

Efecto de la morfología macroestructural sobre la resistencia a la corrosión de la aleación Al-12%Si en etanol

Effect of macrostructural morphology in the the corrosion resistance of Al-12%Si alloy in ethanol

G. R. Kramer¹, R. S. Rozicki², A. I. Kociubczyk¹, C. M. Mendez², A. E. Ares^{2,3*}

¹ Becario Doctoral CONICET.

² Instituto de Materiales de Misiones. Universidad Nacional de Misiones. Posadas, Misiones (UNaM) - Félix de Azara 1552. 3300 Posadas, Misiones, Argentina.

³ Investigador de la CIC del CONICET.

* email aares@fceqyn.unam.edu.ar

Recibido: 23/12/2015; aceptado: 29/02/2016

Actualmente, la industria de los biocombustibles se encuentra en pleno crecimiento, y está situación promueve la búsqueda y la implementación de nuevas tecnologías, tanto para la fabricación, como para la utilización de estos productos. El bioetanol es un combustible obtenido por fermentación de jugos ricos en azúcares de origen vegetal, y representa uno de los más importantes sustitutos de los derivados de petróleo. El manejo de los mismos requiere el uso de materiales como el aluminio, por sus óptimas propiedades mecánicas y electroquímica, que además pueden ser mejoradas con el agregado de aleantes y variando su morfología macroestructural. En el presente trabajo de investigación se solidificaron probetas de aleación base aluminio Al-12%Si, y se determinó la resistencia a la corrosión de las diferentes estructuras de grano obtenidas (Columnar, Transición Columnar-Equiaxial(TCE) y EquiaxialColumnar), expuestas a una solución compuesta por bioetanol de origen regional. Se obtuvieron resultados que evidencian diferencias entre las tres estructuras, tanto en la resistencia a la corrosión como en el comportamiento electroquímico.

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

Nowadays, biofuels industry is at constant growth, and promotes the search and implementation of new technologies on manufacturing and use of these products. Bioethanol is a fuel obtained by fermentation of vegetables rich in sugar. Handling these fuels requires materials such as aluminum, because of its mechanic and electrochemical properties. Those properties can be improved if aluminum is alloyed with other metals, or changing its macrostructural morphology. In the present work, Al-12%Si samples were solidified, and corrosion resistance was tested in every grain structure present in the alloy (columnar, columnar to equiaxed transition, and equiaxed). The samples were exposed to bioethanol during the experiments. Differences were found between the three structures, both in corrosion resistance and electrochemical behavior.

Keywords: Aluminum, corrosionresistance, ElectrochemicalImpedanceSpectroscopy

I. INTRODUCCIÓN

Es conocido el concepto de energías renovables como “solución de la problemática energética vigente”, y esta aplicado directamente a la evolución de los combustibles, pasando de los derivados fósiles como las naftas, a otros como el bioetanol, que cumplen con las expectativas de la disminución drástica de los efectos nocivos al ambiente, y el desabastecimiento, proporcionando la alternativa hacia nuevos mercados y nuevas tecnologías de aplicación [1].

El bioetanol es un compuesto orgánico obtenido mediante fermentación de jugos ricos en azúcares de origen vegetal. Es utilizado en las industrias farmacéuticas, alimenticias y actualmente, es implementado también como combustible alternativo, proyectándose como reemplazo de las naftas derivadas del petróleo [2].

En dichas industrias, tanto de producción como de utilización de alcoholes, se utilizan todo tipo de materiales, y entre estos se encuentran las aleaciones de base Aluminio, que son conocidas por sus propiedades mecánicas óptimas así como por su baja densidad.

Las investigaciones recientes que relacionan al Aluminio expuesto a medio con etanol, no revelan un buen comportamiento frente a la corrosión [3-6], pero la selección para el agregado de aleantes propone un mejoramiento de las propiedades y el cambio de esta situación. El Silicio se presenta como un aleante potencial con el aporte de resistencia al desgaste, formabilidad y dureza al material [7].

Además, es sabido que el cambio de la estructura de grano a partir de la forma de solidificación, también modifica las propiedades de un material en general [8-11].

