

Influencia del tiempo de inmersión en bioetanol sobre la resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Si

Influence of immersion time in ethanol in the corrosion resistance of Al-Si alloys

G. R. Kramer ^b, C. M. Mendez ^b, A. E. Ares ^{a, b, *}

a CONICET

b Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) - Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - Universidad Nacional de Misiones (UNaM) - Félix de Azara 1552. 3300 Posadas, Misiones, Argentina.

Recibido: 08/11/14; aceptado: 08/07/15

La importancia del impacto de las energías contaminantes genera la urgencia por la adopción de energías amigables con el medio ambiente. Esto hace a la búsqueda de reemplazos de los combustibles fósiles por combustibles provenientes de biomasa. Dentro del vasto grupo de los biocombustibles, se encuentra el bioetanol, el cual proviene de la fermentación alcohólica de sustratos ricos en azúcares. Este bioalcohol es utilizado como aditivo/corte a las naftas de petróleo, o directamente como combustible de motores con tecnología automotriz adecuada (flex). El aluminio es un material estructural por excelencia en la industria moderna, debido a su baja densidad y a sus óptimas características mecánicas. Su uso es intensivo en la industria automotriz y es el material indicado como reemplazo de los aceros. Las propiedades del aluminio son mejoradas mediante la adición de otros materiales como aleantes. En el presente trabajo de investigación se determinaron las resistencias a la corrosión de aleaciones Al-Si, expuestas a un medio corrosivo, bioetanol (producido en la provincia de Misiones, Argentina).

Palabras clave: Aluminio, resistencia a la corrosión, espectroscopia de impedancia electroquímica.

The importance of the impact of contaminant energy generates the adoption of friendly energy environment. This makes finding replacements for fossil fuels with biomass fuels. Bioethanol is within the vast range of biofuels, which comes from the fermentation of sugar-rich substrates. This bio-alcohol is used as additive / cutting oil to gasoline, or directly as a fuel for automotive engines with appropriate technology (flex). Aluminum is a structural material of choice in modern industry due to their low density and excellent mechanical properties. Its use is intensive in the automotive industry and is indicated as replacement material for steel. Aluminum properties are improved by adding other materials as alloying. In the present investigation the corrosion resistance of Al-Si alloys, exposed to a corrosive environment, bioethanol (produced in the province of Misiones, Argentina) were determined.

Keywords: Aluminum, corrosion resistance, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

I. INTRODUCCIÓN

La demanda actual de energías derivadas del petróleo se ve en constante crecimiento, originándose así una tendencia al desabastecimiento y un aumento en la contaminación, debido a sus subproductos de combustión. Es por ello que se busca reemplazarlos por energías limpias y renovables, como los biocombustibles, entre otras.

El bioetanol es un biocombustible de origen vegetal, obtenido mediante fermentación de azúcares. Actualmente la producción y el uso de este combustible como corte de las naftas están en un grado avanzado, y se proyecta como reemplazo total de las anteriores [1, 2].

En las industrias de producción y utilización de estos alcoholes son comúnmente utilizadas las aleaciones base Aluminio como material estructural, tanto por sus

propiedades mecánicas como por su baja densidad, lo que produce un gran impacto en la industria del transporte. A pesar de ello, el Aluminio y sus aleaciones no presentan un buen comportamiento cuando son expuestas a los alcoholes a altas temperaturas [3-5], pero a bajas temperaturas las investigaciones están en una etapa inconclusa [6].

El aleante más utilizado para la conformación de dichas aleaciones es el Silicio, cuyo aporte le da resistencia al desgaste, formabilidad y dureza al material [7].

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento electroquímico de aleaciones base Aluminio con Silicio y de Aluminio de pureza comercial en forma comparativa, mediante la inmersión de dichos materiales en un medio compuesto por bioetanol, alcohol de primera generación producido en Provincia de Misiones.

*aares@fceqyn.unam.edu.ar

II. MÉTODOS

Materiales

Los materiales analizados fueron aleaciones base Aluminio con Silicio (Al-10%Si y Al-12%Si) y Aluminio de pureza comercial (Al-99,9%). Los porcentajes indicados corresponden a porcentajes en peso.

Las superficies de las probetas se prepararon desbastándolas con papeles de SiC desde granulometría #600 hasta #1500, Este proceso se realizó 15 minutos antes de cada ensayo para unificar la preparación superficial de todas las probetas (Ver figura 1).

El electrolito utilizado fue bioetanol de graduación 92°-96° y pH = 6, obtenido a partir de caña de azúcar en el Ingenio Azucarero San Javier, localizado en la provincia de Misiones, Argentina.

