar la cinética de la corrosión, tales como la utilización de aleaciones de aluminio en un medio acuoso [11].

Así, el enfoque de este estudio es investigar el proceso de corrosión en aleaciones Al-Me20% en peso, (Me=Fe, Cu y Mg) empleando agua de mar sintética como electrolito para evaluar la cinética de generación de hidrógeno. Para aumentar la velocidad de corrosión de la aleación intermetálica, el agua de mar sintética fue modificada a valores de pH alcalinos de 10, 12 y 14 mediante la adición de los promotores NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por lo tanto, la eliminación continua de la capa pasiva promueve la generación de hidrógeno.

OBJETIVO GENERAL.

Evaluar la corrosión en intermetálicos Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg) en agua de mar sintética, empleando técnicas electroquímicas de Curvas Potenciodinámicas, Resistencia a la Polarización Lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Objetivos Específicos.

1. Sintetizar los materiales del sistema Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg), por colada convencional y su caracterización microestructural por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
2. Evaluar la resistencia a la corrosión de los intermetálicos Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg), en medios acuosos a temperatura ambiente, empleando técnicas electroquímicas de curvas potenciodinámicas, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica.
3. Analizar la influencia de las adiciones de NaOH y Ca(OH)₂ en agua de mar sintética, sobre la capa coherente y adherente de óxido de aluminio que se forma sobre la superficie de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg), a temperatura ambiente.
4. Evaluar cualitativamente los productos de corrosión y determinar la morfología existente sobre la superficie del espécimen intermetálico, mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

5. Estimar el fenómeno de fragilización por hidrógeno como resultado de los mecanismos de corrosión, en función de una solución acuosa y el tiempo de exposición.

JUSTIFICACIÓN

Los compuestos intermetálicos presentan fragilización ambiental por hidrógeno, este fenómeno es un mecanismo de corrosión y ha sido el factor principal por el cual, los compuestos de este tipo no tienen una mayor aplicación, de aquí el interés por la evaluación del comportamiento de este mecanismo. Sin embargo, en este trabajo se pretende aprovechar este mecanismo espontáneo de generación de hidrógeno aunado a la activación química de los compuestos intermetálicos Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu Mg) para incrementar este fenómeno que básicamente es un proceso de corrosión y evaluar a estos materiales como productores de hidrógeno para su aplicación en una celda de combustible como nuevas tecnologías de energía limpia y renovable. En particular, estos compuestos contienen un alto porcentaje de Al (por arriba del 63% atómico) en sus estructuras cristalinas, lo que supone una mayor reacción de fragilización comparada con el Al, comúnmente menos compacto en la estructura FCC. Por lo tanto, suponiendo una mayor generación de hidrógeno.

La presencia de las diferentes sustancias adicionadas durante la corrosión de los intermetálicos Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu Mg), en un medio acuoso, aplicando técnicas electroquímicas, impactaría en la activación de la superficie y el tiempo de inducción en dichos materiales. De acuerdo a una amplia revisión bibliográfica, no se ha encontrado reportes científicos sobre estudios de corrosión en aleaciones con un alto porcentaje de aluminio y que sean intermetálicas, tal como: Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg) en agua de mar y sin activación mecánica.

Se han investigado distintos métodos para promover la reacción de Al con agua; estos incluyen: hidróxidos y óxidos promotores como el Al_2O_3 , además de promotores salinos como el NaCl.

Estos promotores actúan interrumpiendo la capa de óxido en la superficie del metal. Adicionalmente para estos propósitos, se han realizado reacciones con agua usando aleaciones de aluminio, tales como: aluminio-indio, aluminio-galio, entre otras.

Estas son las razones principales por la que se justifica la realización de este proyecto de investigación.

HIPÓTESIS

La hipótesis consiste en que al emplear compuestos intermetálicos Al-Me 20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg) y agua de mar sintética, se promoverá la corrosión liberando hidrógeno gas en una cantidad cercana a la teórica, para aplicaciones en dispositivos fijos o móviles. El proceso de corrosión se basa, en que habrá reacciones que interrumpen y remueven continuamente la capa de óxido que se forma sobre la superficie del material. Para promover aún más la corrosión, se propone agregar los siguientes promotores NaOH y Ca(OH)₂, para ajustar el pH en 10,12 y 14 del agua de mar sintética, esto de acuerdo con el diagrama de Pourbaix.

CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se presenta la revisión bibliográfica realizada para soportar y justificar el trabajo de investigación. La revisión bibliográfica se extiende en subcapítulos abordando cada uno de las áreas exploradas durante el proyecto experimental.

1.1. ALEACIONES INTERMETÁLICAS

Se puede definir un intermetálico como una parte de las aleaciones que consisten en uno o más metales y son fases o compuestos con relaciones atómicas enteras y bien definidas con un intervalo muy limitado de composiciones posibles. En estos compuestos existe una fuerte afinidad entre los diferentes átomos, siendo ésta mayor a la fuerza de enlace que existe entre los átomos del mismo tipo. Sus enlaces son aún de naturaleza metálica pero con carácter iónico adicional debido a la diferencia en sus electronegatividades [12] Esta atracción entre los diferentes átomos conduce al cristal a tomar una estructura ordenada que adopta como consecuencia del enlace preferente, colocando a cada elemento en una posición preferida en la estructura cristalina, llamada subred al conjunto de posiciones preferidas y superred al conjunto de 2 o más subredes. [13]

Los materiales intermetálicos poseen una estructura cristalográfica con orden de largo alcance que en unos compuestos puede mantenerse hasta la temperatura de fusión y en otros puede desordenarse a una temperatura característica más baja (temperatura de transición orden-desorden) [14]. La estructura ordenada conlleva a que los coeficientes de autodifusión sean menores que en la aleación desordenada.

Entre las propiedades de los materiales intermetálicos encontramos que tienen alta resistencia mecánica a elevada temperatura, alta resistencia a la corrosión y bajo peso específico comparado

con otros metales. Sin embargo, entre las desventajas de estos materiales encontramos una baja ductilidad y fragilización ambiental por hidrógeno, ésta última responsable de la baja aplicación de estos materiales. [15]

1.2. SISTEMAS DE ALEACIÓN Al-Me20 % PESO, (Me = Fe, Cu, Mg)

Las aleaciones intermetálicas base aluminio o aluminuros de metal son diferentes a las soluciones sólidas, o aleaciones convencionales. Los aluminuros de hierro parecen ser de interés tecnológico [5]. Esto debido a sus ventajosas propiedades en particular a su alta resistencia específica y excelente resistencia a la corrosión en composiciones con alrededor del 18 % atómico de aluminio, estas aleaciones son materiales de bajo costo, una elevada resistencia a la oxidación a altas temperaturas bajo atmosferas oxidantes, carburantes y surfactantes [5] debido a la formación de una capa protectora de Al_2O_3 muy adherente y una baja densidad comparada con los aceros inoxidable. Su resistencia a la tensión es mejor que los aceros ferríticos y austeníticos. Sus excelentes propiedades los convierten en compuestos muy factibles de ser investigados [6-7].

Los materiales intermetálicos Fe-Al han sido estudiados con interés debido a las excelente resistencia a la corrosión, principalmente a altas temperaturas [8-11]. Estas propiedades, que mejoran con el contenido de Al, contribuyen fuertemente a ser un buen candidato como material estructural a altas temperaturas. Sin embargo, el uso de estos materiales se ha limitado por su bajas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, resultando principalmente en fragilización al hidrogeno y baja coalescencia entre granos [11,12], principalmente en la parte rica de Al del diagrama de fase Fe-Al en donde se encuentran las fases intermetálicas complejas $FeAl_2$, Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ (Fe_4Al_{13}) con estructuras complejas triclinica, ortorrómbica y monoclinica respectivamente [13].

En la figura 1.2 se muestra el diagrama de equilibrio Fe-Al. Entre el rango de 0-54% atómico de aluminio existen cuatro fases; hierro γ , donde la solubilidad del aluminio es mínima (1,3%

atómico), hierro α , con una solubilidad en aluminio mayor del 45 %, y las fases FeAl y Fe₃Al. En la Tabla 1.2 se indica la estructura cristalina, el rango de estabilidad y la dureza para este diagrama de fase con especial énfasis en la formación de fases frágiles intermetálicas [14, 15], surgen muchos problemas.

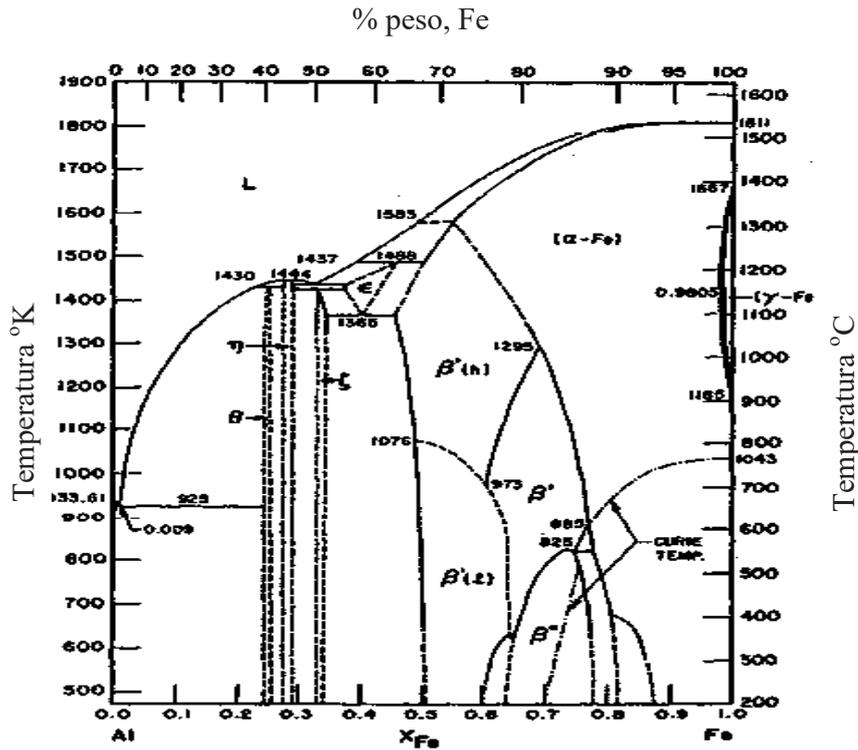


Figura 1.2.1 Diagrama de fase del sistema Al-Fe [16,17]

En la figura 1.2.2 se muestra el diagrama completo de fase del sistema Al-Cu. Este es un sistema complicado en la que se forma una serie de compuestos intermetálicos. Algunas de estas fases del sistema son: α -Al, θ -Al₂Cu, η -AlCu, γ -AlCu y β -AlCu₄. Las fases α -Al, θ -Al₂Cu formadas en el rango de composición de 0-33% de Cu se identifican como las fases de interés en esta investigación. La primera de estas es una estructura cúbica centrada en las caras cuya solubilidad de cobre es mínima. La segunda es una fase de carácter intermetálico tetragonal cuyo contenido de Al es alto y de grupo espacial I4/mcm (140) de parámetros de red $a=6.063 \text{ \AA}$ $c=4.872 \text{ \AA}$ con un volumen de celda de 179.09 \AA^3 .

Tabla 1.2.1 Estructura cristalina de las fases formadas en el sistema binario Al-Fe a temperatura ambiente [8,16,18-21]

Fases	Estructura cristalina	Rango de estabilidad	Dureza vickers
Solución sólida Fe	BCC	0-45	No investigado
γ -Fe	FCC	0-1.3	No investigado
Fe-Al	BCC	23-55	(22)470 ^[22] (491-667) ^[22]
Fe ₃ Al	DO3	23-34	330 ^[22] (344-368) ^[22]
Fe ₂ Al ₃	Cubico (complejo)	58-65	No investigado
FeAl ₂	Triclínico	66-66.9	Unknown ^[22] (1058-1070) ^[22]
Fe ₂ Al ₅	Ortorrombica	70-73	1013 ^[22] (1000-1158) ^[22]
FeAl ₃	Monoclinca	74.5-76.5	892 ^[22] (77.3-1158) ^[20]
Solución sólida Al	FCC	99.998-100	No investigado

Las adición del Cu en la matriz de Al aumenta la colabilidad, disminuye la resistencia a la corrosión y permite aumentar la resistencia mecánica y dureza de la aleación mediante tratamientos. Sin embargo, estos cambios pueden afectar la susceptibilidad a la corrosión localizada, debido a presencia de partículas intermetálicas y precipitados en medios acuosos [23,24], tal es el caso intermetálico CuAl₂, lo cual es susceptible a la fragilización por hidrógeno [6,25,26]. Dichas razones hacen que esta aleación sea un material prometedor, ya que se relaciona con la generación del hidrógeno, a través del mecanismo de corrosión.

En la figura 1.2.3, se muestra el diagrama binario Al-Mg en donde se definen las fases α y ϵ que representan al Al y al Mg puro. Las fases β y β' y γ representan compuestos intermetálicos, como el Mg₂Al₃ y el Al₁₂Mg₁₇. El intermetálico Al₃Mg₂ tiene una estructura compleja FCC a bajas temperaturas y sufre una transformación martensítica al aumentar la temperatura, la cual no se ha estudiado a detalle y el compuesto Al₁₂Mg₁₇ tienen un intervalo de composición de aproximadamente 45 a 60.5 at % Mg. Sin embargo, la estructura cristalina ideal tiene la estequiometría Al₁₂Mg₁₇. La tabla 1.2.2 describe la información cristalográfica del sistema Al-Mg. La máxima solubilidad sólida de magnesio en aluminio es del 18.9 at % a una temperatura eutéctica de 450°C y disminuye hasta el 2% a 100 °C.

La disminución de la solubilidad y la temperatura facilitan la formación del intermetálico Mg_2Al_3 . El rango de temperatura óptimo para los tratamientos de precipitación del Mg_2Al_3 oscila entre 200 y 300 °C.

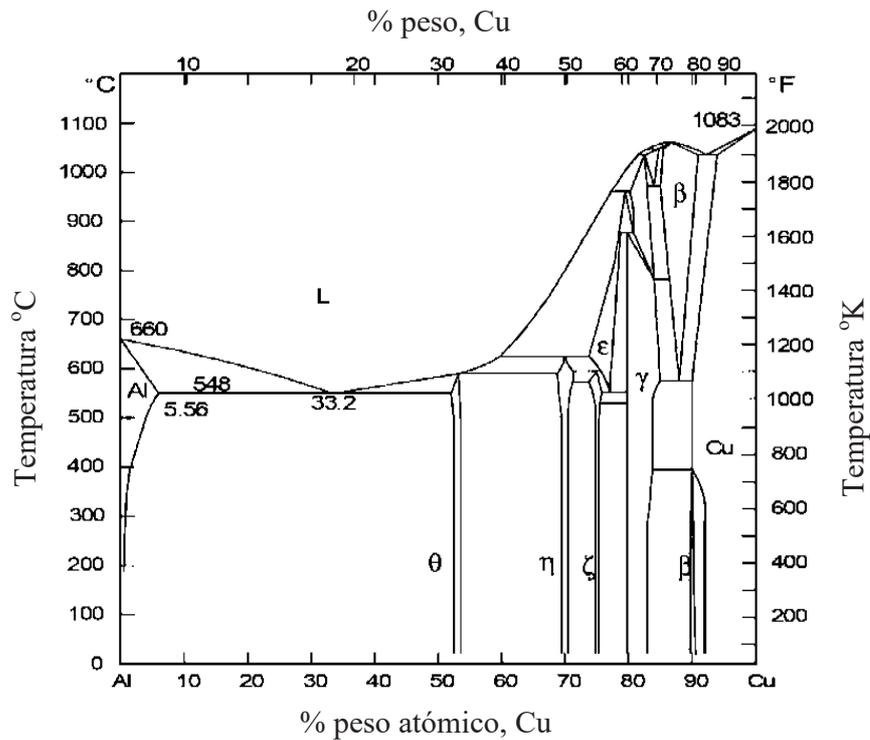


Figura 1.2.2 Diagrama de fase del sistema Al-Cu[27]

Las aleaciones de Al-Mg posee buenas propiedades de soldabilidad, excelente resistencia a la corrosión en ambientes marino y se mecanizan con facilidad. Un procedimiento de tratamiento térmico con el fin de disolver las fases intermetálicas elimina la mayor parte de la susceptibilidad a los esfuerzos y corrosión intergranular, L.F. Mondolfo (1976) [28]. Sin embargo, al aumentar la cantidad de Mg por encima de 3.4% en peso, la susceptibilidad a la corrosión intergranular (CGI) y bajo tensión (CCS) [29-32], aumentan cuando son expuestos a temperaturas moderadas y medios acuosos en periodos de tiempo largo. [33-35], debido a la formación de intermetálicos en los límites de grano haciendo que estas áreas sean anódicas.

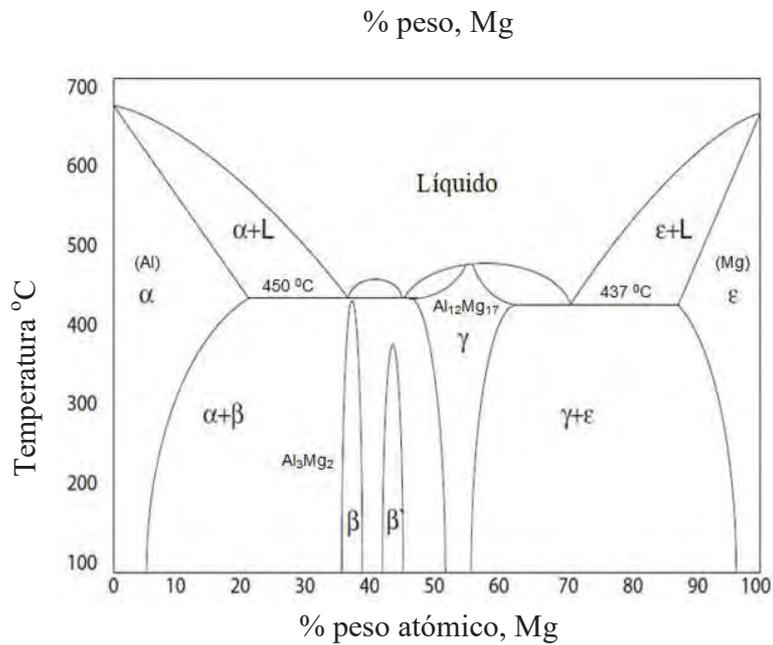


Figura 1.2.3 Diagrama de fase del sistema Al-Mg [17]

Por otro lado, la pobre resistencia a la corrosión del Mg y las aleaciones Al-Mg se debe; a la corrosión galvánica interna causado por impurezas y segundas fases intermetálicas. [36], y a la capa de óxido e hidróxido que no son perfectas y protectoras sobre la superficie de la aleación.

Tabla 1.2.2 Datos estructurales de las fases formadas en el sistema binario Al-Mg.

Fases/temperatura rango (°C)	Estructura cristalina	Parámetros de red
Al < 660	Cúbica	a=4.049
Al ₃ Mg ₂ < 450	Hexagonal	a=5.7500 c=9.54
R=Al ₂ Mg ₃ < 370	Hexagonal	a=7.650 c=19.850
Al ₁₂ Mg ₁₇ < 450	Cúbica	a=10.560
Mg < 649	Hexagonal	a=3.209 c=5.211

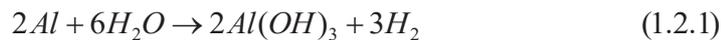
1.2.1. Fenómenos de fragilización por hidrógeno.

Se tiene conocimiento de que el hidrógeno reduce la vida útil de muchos componentes metálicos. Tales reducciones pueden manifestarse como burbujas, como un decrecimiento en la resistencia a la fatiga, como una mayor fluencia, como la precipitación de una fase hidruro, y más comúnmente como una fractura macroscópica frágil. Esta inesperada fractura frágil es comúnmente denominada fragilización por hidrógeno. Entre los materiales susceptibles a este fenómeno figuran los compuestos intermetálicos. Dicho mecanismo en sistemas metálicos, ha sido ampliamente estudiado, desde hace más de 200 años y aún continúa en la actualidad [7].

Varias teorías sobre el mecanismo de fragilización han sido propuestas, A través de estos mecanismos los átomos de hidrógeno en primer lugar, pueden dar lugar a la fractura por clivaje y posteriormente alojarse en los intersticios y/o sitios extraordinarios que se asocian a defectos cristalinos como son los límites de grano, vacancias y dislocaciones [37]. En estos sitios se recombina el hidrógeno para formar moléculas, de esta manera se genera una presión al interior del material, disminuyendo la ductilidad y por el aumento en la presión al interior de la estructura se favorece el agrietamiento [37]

En 1952 se postuló el primer mecanismo [38] que describe este fenómeno en forma general, el cual se basa en la absorción superficial de átomos de hidrógeno, los cuales son los responsables de bajar la energía superficial de la frontera de grano causando así la fragilización. Un segundo mecanismo surge en 1969 [39] que se basa en la decohesión de los átomos de la red provocado por átomos de hidrógeno absorbidos en los sitios intersticiales, causado clivaje principalmente en los planos de más baja energía. Hasta ahora todas las investigaciones de agrietamiento causado por hidrógeno en intermetálicos, han postulado un mecanismo de decohesión como el responsable. La evidencia de decohesión en intermetálicos se basa en la apariencia frágil de la superficie fracturada así como la propensión para el clivaje que tienen estos materiales en los planos $\{001\}$.

por el mecanismo o la reacción química (1), entre el vapor de agua y el aluminio. De esta forma, el proceso de fragilización inicia con la quimisorción del hidrógeno en la aleación, el cual se disocia con el hidrógeno atómico que se difunde hacia el interior del material generando fracturas por clivaje (o transgranular):



A finales de los ochentas C. T. Liu [44], reportó el mecanismo de fragilización ambiental como un problema en varios materiales en los que figuran los compuestos intermetálicos. A partir de este reporte muchos investigadores se han dedicado a estudiar, en varios tipos de intermetálicos (AlNi, AlTi, AlFe, etc.), como eliminar este fenómeno [44-47], dado que afecta drásticamente las propiedades mecánicas de los mismos, en el caso de los aluminuros (intermetálicos), la reacción puede ser resumida como se muestra en la ecuación (1.2.2)



Los productos de la reacción son en primer lugar una película delgada de óxido de aluminio (Al_2O_3), el cual recubre la superficie del material evitando su posterior oxidación y reduciendo la capacidad de difusión del agua, pasivando el mecanismo de fragilización. Estas razones hacen que los materiales sean resistentes a la oxidación, Sin embargo, la capa de alúmina no es protectora de la difusión del hidrógeno, de manera que el hidrogeno monoatómico generado, puede difundirse directamente hacia el intermetálico [45]. En segundo lugar se produce hidrógeno, el cual es el responsable de la fragilización ambiental penetrando como hidrógeno monoatómico en la estructura de la alúmina y del intermetálico generando fractura por clivaje [48]. La absorción del hidrógeno requiere la presencia de hidrógeno atómico en la superficie de la aleación. En principio sólo una fracción del hidrógeno producido es absorbida, esta cantidad depende de la eficiencia del proceso de disolución y de las condiciones de la superficie del metal,

por lo que la presencia de una alta densidad de porosidad y/o fracturas superficiales favorecerá el proceso de difusión del vapor de agua.

En general, las aleaciones de aluminio son fragilizadas por H_2 , sino que son susceptibles a fragilización severa en ambientes que contienen vapor de agua. La alúmina (Al_2O_3), forma una capa porosa permeable para difusión del hidrógeno atómico, producto de la reacción entre el intermetálico y las moléculas de agua el cual difunde directamente al compuesto intermetálico. [45].

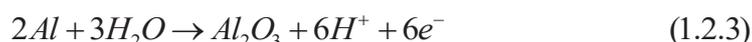
A).- Efecto del porcentaje de Al en la fragilización.

Una teoría más indica que la fractura en intermetálicos, depende del contenido de aluminio. El modo de fractura en aleaciones que contienen menos 40% de Al, se fracturan por clivaje transgranular, mientras que aleaciones con más del 40% de Al, se fracturan por clivaje intergranularmente. Así la aleación intermetálica FeAl sufre una fractura de tipo intergranular, debido a la fragilidad de los límites de grano. Mientras que el intermetálico Fe_3Al no sufre de debilidad en sus límites de grano [37]. Por otro lado, ese incremento de Al en la composición, aumenta los enlaces Al-Al, lo que trae como consecuencia una reducción en el tiempo en que se degrada el material [45].

Una hipótesis más indica que una vez que este hidrógeno es desprendido y penetra en la estructura, este se acumula en los espacios intersticiales, trasladándose a las vacancias, donde concentraciones de H_2 , promueven un esfuerzo local, que causan microgrietas y trae como resultado la fractura [49]. Pese a que no está claro cuál es el mecanismo principal, se cree que la combinación de las teorías antes mencionadas, contribuye simultáneamente para que se presente la fragilización [49].

1.2.2. Electroquímica del aluminio y sus aleaciones en ambientes acuosos.

El aluminio de alta pureza (99.99%) presenta una excelente resistencia a la corrosión en medios ambientes neutros debido a una capa de Al_2O_3 , una capa pasiva, formada sobre la superficie de acuerdo a la siguiente ecuación:



En muchos medios oxidantes, esta película se adhiere fuertemente a su superficie, y es regenerada inmediatamente en caso de sufrir algún daño [24]. La película se desarrolla en atmósferas secas normales crece a espesores mucho mayores que 1 nm [24]. La película es muy resistente a la disolución en medios neutros, pero es soluble tanto en ambientes ácidos como acuosos, como se muestra en el diagrama de Pourbaix (potencial-pH) (figura 5) [50]. La película de óxido pasivo es también un buen aislante. No permite que los electrones producidos en la reacción de oxidación de aluminio sean transferidos en la interface película solución/donde la reducción de oxígeno, ocurre la ecuación (1.2.4):



Se ha supuesto que la capa pasiva es una simple capa inerte que cubre la superficie del metal subyacente y bloquea el acceso del medio ambiente a la superficie del metal. La realidad es mucho más complicada, esta película puede tener una gama de grosor, estructura, composición y la protección dependen de la composición de la aleación, el medio ambiente, el potencial e historial de exposición [24, 51-53].

Las condiciones de estabilidad termodinámica de esta capa y la resistencia a la corrosión del aluminio se pueden determinar/anticipar, utilizando el diagrama termodinámico de la figura 1.2.5, en donde se representa las reacciones del metal con el agua [24,50]. Este diagrama muestra: (1) Las áreas donde el metal se corroerá a través de la formación de compuestos solubles; (2) Las áreas pasivo en las que se forman fases sólidas; (3) Las áreas inmunes donde el metal es

termodinámicamente estable [24,50, 51-54]. El aluminio, se pasiva con una película de hidragelita blanca ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) y permanece pasivo en agua en un rango de pH de 4 a 8.5 aproximadamente [55]. Sin embargo, los límites de esta pasividad depende de la temperatura, presencia de sustancias que pueden formar complejos solubles o sales insolubles con aluminio [24] y la estructura de la capa de óxido, la cual depende de las condiciones ambientales existentes durante su formación.

De la figura 1.2.5, en ambientes ácidos de bajo pH, el aluminio se disolverá como iones aluminio (Al^{3+}) mediante la siguiente reacción de disolución anódica:

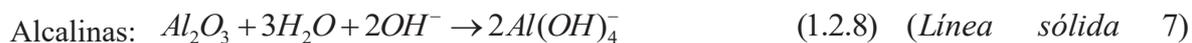


En ambientes alcalinos, el aluminio se disolverá como iones aluminato $Al(OH)_4^-$, mediante la siguiente ecuación:



(Nota: $Al(OH)_4^-$ es equivalente a AlO_2^- [54])

Como se ha indicado anteriormente, una película pasiva es estable en la mayoría de las soluciones acuosas dentro del pH rango 4-9. Sin embargo, la película pasiva se vuelve inestable en las regiones de acidez y alcalinidad. Por lo tanto, reaccionará como se muestra por las siguientes ecuaciones en condiciones:



Prácticamente el aluminio y sus aleaciones se encuentran protegidos por una capa protectora de óxido de aluminio Al_2O_3 formado en su superficie debido a la reacción con el oxígeno en la

atmósfera, esta capa es no soluble y previene o retrasa la reacción del Al con el agua. En sistemas de agua pura con pH neutra, se forma hidróxido de aluminio dependiendo del tipo de la temperatura y la presión del agua, todas estas capas de pasivación crecen como máximo un par de micras de espesor antes que la reacción se detenga [54]. Dicha capa hace que el potencial se mueva en dirección positiva en el material base aluminio, haciéndolos más resistentes a la corrosión lo cual es una ventaja cuando se utilizan como materiales para construcción. Sin embargo, la generación de la capa se convierte en el principal obstáculo para la evolución del hidrógeno en el aluminio y sus aleaciones a través del proceso de corrosión.

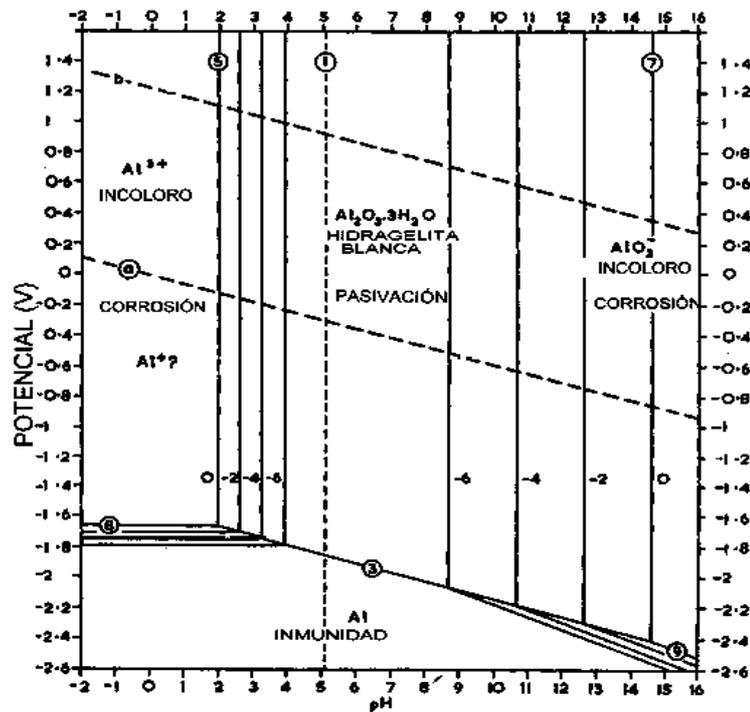


Figura 1.2.5: Diagrama de Pourbaix para el sistema Al/H₂O a 25 °C [50]

Una estrategia ampliamente utilizada para eliminar la capa de óxido que se forma inicialmente y mejorar la generación de hidrógeno es la de formar una celda de corrosión acoplado a dos o más metales, o en su caso emplear diferentes aleaciones metálicas con adición de promotores

alcalinos o ácidos en electrolitos [56, 57-60]. En la celda de corrosión, La disolución del metal del ánodo será acentuada por la corrosión electroquímica mientras que el desprendimiento del hidrógeno ocurre en el lado catódico. Por lo tanto, es preferible un material catódico con sobrepotencial inferior al del hidrógeno para la producción del hidrógeno. [61].

1.2.3. Corrosión por picadura en aleaciones de aluminio.

La corrosión por picadura es una forma de corrosión altamente localizada que ocurre sobre la superficie de un metal, que ocurre en sitios preferenciales donde la película de óxido natural es menos resistente, debido a características heterogéneas tales como impurezas o defectos relacionados con el adelgazamiento localizado o ruptura de la película de óxido formado sobre la superficie. Ocurre típicamente como un proceso de disolución anódica localizada, donde la pérdida de metal es acentuada por la presencia de un pequeño ánodo y un cátodo grande [24,51] como que se muestra en la figura 1.2.6. El grado de corrosión por picaduras varía dependiendo de las condiciones superficiales de la exposición del material. Las picaduras en aleaciones de aluminio generalmente son asociadas con partículas intermetálicas [62-69]. En metales de alta pureza, se ha investigado que las picaduras inician en los defectos de la capa pasivo [51,70-75] y en las aleaciones comerciales, en los sitios donde se encuentran partículas de segunda fase [62-69].

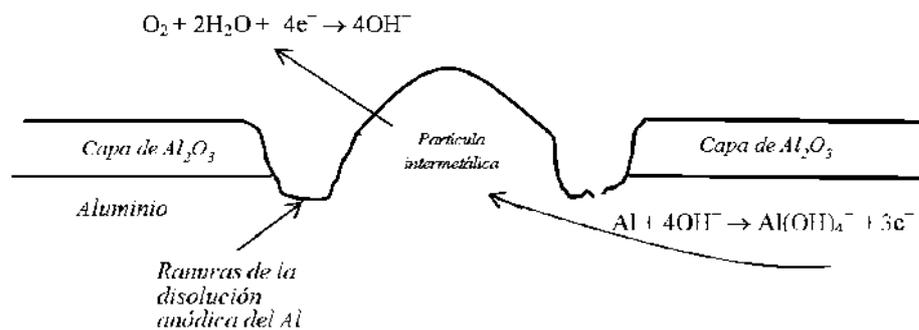


Figure 1.2.6 Diagrama que ilustra la formación de ranuras alrededor de una partícula intermetálica catódica en una solución sin buffer [76].

El efecto de inclusiones y formación de picaduras en intermetálicos catódicos [77-81] son mecanismos de corrosión en aleaciones de aluminio que aún se siguen explorando. La corrosión por picaduras en las aleaciones de aluminio ha sido atribuida a varios factores como son:

1.- El acoplamiento micro galvánico entre la matriz de aluminio y las partículas intermetálicas e inclusiones propias del material, lo cual en las aleaciones comerciales con significantes niveles de aleantes e impurezas es un mecanismo bastante complejo debido a la existencia de una gran variedad de composiciones y distribución de tamaños de los intermetálicos e inclusiones presentes en el volumen del material [79, 80, 82, 83].

2.- A la variación local en la microestructura que resulta de los tratamientos térmicos utilizados durante el proceso de producción o impartidos para mejorar las propiedades mecánicas de la aleación. Esas variaciones pueden influir sobre la naturaleza y distribución de las reacciones electroquímicas que controlan los procesos de corrosión localizada [84-86].

3.- A la disolución de la película de óxido en ciertas zonas debido a la interacción con los iones agresivos (cloruros). El mecanismo por el cual esto ocurre ha sido estudiado extensamente en los últimos años y aún no ha sido establecido con suficiente claridad [87-90].

1.2.4. Inicio de picadura en los defectos de capa pasiva.

Los mecanismos que se han propuestos para las superficies que se pasivan son: penetración, adsorción y ruptura de la capa [70,91] y se describen en términos de sistemas de metal puro;

1.- Mecanismo de penetración

Consiste en la transferencia o penetración de aniones agresivos pequeños (aniones Cl⁻), en la capa pasiva de óxidos en la interface metal/solución (figura 1.2.7. (a), donde la agresividad promueve

la disolución [70,91] y disminuye la resistencia de la capa reemplazando los átomos de oxígeno en la red. La alta intensidad del campo eléctrico y la alta concentración de defectos dentro de la estructura del Al_2O_3 aumentan el número de porosidad en la película del aluminio, lo que facilita que los átomos de aluminio difundan en el agua [92]. La existencia de esta idea es apoyada debido al tiempo de inducción de picaduras después de la introducción de cloruro en el electrolito. En base a estas ideas, McDonald y colaboradores [71,72] describieron el crecimiento de una capa pasiva debido al movimiento de defectos puntuales bajo la influencia de un campo eléctrico. El mayor defecto puntual en una capa de óxido son las picaduras y las vacancias en el óxido del metal. El modelo de defecto puntual se ha utilizado para explicar la iniciación de la picadura, asumiendo que los iones agresivos (iones cloruro), son adsorbidos e incorporados en la superficie externa donde son eliminados por la oxidación de cationes del metal.

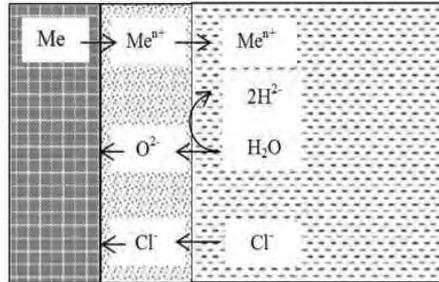
2.- Mecanismo de adsorción

Se basa en la adsorción competitiva de iones cloruro y oxígeno como se muestra en la figura 1.2.7. (b) [70,91]. Esta teoría sugiere que las áreas localizadas de adelgazamiento en la película pasiva se originan debido a algunas especies absorbidas y esto conduce a un aumento local en la intensidad del campo eléctrico [73,74]. Este aumento en la intensidad del campo eléctrico puede conducir a una ruptura completa y la formación de una picadura.

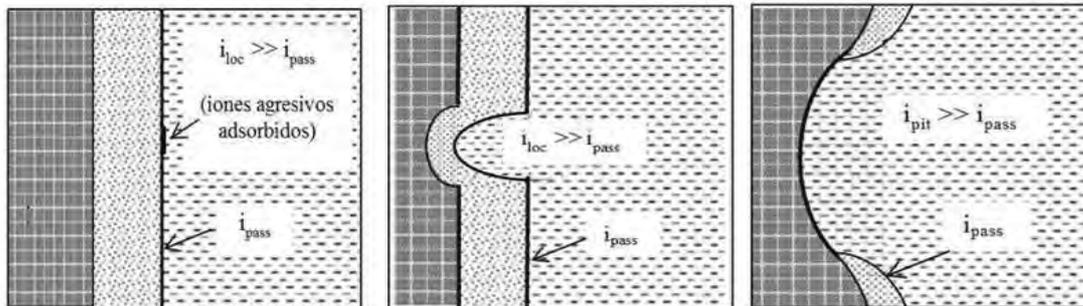
3.- Mecanismo de ruptura de la capa.

Se considera que la película pasiva delgada está en un estado continuo de avería y reparación [93,70,91]. Las tensiones mecánicas en sitios débiles, defectos resultantes de la electrorestricción y la tensión superficial pueden causar los eventos ruptura local [75]. En medios no agresivos, la ruptura localizada se repararía inmediatamente. Este mecanismo se ilustra esquemáticamente en la figura 1.2.7.(c). En efecto, la densidad de corriente pasiva de fondo puede provenir de la sumatoria de muchos de estos eventos de ruptura y repasivación.

1.- Mecanismo de penetración



2.- Mecanismo de adsorción



3.- Mecanismo de ruptura de capa

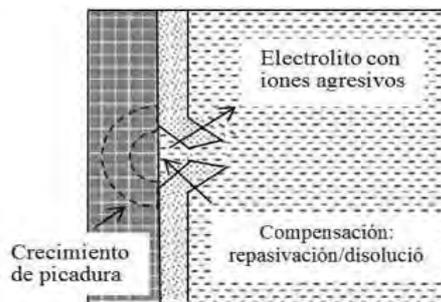


Figura 1.2.7 Diagrama esquemático que muestra el inicio de picadura en una capa pasiva: 1) Mecanismo de penetración, 2) Mecanismo de adsorción, y 3) Mecanismo de ruptura.

El modelo de rompimiento de capa realmente se basa en la estabilidad y crecimiento de picaduras. De acuerdo a este modelo, la ruptura solo conducirá a la picadura bajo condiciones donde el crecimiento de picadura es posible.

A) Inicio de picaduras en partículas intermetálicas.

Muchos estudios han demostrado que las picaduras en aleaciones de aluminio inician en las partículas intermetálicas [94-97] que tienen potenciales que difieren mucho de los E_{corr} de la matriz de aluminio y causa corrosión galvánica. Tanto las aleaciones intermetálicas catódicas como anódicas pueden causar corrosión en el aluminio y sus aleaciones. El soporte de este concepto de corrosión por picadura inducida por partículas es prevista por observaciones in situ de nucleación, crecimiento de picadura [94-96] y exámenes post-picadura por microscopía electrónica de barrido. [94].