El objetivo de este trabajo es obtener las tres estructuras de grano Equiaxial, Transición Columnar-Equiaxial y Columnar de la aleación Al-12%Si, y luego exponerlas a ensayos electroquímicos de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, para estudiar el comportamiento electroquímico de las distintas estructuras de la aleación al exponerlas a un medio corrosivo compuesto por alcohol de origen vegetal de primera generación producido en Provincia de Misiones.

II. MÉTODOS

Materiales

El material analizado fue la aleación base Aluminio con Silicio Al-12%Si (porcentaje en peso). La misma fue solidificada con enfriamiento direccional, de tal forma de obtener las 3 estructuras macroscópicas de grano Columnar, Transición Columnar-Equiaxial(TCE) y Equiaxial, evidenciadas mediante ataque químico con reactivo de Keller (ver Figura 1).

Se prepararon probetas por cada estructura y las superficies de dichas probetas se desbastaron con papeles de SiC desde granulometría #600 hasta #1500. El proceso anterior se realizó 15 minutos antes de cada ensayo para unificar la preparación superficial de todas las probetas. El electrolito utilizado fue bioetanol de graduación 92°-94° y pH = 6, obtenido a partir de caña de azúcar en el Ingenio Azucarero San Javier, localizado en la provincia de Misiones, Argentina.

Metodología

Se midieron tamaño de grano y espaciamento interdendrítico de cada zona mediante el uso de un microscopio óptico.

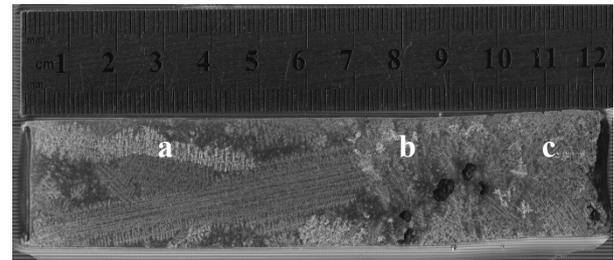
Se llevaron a cabo medidas de Polarización Potenciodinámica (PP) utilizando una celda electroquímica de tres electrodos y un potenciostato Gamry Reference 600, con una velocidad de barrido de potencial de 0,16 mV/s entre -400mV y +400mV respecto el Potencial de Circuito Abierto (ECA), a temperatura ambiente y aireación natural, utilizando un electrodo de Referencia de Ag/AgCl/KCl(sat). Se identificaron los parámetros de corrosión por medio del método de extrapolación de Tafel.

Los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) se realizaron con la inmersión previa del material durante 16 horas en etanol, y luego se efectuaron ensayos con el cambio de 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], utilizando el mismo sistema celda/potenciostato, aplicando al sistema un voltaje sinusoidal de ±10 mV en un rango de frecuencias de 100 kHz a 0,001 Hz, a temperatura ambiente y aireación natural

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Tamaño de grano y espaciamento interdendrítico

En la Figura 1 se muestran las estructuras obtenidas



mediante revelado de la superficie de la aleación Al-12%Si.

Figura 1: Probeta de Al-12%Si con las zonas de estructuras de grano. (a) Columnar, (b) TCE, y (c) Equiaxial.

Los resultados de las mediciones de tamaño de grano y espaciamento interdendrítico promedio para todas las estructuras se volcaron en la Tabla 1.

TABLA 1: DIMENSIONAMIENTO DE LAS DIFERENTES ESTRUCTURAS DE GRANO OBTENIDAS.

Morfología de la estructura	Tamaño de Grano (mm)	Espaciamento dendrítico secundario (mm)
Equiaxial	1.47	0.10
TCE	3.39	0.11
Columnar	18.16	0.20

Polarización Potenciodinámica

En la realización de los ensayos potenciodinámicos fue necesario aplicar la corrección de la caída óhmica generada por la baja conductividad del electrolito (Alcohol etílico hidratado), para luego construir las curvas resultado, compensando en cada punto de la misma la caída de potencial correspondiente [12]. Las curvas de polarización para las tres estructuras de grano se muestran en la Figura 2.