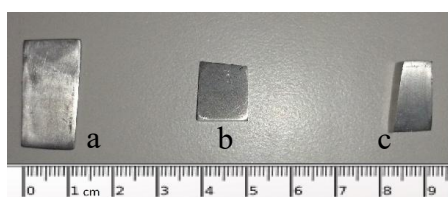


Figura 1: Probetas preparadas de Aluminio de pureza comercial (a), Al-12%Si (b), Al-10%Si (c).

Metodología

Se realizaron inmersiones de las probetas en bioalcohol durante 1, 2, 4 y 16 hs. y fue medida la evolución del Potencial de Circuito Abierto (ECA) durante la inmersión. Inmediatamente después de transcurridos los distintos tiempos de exposición de las probetas, se procedió al ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), cambiando el electrolito orgánico por una solución acuosa de Na₂SO₄ al 3% (p/p), el cual posee suficiente conductividad y baja corrosividad sobre el Aluminio (baja interacción con el mismo) [4]. La experiencia se llevó a cabo usando una celda de tres electrodos con electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl_(sat) (Figura 2) y un potenciostato Gamry Reference 600, aplicando al sistema un voltaje sinusoidal de ±10 mV en un rango de frecuencias de 100 kHz a 0,001 Hz y a una temperatura de 25°C.

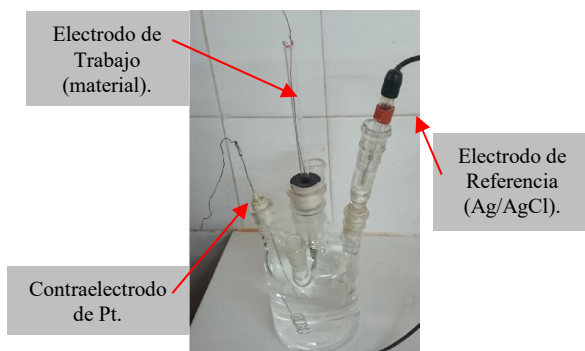


Figura 2: Celda electroquímica de 3 electrodos.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Potencial de Circuito Abierto (ECA)

La evolución del ECA respecto del tiempo, se muestra en la figura 3. Se observa en el mismo un comportamiento similar para todos los materiales, correspondiente a la formación de una capa resistiva en principio, la disolución parcial de la dicha capa conforme pasa el tiempo, para finalizar con la estabilización del potencial y también de la capa [9].

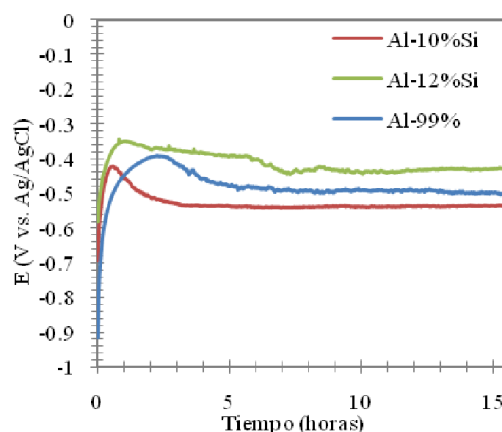


Figura 3: Evolución del Potencial de Circuito Abierto

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Los diagramas de Bode resultado de las mediciones a de EIE a distintos tiempos de inmersión se muestran en las figuras 4, 5 y 6, para el Al-99%, Al-10%Si y para el Al-12%Si respectivamente.

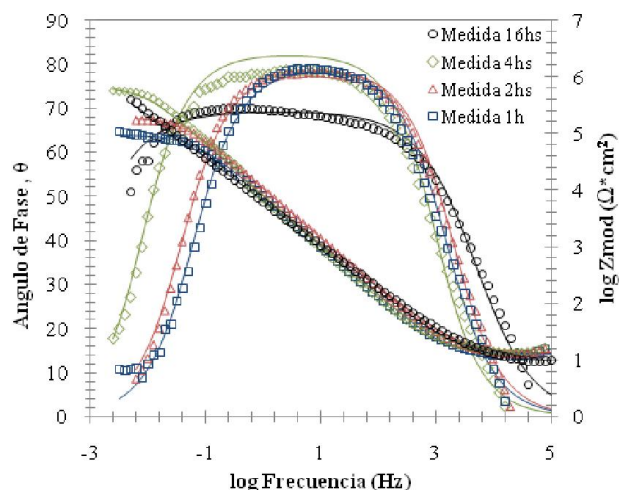


Figura 4: Diagramas de Bode para todos los tiempos de inmersión para Al-99% (Ajustes en líneas continuas).