Rynders y colaboradores [64] utilizaron microscopía de fuerza atómica (MFA) para estudiar el comportamiento a la corrosión de las partículas intermetálicas ricas en Fe en la aleación AA6061 para monitorear a nanoescala la forma de la evolución, bien caracterizadas por partículas intermetálicas durante la etapa inicial de disolución. Seri [95] ha investigado el efecto de las partículas intermetálicas Al_3Fe sobre el comportamiento de la picadura en las aleaciones de aluminio y encontró que el grado de disolución alrededor de las partículas intermetálicas dependía de las concentraciones de NaCl y de las soluciones diluidas de NaCl (0,01-0,1 M), resultando una mayor disolución alrededor de las partículas intermetálicas. Guillaumin y Mankowski [70] estudiaron que las partículas intermetálicas que contienen Al-Si-Mg en la aleación AA6065 crean sitios de nucleación para el inicio de picaduras. Se encontró que las picaduras primero se desarrollan en los límites de grano.

B) Reactividad catódica de las partículas intermetálicas.

Las partículas intermetálicas contienen un metal de transición cuyos óxidos son semiconductores, y mejoran los sitios para la reacción electroquímica en la matriz que está cubierta con alúmina, que es un aislante [48,49,51,62-67]. Estos sitios son preferenciales para las reacciones catódicas, particularmente en la reducción del oxígeno (figura 1.2.6). También muestran frecuentemente

menor promedio de disolución activa que la matriz [65,94,95,98]. Por lo tanto, sus potenciales de corrosión tienden a ser significativamente más altos que los de la matriz.

Debido a las reacciones catódicas locales en las partículas intermetálicas, un aumento en el pH puede desarrollarse en la solución alrededor de la partícula. (Ecuación 1.2.4) Los iones hidróxido disuelve la película pasiva sobre la matriz de aluminio, como muestra la ecuación 1.2.8. Como consecuencia, la película alrededor de la partícula se rompe y desarrolla surcos alrededor de la partícula.

Generalmente, las partículas intermetálicas que contienen Fe, como el Al_3Fe , $\alpha-AlFeSi$, $Al_6(MnFe)$, $\alpha-Al(MnFe)Si$, $Al(MnFeCr)$ y $Al_{17}Cu_2Fe$, son catódicos con respecto a la matriz de aluminio [62,98,100,69,64,98-103]. Las mediciones del E_{corr} en el aluminio y partículas intermetálicas en una solución de $NaCl-H_2O_2$ (58.5g de $NaCl$ y 9 ml de H_2O_2 al 30%) se muestran en la tabla 1.2.3. [104-106].

Tabla 1.2.3 Potencial de corrosión (E_{corr}) aproximado de aluminio y algunos intermetálicos, (mV, SCE) a base de ASTM G69 ($NaCl$ -solución de peróxido de hidrógeno) [104-106].

Metal, aleación o partículas intermetálicas	E_{corr} (mV, ECS)
Al	-760
Al_6Mn	-760
$Al_6(MnFe)$	-763 a -737
$\alpha-Al_{12}(MnFe)_3Si$	-747
Al_3Fe	-470

1.3. TECNOLOGÍA DEL HIDRÓGENO

El mundo se ha enfrentado actualmente con la crisis energética debido al agotamiento de los recursos naturales y al aumento de problemas ambientales por la contaminación del aire [107]. La disminución de las reservas de combustibles fósiles en la infraestructura energética actual se considera como la mayor fuente de emisiones de dióxido de carbono, que contribuye en gran

parte al calentamiento global y al cambio climático [108]. Además de la disminución de los suministros de crudo y la inestabilidad política en las regiones con grandes reservas de petróleo, estrictas regulaciones de emisiones crean una gran demanda urgente en el suministro de combustibles energéticos alternativos del futuro [107]. Se sabe que la mayor parte de la energía consumida se deriva de fuentes como el petróleo, el gas y el carbón, con una pequeña contribución de la energía nuclear, de biomasa, solar y eólica [109]. En los últimos años, se ha incrementado el interés por investigar la transición de la economía del hidrógeno que prevé el futuro de las demandas energéticas que serán principalmente satisfechas por el combustible de hidrógeno, para que este sea exitosa, primero se tendrá que producir y posteriormente implementar su tecnología de una manera sostenible, limpia y económica.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo [107] y es un combustible alternativo regenerativo que ha llamado la atención a los científicos. Es una fuente prometedora de energía porque este gas ofrece un alto calor de combustión. El uso de hidrógeno para generar energía es un enfoque interesante debido a las características sobresalientes de este gas. El hidrógeno tiene un alto poder calorífico ($\text{HHV}=141.9 \text{ MJ.kg}^{-1}$ y $\text{LHV}= 19.9 \text{ MJ.kg}^{-1}$) que es aproximadamente 2.5 veces el valor de la gasolina. Su combustión en presencia de oxígeno puro está completamente limpia con la formación asociado de agua.

El hidrógeno se puede producir en situ o bajo demanda, según las necesidades energéticas locales. (Su bajo peso atómico y trivalencia resultan en una alta capacidad por unidad de peso ($2,980 \text{ Ah Kg}^{-1}$) y por unidad de volumen (804 Ahdm^{-3}) [110]. Debido a las reacciones catódicas locales en las partículas intermetálicas, un aumento en el pH puede desarrollarse en la solución alrededor de la partícula.

A pesar de estas ventajas, el hidrógeno tiene algunos inconvenientes, que retrasa su economía basada en este gas.

El almacenamiento y transporte de hidrógeno requiere energía y materiales especiales. [111]. Debido a su muy bajo punto de ebullición (20 K). Además, de que este gas debe ser producido por una reacción química debido a que no se encuentra en su forma molecular libre sobre la tierra. La oxidación electroquímica del hidrógeno a baja temperatura en las celdas de combustible aun depende de catalizadores nobles, tal como el Pt, que son caros y raros. La mayor parte del hidrógeno producido en la actualidad proviene de la electrólisis y de las reacciones de reformación del petróleo y la biomasa [112]. La gasificación del carbón y la biomasa [107,113-115], es también un método para obtener hidrógeno. Sin embargo, los productos de reacción consisten en una mezcla de otros gases diferentes al hidrógeno, tales como; el metano, dióxido de carbono y monóxido, azufre y compuestos nitrogenados.

Dado que el aluminio puro es un metal altamente electronegativo, es susceptible a la corrosión cambiando en formas iónicas. A diferencia de otros metales, La corrosión electroquímica de los materiales a base de aluminio en algunos escenarios no puede predecirse utilizando el modelo de potencial mixto de Wagner-Traud debido a la existencia del efecto de la diferencia negativa (EDN). Es decir, la tasa de evolución del hidrógeno aumentará al igual la polarización anódica [116]. Los mecanismos antes del fenómeno de EDN no han sido completamente comprendidos. Sin embargo, en la práctica el aluminio y sus aleaciones son generalmente protegidos por una capa de óxido denso formada en su superficie debido a su fuerte afinidad con el oxígeno, que desplaza el potencial de corrosión del aluminio en casi 1V en la dirección positiva.

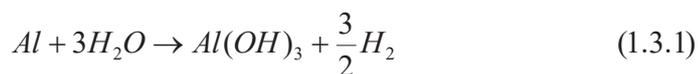
En consecuencia, los materiales a base de aluminio se reconocen normalmente que tienen una buena resistencia a la corrosión. Tal resistencia puede ser una gran ventaja para el aluminio utilizado como materiales de construcción; sin embargo, la resistencia se convierte en el principal obstáculo para la generación continua de hidrógeno. Los procesos de corrosión del aluminio son totalmente libres de CO₂, es mínimo el impacto de medio ambiente con los subproductos. El óxido de aluminio (Al₂O₃) e hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), formados a través de reacciones

de aluminio-agua, son muy útiles en el tratamiento de agua, papel, así como, la inhibición del fuego.

Se han realizado esfuerzos para superar este problema y se han propuestos algunas estrategias para minimizar la pasivación [117,118-122]. Por ejemplo, es posible utilizar aleaciones comerciales de Al más reactivas que Al puro (por ejemplo Al/Si o Al/Co), pero el número de tales aleaciones disponibles está limitado [117]. También es posible sintetizar nuevas aleaciones de la composición deseada que contiene metales tales como Zn, Ca, Ga, Bi, Mg, In o Sn que mejoran la reactividad y disminuyen el efecto de pasivación [118-120]. Desafortunadamente, este es un procedimiento costoso y algunas de estas aleaciones son muy inestables y deben mantenerse bajo atmósferas protectoras o N₂ líquido.

La superficie de Al puede ser activada mecánicamente también, por pulido o corte [119], pero esta estrategia es sólo parcialmente eficaz ya que la pasivación reaparece inmediatamente después del tratamiento mecánico. Otra forma de activar mecánicamente la superficie del Al es por molienda de bolas de polvo de Al con NaCl [121], pero el requisito de alta relación molar de NaCl:Al causa una menor capacidad gravimétrica de H₂. De otra manera, es viable ajustar la composición de la solución alcalina con el fin de evitar la pasivación aumentando el pH o añadiendo algunos reactivos adicionales que actúan como promotores de la reacción. Se ha encontrado que la capacidad gravimétrica de H₂ puede aumentar, al utilizar una combinación de Al y NaBH₄ [122,123]. La reacción de los metales con el agua para producir hidrógeno ha sido investigada recientemente, cuando los elementos metálicos de los grupos IA y IIA de la tabla periódica entran en contacto con agua, (por ejemplo; Na, K, Li). Se forman el hidróxido metálico y el hidróxido de metal correspondientes. Dicha reacción sólo sucede con el aluminio en contacto con una sustancia compuesta por un alcalino fuerte, tales como NaOH ó KOH [59,109], debido a que, en este metal se forma una capa pasiva muy fina de Al₂O₃ en su superficie que impide el ataque directo de las moléculas de agua [59,124]. La reacción entre el aluminio y el agua puede ocurrir en ausencia de cualquier álcali si los elementos de aleación son especiales (Por ejemplo,

indio y galio) son adicionados al aluminio en pequeñas cantidades [110,125]. La reacción entre aluminio y agua obedece la siguiente estequiometria:



Los iones hidróxido OH^- en soluciones fuertemente alcalinas son capaces de destruir la capa de óxido protector en la superficie del aluminio formando AlO_2^- . Por lo tanto, el aluminio y sus aleaciones se disuelven fácilmente en el medio alcalino incluso a temperatura ambiente, dando como resultado la producción de hidrógeno. Entre los diferentes álcalis, el hidróxido de sodio (NaOH) es el álcali más comúnmente encontrado con las siguientes series de reacciones:



Los dos pasos, que se muestra en las ecuaciones anteriores, se sugirió para participar en este proceso de generación de hidrógeno [126-128]. El NaOH agotado para el desprendimiento de hidrógeno en la etapa (1.3.2) se regenerará a través de la descomposición de $NaAl(OH)_4$ en la etapa (1.3.3). Por lo tanto, esencialmente, sólo el agua se consume durante todo el proceso si la reacción se controla adecuadamente. La adición de los pasos (1.3.2) y (1.3.3) juntos produce la reacción global expresada por la ecuación (1.3.4). Aunque se trata de una conocida reacción parasitaria, que es indeseable en la reacción baterías-alcalina de aluminio y aire, esta reacción proporciona de hecho una fuente compacta de hidrógeno. Hasta aquí, Una serie de dispositivos de generación de hidrógeno se han desarrollado sobre la base de esta reacción [129-136]. Sin embargo, La producción de hidrógeno mediante esta reacción tiene su inconveniente de que el NaOH es extremadamente corrosivo y no es adecuado para el uso en vehículos o en sistemas de energía doméstica [133].

La cinética de la reacción aluminio-agua con la adición de NaOH ha sido ampliamente estudiada. La energía de activación informada para esta reacción está en el rango de 42.5-68.4 kJ/mol [126,130-139]. Los efectos de diversos parámetros sobre el comportamiento de evolución del hidrógeno a través de este método han sido evaluados en numerosos estudios con el fin de optimizar sus condiciones de reacción. Una temperatura óptima de 70-90 °C y la concentración óptima de NaOH de 5.75 M fueron dadas por los primeros investigadores [140], En cuyo estudio se definió la temperatura óptima como la temperatura a la que se alcanzó una alta velocidad de producción de hidrógeno de una manera controlable, y la concentración óptima de álcali se pensó como la concentración que minimiza la masa de NaOH y H₂O requerida para la generación de hidrógeno. Sin embargo, además de la temperatura y la concentración del álcali, hay muchos otros factores que afectan el rendimiento de la producción de hidrógeno, incluyendo la morfología y la cantidad inicial de metal, las concentraciones de iones aluminato, pretratamientos de metal, así como las condiciones de mezcla en el reactor [117,130]. Si se utilizan aleaciones de aluminio, las composiciones de aleación serán el factor clave para el rendimiento de hidrógeno [117]. Los resultados siguientes se encontraron a partir de un estudio paramétrico completo de Aleksandrov et al [134]:

- (i) La velocidad de reacción máxima era linealmente dependiente del peso de metal inicial para el polvo metálico, mientras que la velocidad de reacción en estado estacionario era una función lineal del área superficial para la lámina metálica;
- (ii) Altas concentraciones de iones aluminato inhibirían la liberación de hidrógeno;
- (iii) El pulido de la muestra metálica, que favorece la eliminación de la capa de óxido sobre la superficie metálica, fue capaz de acortar el periodo de inducción, es decir, el tiempo requerido para que la reacción alcance un nivel en estado estacionario;
- (iv) Por el contrario, las velocidades de agitación tuvieron un efecto insignificante sobre la reacción.

Los efectos de la composición de la aleación se discutieron en otro trabajo [117] y Al/Si aleación se encontró que muestra la más alta tasa de generación de hidrógeno inicial en 16 tipos de aleación probados. Martínez et al. [138] estudiaron las influencias de la relación molar de NaOH/Al sobre la producción de hidrógeno a una temperatura constante ($23 \pm 3^\circ\text{C}$) directamente usando residuos de lata de aluminio de refrescos. Se observó que con la misma cantidad de aluminio, cuanto mayor es la relación molar de NaOH/Al, mayor es la velocidad de liberación de hidrógeno inicial, pero los volúmenes totales de hidrógeno producidos en las proporciones molares de 2.00 y 3.00 resultaron ser los mismos. Poco después, Martínez et al. [139] ampliaron su trabajo mediante el acoplamiento de una instalación de producción de hidrógeno basada en lata de aluminio con una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC). Un electrolizador de membrana de intercambio de protones (PEME) impulsado por energía solar también se instaló en su experimento para las comparaciones. Se concluyó que las latas de aluminio tienen un mejor rendimiento.

Además del NaOH, otros hidróxidos se utilizaron como la base de reacción para la producción de hidrógeno [117,128]. En solución de hidróxido de potasio (KOH), se encontró que un efecto sinérgico sobre el rendimiento de liberación de hidrógeno se logra al aumentar la temperatura y la concentración de bases al mismo tiempo [128]. Desafortunadamente, hubo un consumo de KOH debido a su reacción con CO_2 en el aire, lo que disminuyó la velocidad de reacción [128]. Un estudio reciente [117] comparó la degeneración de hidrógeno con tres hidróxidos diferentes: NaOH, KOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Se encontró un consumo más rápido de aluminio en solución de NaOH. Con excepción de la utilización de aluminio o sus aleaciones solo, la combinación de borohidruro de sodio (NaBH_4) con aluminio (o aleaciones de aluminio) en soluciones alcalinas se ha demostrado un aumento en la producción de hidrógeno y el rendimiento de conversión [122]. Tal aumento se atribuyó tanto al incremento del pH causado por la hidrólisis de NaBH_4 y los efectos catalíticos de algunas aleaciones de aluminio sobre la hidrólisis del NaBH_4 [122].

1.4. GENERACIÓN DE HIDRÓGENO IN-SITU BASADO EN ALUMINIO

Aunque el concepto de utilizar la reacción de aluminio metálico con agua para producir hidrógeno no es nuevo, existen investigaciones que afirman que esta reacción puede ser utilizada para alimentar celdas de combustible de hidrógeno en aplicaciones portátiles como generadores de emergencia o computadoras portátiles, e incluso para vehículos impulsados por celdas de combustible. La reacción entre el aluminio y el agua, que forma hidróxido de aluminio e hidrógeno a temperatura ambiente se especifica claramente en la reacción 1.3.4.

La capacidad gravimétrica se expresa como el porcentaje en peso de hidrógeno que se genera y debe incluir todos los reactivos y/o productos de reacción, para la reacción (1.3.4) es del 3.7% en peso y la capacidad volumétrica es de 46 Gh₂/L. Aunque esta reacción es termodinámicamente favorable, no procede debido a la presencia de una capa coherente y adherente de óxido de aluminio que se forma en la superficie de las partículas de aluminio, pasivando la reacción ya que no permite que el agua entre en contacto directo con el aluminio metálico.

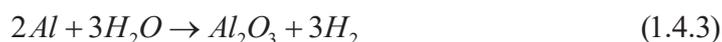
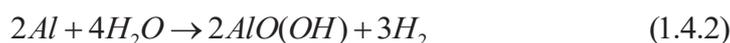
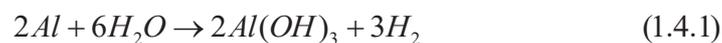
La clave para inducir y mantener esta reacción a temperaturas cercanas a la del medio es la interrupción y/o remoción continua de esta capa de óxido. Se ha investigado distintos métodos para promover la reacción de aluminio con agua; estos incluyen: agregar hidróxidos como el NaOH, óxidos promotores como el Al₂O₃, y promotores salinos como el NaCl. Estos promotores actúan interrumpiendo la capa de óxido en la superficie del metal. Adicionalmente, se han ensayado reacciones de aleaciones de aluminio como aluminio-indio, aluminio-galio, entre otras; en este caso, la naturaleza de la aleación previene el desarrollo de una capa coherente de óxido de aluminio adherido al aluminio metálico. Sin embargo, ninguno de estos métodos ha probado tener viabilidad comercial hasta la fecha.

El uso de la reacción aluminio-agua para abastecer de combustible a vehículos impulsados por hidrógeno presentan aún varias dificultades. Primero, los sistemas de almacenamiento utilizando

esta metodología no alcanzarán el objetivo de 6% en peso de hidrógeno y 45g H₂/L Segundo, a partir de las tasas de reacción de la cinética publicadas para el aluminio, parece difícil alcanzar el flujo mínimo indicado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica (DOE) para vehículos impulsados por celdas de combustible. Finalmente, el costo de producción de hidrógeno por este medio está determinado por el aluminio metálico. En noviembre de 2007, el precio del aluminio fue de \$ 2.36/kg. A este precio, el hidrógeno generado por la reacción aluminio-agua costaría aproximadamente \$21/kgH₂. Aun asumiendo grandes volúmenes de producción, el precio objetivo del DOE para el hidrogeno, que es de \$ 2-3/kgH₂, no sería alcanzado.

Adicionalmente, el aprovechamiento requerido para el mercado de vehículos en aplicaciones sería problemático. Si bien los sistemas basados en la reacción aluminio-agua no pueden satisfacer los objetivos para almacenamiento vehicular de hidrógeno abordo. El uso de aluminio como agente de separación del agua para la generación de hidrógeno puede tener utilidad para aplicaciones no vehiculares.

Las reacciones posibles para el sistema aluminio-agua son:



La primera reacción forma el hidróxido de aluminio llamado bayerita (Al(OH)₃) e hidrógeno; la segunda reacción forma el mono-hidróxido de aluminio, o bohemita, (AlO(OH)) e hidrógeno y, la tercera reacción en forma óxido de aluminio, o alúmina e hidrógeno. Todas estas reacciones son termodinámicamente favorables desde temperatura ambiente y hasta la temperatura del punto de fusión del aluminio (660°C) y son altamente exotérmicas. Estos productos de reacción difieren en su nivel de hidratación, Sin embargo, las tres producen la misma cantidad de hidrógeno con respecto a la cantidad de aluminio reaccionada, solo difieren en la cantidad de agua que se

necesita para llevar a cabo la reacción. Desde temperatura ambiente hasta 280 °C, el producto más estable es Al(OH)₃, mientras que de 280–480 °C el compuesto AlO(OH) es más estable. Por arriba de los 480 °C, el producto más estable es Al₂O₃ [140]. La termodinámica de la reacción 1.3.4 mostrada en la tabla 1.4.1 indica que el aluminio debería reaccionar espontáneamente con el agua. Sin embargo, en la práctica, si se tira un pedazo de aluminio al agua. Este no reacciona bajo condiciones de temperatura ambiente, o incluso con agua hirviendo. Esto es porque el aluminio tiene adherida una capa delgada coherente de óxido de aluminio, Al₂O₃, en su superficie y esta capa de alúmina evita la reacción. Así que la clave para inducir y mantener la reacción con agua a temperatura ambiente es la interrupción y/o remoción continua de la capa de alúmina hidratada.

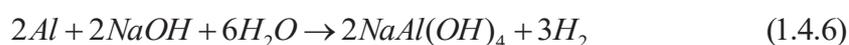
Tabla 1.4.1 Datos termodinámicos para la reacción aluminio-agua para formar bayerita (ecuación 1.3.4) [141]

T[°C]	ΔH[kJ/mol H ₂]	ΔS[J/K]	ΔG[kJ/mol H ₂]
0	-277	26.2	-284
100	-284	3.29	-286
200	-291	-12.1	-285
300	-298	-25.1	-283
400	-306	-38.0	-280
500	-316	-51.8	-276
600	-328	-66.8	-270
700	-350	-90.9	-262
800	-369	-109	-252
900	-391	-128	-240
1000	-417	-149	-232

1.4.1 Promotores en forma de hidróxidos.

Existen varias patentes registradas en los E.U. que describen el uso de hidróxidos, principalmente el hidróxido de sodio (NaOH) para promover las reacciones de aluminio con agua [131,132,142,143]. Hay dos referencias técnicas pertinentes a este respecto. La primera de Belitskus [122] en donde se describen experimentos con varios especímenes de aluminio, incluyendo un bloque cilíndrico, polvos sin compactar y pellet de varias densidades, los que se

hicieron reaccionar con soluciones acuosas de hidróxido de sodio a diferentes concentraciones para producir gas de hidrógeno a temperaturas cercanas a las del medio ambiente. Se observó la formación de aluminato de sodio, así como la regeneración del hidróxido de sodio por la precipitación de hidróxido de aluminio. Stockburger *et. al* [137] describen generadores de hidrógeno en los cuales se reaccionó con soluciones acuosas de hidrógeno de sodio 5.75M. Los tipos de reacción que pueden ocurrir entre el aluminio, hidróxido de sodio y agua son los siguientes:



Uno de los problemas con el uso de soluciones acuosas de NaOH es la naturaleza corrosiva del líquido, que puede ocasionar corrosión al equipo del sistema generador.

1.4.2 Promotores en forma de óxidos.

Se ha demostrado que las mezclas de aluminio y óxido de aluminio (Al_2O_3) en polvo, son reactivas con el agua en el rango de pH de 4-9 [144-146] y a temperaturas de 10 – 90 °C. Estas mezclas de polvos pueden ser molidas, mediante molinos de bolas de alta energía, para producir reacciones que generan hidrógeno. De esta manera, se puede generar hidrógeno a temperatura ambiente utilizando esencialmente agua con pH neutro, aunque la tasa de evolución del hidrogeno generado incrementa conforme se incrementa la temperatura.

El óxido de aluminio puede estar en forma de bayerita, bohemita, γ -alúmina, o α -alúmina. Los polvos de α -alúmina se reportan como los que se dan la mejor evolución de hidrógeno. Se ha especulado que la molienda de polvos de aluminio y óxido de aluminio ayuda a la interrupción

mecánica de la capa coherente de óxido adherido al aluminio, siendo esta razón en el incremento de la generación de hidrogeno en agua con pH neutro [144-146]. Sin embargo, investigaciones recientes sugieren que el efecto del óxido de aluminio en la reactividad del aluminio con agua puede ser también de naturaleza mecano-química [147]

1.5 MATERIALES PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

El almacenamiento de hidrógeno es una de las áreas prioritarias para la utilización de este energético. Las bases del almacenamiento de hidrógeno y de algunas de las investigaciones, en las cuales se utiliza el aleado mecánico (AM). Este proceso permite obtener una gran variedad de aleaciones en fases de equilibrio (los átomos se encuentran en los sitios que les corresponden en el cristal) y fuera de equilibrio (algunos átomos se encuentran fuera de sus sitios en el cristal), partiendo de mezclas elementales o de aleaciones.

Si el hidrógeno se utiliza ampliamente como un futuro portador de energía, el almacenamiento será necesario para satisfacer las demandas de combustible y permitir fuentes de energía móvil. Si este hidrógeno es producido por electrólisis de fuentes de energía limpia promete grandes beneficios ambientales, pero aun si se produce a partir del viento, energía solar, hidroeléctrica o nuclear todavía queda la cuestión de su transporte a los pequeños sistemas móviles. En comparación con la gasolina, el hidrógeno no es una fuente de energía muy densa, con aprox. 7 MJ a 21 MPa por galón en comparación con 132 MJ de gasolina (Departamento de Energía de E.E.U.U.)

1.5.1 Hidruros metálicos.

Los hidruros metálicos son compuestos en los que el hidrógeno es absorbido por un metal bajo presión y se libera cuando se aplica calor. Los Hidruros metálicos pueden absorber grandes cantidades de hidrógeno a una presión constante, que no aumenta con la cantidad de hidrógeno

absorbido y puede resultar en extremadamente alta la densidad volumétrica de átomos de hidrógeno presentes en la red. Algunos hidruros metálicos absorben y liberan el hidrógeno a temperatura ambiente temperatura y cerca a la presión atmosférica. Todos los compuestos intermetálicos de interés para el almacenamiento de hidrógeno consiste en un elemento con una alta afinidad con el hidrógeno (La, Zr, Ce, Y, Ti, o Mg) y una baja afinidad que a menudo Ni porque es un excelente catalizador para la disociación del hidrógeno. Hidruros metálicos pueden llegar a la densidad volumétrica del hidrógeno de 115 kg/m^3 .

Hidruros metálicos son muy eficaces en el almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno en una manera compacta y segura, pero todos los hidruros reversibles de trabajo en torno a la temperatura ambiente y la presión atmosférica consisten en metales de transición y por lo tanto, la densidad gravimétrica del hidrógeno es limitada a menos del 3% de masa. Los sistemas son costosos y requieren de un tiempo de recarga relativamente largo (10-20 min).

1.6 MATERIALES QUE PRODUCEN HIDRÓGENO

Es bien sabido que los metales alcalinos Li, Na, K reaccionan en presencia de agua produciendo hidrógeno, pero los metales son relativamente caros y los productos derivados de reacción son bases fuertes que pueden ser difíciles de tratar en las aplicaciones portátiles. El uso de aluminio para producir hidrógeno ha ganado interés en los últimos años debido a la baja densidad del aluminio y el estado trivalente resulta una alta eficacia en contenido de hidrógeno por masa de reactantes, y los productos por tener un mínimo impacto al medio ambiente.

También existe un proceso establecido y la infraestructura para reciclar el hidróxido de aluminio que reaccionó de nuevo al aluminio a través del proceso Hall-Hérault. La falta de un proceso de reciclaje es una desventaja importante de algunos de los competidores de sistemas de almacenamiento de hidruro tales como NaBH_4 . Sin embargo, la fuerte afinidad por el oxígeno

crea una capa de óxido que se convierte en el principal obstáculo en la generación continua de hidrógeno a través de la corrosión del aluminio [147]

1.6.1 Materiales para obtener hidrógeno por electrólisis del agua

La electrólisis del agua se realiza al pasar una corriente eléctrica que rompe el enlace químico entre el hidrógeno y el oxígeno. Las cargas negativas o iones de oxígeno emigran al ánodo (electrodo positivo), y se recombinan dando lugar al desprendimiento de oxígeno (RDO) y los iones positivos, o sea el hidrógeno, son atraídos por el cátodo (el electrodo negativo), donde se recombinan produciendo moléculas de hidrógeno (RDH). El proceso es equivalente al mostrado en la figura 1.6.1, en el que se utilizan luz solar y materiales semiconductores, mientras que en un electrolizador se utilizan energía eléctrica y materiales electrocatalizadores. El agua es separada en sus componentes de acuerdo con la reacción:



La reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO), que se lleva a cabo en el ánodo, es la determinante en el proceso, ya que en el ánodo se necesita una transferencia de 4 electrones para obtenerlo, lo que automáticamente incrementa la producción del hidrógeno en el cátodo. En los últimos años se ha desarrollado un gran esfuerzo en la investigación de ánodos activos, que sean termodinámica y cinéticamente estables para remplazar a los tradicionales ánodos de níquel de los electrolizadores comerciales.

1.6.2. Electrocatalizadores para la obtención de hidrógeno.

Los compuestos más prometedores para la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO) son los óxidos mixtos de metales de transición, particularmente los del tipo espinela o perovskita.

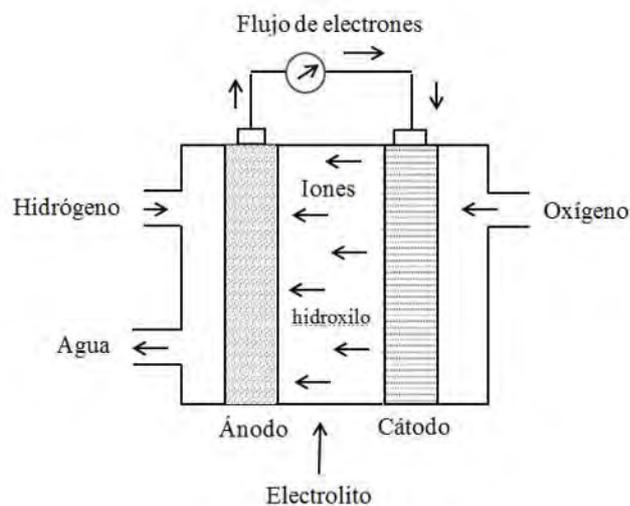


Figura 1.6.1 Celda para fotoelectrólisis del agua

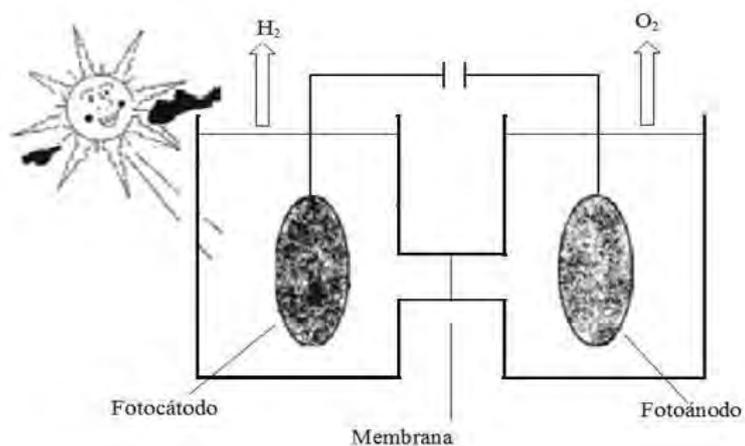


Figura 1.6.2 Celda de combustible alcalina

La elección se lleva a cabo considerando su actividad, estabilidad a largo plazo y bajo costo de producción. Las propiedades catalíticas de los compuestos dependen de los métodos de preparación; así, se han obtenido buenos rendimientos y estabilidad con el Co_3O_4 , sintetizado en medio orgánico o por sol-gel.

Se han investigado además para la RDO mezclas de óxidos lantano-molibdeno, cobalto-europio y cobalto-lantano, obtenidas en medio orgánico, óxido de níquel y mezclas de éste con Co_3O_4 [148-150], algunos de esos materiales ofrecen, además buenas características electroquímicas para la RRO (reacción de reducción de oxígeno) y estabilidad en medio alcalino. La reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo en el ánodo en una celda de combustible alcalina (figura 8). El oxígeno del aire se recombina con el hidrógeno en el electrocatalizador y se forma agua.

1.7. APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La aplicación de los métodos electroquímicos [151-153] a materiales en estado pasivo involucra ciertas dificultades específicas. Estos materiales sufren una perturbación como consecuencia de la polarización que debe aplicarse durante la medición electroquímica. Al influir o perturbar una reacción, esta es forzada a desplazarse de su estado estacionario en una dirección determinada, por lo que se dice que se “polariza” en esa dirección. La polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en el proceso electroquímico, rompiendo el equilibrio que se da en el potencial de corrosión. (E_{corr}) entre las corrientes de oxidación y de reducción, obligando al metal a adoptar otro potencial.

La polarización por activación se refiere a un proceso electroquímico controlado por transferencia de carga, el cual es controlado por las etapas de reacción en la interface metal-electrolito. Esta se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción anódica o catódica en un electrodo tenga lugar con la velocidad conveniente, por lo que se debe superar la barrera que representa la energía de activación [154-158]. Butler y Volmer desarrollaron la teoría cinética electroquímica, obteniendo una expresión para la velocidad de reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico. (ver ecuación 1.7.1).

$$I = I_0 \left\{ \exp^{\frac{(1-\beta)nR\eta}{RT}} - \exp^{\frac{(-\beta)nR\eta}{RT}} \right\} \quad (1.7.1)$$

Dónde:

I = corriente neta, I_o =corriente de intercambio, η = sobrepotencial, β =coeficiente de simetría (con valores entre 0 y 1), F =Faraday (28060 cal/V⁻¹Eq⁻¹), R =constante de los gases ideales, T =273.15 °K.

Esta teoría permite obtener la velocidad de un proceso electroquímico, es decir la relación $i=f(e)$ en el caso donde la transferencia de electrones (etapa electroquímica) sea la única que controla la velocidad la velocidad del proceso global.

1.7.1 Potenciales de corrosión en función del tiempo (PCA)

La determinación del potencial de corrosión (E_{corr}) proporciona una indicación cualitativa de carácter termodinámico sobre la actividad del material. Este ensayo se puede realizar para una primera clasificación de los materiales, que se consideran activos o pasivos una vez que sus potenciales medidos son comparados con los establecidos en la serie electromotriz (FEM). En este tipo de ensayo no se requiere suministrar ninguna señal a la celda de trabajo, ya que solo se registran las variaciones de potencial de la muestra metálica sumergida en la solución electrolítica en función del tiempo hasta que el sistema llegue a un estado de equilibrio o estacionario donde las variaciones sean mínimas. Esta prueba es también conocida como medición de potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en ingles).

1.7.2 Curvas de polarización (CP)

Se entiende por pasividad a la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y por tanto disolverse con velocidades altas a través de mecanismos de corrosión electroquímica. Esta propiedad de algunos

metales y aleaciones es de máxima importancia, pues permite el empleo de metales activos de precio más o menos moderado como el aluminio o el cromo en medios de alta agresividad, en los que se comporta como si fueran metales nobles.

La pasividad se define y observa mediante el trazado de una curva de polarización [156]. Para ello se expone el metal a la acción del medio corrosivo de interés. Mediante la aplicación de una corriente constante, el material sujeto a estudio, denominado electrodo de trabajo (ET), es polarizado a partir de su E_{corr} y los valores de potencial obtenidos son medidos respecto a un electrodo de referencia (ER) por el cual no circula corriente. Los experimentos se realizan en una celda electroquímica, que utiliza un electrodo auxiliar (EA) o contraelectrodo para cerrar el circuito con el ET y hacer pasar una corriente neta entre los dos. Este electrodo auxiliar puede ser de platino u otro material inerte, para no influir en los valores registrados del sistema estudiado metal/medio agresivo [159]. En la figura 1.7.2 se muestra las zonas características presentes en una CP.

Aplicando las leyes de Faraday, y suponiendo que la única reacción en juego es la corrosión del metal, es posible calcular la cantidad del mismo que se pierde por unidad de tiempo y de superficie. De este modo se tiene una medida de velocidad de corrosión del metal, a un potencial dado, y en un medio corrosivo determinado. La variable independiente, que es la regulada por el potenciostato, es el potencial, mientras que la variable dependiente es la densidad de corriente.

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica ha sido muy utilizada en la evaluación de la velocidad de corrosión (VC) y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Este éxito parece lógico si se considera que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica.

Las curvas de polarización se utilizan para encontrar los E_{corr} y las VC constituyen una técnica o “herramienta” para estudiar las reacciones anódicas y catódicas (este proceso se lleva de manera

simultánea). La eficacia de esta técnica depende de tomar las lecturas en estado estacionario o no estacionario [161].

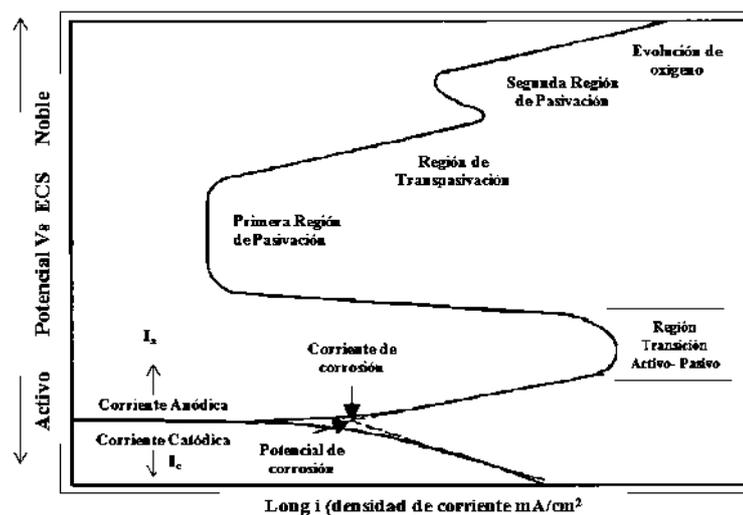


Figure 1.7.2 Representación de las zonas de transición en una curva de polarización anódica [160]

La diferencia entre la i_c y la i_a solo es posible medirlo físicamente obteniendo la corriente total (i_t). Al polarizar un metal en contacto con un electrolito, circulará por la interface metal-solución una corriente total. Midiendo esta corriente neta a cada valor de potencial o viceversa, y graficando la relación del potencial con el logaritmo de la corriente es posible obtener una CP anódica del metal. Si se polariza el metal negativamente, y se grafica también, la relación del potencial en función del logaritmo de la corriente, se puede obtener la CP catódica de dicho metal [161,162].

Las CP anódicas y catódicas adoptaran formas diferentes de acuerdo al proceso corrosivo anódico o catódico (polarización por concentración o por difusión), que imponga el paso más lento en el sistema de corrosión en estudio. A los diagramas en donde se superponen las polarizaciones anódicas y catódicas se les conoce como diagramas de Evans. La obtención experimental de CP puede realizarse de varias maneras: *Potenciostática*, *Galvanostática*, *Potenciodinámica* y

Galvanodinámica. Sabiendo el E_{corr} , la sumatoria de las corrientes anódicas es igual a la sumatoria de las corrientes catódicas, se puede determinar la corriente de corrosión (i_{corr}) mediante el método de Extrapolación de Tafel.

1.7.2.1 Método de extrapolación de Tafel

Se fundamenta en la teoría del potencial mixto (ver figura 1.7.3), en donde la reacción anódica (oxidación) y catódica (reducción) se llevan a cabo simultáneamente, de tal manera que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de densidades de corriente de las dos reacciones [158, 163,164]. La relación lineal entre el sobrepotencial (η) y la densidad de corriente (i) es determinada por medio de la ecuación de Tafel. Mediante curvas de polarización anódicas y/o catódicas se pueden determinar las i_{corr} y VC .

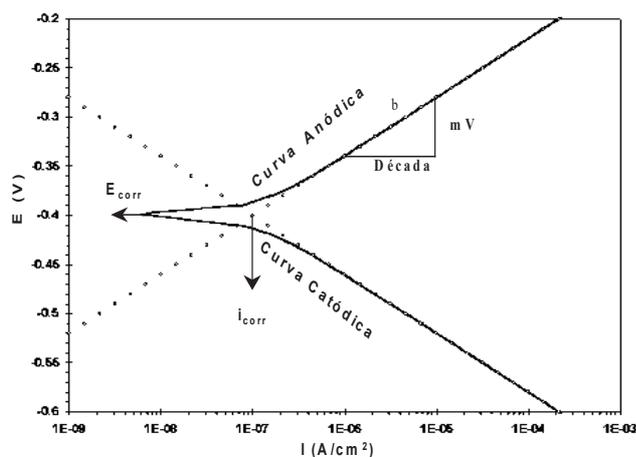


Figura 1.7.3 Representación gráfica de la ecuación de Tafel para una reacción anódica y para una reacción catódica. [165]

Este método es usado para polarizaciones mayores de 0.050V y menores a 0.5 V en dirección anódica y catódica. El método, no es más que la extrapolación de la región lineal (zona tafeliana)

encontrada en las zonas anódicas y catódicas de una curva de polarización experimental, hasta un valor de sobrepotencial igual al E_{corr} .