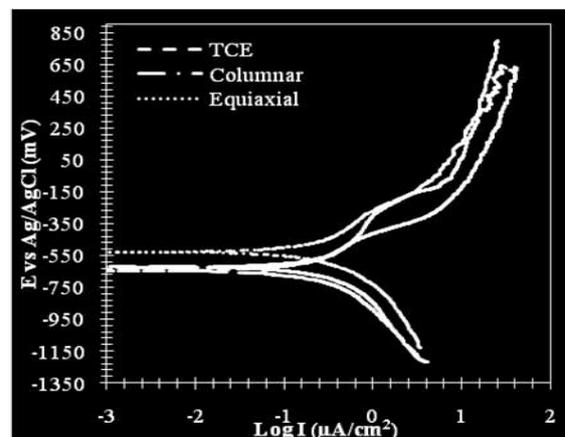


Figura 2: Curvas de polarización para las distintas estructuras expuestas al etanol.

En la Tabla 2 se comparan los resultados obtenidos a partir del análisis de extrapolación de Tafel. Se puede observar que el potencial de corrosión (E_{corr}) de la aleación con estructura de grano Equiaxial es más noble que el de las estructuras TCE y Columnar, las cuales tienen valor de E_{corr} más cercano entre sí. Al comparar los valores de la corriente de corrosión (I_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}), se evidencia un decrecimiento de la misma conforme lo siguiente: Columnar>TCE>Equiaxial. Estos resultados implican una disminución de la velocidad de la reacción anódica, suponiendo un mejor comportamiento frente a la corrosión conforme disminuye el tamaño de grano.

Nótese que los valores de resistencia a la polarización obtenidos varían dentro del mismo orden numérico ($2 \cdot 10^5 \Omega/\text{cm}^2$), lo que demuestra que no es un parámetro aconsejable para la comparación en este caso, pero denota que la aleación en sí (a pesar de la estructura) tiene una buena resistencia cuando es expuesta a medios con bioetanol.

En todas las curvas se observa un potencial donde la corriente correspondiente comienza a incrementarse, en principio en forma inmediata (disparo de los valores, asimilable al potencial de picado), y conforme aumenta el potencial, el crecimiento de la corriente decrece en forma gradual, disminuyendo la pendiente y volviéndose proporcional al aumento del potencial.

TABLA 2: RESULTADOS DE LA EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

Morfología de la estructura	E_{corr} (mV)	R_p (Ω/cm^2)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/año)
Equiaxial	-5.28E+02	2.58E+05	1.4E-01	1.5E-03
TCE	-6.43E+02	2.97E+05	1.5E-01	1.6E-03
Columnar	-6.21E+02	2.23E+05	1.8E-01	1.9E-03

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Los diagramas de Bode resultado de las mediciones de EIE para las tres estructuras de grano, Equiaxial, TCE y Columnar, de la aleación Al-12%Si, se muestran en las Figuras 3, 4 y 5, respectivamente.

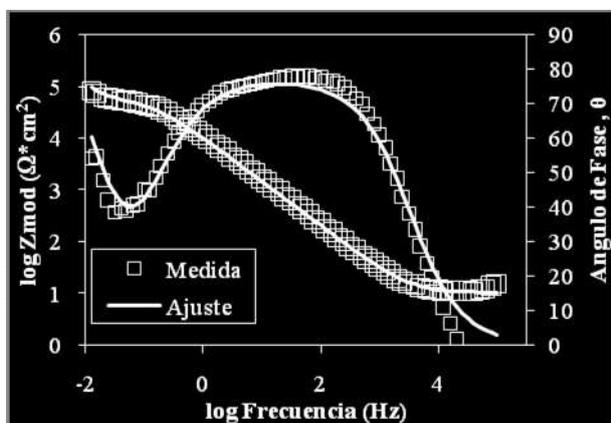


Figura 3: Diagramas de Bode aleación estructura de grano equiaxial.