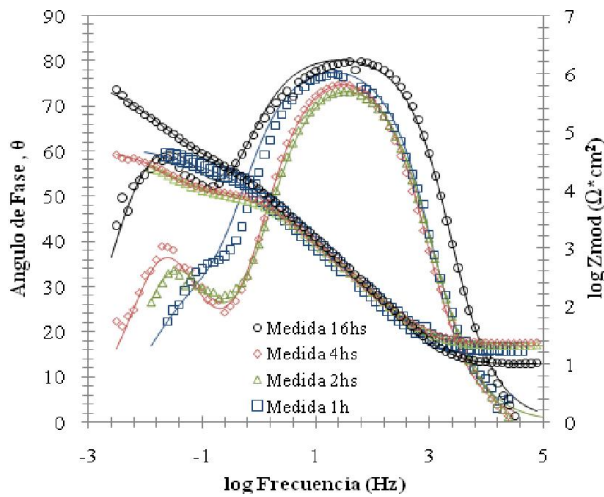


Figura 5: Diagramas de Bode para todos los tiempos de inmersión para Al-10%Si (Ajustes en líneas continuas).

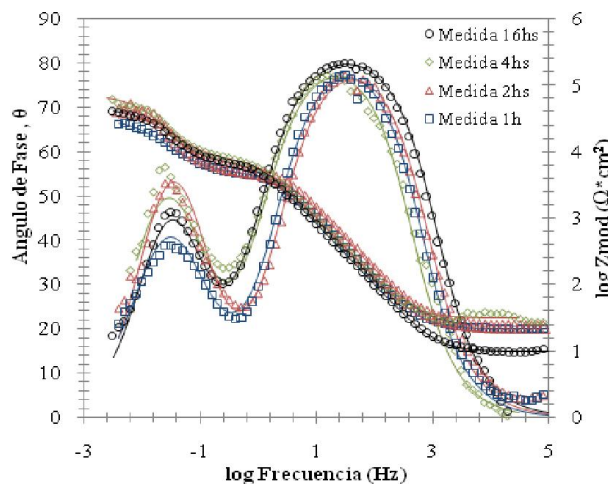


Figura 6: Diagramas de Bode para todos los tiempos de inmersión para Al-12%Si (Ajustes en líneas continuas).

El Aluminio de pureza comercial (Al-99%), se comportó de igual manera para todos los tiempos de inmersión, demostrando la estabilidad del material en contacto con el medio.

Las medidas fueron ajustadas a través de un circuito equivalente, que se muestra en la figura 7. En el mismo se observó un elemento de fase constante (CPE_1) y una resistencia (R_1), denotándose la existencia de una capa de óxido [8].

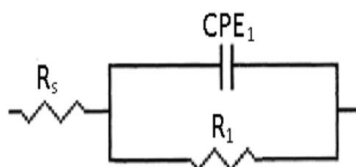


Figura 7: Circuito equivalente para el Al-99%.

Para las aleaciones base Aluminio con Silicio, los ajustes para todos los tiempos de inmersión es el que se presenta en la figura 8.

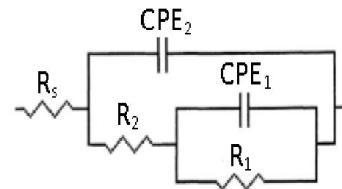


Figura 8: Circuito equivalente para las aleaciones Al-10%Si y Al-12%Si.

Se puede observar, tanto en los diagramas de Bode para las aleaciones Al-Si (Figura 5 y 6) como en el circuito equivalente de ajuste (Figura 8), la contribución de una capa porosa representada por un elemento de fase constante (CPE_2) y una resistencia (R_2) adicionales, en comparación con las gráficas del Aluminio de pureza comercial.

A bajas frecuencias, el aporte de los elementos de fase constante y resistencia es casi imperceptible para la aleación Al-10%Si, mientras que para las últimas horas de análisis, se observan mayormente definidas.

La aleación Al-12%Si, al igual que la aleación Al-99% (Aluminio de pureza comercial), no mostró variaciones significativas al transcurrir el tiempo del análisis.

Los valores de los parámetros de los circuitos eléctricos equivalentes se volcaron en la Tabla 1, donde se corroboran las variaciones descritas anteriormente mediante los diagramas.

En el Aluminio de pureza comercial, los valores de resistencia R_1 aumentan en la primera hora y se mantienen en el orden de magnitud hasta el final de los ensayos, al igual que su CPE_1 .

TABLA 1: VALORES DE LOS PARÁMETROS DE CIRCUITOS EQUIVALENTES.