Es conveniente que la zona lineal en la cual se vaya a realizar la extrapolación presente como mínimo una década de corriente de linealidad. Posteriormente se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente, dándonos en este punto de intersección, la i_{corr} [161] (ver figura 1.7.3)

Cuando en un fenómeno corrosivo, el proceso catódico es afectado por la difusión de una especie electroactiva, la densidad de corriente de corrosión es igual a la densidad de corriente límite [166]. En la figura 1.7.4 se puede observar este comportamiento del proceso catódico.

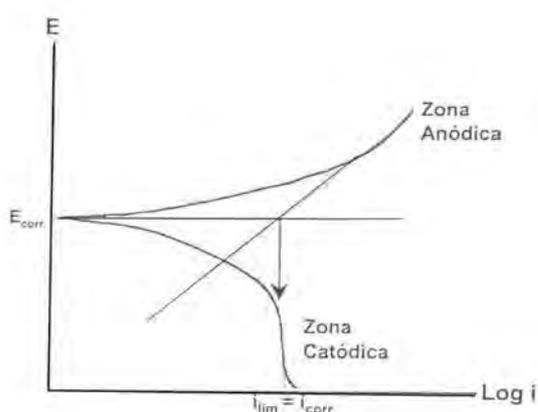


Figura 1.7.4. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico está controlado por activación y el proceso catódico presenta una densidad de corriente límite (i_{lim})

1.7.3. Resistencia a la polarización lineal (R_p)

La técnica de resistencia a la polarización lineal [163] se encuentra fundamentada en la aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler-Volmer. Se aplica a valores de

sobrepotencial (η) numéricamente pequeños ($|\eta| < 0.03$ Voltios) [164], por lo que la contribución anódica y catódica tienen simultáneamente importancia [167]. La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales, en la inmediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Esta supuesta linealidad no existe en esta zona de la curva $E-I$ (potencial- corriente) por lo que es bueno recordar que la R_p también se ha definido como (ecuación)

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (1.7.2)$$

Donde la R_p indica la pendiente de la gráfica y a su vez la resistencia a la polarización, como se muestra en la figura 1.7.5

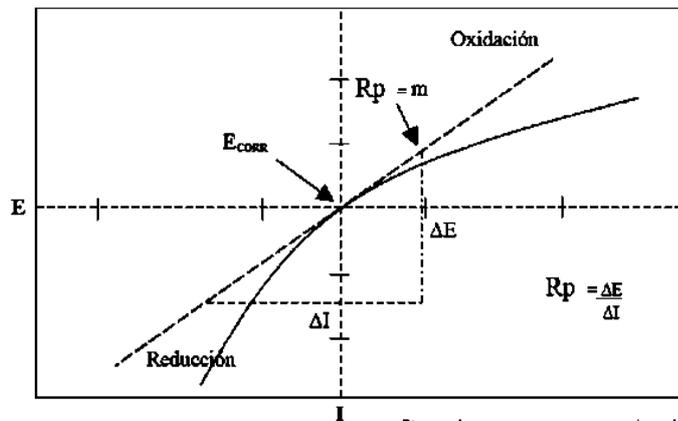


Figure 1.7.5 Muestra esquemática de la medición de la resistencia a la polarización.

O bien:

$$\left(\frac{1}{R_p} \right) = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{Corr}} \quad (1.7.3)$$

Dicho en otras palabras, la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero.

La ecuación de Stern-Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida ley de Ohm (ver ecuación 1.7.4), donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia. Esta ecuación es una solución de la ecuación de Butler-Volmer a bajos sobrepotenciales.

$$I_{corr} = \left(\frac{B}{R_p} \right) \quad (1.7.4)$$

$$B = \frac{(|b_a|)(|b_c|)}{[2.303(|b_a| + |b_c|)]} \quad (1.7.5)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódico y catódico, respectivamente. La constante B en la ecuación 1.7.5 sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Por otra parte, se ha dicho que la mayoría de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década; si se opta por aproximar ambas pendientes al segundo valor, se obtiene una B=26 mV que puede emplearse con reserva y sólo en valores de velocidad de corrosión que desean ser comparables.

El uso de la técnica electroquímica resistencia a la polarización (R_p) es común para la medición de la corrosión uniforme, ya sea en el campo o en el laboratorio [161]. Trabajos de Stern-Geary, mostraron que las curvas de polarización para un sistema de corrosión, controlado por polarización por activación y en valores cercanos al E_{corr} , la densidad de corriente aplicada es aproximadamente lineal con el potencial [168,169].

Investigaciones realizadas por Bockis y otros, muestran que al graficar el potencial contra densidad de corriente (polarización anódica y catódica) cerca del E_{corr} (± 5 a ± 20 mV), la densidad de corriente es lineal con el potencial, y la pendiente de la curva lineal es la R_p [170,171]. El método de resistencia a la polarización puede ser derivado de la teoría del potencial mixto [171-173].

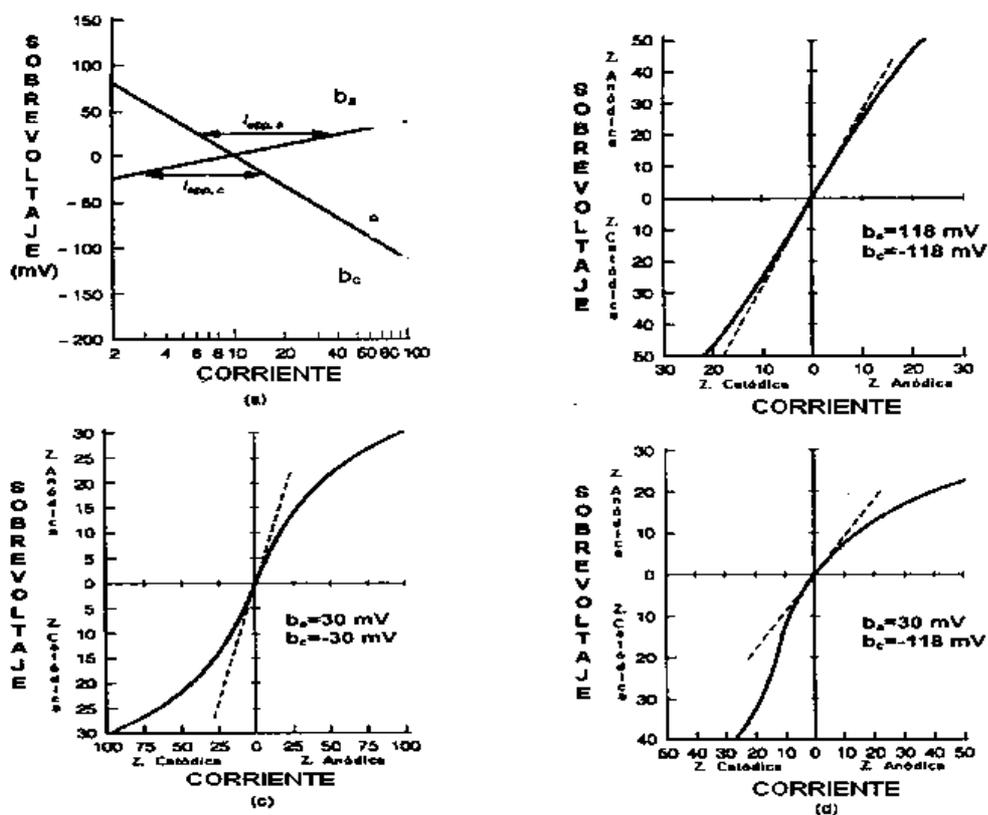


Figura 1.7.6 Representación gráfica de la linealidad existente entre i y E en la proximidad del E_{corr} , cuando varían los valores de b_c y b_a en las curvas de polarización anódica y catódica.

La curva de polarización derivada gráficamente en la figura 1.7.6a, muestra el comportamiento lineal a bajos sobrepotenciales, casi en el origen. Las figuras 1.7.6 b, c y d, muestran que el grado de linealidad de las curvas, depende de los valores de las pendientes de Tafel b_a y b_c .

Cuando las reacciones anódicas y catódicas del proceso de corrosión están *controladas por transferencia de carga o activación*, suele utilizarse un valor de B igual a 0.026 V, en donde los valores de b_a y b_c son de 0.120 V por década de corriente. Finalmente es posible observar que la corriente de corrosión (i_{corr}) es inversamente proporcional a la R_p [172-174]174-176 (ecuación 1.7.6)

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad (1.7.6)$$

Por lo tanto la velocidad de corrosión está dada por la siguiente expresión. En unidades de penetración por unidad de tiempo, milésimas de pulgada por año (MPY) (ecuación 1.7.7)

$$V = 0.129 \left(\frac{M * i_{corr}}{n\rho} \right) \quad (1.7.7)$$

En donde:

M = es el peso molecular del metal (gr/mol).

i_{corr} = es la densidad de corriente de corrosión.

n = es el número de electrones intercambiados.

ρ = es la densidad del metal o aleación.

En un proceso de corrosión, que es *controlado por difusión o transferencia de masa* [170,171], la reacción catódica alcanza una densidad de corriente límite de difusión ($i_{lim,z}^+$) por lo cual $b_c \rightarrow \infty$. En estos casos la i_{corr} puede ser determinada con la siguiente expresión [177,178]

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303R_p} \quad (1.7.8)$$

En caso contrario, cuando la reacción anódica se ve influenciada por un proceso de pasividad, $b_a \rightarrow \infty$, por lo cual la i_{corr} puede ser determinada por [179].

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_c}{2.3R_p} \quad (1.7.9)$$

Para realizar un estudio experimental de la Resistencia a la Polarización, lo mejor es acudir a la norma ASTM G 59-91 “Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica”. Algunas ventajas y limitaciones que presenta la R_p son las siguientes:

Ventajas

- Se trata de una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones.
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
- Es una técnica económica.

Limitaciones

- Es necesario que el potencial sea estable.
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que hace poco recomendable
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado.
- Se requiere trabajar en electrolitos conductores
- Las superficies a evaluar deben estar libres de películas resistivas [163].

1.7.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

La técnica de EIE es una técnica [158,172,173] electroquímica basada en la aplicación de un señal sinusoidal de corriente alterna (CA) a un electrodo (material a corroerse), como un estímulo de frecuencia variable (potencial-corriente) con cierta amplitud en la señal, determinando así la respuesta correspondiente a dicho estímulo. La EIE emplea los principios de aproximación de

bajo campo, por lo que se basa en la aplicación de pequeños sobrepotenciales (10 a 30 mV) sobre el sistema.

Esta técnica es utilizada en la corrosión de metales recubiertos, ya sea con películas absorbidas de productos de corrosión, pintura, inhibidores, etc. [171,174] y tiene una principal ventaja sobre las técnicas que aplican CD, la posibilidad de diferenciar cada una de las contribuciones resistivas que se presentan en el sistema así como los mecanismos de corrosión (transferencia de carga, difusión, adsorción, etc.) que se llevan a cabo en la interface metal-electrolito a diferencia de las primeras que solo miden la resistencia total del sistema (R_p) [171,174].

Una característica de esta técnica es su carácter pseudoestacionario, el cual proporciona información sin el requisito de que el sistema electroquímico alcance el estado estacionario [174-175]. Más aún, en sistemas con medios de baja conductividad (suelos, concretos, medios con hidrocarburos etc.), puede proporcionar información detallada muy importante, tal es el caso de la resistencia de la solución, la cual puede ser compensada y así evitar una caída óhmica [171-176].

En el procedimiento experimental, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “*espectro de impedancia*”.

La impedancia (Z) es un término que describe la resistencia (R), utilizando un circuito de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dado por la ley Ohm ($E= IR$) y en el caso de una señal de CA [174,176] la expresión equivale a:

$$E = IZ \quad (1.7.10)$$

Donde: E es el potencial, I es la corriente y Z es la impedancia. A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito depende de la frecuencia de la señal aplicada. Los barridos típicos de esta técnica son de 10 kHz a 0.01 Hz (6 a 7 décadas de corriente) [175]. La magnitud de la amplitud de la señal de potencial usada en los ensayos de EIE, suele ser del orden de 0.01 V con respecto al E_{corr} . Por esta razón la EIE es considerada como una técnica no destructiva.

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIE miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} - \frac{I}{E} \quad (1.7.11)$$

1) *Presentación de datos*

Los datos que se obtienen en los ensayos de EIE comúnmente son representados de dos formas:

- a) Módulo de impedancia $|Z|$ y ángulo de fase θ .
- b) Componentes real de la impedancia Z_r y componente imaginaria de la impedancia total Z_i .

La teoría matemática que describe la técnica de EIE, permite describir la impedancia de un sistema en términos de una componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1). Cuando a un sistema con comportamiento lineal le aplicamos una señal sinusoidal se tiene [166,177]. Todos los parámetros anteriores, se relacionan entre sí, de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$E = \Delta E \sin \omega t \quad (1.7.12)$$

La respuesta es:

$$I = \Delta I \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (1.7.13)$$

Donde E es el potencial, I es la corriente, ΔE es la amplitud máxima del potencial, ΔI es la amplitud de la corriente, ω es la frecuencia angular de la CA, θ es el ángulo de fase, t es el tiempo. La relación entre I y E está definida por:

$$Z = (Z, \theta) \quad (1.7.14)$$

Donde el módulo de impedancia ($|Z|$) está dado por:

$$|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (1.7.15)$$

Siendo θ el ángulo de fase entre ΔE y ΔI [174,177].

Entonces:

$$Z_r = Z \cos \theta \quad (1.7.16)$$

$$Z_i = Z \text{sen} \theta \quad (1.7.17)$$

Finalmente, la importancia del sistema es:

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (1.7.18)$$

El módulo de impedancia está dado por:

$$|Z| = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (1.7.19)$$

El ángulo de fase para cada frecuencia está definido por:

$$\tan \theta(f) = \frac{Z_i(f)}{Z_r(f)} \quad (1.7.20)$$

Las ecuaciones 1.7.16, 1.7.17, 1.7.19, 1.7.20 indican las relaciones entre los datos reportados por los equipos de EIE, los cuales sirven de base a las dos principales formas de presentación de resultados de EIE,

2) *Gráficos de Nyquist*

También conocido como “diagrama de plano complejo”. En este diagrama se grafica la parte imaginaria de la impedancia (Z_i) contra la parte real (Z_r) a cada valor de frecuencia. Debido a que la mayoría de las respuestas en corrosión tienen valores negativos de Z_i es común que en corrosión, sean graficadas $-Z_i$ vs. Z_r [164].

La figura 1.7.7 muestra un típico diagrama de Nyquist obtenido a partir de un circuito equivalente simple de Randles. El análisis más sencillo de un diagrama de Nyquist, se basa en obtener experimentalmente un semicírculo, en el cual se puede determinar en la frecuencia angular máxima (ω_{\max}), la capacitancia del medio, es decir, la capacitancia de la doble capa (C_{dc}) si el metal está desnudo. A altas frecuencias el valor de la resistencia de la solución (R_s), y a bajas frecuencias, el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). La suma de R_s y R_{tc} es igual a la resistencia a la polarización (R_p). De esta manera es posible calcular la i_{corr} para un sistema dado, si se conoce su espectro de impedancia y usando la ecuación 39.

En situaciones reales es frecuente que no se obtenga un claro semicírculo, esto es debido a que otros fenómenos pueden ser detectados en el espectro de impedancia, un ejemplo es el fenómeno de difusión. Es claro que si R_s es grande con respecto a R_{tc} , es necesario considerar el efecto de la resistencia de la solución en los cálculos de i_{corr} .

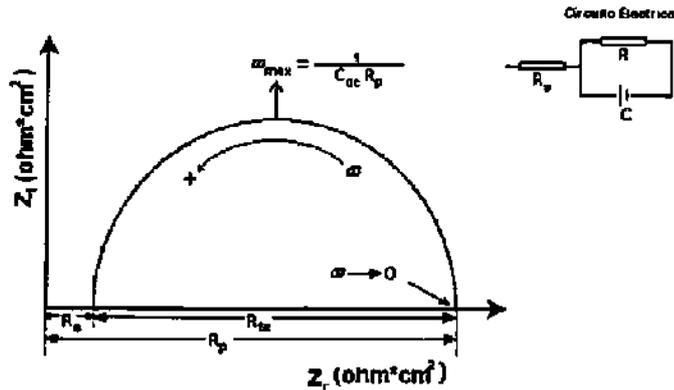


Figura 1.7.7 Diagrama de Nyquist de circuito equivalente simple de Randles, donde Z_i es la impedancia imaginaria, Z_r es la impedancia real, R_p es la resistencia a la polarización, R_s es la resistencia de la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, ω es la frecuencia angular, C_{dc} es la capacitancia de la doble capa.

3) Diagramas de Bode

Los diagramas de Bode son gráficos de parámetros de impedancia contra la frecuencia, se pueden realizar varias combinaciones, siempre y cuando sean graficados contra la frecuencia. Los diagramas de Bode más comúnmente usados en estudios de corrosión son el logaritmo del módulo de la impedancia ($\text{Log}|Z|$) y ángulo de fase θ contra el logaritmo de la frecuencia [177,178]. Estos diagramas condensan toda la información generada en un experimento de EIE. La figura 1.7.8 muestra los diagramas de bode $\text{Log}|Z|$ vs. $\text{Log } f$ y θ vs $\text{log. } f$, del circuito simple de Randles.

Los diagramas de Bode de $\text{Log}|Z|$ vs. $\text{Log}f$, son útiles para identificar claramente dos magnitudes, la resistencia de la solución y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). La resistencia a la transferencia de carga, se obtiene por diferencia ($R_{tc} = R_p - R_s$). Además, una vez que se tiene el valor de R_s a altas frecuencias, puede ser sustraída de R_p y así tener los valores de R_{tc} , libres de interferencias óhmicas.

La representación de θ vs. $\text{Log} f$, permite determinar la presencia de algunos procesos cinéticos que suceden durante la corrosión del metal. Es decir la presencia de un máximo de θ indica un semicírculo en la representación de Nyquist. De esta manera, la representación de Bode de θ vs f , permite detectar la presencia de semicírculos y por lo tanto de diferentes procesos, que no necesariamente son evidentes en un diagrama de Nyquist. Un ejemplo puede ser la presencia de capas de productos de corrosión.

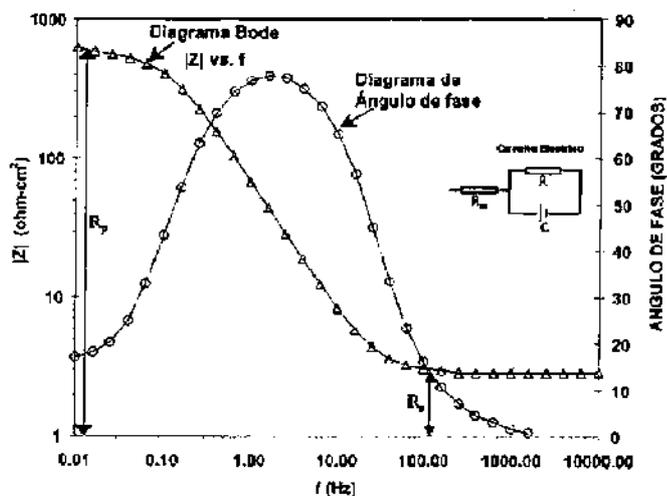


Figura 1.7.8. Diagramas de Bode de un circuito equivalente simple de Randles, ángulo de fase vs.

$\text{Log} f$ y $|Z|$ vs. $\text{Log} f$. Donde R_p es la resistencia a la polarización, R_s es la resistencia de la solución. R_{tc} puede ser calculada: $R_{tc} = R_p - R_s$.

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancias medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “*circuitos eléctricos equivalentes*” a partir de las magnitudes de este ensamblaje de circuitos análogos, se hacen predicciones y se obtienen estimaciones cuantitativas de las características de la corrosión.

4) *Circuito eléctrico equivalente*

Es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores, etc.) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión [174, 179,180].

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico por sí mismo, deben tener una explicación física. Esto es importante, ya que pueden existir varios circuitos equivalentes que describen con la misma exactitud los datos experimentales, aunque su explicación física no esté relacionada con el comportamiento de la celda de corrosión en estudio.

5) *Depresión del semicírculo de Nyquist*

En un sistema real el semicírculo de Nyquist para un simple proceso de corrosión, puede muchas veces exhibir una depresión debajo del eje real, este comportamiento tiene un extenso número de causas entre las cuales es posible mencionar un inapropiado diseño de celda, superficies muy rugosas, dispersión de la constante de tiempo, superficies muy porosas, etc. La siguiente ecuación que puede modelar la depresión que sucede en un diagrama de Nyquist es [177].

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1+(j\omega\tau)^a} \quad (1.7.21)$$

Dónde: τ es una constante de tiempo del sistema electroquímico. En un circuito equivalente donde R y C están en paralelo, $\tau = RC$.

6) *Impedancia de Warburg*

Algunas veces la velocidad de una reacción electroquímica puede ser influenciada por la difusión de uno o más reactantes o productos, del seno de la solución hacia la superficie del metal, o bien, la difusión de estos reactantes en la interfase meta-electrolito. Esta situación puede surgir cuando el reactante es suministrado en forma limitada sobre la superficie del metal que se está corroyendo, entonces un proceso de difusión o transferencia de masa, empieza a ser el proceso dominante de la reacción.

Por ejemplo en superficies cubiertas con productos de limitada solubilidad. Otro ejemplo es la corrosión de acero en agua, en la cual la transferencia de masa del oxígeno disuelto puede controlar la velocidad de corrosión. En estos casos el sistema en estudio tiene una característica conocida como impedancia de Warburg [181,182].

La reacción del electrodo en un proceso de corrosión dominado por difusión, se puede representar por una impedancia (Z), que consiste en una combinación de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y de las impedancias de transporte de masa de la especie oxidada y de la especie reducida ($Z_{mt.O}$ y $Z_{mt.R}$. Respectivamente) [176].

$$Z = R_{tc} + Z_{mt.O} + Z_{mt.R} \quad (1.7.22)$$

La impedancia debido al transporte de masa se representa por la impedancia de Warburg, Z_w , y se puede definir como:

$$Z_w = Z_{mt.O} + Z_{mt.R} \quad (1.7.23)$$

Por lo tanto la impedancia a un potencial dado es:

$$Z = R_{tc} + Z_w \quad (1.7.24)$$

Si la variación de la concentración de las formas oxidada y reducida en la superficie del electrodo, está controlada por difusión es posible demostrar que la impedancia de Warburg (Z_w) es forma compleja es [182]:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega} - j \frac{\sigma}{\omega} \quad (1.7.25)$$

En el potencial de equilibrio (E_{corr}), el coeficiente de Warburg está dado por [174,175]:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_o \sqrt{D_o}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right] \quad (1.7.26)$$

Siendo D_o y D_R los coeficientes de difusión de la forma oxidada y reducida respectivamente, C_o y C_R es la concentración de las especies difusivas oxidadas y reducidas respectivamente.

En un Diagrama de Nyquist, la impedancia de Warburg se representa en una recta con una pendiente unitaria, que aparece en el rango de las bajas frecuencias, pues a frecuencias altas el término $1/(\omega)^{1/2}$ se hace despreciable.

La figura 1.7.9 presenta un espectro de impedancia típico de control por difusión. En esta figura se puede observar una combinación de un semicírculo y una recta de 45° correspondientes a procesos de transferencia de carga y de difusión respectivamente. En este caso la R_{tc} puede ser calculada, extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo, hasta la intersección con el eje de impedancia real.

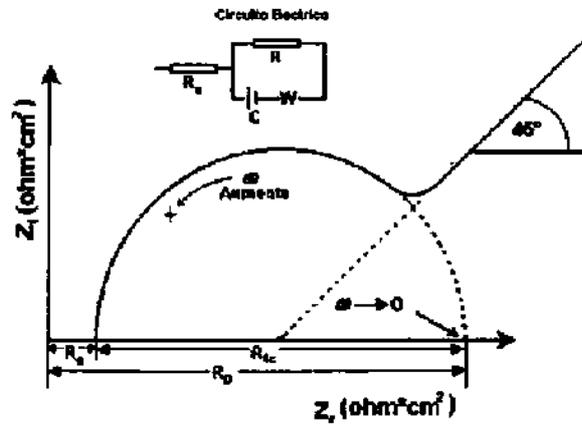


Figura 1.7.9 Diagrama de Nyquist para un circuito simple de Randles, con la R_{tc} en la serie con la impedancia de Warburg.

CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestran y describen los diferentes procesos experimentales que fueron desarrollados durante este proyecto de investigación, para llevar a cabo la evaluación a las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me = Fe, Cu, y Mg) empleando técnicas electroquímicas, en soluciones acuosas de agua de mar sintética ajustada el pH con NaOH y Ca(OH)₂. Se realizaron ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámicas, espectroscopía de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización lineal a cada uno de las aleaciones, con la finalidad de saber la susceptibilidad en los diferentes medios de prueba. La composición química, morfológica y análisis del proceso de corrosión en las aleaciones intermetálicas se realizaron antes y después de cada ensayo electroquímico. Las técnicas empleadas fueron DRX, MEB, CP, EIE y RPL.

2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

El procedimiento y los métodos experimentales utilizados; tanto para la preparación de los materiales (Al, Fe, Cu y Mg) y diferentes medios alcalinos de agua de mar sintética (electrolito), así como la obtención de las diferentes aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg). Todas estas actividades fueron realizadas en los laboratorios del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM), de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), en la ciudad de Morelia Michoacán, México.

Para realizar esta investigación se desarrolló la metodología experimental expresada en el siguiente diagrama de bloques:

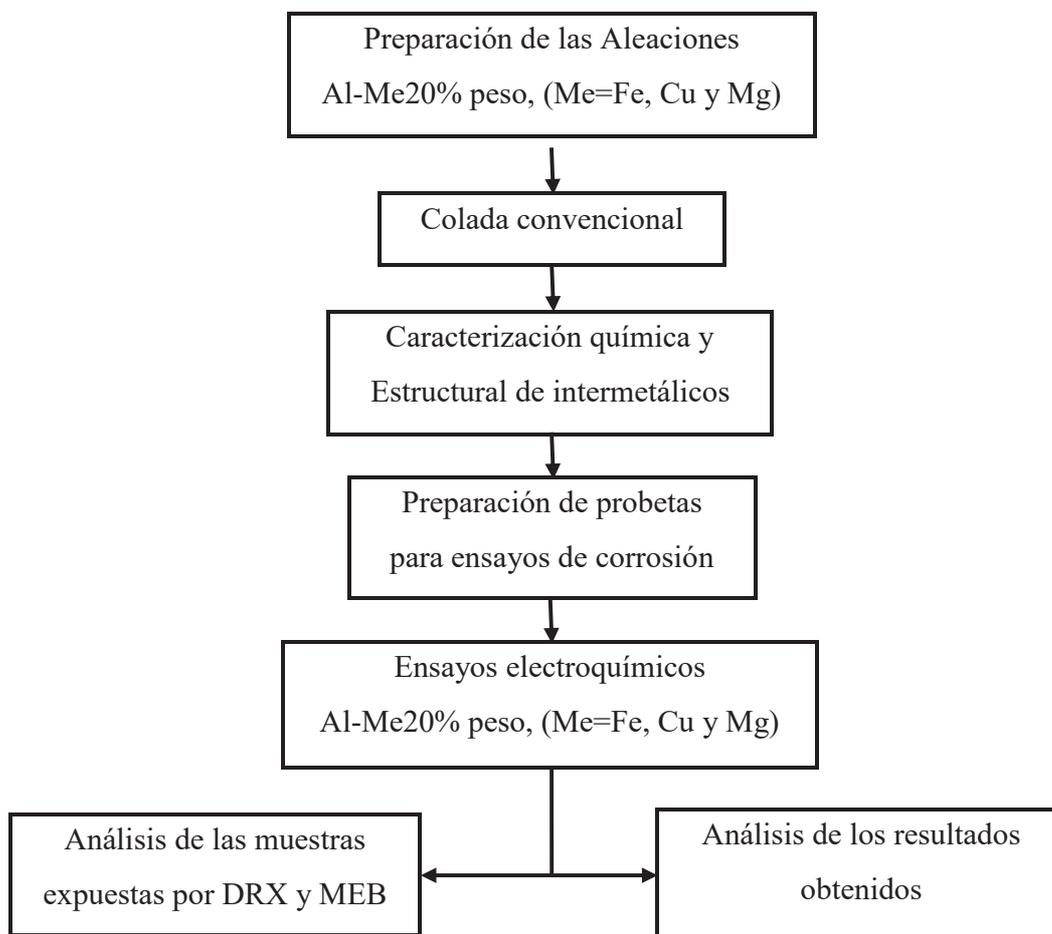


Figura 2.1.1 Metodología experimental desarrollada en la investigación.

2.2. MATERIALES Y COLADA CONVENCIONAL

Las fases intermetálicas de las aleaciones Al-Me20% peso, (Me = Fe, Cu y Mg), se obtuvieron con el apoyo de los diagramas binarios de cada sistema, en donde dichas fases se encuentran en la región estrecha rica de Al en porcentaje peso a temperatura ambiente. Los materiales empleados,

como materia prima en esta investigación fueron: Al, Fe, Cu y Mg en forma de lingotes, perdigones y placa con un 99.99% de alta pureza, fueron segmentados en piezas sólidas elementales y pesadas para obtener las relaciones estequiométricas deseadas y mostradas en la Tabla 2.2.1

Tabla 2.2.1 Composición química empleada para una carga de 2 kg.

Aleaciones intermetálicas	Composición (% peso) Kg			
	Al	Fe	Cu	Mg
Al ₈₀ Fe ₂₀		400		
Al ₈₀ Cu ₂₀	1,600		400	
Al ₈₀ Mg ₂₀				400

La fundición de los materiales mostrada en la figura 2.2.2 (a), se realizó bajo técnicas convencionales de colada por gravedad, en un horno de inducción electromagnética (Power-Trak 35-95) marca Inductotherm con capacidad de 25 Kg, agregando en primer lugar el material de mayor punto de fusión y después los otros elementos, posteriormente el material de colada fue vertido en crisoles de carburo de silicio (SiC) con capacidad de 2 Kg y finalmente vertidos en moldes de acero de forma cilíndrica mostrada en la figura 2.2.2 (b) Las aleaciones fueron solidificadas durante el enfriamiento hasta que se alcanzó la temperatura ambiente, obteniendo de esta manera pequeños lingotes cilíndricos observados en la figura 2.2.2. (c). Las barras cilíndricas fueron rectificadas y seccionadas empleando una fresadora y segueta de 14 dientes/pulgada, obteniéndose pequeños paralelepípedos rectangulares con un área superficial 1.3x1.3 cm².

A) Preparación del agua de mar sintética

Para separar la influencia del factor biológico en el proceso de corrosión en las muestras de aleaciones intermetálicas, se decidió preparar agua de mar sintética como electrolito, cuya

composición química, y características importantes se encuentra en la tabla 2.2.2. La preparación se basó en la norma internacional ASTM-D1141-98 [183].

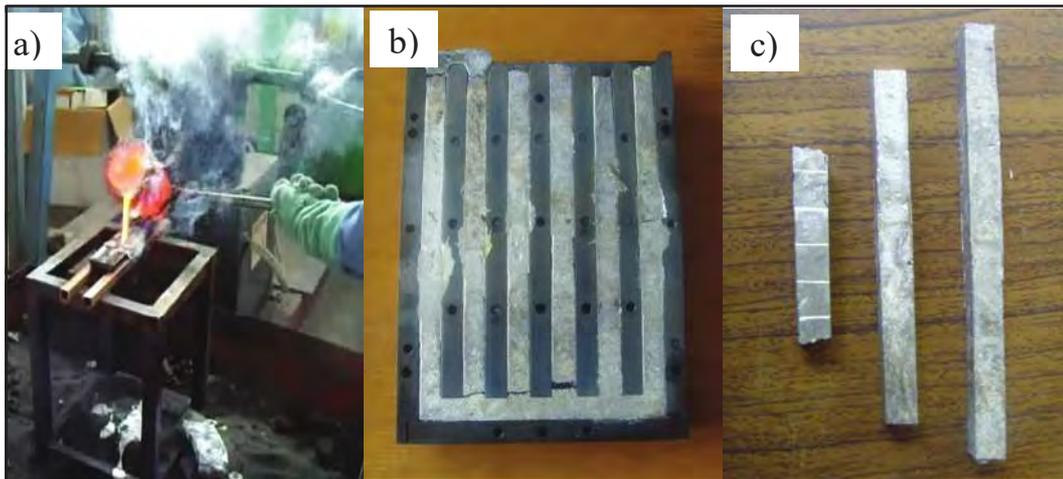


Figura 2.2.2 Colada de las aleaciones Al-Me20% peso, (Me = Fe, Cu y Mg); a) Proceso de colada, b) Molde metálico antes de desmoldar c).- Barras cilíndricas

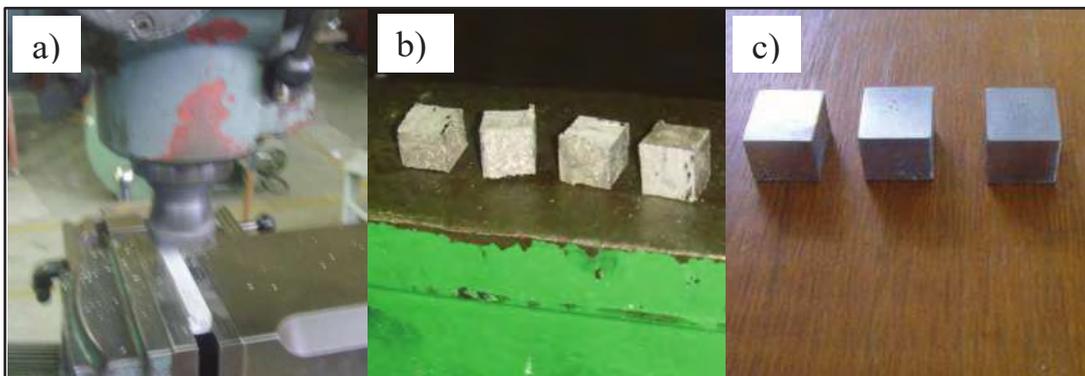


Figura 2.2.3 Rectificado y preparación de muestras de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me = Fe, Cu y Mg): a).- Barras de aleación en molde de acero. b).- Maquinado de barras en fresadora. c).- Muestra cortada predeterminada.

El agua de mar sintética se ajustó a diferentes valores de pH con la finalidad de evaluar su comportamiento a la corrosión a temperatura ambiente. Para llevar a cabo la medición de éste parámetro se utilizó un pH marca conductronic modelo 10 legible sobre un intervalo de 0 -14 pH calibrado con una solución buffer de 4 y 7 como punto inferior y superior respectivamente. El agua de mar sintética fue preparada en el laboratorio de química del IIMM utilizando agua destilada y sales de acuerdo a la norma antes mencionada (ver figura 2.2.4).

Tabla 2.2.2 Composición química del agua de mar sintética [184,185]

Composición	Concentración g/L
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003
Ba(NO ₃) ₂	0.0000994
Mn(NO ₂) ₂	0.0000340
Cu(NO ₃) ₂	0.0000308
Zn(NO ₃) ₂	0.0000096
Pb(NO ₃) ₂	0.0000066
AgNO ₃	0.00000049

B) Fabricación de celda electroquímica.

La celda electroquímica para los ensayos de corrosión fue fabricada de material acrílico transparente en forma de placa con un espesor de aproximadamente 1 cm². Se dimensionaron y cortaron 5 piezas de acuerdo al diseño propuesto. Las piezas fueron perforadas y roscadas para su ensamble. A dos se les realizaron ranuras en las cuales se usaron empaques con un diámetro de

5.5 cm, la función de estos empaques es la de retener el líquido en la celda electroquímica ensamblada.

El corte de la placa de acrílico y acabado se realizó en un torno comercial (ver figura 2.2.5). El contacto eléctrico del electrodo de trabajo con el cable del potenciostato/galvanostato se realizó a través de un tornillo que fue fijado a las paredes de la celda electroquímica.

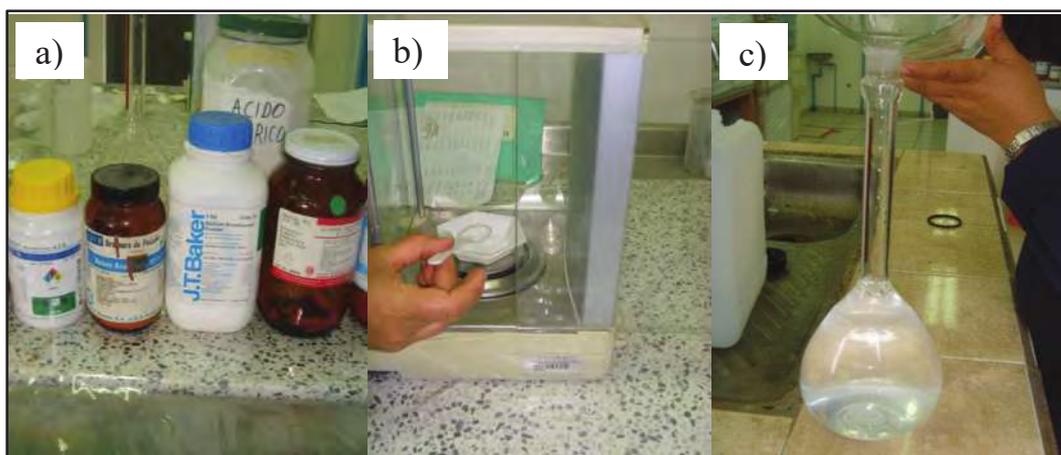


Figura 2.2.4 Preparación del agua de mar artificial: a).- Reactivos empleados. b).- Pesadas de elementos químicos. c).- Aforo de la disolución de los elementos d).- Almacenaje del agua de mar sintética.

C) Preparación de muestras para ensayos de corrosión

Las muestras de las aleaciones Al-Me20% peso, (Me = Fe, Cu y Mg) para los ensayos de corrosión fueron preparadas de acuerdo a la norma ASTM G31-72 (1.3X1.3X1 cm) [186]. La superficie fue lijada gradualmente con SiC (No 180-600), dándole lavado y limpieza continua con agua destilada para evitar el calentamiento y eliminar la acumulación de impurezas, en base a la norma ASTM GI 90 [187]. Finalmente 24 horas antes de realizar los ensayos de corrosión, la superficie de las muestras fue desbastada con SiC (No 1500), desengrasada con acetona y secada con aire caliente.

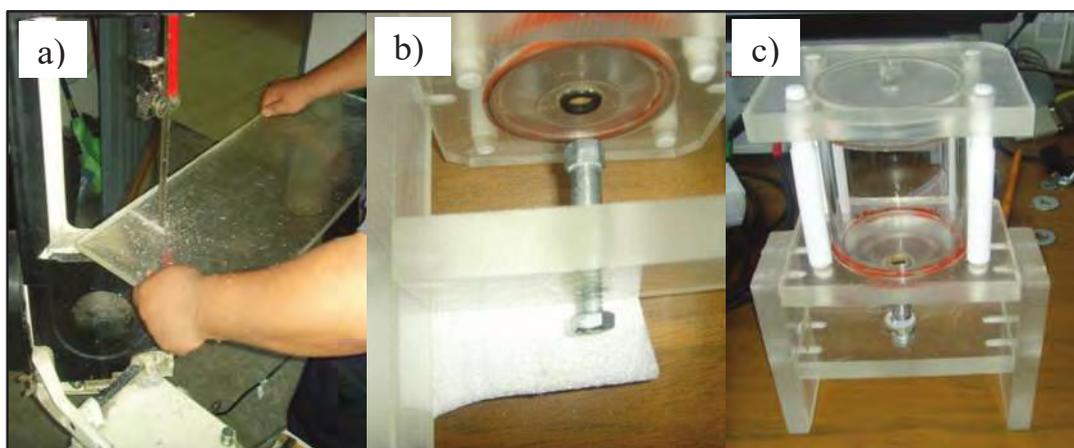


Figura 2.2.5 Fabricación de celda electroquímica: a).- Corte de placas de acrílico. b).- Piezas ensambladas. c) Tornillo sujetador y orificio en donde se expuso superficie de la muestra.