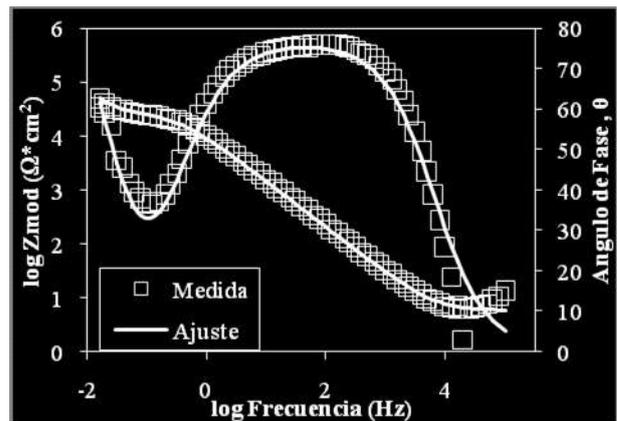


Figura 4: Diagramas de Bode estructura de grano TCE.

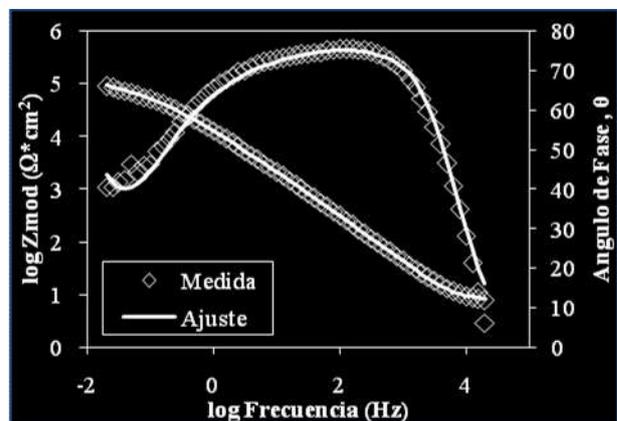


Figura 5: Diagramas de Bode estructura de grano Columnar.

TABLA 3: VALORES DE LOS PARÁMETROS DE LOS CIRCUITOS ELÉCTRICOS.

Estructura	Parámetro								
	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1 (F \cdot \text{cm}^2)$	n_1	$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2 (F \cdot \text{cm}^2)$	n_2	$R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_3 (F \cdot \text{cm}^2)$	n_3
Equiaxial	1,02E+01	2,21E-05	8,48E-01	4,91E+04	-	-	-	1,63E-04	1,00E+00
TCE	5,81E+00	2,08E-05	8,51E-01	2,52E+04	-	-	-	2,23E-04	1,00E+00
Columnar	8,15E+00	3,32E-06	1,00E+00	1,23E+02	1,62E-05	6,94E-01	8,92E+04	1,76E-04	1,00E+00

Las medidas fueron ajustadas a través del software GamryEchemAnalyst, y se obtuvieron circuitos equivalentes, que se muestran en la Figura 6 para el caso de las estructuras Equiaxial y TCE, y la Figura 7 para el caso de la estructura de grano Columnar.

Los circuitos equivalentes obtenidos para las estructuras Equiaxial y TCE, consistieron en la resistencia del electrolito (R_u) en serie con un elemento de fase constante (Q_1) y una resistencia (R_1), propias de una capa resistiva formada sobre la superficie del metal. Además, en el ajuste se determinó un elemento de fase constante adicional (Q_3), en serie con los anteriores, que corresponde posiblemente a la formación de una capa de productos de corrosión sobre la anterior capa. Este comportamiento es común para el caso de materiales que forman capas de óxido de distintas composiciones solapadas unas con otras [9-11]. Dados los valores del coeficiente de identidad n_1 asociado al Q_1 , la capa resistiva se supone porosa.

Para el caso de la aleación con estructura de grano Columnar, el circuito equivalente estuvo compuesto por la resistencia del medio (R_u) en serie con un elemento de fase constante (Q_1) y una resistencia (R_1), ambos en serie con otro elemento de fase constante (Q_2) y una resistencia (R_2), y a su vez en serie con un elemento de fase constante (Q_3) única. Este circuito se explica mediante la suposición de dos capas resistivas (una compacta ($n_1=1$) y una porosa ($n_2 \sim 0,85$)), sobre las cuales se adsorben productos de corrosión (Q_3).