Material	Parámetro	Horas de inmersión			
		1	2	4	16
Al-10%Si	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	18,11	20,98	22,85	13,72
	CPE_2 ($F \cdot cm^2$)	2,04E-05	2,13E-05	1,94E-05	1,14E-05
	n	8,96E-01	8,74E-01	8,90E-01	9,11E-01
	R_2 ($\Omega \cdot cm^2$)	2,21E+04	8,31E+03	9,40E+03	4,90E+04
	R_1 ($\Omega \cdot cm^2$)	3,22E+04	2,60E+04	3,60E+04	9,12E+05
	CPE_1 ($F \cdot cm^2$)	1,15E-04	2,99E-04	3,19E-04	2,55E-05
Al-12%Si	n	7,19E-01	8,47E-01	8,62E-01	8,23E-01
	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	21,28	23,34	29,35	9,61
	CPE_2 ($F \cdot cm^2$)	2,02E-05	1,55E-05	2,18E-05	2,61E-05
	n	9,32E-01	9,25E-01	9,25E-01	9,29E-01
	R_2 ($\Omega \cdot cm^2$)	5,03E+03	5,68E+03	8,09E+03	7,59E+03
	R_1 ($\Omega \cdot cm^2$)	2,56E+04	4,44E+04	5,86E+04	3,49E+04
Al 99%	CPE_1 ($F \cdot cm^2$)	4,17E-04	2,90E-04	2,43E-04	3,09E-04
	n	8,80E-01	9,78E-01	9,21E-01	9,42E-01
	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	12,56	15,00	13,62	8,46
	CPE_1 ($F \cdot cm^2$)	2,49E-05	1,67E-05	2,48E-05	3,87E-05
	n	8,83E-01	8,80E-01	9,15E-01	8,18E-01
	R_1 ($\Omega \cdot cm^2$)	9,38E+04	2,05E+05	6,03E+05	6,12E+05

Comparativamente, la aleación Al-10%Si arrojó valores de resistencia (R_1 y R_2) y elemento de fase constante (CPE_1 y CPE_2) similares a los de la aleación Al-12%Si en las primeras horas, aproximándose a los valores del Aluminio de pureza comercial para los últimos tiempos del análisis (es decir que se incrementan). Los parámetros también indican que en ambos casos la porosidad de la capa de óxido es alta.

IV. CONCLUSIONES

Las curvas de Potencial de Circuito Abierto demostraron un aumento del potencial para todos los materiales, evidenciando la formación de una capa protectora sobre la superficie de las probetas. Conforme transcurrió el tiempo de inmersión, los potenciales se estabilizaron en un valor que es similar para el caso de la aleación Al-10%Si y el Aluminio de calidad comercial, y fue de mayor valor para el caso del Al-12%Si.

A partir de los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se observó un aumento en los parámetros electroquímicos resistivos durante las primeras horas de ensayo para el aluminio de pureza comercial (Al-99%) y una posterior estabilización.

Las aleaciones se comportaron de forma similar formando una capa porosa resistiva adicional. En las primeras horas de ensayo no se observaron variaciones, en los parámetros electroquímicos, siendo similares para ambos, pero la aleación Al-10%Si sufrió un incremento de dichos valores hacia las 16 horas de inmersión, causado posiblemente por diferencias de composición en las capas resistivas formada.

La resistencia óhmica del electrolito presentó un pequeño decaimiento, posiblemente debido a la disolución parcial de las capas protectoras.

V. REFERENCIAS

- 1- Farrel, A., Flevin, R. J., Turner, B. Ethanol can contribute to energy and environmental goals, *Science* **311**, 506-508 (2006).
- 2- Sorda, G., Banse, M. An overview of biofuel policies across the world, *Energy Policy* **38**, 6977-6988 (2010).
- 3- Sholz, M., Ellerneir, J. Corrosion behavior of different aluminium alloys in fuel containing ethanol under increased temperatures, *Metaralwissenschaft und Werkstofftechnik* **37** 842-851 (2006).
- 4- Park, I., Yoo, Y., Kim, J. Corrosion characteristics of aluminum alloys in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. The corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels, *Fuel* **90** 1208-1214 (2011).
- 5- Park, I., Yoo, Y., Kim, J. Corrosion characteristics of aluminum alloys in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 2. The effect of dissolved oxygen in the fuel, *Fuel* **90**, 633-639 (2011).
- 6- Song, G. L., Liu, M. Corrosion and electrochemical evaluation of an Al-Si-Cu aluminum alloy in ethanol solution, *Corrosion Science* **72**, 73-81 (2013).
- 7- Totten, G., MacKenzie, S. *Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy Processes, Volume 1*, Marcel Dekker (2003).

8- Huang, Y., Esra, K., Mansfeld, F. Evaluation of the corrosion resistance of anodizing aluminum samples using electrochemical impedance spectroscopy, En: *Annual Graduate student research symposium*; oct 3-26; Los Angeles, California, United State (2007).

9- Vargel, C. *Corrosion of Aluminum*, 1st Edition, ELSEVIER, United State (2004).

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONCyT-ANPCyT por el subsidio recibido para financiar la presente investigación (PICT-2012-2952), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina, y a la empresa INGENIO SAN JAVIER que donó el bioetanol utilizado para los ensayos.