2.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas consistieron en mediciones de polarización potenciodinámicas (CP), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y resistencia a la polarización lineal (RPL). Los ensayos se realizaron de acuerdo con las normas ASTM G5-94, G59-91 y G106-98 [188-190], respectivamente. La celda electroquímica consistió de tres electrodos; un electrodo de calomel saturado (ECS), utilizado como de referencia, una barra de grafito como electrodo auxiliar y las muestras de las aleaciones Al-Me20% peso, (Me = Fe, Cu y Mg) como electrodo de trabajo (ver figura 2.31). Todos los ensayos electroquímicos se realizaron en un potenciostato/galvanostato Modelo Gillac AC (ACM instruments) controlado por un programa secuenciador mod. 1614 instalado en una laptop.

Los ensayos de polarización potenciodinámicos se realizaron en una región de potenciales de -1000 a 2000 mV con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}), con una velocidad de barrido de 1 mV/s, antes de iniciar los ensayos electroquímicos, se dejó estabilizar el valor de E_{corr} durante 10 min. Los valores de la densidad de corriente de corrosión se calculan utilizando el método de extrapolación de Tafel, tomando una zona de extrapolación de ± 150 mV con respecto a PCA.

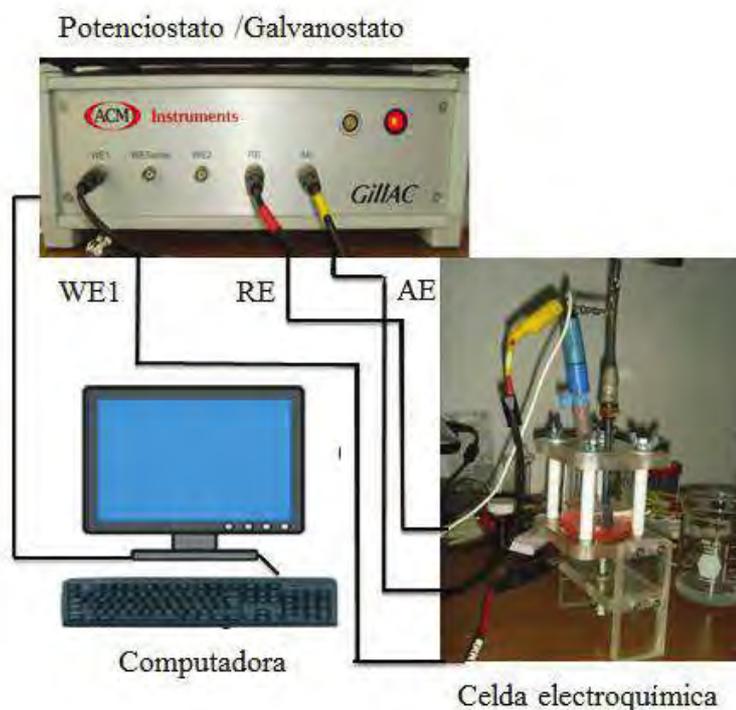


Figura 2.3.1 Diagrama esquemático de la configuración experimental electroquímica

Las pruebas de resistencia a la polarización lineal (LPR) se realizaron en un rango de potencial de ± 15 mV con respecto a E_{corr} , a una velocidad de barrido de 1mV/s, realizando lecturas cada 15 minutos, durante 24 horas. Las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), se desarrolló aplicando una señal de excitación de ± 15 mV, en el rango de frecuencias de 10.000 Hz a 0.01 Hz, con perturbación de una señal de amplitud de 30 mV a potencial de circuito abierto PCA. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los experimentos.

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La microestructura de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso (Me = Fe, Cu y Mg) fueron estudiados en un Microscopio óptico, marca Nikon Epiphot 300, modelo Leitz, la superficie fue

inicialmente pulida mecánicamente con SiC No. 220-600, 1500 y finalmente, con pasta de diamante de 1μ , en una pulidora de marca BUEHLER. Para evidenciar la microestructura, la superficie de las aleaciones fue atacada electroquímicamente con una solución acuosa de HBF_4 al 2%. Las muestras se sumergieron durante 15 y 5 segundos aplicando un potencial de 10 V en CD, posteriormente fue lavado con agua destilada, se enjuagó con alcohol y secó con flujo de aire caliente.

Las fases presentes y composición química de las aleaciones antes y después de los ensayos de corrosión fueron caracterizados en un difractómetro de rayos X (BRUKER modelo D8 ADVANCE), con una radiación de $\text{Cu-K}\alpha$, cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ y una aceleración de voltaje de 30 Kv con una emisión de corriente de 20 mA y una aceleración de voltaje de 30 Kv con una emisión de corriente de 20 mA, se propuso un tiempo de 3 s por paso, en un rango de $2\theta = 15-100^\circ$. La morfología de los productos de corrosión en la superficie de las aleaciones se investigó mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-7600F), con microanalizador adaptado marca BRUKER modelo XFlash 6130.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los diferentes resultados obtenidos durante el desarrollo experimental de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu, y Mg), en diferentes medios alcalinos de agua de mar, ajustado a pH con aditivos NaOH y Ca(OH)₂. Cada proceso experimental fue analizado y discutido en base a técnicas de caracterización de (DRX y MEB) y ensayos electroquímicos practicados.

3.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

En las micrografías de las figuras 3.1.1a-c, se aprecia el aspecto microestructural de las aleaciones intermetálicas de colada Al-Me20% peso (Me = Fe, Cu y Mg), las cuales evidenciaron las estructuras típicas de una pieza de fundición.

En la figura 3.1.1a y b se observan granos de Al alargados y equiaxiales rodeados de intermetálicos Al₁₃Fe₄ y Al₂Cu respectivamente y en la figura 3.1.1c se aprecia granos de Al rodeado de una red interdendrítica de Al₂Mg, en todos los casos la diferencia en morfología y los tonos de los colores indicaron la formación de las fases presentes. En las figuras 3.1.1d-f, se muestra la distribución de los elementos Al, Fe y Mg realizado por mapeo químico, lo cual indica los elementos presentes en las regiones. La figura 3.1.2a-c presenta la caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las aleaciones intermetálicas de colada, que revelaron la presencia de dos fases, la primera fue una solución sólida cúbica base aluminio Al(Fe), Al(Cu) y Al(Mg) y las fases intermetálicas Al₁₃Fe₄, Al₂Cu y Al₂Mg, los cuales se originaron por la

segregación de la aleación Al y; Fe, Cu y Mg, con un 60 y 40 % respectivamente calculada por la regla de la palanca.

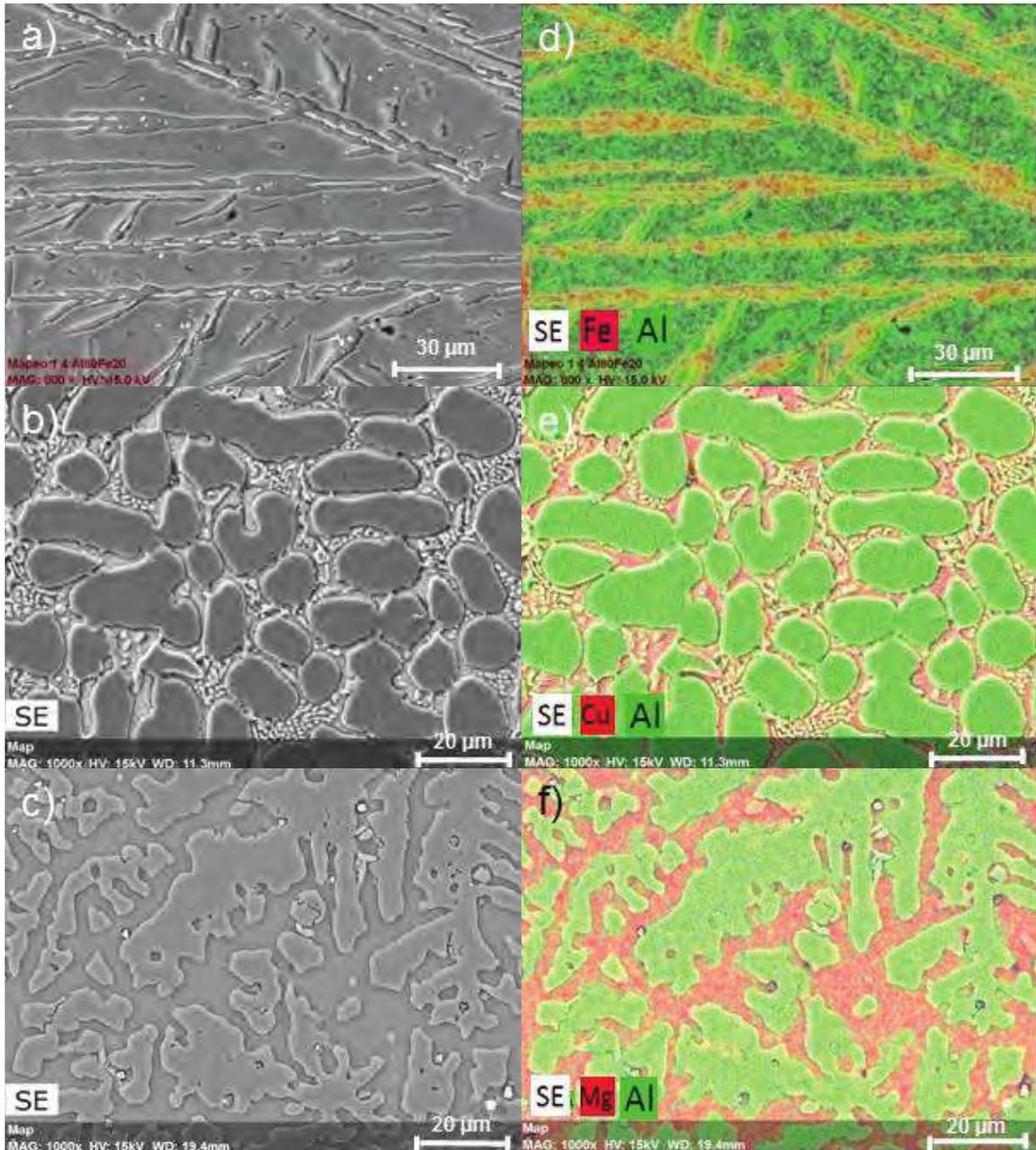


Figura 3.1.1. Caracterización microestructural y mapeos de elementos químicos de la aleación intermetálica de colada Al-Me20% peso; a y d) Me=Fe, b y e) Me=Cu, c y f) Me=Mg.

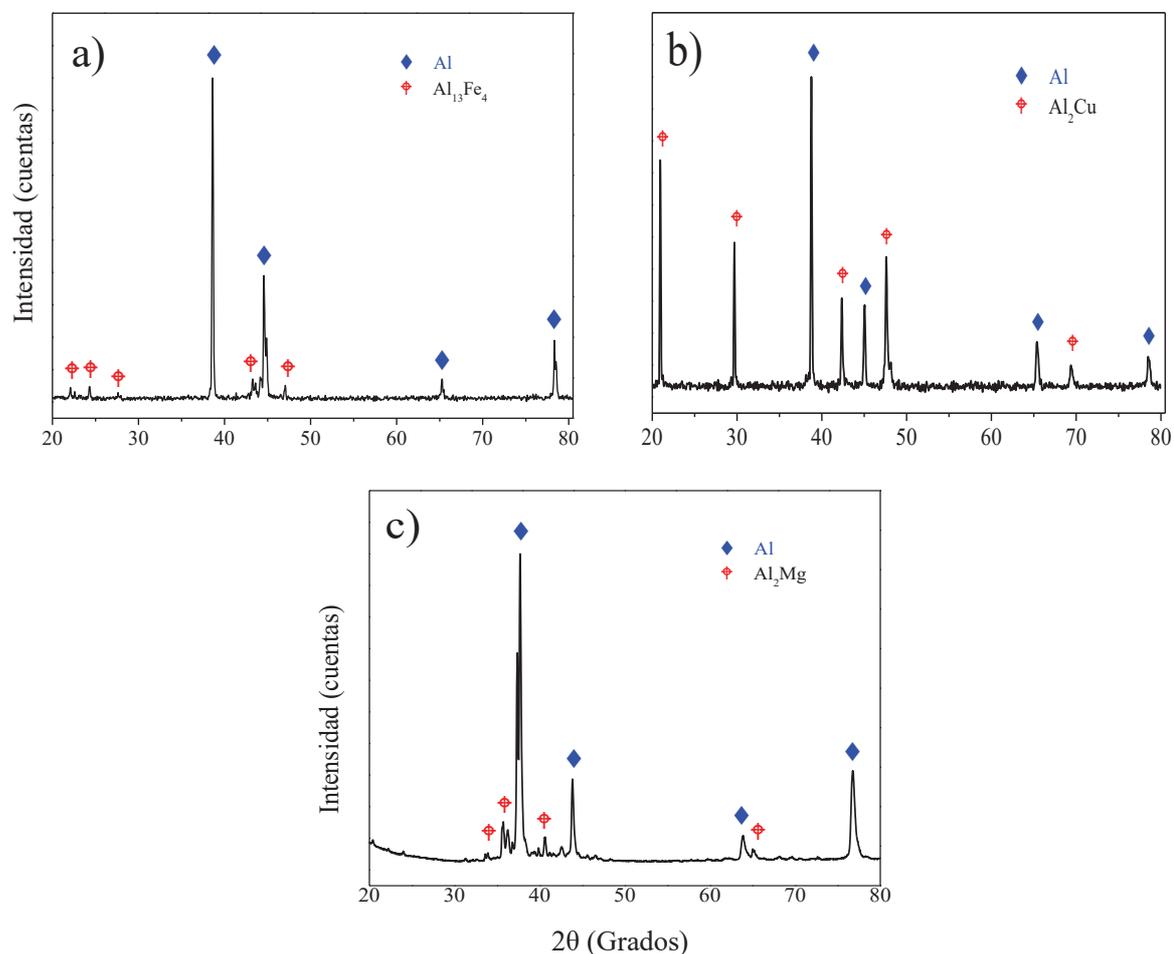


Figura 3.1.2. Caracterización microestructural por DRX de la aleación intermetálica de colada Al-Me20% peso; a) Me=Fe, b) Me=Cu y c) Me=Mg, en agua de mar sintética.

Estos resultados están claramente de acuerdo con la porción de los diagramas de equilibrio de fase respectivos Al-Fe, Al-Cu y Al-Mg. Es importante mencionar que el aumento en la velocidad de corrosión en estas aleaciones los puede convertir en buenos generadores de hidrógeno mediante su reacción con el electrolito, siendo este agua de mar, la cual es ajustada en este trabajo a diferentes valores de pH mediante los promotores NaOH y Ca(OH)₂.

3.2. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.

3.2.1 Curvas de polarización potenciodinámicas. (CP)

A) Aleación intermetálica Al-Fe20% peso.

En las figuras 3.1.3a y b, se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones intermetálicas Al-Fe20% peso, medidas en soluciones de agua de mar sintética a diferentes valores de pH, ajustadas mediante la adición de NaOH y Ca(OH)₂.

En los incisos a y b, las ramas anódicas y catódicas fueron modificadas, al desplazarse a valores mayores de i_{corr} . en pequeños rangos de potenciales en zonas activas al incrementar el pH, dicho comportamiento es más acentuado a pH 14, observándose una mayor i_{corr} de $873.2 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ y una menor R_p de $76 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$, al ajustar el medio con NaOH. Las ramas anódicas mostraron incremento en la disolución anódica en rangos de sobrepotenciales de -80 mV aproximadamente, a pH 8, 10 y 12, indicando un comportamiento semi-pasivo a potenciales mayores, pero mayor disolución activa a pH 14 al adicionar al medio NaOH y Ca(OH)₂.

Con el aumento de estos valores, la i_{corr} incrementó significativamente de 1 a 2 órdenes de magnitud, indicando que la disolución del aluminio ocurre por activación, formándose productos de corrosión que contribuyeron a la formación de una barrera semi-resistiva, que promovió el mecanismo de difusión de especies, esto fue observado a pH 10 y 12. Sin embargo, a pH 14 el modo de activación fue principalmente por el mecanismo de difusión en un rango de potenciales cercanos al PCA. No se ha observado un comportamiento similar en materiales susceptibles a la corrosión por picadura [191]. También fue observado que a valores de 10 y 12 (figura 3.1.3a), se formó una región pasiva entre -928 y -728 mV con una i_{pass} promedio de 0.27965 mA/cm^2 . La región pasiva más corta fue a pH 14, encontrándose entre los valores de -964 a -828 mV ($i_{pass}=37.257 \text{ mA/cm}^2$).

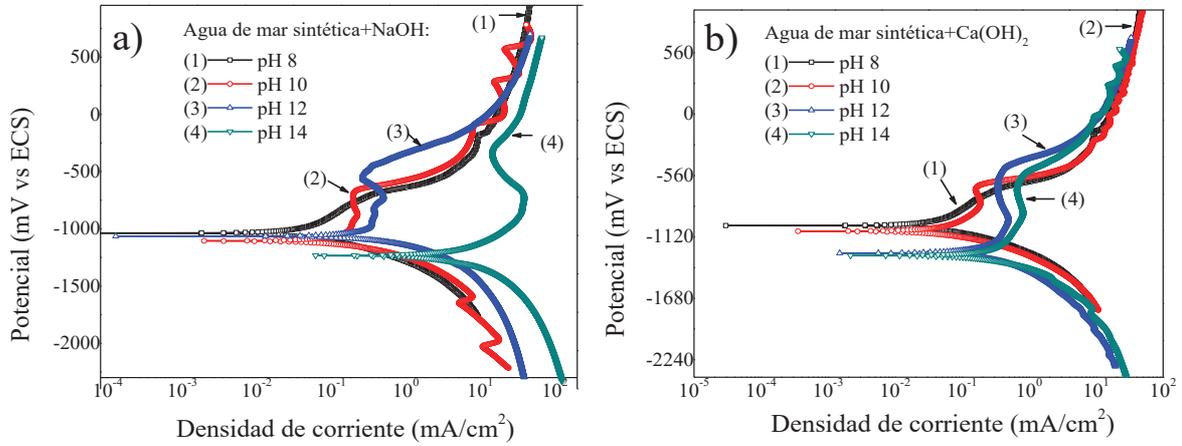


Figura 3.1.3 Curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación intermetálica Al-Fe20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH con adición de: a) NaOH y b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

En la figura 3.1.3b, se observó a pH 10, la formación de una región activa entre 1045 a -891 mV con una i_{corr} promedio de 11.87×10^{-3} mA/cm² y con una región pasiva entre -799 y -666 mV ($i_{pass} = 0.17379$ mA/cm²), además se observó a pH 12 y 14 se aprecia la formación de una región activa en un rango de potenciales de -1240 a -1089 mV, con una i_{corr} promedio de 37.21×10^{-3} y 89.63×10^{-3} respectivamente. Del mismo modo, fue observada una región pasiva en un rango de -671 a -564 mV ($i_{pass} = 0.347774$ mA/cm²), indicando mayor actividad corrosiva en la aleación Al-Fe20% peso al adicionar NaOH al medio corrosivo. Las inestabilidades mostradas en las ramas catódicas para ambos medios, y diferentes pH se relacionaron con las transformaciones en las mezclas de sales [191,192]. Dicho comportamiento es atribuido a la liberación de productos de corrosión en la superficie de la aleación intermetálica [191,192].

Al igual que en el presente estudio, muchas investigaciones en aleaciones de aluminio han reportado cambios en las pendientes de Tafel, de las curvas de polarización anódicas y catódicas, en soluciones acuosas [193,194]. Estos cambios fueron atribuidos a la ruptura de la película de óxido que se formó sobre la superficie catódica de la aleación [193,194].

B) Aleación intermetálica Al-Cu20% peso.

En las figuras 3.1.4a y b, se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación intermetálica Al-Cu20% peso, registradas en soluciones de agua de mar sintética a diferentes valores de pH, ajustadas mediante la adición de NaOH y Ca(OH)₂; En las ramas catódicas de las curvas de polarización (figura 3.1.4a), se muestra un comportamiento similar a los pH=8, 10 y 12, excepto a pH=14, lo cual su rama se relaciona con regiones en las que ocurre transformaciones en la mezcla de las sales en medio acuoso, que en principio, son las mismas en todos los experimentos. Así mismo, puede observarse que la temperatura no parece tener un efecto significativo sobre las transformaciones ocurridas durante el proceso de reducción catódica. El comportamiento típico presentado por los segmentos catódicos, ha sido observado previamente en investigaciones similares [195,196].

En las ramas anódicas se observa, a excepción de la curva a pH=14, un cambio muy similar en las densidades de corriente, desde el estado activo hasta el pasivo, la cual comprende de -995 a -747 mV. En el caso de la curva a pH=14 no se presenta pasivación, indicando con ello contacto continuo del electrolito con la superficie de la aleación y garantizando mayor corrosión como una función del tiempo y potencial aplicado. Posteriormente, se presenta nuevamente actividad en zonas transpasivas de la aleación en las diferentes soluciones acuosas. Se observan inestabilidades en las curvas a pH=8 y 10, siendo más marcadas a pH=10. Dichos cambios podrían estar relacionados con el desprendimiento repentino de los productos de corrosión, desde las superficies del metal.

En la figura 3.1.4. b, correspondiente a valores de pH = 8 y 10, se aprecia un potencial de corrosión alrededor de 1111 mV con respecto a ECS. La densidad de corriente promedio fue de 4.67×10^{-3} mA/cm². Las curvas mostraron comportamientos pasivos similares entre -955 a -709 mV, con potencial de ruptura de 611 mV aproximadamente. Las curvas de polarización a pH 12 y 14 exhiben un potencial de corrosión alrededor de 1297 mV y una densidad de corriente

alrededor de $26.15 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ para ambas muestras. Además, la tendencia de la densidad de corriente es muy similar para ambos medios alcalinos.

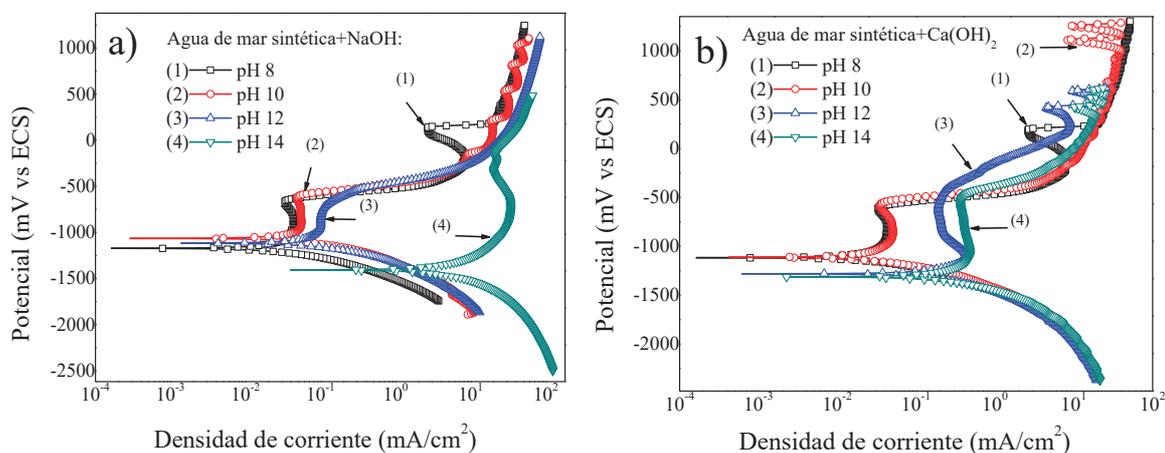


Figura 3.1.4 Curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación intermetálica Al-Cu20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH con adición de: a) NaOH y b) Ca(OH)₂

La aleación de Al-Cu20% peso mostró un comportamiento pasivo en las polarizaciones potenciodinámicas, una marcada región pasiva con una densidad de corriente similar en valores de potenciales cercanos a los de picado a pH=8, 10 y 14. El potencial de corrosión de las muestras Al-Cu 20% peso a pH =12 y 14 son más negativos que a pH= 8 y 10, por otro lado, a pH 12 y 14 exhibieron mayor densidad de corriente que a pH menores.

C) Aleación intermetálica Al-Mg20% peso.

En las figuras 3.1.5a y b, se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación intermetálicas Al-Mg20% peso, medidas en soluciones de agua de mar sintética a diferentes valores de pH, ajustadas mediante la adición de NaOH y Ca(OH)₂. En las figuras 3.1.5a y b, mostrando en todas las curvas de polarización, se observó un comportamiento activo-pasivo. Al ajustar el agua de mar con NaOH, los potenciales de corrosión (E_{corr}) y de electrodo (E_L) de las curvas de polarización (figura 3.1.5a) se desplazan de -1097 a -1333 mV con una i_{corr} promedio de 0.041895, la cual nos indica un aceleración en la evolución del H₂. Las ramas anódicas

mostraron pequeños rangos de pasividad entre -910 a -748 mV a pH 8 y de -1021 a -885 mV a pH 10 y 12, indicando con ello contacto continuo del electrolito con la superficie de la aleación, además, de la presencia de una capa permeable que acentúa el proceso de corrosión como función del tiempo y el potencial aplicado. A pH 14 se notó mayor pasividad en un rango de potencial entre -1144 a -910 mV.

Se observaron cambios abruptos de los potenciales en las ramas anódicas, dando origen a potenciales de ruptura (E_r) en un rango de -789 a -913 mV_{ECS} a pH 8, 10 y 12, mientras que a pH 14, se observaron pequeños incrementos de potenciales, al igual que una mayor corrosión localizada relacionada con el desprendimiento repentino de los productos de corrosión, desde la superficie del metal.

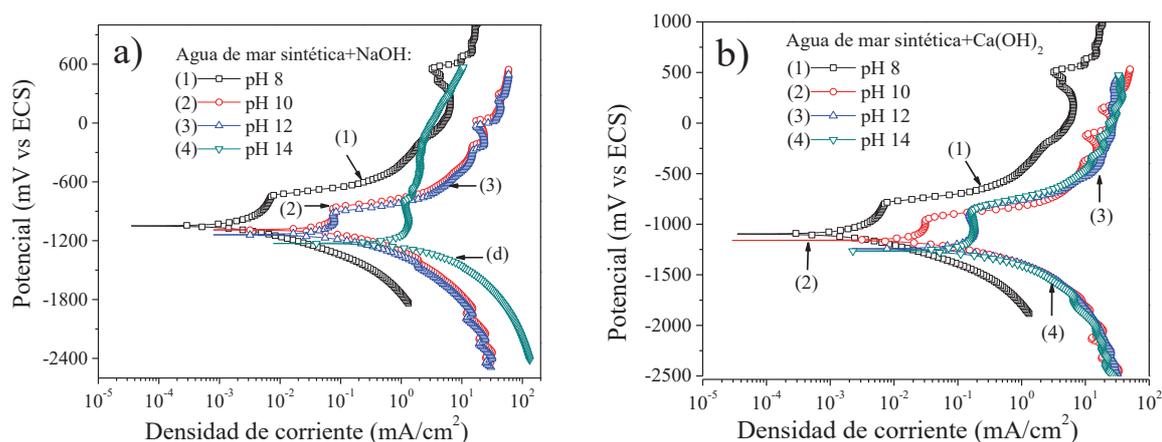


Figura 3.1.5 Curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación intermetálica Al-Mg 20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH con adición de: a) NaOH y b) Ca(OH)₂.

Por otro lado, se observó un efecto similar al adicionar Ca(OH)₂ al agua de mar (figura 3.1.5b), los E_{corr} y E_L se desplazan en la dirección activa a valores menos significativos, que oscilaron en un rango de -1097 a -1263 mV y con una i_{corr} promedio de 0.0172725, lo cual nos indica menor evolución de H₂. La pasividad de la aleación mostrada en la curva de polarización a pH 10 fue en un rango de -1031 a -966 mV, mientras que a pH 12 y 14, entre -1010 a -983 mV. De la misma

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

manera los cambios abruptos en los potenciales, originaron independientemente del pH, valores de E_r en un rango de -789 a -952 mV_{ECS}, manifestando el mismo fenómeno que en el caso anterior, solamente que menos acentuado.

En las tablas 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3 se reportan los parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c y R_p), obtenidos en las diferentes curvas de polarización potenciodinámicas mostradas en las figuras 3.1.3, 3.1.4 y 3.1.5, en donde la i_{corr} fue calculada de la intersección de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas (β_a y β_c), en un rango de ± 150 mV, con respecto al PCA. El aumento de la velocidad de corrosión (en términos de i_{corr}) se relacionó con el proceso de disolución anódica. El comportamiento típico presentado por los segmentos catódicos en todas las curvas de polarización, ha sido observado previamente en investigaciones similares [191], lo cual se relaciona con las transformaciones en la mezcla de sales disueltas en el agua de mar sintética. La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) fue calculada extrapolando la parte lineal de las curvas anódicas y catódicas a la E_{corr} de cada muestra.

Tabla 3.1.1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación Al-Fe20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con NaOH y Ca(OH)₂.

Electrolito	pH	E_{corr} mV	i_{corr} mA/cm ²	β_a mV/decada	β_c mV/decada	R_p mΩ/cm ²
Agua de mar sintética	8	-1114	8.0x10 ⁻³	549	465	167163
	10	-1075	33x10 ⁻³	208	139	5569
Agua de mar sintética+NaOH	12	-1053	72.7x10 ⁻³	89	61	1177
	14	-1327	873.2x10 ⁻³	8	8	76
Agua de mar sintética+Ca(OH) ₂	10	-1045	11.8x10 ⁻³	407	350	92231
	12	-1237	37.2x10 ⁻³	147	124	9202
	14	-1241	89.6x10 ⁻³	112	100	4699

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1.2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación Al-Cu20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con NaOH y Ca(OH)₂.

Electrolito	pH	E_{corr} mV	i_{corr} mA/cm ²	β_a mV/decada	β_c mV/decada	R_p mΩ/cm ²
Agua de mar sintética	8	-1114	3.75x10 ⁻³	1348	980	415897.82
Agua de mar sintética+NaOH	10	-1064	9.32x10 ⁻³	531	460	161014.80
	12	-1043	10.43x10 ⁻³	451	346	6243.92
	14	-1430	984.40x10 ⁻³	7	7.85	18.79
Agua de mar sintética+Ca(OH) ₂	10	-1109	5.60x10 ⁻³	1080	825	272295.27
	12	-1281	26.13x10 ⁻³	155	173	23739.73
	14	-1314	26.17x10 ⁻³	130	116	19838.63

Tabla 3.1.3. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas de la aleación Al-Mg20% peso, en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con NaOH y Ca(OH)₂.

Electrolito	pH	E_{corr} mV	i_{corr} mA/cm ²	β_a mV/decada	β_c mV/decada	R_p mΩ/cm ²
Agua de mar sintética	8	-1097	23.0x10 ⁻³	9	7	77792
Agua de mar sintética+NaOH	10	-1130	7.7x10 ⁻³	427	398	336794
	12	-1128	9.0x10 ⁻³	419	366	142162
	14	-1333	127.7x10 ⁻³	35	24	274
Agua de mar sintética+Ca(OH) ₂	10	-1157	4.3x10 ⁻³	1050	897	617229
	12	-1241	20.6x10 ⁻³	178	148	18573
	14	-1263	21.0x10 ⁻³	2	41	729

3.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica. (EIE)

En las figuras 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3(a – f), se muestran los resultados de EIE de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg) expuestas en soluciones de agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con NaOH y Ca(OH)₂.

A) Aleación intermetálica Al-Fe20% peso.

Los diagramas de Nyquist correspondiente a pH 8 (agua de mar sintética), son mostrados en las figuras 3.2.1a y d; en donde se observan semicírculos capacitivos deprimidos, debido a la rugosidad superficial que aumentó, seguida de una disolución anódica. A bajas frecuencias, fue observado un comportamiento difusivo debido a la formación de productos de corrosión que se depositaron sobre la superficie de la aleación, lo cual coincide con resultados potenciodinámicos (figuras 3.1.3a y b). En el diagrama de la figura 3.2.1a, el diámetro del semicírculo disminuyó al incrementar el pH a 10, 12 y 14, indicando una mayor actividad anódica a pH 14 y una alta velocidad de corrosión, confirmaron el efecto de la concentración de NaOH, en agua de mar sobre el proceso de corrosión.

Los semicírculos en altas frecuencias son usualmente asociados con la capacitancia de la doble capa, que representa un mecanismo de resistencia de transferencia de carga [197]. Para las muestras a pH 10 y 12, se presentaron un mecanismo de difusión, el cual se caracteriza por formar líneas rectas que tendieron a un ángulo de 45° con respecto al eje real (eje X) (Fig 3.2.1a).

En la figura 3.2.1d a pH 10, se observa un semicírculo capacitivo a valores de altas y medianas frecuencias, con tendencia a formar un segundo semicírculo a valores de frecuencias intermedias.

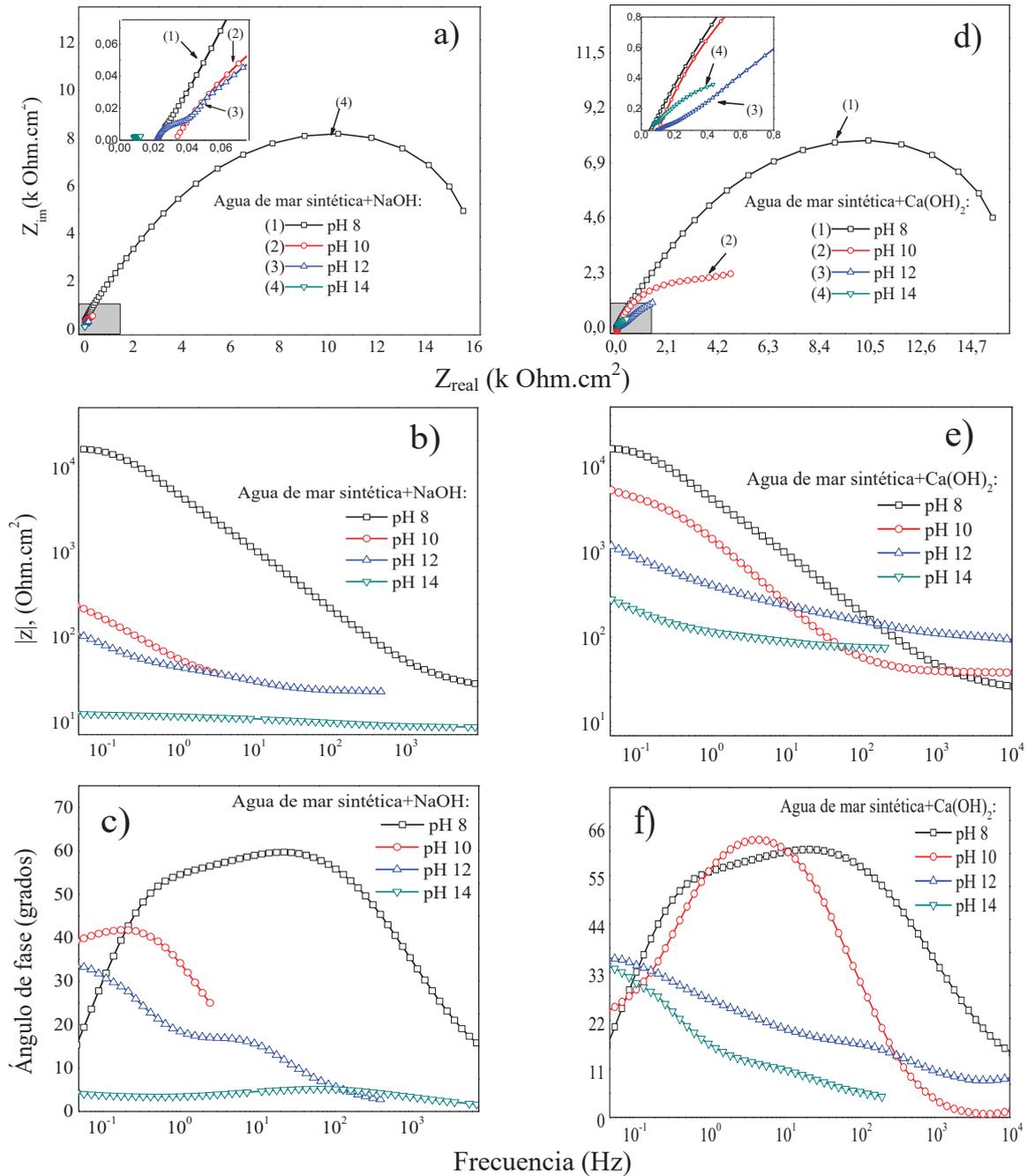


Figura 3.2.1. Resultados de EIE de la aleación intermetálica Al-Fe20% peso inmersos en agua de mar sintética ajustados con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$: a y d) Nyquist, b y e) Módulo de impedancia vs frecuencia y c y f) Ángulo de fase vs frecuencia.

Esta tendencia de formar doble semicírculo está relacionada a la formación de una doble capa electroquímica y de productos de corrosión que se encuentra menos porosa. El mismo comportamiento fue observado a valores de pH 12 y 14, a bajas frecuencias con centro en el eje real. Además, la disminución del diámetro del semicírculo a los mismos valores de pH 12 y 14 sugiere un incremento de la velocidad de corrosión, indicando un proceso de transferencia de carga y la formación de una capa compacta de productos de corrosión.

En la figura 3.2.1b se muestran las curvas, cuyas pendientes disminuyeron y tendieron a desplazarse de intermedias a bajas frecuencias (10-0.01 Hz), de acuerdo al aumento de los valores de pH. También, se observa que el módulo de impedancia disminuyó a medida que el pH aumentó. Este comportamiento está relacionado con el aumento de la capacitancia, el aumento en el área de la superficie activa y la disminución de la resistencia a la corrosión a $\text{pH} > 8$.

Este comportamiento se acentúa a pH 14, que indica una variación mayor en las propiedades electroquímicas y de la capa pasiva y confirma áreas transpasivas en la superficie de la aleación Al-Fe20% peso. La impedancia (fig. 3.2.1e), se desplaza ligeramente a valores positivos con el tiempo de exposición, esto se relaciona con inestabilidades de la resistencia a la corrosión.

En el diagrama de frecuencia vs ángulo de fase (figura 3.2.1c), se observa una pendiente con mayor ángulo en el medio de referencia (pH 8). Mientras que a pH: 10, 12 y 14 se encontraron pendientes con ángulos pequeños. El comportamiento se relaciona con la tendencia capacitiva mostrada en la figura 4a, que indica una mayor inestabilidad en la capa pasiva de productos de corrosión formados sobre la superficie del metal. Con el aumento de los valores de pH, el ángulo de fase disminuyó a altas frecuencias (10^3 - 10^4) y, a bajas frecuencias (10^{-1} - 10^{-2} Hz). Esta tendencia se atribuye a reacciones electrolíticas que conducen a la formación de una fina película de productos de corrosión (no conductiva) que desaparece en la superficie metálica.

El ángulo de fase (fig. 3.2.1f) tiende a cero en un rango de frecuencias que corresponde a reacciones electrolíticas cuando los valores de pH son 12 y 14. Mientras que el ángulo aumenta con la disminución de la frecuencia a valores de pH 8 y 10, indicando una gran presencia y estabilidad de una capa pasiva.

B) Aleación intermetálica Al-Cu20% peso.

La obtención de los diagramas de Nyquist, al variar el medio con NaOH y Ca(OH)₂ son mostrados en las figuras 3.2.2a y d 5a y d. Los datos de las curvas a pH 8, 10, 12 y 14, exhibieron cuatro semicírculos capacitivos, uno a altas frecuencias (a pH 8) y tres semicírculos a muy bajas frecuencias correspondiente a pH 10,12 y14 (fig. 3.2.2 a).

El primer semicírculo está asociado con la reacción de transferencia de carga de la aleación en el electrolito a través de la doble capa electroquímica, mientras que los semicírculos observados a bajas frecuencias se relacionan con la formación de delgadas capas de productos de corrosión en la superficie del electrodo. Sin embargo, el diámetro del semicírculo sufrió una reducción considerable, lo que indica una disminución en la resistencia a la polarización (R_p) y aumento en la velocidad de corrosión. Los resultados obtenidos a pH más alto muestran un mayor aumento en la velocidad de corrosión y confirman en el proceso la influencia del NaOH en agua de mar.