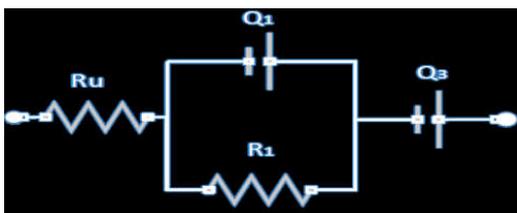


Figura 6: Circuito equivalente para las aleaciones con estructura de grano Equiaxial y TCE..

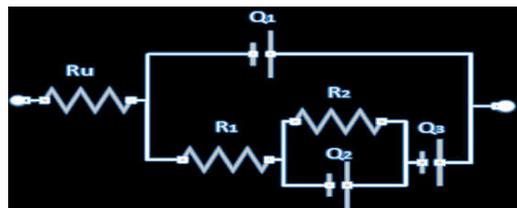


Figura 7: Circuito equivalente para la aleación con estructura de grano Columnar.

En la Tabla 3 se volcaron los valores obtenidos de elementos componentes de cada circuito equivalente.

Representa una dificultad el poder realizar una comparación de estos valores entre estructuras, debido a que para el caso de las estructuras Equiaxial y TCE, los circuitos equivalentes son similares, siendo diferente para el caso de la estructura Columnar. Esto también se aplica al tratar de realizar una comparación de los resultados obtenidos aquí con los obtenidos en los ensayos de polarización potenciodinámica, ya que no se puede definir cuál es el componente de circuito que representa la resistencia a la polarización.

A pesar de ello, centrando la discusión en el comportamiento electroquímico del sistema Metal/Etanol, al comparar los resultados obtenidos para cada estructura, se identificó que las probetas con estructuras de grano Columnar tienen un mayor desarrollo de capas resistivas sobre la superficie del metal para 16 horas de inmersión (tiempo definido para el ensayo de EIE), es decir que el incremento del tamaño de grano promueve la formación más acelerada de capas sobre la superficie de esta aleación..

IV. CONCLUSIONES

A partir de los ensayos de polarización potenciodinámica, se pudo observar que existe una diferencia notable entre las tres estructuras, siendo más resistente a la corrosión el caso de la probeta con estructura Equiaxial respecto a las estructuras de TCE y Columnar. Comparando los cuadros de resultados, se identificó una mejora de la resistencia a la corrosión con la disminución del tamaño de grano.

A partir de los ensayos de EIE se obtuvieron los comportamientos electroquímicos de las tres estructuras describiendo para el caso de las probetas con estructura Equiaxial y TCE, la formación de una capa resistiva y la adsorción de productos de corrosión sobre dicha capa, suponiendo la formación de otra capa de diferente composición. Para el caso de las probetas de morfología de grano Columnar, el circuito equivalente reveló la formación de dos capas resistivas, una compacta y la otra porosa, además de la adsorción de productos de corrosión.

V. REFERENCIAS

- 1- Sorda, G., Banse, M. An overview of biofuel policies across the world, Energy Policy **38**, 6977-6988 (2010).
- 2- Farrel, A., Flevin, R. J., Turner, B. Ethanol can contribute to energy and environmental goals, Science **311**, 506-508 (2006).
- 3- 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).

4- 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).

5- Sholz, M., Ellerneir, J. Corrosion behavior of different aluminium alloys in fuel containing ethanol under increased temperatures, *Metaralwissenschaft und Werkstofftechnik* **37** 842-851 (2006).

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).

10- Osorio, W. L., Freire, M. The rol of macrostructural morphology and grain size of the corrosion resistance of Zn and Al castings, *Material Science and Engineering* **402**, 22-32 (2005).

11- Ralston, K.D., Birbilis, N., Davies, C.H.J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. *Scripta Materialia*, **63**, 1201–1204, (2010).

12- Kruger, L. “Corrosion behaviour of aluminium alloys in ethanol fuels”. *J. Mater Sci.* 2012: 47, 2798–2806.

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a: 1) el Ingenio Azucarero San Javier, por su colaboración en la donación de las muestras de bioetanol regional. 2) al FONCyT-ANPCyT por el subsidio recibido para financiar la presente investigación (PICT-2012-2952). 3) G. R. Kramer agradece al CONICET por la beca otorgada para realizar el presente trabajo.