La figura 3.2.2d mostró semicírculos incompletos principalmente, indicando formación de películas protectoras de óxidos sobre la superficie del metal [173]. En los datos a pH=8 y 10 se observan dos semicírculos deprimidos capacitivos a alta frecuencia (HF), indicando que el proceso de corrosión es controlado por la transferencia de carga [198,199]. Dichos comportamientos se atribuye a la formación de una capa de óxido interfacial, donde el Al es oxidado a Al⁺ a intermedios y posteriormente oxidado a Al³⁺ en la interface de la solución de óxido donde el O²⁻ o OH⁻ puede ser formado. [200]. A pH=12 y 14 el comportamiento mostró semicírculos más deprimidos, con dos bucles inductivos a bajas frecuencias (LF). Gráficas

similares han sido reportadas en la literatura con respecto a la corrosión del aluminio y sus aleaciones en electrolitos similares [200,201]. El origen del bucle inductivo a menudo se ha atribuido a la superficie o relajación de masa de las especies en la película de óxido [202]. El bucle inductivo puede estar relacionado con el proceso de relajación obtenida por adsorción e incorporación iones de Cl^- sobre y dentro de la película del óxido [203].

Por otro lado, los diagramas de impedancia representados en las figura 3.2.2b y e, mostraron disminución en el módulo de impedancia, con el incremento del pH; desde medianas a bajas frecuencias (ver fig. 3.2.2b) y de altas-medianas y bajas frecuencias se evidenciaron pendientes que disminuyeron, siendo más acentuadas a pH 12 y 14 (ver fig. 3.2.2e).

Estos comportamientos se relacionan con el aumento de la capacitancia, disminución de la resistencia a la corrosión de la aleación a $\text{pH} > 8$, atribuido a la adición de Cu que se relaciona con el aumento en el área superficial activa, acentuándose a $\text{pH}=14$ cuando se adicionó NaOH, lo que indica una mayor variación en las propiedades electroquímicas. Los aspectos anteriores indican que la capa pasiva se deteriora y la resistencia a la corrosión es menor, confirmando que nos encontramos próximos a las zonas transpasivas del material. Por otro lado, a valores de pH menores (8 y 10) las propiedades electroquímicas de la capa pasiva varían muy poco.

De manera similar, el diagrama de Bode (fase) representado en las figura 3.2.2c muestra dos constantes de tiempo bien definidas a pH 8 y 10, lo que indica un comportamiento altamente capacitivo, típico de las aleaciones pasivas. Este comportamiento capacitivo está indicado a partir de medianas a bajas frecuencias en el ángulo de fase igual a 80° . En la figura 3.2.2e, el ángulo de fase (θ) disminuyó a 5° para valores de alta frecuencia, pero incremento en un rango de 7 a 10 Hz, exhibiendo una constante de tiempo menos estable alrededor de 68° y 80° en este intervalo de frecuencias, aunque aumenta para 5° a bajas frecuencias a $\text{pH}=12$ y 14 lo que indica la inestabilidad de la capa pasiva.

C) Aleación intermetálica Al-Mg20% peso.

Los espectros de Nyquist presentaron características similares para todas las muestras de prueba. Las figuras 3.2.3a y d, presentan una tendencia a formar semicírculos cuyo comportamiento está relacionado con un mecanismo de transferencia de carga en altas-medianas frecuencias y la presencia de una doble capa capacitiva (Cdl), mientras que a bajas frecuencias es posible asociar

un proceso difusivo. A pH 8, los arcos de los semicírculos presentaron un mayor diámetro, lo cual se relaciona con una mayor resistencia de carga, mientras que a $\text{pH} > 8$, los diámetros de los semicírculos disminuyeron, indicando una mayor participación de los pares galvánicos formados en la aleación Al-Mg20 % peso, que contribuyen en el deterioro y mayor evolución del proceso de corrosión sobre la superficie de la aleación, esto también se refleja en los menores valores del módulo de impedancia ($|Z|$), como es observado en los diagramas de Bode de las figuras 3.2.3b-e.

Para la aleación con adiciones de NaOH, el mayor valor de $|Z|$ se presentó a bajas frecuencias en un rango de 10^3 a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, independientemente del pH y disminuyó en un rango de 10^2 hasta $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en la solución a pH 14, mientras que a pH 8 y 10 para la solución con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el $|Z|$ aumentó en un rango de 10^4 a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a bajas frecuencias y disminuyó en un rango de hasta $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en la solución a pH 12 y 14.

Estas disminuciones y aumentos de $|Z|$ están asociados con la composición y la estructura de la doble capa y el intercambio iónico existente a través de la misma, como ha sido mostrado en el análisis de las curvas de polarización potenciodinámicas a pH 12 y 14 (ver figuras 3.1.5a y b), existe la presencia de una capa semi-permeable con características capacitivas que incrementa el proceso de corrosión.

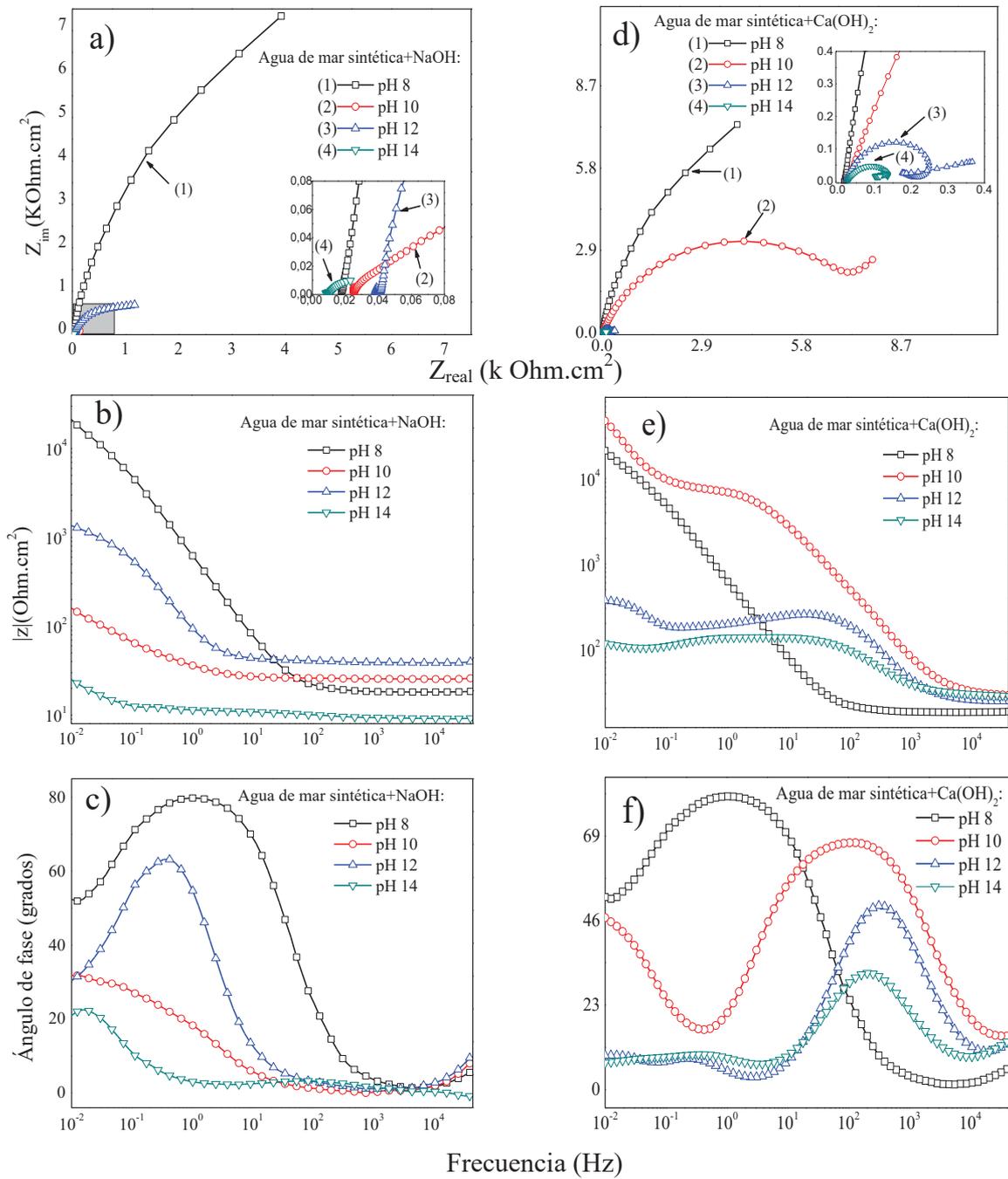


Figura 3.2.2. Resultados de EIE de la aleación intermetálica Al-Cu20% peso inmersos en agua de mar sintética ajustados con NaOH y Ca(OH)₂: a y d) Nyquist, b y e) Módulo de impedancia vs frecuencia y c y f) Ángulo de fase vs frecuencia.

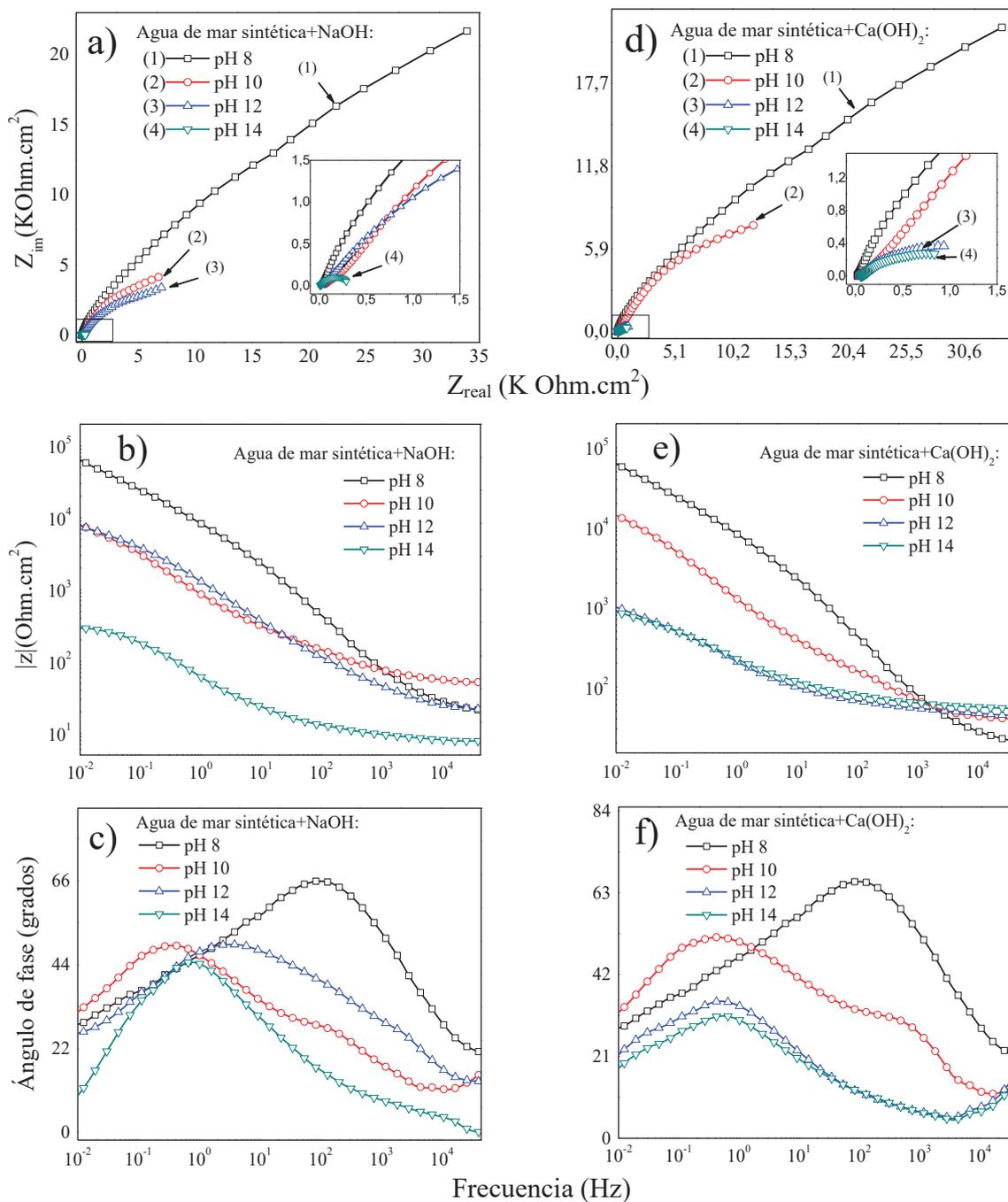


Figura 3.2.3. Resultados de EIE de la aleación intermetálica Al-Mg20% peso inmersos en agua de mar sintética, ajustados con NaOH y Ca(OH)₂: a y d) Nyquist, b y e) Módulo de impedancia vs frecuencia y c y f) Ángulo de fase vs frecuencia.

Lo anterior es confirmado en las figuras 3.2.3c y f, con el diagrama de fase a bajas frecuencias a un pH de 14, el cual se observa en un ángulo de fase igual a 10 grados (solución ajustada con NaOH) y a pH 12 y 14 se observa a un ángulo de 20 grados (solución ajustada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$), lo anterior indica que la capa sobre la superficie de la aleación intermetálica es demasiado permeable e inestable, permitiendo un mayor gradiente de intercambio iónico que incrementa el proceso de corrosión y disminuye la R_p , tal como se aprecia en los valores de la tabla 3.1.3

Por otro lado, el aumento del ángulo de fase a 28, 30 y 32 grados en la solución ajustada a pH 12, 8 y 10 con NaOH y el ángulo de fase a 33 grados en la solución ajustada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pH 10, indica un aumento en la capacitancia de la doble capa C_{dl} y también en el $|Z|$, ocasionado por la presencia de una capa poco permeable que impide el paso de los iones metálicos hacia la solución, incrementando la R_p .

3.2.3 Resistencia a la polarización lineal (R_p).

En las figuras 3.2.4a – f, se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de R_p de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg) en soluciones alcalinas de agua de mar sintética a diferentes valores de pH, ajustadas mediante la adición de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

A) Aleación intermetálica Al-Fe20% peso.

En la figura 3.2.4a y 3.2.4d, se observaron el efecto de la adición de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al disminuir los valores de R_p en el eje y diferentes escalas en un rango de 0 a 5 y de 0.1 a 100 Kohms-cm², indicando un aumento en la velocidad de la corrosión respectivamente. En este caso, los valores de R_p fueron incrementándose a mayores valores de pH para ambos aditivos, lo que se contribuyó a la formación mínima o inestable de productos de corrosión con características de permeabilidad y el proceso de pasivación-repasivación causada por los elementos del agua de mar. La $i_{corr.}$ de las aleaciones aumentaron ligeramente de 33×10^{-3} hasta 873.21×10^{-3} y de 11.8

$\times 10^{-3}$ y 89.6×10^{-3} mA/cm² para el aditivo Ca(OH)₂. Esta variación en la velocidad de corrosión fue atribuida a la estabilidad de la fase Al₂O₃ de acuerdo con el diagrama de Pourbaix [50]. Una menor velocidad de corrosión en las aleaciones se obtuvieron en el medio de referencia (pH 8), que fue confirmada por el incremento de los valores de R_p , en el rango de 10 a 35 kOhms cm² en el periodo de 1 a 6 h y 5 a 37 kOhm cm². Posteriormente, la R_p varió de 20 a 30 kOhms cm² y 19 a 36 kOhms cm² en un tiempo de 13 horas de inmersión manteniéndose entre 30 kOhms cm² y 26 kOhms cm² respectivamente en ambas aleaciones, hasta 24 h de exposición.

B) Aleación intermetálica Al-Cu20% peso.

El valor de la R_p mostrada en la figura 3.2.4b aumentó a pH=8, en un rango de impedancia de 5 a 25 kOhms cm², posteriormente la R_p disminuyó entre un rango de 10 y 20 kOhms cm² hasta el final del experimento. A pH=12 el comportamiento fue muy similar en 24 días en un rango de impedancia de 1.6 a 0.5 kOhms cm². A pH = 10 y 14, los valores de la R_p disminuyeron, con el aumento en la velocidad de corrosión, exhibiendo una menor R_p a pH =14, lo que se atribuye a la formación inestable de una capa permeable de productos de corrosión y el proceso de pasivación-repasivación causado por elementos de agua de mar. Del mismo modo, en la figura 3.2.4e, el valor de la R_p de la aleación a pH=10 presentó un incremento. Posteriormente a los 3 días de inmersión, presentó una ligera disminución de impedancia entre 5 y 10 Kohms.cm². Para el pH=12 los valores de R_p de la aleación aumentaron proporcionalmente con el tiempo de inmersión en un rango de valores de 0.5 a 2 kOhms cm² a 10 días de ensayo, posteriormente presentó un cambio abrupto de 2 a 0 kOhms cm², para después presentar un pequeño incremento hasta finalizar la experimentación. A pH=14 el comportamiento de la R_p fue muy estable oscilando en un rango de 0 a 0.5 kOhms cm² hasta finalizar la experimentación.

Los valores de R_p presentada por la aleación a diferentes valores de pH en agua de mar, con adición de NaOH y Ca(OH)₂ se debió a la formación de una capa pasiva inicial de productos de corrosión, observándose a valores más altos de R_p en Ca(OH)₂ que en NaOH.

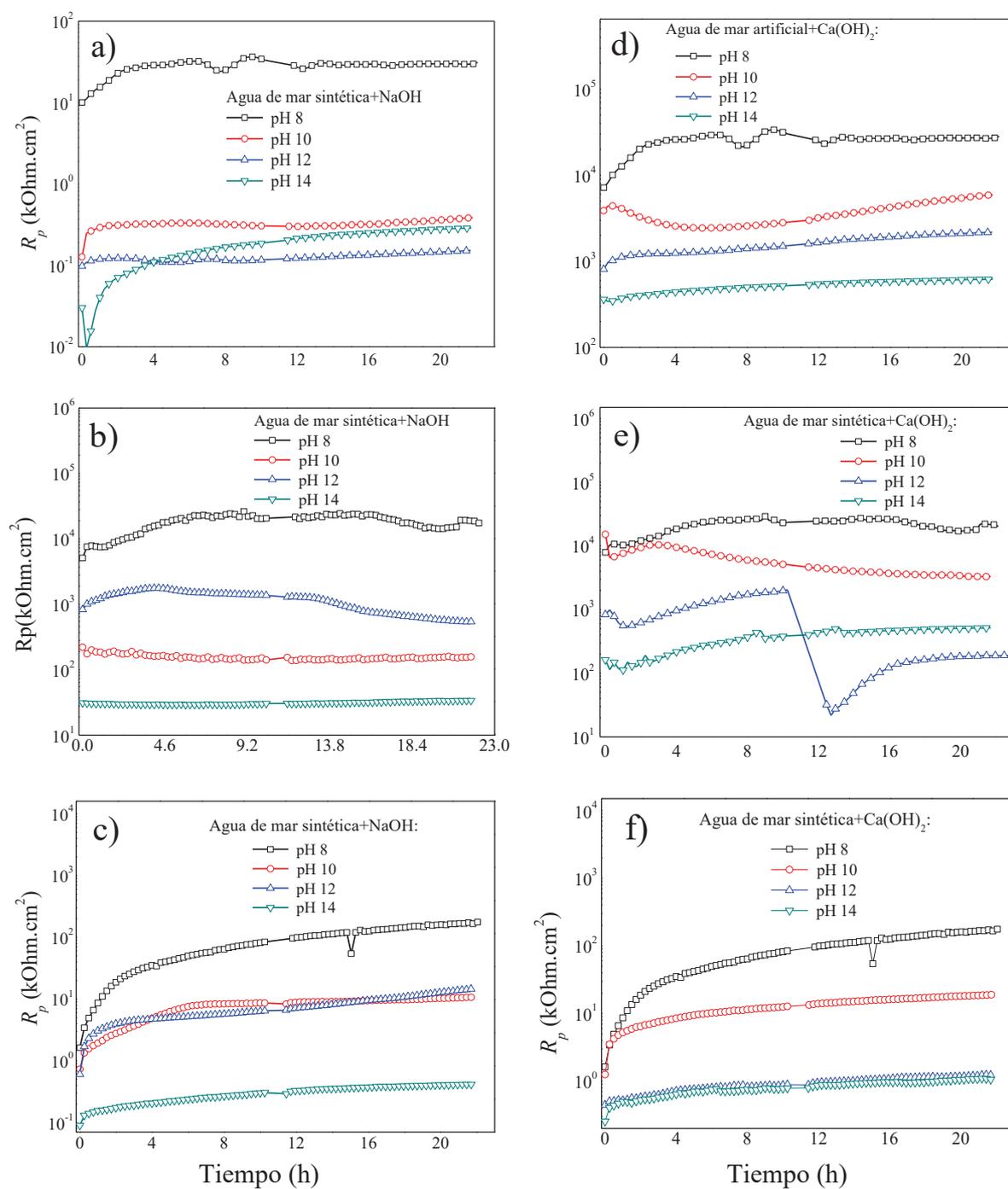


Figura 3.2.4. RPL de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso; a y d) Me=Fe, b y e) Me=Cu y c y f) Me=Mg, en agua de mar sintética ajustada con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ respectivamente.

Esto nos confirma que la aleación Al-Cu20 % peso es más susceptible a la corrosión, ya que presentó- menores valores de R_p , lo cual se atribuye a la formación de una capa permeable de productos de corrosión y al proceso de pasivación-repasivación causado por los elementos de agua de mar.

C) Aleación intermetálica Al-Mg20% peso.

En las figuras 3.2.4c y f se muestran los cambios de los valores graficados de R_p , que presentaron características comunes en todas las muestras de prueba. La tendencia de los valores de R_p es a aumentar proporcionalmente con el tiempo de exposición en las soluciones ajustadas con NaOH y Ca(OH)_2 a un pH de 8, se obtuvo el mayor valor de R_p al incrementar desde 1.6 a 172 Kohms.cm², indicando la formación de una capa menos permeable. Para la solución con NaOH a pH 10 y 12 varía la capa en un rango de 0.62 a 12 Kohms.cm² al transcurrir el tiempo de experimentación. Dichos comportamientos revelan el deterioro de la capa haciéndola cada vez semi-permeable, impidiendo el contacto del electrolito con la superficie. A pH 14 se obtuvieron los valores menores de R_p al variar desde 0.089 a 0.41 Kohms.cm² hasta finalizar el tiempo de experimentación, indicando una mayor permeabilidad de la capa y con posible bloqueo del electrolito hacia la superficie tendiendo a incrementar a bajos valores de R_p . Con estas condiciones las curvas de polarización mostraron potenciales más activos y mayores densidades de corriente (ver figura 3.1.5 a), revelando que la aleación es más susceptible a la corrosión.

Para la solución con Ca(OH)_2 a pH 10, en rangos de valores más altos en la escala de R_p , esta varía en un rango de 1.5 a 18 Kohms.cm² hasta concluir la experimentación, Del mismo modo, que en el caso anterior, estos comportamientos se asocian con la formación de una capa semi-permeable de productos de corrosión, impidiendo el contacto del electrolito con la superficie.

A pH 12 y 14 se obtuvo el mínimo valor de la R_p al variar en un rango de 0.348 a 1.15 Kohms.cm² hasta finalizar el tiempo de experimentación, indicando una mayor permeabilidad de

la capa y un posible bloqueo del electrolito a la superficie al tender a incrementar los valores de R_p en los rangos establecidos.

Al contrario de la solución con NaOH, las curvas de polarización mostraron potenciales menos activos con menores i_{corr} (ver figura 3.1.5b), indicando que la aleación es menos susceptible a la corrosión lo cual se atribuye a la formación de una capa permeable de productos de corrosión y al proceso de pasivación-repasivación causado por los elementos de agua de mar.

3.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y QUÍMICA DE MUESTRAS CORROÍDAS

3.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

En las figuras 3.3.1a – f, se muestran los resultados obtenidos de los patrones de DRX de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg), corroídas en soluciones alcalinas de agua de mar sintética a valores de pH 8,10,12 y 14, ajustadas mediante la adición de NaOH y Ca(OH)_2 , en todos los casos los patrones de DRX de la muestras en la solución a pH 8 fue tomada para propósitos de comparación, en donde se observaron las mismas fases de colada y las fases cúbica NaCl y Na para la aleación Al-Mg en la solución con Na(OH)_2 , indicando una pobre reacción de las aleaciones con el agua de mar sintética.

Por el contrario, en las figuras 3.3.1a y d se muestran los patrones a pH 10, 12 y 14, indexándose la fase Al(OH)_3 como un producto de la corrosión cuando se agregó NaOH y en menor proporción las fases cristalográficas, $\text{Na}_2\text{Ca (CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NaCl como constituyentes del agua de mar en ambas soluciones (NaOH y Ca(OH)_2).

Los patrones de DRX mostrados en las figuras 3.3.1b y e indicaron la existencia de la fase monoclinica Al(OH)_3 y Na_3SO_4 como subproductos de la corrosión, siendo de menor proporción las fases cristalográficas;

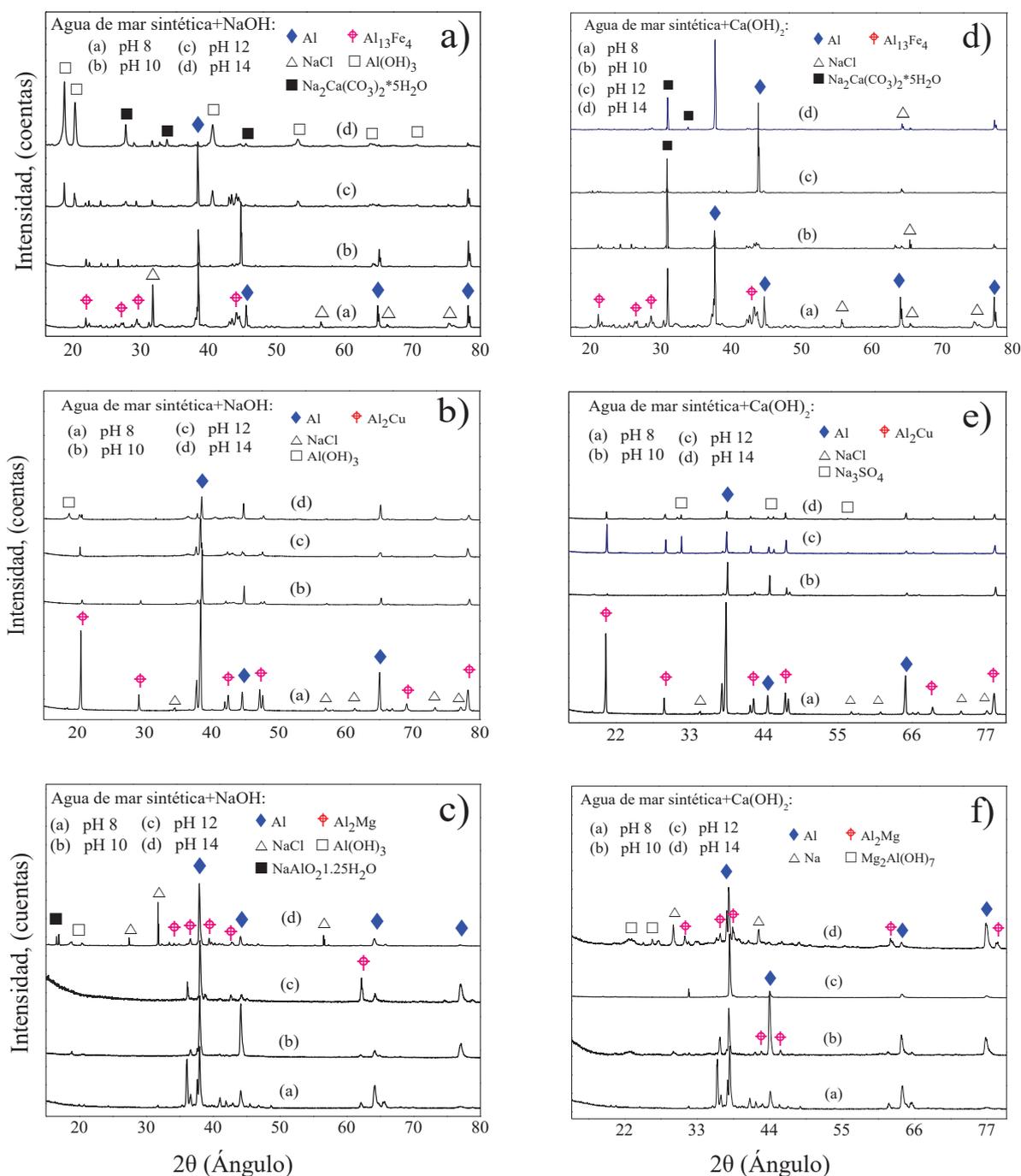


Figura 3.3.1. Patrones de DRX de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso corroídas. a y d) Me=Fe, b y e) Me=Cu y c y f) Me=Mg, en agua de mar sintética ajustada con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Al, Al₂Cu y NaCl. En las figuras 3.3.1c y f se indexaron las fases Al(OH)₃, NaAlO₂·1.25H₂O como subproductos en las soluciones modificadas con NaOH y se encontró el compuesto Mg₂Al(OH)₇ cuando las soluciones fueron ajustadas con Ca(OH)₂. Otras fases cristalográficas que también se indexaron en menor proporción fueron; Al₂Mg, NaCl y Na. Por otro lado, a pH 14 en la solución con NaOH, se encontró la mayor presencia de la fase Al(OH)₃ (bayerita), condicionando la superficie metálica, lo cual es asociado con las curvas de polarización potenciodinámicas mostradas en la figura 3.1.5.

Dichas capa inestable, es la responsable de la conducta transpasiva en la rama anódica, originada por la formación y la disolución de esta capa no protectora de óxido, como ha sido estudiado en investigaciones anteriores [200].

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En las figuras 3.3.2a – c, se muestran las imágenes de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg) corroídas en agua de mar sintética a pH 8.

En donde se observa la formación y modificación de la capa pasiva formada sobre la superficie de las aleaciones. La presencia de los productos de corrosión se atribuyeron principalmente a las transformaciones en las mezclas de los elementos que conforman el agua de mar (principalmente sales), indicando que la película no puede ser disuelta totalmente durante la reacción de las aleaciones intermetálicas, denotando mayor estabilidad en la capa formada, obstruyendo y retrasando el proceso de corrosión.

En las figuras 3.3.3, 3.3.4 y 3.3.5 (a – f), se observan las imágenes de MEB de la superficie de las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg) corroídas en soluciones alcalinas de agua de mar sintética a pH 10,12 y 14, ajustadas mediante la adición de NaOH y Ca(OH)₂.

En la figura 3.3.3a y b (a pH 10 y 12), se pueden observar después de los ensayos de corrosión, una capa semi-homogénea, debido a la presencia de elementos del agua de mar y a una mayor distribución de oxígeno en la región del aluminio, indicando la formación de óxidos de aluminio como productos de corrosión que se acentuó a pH 14 (fig. 3.3.3c), sugiriendo un marcado deterioro y zonas heterogéneas con partículas adheridas lo cual indica la presencia de una capa permeable con características capacitivas y con presencia de un gradiente de transferencia de carga que incrementa la i_{corr} , tal como indicaron las pruebas de EIE (fig.3.2.1). En las figuras 3.3.3d-f, se observó una situación similar al caso anterior indicando deterioro de la capa pasiva al aumentar el pH y notándose mayor permeabilidad a pH 14 al agregar $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

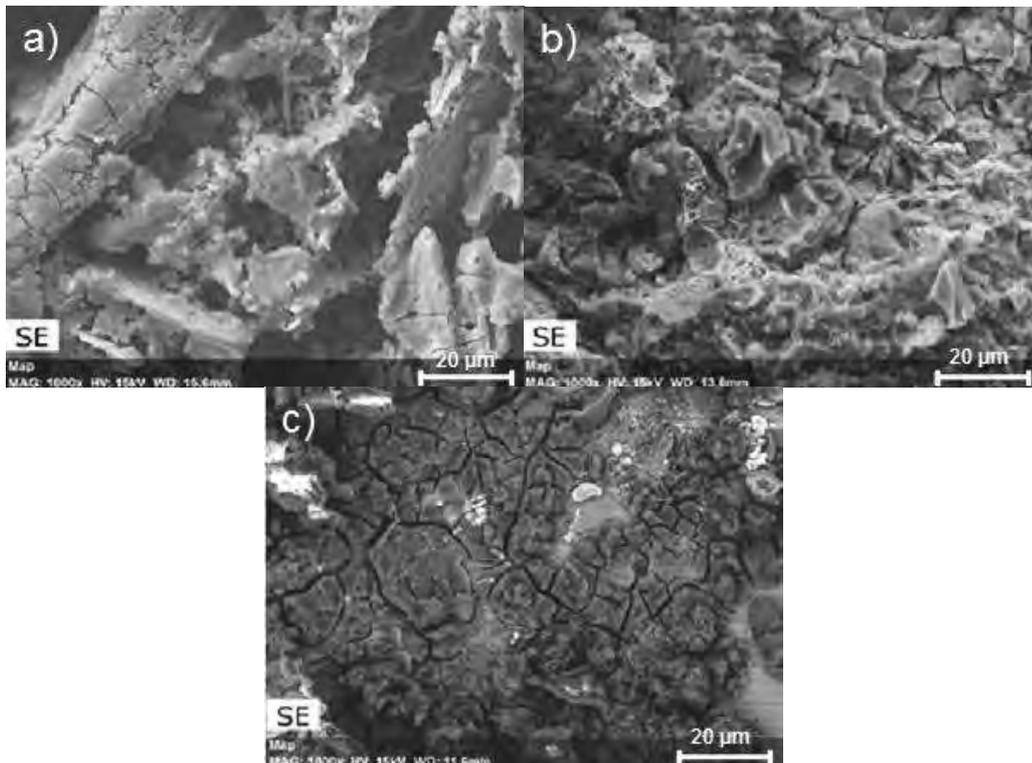


Figura 3.3.2. Micrografías de la superficie corroída de las aleaciones intermetálicas Al-Me 20% peso, en agua de mar sintética; a) Me= Fe b) Me=Cu y c) Me=Mg.

En la figura 3.3.4a-f, se observan las imágenes de MEB de la superficie de la aleación Al-Cu 20% peso, expuesta en agua de mar a pH 10, 12 y 14 ajustada con NaOH y Ca(OH)₂. La superficie de la aleación a pH 10 y 12 presenta características regulares en la topografía de la superficie, a diferencia de la muestra a pH 14, en donde se aprecia un marcado deterioro y zonas heterogéneas con partículas adheridas constituyentes del agua de mar (por ejemplo; NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄, CaCl₂, KCl, considerados los más importantes), indicando poca disolución durante la reacción con la aleación que contribuyen a la formación de capas más estables que obstruyen y retrasan el proceso de corrosión, acentuándose más la capa semi-permiable con el aditivo Ca(OH)₂.

La superficie mostrada en las figuras 3.3.5a-b,d y e (a pH 10 y 12), presenta características similares en la topografía de las capas formadas en las superficies, presentando capas irregulares semi-permeables adherentes, notándose más con el aditivo Ca(OH)₂ a diferencia de las mostradas en la figura 12c y f, (a pH 14), en donde se observa el deterioro y porosidad de las capas formadas de productos de corrosión y zonas heterogéneas con partículas adheridas constituyentes del agua de mar, impidiendo inicialmente que el electrolito penetre y moje la superficie desnuda de la aleación, teniendo como consecuencia un retardo en la disolución de la aleación durante la reacción con el medio acuoso. Sin embargo, los niveles de corrosión son acentuados al incrementar el pH, mostrando un mayor deterioro de capa y disolución de la superficie de la aleación en la solución con NaOH.

El carácter poroso de la capa pasiva sobre las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso (Me=Fe, Cu y Mg) y el aumento de los niveles de corrosión con el pH se puede atribuir principalmente a las transformaciones en las mezclas de sales y a la composición de los productos de corrosión que se formaron durante las reacciones anódicas, la cual fue más acentuada a pH 14 para ambos aditivos.

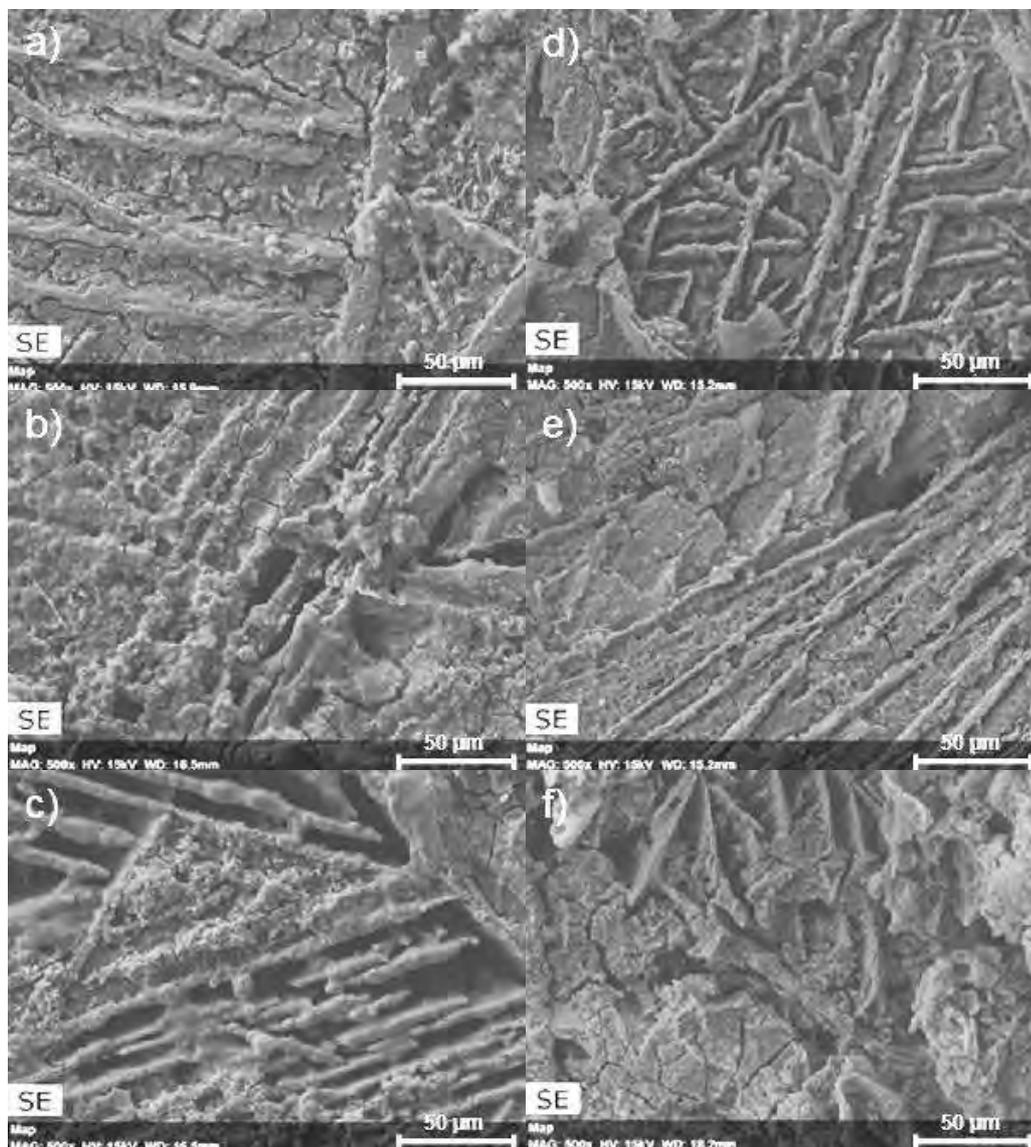


Figura 3.3.3. Micrografías de la superficie corroídas de la aleación intermetálica Al-Fe 20% peso en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con; a, b y c) NaOH y, d, e y f) $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

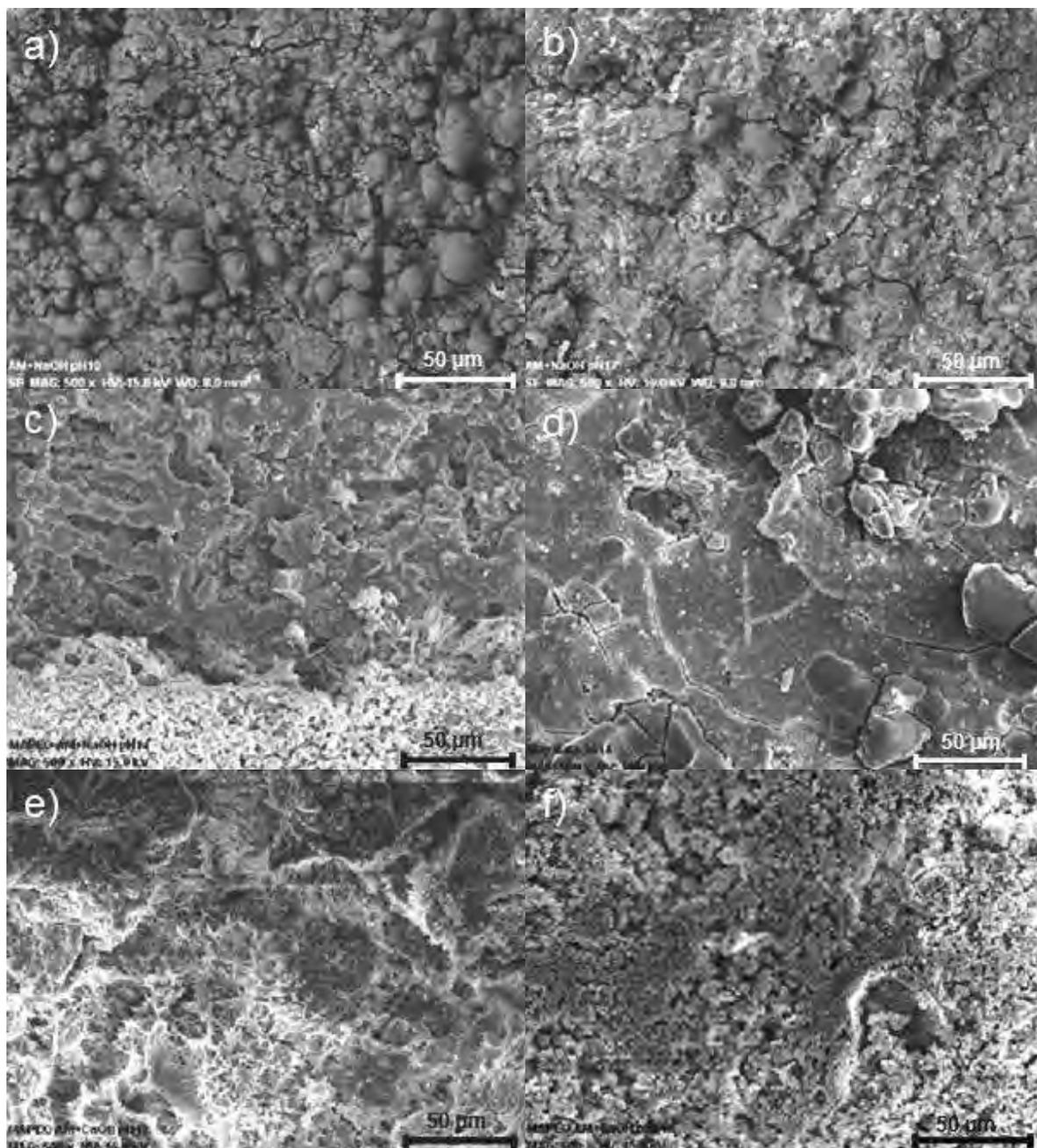


Figura 3.3.4. Micrografías de la superficie corroídas de la aleación intermetálica Al-Cu 20% peso en agua de mar sintética a diferentes valores de pH ajustados con; a, b y c) NaOH y d,e y f) Ca(OH)₂.

La capa de óxido de aluminio compuesta por $\text{Al}(\text{OH})_3$ conocida como bayerita es compacta y termodinámicamente estable en ambientes neutros, y también tiene una buena adhesión al sustrato [205]. Sin embargo, L. Martínez et. al. [192]. ha reportado que la capa puede ser disuelta en una solución ácida o alcalina con presencia de especies tales como; Al_3^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

En este estudio, el comportamiento en las curvas de polarización sugieren que la pasivación de las aleaciones en las soluciones con pH 8 a 12 a bajos niveles de i_{corr} es debido a la formación de una capa pasiva sin la presencia de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Las características pocas permeables favorecen la protección temporalmente los intermetálicos.

CONCLUSIONES

Después de los análisis de las pruebas de corrosión a las aleaciones intermetálicas Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu y Mg) expuestas en soluciones alcalinas de agua de mar sintética a pH 8, 10, 12 y 14, mediadas con la adición de NaOH y Ca(OH)₂, se derivaron las siguientes conclusiones:

1.- La microestructura de las aleaciones revelaron la formación de granos alargados y equiaxiales de Al, rodeados de una red interdendrítica de intermetálico; Al₁₃Fe₄, Al₂Cu y Al₂Mg, los cuales son estructuras típicas en la parte rica de Al de acuerdo al diagrama de fase Al-Fe, Al-Cu y Al-Mg.

2.- Las curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones Al-Me20% peso (Me=Fe, Cu y Mg), mostraron un comportamiento activo de disolución anódica inestable en rangos de potenciales similares y de pequeñas a mayores regiones pasivas, acentuándose más con la adición de NaOH que con Ca(OH)₂, indicando una mayor i_{corr} al aumentar el pH.

3.- Los resultados de EIE en los diagramas de Nyquist, mostraron que los diámetros de los semicírculos disminuyeron al aumentar el pH, indicando que los valores del módulo de impedancia, estuvieron asociados a un control por transferencia de carga, gobernada por un mecanismo de corrosión originado por los pares galvánicos formados en las aleaciones. La formación de bucles inductivos a bajas frecuencias se relacionó con un proceso de absorción e incorporación de iones Cl⁻ en la película pasiva formada sobre la superficie de la aleación Al-Cu20% peso, inmerso en la solución con Ca(OH)₂

4. Se confirma que la aleación Al-Fe20% peso, es más susceptible a la corrosión al presentar menores R_p que las otras aleaciones. En este sentido, los valores de R_p de las aleaciones disminuyeron con el pH, siendo menor con el aditivo NaOH a pH 14. Las propiedades electroquímicas de la solución modificaron la capa pasiva, permitiendo que sea más permeable,

CONCLUSIONES

acentuada aún más con la adición de NaOH y Ca (OH)₂.

5.- Los patrones de DRX mostraron las fases de colada Al₁₃Fe₄, Al₂Mg Al₂Cu, Al y la presencia de los compuestos; Na₂Ca (CO₃)₂*5H₂O, Na₂SO₄, NaAlO₂1.25H₂O y Mg₂Al(OH)₇ para las aleaciones Al-Fe, Al-Cu y Al-Mg, respectivamente, finalmente la fase Al(OH)₃ (bayerita) como común denominador en todas las aleaciones, identificada como subproducto y producto de la corrosión, también se indexaron las fases Na y NaCl provenientes del agua de mar. La presencia de estas fases condicionó la superficie metálica para mejorar los niveles de corrosión. 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, observándose un comportamiento contrario al adicionar Ca(OH)₂.

6.- Las aleaciones Al-Me20% peso, (Me=Fe, Cu), presentaron mayor susceptibilidad a la corrosión al ser expuestas en agua de mar sintética con NaOH al ser removida la capa pasiva al aumentar el pH. Por lo tanto, estas aleaciones resultaron ser mejores candidatas para generar hidrógeno a partir de la descomposición del agua de mar, que la aleación Al-Mg20% peso.

7.- La aleación Al-Fe20% peso, estudiada en esta investigación fue más susceptible a la corrosión al ser expuesta al agua de mar sintética con NaOH al remover más fácilmente la capa pasiva al aumentar el pH. Por lo que se puede concluir que esta aleación podría ser buena candidata para generar hidrógeno a partir de la descomposición del agua de mar, en comparación a la aleación Al-Mg20% peso.

REFERENCIAS

- [1] J.R. Romero-Romero, J.L. López-Miranda, R. Esparza, M.A. Espinosa-Medina, G. Rosas, "Phase evaluation and its hydrogen correlation of the $FeAl_3$ and $FeAl_2$ intermetallic alloys during mechanical ball-milling with water," Mater. Sci. Forum 2014;793:143-149.
- [2] H. Song, Y. Wu, C.A. Tang, S. Yuan, Q. Gong, J. Liang, "Microstructure and mechanical properties of $FeAl$ intermetallics prepared by mechanical alloying and hot-pressing," Tsinghua, Sci. Technol. 2009;14:300-306.
- [3] J. Gang, T. Grosdidier, F. Bernard, P. Sebastien, E. Gaffet, L. Sebastien, "Bulk $FeAl$ nanostructured materials obtained by spray forming and spark plasma sintering," J. Alloys Compd. 2007;434:358-361.
- [4] O. Hernandez, F. De la Rosa, A. Bedolla, C. Patiño-Carachure, G. Rosas, "Comportamiento estructural de aleaciones $AlNi$ fabricadas por colada y sometidas a molienda mecánica de alta energía," Soc. Mex. de Cienc. y Tecna. de Sup. y Mat. 2013;26:18-21.
- [5] M. Martinez, B. Viguier, P. Maugis, J. Lacaze, "Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides," Intermetallics, 2006;14:1214-1220.
- [6] C.T. Liu, "Recent advances in ordered intermetallics," Mater. Chem. Phys, 1995;42:77-86.
- [7] Handbook of advanced materials, A. John Wiley and Sons, INC., Publication, James K. Wessel, and Associates, Oak Ridge, Tennessee, p. 487-540(2004)
- [8] W.J. Zhang, R.S. Sundar, S.C. Deevi, "Improvement of the creep resistance of $FeAl$ -based alloys, Intermetallics," 2004;12:893-897.
- [9] M. Eumann, M. Palm, G. Sauthoff, "Alloys based on Fe_3Al or $FeAl$ with strengthening Mo_3Al precipitates," Intermetallics, 2004;12:625-633.
- [10] I. Baker, P.R. Munroe, "Mechanical properties of $FeAl$," Int. Mater. Rev., 1997;42:181-205.
- [11] C.T. Liu, E.P. George, P.J. Maziasz, J.H. Schneibel, "Recent advances in B_2 iron

REFERENCIAS

- aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design,*” Mater. Sci. Eng., A, 1998;258:84-98.
- [12] N.S. Stoloff, C.T. Liu, “*Environmental embrittlement of iron aluminides,*” Intermetallics, 1994;2:75-87.
- [13] N.S. Stoloff, “*Iron Aluminides: Present Status and Future Prospects,*” Mater. Sci. Eng. A, 1998;258:1-14.
- [14] Metals Handbook, 10th Edition, vol. 63, ASM International, (1992)
- [15] Bulletin of Binary Phase Diagrams, ASM International, (1994).
- [16] F. Stein, S.C. Vogel, M. Eumann, M. Palm, “*Determination of the Crystal Structure of the e Phase in the Fe-Al System by High-Temperature Neutron Diffraction,*” Intermetallics, 2010;18:150-156.
- [17] T.B Massalki, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, W. W. Scott, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Vol. 1, (1986), Metals Park, OH: American society for metals
- [18] D.G. Morris, M.A. Morris-Munoz, “*Recent Developments Toward the Application of Iron Aluminides in Fossil Fuel Technologies,*” Adv. Eng. Mater., 2011;13:43-47.
- [19] I. Chumak, K.W. Richter, H. “*Ehrenberg, Determination of Iron Dialuminde, FeAl₂,*” Acta Cryst. C, 2010;66:i87-i88.
- [20] Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed., ASM Int, Materials Park, OH, (1991).
- [21] S.C. Vogel, F. Stein, M. Palm, “*Investigation of the e Phase in the Fe-Al System by High-Temperature Neutron Diffraction,*” Appl. Phys. A, 2010;99:607-611.
- [22] M.J. Rathod, M. Katsuna, “*Joining of aluminum alloy 5052 and low-carbon steel by laser roll welding,*” Weld. J. -New York, 2004;83:16-26.
- [23] J.R. Davis, “*Corrosion of aluminum and aluminum alloys,*” USA: ASM International; editor, (1999).
- [24] ASM Handbook, Ninth Edition, Vol. 13, ASM International, Metals Park, USA, (1987). pp. 29-35,104-114,583-589.

REFERENCIAS

- [25] C.D. Yang, W. Li, W. Zhi, “*Study on mechanical behavior and electronic structures of Al-Cu intermetallic compounds based on first-principles calculations,*” *Solid State Commun.*, 2011;151:1270-1274.
- [26] C. Patiño-Carachure, E. García-De León, C. Angeles-Chávez, R. Esparza, G. Rosas-Trejo, “*Hydrogen embrittlement assisted by ball-milling to obtain AlCuFe nanoparticles,*” *J. Non-Cryst. Solids.*, 2009;355:1713-1718.
- [27] Kurum, E.C., Dong, H.B., Hunt, J.D., “*Microsegregation in Al-Cu Alloys,*” *Metal. Mater. Trans. A*, 2005;36:3103-3110.
- [28] L.F. Mondolfo, *The Aluminum-Magnesium-Zinc Alloys*, Research and Development Center, Revere Copper and Brass Inc., Rome, NY-1967
- [29] R.H. Jones, D.R. Baer, M.J. Danielson, J.S. Vetrano, “*Role of Mg in the stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy,*” *Metall. Mater. Trans. A*, 2001;32:1699-1711.
- [30] R.H. Jones, J.S. Vetrano, C.F. Windisch, “*Stress corrosion cracking of Al-Mg and Mg-Al alloys,*” *Corros.*, 2004;60:1144-1154.
- [31] C.B. Crane, R.P. Gangloff. “*Dissolution and Hydrogen Diffusion Control of IGSCC in Sensitized Al-Mg Alloys,*” In International Hydrogen Conference, 2014 (in review): ASME Press.
- [32] G.M. Scamans, N.J.H. Holroyd, C.D.S. Tuck, “*The role of magnesium segregation in the intergranular stress corrosion cracking of aluminium alloys,*” *Corros Sci*, 1987;27:329-347.
- [33] J.L. Searles, P.I. Gouma, R.G. Buchheit, “*Stress corrosion cracking of sensitized AA5083 (Al-4.5 Mg-1.0 Mn),*” *Metall. Mater. Trans. A*, 2001;32:2859-2867.
- [34] A.J. Davenport, Y. Yuan, R. Ambat, B.J. Connolly, M. Strangwood, A. Afseth, G. Scamans, “*Intergranular corrosion and stress corrosion cracking of sensitised AA5182,*” *Mater. Sci. Forum.*, 2006;519:641-646.
- [35] M.L.C. Lim, J.R. Scully, R.G. Kelly, “*Intergranular corrosion penetration in an Al-Mg alloy as a function of electrochemical and metallurgical conditions,*” *Corros.*, 2012;69:35-47.

- [36] E.F. Emley, “*Principles of Magnesium Technology Pergamon Press*,” New York, London. (1966).
- [37] N. Narita, H.K. Birnbaum, “*On the role of phase transitions in the hydrogen embrittlement of stainless steels*,” *Scripta Metall.*, 1980;14:1355-1358.
- [38] N.J. Petch, R. Stables, “*Delayed fracture of metals under static load*,” *Nature*, 1952;169:842-843.
- [39] R.A. Oriano, Proc. Symp. “*On Fundamentals of SCC, National Association of Corrosion Engineers*”, NACE, Houston, (1969).
- [40] J.M. West, “*Chemical potential and surface energy in stress–corrosion cracking*,” *Metal. Sci.*, 1980;14:534-540.
- [41] B.A. Bilby, J. Hawitt, “*Hydrogen in steel—the stability of micro-cracks*,” *Acta Metall.*, 1962;10:587-600.
- [42] G.L. Chen, C.T. Liu, “*Moisture induced environmental embrittlement of Intermetallics*,” *Int. Mater. Rev.*, 2001;46:253-270.
- [43] John Wiley, “*Intermetallic compounds, principles and practice*,” J.H. Westbrook Edit, (1995).
- [44] C.T. Liu, E.H. Lee, C.G. Mc Kamey, “*An environmental effect as the major cause for room-temperature embrittlement in FeAl*.” *Scripta Metall.*, 1989;23:875-880.
- [45] C.T. Liu, E.H. Lee, C.G. Mc Kamey, “*Environmental effects on room-temperature ductility and fracture in Fe₃Al*,” *Scripta Metall.*, 1990;24:385-389.
- [46] N.S. Stoloff, V.K. Sikka, C.G. Mc Kamey: In “*Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic compounds*,” Eds., International Thomson Publishing (1996).
- [47] M. Salazar, R. Pérez, G. Rosas, “*Environmental embrittlement characteristics of the AlFe and AlCuFe intermetallic systems*,” *J. New Mat. Electrochem.*, 2005;8:97-100.
- [48] G. Rosas, R. Esparza, A. Bedolla, R. Pérez, “*Effect of Li alloying on the microstructure and mechanical properties of Ni₃Al*” *ATM Journal*, 2007;9:99-102.
- [49] S.C. Deevi, P. Morris, V.K. Sikka, “*Reaction Synthesis and Processing of Nickel and iron Aluminides*,” *International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing*,

- Properties and Applications, 283 (1996).
- [50] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, (1974).
- [51] E.A. Starke, T.H. Sanders, “*Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties*,” *Ing. Mater. Adv. Serv*, 1986;3:15-20.
- [52] G.E. Thompson, G.C. Wood, “*Anodic Films on Aluminium*,” In *Treat. Mater. Sci. Technolo.* 1983;23:205-329.
- [53] A. Kolics, A.S. Besing, P. Baradlai, R. Haasch, A. Wieckowski, “*Effect of pH on thickness and ion content of the oxide film on Aluminum in NaCl media*,” *J. Electrochem. Soc.* 2001;148:B251-B259.
- [54] P. Gimenez, J.J. Rameau, M.C. Reboul, “*Experimental pH Potential Diagram of Aluminum for Sea Water*,” *Corros.*, 1981;37:673-680.
- [55] J. Paul, F.M. Hoffmann, “*Decomposition of water on clean and oxidized aluminum (100)*”. *J. Phys. Chem*, 1986;90:5321-5324.
- [56] M. Pourbaix, “*Lectures on Electrochemical Corrosion*,” Plenum Press, New York, (1973).
- [57] R.S. Alwitt, “*Oxides and oxide Films*,” New York, 1976;4:169-254.
- [58] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roue, J.Y. Huot, “*Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials*” *Int J. Hydrogen Energy*, 2006;31:109-119.
- [59] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roue, “*Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling*,” *J. Alloys Compd*, 2005;404:712-715.
- [60] S.A. Black, J.F. Jenkins, “*Sandwiched structure for production of heat and hydrogen gas*,” US Patent 3942511, (1976).
- [61] S.S. Sergev, S.A. Black, J.F. Jenkins, “*Portable diver heat generating system*,” US Patent 4223661, (1980).
- [62] S.S. Sergev, S.A. Black, J.F. Jenkins, “*Supercorroding galvanic cell alloys for generation of heat and gas*,” US Patent 4264362, (1981)
- [63] K. Izuru, H. Mitsuya, S. Takanori, I. Takeaki, “*Process for producing hydrogen*,” US Patent 2003/0173229 A1, (2003).

REFERENCIAS

- [64] Q. Zou, T.F. Lou, Y.P. Wang, J. Wu, Q.A. Huang, "Investigation of high catalytic activity electrodes for hydrogen evolution," *Mater protection*, 2002;35:11-44.
- [65] M. Zamin, "The role of Mn in the corrosion behavior of Al-Mn alloys," *Corrosion*, 1981;37:627-632.
- [66] J.O. Park, C.H. Paik, Y.H. Huang, R.C. Alkire, "Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl," *J. Electrochem. Soc.*, 1999;146:517-523.
- [67] O. Seri, M. Imaizumi, "The dissolution of $FeAl_3$ intermetallic compound and deposition on aluminum in $AlCl_3$ solution," *Corros. Sci.*, 1990;30:1121-1133.
- [68] R.M. Rynders, C.H. Paik, R. Ke, R.C. Alkire, "Use of in situ atomic force microscopy to image corrosion at inclusions," *J. Electrochem. Soc.*, 1994;141:1439-1445.
- [69] C.M. Liao, R.P. Wei, "Galvanic coupling of model alloys to aluminum a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys," *Electrochim. Acta*, 1999;45:881-888.
- [70] V. Guillaumin, G. Mankowski, "Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media," *Corros. Sci.*, 2000;42:105-125.
- [71] O. Seri, K. Furumata "Effect of Al-Fe-Si intermetallic compound phases on initiation and propagation of pitting attacks for aluminum 1100" *Mater. Corros.* 2002;53,111-120.
- [72] G.S. Frankel, "Pitting corrosion of metals a review of the critical factors" *J. Electrochem. Soc.*, 1998;145:2186-2198.
- [73] C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, "A point defect model for anodic passive films I. Film growth kinetics," *J. Electrochem*, 1981;128:1187-1194.
- [74] L.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald, "A point defect model for anodic passive films II. Chemical breakdown and pit initiation," *J. Electrochem*, 1981;128:1194-1198.
- [75] E. Mc Cafferty, "The electrode kinetics of pit initiation on aluminum," *Corros. Sci.*, 1995;37:481-492.
- [76] E. Mc Cafferty, "Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions," *Corros. Sci.*, 2003;45:1421-1438.

REFERENCIAS

- [77] H.H. Strehblow, in “*Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*,” P. Marcus, J. Oudar, Editors, Marcel Dekker Inc., New York, (1995).
- [78] Z. Szklarska-Smialowska, “*Pitting corrosion of aluminum*,” *Corros. Sci.*, 1999;41:1743-1767.
- [79] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski, “*The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy*,” *Corros. Sci.*, 1997;39:495-510.
- [80] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, “*Influence of the cathodic intermetallics distribution on the reproducibility of the electrochemical measurements on AA5083 alloy in NaCl solutions*,” *Corros. Sci.*, 2003;45:161-180.
- [81] Ch. Blanc, Y. Roques, G. Mankowski, “*Application of phase shifting interferometric microscopy to studies of the behaviour of coarse intermetallic particles in 6056 aluminium alloy*,” *Corros. Sci.*, 1998;40:1019-1035.
- [82] R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hava, B. Mckenzie, G.L. Zender, “*Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminium alloy 2024-T3*,” *J. Electrochem. Soc.*, 1997;144:2621-2628.
- [83] E.V. Koroleva, G.E. Thompson, G. Hollrigl, M. Bloeck, “*Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution: effect of second phase material*,” *Corros. Sci.*, 1999;41:1475-1495.
- [84] P. Leblanc, G.S. Frankel, “*A study of corrosion and pitting initiation of AA2024-T3 using atomic force microscopy*,” *J. Electrochem. Soc.*, 2002;149: B239-B1247.
- [85] R. Ambat, R. Krishna Prasad, E.S. Dwarakadasa , “*The influence of aging at 180°C on the corrosion behaviour of a ternary Al-Li-Zr alloy*,” *Corros. Sci.*, 1995;37:1253-1265.
- [86] A. Afseth, J.H. Nordlien, G.M. Scamans, K. Nisancioglu, “*Effect of heat treatment on electrochemical behaviour of aluminium alloy AA3005*,” *Corros. Sci.*, 2002;44:145-162.
- [87] Z. Szklarska-Smialowska, “*Insight into the pitting corrosion behaviour of aluminum alloys*,” *Corros. Sci.*, 1992;33:1193-1202.
- [88] H.H. Uhlig, “*Corrosion and Corrosion Control: an introduction to corrosion science and*

- engineering*,” John Wiley & Sons, Inc., USA, (1967). p. 295-306,
- [89] R.P. Wei, “A model for particle-induced pit growth in aluminum alloys,” *Scripta. Mater.*, 2001;44:2647-2652.
- [90] C.M. Liao, J.M. Olive, M. Gao, R.P. Wei, “In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024,” *Corros.*, 1998;54:451-458.
- [91] Z. Szklarska-Smialowska, “*Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film*,” *Corros. Sci.*, 2002; 44:1143-1149.
- [92] B.C. Bunker, G.C. Nelson, K.R. Zavadil, J.C. Barbour, F.D. Wall, J.P. Sullivan, Hydration of passive oxide films on aluminum, *J. Phys Chem. B*, 2002;106:4705-4713.
- [93] O. Lunder, K. Nisancioglu, O. Hunderi, “*In situ measurement of pitted area by diffuse light scattering*,” *Corros. Sci.*, 1984;24:965-975.
- [94] A. Barbucci, G. Bruzzone, M. Delucchi, M. Panizza, G. Cerisola, “*Breakdown of passivity of aluminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution*,” *Intermetallics*, 2000;8:305-312.
- [95] O. Seri, “*The effect of NaCl concentration on the corrosion behavior of aluminum containing iron*” *Corros. Sci.*, 1994;36:1789-1803.
- [96] K. Nisancioglu, K. Y. Davanger, O. Strandmyr, “*Cathodic Behavior of Impure Aluminum in Aqueous Media*,” *J. Electrochem. Soc.*, 1981;128:1523-1526.
- [97] E.V. Koroleva, G.E. Thompson, G. Hollrigl, M. Bloeck, “*Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution: effect of second phase material*,” *Corros. Sci.*, 1999;41:1475-1495.
- [98] K. Nisancioglu, in Proceedings of RASELM' 91, the Conference on “*Science and Engineering of Light Metals*,” Sendai, Japan, (1991) p. 359-363.
- [99] M. Büchler, T. Watari, W. H. Smyrl, “*Investigation of the initiation of localized corrosion on aluminum alloys by using fluorescence microscopy*,” *Corros. Sci.*, 2000;42:1661-1668.
- [100] J.Y. Josefowicz, J.J. De Luccia, V.S. Agarwala, G.C. Farrington, “*Atomic force microscopy observations of pitting corrosion and inhibition on 7075-T651 aluminum alloy in hydrochloric acid solutions*,” *Mater. Charact.*, 1995;34:73-79.

REFERENCIAS

- [101] R. Buchheit, “*A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys*,” J. Electrochem. Soc., 1995;142:3994-3996.
- [102] T.D. Burleigh, R.C. Rennick, F.S. Bovard, “*Corrosion potential for aluminum alloys measured by ASTM G69*,” Corros., 1993;49:683-685.
- [103] K.R. Van Horn (editor) *Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams*,(1971),Vol. 1, ASM Ohio, pag. 212.
- [104] M.R. Louthier Jr. G.R. Caskey Jr. Donovan, D.E. Raw Jr. “*Hydrogen embrittlement of metals*,” Mater. Sci. Eng., 1972;10:357-368.
- [105] S.C. Deevi, R. Morris, V.K. Sikka, “*Reaction Synthesis and Processing of Nickel and Iron Aluminides*,” International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties and Applications, 283(1996).
- [106] Li Q, N.J. Bjerrum, “*Aluminum as anode for energy storage and conversion*,” J Power Sourc., 2002;110:1-10.
- [107] C.B. Porciúncula, N.R. Marcilio, I.C. Tessaro, M. Gerchmann, “*Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH*,” Braz. J. Chem. Eng., 2012;29:337-348.
- [108] D.M. Draziica, J.P. Popic, “*Corrosion rates and negative difference effects for Al and some Al alloys*,” J. Appl Electrochem, 1999;29:43-50.
- [109] L Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, “*Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications*,” J. Power Sourc., 2007;169:144-149.
- [110] O.V. Kravchenko, K.N. Semenenko, B.M. Bulychev, K.B. Kalmykov, “*Activation of aluminum metal and its reaction with water*,” J. Alloys Compd., 2005;397:58-62.
- [111] E. Tzimas, C. Filiou, S.D. Peteves, J.B. Veyret, “*Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective*”. European Commission-Joint Research Centre (2003).
- [112] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, “*An overview of hydrogen production technologies*”. Cat. Today, 2009;139:244-260.
- [113] L. Gerun, M. Paraschiv, R. Vîjeu, J. Bellettre, M. Tazerout, B. GØbel, U. Henriksen. “*Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier*.”

- Fuel*”, 2008;84:1383-1393.
- [114] D.L. Giltrap, R. McKibbin, G.R.G. Barnes, “*steady-state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier*” *Sol. Wind*, 2003;74:85-91.
- [115] Z.A. Zainal, R. Ali, C.H., Lean, K.N. Seetharamu, “*Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials*”. *Energy Conv. Manag.*, 2001;42:1499-1515.
- [116] A.V. Parmuzina, O.V. Kravchenko, “*Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water,*” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008;33:3073-3076.
- [117] M.Q. Fan, F. Xu, L.X. Sun, “*Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in purewater,*” *Int. J. Hydrogen Energy* 2007;32:2809-2815.
- [118] K. Uehara, H. Takeshita, H. Kotaka, “*Hydrogen gas generation in the wet cutting of aluminum and its alloys,*” *J. Mater. Process Technol.* 2007;127:174-177.
- [119] B. Alinejad, K. Mahmoodi, “*A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water,*” *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34:7934-7938.
- [120] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, “*Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions,*” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007;32:4702-4710.
- [121] T. Hiraki, M. Takeuchi, M. Hisa, T. Akiyama, “*Hydrogen production from waste aluminum at different temperatures with LCA,*” *Mater. Trans*, 2005;46:1052-1057.
- [122] D. Belitskus, “*Reaction of aluminum with sodium hydroxide solution as a source of hydrogen,*” *J. Electrochem. Soc.* 1970;117:1097-1099.
- [123] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, “*Hydrogen generation from aluminum in a non-consumable potassium hydroxide solution*”, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, 13-15 July 2005, Istanbul, Turkey.*
- [124] H. Z Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni, “*A review on hydrogen production using aluminium and aluminium alloys*”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2009;13:845-853.

REFERENCIAS

- [125] E.G. Dow, R.R. Bessette, G.L. Seeback, C.M. Orndorff, H. Meunier, J. Vanzee, M.G. Medeiros. *“Enhanced electrochemical performance in the development of the aluminum/hydrogen peroxide semi-fuel cell”*, J. Power Sources, 1997;65:207-212.
- [126] G.F. Brindley, *“Composition of matter for generating hydrogen”* U.S. Patent 909536, (1909).
- [127] G.F. Brindley, M. Bennie, *“Composition of matter for manufacturing hydrogen gas,”* U.S. Patent 934036, (1909).
- [128] G.C. Gill, *“Hydrogen generator,”* U.S. Patent 2721789, (1955).
- [129] J.H. Checketts, *“Hydrogen generation pelletized fuel,”* U.S. Patent 5728464, (1998).
- [130] J.H. Checkettes, *“Hydrogen generation system and pelletized fuel,”* U.S. Patent 5817157, (1998).
- [131] E.R. Andersen, E.J. Andersen, *“Apparatus for producing hydrogen,”* U.S. Patent 2003/0118505 A1, (2003).
- [132] E.R. Andersen, *“Renewable energy carrier system and method,”* U.S. Patent 2004/0115125 A1, (2004).
- [133] T. Hiraki, S. Yamauchi, M. Iida, H. Uesugi, T. Akiyama, *“Process for recycling waste aluminum with generation of high-pressure hydrogen,”* Environ. Sci. Technol. 2007;41:4454-4457.
- [134] Y.A. Aleksandrov, E.I. Tsyganova, A.L. Pisarev. *“Reaction of aluminum with dilute aqueous NaOH solutions,”* Russ. J. Gen Chem 2003;73:689-694.
- [135] H. Hu, M. Qiao, Y. Pei, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang, *“Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni-Al alloy,”* Appl Catal, 2003;252:173-83.
- [136] A.Z. Zhuk, A.E. Sheindlin, B.V. Kleymentov, *“Use of low-cost aluminum in electric energy production,”* J. Power Sources, 2006;157:921-926.
- [137] D. Stockburger, J.H. Stannard, B.M.L. Rao, W. Kobasz, C.D. Tuck, *“On-line hydrogen generation from aluminum in an alkaline solution,”* Proc Symp Hydrogen Storage Mater Batteries Electrochem 1992;92:431-44.

REFERENCIAS

- [138] S.S. Martinez, W.L. Benites, A.A.A. Gallegos, P.J. Sebastian, "Recycling of aluminum to produce green energy," Sol. Energy Mater Sol. Cells, 2005;88:237-243.
- [139] S.S. Martinez, L.A. Sánchez, A.A.A. Gallegos, P.J. Sebastian, "Coupling a PEM fuel cell and the hydrogen generation from aluminum waste cans," Int. J. Hydrogen Energy 2007;32:3159-3162.
- [140] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, E. Artacho, "Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study," J. Phys. Chem. B, 2002;106:5155-5162.
- [141] J. Petrovic, G. Thomas, "Reaction of Aluminum with Water to produce Hydrogen," US Department of Energy, 2008:1-26.
- [142] E.R. Anderson, "Materials and method to dissociate water" U.S. Patent 4,308,248, December 29, (1981). Assignee: Harizon Manufacturing Corporation
- [143] E.R. Andersen, E. J. Andersen, "Method for producing hydrogen," U.S. Patent 6,638,493; October 28, (2003), Assignee: None listed.
- [144] A.C. Chaklader, C.D. Asok, "Hydrogen generation from water split reaction," U.S. Patent PCT/CA2001/001115, February 21, (2002). Assignee: The University of British Columbia.
- [145] A.C. Chaklader, C.D. Asok, , "Hydrogen generation from water split reaction," U.S. Patent 6,440,385; August 27, (2002). Assignee: The University of British Columbia.
- [146] A.C. Chaklader, C.D. Asok, "Hydrogen generation from water split reaction," U.S. Patent 6,582,676; June 24, (2003). Assignee: The University of British Columbia.
- [147] Z-Y Deng, J.M.F. Ferreira, Y. Tanaka, J. Ye, "Physicochemical Mechanism for the Continuous Reaction of $-Al_2O_3$ Modified Aluminum Powder with Water," J. Am. Ceram. Soc., 2007;90:1521-1526
- [148] P. Morales-Gil, S.M. Fernández-Valverde, "Síntesis y caracterización de Co_3O_4 y su desempeño para la reacción de desprendimiento de oxígeno" XI Congreso Técnico-Científico inin-SUTIN, 5-7 diciembre, Centro Nuclear, Dr. Nabor Carillo, (2001)
- [149] G.P. Gonzalez-Rojas, J. Bonifacio-Martínez, E. Ordoñez-Regil, S.M. Fernández-Valverde, "Synthesis of $La_2(MoO_4)_3$: Electrocatalytic Activity for the oxygen evolution in

REFERENCIAS

- alkaline media*". Int. J. Hydrogen Energy, 1998;23:999-1003
- [150] G. Almazán, S.M. Fernández-Valverde, "*Electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction of a mixture of Co_3O_4 - Eu_2O_3* ," 13th World Hydrogen Energy Conference, 11-15 de junio (2000), Memorias del simposio, 2000;2:1234-1239
- [151] L. Bilurbina, F. Liesa, J. Iribarren, "*Corrosión y protección*", Ed. UPC, España, 2003.
- [152] E. Otero, "*Corrosión y degradación de materiales*", Ed. UPC, España, 2001.
- [153] J. González, "*Control de la corrosión estudio y medida por técnicas electroquímicas*", CSIC, España, 1989.
- [154] M. Rodríguez, "*Corrosividad Atmosférica*" (MICAT-MEXICO), Plaza y Valdez, México, 1999.
- [155] M. Andrade, S. Feliu "*Corrosión y protección metálica*", Consejo superior de investigaciones científicas, Vol. 1, España, 1991.
- [156] ASM Handbook Vol. 13A "*Corrosion: Fundamentals, testing and protection*"
- [157] A. Hector Videla , C. Roberto Salvarezza "*Introducción a la corrosión microbiológica*," Ed. Biblioteca mosaico, 1984, p. 83-102.
- [158] R. J. Galvele, G.F. Duffo, "*Degradación de materiales I: Corrosión*", Ed. Jorge Baudino, (2006).
- [159] F. J. Rodríguez, J. G. Llongueras, "*Técnicas electroquímicas de corriente directa para el estudio de la corrosión*", CP y RPL, Ed. UNAM, México, 2002,p. 1-18
- [160] ASTM, Designation: G5 "*Standard Reference Method for Marking Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*", 2002.
- [161] J. G. Llongueras "*Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*" Ed. UNAM, México, 2002, p. 47-51.
- [162] J.M. Malo, J. U. Chavarín, J. G. Llongueras, "*Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión*", capítulo 2.1, 2.3, 4.
- [163] E. García, J. Malo, J.U. Chavarín "*Técnicas electroquímicas aplicadas al control y seguimiento de la corrosión*". Ed. UNAM, México, 1990, p. 1-9
- [164] M. Morcilla, De la Fuente, D. Díaz, H. Cano, "*Atmospheric corrosion of mild steel*", Rev.

REFERENCIAS

- de metalurgia*, 2011;47:426-444
- [165] ASTM, Designation: G102-89, “*Standard practice for Calculation of Corrosion Rate and Related Information from Electrochemical Measurements*”, 1989
- [166] D.A. Jones, “*Principles and Prevention of Corrosion*,” 2nd Ed., Prentice- Hall, Printed in the United States of America, (1996): 168-198.
- [167] F. J. Mendoza, “*Electrochemical Techniques applied to Study of Mild Steel Corrosion in 1%, 0.1%, 0.01% and 0.001% Na₂SO₄ Solutions*”, MSc. Dissertation, Corrosion and Protection Center, UMIST, 1993.
- [168] ASTM, Designation: G59-97, “*Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Measurement*,” 1997.
- [169] N.O. Aagotnes, T. Hemmingsen, C. Haarsenth, I Midttveit, “*Comparison of Corrosion Measurements by Use of AC Impedance, LPR and Polarization Methods on Carbon Steel in CO₂ purged NaCl Electrolytes*” *Corrosion*, 1999.
- [170] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, “*Corrosion (Corrosion Control)*”, 3th Ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Great Britain, (1994):19:164,19:165.
- [171] M. Chen, Q:S. Yu, C.M. Reddy, H.K. Yasuda, “*Model study investigating the role of interfacial factors in electrochemical impedance spectroscopy measurements*,”*Corros.*, 2000;56:709-721.
- [172] J. Mendoza, R. Durán, J. Genesca, “*Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión*”, (Ed) UNAM, México, 2002.
- [173] R. Cottis, S. Turgoose, “*Electrochemical impedance and noise*”, National Assn of Corrosion Engineers (NACE),1999
- [174] M.E. Folquer, S.B. Ribotta, S.G. Real, L.M. Gassa, “*Study of copper dissolution and passivation processes by electrochemical impedance spectroscopy*,”*Corros.*, 2002;58:240-247.
- [175] J.A. González-Fernández, “*Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnica Electroquímica*” Impreso por Grafipren,1989, p.1-17,106.
- [176] H.P. Hernández., “*Evaluación por Técnicas DC y EIS a un acero 304 AISI con*

REFERENCIAS

- modificación en la superficie, en la Superficie, en un medio acuoso de 0.5 M NaCl + 0.1 NH₂SO₄*”, Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH), Morelia Mich., 1998, p. 1-29.
- [177] ASTM, Designation: G106-89, “*Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*”, 1989.
- [178] V.M. García-Arriega, “*Corrosión del acero al Carbono ASTM A-106 Gr. B en el Sistema DEAH-H₂O-H₂S en Presencia de Cloruros*”, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2003, p. 23-32.
- [179] J.M. Bastidas, S. Feliu, Morcillo, “*El Método de la Impedancia Faraidaca para el estudio de la Corrosion, parte II, Fundamentos Teóricos*”, Rev. de Metalurgia, 1986;22:120-129.
- [180] R.M.G. González, “*Seguimiento del Deterioro de recubrimientos Epóxicos mediante la Técnica Espectroscopia de Impedancia electroquímica*”, Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH), Morelia, Mich. 1998.
- [181] R. Greef, R. Peat, “*Instrumental Methods in Electrochemistry*”, Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited (John Wiley and Sons), p. 251-269.
- [182] T. Hong, H. Shi, H. Wang, M. Gopal, H. Jepson, “*EIS Study of Corrosion Product Film in Pipelines*”, Corros., 2000, 2000;00044:1-16
- [183] ASTM, Designation: D1141-98, “*Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*”, 2013.
- [184] F.L. La Que, “*Marine corrosion and prevention,*” John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [185] P. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, The Mc. Graw-Hill Companies, Inc, New York (2000).
- [186] ASTM, Designation: G31-72, “*Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals,*” 2004.
- [187] ASTM, Designation: G1-03, “*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens,*” 2017.
- [188] ASTM, Designation: G5-94, “*Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements,*” 1993.

REFERENCIAS

- [189] ASTM, Designation: G59-91, “*Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements*,” 2004.
- [190] ASTM, Designation: G106-89, “*Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*,” 2010.
- [191] W.J. Lee, S.I. Pyun, “*Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution*,” *Acta. Electrochimica*, 2000; 45:1901-1910.
- [192] 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*,” *Mater. Sci. Eng.* 1998: 258:306-312.
- [193] M. Amaya, M.A. Espinosa-Medina, J. Porcayo-Calderon, L. Martinez, J.G. Gonzalez-Rodríguez, “*High temperature corrosion performance of FeAl intermetallic alloys in molten salts*,” *Mater. Sci. Eng.* 2003;349:12-19.
- [194] K. Nisancioglu, H. Holtan, “*Cathodic polarization of aluminium in acetate-buffered chloride media*,” *Electrochem. Acta*, 1979;24:1229-1235
- [195] F. M. Al-Kharafi, W. A. Badawy, “*Inhibition of Corrosion of Al 6061, Aluminum, and an Aluminum-Copper Alloy in Chloride-Free Aqueous Media: Part 2—Behavior in Basic Solutions*. *Corros.*, 1998;54:377-385
- [196] C. M. Liao, J.M. Olive, M. Gao, R.P. Wei, “*In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024*”. *Corros.*, 1998;54:451-458
- [197] B. A. Abd-El-Nabey, N. Khalil, E. Khamis, “*The acid corrosion of aluminium in water-organic solvent mixtures*,” *Corros. Sci.*, 1985;25:225-232
- [198] A.J. Trowsdale, B. Noble, S. J. Harris I.S.R. Gibbins, G.E. Thompson, G.C. Wood, “*The influence of silicon carbide reinforcement on the pitting behaviour of aluminium*,” *Corros. Sci.*, 1996;2:177-191
- [199] C. Montecelli, F. Zucchi, G. Brunoro, G. Trabanelli, “*Corrosion and corrosion inhibition of alumina particulate/aluminium alloys metal matrix composites in neutral chloride solutions*,” *J. Appl. Electrochem.*, 1997;27:325-334.
- [200] H. J. W. Lenderink, M. V. D. Linden, J. H. W. De Wit, “*Corrosion of aluminium in acidic*

REFERENCIAS

- and neutral solutions,” *Electrochim Acta*, 1993;38:1989-1992.
- [201] S. Sayed, Abdel Rehim, H. Hamdi Hassan, Amin A. Mohammed, “*Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys in sulphate solutions containing halide ions investigated by an impedance technique*,” *Appl. Surf. Sci.*, 2002;187:279-290.
- [202] S.E. Frers, M.M. Stefenel, C. Mayer, T. Chierchie, “*AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential*,” *J. Appl. Electrochem.*, 1990;20:996-999.
- [203] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, “*Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods*,” *Corros. Sci.*, 1981;21:647-672.
- [204] A. Torres-Islas, C. Carachure, S. Serna, B. Campillo, G. Rosas, “*Corrosion of Mechanically Alloyed Nanostructured FeAl Intermetallic Powders*,” *Adv. Mater. Sci. Ing*, 2012;2012:1-9.
- [205] J. Avila, J. Genesca, “*Mas allá de la herrumbre I*” 1th Ed. Fondo de Cultura Económica, (1986).

A1. Corrosion Study of Al-Fe (20 wt%) Alloy in Seawater Alkaline Solutions

J.E. Flores-Chan^{1,}, A. Torres-Islas², C. Patiño-Carachure³, G. Rosas¹, M.A. Espinosa-Medina^{4,*}*

¹ Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, C.P. 58000, Morelia, Mich. México.

² Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería Mecánica, Universidad Autónoma del Estado de Morelos. C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.

³ Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Av. Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115 MSNH, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

⁴ Facultad de Ingeniería Mecánica, UMSNH, C.P. 58000, Morelia, Mich. México.

*E-mail: marespmed@gmail.com, enri_flores@hotmail.com

Received: 30 May 2016 / *Accepted:* 8 July 2016 / *Published:* 7 August 2016

The assessment of corrosion susceptibility of the Al-Fe (20 wt%) alloy in seawater at different alkaline pH values was performed applying potentiodynamic polarization, linear polarization resistance (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The electrochemical results carried out at room temperature showed lower values of the corrosion current density of about 0.008 - 0.0896 mA/cm². The polarization curves showed the formation of an unstable layer which decreases with the pH increasing. EIS results revealed a corrosion mechanism controlled by the ion transport through the permeable film. Microstructural characterization confirmed the formation of hydroxides phases as corrosion products by increasing the pH and exposure time.

Keywords: Al-Fe (20 wt%) alloy, electrochemical techniques, seawater.

1. INTRODUCTION

Intermetallic compounds within Fe-rich region in the FeAl phase diagram are considered structural materials due to their attractive physical, chemical and mechanical properties combined with low density and low cost [1-3]. However, the intermetallic compounds in the Al-rich portion such as FeAl₂, FeAl₃, and Fe₂Al₅ are susceptible to hydrogen environment embrittlement caused by the reaction of the aluminium and the air humidity according to the following reaction [4, 5]:



From the reaction, has been widely discussed that the hydrogen released provokes cleavages fracture of the intermetallic materials. Also, the cleavages fracture is accentuated with the aluminium content in the alloy. It is important to note that hydrogen environment embrittlement is not essentially a corrosion process, but can enhance. Among the above intermetallic compounds, FeAl₃ contains the highest Al ratio, so it would be expected that the corrosion process in this intermetallic will increase. In the other hand, with increasing corrosion of the material, a greater amount of hydrogen is released.

In the past, the aluminium and its alloys have been proposed to generate hydrogen from the hydrolysis of water for fuel cells applications. Thus, the intermetallic alloys are also considered candidates for hydrogen generation. A circumstance that assists this purpose is that released hydrogen gas from the reaction minimizes the cohesive forces resulting in the breaking down of the material, and then increasing the surface area of the reaction [6, 7]. However, an important feature for the use of aluminium and its alloys is to remove the oxide layer formed by exposing the aluminium in aqueous media [8, 9]. It is known that the thickness and stability of the passive layer depend on the composition of the electrolyte and electrochemical parameters, such as; corrosion potential, E_{corr} , corrosion density, i_{corr} , pH, etc. [10, 11]. In this way, a continuous film rupture improves efficiency and kinetics of the corrosion process for hydrogen generation. For this propose, the use of Ca(OH)₂ addition has been utilized in the past [12-15].

Thus, the aim of this study is to investigate the corrosion process in the Al-Fe (20 wt%) alloy using artificial seawater as the electrolyte. To evaluate the effect of pH on the corrosion rate in the intermetallic alloy the seawater was modified reached to an alkaline region by adding Ca(OH)₂ promoter. Therefore, the continuous removal of the passive oxide layer was promoted in the alloy with Ca(OH)₂ additive to increase the corrosion rate.

2. EXPERIMENTAL

The Al-Fe (20 wt%) alloy was obtained under conventional gravity casting techniques using high purity elements (99.99 wt%). To reveal the microstructure of the alloy was mechanically polished with emery paper, cleaned, and then chemically attacked with the 2% HBF₄ and 200 mL H₂O solution. Samples were immersed for 5 seconds applying 10 V in DC potential. The samples for the corrosion tests were prepared according to ASTM G31-72 (1.3 x 1.3 x 1 cm³) standard. Before corrosion tests, the surface of the specimens of each experimental condition was SiC devastated (grade 1500), cleaned with acetone and dried. The corrosive agent was synthetic seawater prepared according to ASTM-D1141-98 standard. To increase the corrosion rate, the pH of seawater was adjusted at 10, 12 and 14 by adding Ca(OH)₂. All the reagents used in the seawater preparation were analytical grade.

The electrochemical techniques for corrosion tests were potentiodynamic polarization curves, linear polarization resistance (LPR), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The tests were performed according to ASTM G5-94, G59-91 and G106-89 standards respectively. The electrochemical cell consisted of three electrodes arrangement; saturated calomel (SCE) as a reference, a graphite bar as a counter electrode and the Al-Fe (20 wt%) alloy samples as working electrode. The arrangement was connected to a potentiostat Gill-AC (ACM Instruments) attached to a computer.

The potentiodynamic test was established in a potential window -1000 to 2000 mV versus the

OCP with a scan rate of 1 mV/s. The values of the corrosion current density are calculated using the Tafel extrapolation method taking an extrapolation zone 150 mV versus OCP. Linear polarization resistance (LPR) measurements were performed in the range of -15 to +15 mV at a scan rate of 1 mV/s recording a measurement every 15 min during 24 h. EIS test was developed by applying an excitation signal of ± 15 mV vs. open circuit potential, in the frequency range of 10,000 Hz to 0.01 Hz. All tests were performed at room temperature and in triplicate to ensure reproducibility of the experiments. The morphological and chemical characterization of materials was conducted in an X-ray diffractometer (BRUKER D8 ADVANCE). Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on a JEOL JSM-7600F with microanalyzer BRUKER model adapted X-Flash 6130.

3. RESULTS AND DISCUSSION

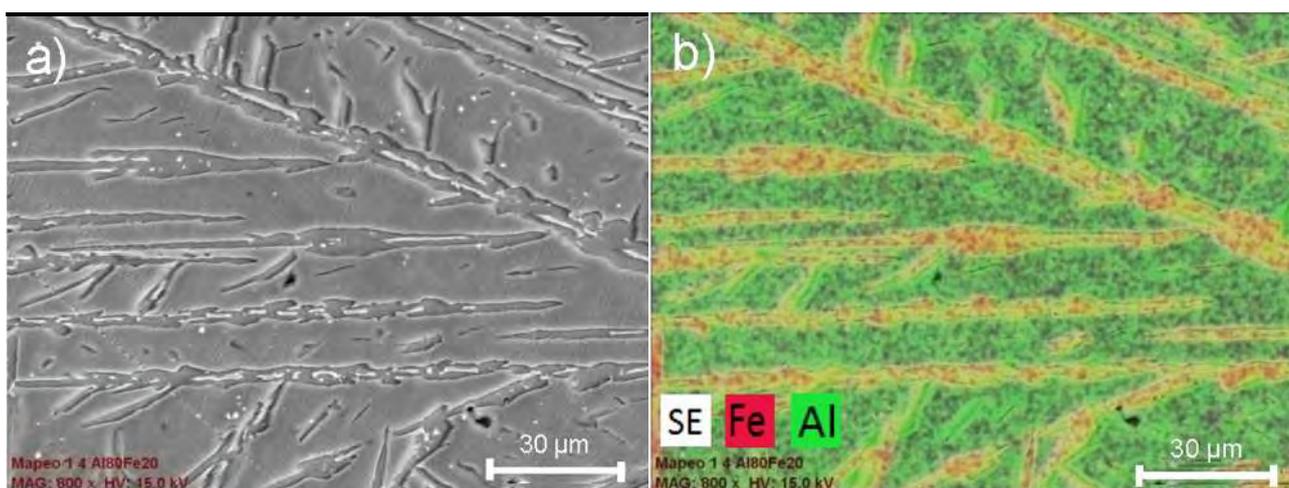


Figure 1. Microstructural characterization of Al-Fe (20 wt%) as-cast alloy: a) SEM micrograph, b) X-ray elements mapping.

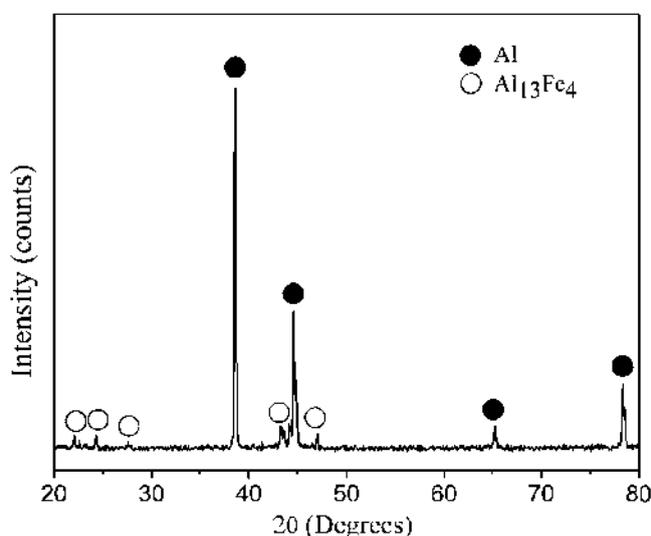


Figure 2. Chemical composition characterizations by XRD of Al-Fe (20 wt%) as-cast alloy SEM micrograph of Al-Fe (20 wt%) as-cast alloy is shown in Fig. 1a.

The observed morphology consists of elongated intermetallic grains and porosities dispersed in the bulk material [16]. EDS chemical maps illustrating the elements distribution is shown in Fig. 1b. It showed the Al and Fe were distributed in two phases. In order to know the structure of both crystallographic phases, an XRD analysis was performed. Fig. 2 shows the XRD pattern that indicates the presence of the Al (Fe) cubic solid solution and $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ monoclinic intermetallic compound. These results are in agreement with the Al-Fe phase equilibrium diagram.

Fig. 3 shows the potentiodynamic polarization curves for the Al-Fe (20 wt%) alloy immersed in artificial seawater at different pH values by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition. As the pH increases, the anodic and cathodic areas are displacing toward small potential values and high current density values, more accentuated at pH 14 with higher current density values. For pH 10, 12 and 14 the anodic polarization regions were associated with a mechanism of anodic dissolution at potentials near to OCP. A semi-passive region between -796 to -646 mV_{SCE} was observed at pH 10, while at pH 12 and 14 longer semi-passive region was present from -940 to -480 mV and -910 to -580 mV respectively. However, higher active dissolution was observed at pH 14. In addition, with increasing pH values the i_{corr} increased in one order of magnitude associated with the aluminium dissolution into the activation region.

For pH 10 and 12 there is a semi-passive behaviour attributed to the formation of corrosion products trapped between Fe-Al phases; retarding the ion transfer mechanism at the alloy interface as a resistive barrier. A similar behavior has noted in materials susceptible to pitting corrosion [17]. However, at pH 14 an activation mode was the principal mechanism for over potential near the OCP.

The anodic dissolution mechanism is increased with the pH values when $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was added (Fig.3). At pH 10, an active region was formed in the range from OCP to -891 mV showing an i_{corr} of $11.87 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ and a semi-passive region presented at i_{pass} value around 0.1617 mA/cm^2 .

Similarly, at pH 12 and 14 an active region from the OCP observed in the range -940 to -910 mV showing i_{corr} values of 37.2×10^{-3} and $89.63 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ respectively. Also, a semi-passive region shows i_{pass} values around 0.345 and 0.67 mA/cm^2 . Instabilities showed in cathodic branches are related to the transformations in mixtures of salts at the beginning and the end of the experiment, attributed to the release of corrosion products formed on the surface of the intermetallic alloy [17, 18]. As in the present study some aluminium alloys, corrosion studies have reported changes in the Tafel slopes of the cathodic polarization curve in aqueous solutions attributed to the rupture of the oxide film formed on the cathodic surface [19, 20].

Table 1. Potentiodynamic polarization parameters for the Al-Fe (20 wt%) alloy tested in seawater at different pH values by Ca (OH)₂ adding.

Electrolyte (Seawater)	pH	E_{corr} mV	i_{corr} mA/cm^2	β_a mV/decade	β_c mV/decade
Seawater	8	-1114	8.0×10^{-3}	549	465
	10	-1045	11.8×10^{-3}	407	350
Seawater + CaOH	12	-1237	37.2×10^{-3}	147	124
	14	-1241	89.6×10^{-3}	112	100

Table 1 shows the electrochemical parameters obtained from potentiodynamic polarization curves, where the i_{corr} was calculated by the method of extrapolation of Tafel (β_a and β_c) in the range of ± 150 mV vs. OCP. The increasing in current density (i_{corr}) was related to the dissolution process.

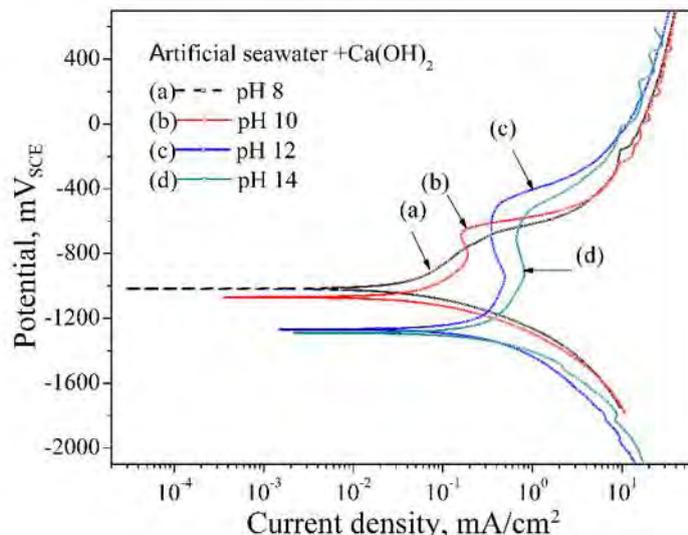


Figure 3. Potentiodynamic polarization curves for the Al-Fe (20 wt%) alloy in seawater at different pH values by Ca(OH)_2 adding.

The results obtained from linear polarization resistance (LPR) of the alloy immersed in seawater with the pH effect on the R_p kinetic, are showed in Fig. 4. Ca(OH)_2 additive decreased the R_p values in the range 0.1 to 100 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ showing an increase in the corrosion rate. At pH 14, the R_p values were lower attributed to a minimum or unstable corrosion products formed with permeability characteristics, and the passivation-breaking-passivation process caused by seawater composition.

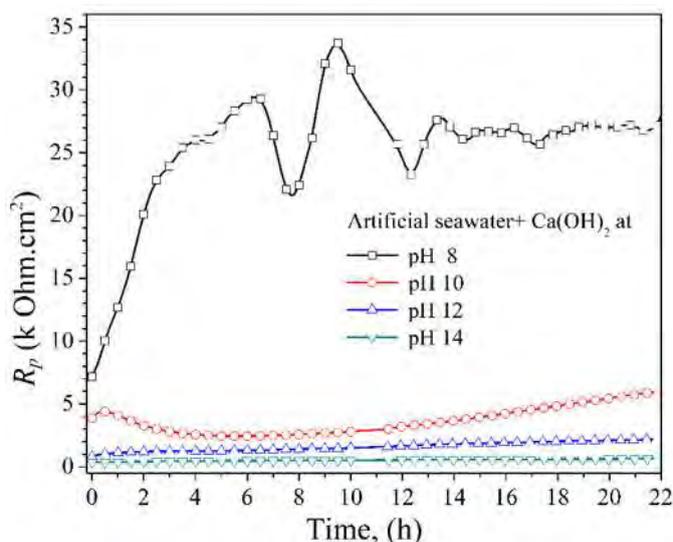


Figure 4. LPR at different pH with Ca(OH)_2 additions.

From potentiodynamic results, the i_{corr} of the alloy increased slightly from 8×10^{-3} to 89×10^{-3} mA/cm² with pH by the Ca(OH)₂ addition. This variation in current density was attributed to the instability of the hydrated γ -Al₂O₃ phase according to the aluminium Pourbaix diagram [21]. At pH 8, lower i_{corr} values of the alloy were observed, which was confirmed by the increase the values of R_p in the range from 7 to 29 k Ω cm² for a period ranging from 1 to 6 h. Subsequently, R_p values stay stable around the 26 k Ω cm² after 12 h of immersion. In the other hand, for pH>8 the solutions show values of R_p up to 5 k Ω . Notably, the alloy at pH 14 showed a maximum R_p around 0.6 k Ω cm² after 20 h of immersion. These results illustrate a higher anodic dissolution obtained for pH>8 promoting high density of electrochemical reactions with possibilities of produce higher hydrogen liberation. It could be usable for energy conversion in future applications.

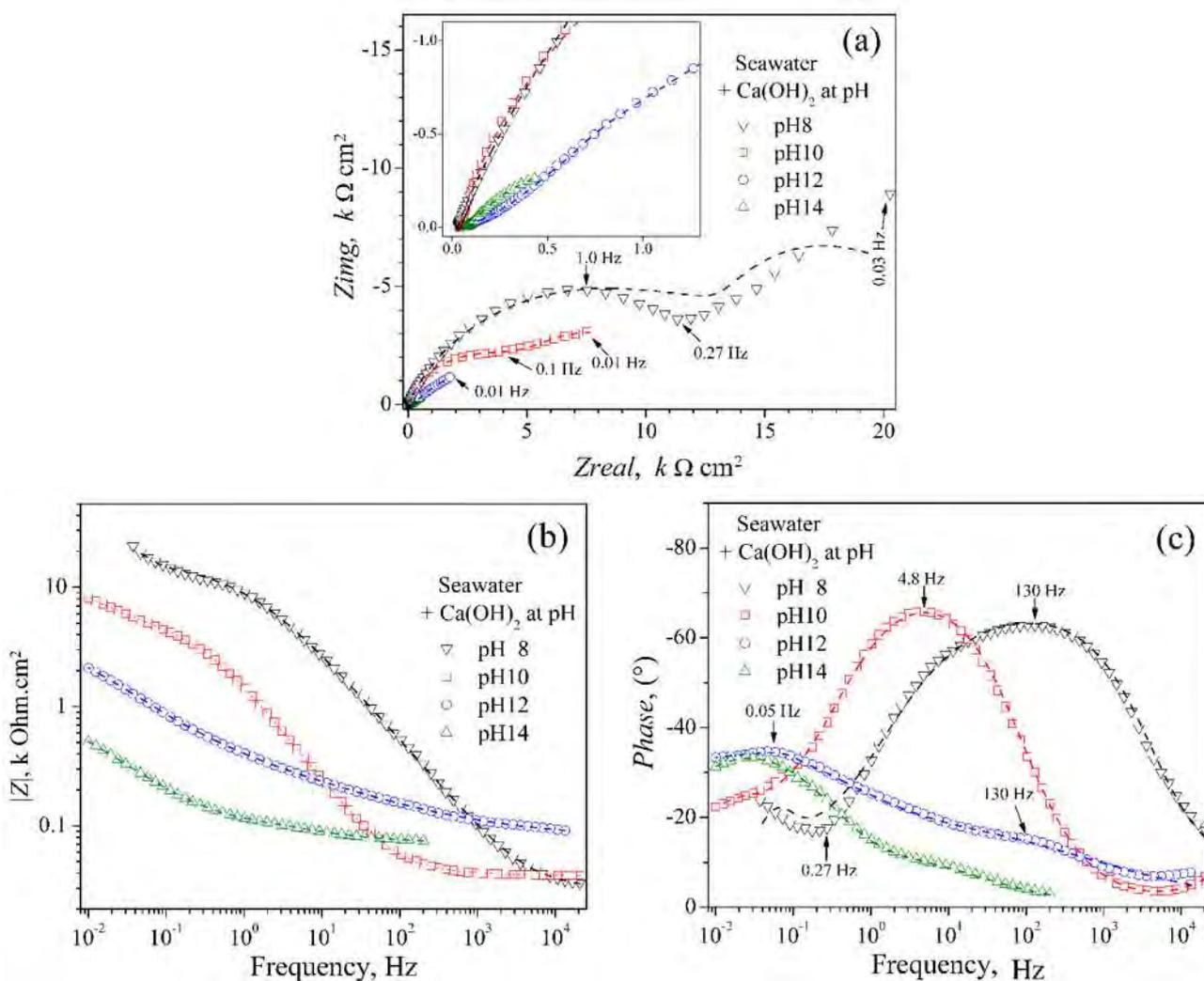


Figure 5. EIS results; a) Nyquist, b) Impedance module, c) Bode phase diagrams.

Fig. 5 shows the EIS results from the immersion of Al-Fe (20 wt%) alloy in seawater at different pH values by adding Ca(OH)₂. Fig. 5a is illustrating the Nyquist diagrams. At pH 8 (near to neutral seawater), a depressed capacitive semicircle situated from higher to middle frequencies (up to

0.27 Hz) is observed due to the initial surface rough which increased with the anodic dissolution. At pH 10, a capacitive semicircle from high to medium frequencies (up to 0.1 Hz), tending to form a second semicircle at lower frequencies was presented. Nyquist diagrams for pH 12 and 14 show low frequencies and a second opened semicircle with diffusive behavior due to the formation of corrosion products which added to alloy surface. The formation of second opened semicircles was related to the presence of a permeable layer rapidly dissolved at $\text{pH} > 8$. The decrease in semicircle diameter at pH 12 and 14 suggest an increase in the current density indicating both formation of stable corrosion products and a process of charge transfer. These results are in good agreement with the polarization curves at low overpotential close to the OCP (Fig. 3). Fig. 5b illustrates at low frequencies the maximum value of impedance module $|Z|$ reaching $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ at pH 8. The impedance module for a frequency of 0.01 Hz was approximately $8.1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ at pH 8 and 10 defining time constants. These results are in agreement with the Nyquist diagrams at the same pH values. The minimum values of the impedance module registered at low frequencies ($\text{pH} > 8$) were approximately the same with R_p (see Fig.4). The phase angle determined at high frequencies shows low values related to electrolytic reactions governed by an activation mechanism. At pH 8 and 10, the phase angle is increased at low-frequency values indicating higher stabilities of the corrosion products. This trend is similar to the LPR results showed in Fig. 4.

The hydrogen evolution during the electrochemical process [22] correspond to the hydration-dissolution and precipitation of aluminium corrosion products formed at the surface/electrolyte surface promoted by the pH increasing and uncovered substrate sites by the scale spalling [22]. That maintains a constant effective area in contact with the alkaline solution, as showed with EIS results of alloys in both pH 12 and pH 14 solutions. In this sense, the equivalent circuit model (ECM) in Fig. 6 shows analogous representation with electric elements of the corrosion phenomena mechanisms, considering the formation of the porous and defective scale of corrosion products. In the ECM, R_s is the resistance of the electrolyte solution, the arrangement of CPE_1 in parallel with R_p is the impedance of the external scale/solution interface. The element CPE_2 is the double layer capacitance between metal and electrolyte solution at the pore bottom, as before reported [23]. The R_{CL} is the charge transfer resistance at the alloy surface and the electrolyte into the pore.

The schematic corrosion products porous scale (Fig. 6) allows the electrochemical reactions at the exposed electrode surface due electrolyte permeation. However, in the kinetic model, the electrochemical reactions into the pore could differ from the bulk interface due the differential species concentration. At the bottom pore interfaces, the corresponding impedance was composed by an $R_{cl} + W_s$ in parallel with CPE_{2l} (the double-layer capacitance at the metal/solution interface) electrical component arrangement. Inside the pore length interface, the electrolyte resistance R_p , and the impedance in the pore are in parallel with the insulating part of the inner scale; it considered as a capacitor CPE_1 [24,25]. [24,25]. Table 2 shows the EIS parameters fitted over the data values obtained during the Al-Fe (20 wt%) alloy immersion into the seawater solution at different alkaline pH conditions, using the two equivalent electrical circuit models showed in Fig 6.

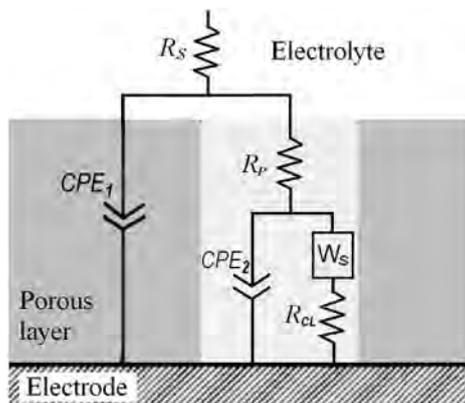


Figure 6. Equivalent electrical circuit of the impedance for an electrode with porous corrosion product formation by the Al-Fe (20 wt%) alloys immersed in seawater at different pH values.

$$Z_{(CPE)} = \frac{1}{T_{CPE}(j\omega)^\alpha} \tag{2}$$

$$Z_{(R)} = R_s \tag{3}$$

$$Z_f = R_{CL} \tag{4}$$

$$Z_W = \sigma \frac{\tanh(jT_D\omega)^P}{(jT_D\omega)^P} \tag{5}$$

Were:

R_s is the electrolyte resistance, T_{CPE} is a constant phase capacitance, α dimensionless potential number ($0 < \alpha \leq 1$; while $\alpha=1$ assumes CPE_i is a perfect capacitance C_{dl}). Angular frequency is $\omega = 2\pi f$, with $f = linear\ frequency$, j a complex number $= \sqrt{-1}$, and Z_f is the Faradaic impedance at the metal/scale interface. Hence, the term T_D represents the ratio of scale thickness L and the effective diffusion coefficient D_{eff} of that scale; $T_D = L^2 D_{eff}^{-1}$, power is between $0 < P < 1$, σ is the constant of diffusion or the modulus of the Warburg resistance.

Table 2. EIS obtained fitting parameter by ECM (Fig. 6) of measured data obtained with the Al-Fe (20 wt%) alloys immersed in seawater at different pH values.

Seawater + Ca(OH) ₂	pH 8	pH 10	pH 12	pH 14
$R_s, (\Omega\ cm^2)$	24.12	2.12×10^{-7}	78.61	71.26
$T_{CPE1}, (F\ cm^2)$	1.59×10^{-5}	7.68×10^{-8}	1.05×10^{-3}	3.54×10^{-3}
$\alpha_1, dimensionless$	0.69	0.89	0.36	0.56
$R_p, (\Omega\ cm^2)$	20.39	39.11	580.2	76.19
$T_{CPE2}, (F\ cm^2)$	1.76×10^{-6}	1.29×10^{-4}	4.85×10^{-4}	4.15×10^{-3}
$\alpha_1, dimensionless$	0.90	0.84	0.62	0.91
$\sigma, (\Omega\ cm^2/s)$	8905	7254	27799	1204
$T_D, (s)$	6.273	48.5	6.057	106.5
$P, dimensionless$	0.620	0.440	0.698	0.304
$R_{CL}, (\Omega\ cm^2)$	14529	4218	3499	1.5×10^{-4}

In accord with the EIS and fitting results, the R_s values were minor than $80 \Omega \text{ cm}^2$. R_{CL} values showed in agreement with the R_p from LPR monuments, were the alloy immersed in the solution at pH 14 showed the lowest values while at pH 8, the highest value was observed. Warburg elements showed lower values, which are associated to more diffusivity between the defective scales of corrosion products, were ionic diffusion found high-density paths across the scale, Table 2. In this sense, defective corrosion product affected the surface area of scale/electrolyte interface; it was associated with the potency factor (α_I) of the capacitive constant element CPE_I , showing in all cases, α_I values under of 0.9, particularly at both 12 and 14 pH values around 0.5. The last characteristic promoted a semicircle depreciation explained by Nyquist plots (Fig.5a). On the other hand, the capacitive element at the alloy/scale/pore interface, showed α_2 values closer to 0.9, tending to get perfect capacitance behavior.

The fitting parameter of ECM proposed is in accord with the electrochemical experimental results and with the microstructural characterization of surface alloys after the corrosion tests. The capacitance values increased with the pH for the two constant elements (CPE), due its impedance (Z_{CPE}) values diminished and scale density fall also, as discussed before [26]. Last behavior was promoted by the Ca(OH)_2 addition in seawater solution.

Fig. 7 shows XRD patterns of the sample at pH 8 and 14 exposed to seawater with Ca(OH)_2 addition. For sample at pH 8, the same starting phases were observed indicating a weak or not alloy reaction with seawater. By contrast, in the pattern at pH 14, the $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ phase and minor proportions of NaCl compound observed as constituents of seawater are indicating the effect of the pH in the alloy corrosion.

Fig. 8 displays surface images of the alloy exposed to seawater at pH 14. A visible dissolution of the alloy was observed. The aluminium oxide is thermodynamically stable near neutral seawater, showing excellent adhesion to the substrate. Therefore, the aluminium oxide layer is an ideal protective layer [27]. However, the layer can be dissolved in alkaline solution as can be deduced in the present work.

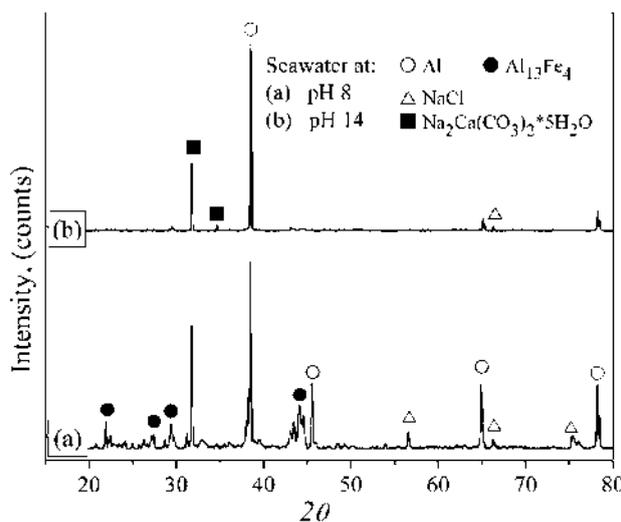


Figure 7. X-Ray diffraction pattern in corroded condition at different pH with Ca(OH)_2 .

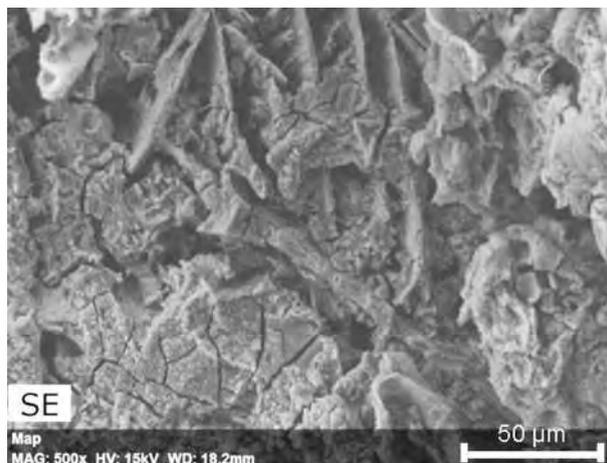


Figure 8. SEM micrograph showing characteristics on the corroded surface of alloy immersed in seawater solution at pH 14.

4. CONCLUSIONS

After the corrosion test on the Al-Fe (20 wt%) alloy immersed in seawater at pH 10, 12 and 14 by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ additions, the following conclusions are derived:

The potentiodynamic plots show anodic dissolution and semi-passive behaviour at higher potential values from OCP. With pH increasing the alloy shows higher i_{corr} values.

EIS results from the Nyquist plots with the pH increasing show a semicircle diameter reduction as an indication of the impedance module values are associated to charge transfer control governed by a corrosion mechanism.

The electrochemical properties modified a semi-passive layer forming a defective scale with porous high density accentuated by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition. In this sense, the R_p values of the alloy decreased with pH.

XRD patterns showed the presence of the $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NaCl compounds identified as constituents of seawater in the alloy. SEM images indicate the formation of stable surface layers that obstruct and slow the corrosion process. The film growth was due to the ionic migration of Al^{3+} and O^{2-} through the film thickness, indicating greater dissolution of the alloy by $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

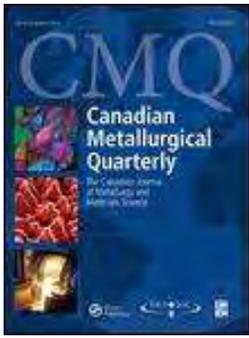
ACKNOWLEDGEMENTS

J.E. Flores-Chan expresses their gratitude to PRODEP for the financial support granted for the development of this research.

References

1. J. R. Romero-Romero, J. Luis López Miranda, R. Esparza, M.A. Espinosa-Medina and G. Rosas, *Mater. Sci. Forum*, 793 (2014) 143-149

2. H. Song, Y. Wu, C. A. Tang, S. Yuan, Q. Gong, and J. Liang, *Tsinghua Sci. Technol.*, 14 (2009) 300-306
3. Ji. Gang, T. Grosdidier, F. Bernard, P. Sebastien, E. Gaffet and L. Sebastien, *J. Alloys Comds*, 434 (2007) 358-36
4. O. Hernández, F. de la Rosa, A. Bedolla, C. Patiño-Carachure and G. Rosas, *Superficies y vacío*, 26 (2013) 18-21
5. M. Martinez, B. Viguier, P. Maugis, J. Lacaze, *Intermetallics* 14 (2006) 1214-1220
6. C. T. Liu, *Mater. Chem. Phys.* 42 (1995) 77-86
7. R. Akid, *Corrosion of Engineering Materials*, Handbook of Advanced Materials, Wiley inter-science, United States of America 2004
8. Y. K. Chen, H. T. Teng, T. Y. Lee, H. W. Wang, *Int. J. Energy Env. Eng.*, 5 (2014) 1-6
9. M. Pudukudy, Z. Yaakob, B. Narayanan, R. Ramakrishnan, S. Viswanathan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7451-7456.
10. E. A. El-Wahab, A. H. Marei, O. R. Khalifa, H. A. Mohamed, *J. Am. Sci.*, 6 (2010) 476-486
11. A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, J. Pérez-Mariscal, *Rev. Metal.*, 34 (1998) 37-41
12. A. A. El-Meligi, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 10600-10607
13. L. Soler, A. M. Candela, J. Macanás, M. Muños, J. Casado, *J. Power Sources*, 192 (2009) 21-26.
14. H. Z. Wang, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, M. Ni, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 13 (2009) 845-853
15. C. B. Porciúncula, N. R. Marcilio, I. C. Tessaro, M. Gerchmann, *Braz. J. Chem. Eng.*, 29 (2012) 337-348
16. W. John Pridgeon, L. Edward Langer, *ASM Handbook*, Vol. 9, Metallography and Micro-structures, 9th Edition, Printed in the United States of America, 2004
17. W. J. Lee, S. I. Pyun, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1901-1910
18. L. Martinez, M. Amaya, J. Porcayo-Calderon, E. J. Lavernia, *Mater. Sci. Eng., A*, 258 (1998) 306-312
19. M. Amaya, M.A. Espinosa-Medina, J. Porcayo-Calderon, L. Martinez, J. G. Gonzalez-Rodríguez, *Mater. Sci. Eng., A*, 349 (2003) 12-19
20. K. Nisancioglu, H. Holtan, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 1229-1235
21. M. Pourbaix, *Aluminium Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*, Ed Pergamon, Oxford. 1966.
22. V. Sarou-Kanian, S. Ouazar, P. E. Bocanegra, C. Chauveau, I. Gokalp, Low temperature reactivity of aluminum nanopowders with liquid water, In Proceedings of the 3rd European Combustion Meeting ECM.
23. C. L. Zeng, W. Wang, W. T. Wu, *Corrosion Sci.*, 43 (2001) 787-801
24. N.J. Medvedeva, Y.N. Gornostyrev, D.L. Novikov, O.N. Myrasov and A.J. Freeman, *Acta Mater.* 46 (1998) 3433-3442.
25. Y. L. Zhou, M. Ninomi, T. Akahori, H. Fukui and H. Toda, *Mater. Sci. Eng., A*, 398 (2005) 28-36.
26. J. R. Macdonald, E. Barsoukov, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.
27. F. Rosalbino, S. Delsante, G. Borzone, E. Angeline, *Corrosion Sci.*, 52 (2010) 322-326.



A2. Corrosion study of Al-Fe (20 wt-%) alloy in artificial sea water with NaOH additions

J. E. Flores-Chan, A. Bedolla-Jacuinde, C. Patiño-Carachure, G. Rosas & M. A. Espinosa-Medina

To cite this article: J. E. Flores-Chan, A. Bedolla-Jacuinde, C. Patiño-Carachure, G. Rosas & M. A. Espinosa-Medina (2017): Corrosion study of Al-Fe (20 wt-%) alloy in artificial sea water with NaOH additions, Canadian Metallurgical Quarterly, DOI: [10.1080/00084433.2017.1410942](https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1410942)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1410942>



Published online: 07 Dec 2017.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 10



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Corrosion study of Al–Fe (20 wt-%) alloy in artificial sea water with NaOH additions

J. E. Flores-Chan ^a, A. Bedolla-Jacuinde ^a, C. Patiño-Carachure ^b, G. Rosas ^a and M. A. Espinosa-Medina ^c

^aInstituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, Morelia, Michoacán, México; ^bFacultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Ciudad del Carmen, Campeche, México; ^cFacultad de Ingeniería Mecánica, UMSNH, Morelia, Michoacán, México

ABSTRACT

The corrosion behaviour of the Al–Fe (20 wt-%) alloy was investigated by electrochemical methods in an artificial sea water solution at various alkaline pH values adjusted by a NaOH solution. The electrochemical results showed lower current density values at a temperature of 23°C, varying from 0.008 to 0.873 mA/cm². The potentiodynamic polarisation results suggest the formation of a sensitive layer, which decreases with increasing pH. EIS results showed a corrosion mechanism control governing by diffusion of the solution ions across the permeable scale. SEM characterisation showed a scale formation composed of hydroxides as the main corrosion products; this was associated with increases in both the pH and the immersion time.

RÉSUMÉ

On a examiné le comportement à la corrosion de l'alliage d'Al–Fe (20% en poids) au moyen de méthodes électrochimiques, dans une solution d'eau de mer artificielle à diverses valeurs de pH alcalin ajusté avec une solution de NaOH. Les résultats électrochimiques ont montré de plus faibles valeurs de densité de courant à une température de 23°C, variant de 0.008 à 0.873 mA/cm². Les résultats de polarisation potentiocinétique suggèrent la formation d'une couche sensible, qui diminue avec l'augmentation du pH. Les résultats d'EIS ont montré un contrôle du mécanisme de corrosion gouverné par diffusion des ions de la solution au travers de la calamine perméable. La caractérisation au SEM a montré une formation de calamine composée d'hydroxydes comme principaux produits de corrosion: ceci était associé à des augmentations à la fois du pH et du temps d'immersion.

ARTICLE HISTORY

Received 16 June 2017
Accepted 24 November 2017

KEYWORDS

Al–Fe (20 wt-%) alloy;
Electrochemical techniques;
EIS; electrochemical
polarisation; corrosion;
artificial sea water solution

1. Introduction

In the past, it was determined that hydrogen caused intergranular and transgranular embrittlement in many polycrystalline materials [1–3]. In particular, the embrittlement behaviour of hydrogen in aluminium and its alloys has been studied for decades [4–10]. FeAl intermetallic alloys are also affected by hydrogen embrittlement that shows low ductility. In the Fe-rich composition of the Fe–Al system, intermetallics such as B2–FeAl and DO₃–Fe₃Al are considered structural materials with promising chemical and physical properties and some mechanical applications at higher temperature conditions, thus sustained with their relatively low density and cost [11–15]. On the contrary, in the Al-rich composition of the Fe–Al system, intermetallics such as FeAl₂, FeAl₃, and Fe₂Al₅ are very susceptible to permeation and entrapment of hydrogen [16,17]. Since these intermetallic compounds contain a high-Al content, an increase in the reaction density in the oxidation of Al at the interface is expected, and then an increase in

the rate of the corrosion process. During the corrosion of the material, the oxidation reaction occurs, increasing the quantity of hydrogen released as anodic reaction density.

In the hydrogen embrittlement process, the reaction between the Al atoms and the humidity in the air results in the release of hydrogen. Hydrogen gas diffuses into the material, causing embrittlement of the intermetallic alloy. Among the mechanisms that have proposed for hydrogen embrittlement is enhanced hydrogen decohesion (HEDE) [15,18]. In HEDE, a reduction of the cohesive force through the cleavage planes by the presence of hydrogen weakens the bonds of the metal atoms that induce the mechanical fracture of the material. In some works, it has been determined that the reaction front of the hydrogen increases with the front of corrosion, which leads to the propagation of the microcracks [5,18].

Additionally, the aluminium and aluminium alloys have potential applications as hydrogen generators due

to their reaction with water in the fuel cell technologies [19–24]. Aluminium by itself does not react with water but must be activated in different ways. Iron–aluminium intermetallic alloys can also react with water spontaneously for hydrogen generation via aqueous anodic dissolution [25,26]. On the other hand, it was reported that small intermetallic particles accelerate corrosion in metal alloys [27,28]. In this way, iron aluminide particles in aluminium alloys could be suitable for hydrogen generation via aqueous anodic dissolution.

Moreover, a significant direction in research for the use of aluminium and its alloys in hydrogen generation is to promote the spalling of the oxide layer formed by aqueous corrosion [19,21–25]. The structure and stability of the oxide layer of scale depend on the environment chemical composition, and the electrochemical parameters of the cell, as potential (E_{corr}), current density (i_{corr}), and defects at the surface [27,28]. Thus, continuous scale spalling improves anodic dissolution, thus increasing the active corrosion process for hydrogen generation. In this sense, the NaOH addition as poison precursor has been used previously [29–34].

Therefore, this work aims to study the corrosion behaviour of an Al–Fe (20 wt-%) alloy immersed in artificial sea water solution modifying the pH at basic values with NaOH additions. The effect of pH on the corrosion behaviour of Al–Fe alloys by electrochemical methods was evaluated. Complemented characterisation was performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques.

2. Experimental

2.1. Materials

The Al–Fe (20 wt-%) alloys here studied were obtained by conventional gravity casting furnace. For metallographic characterisation, small pieces of Fe and Al metals with high purity (99.99 wt-%) were cut, mechanically polished with emery paper, cleaned, and etching using a 2% HBF₄ solution by immersion applying 10 V in direct current (DC) with a power supply for 5 s. For the electrochemical tests, it is used alloy samples with $1.3 \times 1.3 \times 1 \text{ cm}^3$ dimensions. One surface of the samples polished with SiC emery paper (up to # 1500 grade), cleaned with acetone, dried and set into a desiccator up to do the tests. The electrolyte was prepared following the synthetic sea water procedure described in normative (ASTM-D1141) using reagents of analytical grade. The effect of both pH and precursor poison over the current density was adding NaOH to the solutions to adjusted the pH values at 8, 10, 12, and 14. The solution temperature was 25°C on average.

2.2. Electrochemical techniques

The electrochemical measurements were developed in accord with ASTM standards (G5, G59, and G106 documents). A three-electrode electrochemical cell here used, consisted of a saturated calomel (SCE), graphite bar, and sample alloy (reference, counter, and working electrodes, respectively) arrangement. A potentiostat Gill AC (ACM Instruments) and connected to the computer used for electrochemical tests. The potentiodynamic measurements were done within a -1000 to 2000 mV vs. opened circuit potential (OCP) window at 1.0 mV/s scan rate. Linear polarisation resistance (LPR) measurements were done within a $\pm 15 \text{ mV}$ range at 1.0 mV/s scan rate, during 24 h obtaining one LPR data every 15 min. The EIS measurements were made between 10,000 and 0.01 Hz range frequency applying a $\pm 150 \text{ mV}$ excitation signal around OCP. Triplicate measurements were realised to ensure the test reproducibility.

2.3. SEM and XRD characterisation

The morphological characterisation and elemental chemical analysis of alloy samples, both before and after electrochemical tests were performed using scanning electron microscopy (SEM) equipment: JEOLJSM-7600F with microanalyzer sensor (BRUKER model). The additional compositional chemical analysis was made with an X-ray diffractometer (BRUKER D8 ADVANCE model).

2.4. Microstructural characterisation of as-cast alloy

Figure 1(a) shows the surface morphology of the Al–Fe (20 wt-%) as-cast alloy. This alloy presents microstructural distribution consisting of large and spiky intermetallic grains, as before reported [35]. Figure 1(b) indicates a backscattering X-ray image where the zone with more contrast corresponds to the Al₁₃Fe₄ intermetallic grains. A chemical map showing the distribution of Al and Fe elements is illustrated in Figures 1(c) and (d). This chemical mapping shows the Al element distribution in the Al (Fe) matrix and the minority Al₁₃Fe₄ intermetallic phase as homogeneously dispersed, elongated dendrite forms.

Figure 2 shows the X-ray pattern of the Al–Fe (20 wt-%) obtained by the as-cast alloy and exposed to sea water adjusted to pH 8 and 14, employing NaOH. Figure 2(a) displays the XRD pattern that confirms the presence of two phases: an intermetallic phase formed by Al₁₃Fe₄ and an Al (Fe) solid solution. The XRD pattern in Figure 2(b) corresponds to the sample

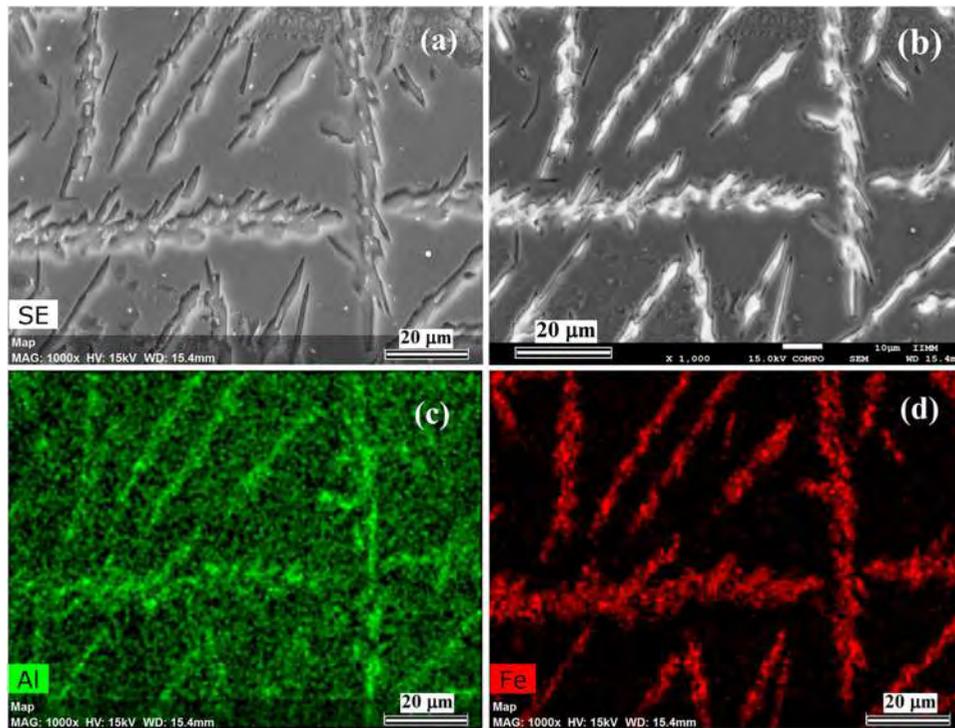


Figure 1. SEM and chemical mapping images of as cast Al-Fe (20 wt-%) alloys: (a) surface morphology, (b) backscattering X-ray image, (c), and (d) X-ray elements mapping.

immersed in the electrolyte solution at pH 8, showing similar phases to the clean Al-Fe alloy, plus three peaks at 2θ angles of 31.8° , 56.5° , and 75.6° corresponding to NaCl salt, as previously reported [25]. Additionally, XRD peaks located at around 22° , 27° , 29.5° , and 44° 2θ angles corresponding to the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ phase. These peaks observation was associated with a slow alloy corrosion but to a faster anodic dissolution of Al pure phase uncovering the lower active $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$

microstructural phase. However, in XRD pattern from the sample immersed in the solution at pH 14 (Figure 2(c)), the $\text{Al}(\text{OH})_3$ phase was identified as the governing corrosion product observed with the peaks at 18.7° , 20.3° , and 40.6° of 2θ principally. Also, in a minor proportion of the starting crystallographic phases, the $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NaCl compounds were identified as a result of sea water salt. Thus, this indicates that Al (Fe) phase of as-cast alloy Al-Fe (20 wt-%) exposed to the alkaline medium shows deterioration at pH highest, accentuated at pH 14.

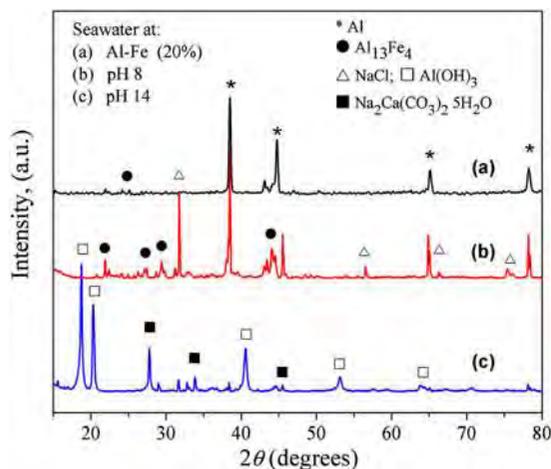


Figure 2. X-ray diffraction patterns, (a) Al-Fe (20 wt-%) as-cast alloy and the samples exposed to the alkaline solution at (b) pH 8, and (c) pH 14.

2.5. Potentiodynamic measurements

Figure 3 shows the results of potentiodynamic polarisation measurements obtained from the immersion of the Al-Fe (20 wt-%) base alloy into the solutions at the different pH values. These results showed a displacement of the potentiodynamic plots toward higher current densities and the more negative potential values with pH increasing. This behaviour is accentuated in the immersion at pH 14 solutions when a significant current density was detected. It can be seen that the potential values are negative; the current density increases, then the alloy reacts with alkaline media more actively. These results accelerate the levels of corrosion with the rise of the pH values, which is related to the evolution of hydrogen [25].

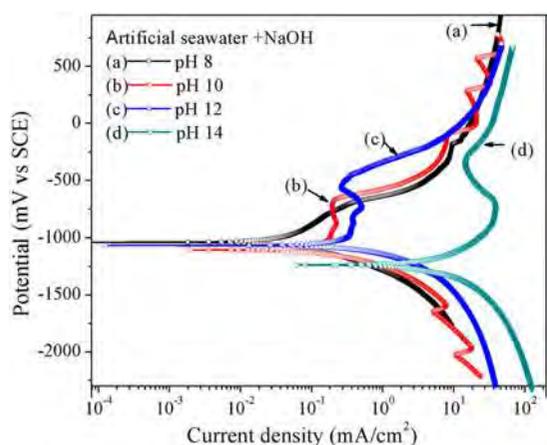


Figure 3. Potentiodynamic measurements for immersion of Al-Fe alloy in artificial sea water solutions.

An anodic dissolution characterised the anodic polarisation curves with a short range of over potential for pH 10 to 12. This event showed a semi-passive trend towards higher potential values. However, higher active dissolution in a wide potential range occurs at pH 14. With the increase of pH values, the i_{corr} increase from 1 to 2 orders of magnitude indicates that the aluminium dissolution occurs by an activation forming some corrosion products with a semi-resistive barrier. Such activity promotes the diffusion mechanism of species, observed at pH 10 and pH 12. This has been observed before [36] over pitting sensitive materials. However, between a broad potential ranges near the OCP, an activation mode mechanism at pH 14 was observed. In addition, for pH values of 10 and 12, a passive region was formed between -928 and -728 mV with 0.27965 mA/cm² average i_{pass} . The passive zone was shorter at pH 14 between the values -964 to -828 mV ($i_{\text{pass}} = 37.257$ mA/cm²), indicating more corrosion activity of the alloy. This behaviour was associated with the release of corrosion products formed on both phases, such as Al₁₃Fe₄ and Al (Fe), where the solid solution shows the high scale of corrosion as evidenced by X-ray diffraction results and this potentiodynamic plot.

Previously reported studies carried out on Al-Fe alloys in alkaline solutions showed that intermetallic phases act as cathode sites where hydrogen reduction reactions occur, making the evolution of hydrogen active [25,37–39]. Other investigations reported that the surface of the intermetallic alloy was corroding in a similar medium [40,41]. Changes on the anodic and cathodic slopes were associated with compositional salt mixture transformations in the experiments [40,41]. Similarly, this study reported cathodic slope changes in the aluminium alloys measurements of aqueous solutions [40,42].

Table 1 Electrochemical parameters for the Al-Fe alloy immersed in the artificial sea water solutions.

Electrolyte	pH	E_{corr} mV	i_{corr} mA/cm ²	β_a mV/decade	β_c mV/decade
Sea water	8	-1114	8.0×10^{-3}	549	465
Sea water + NaOH	10	-1075	33×10^{-3}	208	139
	12	-1053	72.7×10^{-3}	89	61
	14	-1327	873.2×10^{-3}	8	8

Those changes described above were attributed to the fracture and spalling of the oxide scale grown at the cathodic region [40,42]. The measured Tafel slopes and other electrochemical parameters from potentiodynamic results are shown in Table 1. The i_{corr} was determined by the Tafel extrapolation method, were β_a and β_c slopes fitted in the potential window of ± 150 mV from the E_{corr} . From those results, it can be seen that the corrosion current density increases with the pH, and the potential activity is highest at a pH of 14 (see Table 1).

2.6. Electrochemical impedance spectroscopy

The EIS results from the immersion of the Al-Fe (20 wt%) alloys in the sea water solutions are shown in Figure 4. If Nyquist plots of alloy samples are immersed in a solution with pH 8 (Figure 4(a)), a depressed capacitive semicircle appears. This semicircle was associated with the surface rugosity in broad frequency ranges (from 102 to 1 Hz approximately) which increased by anodic dissolution evolution. At lower frequencies, diffusive behaviour due to the formation of corrosion products added to the alloy surface was observed, in accord with the potentiodynamic results (Figure 3). However, the diameter of the semicircle decreased, with the pH increasing up to 14, indicating the successive anodic activity was increasing. The diameter of the semicircles decreased, as well as the polarisation resistance [43,44]. Those behaviours were associated with a higher corrosion process rising with the pH, favoured by anodic dissolution reactions at the alloy/electrolyte interface, that in parallel with cathodic reactions (such as the evolution of hydrogen). In consequence, the impedance module $|Z|$ fell. This was observed around two orders of magnitude at pH 14, with similar values at all frequencies (Figure 4(b)). That behaviour was attributed to the high-anodic dissolution and low-corrosion products scale deposited at the metallic interface. The results obtained at pH 14 showed the highest current density as an effect of the NaOH concentration in the sea water on the corrosion process. It can be seen that the impedance module plot has straight lines at different phase angles and low frequencies on the real axis.

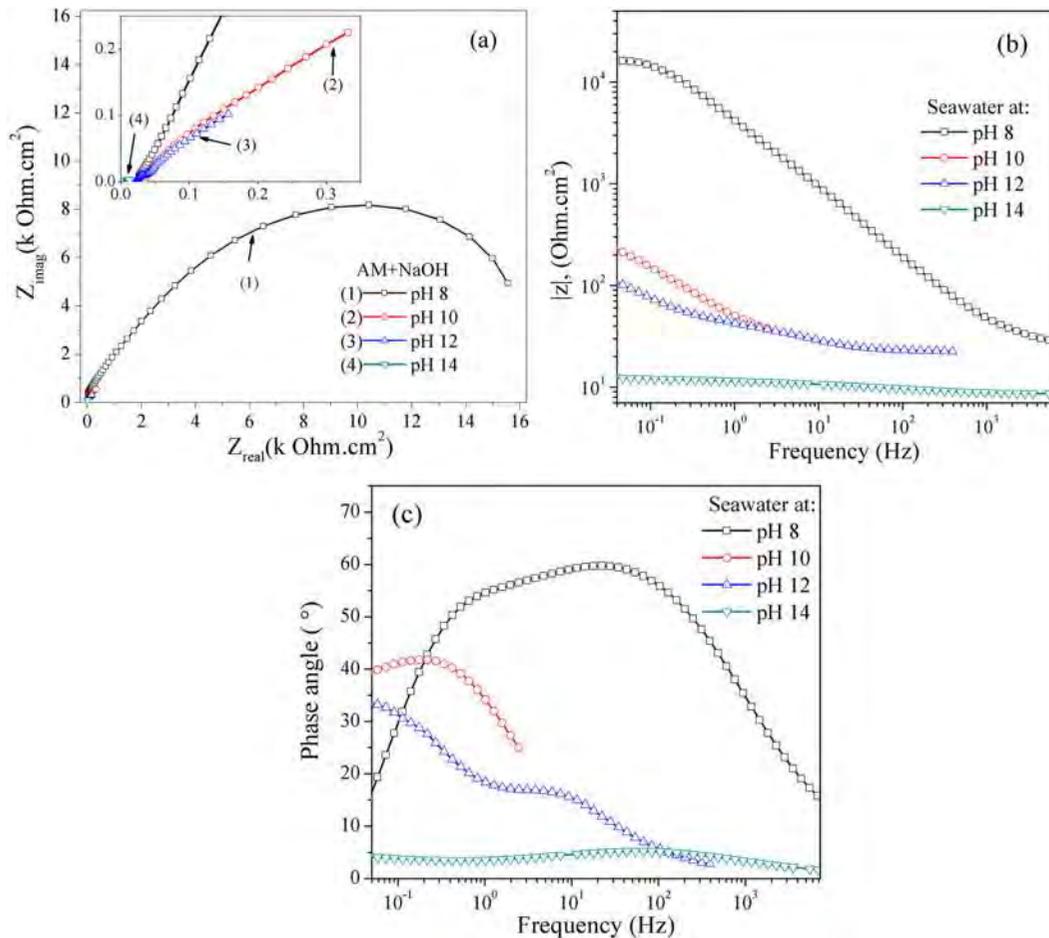


Figure 4. EIS results presented in: (a) Nyquist plot, (b) Total impedance module, and (c) phase diagrams.

The high-frequency semicircle is usually associated with the electrical capacitance double-layer, representing a mechanism of charge transfer resistance at high frequencies [45]. However, at low frequencies, there is predominant species diffusion through the passive layer formed on the metallic interface. For the sample immersed in solution at pH 10, a diffusion mechanism is represented by the tendency to form straight lines for an angle of 45° to the real axis (Figure 4(c)). This result indicates the formation of a dense scale of corrosion products with passive characteristics. In the plotted frequency vs. phase angle (Figure 4(c)), a slope of a high angle was observed in the near-neutral solution (pH 8). With pH 10, 12, and 14, small-angle slopes were found at intermediate frequencies. The above behaviour was related to the capacitive trend as shown in Figure 4 (a), which indicates higher instability in the passive layer of corrosion products formed on the metal surface. With increasing pH values, the phase angle decreased at high frequencies (10^3 – 10^4 Hz) and increased at low frequencies (10^{-1} – 10^{-2} Hz). This trend attributes to electrolytic reactions leading to the formation of a thin film

corrosion (non-conductive) that dissolves beforehand. Figure 4(b) also shows curves whose slopes decrease and tend to displace toward intermediate-to-lower frequencies (10–0.01 Hz) while pH values are increasing. We can also see that the impedance module values decreased as the pH increased. This behaviour is related to an increase in the capacitance data, a rise in the active surface area, and a decrease in the corrosion resistance to pH > 8. Such behaviour is accentuated at pH 14, indicating a higher variation of the electrochemical properties of the passive layer and confirming transpassive areas on the Al–Fe (20 wt-%) surface.

2.7. Linear polarisation resistance

Figure 5 shows the LPR results of the Al–Fe alloys immersed in sea water. The R_p kinetics was related to solution pH changes. R_p kinetics values showed a decreasing in pH and stayed stable with the immersion time between 0 and 5 k Ohms cm^2 ; therefore, the corrosion rate increased. The R_p values were rising at pH 14, associated with the small and unstable corrosion products

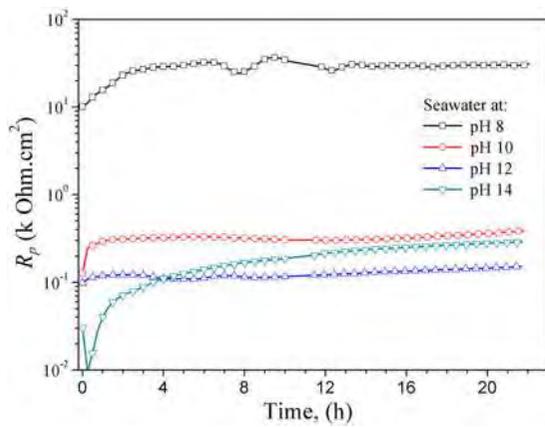


Figure 5. LPR at different pH with NaOH additions.

showing high-permeability characteristic and a passivation–repassivation behaviour. In accord with the potentiodynamic results, the i_{corr} of the alloy rises considerably, from 33×10^{-3} to 873.21×10^{-3} mA/cm²; with the NaOH additions (see Table 1). The variation of corrosion rate was attributed to the partially covered surface with Al₂O₃ phase scale formation, prompting the solution permeability through the defective scale and direct interaction of uncovered zones, showing dynamic behaviour according to the aluminium Pourbaix diagram [46]. The lower corrosion rate of the alloy was obtained in the near-neutral solution (pH 8).

That was observed by the R_p increasing from 10 to 35 k Ohm cm² during the first 6 h. Then, the R_p still stable in the range from 20 to 30 k Ohms cm² up time of 13 h of immersion and then was maintained at 30 k Ohms cm² until 24 h.

2.8. Microstructural and chemical characterisation of the corrosion samples

Chemical mapping analysis of alloy surface immersed in the sea water with pH 14 shows the distribution of Al, O, and Fe elements (Figure 6). In Figure 6(a), a visible dissolution by the secondary electron technique on the alloy surface was more accentuated. The presence of the sea water constituents (mainly salts) indicated that they could not be entirely dissolved during the reaction with the intermetallic alloy, causing more stable layers to form and obstruct or slow the corrosion process. In Figures 6(b, c), we can see the distribution of the oxygen element associated with the aluminium as corrosion products during the anodic reactions. On the other hand, iron is present in the aluminium region, which suggests the existence of an Al₁₃Fe₄ phase. Also observed is a high degree of corrosion of the Al (Fe) solid solution in the dark areas that are favourable to a great reaction with sea water. These results agree with DRX (Figure 2(c)) and the electrochemical techniques described.

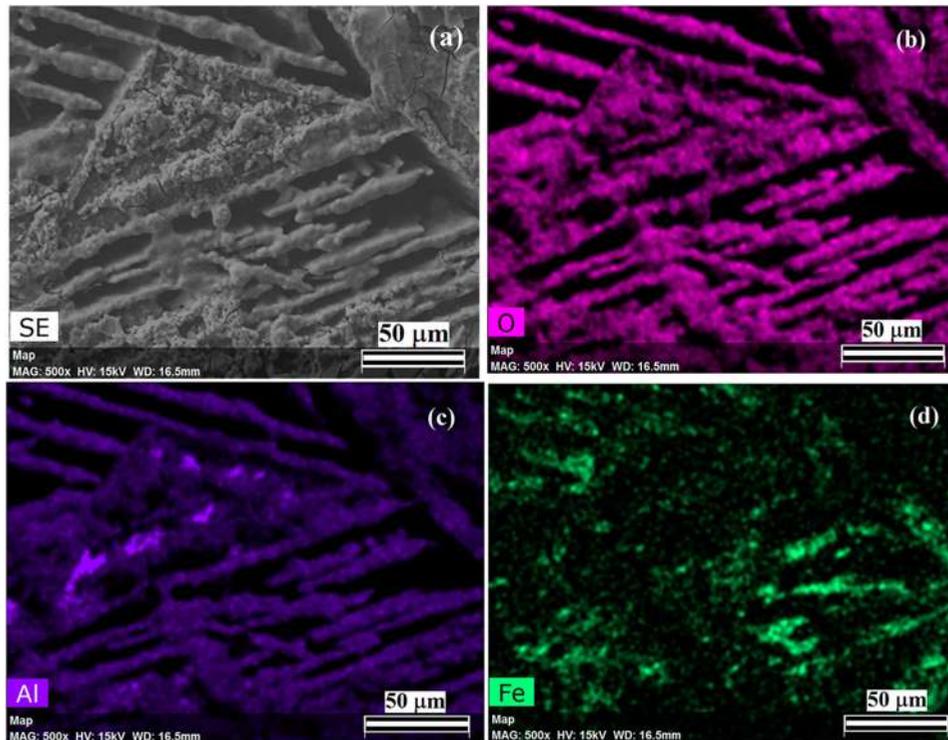


Figure 6. SEM micrograph is showing characteristics of the corroded alloy surface. (a) Surface morphology and X-ray elements mapping of: (b) O, (c) Al, and (d) Fe.

The growth of the anodic aluminium oxide films in aqueous electrolytes governed the migration of Al^{3+} and O^{2-} ions through the scale thickness, with the formation of amorphous alumina at the metal/scale and scale/electrolyte interfaces. The aluminium oxide scale was compact and stable in near-neutral pH condition, improving good adhesion to the alloy surface. However, it has been reported that the layer can be dissolved in an acid or alkaline solution, including existing solution species such as Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, and $\text{Al}(\text{OH})$ [47]. Aluminium oxide hydrates when combined with $\text{Al}(\text{OH})_3$ due to its thermodynamic instability [25,48]. Subsequently, the film rapidly dissolved by exposing the intermetallic alloy to the alkaline medium, which decreases the E_{corr} , increasing the current density and rapidly generating hydrogen.

3. Conclusions

Results of electrochemical measurements of Al–Fe (20 wt-%) alloys corroded with sea water solution with at pH modification (10, 12, and 14) showed anodic dissolution activity and small passive regions, as well as higher i_{corr} values with the pH increasing.

Following the of EIS results, Nyquist plots showed a decreasing of the semicircle diameters indicating that the $|Z|$ was controlled by charge transfer as a governing corrosion mechanism, which increases with pH.

The electrochemical behaviour at the alloy/electrolyte interface promotes a modification in the passive characteristic of scale, accentuated by NaOH addition, causing a decrease in the R_p values of the alloys.

XRD patterns of the alloy after exposure to sea water showed the presence of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ phase as a corrosion product. The formation of porous surface layers observed by the SEM characterisation affects the corrosion rate by the obstruction of paths formed by void defects and ion mobility. The corrosion products scale growth was due to the migration of Al^{3+} and O^{2-} ions through the scale thickness; therefore, higher anodic dissolution of the alloys was observed, due to NaOH additions. The presence of the intermetallic phase and the solid solution favoured the creation of galvanic pairs, which induced the corrosion process even in the presence of layers.

Acknowledgements

The first author acknowledges to PRODEP for the financial support granted during this research. Authors acknowledge to Degradation Laboratory of Faculty of Mechanical Engineering (USMNH) for the support granted.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Notes on contributors

J. E. Flores-Chan studied Mechanical Engineering at the Technological Institute of Campeche. M.Sc. in Metallurgy and Materials at the Institute of Metallurgical Research (IIMM) of the Michoacan University of Saint Nicholas of Hidalgo, (México), Obtaining the degree in the year 2000 and 2008, is PhD by the IIMM, since 2016. He is a professor in the Universidad Autónoma del Carmen. His current research activities focus on materials for hydrogen generation. Other areas of their interests include Bacterial corrosion and mechanical stress.

Dr. A. Bedolla-Jacuinde is Professor at the Metallurgical Research Institute of the University of Michoacan in Mexico since 2001. Doctor of Philosophy by the Department of Engineering Materials of the University of Sheffield, UK. 2001. Research field: solidification and wear behaviour of high-chromium white irons and high-strength steels.

C. Patiño-Carachure studied at the Michoacan University of Saint Nicholas of Hidalgo. He graduated in Cs physics mathematics in 2005, after studying at the Institute of Research in Metallurgy and Materials, he received his M.Sc. degree in 2007 and PhD degree in 2011. His doctoral thesis focused on the synthesis of carbon nanostructures employing the method of mechanical milling of Al–Cu–Fe quasicrystalline nanoparticles and evaluation of production of hydrogen by wet ball milling. Actually, he is researcher-professor and continues with the researching in the production of hydrogen by mechanical milling of aluminium alloy and synthesis of carbon nanostructures with quasicrystals.

G. Rosas received his Materials Science doctoral degree at Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México. He is professor in the Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. His current research activities focus on the materials for hydrogen generation. Other areas of their interests include synthesis of nanomaterials

Dr. M. A. Espinosa-Medina, Professor – Researcher at the Facultad de Ingeniería Mecánica from the Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo since 2010. He received his Materials Science doctoral degree at the Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Principal research field: Materials characterization and corrosion phenomena studies of metallic alloys, coatings and composites.

ORCID

J. E. Flores-Chan  <http://orcid.org/0000-0003-4714-686X>
A. Bedolla-Jacuinde  <http://orcid.org/0000-0001-9762-9750>
C. Patiño-Carachure  <http://orcid.org/0000-0002-1436-1259>
G. Rosas  <http://orcid.org/0000-0002-6120-8222>
M. A. Espinosa-Medina  <http://orcid.org/0000-0002-9010-0309>

References

- [1] Huang F, Li XG, Liu J, et al. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of

- different microstructure X80 pipeline steel. *J Mater Sci*. 2011;46:715–722.
- [2] Tuchscheerer F, Krüger L. Hydrogen-induced embrittlement of fine-grained twin-roll cast AZ31 in distilled water and NaCl solutions. *J Mater Sci*. 2015;50:5104–5113.
 - [3] Klapper HS, Klöwer J, Gosheva G. Hydrogen embrittlement: the game changing factor in the applicability of nickel alloys in oilfield technology. *Phil Trans R Soc A*. 2017;375:20160415–20160426.
 - [4] Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corros Sci*. 1999;41:1743–1767.
 - [5] Petroyiannis PV, Kamoutsi E, Kermanidis AI, et al. Evidence on the corrosion-induced hydrogen embrittlement of the 2024 aluminium alloy. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*. 2005;28:565–574.
 - [6] Kamoutsi H, Haidemenopoulos GN, Bontozoglou V, et al. Corrosion-induced hydrogen embrittlement in aluminum alloy 2024. *Corros Sci*. 2006;48:1209–1224.
 - [7] Rashkeev SN, Sohlberg KW, Zhuo S, et al. Hydrogen-induced initiation of corrosion in aluminum. *J Phys Chem C*. 2007;111:7175–7178.
 - [8] Larignon C, Alexis J, Andrieu E, et al. The contribution of hydrogen to the corrosion of 2024 aluminium alloy exposed to thermal and environmental cycling in chloride media. *Corros Sci*. 2013;69:211–220.
 - [9] de Bonfils-Lahovary ML, Laffont L, Blanc C. Characterization of intergranular corrosion defects in a 2024 T351 aluminium alloy. *Corros Sci*. 2017;119:60–67.
 - [10] Deepa P, Padmalatha R. Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media. *Arab J Chem*. 2017;10:S2234–S2244.
 - [11] Datta PK, Du HL, Burnell-Gray JS, et al. Corrosion of intermetallics. In: *ASM handbook, volume 13B. Corrosion: ASM International*; 2005. Materials (#6508G). p. 490–504.
 - [12] Rosalbino F, Carlini R, Zanicchi G, et al. Effect of copper alloying addition on the electrochemical corrosion behaviour of Fe₃Al intermetallic in sulphuric acid solution. *Mater Corros*. 2016;67:1042–1048.
 - [13] Zamanzade M, Barnoush A. An overview of the hydrogen embrittlement of iron aluminides. *Procedia Mater Sci*. 2014;3:2016–2023.
 - [14] Zamanzade M, Vehoff H, Barnoush A. Cr effect on hydrogen embrittlement of Fe₃Al-based iron aluminide intermetallics: surface or bulk effect. *Acta Mater*. 2014;69:210–223.
 - [15] Zhang G, Huang G, Hu M, et al. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in B2-FeAl: insight from hydrogen embrittlement. *RSC Adv*. 2017;7:11094–11100.
 - [16] Liu CT, Lee EH, McKamey CG. An environmental effect as the major cause for room-temperature embrittlement in FeAl. *Scripta Metall*. 1989;23:875–880.
 - [17] Nagpal P, Baker I. Room temperature fracture of FeAl and NiAl. *Mater Charact*. 1991;27:167–173.
 - [18] Barnoush A, Dake J, Kheradmand N, et al. Examination of hydrogen embrittlement in FeAl by means of in situ electrochemical micropillar compression and nanoindentation technique. *Intermetallics*. 2010;18:1385–1389.
 - [19] Huang X, Gao T, Pan X, et al. A review: feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *J Power Sources*. 2013;229:133–140.
 - [20] Jothi S, Croft TN, Wright L, et al. Multi-phase modelling of intergranular hydrogen segregation/trapping for hydrogen embrittlement. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40:15105–15123.
 - [21] Chen YK, Teng HT, Lee TY, et al. Rapid hydrogen generation from aluminum-water system by adjusting water ratio to various aluminum/aluminum hydroxide. *Int J Energy Environ Eng*. 2014;5:87.
 - [22] Pudukudy M, Yaakob Z, Narayanan B, et al. Hydrogen production from sea water using waste aluminum and calcium oxide. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:7451–7456.
 - [23] Wang W, Chen DM, Yang K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35:12011–12019.
 - [24] Kanehira S, Kanamori S, Nagashima K, et al. Controllable hydrogen release via aluminum powder corrosion in calcium hydroxide solutions. *J Asian Ceram Soc*. 2013;1:296–303.
 - [25] Liang J, Gao LJ, Miao NN, et al. Hydrogen generation by reaction of AL-M(M = Fe, Co, Ni) with water. *Energy*. 2016;113:282–287.
 - [26] López-Miranda JL, Rosas G. Hydrogen generation by aluminum hydrolysis using the Fe₂Al₅ intermetallic compound. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41:4054–4059.
 - [27] El-Wahab EA, Marei AH, Khalifa OR, et al. Corrosion behavior of aluminum electrode in absence and in presence of sodium chloride at different pH solution using toluidine as inhibitor. *J Am Sci*. 2010;6:476–486.
 - [28] Ezuber H, El-Houd A, El-Shawesh F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. *Mater Des*. 2008;29:801–805.
 - [29] Curioni M, Scenini F. The mechanism of hydrogen evolution during anodic polarization of aluminium. *Electrochim Acta*. 2015;180:712–721.
 - [30] Porciúncula CB, Marcilio NR, Tessaro IC, et al. Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. *Braz J Chem Eng*. 2012;29:337–348.
 - [31] El-Meligi AA. Hydrogen production by aluminum corrosion in hydrochloric acid and using inhibitors to control hydrogen evolution. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36:10600–10607.
 - [32] Soler L, Candela AM, Macanás J, et al. In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate. *J Power Sources*. 2009;192:21–26.
 - [33] Wang HZ, Leung DYC, Leung MKH, et al. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renew Sust Energ Rev*. 2009;13:845–853.
 - [34] Aballe A, Bethencourt M, Botana FJ, et al. Influence of the cathodic intermetallics distribution on the reproducibility of the electrochemical measurements on AA5083 alloy in NaCl solutions. *Corros Sci*. 2003;45:161–180.
 - [35] John Pridgeon W, Edward Langer L, et al. *Metallography and microstructures ASM handbook Vol 9. Materials Park(OH): ASM International*; 2004. p. 711–733

- [36] Lee WJ, Pyun SI. Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution. *Electrochim Acta*. 2000;45:1901–1910.
- [37] Grosjean MH, Zidoune M, Roue L, et al. Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials. *Int J Hydrogen Energy*. 2006;31:109–119.
- [38] Grosjean MH, Zidoune M, Roue L. Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling. *J Alloys Compd*. 2005;404:712–715.
- [39] Zou Q, Lou TF, Wang YP, et al. Investigation of high catalytic activity electrodes for hydrogen evolution. *Mater Protection*. 2002;35:11–44.
- [40] Martinez L, Amaya M, Porcayo-Calderon J, et al. High-temperature electrochemical testing of spray atomized and deposited iron aluminides alloyed with boron and reinforced with alumina particulate. *Mater Sci Eng A*. 1998;258:306–312.
- [41] Amaya M, Espinosa-Medina MA, Porcayo-Calderon J, et al. High temperature corrosion performance of FeAl intermetallic alloys in molten salts. *Mater Sci Eng A*. 2003;349:12–19.
- [42] Nisancioglu K, Holtan H. Cathodic polarization of aluminium in acetate-buffered chloride media. *Electrochim Acta*. 1979;24:1229–1235.
- [43] Nelsy Raguá C, Mónica Vera J, Dario Y, et al. Erosion - Corrosion of an AISI SAE 1020 Steel in a Brine-CO₂-Sand System. *Scientia et Technica*. 2007;3(35):213–218
- [44] Huape-Padilla E, Sánchez-Carrillo M, Flores-de los Rios JP, et al. Corrosion study of Fe-Al intermetallic alloys in simulated acid rain. *Int J Electrochem Sci*. 2015;10:2141–2154.
- [45] Abd-El-Nabey BA, Khalil N, Khamis E. The acid corrosion of aluminium in water-organic solvent mixtures. *Corros Sci*. 1985;25:225–232.
- [46] Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions. Oxford: Ed Pergamon; 1966.
- [47] Rosalbino F, Delsante S, Borzone G, et al. Influence of rare earth metals on the characteristics of anodic oxide films on aluminium and their dissolution behavior in NaOH solution. *Corros Sci*. 2010;52:322–326.
- [48] Bunker BC, Nelson GC, Zavadil KR, et al. Hydration of passive oxide films on aluminum. *J Phys Chem B*. 2002;106:4705–4713.